

Wasserstoffatomdynamik
in
Radikalen, Clustern und Biomolekülen

Dissertation

zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades
der Bayerischen Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von

Matthias Zierhut

aus

Kitzingen

Würzburg 2004

Eingereicht am:

bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie

1. Gutachter:

2. Gutachter:

der Dissertation

1. Prüfer:

2. Prüfer:

3. Prüfer:

des Öffentlichen Promotionskolloquiums

Tag des Öffentlichen Promotionskolloquiums:

Doktorurkunde ausgehändigt am:

Für Tanja

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
2 Grundlagen	5
2.1 <i>Physikalische Beschreibung eines Moleküls</i>	5
2.2 <i>Optische und strahlungslose Übergänge</i>	8
2.2.1 Auswahlregeln und Franck-Condon Faktor für optische Übergänge	8
2.2.2 Intramolekulare strahlungslose Übergänge	11
2.3 <i>Spektroskopische Methoden</i>	13
2.3.1 Überschallexpansion	13
2.3.2 Methoden der Photoionisation	13
2.3.3 SHB-Spektroskopie	15
2.3.4 ZEKE-Spektroskopie	16
2.3.5 Photofragment-Spektroskopie	20
2.3.6 Theoretische Studien	27
3 Experiment	38
3.1 <i>Gesamtaufbau im Überblick</i>	38
3.2 <i>Spektrometer</i>	39
3.2.1 Vakuumapparatur	39
3.2.2 Probenquellen	40
3.2.3 Ionenoptik und Detektoren	42
3.3 <i>Lichtquellen</i>	44
3.3.1 Lasersysteme	44
3.3.2 VUV-Erzeugung und Raman-Shifting	45
3.4 <i>Messwerterfassung und Zeitstruktur des Experiments</i>	48
4 Photodissoziationsdynamik von Adenin	50
4.1 <i>Einleitung</i>	50
4.1.1 Strahlungslose Deaktivierung in Biomolekülen aus theoretischer Sicht	50
4.1.2 Adenin im S&D-Modell	52
4.1.3 Das S&D-Modell im Experiment	54
4.1.4 Adenin	56
4.2 <i>Experiment, Kalibration und Kontrollexperimente</i>	59
4.2.1 Eichung des Detektionslasers und Optimierung der Frequenzverdreifachung mit CH ₂ Cl ₂	59
4.2.2 Kontrollexperiment: Photodissoziation von Cycloheptatrien	61
4.2.3 Experiment	63
4.3 <i>Ergebnisse</i>	63
4.3.1 Massenspektren	63
4.3.2 Dissoziationsraten	65
4.3.3 Dopplerprofile	68
4.3.4 Kontrollexperimente	72
4.4 <i>Diskussion</i>	74

5 Photodissoziation des <i>tert</i>-Butylradikals C₄H₉.....	79
5.1 Einleitung.....	79
5.2 Experiment.....	83
5.3 Ergebnisse.....	84
5.3.1 Massenspektren.....	84
5.3.2 Mikrokanonische Dissoziationsraten und RRKM-Analyse.....	86
5.3.3 Kontrollexperimente.....	91
5.3.4 Dopplerprofile.....	94
5.4 Diskussion.....	97
6 Naphthol: Monomer und Cluster	103
6.1 Einleitung.....	103
6.2 Experiment.....	105
6.3 <i>1</i> -Naphthol Monomer.....	106
6.3.1 S ₁ -Zustand des <i>trans</i> -1-Naphthols: REMPI.....	108
6.3.2 <i>trans</i> -1-Naphthol ⁺ : ZEKE.....	112
6.3.3 <i>cis</i> -1-Naphthol ⁺ : ZEKE.....	113
6.4 <i>trans</i> -1-Naphthol/(H ₂ O) _n Cluster.....	115
6.4.1 S ₁ -Zustand des <i>trans</i> -1-Naphthol/H ₂ O Clusters: REMPI und SHB.....	115
6.4.2 D ₀ -Zustand des <i>trans</i> -1-Naphthol/H ₂ O ⁺ : ZEKE.....	124
6.4.3 S ₁ -Zustand des <i>trans</i> -1-Naphthol/(H ₂ O) _{n=2,3} Clusters: REMPI und SHB.....	130
6.5 <i>trans</i> -1-Naphthol/Ar Cluster.....	134
6.5.1 S ₁ -Zustand des <i>trans</i> -1-Naphthol/Ar Clusters: REMPI und SHB.....	136
6.5.2 Zuordnung der Banden und Diskussion.....	139
6.6 <i>trans</i> -1-Naphthol/N ₂ Cluster.....	145
6.6.1 S ₁ -Zustand des <i>trans</i> -1-Naphthol/N ₂ Clusters: REMPI und SHB.....	148
6.6.2 Zuordnung der Banden und Diskussion.....	150
6.7 Gemischte Cluster: <i>trans</i> -1-Naphthol/H ₂ O/Ar bzw. <i>trans</i> -1-Naphthol/H ₂ O/N ₂	157
6.7.1 S ₁ -Zustand des <i>trans</i> -1-Naphthol/(H ₂ O) ₁ (Ar) ₁ Clusters: REMPI.....	157
6.7.2 S ₁ -Zustand des <i>trans</i> -1-Naphthol/(H ₂ O) ₁ (N ₂) ₁ Clusters: REMPI.....	159
6.8 Vergleich mit verwandten Komplexen: Abschließende Diskussion.....	160
Zusammenfassung.....	164
Summary.....	166
Anhang.....	168
I. Berechnete Normalschwingungen von N ₉ -H-Adenin (B3LYP, 6-31G ^{**}).....	168
II. RRKM Parameter: <i>t</i> -C ₄ H ₉ → <i>i</i> -C ₄ H ₈	169
III: <i>ab initio</i> -Ergebnisse <i>trans</i> -1-Naphthol/H ₂ O-Kation.....	171
Literaturverzeichnis.....	173
Dank.....	185
Lebenslauf.....	186

1 Einleitung

Das Verständnis der Dynamik elektronisch angeregter Zustände von Molekülen ist von elementarer Bedeutung, um den Zusammenhang zwischen elektronischer Struktur und photochemischen Verhalten eines Moleküls zu verstehen. Sehr oft spielen dabei die Wasserstoffatome des Moleküls eine entscheidende Rolle. Sie können bei einer Photodissoziation relativ einfach vom Molekül abgespalten werden oder bei einem Protonen- bzw. Wasserstoffatomtransfer an Solvensmoleküle übergeben werden. Diese Reaktionskanäle sind von allgemeiner Bedeutung für das photochemische und photophysikalische Verhalten von so unterschiedlichen Spezies wie Radikalen, Aromat-Solvens-Clustern oder DNA-Basen.

Eine wichtige photochemische Eigenschaft, die beinahe allen biologischen Molekülen der Erde gemein ist, ist eine relative Unempfindlichkeit gegenüber Sonnenstrahlung. Diese Photostabilität hat sich im Laufe der Evolution als Anpassung an den Strahlungsstress des Sonnenlichtes entwickelt und führte zu einer Selektion von Molekülen mit speziellen photochemischen und photophysikalischen Eigenschaften^[1]. Besonders die Photochemie und Photophysik der DNA und ihrer Basen steht seit langem im Zentrum intensiver Forschung^[2]. Es wird angenommen, dass elektronisch angeregte Zustände der DNA und ihrer Basen in Lösung durch interne Konversion in den Grundzustand deaktiviert werden^[2]. Dabei stellt sich allerdings die Frage, ob und wie stark dieses Verhalten auf Lösungsmittelleffekte zurückgeführt werden muss. Eine Antwort auf diese Frage können nur Gasphasenexperimente liefern, da diese sicherstellen, dass ausschließlich die intrinsischen Eigenschaften des Moleküls untersucht werden. Da theoretische Vorhersagen von SOBOLEWSKI und DOMCKE^[3-8] sowie erste Experimente^[9, 10] darauf hindeuten, dass die Deaktivierung elektronisch angeregter Biomoleküle mit einer Wasserstoffabspaltung aufgrund eines repulsiven elektronischen Zustandes verknüpft ist, bietet sich die Photofragmentdopplerspektroskopie als experimentelle Methode an. Sie erlaubt mittels Messung von Dopplerprofilen Aussagen über die Energieumverteilung während der Dissoziation und ermöglicht die Bestimmung von Dissoziationsraten.

Unter den DNA-Basen bietet sich Adenin als Untersuchungsobjekt an, da es ein strukturiertes Absorptionsspektrum besitzt und durch Heizen relativ einfach in die Gasphase überführt werden kann^[11-14]. Einfarbenexperimente gaben erste Hinweise darauf, dass der Wasserstoffverlust einen wichtigen Weg zur Deaktivierung des Moleküls darstellt^[10]. Diesen

Hinweisen soll im Rahmen dieser Arbeit weiter nachgegangen werden. Das Ziel ist es, die Dissoziationsdynamik von Adenin in einem Zweifarbenexperiment zu untersuchen und weitere Belege für eine Dissoziation entlang einer repulsiven Potentialkurve zu finden.

Doch nicht nur geschlossenschalige Systeme wie Adenin, sondern auch offenschalige Kohlenwasserstoffradikale besitzen die Möglichkeit unter UV-Bestrahlung Wasserstoffatome abzuspalten^[15-18]. Der Wasserstoffverlust ist dabei sowohl enthalpisch als auch entropisch stark begünstigt und führt zu einem gesättigten Kohlenwasserstoff. Das Verständnis dieser Reaktionen ist eine wesentliche Voraussetzung für das Verständnis der physikalischen und chemischen Vorgänge bei Verbrennungsprozessen^[19]. Daneben spielen kleine KW-Radikale für die Chemie des interstellaren Raumes eine große Rolle^[20].

Bisher existieren nur wenige experimentelle Daten über die Photodissoziation von KW-Radikalen (z. B. für das Allyl-^[15, 16], Propargyl-^[17] und Ethylradikal^[18]). Die mittels zeitaufgelöster Photofragmentdopplerspektroskopie ermittelten Dissoziationsraten wurden mit Vorhersagen aus statistischen Theorien chemischer Reaktionen verglichen. Voraussetzung für die Anwendbarkeit dieser Theorien ist eine im Vergleich zur Dissoziationsrate schnelle Umverteilung der elektronischen Energie in interne Energie. Diese schnelle Umverteilung wird durch interne Konversion des elektronisch angeregten Zustandes in den heißen Grundzustand erklärt. Zwar wird häufig angenommen, dass diese schnelle interne Konversion für die breiten und strukturlosen Absorptionsspektren verantwortlich ist, ein experimenteller Beweis fehlt jedoch in den meisten Fällen. Zumindest im Falle der Photodissoziation des Ethylradikals konnte dies nicht bestätigt werden, da die beobachteten Raten um drei bis vier Größenordnungen langsamer sind als von der statistischen Theorie vorhergesagt. Bislang fehlen stichhaltige Erklärungen dieses Verhaltens. Auch kann aufgrund der geringen Anzahl an untersuchten Radikalen nicht gesagt werden, ob das Ethylradikal eine Sonderstellung einnimmt oder ob eine langsame Dissoziation ein generelles Charakteristikum von KW-Radikalen ist.

Um diese Frage zu beantworten wird im Rahmen der vorliegenden Arbeit die Dissoziationsdynamik des *tert*-Butylradikals untersucht. Dieses besitzt im Vergleich zum Ethylradikal zwei experimentell zugängliche Banden im Anregungsspektrum, so dass die Dynamik unterschiedlicher elektronischer Niveaus ein und desselben Radikals untersucht werden kann.

Neben der Photostabilität gehört auch die Photoacidität zu einer interessanten Eigenschaft von bestimmten Biomolekülen^[21]. Unter Photoacidität versteht man die Erhöhung der Acidität durch Lichtanregung^[22]. Bis vor kurzem gab es keinen Zweifel daran, dass der Protonentransfer im elektronisch angeregten Zustand (ESPT) für die erhöhte Acidität verantwortlich ist. Doch der für Biomoleküle vorgeschlagene Deaktivierungsweg mittels Wasserstoffatomabspaltung über einen repulsiven elektronischen Zustand stellte ESPT zumindest für Phenol in der Gasphase in Frage^[23].

Zur Untersuchung der Photoacidität werden häufig Naphthol- und Phenol-Solvens-Cluster als Modellsysteme verwendet. Speziell für den Naphthol-Wasser-Cluster wird ein Zusammenspiel von Protonentransfer im Grundzustand und Wasserstofftransfer im angeregten Zustand vermutet^[23]. Für die Aufklärung und für das Verständnis dieser Prozesse ist die Kenntnis der Schwingungsstruktur dieser Cluster unerlässlich. Trotz einer Vielzahl von Untersuchungen an Naphthol-Solvens-Clustern mit verschiedensten spektroskopischen Methoden wie MPI-Spektroskopie^[24-27], Photoionisationseffizienz-Spektroskopie^[25], *stimulated emission pumping*-Spektroskopie^[28], IR-Dip-Spektroskopie^[29]; zeitaufgelöster Spektroskopie^[26, 30-33] und MATI-Spektroskopie^[34] gibt es v.a. bezüglich der intermolekularen Schwingungen noch Aufklärungsbedarf, da gerade den intermolekularen Schwingungen dieser Cluster eine besondere Bedeutung für den Protonen- bzw. Wasserstofftransfer zugeschrieben werden muss.

Die Herausforderung, die sich für die experimentelle Untersuchungen derartiger Cluster stellt, liegt in der ausgeprägten Fragmentationsbereitschaft der Cluster und der Möglichkeit zur Bildung verschiedener Isomere. In diesem Zusammenhang haben sich Doppelresonanz-techniken, speziell die *spectral hole burn*-Spektroskopie als ein aussagekräftiges Werkzeug erwiesen^[35, 36]. Diese Technik wurde auch im Rahmen dieser Arbeit angewandt.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in zwei große Teile:

Im ersten Teil werden die notwendigen theoretischen Grundlagen und angewendeten spektroskopischen Methoden (Kap. 2) besprochen. Der experimentelle Aufbau wird in Kap. 3 erläutert.

Der zweite Teil fasst die experimentellen Ergebnisse zusammen und diskutiert diese. Kapitel 4 beschäftigt sich mit der Photodissoziationsdynamik von Adenin. Kap. 5 befasst sich mit der

Photodissoziation des *tert*-Butylradikals und in Kapitel 6 wird die Schwingungsstruktur von Naphthol-Wasser-Clustern im elektronisch angeregten Zustand und im kationischen Grundzustand untersucht.

2 Grundlagen

In diesem Kapitel werden zunächst grundlegende theoretische Konzepte vorgestellt, die für das Verständnis der in der vorliegenden Arbeit angewendeten spektroskopischen Untersuchungen notwendig sind. Die spektroskopischen Methoden werden im Anschluss erklärt.

2.1 Physikalische Beschreibung eines Moleküls

Die Beschreibung eines Moleküls aus quantenchemischer Sicht erfolgt durch die Schrödingergleichung. Die nichtrelativistische, zeitunabhängige Form der Schrödingergleichung lautet:

$$\hat{H}\Phi_e(\vec{x}, \vec{X}) = E\Phi_e(\vec{x}, \vec{X}) \quad (2-1)$$

\hat{H} – Hamiltonoperator

E – Energie(eigenwert)

$\Phi_e(\vec{x}, \vec{X})$ – Eigenfunktion des Systems

\vec{x} – Vektor der Elektronenkoordinaten x_i

\vec{X} – Vektor der Kernkoordinaten X_A

Sie lässt sich allerdings nur für einfache Systeme bis zu H_2^+ analytisch lösen. Für größere Systeme erfolgt die Lösung mittels Näherungsverfahren durch leistungsfähige Computer (siehe Kapitel 2.3.6). Für ein quantitatives und qualitatives Verständnis sind vereinfachende Annahmen und Näherungen sehr hilfreich. Die Born-Oppenheimer (BO)-Näherung gehört dabei zu den wichtigsten. Sie nimmt an, dass die Kernbewegung bei einer Molekülschwingung aufgrund des großen Massenunterschieds sehr langsam im Vergleich zur Elektronenbewegung ist. Somit ist es möglich, die Elektronen- und Kernbewegungen (z.B. Schwingungszustände) als voneinander unabhängig zu betrachten. Die Gesamtwellenfunktion setzt sich dann aus einer elektronischen Wellenfunktion, einer Schwingungswellenfunktion und einer Rotationswellenfunktion zusammen. Erst die BO-Näherung ermöglicht die

Diskussion der Molekülform mithilfe von Potentialkurven bzw. Potentialhyperflächen und macht die Diskussion von Schwingungs- und Rotationszuständen erst sinnvoll.

Die elektronischen Zustände werden je nach Besetzung der Molekülorbitale (MOs) unterschieden. Im elektronischen Grundzustand S_0 sind die energetisch tiefliegenden MOs entsprechend dem Pauli-Prinzip mit jeweils zwei Elektronen besetzt. Eine elektronische Anregung entspricht einer Besetzung höherenergetischer, im Grundzustand unbesetzter Orbitale, wobei angenommen wird, dass Reorganisationseffekte in der Elektronenkonfiguration nach der Anregung gering sind. Die Nomenklatur erfolgt mit steigender Energie der Singulett- und Triplettzustände ($S_0, S_1, S_2 \dots$ und $T_1, T_2 \dots$). In aromatischen Molekülen liegen die untersten elektronischen Zustände einige 10000 cm^{-1} auseinander.

Die BO-Näherung erlaubt es, die molekularen Schwingungen als Oszillationen der einzelnen Kerne um ihre Ruheposition zu betrachten. Die Gesamtbewegung N gekoppelter Kerne eines Moleküls lässt sich mathematisch idealisiert (d.h. harmonische Potentialform, Kopplung nur zwischen den nächsten Nachbarn) in $3N-6$ voneinander jeweils unabhängige Normalschwingungen (Normalmoden) zerlegen^[37]. Die Anharmonizität realer Moleküle erlaubt eine Kopplung zweier energetisch dicht beieinander liegender Normalmoden, wenn diese Moden dieselbe Symmetrie aufweisen. Unter einer Fermi-Resonanz versteht man in diesem Zusammenhang die Kopplung einer Grundschwingung an Obertonschwingungen derselben Symmetrie^[37]. Eine Fermi-Resonanz kann in diesem Fall zu Verschiebungen und Aufspaltungen von Schwingungsniveaus führen.

Ein Molekül kann innerhalb eines Schwingungszustands verschiedene Rotationszustände einnehmen. Eine Auflösung der sehr eng liegenden Rotationsniveaus (für Aromaten beträgt der Energieabstand einzelner Rotationsniveaus etwa $0,01 \text{ cm}^{-1}$) setzt sehr präzise Meßmethoden voraus, wie sie im Rahmen dieser Arbeit nicht angewendet werden. Diese ungenügende Auflösung bedingt eine Überlagerung der Rotationsniveaus zu Banden mit einer Breite von einigen cm^{-1} . Kommt es zu einer Kopplung zwischen einer Biegeschwingung und einer Rotation, so spricht man von Coriolis-Kopplung.

Für den Fall, dass sich zwei elektronische Zustände energetisch sehr nahe kommen, versagt die BO-Näherung. Die Elektronenbewegung kann sich der Kernbewegung nicht mehr schnell genug anpassen. Das Versagen der BO-Näherung macht sich auch spektroskopisch bemerkbar, indem symmetrieverbotene Übergänge an Intensität gewinnen. Man spricht dabei von „Ausborgen“ von Intensität, d.h. ein erwartungsgemäß verbotener Übergang gewinnt an

Intensität, indem sich die zugehörigen Zustände mit Zuständen mischen, zu denen die Übergänge erlaubt sind^[38]. Dies geschieht in Falle der Herzberg-Teller-Kopplung durch Kopplung zweier elektronischer Zustände über eine Schwingung. Die Voraussetzungen der BO-Näherung sind also in angeregten, sich zeitlich schnell entwickelnden Systemen (z.B. im Falle konischer Durchschneidungen^[39] und bei Ausbildung chemischer Bindungen^[40]) und bei hoch liegenden Rydbergzuständen^[41] nicht erfüllt.

Rydbergzustände

Rydbergzustände von Molekülen sind elektronisch hoch angeregte Zustände, in denen ein Elektron in ein Orbital angeregt wird, das nicht aus Valenzorbitalen der beteiligten Atome, sondern aus solchen einer höheren Hauptquantenzahl gebildet wird. Mit zunehmender Hauptquantenzahl nehmen diese hochliegenden Orbitale immer mehr einen wasserstoffähnlichen Charakter an und lassen sich sehr gut klassisch beschreiben^[42]. Das hoch angeregte Elektron nimmt den Molekülrumpf inklusive der inneren (Valenz)-Elektronen nur noch als positive Punktladung wahr und umkreist ihn auf einer elliptischen Bahn entsprechend dem Bohr-Sommerfeld-Atommodell. Die Bindungsenergie der Rydbergzustände hängt von der Hauptquantenzahl n sowie dem Bahndrehimpuls (Nebenquantenzahl) l des Elektrons ab und konvergiert gegen die adiabatische Ionisationsenergie (AIE) entsprechend der Rydbergformel^[43, 44]

$$E_{n,l} = \text{AIE} - R_H / (n-\mu)^2. \quad (2-2)$$

Hier ist R_H die Rydberg-Konstante (bzw. für Nicht-Wasserstoff-Atome bzw. Moleküle ein um die reduzierte Masse verändertes R) und μ der Quantendefekt, der die Abweichung des tatsächlichen Potentials der ausgedehnten Ladungsverteilung des Molekülionentrumpfes vom radialsymmetrischen Coulombpotential des Wasserstoffatoms berücksichtigt. Der Quantendefekt ist i. A. nur von der Nebenquantenzahl l abhängig und ist nur für kleine Werte von l ($l < 5$) von Bedeutung, da mit steigendem l oder n die Exzentrizität der Ellipsenbahn des Elektrons abnimmt und somit zu einem Quantendefekt nahe 0 führt.

Wegen des großen Abstandes zwischen Elektron und Rumpf (ca. 500 nm bei $n \sim 100$; vgl. dazu Kernabstand in Molekülen ca. 0,2 nm) kann man zum einen den Molekülrumpf als positive Punktladung beschreiben, und zum anderen werden die Energieniveaus des Rumpfes durch das Rydberg-Elektron nicht beeinflusst. Damit ist die Struktur hochangeregter

Rydbergzustände identisch mit dem Ionenzustand zu dem sie konvergieren. Zu jedem Rotations- und Schwingungszustand des Kations konvergiert eine Anzahl von Rydberg-Serien mit verschiedenen l .

Langlebigkeit von Rydbergzuständen

Die Strahlungslebensdauer von hochangeregten atomaren Rydbergzuständen ist sehr lang ($\tau \sim n^3$), da als Zerfallskanal nur die Emission zur Verfügung steht und kann Werte von einigen 100 μs betragen. In Molekülen hingegen sollte die Strahlungslebensdauer aufgrund weiterer Zerfallskanäle (z.B. Prädissoziation, Autoionisation) sehr kurz sein. Experimente zeigen allerdings anomal lange Lebensdauern ($\tau \sim n^{4,5}$)^[45]. Dabei hängt die Lebensdauer von Rydbergzuständen nicht nur von der Hauptquantenzahl n , sondern auch von der Drehimpulsquantenzahl l und der magnetischen Quantenzahl m_l ab und nur für hohe l - und m_l -Werte ist eine derart lange Lebensdauer zu erwarten. Allerdings ist die Wahrscheinlichkeit einer optischen Anregung in solche Zustände praktisch gleich Null. Nach langjähriger Diskussion bildete sich ein Modell heraus, das die Bildung von Rydbergzuständen hoher l - und m_l -Werte durch *intermolekulare* Effekte (z.B. externe Streufelder oder Wechselwirkungen mit benachbarten Ionen) erklärt^[45]. Diese elektrischen Felder führen zu einer Mischung der l - und m_l -Quantenzahlen, wodurch hohe Werte für l und m_l erzielt werden können.

2.2 Optische und strahlungslose Übergänge

2.2.1 Auswahlregeln und Franck-Condon Faktor für optische Übergänge

Unter optischer Anregung versteht man in der Regel die Anhebung eines „Leuchtelektrons“ aus einem besetzten Molekülorbital (z. B. HOMO) in ein höheres unbesetztes Orbital (LUMO). Die Übergänge werden dem Bindungscharakter des HOMOs bzw. LUMOs entsprechend benannt: z.B. $\pi^* \leftarrow \pi$ (kurz $\pi\pi^*$), $\pi^* \leftarrow n$ (kurz $n\pi^*$) oder $\sigma^* \leftarrow \pi$ (kurz $\pi\sigma^*$)^[46].

Für einen solchen Übergang existieren elektronische und vibronische Auswahlregeln. Dazu betrachtet man die Wellenfunktion des Ausgangszustandes Ψ_e'' und die des Endzustandes Ψ_e'

(Ψ_e sind Wellenfunktionen verschiedener elektronischer Zustände). Für das elektronische (Dipol)Übergangsmoment R_e gilt dann:

$$R_e = \int \Psi_e^* \mu \Psi_e d\tau_e \quad (2-3)$$

μ ist dabei der Übergangoperator. Der Operator μ ist je nach betrachtetem Übergang verschieden. So enthält μ bei der IR-Spektroskopie die Änderung des Dipolmomentes während der Schwingung, bei der Ramanspektroskopie die Abhängigkeit von der Polarisierbarkeit. Die Integration erfolgt über die Elektronenkoordinaten.

Die Intensität des Übergangs ist proportional zu $|R_e|^2$ und somit gilt als Auswahlregel:

$$R_e = 0 \text{ für einen verbotenen Übergang}$$

$$R_e \neq 0 \text{ für einen erlaubten Übergang}$$

Um einfach und schnell bestimmen zu können, ob das Integral $\int \Psi_e^* \mu \Psi_e d\tau_e$ gleich oder ungleich Null ist, bedient man sich der Gruppentheorie. In der Sprache der Gruppentheorie ergeben sich nach Umformung (zur Herleitung siehe z.B. Ref.^[47]) folgende Auswahlregeln: Ein Übergang ist erlaubt, wenn gilt:

$$\Gamma(\Psi'_e) \times \Gamma(T_x) \times \Gamma(\Psi''_e) = A$$

und/oder

$$\Gamma(\Psi'_e) \times \Gamma(T_y) \times \Gamma(\Psi''_e) = A \quad (2-4)$$

und/oder

$$\Gamma(\Psi'_e) \times \Gamma(T_z) \times \Gamma(\Psi''_e) = A$$

Dabei ist A die totalsymmetrische Darstellung einer beliebigen Punktgruppe und Γ steht für „irreduzible Darstellung von“.

Werden bei einem Übergang zwischen zwei elektronischen Zuständen auch Schwingungen im oberen und/oder unteren Zustand berücksichtigt, so wird das elektronische Übergangsmoment R_e durch das vibronische Übergangsmoment $R_{e,v}$ ersetzt:

$$R_{e,v} = \int \Psi_{e,v}^* \mu \Psi_{e,v} d\tau_{e,v} \quad (2-5)$$

$\Psi_{e,v}$ ist dabei eine vibronische Wellenfunktion. Dieselbe Argumentation wie für den elektronischen Übergang führt zu den Auswahlregeln für einen vibronischen Übergang:

$$\begin{aligned}\Gamma(\psi'_{ev}) \times \Gamma(\psi''_{ev}) &= \Gamma(T_x) \\ \Gamma(\psi'_{ev}) \times \Gamma(\psi''_{ev}) &= \Gamma(T_y) \\ \Gamma(\psi'_{ev}) \times \Gamma(\psi''_{ev}) &= \Gamma(T_z)\end{aligned}\tag{2-6}$$

Franck-Condon-Prinzip^[46]

Wie bereits beschrieben gilt für das vibronische Übergangsmoment $R_{e,v} = \int \Psi_{e,v}^* \mu \Psi_{e,v} d\tau_{e,v}$.

Unter der Annahme der Born-Oppenheimer-Näherung, kann Ψ_{ev} in $\Psi_e \Psi_v$ faktorisiert werden:

$$R_{e,v} = \int \int \Psi_e^* \Psi_v^* \mu \Psi_e \Psi_v d\tau_e dr\tag{2-7}$$

$$\text{bzw. } R_{e,v} = \int \Psi_v^* R_e \Psi_v dr\tag{2-8}$$

r ist dabei der Kernabstand, τ_e die Elektronenkoordinaten und R_e das elektronische Übergangsmoment mit $R_e = \int \Psi_e^* \mu \Psi_e d\tau_e$.

Weiterhin erlaubt die BO-Näherung, R_e als Konstante aufzufassen, da R_e unabhängig von r sein soll. Zieht man R_e vor das Integral, so erhält man:

$$R_{e,v} = R_e \int \Psi_v^* \Psi_v dr\tag{2-8}$$

Das Integral $\int \Psi_v^* \Psi_v dr$ wird als vibratorisches Überlappungsintegral bezeichnet und beschreibt die Stärke der Überlappung der beiden Wellenfunktionen der Schwingungen. Das Quadrat der Größe wird Franck-Condon-Faktor (FC-Faktor) genannt. Die Intensität des Übergangs ist somit proportional zum vibratorischen Überlappungsintegral. Das FC-Prinzip veranschaulicht diese Zusammenhänge: besitzen die beiden elektronischen Zustände ein ähnliches Potential, so hat der FC-Faktor einen maximalen Wert für einen Übergang, bei dem sich der Schwingungszustand des Moleküls nicht ändert; besitzen die Zustände

unterschiedliche Potentialformen, so werden eher Übergänge zu höheren Schwingungsquanten bevorzugt.

2.2.2 Intramolekulare strahlungslose Übergänge

Strahlungslose elektronische Relaxationsprozesse in polyatomaren Molekülen sind von erheblichem Interesse in der Molekülspektroskopie, in photochemischen Reaktionen und bei biologischen Prozessen, sowie in der Lasertechnologie. Strahlungslose Übergänge die einen Wechsel des elektronischen Zustandes beinhalten lassen sich in zwei Kategorien einteilen. Übergänge zwischen Zuständen gleicher Multiplizität werden als interne Konversion (*Internal Conversion*, IC) bezeichnet, Übergänge zwischen Zuständen unterschiedlicher Multiplizität werden *Intersystem Crossing* genannt. Aus einer Vielzahl von Studien über strahlungslose Übergänge ergeben sich folgende allgemeine Gesetzmäßigkeiten^[48]:

- 1) Das emittierende Niveau einer Multiplizität ist der niedrigste angeregte Zustand dieser Multiplizität (Ausnahmen: Azulen, Ferrocen).
- 2) Sowohl *Intersystem Crossing* als auch IC gehorchen einem Zeitgesetz erster Ordnung. Die mittlere Lebensdauer t eines angeregten Singulettzustandes setzt sich somit zusammen aus der mittleren Strahlungslebensdauer t_0 und der Summe verschiedener unimolekularer Reaktionskanäle, charakterisiert durch die unimolekularen Ratenkonstanten k_i . Es gilt:

$$\frac{1}{t} = \frac{1}{t_0} + \sum_i k_i \quad (2-9)$$

- 3) Das Gesetz der Energielücke (*energy gap law*) besagt, dass die Ratenkonstanten für strahlungslose Übergänge bei Zunahme der Energiedifferenz zwischen den beiden Zuständen exponentiell abnehmen.
- 4) Der intramolekulare Isotopeneffekt ist sehr ausgeprägt, d.h. Deuterierung verringert die Rate für strahlungslose Übergänge sehr stark. Da Deuteriumsubstitution nur die Schwingungsfrequenzen beeinflusst, folgerten ROBINSON und FROSCH, dass die Veränderung der Franck-Condon Schwingungsüberlappintegrale der bestimmende Faktor der Prozessrate ist^[49] und nicht die Zustandsdichte.
- 5) Die Rate für strahlungslose Übergänge $k_{i \rightarrow f}^{IC}$ ergibt sich gemäß Fermis Goldener Regel (*fermi's golden rule*)^[50]:

$$k_{i \rightarrow f}^{IC} = \frac{2\pi}{\hbar} \langle M \rangle^2 \rho_f(E) \quad (2-10)$$

mit $\rho(E)$ als der Zustandsdichte des Endzustandes und $\langle M \rangle$ als koppelndes Matrixelement. M enthält die Wellenfunktionen des Anfangs- und des Endzustandes des IC-Prozesses und den Kopplungsoperator H' :

$$M = \langle \psi_i | H' | \psi_f \rangle \quad (2-11)$$

Üblicherweise werden die Wellenfunktionen des Anfangs und des Endzustandes (ψ_i und ψ_f) durch adiabatische Wellenfunktionen beschrieben und die nichtadiabatische Kopplung ist in H' enthalten. Sehr häufig wird M näherungsweise in ein Matrixelement β^{IC} der elektronischen Kopplung und in ein Überlappungsintegral zwischen den Schwingungsniveaus der koppelnden Zustände d.h. den Franck-Condon-Faktoren aufgeteilt. Die Zustandsdichte $\rho(E)$ ist im elektronischen Grundzustand bedeutend größer als in allen elektronisch angeregten Zuständen, wodurch eine direkte interne Konversion in den Grundzustand bevorzugt sein kann.

- 6) Strahlungslose Übergänge führen zu einer Verbreiterung der Absorptionsbande. Aufgrund der Heisenbergschen Unschärfe korrelieren kurze Lebenszeiten eines Zustandes mit breiten Absorptionsbanden.

2.3 Spektroskopische Methoden

2.3.1 Überschallexpansion

Die Überschallexpansion ist eine beliebte Technik in der Molekülspektroskopie. Die Methode eignet sich hervorragend zur effizienten Abkühlung der Probenmoleküle und zur Clustererzeugung. Die experimentelle Umsetzung der Überschallexpansion erfolgt durch adiabatische Expansion eines unter Hochdruck stehenden Trägergases, in dem die zu untersuchende gasförmige Spezies verdünnt vorliegt, durch eine schmale Düse in ein Hochvakuum. Durch zahlreiche Stöße in und unmittelbar hinter der Düse wird die rein zufällige Bewegung der Moleküle in einen gerichteten Massenfluss umgewandelt und die Geschwindigkeitsverteilung wird dramatisch verschmälert. Die Flussgeschwindigkeit übersteigt dabei die Schallgeschwindigkeit des Gases. Eine detaillierte Beschreibung der Molekularstrahltechnik findet sich in Ref.^[51-53]. Letztendlich erhält man unter optimalen Bedingungen Moleküle mit einer Translationstemperatur von 0,1 bis 1 K, einer Rotationstemperatur von 1,5 bis 4 K und einer Schwingungstemperatur von 10 bis 100 K^[52]. Im Bezug auf die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Experimente ist also gewährleistet, dass sich die Moleküle einerseits im vibronischen Grundzustand befinden und eine Stabilisierung schwach gebundener Komplexe, wie sie bei einer van der Waals- oder Wasserstoffbrückenbindung vorliegen, möglich ist.

2.3.2 Methoden der Photoionisation

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Dynamik und der Struktur elektronisch angeregter neutraler Moleküle, wohingegen der Nachweis der Moleküle in Ionenform erfolgt. Es existieren verschiedene Möglichkeiten zur Photoionisation der Probenmoleküle. Diese unterscheiden sich in der Anzahl der zur Ionisation notwendigen Photonen und dem Charakter der Zwischenzustände (siehe Abb. 2.1).

Der direkte Übergang vom Grundzustand über die Ionisationsschwelle hinaus durch ein einziges Photon bezeichnet man als Einphotonenionisation. Die Multiphotonenionisation mittels mehrerer Photonen (häufig zwei Photonen) kann entweder resonant über einen oder mehrere Zwischenzustände erfolgen (REMPI, *resonance enhanced multiphoton ionization*;

Bezeichnung für Zweiphotonenabsorption [1+1] bzw. [1+1'] REMPI) oder nicht-resonant (NMPI, *nonresonant multiphoton ionization*; Bezeichnung für Zweiphotonenabsorption [1+1] N2PI). Für Zweiphotonenprozesse ist die Wahrscheinlichkeit W_{if} der simultanen Absorption zweier Photonen gegeben durch:

$$W_{if} \sim I^2 \cdot L \cdot \left| \sum_m \frac{\langle f | \mu_{fm} | m \rangle \cdot \langle m | \mu_{mi} | i \rangle}{\Delta E_{im} - h\nu} \right|^2 \quad [54] \quad (2-12)$$

Entsprechend dieser Proportionalitätsbeziehung, müssen für einen Zweiphotonenprozess beide Einphotonenprozesse erlaubt sein. Die Wahrscheinlichkeit wächst mit dem Quadrat der eingestrahnten Lichtintensität und ist umso höher, je ähnlicher die Frequenz des eingestrahnten Lichtes an der Energie des Übergangs liegt. Arbeitet man resonant zu einem Übergang wie im Falle von REMPI, so sind die Signalintensitäten um einige Größenordnungen verstärkt. Weitere Details über Photoionisationsmethoden finden sich in Ref.^[55].

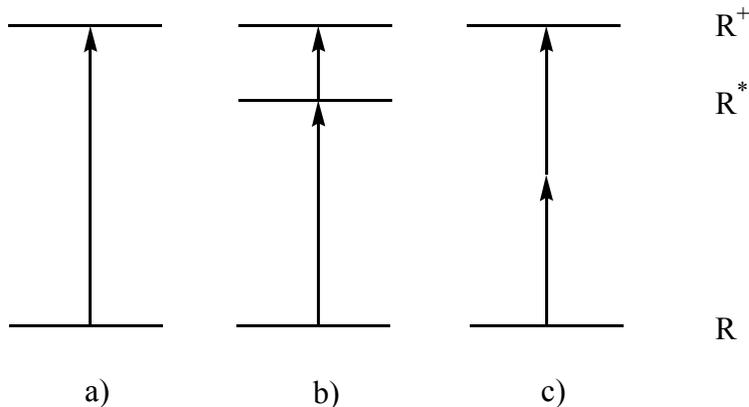


Abb. 2.1 Methoden der Photoionisation:

- a) Einphotonenionisation
- b) resonant verstärkte Mehrphotonenionisation
- c) nichtresonante Mehrphotonenionisation

Bei einem Elektronenübergang durch Zweiphotonenabsorption von einem Molekülorbital zu einem anderen (etwa durch Elektronenanregung in der UV-Spektroskopie) kann man ebenfalls auf der Grundlage der Symmetrie der Orbitale schon grundlegende qualitative Aussagen darüber machen, ob der Übergang symmetrieeerlaubt, oder symmetrieverboten ist.

Für einen elektronischen Übergang unter Absorption von zwei Photonen muss folgende Auswahlregel erfüllt sein:

$$\Gamma(\Psi'_e) \times \Gamma(S_{ij}) \times \Gamma(\Psi''_e) = A \text{ (oder } \supset A \text{)} \quad (2-13)$$

Ψ''_e und Ψ'_e sind hier die Wellenfunktionen des unteren und des oberen Zustandes (z.B. S_0 und S_1). S_{ij} geben die Elemente eines Zweiphotonen-Tensors S an, der mit dem Polarisierbarkeitstensor α identisch ist.

(Diese Auswahlregel entspricht genau der Auswahlregel für Schwingungsübergänge im Raman-Spektrum, da auch die Ramanstreuung ein Zweiphotonen-Prozess ist).

2.3.3 SHB-Spektroskopie

Spektrales Lochbrennen (*spectral hole burn*, SHB) ist eine Doppelresonanztechnik zur eindeutigen Unterscheidung von Isomeren in spektroskopischen Experimenten. SHB kann sowohl auf REMPI- als auch auf LIF-Spektroskopie angewendet werden und wird in zwei Schritten vollzogen: im ersten Schritt depopuliert ein so genannter Brennlaser einen elektronischen Zustand (z. B. den Grundzustand S_0) des untersuchten Isomers. Nach einer Verzögerungszeit von einigen hundert ns^[56] fragt ein zweiter Laser, der so genannte Analyselaser, die Restpopulation ab. Alle Banden, die zu dem depopulierten Isomers gehören, werden im Spektrum des Analyselasers als Signaleinbruch (Loch) sichtbar (siehe Abbildung 2.3). Aufgrund der sehr langsamen Relaxationsrate findet noch keine wesentliche Wiederbesetzung des Anfangszustandes während der Verzögerungszeit statt^[57]. Es ist mit dieser Meßmethode möglich, sowohl Schwingungen des Grundzustandes (Brennlaser wird im IR durchgestimmt) als auch Schwingungen im angeregten Zustand (Brennlaser wird im UV-Bereich durchgestimmt) zu untersuchen.

Neben der eindeutigen Identifizierung von Isomerenbanden birgt SHB einen weiteren Vorteil: die Arbeitsgruppe KLEINERMANNNS konnte zeigen, dass im SHB-Spektrum zusätzlich Banden beobachtet werden können, die im entsprechen REMPI-Spektrum nicht zu identifizieren waren^[35, 36]. Sie führten diese Beobachtung auf die sehr kurze S_1 -Lebenszeit zurück, die das REMPI-Signal vermindert, nicht aber das SHB-Signal.

Eine detaillierte Übersicht über die SHB-Methode befindet sich im F-Bericht von BAHMANN^[58].

2.3.4 ZEKE-Spektroskopie

Von der konventionellen Photoelektronenspektroskopie zur PFI-ZEKE-Spektroskopie

Die Geschichte der Photoelektronenspektroskopie (PES) begann mit der Entdeckung des photoelektrischen Effektes durch HERTZ 1887 und HALLWACHS 1888, sowie dessen quantenmechanische Erklärung durch EINSTEIN 1905. Das Prinzip der PES ist Folgendes: Bei der Absorption von einem oder mehreren Photonen der Gesamtenergie $h\nu$, oberhalb der adiabatischen Ionisierungsenergie AIE, durch ein neutrales Molekül M kann ein Photoelektron emittiert werden. Die kinetische Energie des emittierten Elektrons beträgt damit

$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_{\text{int}} - \text{AIE}, \quad (2-14)$$

wobei E_{int} die interne Anregungsenergie des Kations M^+ ist und aus Gründen der Energie- und Impulserhaltung die kinetische Energie des Kations vernachlässigt wird. Da die Photonenenergie i.d.R. sehr genau bestimmt werden kann, ist die Auflösung der Methode von der Genauigkeit der Messung der kinetischen Energie der Elektronen abhängig. Genau hier liegen die experimentellen Schwierigkeiten aufgrund derer die Energieauflösung typischerweise nur bei 10 bis 15 meV liegt. Erst durch eine prinzipielle Änderung des Versuchsdesigns durch MÜLLER-DETHLEFS, SANDER und SCHLAG^[59] gelang eine entscheidende Verbesserung der Energieauflösung um etwa zwei Größenordnungen auf 0,1 meV^[60]. Statt Bestimmung der Elektronenenergie wird die Lichtquelle durchgestimmt und nur solche Elektronen gemessen, die keine kinetische Energie besitzen, sog. Schwellenelektronen oder ZEKE-Elektronen. Die Ionisation erfolgt dabei im feldfreien Raum und nach einer Wartezeit von einigen hundert ns können diese ZEKE-Elektronen leicht von kinetischen Elektronen unterschieden werden. In der vorliegenden Arbeit wurde eine Weiterentwicklung des ursprünglichen ZEKE-Konzeptes angewendet. Die PFI-ZEKE-Spektroskopie (*pulsed-field-ionisation*) oder Schwellenionisations-Spektroskopie basiert auf der Existenz hochliegender, langlebiger molekularer Rydbergzustände. Sie nutzt dabei die Möglichkeit, Moleküle, die in derartigen Zuständen vorliegen, durch gepulste elektrische Felder zu ionisieren. In Abbildung 2.2 wird die physikalische Grundlage dieser Methode näher erläutert. Unter feldfreien Bedingungen stellt sich die Form eines eindimensionalen Coulombpotentials (ähnlich dem Potential eines hochangeregten Rydbergzustandes) wie links

gezeigt dar. Die eingezeichneten Linien sind die gebundenen Zustände dieses Potentials. Nach Anlegen eines elektrischen Feldes wird die Kugelsymmetrie aufgehoben und ein zylindersymmetrisches Potential entsteht (Stark-Effekt¹). Die Potentialkurve zeigt nun einen Sattelpunkt, den sog. Stark-Sattel. Da alle Zustände oberhalb dieses Sattelpunktes nicht mehr gebunden sind, sinkt die Ionisierungsenergie (IE) des Atoms bzw. Moleküls um den Betrag ΔIE_1 (vgl. mittleres Potential in Abb. 2.2).

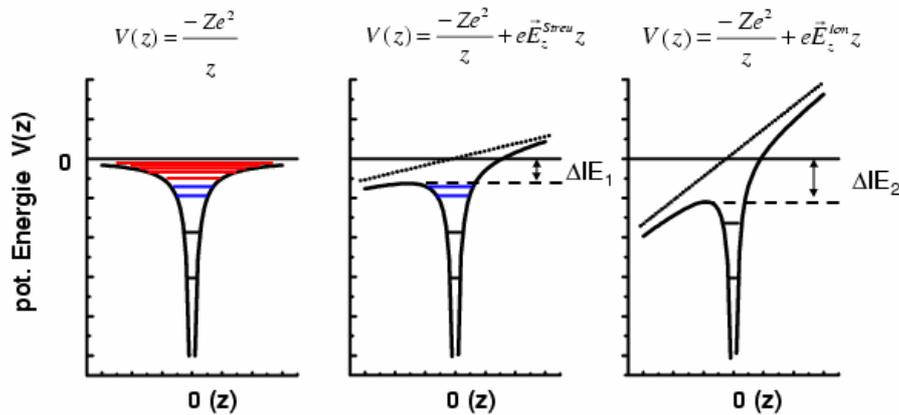


Abb. 2.2: Potentielle Energie $V(z)$ gebundener Zustände mit der Kernladungszahl Z in einem Coulombpotential in Abhängigkeit vom Abstand z . Die Absenkung der Ionisierungsenergie durch ein elektrisches Feld (Mitte, rechts) im Vergleich zur Ionisierungsenergie unter feldfreien Bedingungen (links) ist deutlich zu erkennen. Entnommen aus Ref.^[61].

Der Stark-Effekt zeigt sich schon bei kleinen, experimentell nur schwer vermeidbaren Streufeldern, mit der Konsequenz, dass die höchsten angeregten Rydberg-Zustände bereits ionisiert werden, bevor der Abzugspuls kommt (Abb. 2.2 Mitte). Das nach einer Wartezeit von ca. 1 μ s angelegte wesentlich stärkere Feld verstärkt die Asymmetrie des Potentials erheblich und verschiebt den Stark-Sattel zu wesentlich tieferen Energien (Abb. 2.2 rechts). Die nun feldionisierten Rydberg-Zustände haben eine Energie im Bereich zwischen ΔIE_1 und ΔIE_2 . Damit ist die gemessene Ionisierungsenergie niedriger (rotverschoben) als die tatsächliche Ionisierungsenergie. Die Abhängigkeit der Energieabsenkung δ [cm^{-1}] vom elektrischen Feld F [V/cm] kann durch folgende Gleichung beschrieben werden:

$$\delta = c_1 \cdot \sqrt{F} \quad (2-15)$$

¹ Unter dem Stark Effekt versteht man allgemein die Veränderung von Energieniveaus von Atomen und Molekülen durch Anlegen eines elektrischen Feldes

Für den Fall der adiabatischen Ionisation beträgt die Konstante c_1 6,1 und ungefähr 4 für den Fall der diabatischen Ionisation^[45]. Die Art der Ionisation hängt im Wesentlichen vom Verhältnis der Größe des Feldes zu seiner Anstiegszeit ab. Für langsame Anstiegszeiten gilt der adiabatische Grenzfall, für schnelle Zeiten der diabatische. Die in dieser Arbeit verwendeten Pulser haben eine Anstiegszeit von -100 V/cm in 15 ns und somit werden die in den Messungen erhaltenen Werte für die Ionisierungsenergie um den Betrag $6 \cdot \sqrt{F}$ korrigiert.

Abbildung 2.3 gibt nochmals einen zusammenfassenden Überblick über die spektroskopischen Methoden, wie sie am Rahmen der vorliegenden Arbeit angewendet wurden.

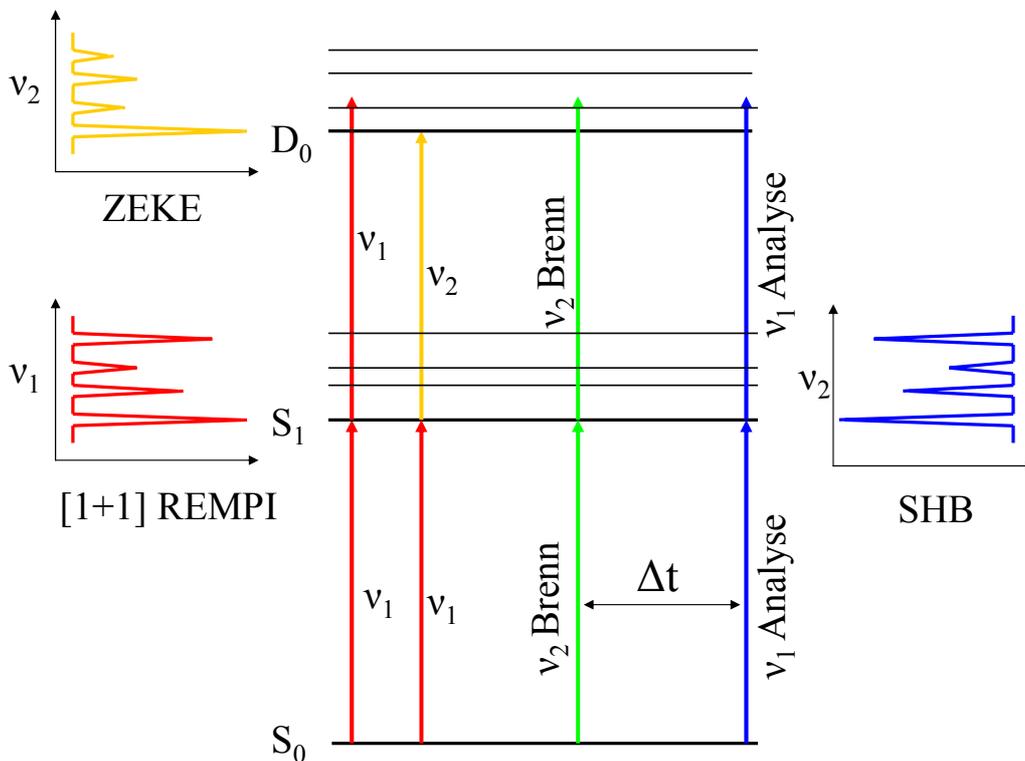


Abb. 2.3: Vergleich von REMPI-, ZEKE- und SHB-Spektroskopie. Während mittels REMPI- und SHB-Spektroskopie elektronisch angeregte Zustände (hier S_1) untersucht werden können, liefert ZEKE-Spektroskopie Daten des kationischen Zustandes.

Versagen der FC-Näherung bei der ZEKE-Spektroskopie – Bedeutung für die Interpretation der Naphthol/H₂O-Daten

Bei der ZEKE-Spektroskopie werden oftmals neben intensiven totalsymmetrischen Moden auch nicht-totalsymmetrische und damit symmetrieverbotene Moden beobachtet^[62-64]. Als Begründung wird oftmals der Herzberg-Teller-Effekt genannt. Im Falle von geschlossenschaligen Molekülen kommt es häufig zwischen dem kationischen Grundzustand und einem angeregten ionischen Zustand zu einer vibronischen Kopplung, da in diesen Molekülen die elektronischen Zustände im Kation energetisch relativ eng beieinander liegen. Gemäß dem *energy gap law* sollte eine vibronische Kopplung in diesem Fall wahrscheinlich wird.

Doch nicht nur zwischen Zuständen im Kation sondern auch zwischen elektronisch angeregten Zuständen des neutralen Moleküls (z.B. zwischen S₁ und S₂) kann es zu einer Schwingungskopplung kommen. Im Falle des Naphthalens^[64] und des Naphthols^[65] wird seit langem eine derartige Schwingungskopplung vermutet. Damit ließe sich das Auftreten von symmetrieverbotenen Moden sowohl im REMPI- als auch im ZEKE-Spektrum von Naphthol und Naphthol/H₂O erklären. Dagegen finden sich im verwandten Phenol/H₂O ausschließlich im ZEKE-Spektrum symmetrieverbotene Banden, während für den S₁←S₀-Übergang nur symmetrieerlaubte Übergänge beobachtet werden^[66].

Für eine Kopplung zwischen verschiedenen elektronischen Zuständen spricht auch die Beobachtungen, dass in ZEKE-Spektren von Radikalen symmetrieverbotene Moden schon für den S₁←S₀-Übergang beobachtet werden. Dies steht im Zusammenhang mit der Tatsache, dass in Radikale die elektronischen Zuständen S₁ und S₂ miteinander koppeln können, da diese energetisch benachbart sind. Dagegen sind die elektronischen Zustände des Kations weiter voneinander entfernt.

Bezüglich der Auswahlregeln für die Übergänge im Naphthol bzw. im Naphthol/H₂O-Cluster ergibt sich somit folgendes Bild:

Naphthol gehört zur Punktgruppe C_s und hat sowohl im elektronischen Grundzustand S₀ als auch im elektronisch angeregten Zustand S₁ A[']-Symmetrie. Unter Voraussetzung der Gültigkeit des Franck-Condon Prinzips gilt

a) für den elektronischen Übergang die Auswahlregel

$$\Gamma(\psi_{e'}) \times \Gamma(\psi_e) = \Gamma(x) \text{ oder } \Gamma(y) \text{ oder } \Gamma(z). \quad (2-16)$$

Mit $\Gamma(\psi_{e'}) = \Gamma(S_1) = A'$ bzw. $\Gamma(\psi_e) = \Gamma(S_0) = A'$ ergibt sich ein in y, z-Richtung polarisierter symmetrieerlaubter Übergang.

b) für den Schwingungsübergang

$$\Gamma(\psi_{v'}) = \Gamma(\psi_v) \quad (2-17)$$

Findet der Übergang ausgehend vom schwingungslosen Grundzustand statt, d.h. $\Gamma(\psi_v) = a'$, so sind folglich nur Übergänge in totalsymmetrische *inplane* Moden symmetrieerlaubt. Dementsprechend sollten für das *trans*-1-Naphthol beim Übergang $S_1 \leftarrow S_0$ nur totalsymmetrische Übergänge beobachtet werden. Für den Übergang $D_0 \leftarrow S_1$ sollten, unter der Annahme, dass D_0 A' -Symmetrie besitzt, ebenso nur totalsymmetrische Schwingungsmoden angeregt werden.

Kommt es dagegen zu einem Zusammenbruch der Born-Oppenheimer-Näherung (z.B. durch Herzberg-Teller-Kopplung) und damit verbunden zu einer Aufhebung des FC-Prinzips, dann gilt für Schwingungsübergänge zwischen verschiedenen elektronischen Niveaus folgende Auswahlregel:

$$\Gamma(\psi_{e'}) \times \Gamma(\psi_{v'}) \times \Gamma(\mu) \times \Gamma(\psi_e) \times \Gamma(\psi_v) \supset \Gamma(A) \quad (2-18)$$

Im Falle des Naphthols ergibt sich somit $A' \times \Gamma(\psi_{v'}) \times \Gamma(\mu) \times A' \times a' \supset \Gamma(A)$ und sowohl für $\Gamma(\psi_{v'}) = a'$, als auch für $\Gamma(\psi_{v'}) = a''$ sind mit $\Gamma(\mu) = A'$ bzw. mit $\Gamma(\mu) = A''$ alle Übergänge symmetrieerlaubt.

2.3.5 Photofragment-Spektroskopie

Dynamik der Photodissoziation

Eine Photodissoziationsreaktion stellt eine unimolekulare, durch Licht initiierte, Reaktion dar. Sie kann formal mit folgender Gleichung beschrieben werden:



Das Molekül AB gelangt dabei durch Absorption von n Photonen (Schritt 1) zum angeregten Komplex $(AB)^*$, der in die Produkte $A(\alpha)$ und $B(\beta)$, in ihren jeweiligen Quantenzuständen, fragmentiert (Schritt 2). Eine Photodissoziationsreaktion vollzieht sich unter Energie- und Drehimpulserhaltung entsprechend folgender Energiebilanz^[67]:

$$E_{\text{Excess}} = E_{\text{hv}} - D_0 = E_{\text{Trans}} + E_{\text{Int}} = E_{\text{Trans}} + E_{\text{El}} + E_{\text{V}} + E_{\text{R}} \quad (2-20)$$

Die Überschussenergie E_{Excess} verteilt sich auf die Translationsenergie E_{Trans} und die interne Energie E_{Int} der Fragmente. Die interne Energie setzt sich wiederum aus der elektronischen Energie E_{El} , der Schwingungsenergie E_{V} und der Rotationsenergie E_{R} zusammen.

Der Photodissoziationsprozess kann auf vier unterschiedlichen Wegen stattfinden: direkt, über elektronische bzw. schwingungsinduzierte Prädissoziation und über schwingungsinduzierte Prädissoziation nach interner Konversion in den (heißen) Grundzustand^[68]. Abbildung 2.4 zeigt schematisch die Abläufe für die ersten drei Photodissoziationsprozesse.

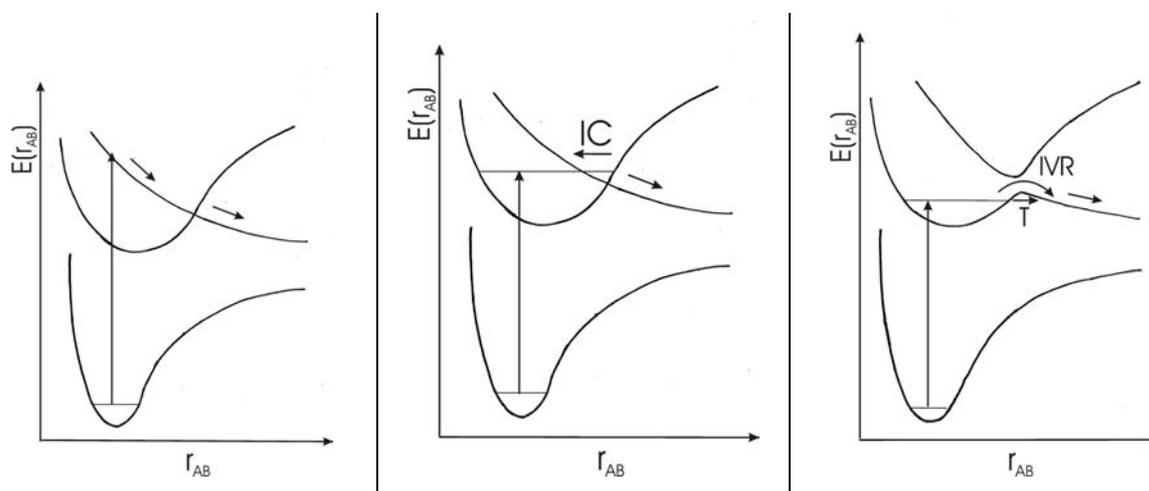


Abb. 2.4: Reaktionswege der Photodissoziation: direkte Photodissoziation (links), elektronische Prädissoziation für den diabatischen Fall (Mitte), Schwingungsprädissoziation über IVR bzw. Prädissoziation über Tunnelprozess (T) im adiabatischen Fall (rechts). Verändert nach Ref.^[67].

Die direkte Dissoziation ist der einfachste Fall der Photodissoziation. Die Anregung erfolgt direkt auf eine repulsive Potentialhyperfläche des angeregten Zustandes, von wo aus ein schneller Zerfall auf einer fs-Zeitskala stattfindet (z.B. H_2O ^[69]). Für einen derartigen

elektronischen Übergang sind sehr breite und unstrukturierte Absorptionsbanden charakteristisch. Die Photodissoziation über Prädisssoziation vollzieht sich dagegen indirekt, d.h. aus einem anderen als dem zunächst angeregten Zustand. Liegt eine konische Durchschneidung gemäß dem diabatischen Bild zwischen dem angeregten Zustand und einem weiteren repulsiven Zustand vor, so kann das Molekül durch IC auf die repulsive Potentialhyperfläche gelangen und dissoziieren (z. B. $\text{H}_2\text{S}^{[70]}$). Man spricht in diesem Fall von elektronischer Prädisssoziation oder Herzberg Typ I Prädisssoziation. Bei der Schwingungsprädisssoziation (Herzberg Typ II Prädisssoziation) liegt eine vermiedene Kreuzung nach dem adiabatischen Bild vor. Das angeregte Molekül muss zunächst eine Barriere überwinden, um dissoziieren zu können. Dies kann entweder durch einen Tunnelprozess oder durch intramolekulare Schwingungsumverteilung (*intramolecular vibrational redistribution*, IVR) geschehen, so dass die Lebensdauer des angeregten Komplexes (AB)* von der Tunnelwahrscheinlichkeit bzw. der Effizienz der IVR abhängt (z.B. $\text{CH}_3\text{ONO}^{[71]}$).

Bei Radikalen (z. B. Allyl^[15]) wird häufig schwingungsinduzierte Prädisssoziation nach interner Inversion zum heißen Grundzustand beobachtet. Bei diesem Typus der Prädisssoziation wird das Molekül zunächst in einen gebundenen Zustand angeregt und gelangt anschließend über IC auf die Potentialhyperfläche des Grundzustandes. Man erhält somit ein vibratorisch und rotatorisch hochangeregtes Molekül im elektronischen Grundzustand, das bei ausreichend hoher Energie fragmentiert. Eine direkte Anregung in einen derartigen hochangeregten Grundzustand ist in den meisten Fällen wegen der schweren Verletzung der Auswahlregeln für Schwingungsübergänge unwahrscheinlich. All diese Dissoziationsprozesse stehen in Konkurrenz zu strahlenden und nichtstrahlenden Deaktivierungsprozessen.

Photofragment-Spektroskopie

Die grundlegenden Ideen der Photofragment-Spektroskopie wurden bereits 1963 von HERSCHBACH und ZARE theoretisch formuliert^[72]. Die experimentelle Umsetzung gelang WILSON einige Jahre später und erhielt von diesem auch den Namen *photofragment spectroscopy*.^[73] Basierend auf der Molekularstrahltechnik entwickelte sich die Photofragmentspektroskopie synchron zu den Fortschritten in der Lasertechnologie seitdem ständig weiter und nimmt heute innerhalb der Forschung der chemischen Reaktionsdynamik einen festen Platz ein. Die Produkte der Photofragmentation können auf zweierlei Weisen

untersucht werden. Zum einen kann die Flugzeit der Fragmente vom Ort der Photolyse bis zur Detektion gemessen werden, wodurch Aussagen über die Translationsenergie möglich werden. Zum anderen können die Photofragmente spektroskopisch detektiert werden – entweder über dispergierte Fluoreszenzspektroskopie der elektronisch angeregten Produkte oder über spektroskopische Anregung (LIF bzw. REMPI).

Photofragment-Dopplerspektroskopie^[74]

Mithilfe experimenteller Dopplerprofile ist es möglich, die Translationsenergieverteilung im Molekülkoordinatensystem des Fragments (hier des Wasserstoffatoms) zu berechnen. Im Folgenden wird dies für den Dissoziationsprozess $\text{RH} \rightarrow \text{R} + \text{H}$ gezeigt. Bewegt sich das absorbierende Wasserstoffatom mit der Geschwindigkeitskomponente v_z in Beobachtungsrichtung, so kommt es zu einer Verschiebung der Absorptionsfrequenz um $\nu_0 \cdot \frac{v_z}{c}$, wobei ν_0 die Absorptionsfrequenz in Ruhe ist. Unter der Voraussetzung, dass die Stoßverbreiterung und die Lebensdauererbreiterung vernachlässigbar klein im Vergleich zur Dopplerverbreiterung sind, ist das gemessene Dopplerprofil $D(\nu)$ proportional zur Verteilungsfunktion $f_z(v_z)$ der Geschwindigkeit in z-Richtung:

$$D(\nu) = \frac{c}{\nu_0} f_z \left(\frac{(\nu - \nu_0)c}{\nu_0} \right) \quad (2-21)$$

mit $f_z(v_z) = \int f(v) dv_x dv_y$.

Darüber hinaus ergibt sich für eine isotrope Geschwindigkeitsverteilung die Geschwindigkeitsverteilung $f(v)$ im Molekülkoordinatensystem zu

$$f(v) = \left[\frac{-1}{2\pi v_z} \frac{df_z(v_z)}{dv_z} \right]_{v_z=v} \quad (2-22)$$

Dabei wird die Funktion auf 1 normiert: $\int f(v) dv = 1$. Mithilfe der Geschwindigkeitsverteilung $f(v)$ kann auf die Translationsenergieverteilung $P(E_T)$ für das gemessene Photofragment Wasserstoff mit der Masse m_H geschlossen werden:^[75]

$$P(E_T) = \frac{4\pi v}{m_h} \left(1 + \frac{m_H}{m_R}\right)^{-1} f(v) \quad (2-23)$$

mit

$$v = \left(\frac{2E_T \left(1 + \frac{m_H}{m_R}\right)^{-1}}{m_H} \right) \quad (2-24)$$

und m_R als Masse des übrigen Molekülfragments.

Winkelverteilung der Dissoziationsprodukte bei Photodissoziation^[76]

Mit jedem elektronischen Übergang ist ein Übergangsdipolmoment $\vec{\mu}$ verbunden, welches eine bestimmte Orientierung innerhalb des Moleküls besitzt. Ist das Photolyselicht linear polarisiert und besitzt somit einen gerichteten elektrischen Feldvektor \vec{E} , so ist die Wahrscheinlichkeit W für die Anregung des Moleküls vom Winkel θ_μ zwischen $\vec{\mu}$ und \vec{E} gegeben durch:

$$W = |\vec{\mu}\vec{E}|^2 = (\mu E)^2 \cos^2 \theta_\mu \quad (2-25)$$

Da der Vektor der Rückstoßgeschwindigkeit eine eindeutige Orientierung hinsichtlich des Molekülkoordinatensystems besitzt, ergibt sich durch die gerade beschriebene Selektion der angeregten Moleküle eine anisotrope Winkelverteilung $I(\theta)$ der Photofragmente:

$$I(\theta) = \frac{1}{4\pi} [1 + \beta P_2(\cos \theta)] \quad (2-26)$$

P_2 ist hierin das zweite Legendre-Polynom der Form $P_2(x) = 0.5(3x^2 - 1)$, θ ist der Winkel zwischen der Polarisationssebene des Photolyse-Lasers und der Achse des Analyse-Lasers. Aus 2-25 und 2-26 ergibt sich nach ausgiebiger Umformung und Koordinatentransformation Gleichung 2-27, die es erlaubt, die aus der Photodissoziation hervorgegangenen Dopplerprofile zu berechnen^[77, 78].

$$D(w, \theta) = \frac{1}{2} \int_{|w|}^{\infty} \left[1 + \beta P_2(\cos \theta) P_2\left(\frac{w}{v}\right) \right] f(v) v dv \quad (2-27)$$

Wieder ist P_2 das zweite Legendre-Polynom der Form $P_2(x) = 0.5(3x^2 - 1)$, v die Geschwindigkeit des Photofragments, $f(v)$ ist die Geschwindigkeitsverteilung des Photofragments, w ist die Geschwindigkeitskomponente entlang der Probe-Laserachse, θ ist der Winkel zwischen der Polarisationssebene des Photolyse-Lasers und der Achse des Analyse-Lasers. In unserem Experiment gilt $\theta = 90^\circ$. Mit Gleichung (2-27) lässt sich somit die dreidimensionale Geschwindigkeitsverteilung auf eine eindimensionale projizieren. Der Parameter β beschreibt die Winkelverteilung der Photofragmente^[76]. Ist die Winkelverteilung isotrop, so gilt $\beta = 0$. Für eine Winkelverteilung senkrecht zur Polarisationssebene des Photolyselasers gilt $\beta = -1$ und für eine parallele Winkelverteilung $\beta = 2$. Nur für eine direkte Dissoziation, d.h. wenn die für die Dissoziation notwendige Zeit erheblich kürzer als die Rotationsperiode des dissoziierenden Moleküls ist, werden diese extremen Werte für β erhalten. Für Werte für β zwischen 0 und -1 bzw. 2 gibt es zwei mögliche Ursachen. Zum einen kann die Dissoziation über zwei angeregte Zustände unterschiedlicher Symmetrie erfolgen. Für diesen Fall spiegelt β die Mischung zwischen parallelen und senkrechten Übergängen wider. Zum anderen kann die Molekülrotation je nach Lebensdauer des dissoziativen Zustandes die Anisotropie herausmitteln, d.h. je langlebiger der dissoziative Zustand ist, umso mehr Anisotropie geht verloren. Eine ausführliche theoretische Auseinandersetzung mit diesem Effekt findet sich bei YANG und BERSOHN^[79]. Gleichung (2-27) berücksichtigt nicht die Tatsache, dass nach einer gewissen Zeit (nach ca. 50 ns) zwischen Photolyse- und Analysepuls einige H-Atome den Detektionsraum des Analyse-Lasers verlassen haben und nicht mehr detektiert werden können. Der damit verbundenen Veränderung des Dopplerprofils wird im Ansatz von KOPLITZ *et al.*^[80] Rechnung getragen. Bei der Auswertung der Dopplerprofile in dieser Arbeit spielt der Zeitversatz keine Rolle, da alle Dopplerprofile nach einer Delayzeit von 10 ns aufgenommen wurden. Für die Translationsenergieverteilung $P(E_T)$ wurde die folgende Funktion nach einem Vorschlag von S. NORTH angenommen^[81],

$$P(f_T) = f_T^a (1 - f_T^b) \quad (2-28)$$

mit f_T als dem Anteil der Überschussenergie, der als Translationsenergie freigesetzt wird und a und b als anzupassende Parameter. Unter Verwendung der Gleichungen (2-21) bis (2-28) wurden die experimentell erhaltenen Dopplerprofile mit Hilfe eines Mathcad-Programms^[82] angefitet und eine zu dem Fit gehörende Geschwindigkeitsverteilung errechnet. Aus $P(f_T)$ wurde also eine dreiminensionale Geschwindigkeitsverteilung $f(v)$ berechnet, aus der sich durch Projektion auf eine Achse ein eindimensionales Dopplerprofil ergab. Als Fitparameter standen a, b und im Falle einer anisotropen Geschwindigkeitsverteilung β zur Verfügung.

Detektion und Detektionseffizienz des Photofragments Wasserstoff

Die Ionisation und damit die Detektion der Wasserstoffatome wird über einen [1+1'] REMPI-Prozess gewährleistet (siehe Abb. 2.5). Der erste Schritt des Zweiphotonenprozesses erfolgt resonant zum $2^2P_{1/2}, 2^2P_{3/2}$ Dublett mit einem VUV-Photon der Wellenlänge 121,5 nm. Die Energie beträgt dabei für den $2^2P_{1/2}$ -Zustand $82258,92 \text{ cm}^{-1}$ (121,57 nm) und für den $2^2P_{3/2}$ -Zustand $82259,29 \text{ cm}^{-1}$ (121,56 nm)^[83] mit einer Intensität von 1:2^[84]. Durch Absorption eines zweiten Photons mit 365 nm gelangt man zu einer Gesamtenergie von $109678,51 \text{ cm}^{-1}$ bzw. $109679,05 \text{ cm}^{-1}$. Da das Ionisationspotential des Wasserstoffs mit $109678,77 \text{ cm}^{-1}$ dazwischen liegt, kommt es nur bei einem Übergang über den $2^2P_{3/2}$ -Zustand direkt zur Ionisation. Über den $2^2P_{1/2}$ -Zustand gelangt man zunächst in hochliegende Rydbergzustände ($n=717$), die jedoch sofort vom elektrischen Feld des Massenspektrometers wegen des Stark-Effekts (siehe Kapitel 2.3.4) ionisiert werden.

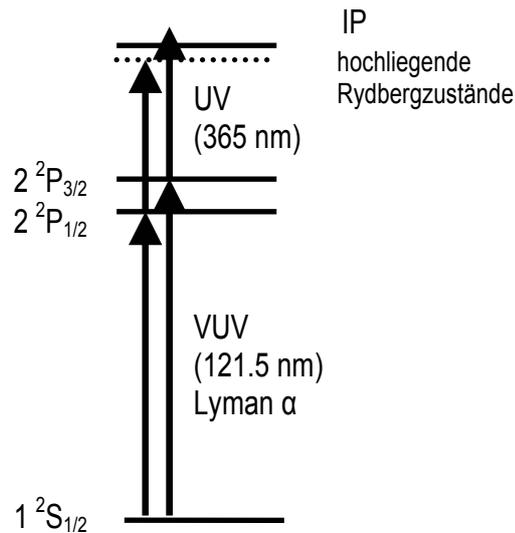


Abb. 2.5: Detektionsschema für atomaren Wasserstoff über einen $[1+1']$ REMPI-Prozess unter feldfreien Bedingungen.

Die Detektion von atomarem Wasserstoff resonant über die Lyman- α -Linie wurde in der Arbeitsgruppe WELGE als experimentelle Technik eingeführt^[85]. Der große Vorteil der Meßmethode liegt in der außerordentlichen Detektionseffizienz. Diese hohe Effizienz konnten BARKER *et al.* durch experimentelle Bestimmung der Oszillatorstärke des Übergangs zu $1,09 \pm 0,27$ belegen^[86]. Auch der theoretische Wert von 0,8324 steht in Einklang mit dem experimentellen Ergebnis^[87].

2.3.6 Theoretische Studien

Einen wirklichen Einblick in die Photodissoziationsdynamik erhält man erst durch Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit theoretischen Vorhersagen. Dabei können zwei Arten von theoretischen Studien unterschieden werden. Die einen untersuchen die Potentialhyperflächen mit *ab initio*-Methoden, die anderen die Reaktionsraten unter statistischen (oder anderen) Annahmen.

Ab initio-Methoden

Für die Berechnung physikalischer Größen genügt i.d.R. die Verwendung der nichtrelativistischen, zeitunabhängigen Form der Schrödingergleichung nach Gleichung 2-1.

Um die zeitunabhängige Schrödingergleichung zu lösen, bedient sich die Theoretische Chemie zweier großer Näherungen^[88]:

1. Näherung: Hartree-Fock-Methode (HF-Methode)

Der Hartree-Fock-Ansatz basiert auf der Annahme, dass sich ein Elektron im Gesamtpotential aller anderen Teilchen bewegt, bzw. ein Orbital das mittlere Feld aller anderen Orbitale spürt. Mathematisch bedeutet das, dass die elektronische Gesamtwellenfunktion (Gesamt-WF) Ψ_{HF} als Produkt von Einelektronenwellenfunktionen ξ betrachtet wird:

$$\Psi_{HF} = \prod_j^M \xi_j, \text{ mit } j = 1..M. \quad (2-29)$$

Aufgrund dieser Annahme kommen sich in HF-Rechnungen die Elektronen ein bisschen zu nahe und die HF-WF hat einen leicht zu ionischen Charakter. Die Differenz zwischen der Energie des HF-Limits^{II} und der exakten nichtrelativistischen Energie wird üblicherweise **Elektronenkorrelationsenergie** E_{corr} genannt. Die Hauptursache für die E_{corr} ist die Vernachlässigung der Elektronenkorrelation, insbesondere bei Elektronenpaaren mit antiparallelem Spin^{III}. Die E_{corr} liegt für viele organische Moleküle bei weniger als 1% der Gesamtenergie. Die absolute Größe der E_{corr} pro Elektronenpaar liegt jedoch bei 50 bis 100 kJ/mol und damit in der Größenordnung von chemischen Reaktionen^{IV}. Das iterative Lösen der HF-Gleichungen erfolgt nach dem SCF^V (*self consistent field*)-Verfahren und die Berechnungen gelten nur für Moleküle in der Gasphase unter kollisionsfreien Bedingungen. Bezüglich der Besetzung der OrtsWF unterscheidet man zwischen dem *restricted* HF (RHF)-Formalismus, bei dem man für je 2 Elektronen mit unterschiedlichem Spin (α , β) eine einzige OrtsWF ansetzt, dem *restricted open shell* HF (ROHF) Formalismus mit soweit möglicher paarweiser Besetzung und dem *unrestricted* HF (UHF) Formalismus, bei dem jedes Elektron eine eigene, separat zu optimierende OrtsWF erhält. RHF wird bei Systemen mit

^{II} Unter dem HF-Limit versteht man die Lösung der HF-Gleichung unter der Annahme eines kompletten Basissatzes.

^{III} Die Elektronenkorrelation für Elektronen mit parallelem Spin ist zum Großteil in der Slaterdeterminante berücksichtigt.

^{IV} Die Energieänderungen in chemischen Reaktionsprozessen sind im Vgl. zur Gesamtenergie sehr klein, da bei Bindungsknüpfung und Bindungsbruch nur wenige Elektronen beteiligt sind und gerade diese zudem schwach gebunden sind.

^V Iterative Verbesserung von $c_{v,j}$: eine HF-Rechnung startet mit „initial guess“ für $c_{v,j}$ und berechnet so lange verbesserte $c_{v,j}$ mit einmal berechneten $c_{v,j}$ als Ausgangsbasis, bis der zugehörige Energiewert einen festgelegten Konvergenzwert erreicht hat.

abgeschlossenen Schalen angesetzt, UHF bei Systemen mit ungeradzahliger Elektronenzahl oder für angeregte Systeme.

Eine weitere Näherung der HF-Methode ist die Verwendung von Slaterdeterminanten^{VI} zur Beschreibung des Produktes von ξ .

2. Näherung: begrenzter Basissatz

Die Einelektronenwellenfunktionen ξ wird als schnell konvergierende Reihe von Basisfunktionen dargestellt:

$$\xi_j = \sum_{v=1}^Q c_{vj} \chi_v \quad (2-30)$$

mit χ_v als Basisfunktion und $c_{v,j}$ als zu optimierender Koeffizient. Als Basisfunktionen werden häufig Gauß-Funktionen (*Gaussian-type orbitals*, kurz GTO) der Form $g(\alpha, \vec{r}) = x^u y^v z^w e^{-\alpha r^2}$ verwendet. Dabei gibt es neben „minimalen“ Basissätzen, die nur so viele Basisfunktionen enthalten, um alle Elektronen des neutralen Atoms unterzubringen, (z.B. bei Kohlenstoff 1s-, 2s-, 2p_x-, 2p_y-, 2p_z-Funktionen) auch größere und damit flexiblere Basissätze. Diese besitzen doppelt (*double zeta*) bzw. dreimal so viele (*triple zeta*) Basisfunktionen pro Kern- und Valenzatomorbital. Von einem *split valence* Basissatz spricht man, wenn nur die Anzahl der Basisfunktionen für die Valenzorbitale verdoppelt wird. Zusätzlich werden noch Polarisationsfunktionen^{VII} verwendet, um die Verschiebung der Orbitale von ihren Atomzentrum in der molekularen Umgebung zu beschreiben und um die E_{corr} zu beschreiben. Man spricht dann von *double zeta plus polarization* Basissätzen (DZP). Bildlich gesprochen wird es durch erweiterte Basissätze den Orbitalen erlaubt sich z.B. entlang einer Bindungsachse zu vergrößern oder sich senkrecht zu einer Bindungsachse zu verkleinern. Für Anionen und Rydberg-Zustände sind zusätzliche diffuse Funktionen notwendig. Daneben werden auch Slater-Funktionen e^{-cr} (*Slater-type Orbitals*, kurz STO) als Basisfunktionen verwendet. Diese bestehen aus einem Produkt aus einer Potenz- und einer e-Funktion und werden bei der Berechnung von ein- und zweiatomigen Systemen eingesetzt.

^{VI} Der Ansatz der Produktwellenfunktion erfolgt in Form einer Slater-Determinante: um dem Pauli-Prinzip zu gehorchen, wird für Ψ_{HF} eine antisymmetrische Linearkombination von Produkten von Einelektronenwellenfunktionen angesetzt, deren Vorzeichen bei Vertauschen zweier beliebiger Koordinaten wechselt. Antisymmetrisches Produkt von N Einelektronenfunktionen als Näherung für N Elektronenwellenfunktionen

^{VII} Eine Polarisationsfunktion fügt zu einem s-Orbital noch einen Satz p-Orbitale hinzu bzw. zu p-Orbitalen d-Orbitale.

Basissatzüberlagerungsfehler (*basis set superposition error, BSSE*)

Vor allem bei der Berechnung kleiner Effekte (z.B. Energien von van der Waals-Komplexen bzw. Wasserstoffbrückenbindungen) kann es zum Überschätzen der Bindungsenergien kommen. Indem die Basisfunktionen des einen Bindungspartners auch vom anderen Bindungspartner genutzt werden (und umgekehrt), wird die Energie beider Bindungspartner künstlich abgesenkt und damit die Stärke der Bindung überschätzt. Der einfachste Weg den BSSE zu verringern, besteht darin, die Anzahl der Basisfunktionen so lange zu erhöhen, bis sich die Energie nicht mehr ändert. Allerdings erfordert diese Methode sehr große Basissätze. Eine näherungsweise Abschätzung des BSSE erlaubt die so genannte *counterpoise* Korrektur (CP-Korrektur)^[89].

Ausgehend von der HF-Methode wurden weitere Methoden entwickelt, um die Elektronenkorrelation exakter zu beschreiben. Um ein besseres Ergebnis bezüglich der Elektronenkorrelation zu erhalten, gilt für alle drei folgenden Methoden, dass sowohl eine Erweiterung des Basissatzes als auch eine Erweiterung der Anzahl der Determinanten notwendig ist.

1. Møller-Plesset-Störungstheorie (MPk, wobei k die Ordnung der Korrektur ist)

Unter der Annahme, dass ψ_{HF} bereits eine gute Näherung der exakten Wellenfunktion ist, wird ein modifizierter Hamiltonoperator eingeführt:

$$H = H_0 + \lambda H', \quad (2-31)$$

mit H_0 als Hamiltonoperator des HF-Ansatzes, H' als Störoperator und λ als Maß für die Stärke der Störung. Anschaulich erlaubt die MP-Störungstheorie den Elektronen zusätzliche, bisher unbesetzte Orbitale zu besetzen. Die Störung 1.Ordnung (MP1) entspricht exakt der HF-Energie. Die erste Methode, die eine Änderung der HF-Energie liefert, ist die MP2-Methode (*Møller Plesset second order perturbation correction*). Die MP2-Methode ist auch die wichtigste Methode, da schon die MP3-Methode einen viel zu hohen Rechenaufwand benötigt. Die MP-Theorie beschreibt ca. 80 % der Elektronenkorrelation pro Elektronenpaar. Um den Rechenaufwand für große Moleküle zu reduzieren kann die so genannte *resolution of*

the identity (RI) Näherung^[90] verwendet werden, mit der sich die Rechenzeit um das 40fache verkürzen lässt.

Ein Vorteil der MP-Störungstheorie ist die Größenkonsistenz (*size consistency*^{VIII}), d.h. die Energie zweier nichtwechselwirkender Systeme ist gleich der Summe der Einzelenergien oder die Gesamtenergie ist proportional zur Anzahl der nichtwechselwirkenden Moleküle. Als Nachteil ist anzuführen, dass die berechnete Energie keine obere Schranke der wahren Energie ist (*non variational*).

2. Configuration Interaction (CI)

Für die Gesamtwellenfunktion wird nicht eine einzige Slater-Determinante, sondern eine Linearkombination mehrerer Determinanten angesetzt. Die Wellenfunktion stellt eine Reihe dar, deren Summanden eine Beimischung verschiedener Anregungsstufen (*configurations*) darstellen:

$$\Psi_{CI} = C_0 \Psi_{HF} + \sum_i C_i \Psi_{exc,i} \quad (2-32)$$

Bei der gewünschten Genauigkeit wird die Reihe abgebrochen. Werden alle einfach angeregten Orbitale berücksichtigt, führt das zu CIS (*single*) Verfahren, werden alle doppelt angeregten berücksichtigt zu CID (*double*), bei einfach und doppelt angeregten zu CISD (*configuration interaction with single double excitations/substitutions*). Werden alle Anregungen berücksichtigt spricht man von FCI (*full configuration interaction*). Die CI-Methode basiert analog der HF-Methode auf dem Variationsprinzip, wobei hier die Koeffizienten C_0 und C_i variationell bestimmt werden. Optimiert man zusätzlich auch alle Basisfunktions-Koeffizienten $c_{v,j}$, so gelangt man zu den aufwendigen *multi-configuration self-consistent field* (MCSCF) Verfahren. Eine sehr populäre Näherung für das MCSCF-Verfahren ist die *complete active space self consistent field* (CASSCF)-Methode. Dabei werden die MOs in aktive und inaktive aufgeteilt. Die aktiven MOs sind normalerweise einige der höchsten besetzten bzw. tiefsten unbesetzten MOs einer RHF-Berechnung. Die inaktiven MOs sind entweder leer oder mit zwei Elektronen besetzt. Die Entscheidung, welches MO zu den aktiven MOs gezählt wird, muss vom Benutzer selbst getroffen werden. Konventionsgemäß wird eine CASSCF-Methode, die n Elektronen auf alle möglichen Wege

^{VIII} „size consistent“ sind HF, MP, Coupled-Cluster und FCI, alle anderen CI-Methoden nicht.

auf m Orbitale verteilt mit $[n,m]$ CASSCF bezeichnet. Damit die Elektronenkorrelation der CASSCF-Rechnung nicht zu unbalanciert^{IX} ausfällt, empfiehlt es sich, alle Valenzelektronen in die aktiven MOs aufzunehmen.

3. Coupled-Cluster-Methoden (CC-Methoden)

CC-Methoden gehen von einem exponentiellen Ansatz der Wellenfunktion aus. Mithilfe dieses Ansatzes lassen sich die MP und CI Ansätze kombinieren: CC selektiert dabei ganz besonders wichtige Anregungsstufen (CI, *single* oder *double*). Die CCSD-Methode (*Coupled Cluster Single Double*) beschreibt ca. 95 % der Elektronenkorrelation, ist aber sehr aufwendig bei großen Molekülen. Eine korrigierte CCSD Methode, die 99 % der Elektronenkorrelation beschreibt ist die CCSD(T)-Methode.

Der Vorteil der auf dem HF-Ansatz aufbauenden Methoden ist die große Genauigkeit der berechneten Potentialenergieflächen in der Nähe der Gleichgewichtsgeometrie. Die Kombination der 1. Näherung (Lösen von Näherungsgleichungen anstatt Lösen der exakten Schrödingergleichung) mit der 2. Näherung (Verwendung eines unvollständigen Satzes von Expansionsfunktionen für die MOs) ist die einzige Fehlerquelle bei einer *ab initio*-Strukturberechnung. Für die praktische Anwendung empfiehlt es sich, bei der Wahl einer exakteren Methode auch immer einen entsprechend größeren Basissatz zu verwenden, da zur Bestimmung der E_{corr} sowohl die besetzten als auch die unbesetzten Orbitale genau beschrieben werden müssen. Dies entspräche einer Diagonalen in Abb. 2.6.

Einschränkungen gibt es dagegen bei Bindungsbrüchen, da sich die HF-Determinante bei Bindungsbruch realitätsfremd verhält. Zur Berechnung von Moleküldissoziationen werden Methoden wie MCSCF verwendet. Auch können unter Verwendung von MCSCF elektronisch angeregte Zustände beschrieben werden.

^{IX} In einer CASSCF-Rechnung wird nur die Elektronenkorrelation zwischen Elektronen der aktiven MOs berücksichtigt und damit wird die Elektronenkorrelation zwischen Elektronen der inaktiven MOs untereinander und mit Elektronen der aktiven MOs vernachlässigt.

FCI	FCI/ STO-3G	FCI/ 3-21G	FCI/ 6-31 G*	FCI/ 6-311G(2df)	...	Exakt
⋮						
CCSD(T)	CCSD(T)/ STO-3G	CCSD (T)/ 3-21G	CCSD (T)/ 6-31 G*	CCSD (T)/ 6-311G(2df)	...	CCSD (T) Limit
CCSD	CCSD/ STO-3G	CCSD/ 3-21G	CCSD/ 6-31 G*	CCSD/ 6-311G(2df)	...	CCSD Limit
MP2	MP2/ STO-3G	MP2/ 3-21G	MP2/ 6-31 G*	MP2/ 6-311G(2df)	...	MP2 Limit
HF	HF/ STO-3G	HF/ 3-21G	HF/ 6-31 G*	HF/ 6-311G(2df)	...	HF Limit
	STO-3G	3-21G	6-31 G*	6-311G(2df)	...	komplett

↑

→

Steigende Genauigkeit

zunehmende Komplexität der Basissätze

der Behandlung

der Elektronenkorrelation

Abb. 2.6: Zusammenhang zwischen Komplexität des Basissatzes und der Behandlung der Elektronenkorrelationen. (Optimum wäre eine exakte Behandlung der Korrelationen mit einem unbegrenzten (kompletten) Basissatz, was einer Neuformulierung der Schrödingergleichung entspräche). Nach Ref. ^[88].

DFT (Dichtefunktionaltheorie)

DFT ist eine Theorie der elektronischen Struktur. Sie beruht auf der Verteilung der Elektronendichte anstelle von Ein- oder Mehrelektronenwellenfunktionen. Mithilfe dieser Theorie beschreiben vor allem Physiker seit mehr als 30 Jahren die elektronische Struktur von Festkörpern, Oberflächen und deren Defekte. Seit einigen Jahren wird sie auch in der Chemie in immer stärkerem Maße zur Berechnung der physikalischen Eigenschaften von Molekülen verwendet.

Die DFT basiert auf zwei grundlegenden Theoremen von HOHENBERG und KOHN (1964)^[91, 92]. Das erste Theorem beweist, dass die Elektronendichte den Hamilton-Operator eindeutig festlegt und damit alle Eigenschaften des Systems. Die Elektronendichte ist das Quadrat der Wellenfunktion integriert über n-1 Elektronenkoordinaten. Die exakte Grundzustandsenergie ist nur von der Elektronendichte und der festen Position der Kerne abhängig. Kennt man die exakte Elektronendichte, so ist die Struktur des Moleküls bestimmt,

weil sich die Atomkerne an den Maxima befinden. Das zweite Theorem beweist, dass das Variationsprinzip (Die Energieänderung bei der beliebigen Variation einer Grundzustandswellenfunktion ist immer positiv, solange der Hamilton-Operator exakt ist) auch für DFT gültig ist. Im Gegensatz zur HF-Methode erlaubt der Ansatz der DFT die Berechnung der exakten Energie (inklusive E_{corr}). Der große systemimmanente Vorteil von DFT im Vergleich zu HF-basierenden Methoden ist folgender: während die Wellenfunktion von einem n -Elektronen-System eine Funktion von $3n$ Variablen ist (3 für jedes Elektron), ist die Elektronendichte eine Funktion von nur 3 Variablen und damit prinzipiell unabhängig von der Anzahl n der Elektronen. Dadurch reduziert sich der Rechenaufwand dramatisch (der Rechenaufwand an sich ist wegen der notwendigen numerischen Integration der Elektronendichte größer als bei HF-Berechnungen, allerdings braucht DFT deutlich weniger Speicherplatz). Allgemein gilt, dass sich Geometrien und Schwingungsfrequenzen mit derselben, wenn nicht mit besserer Qualität als mit MP2 berechnen lassen, wobei der Rechenaufwand ähnlich einer HF-Rechnung ist. Weitere Vorteile sind die große Verlässlichkeit und die große Menge an verfügbaren Vergleichsdaten. Dagegen sind DFT-Methoden sowohl für die Berechnung schwacher Dispersionswechselwirkungen (z. B. van der Waals-WW) als auch für die Berechnung angeregter Zustände derselben Symmetrie nicht geeignet. Während in der HF-Theorie die Näherungen primär in den Wellenfunktionen stecken und sukzessive durch CI, MP oder CC verbessert werden, sind in der DFT für die Wellenfunktionen vom Modell her keine weiteren Näherungen mehr erforderlich. Die einzige Näherung ist im Austauschkorrelationsterm E_{xc}^{X} enthalten und durch Verbesserung von E_{xc} wird eine exakte Lösung angestrebt. Neueste DFT-Methoden sind heutzutage erste Wahl bei der Behandlung von größeren Molekülen.

Eines der Hauptprobleme der Theoretischen Chemie ist die Auswahl des passenden Theorielevels für das zu berechnende Problem und die Bewertung der Qualität der erhaltenen Ergebnisse. Vor jeder Rechnung sollte man sich also genau Gedanken machen, welche Methode und welcher Basissatz für die gegebene Fragestellung passend ist und wie viel Zeitaufwand damit verbunden ist (Vgl. Tabelle 2.1).

^X In E_{xc} verbergen sich alle Details der 2-Elektronen-Austauschwechselwirkung, die dynamische Elektronenkorrelation und eine Korrektur zur kinetischen Energie.

Theoretische Methode	Abhängigkeit des Rechenaufwandes von der Molekülgröße M	Maximal berechenbare Molekülgröße
CCSD(T)	M^7	8-12 Atome
CCSD	M^6	10-15 Atome
MP2	M^5	25-50 Atome
HF,KS-DFT	M^2 - M^3	50-200 Atome

Tabelle 2.1: Anwendbarkeit und Rechenaufwand verschiedener theoretischer Methoden.

RRKM

Das Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus-Modell (kurz RRKM-Modell) ist eine statistische Theorie zur Berechnung der unimolekularen Geschwindigkeitskonstante $k(E)$. Dieses Modell wurde in einer Vielzahl von Lehrbüchern von FORST^[93], ROBINSON und HOLBROOK^[94], GILBERT und SMITH^[95] oder BAER und HASE^[96] ausgezeichnet beschrieben, so dass hier nur eine kurze Zusammenfassung erfolgt. Die Geschwindigkeitskonstante $k(E)$ ist gegeben durch:

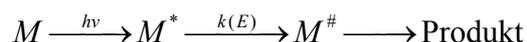
$$k(E) = n \frac{Q^{TS}}{Q} \frac{W^{TS}(E - E_A)}{h\rho(E)} \quad (2-33)$$

Dabei entspricht die Reaktionswegeentartung n der Anzahl der äquivalenten Wege, auf denen der aktivierte Komplex zerfallen kann und setzt sich zusammen aus dem Verhältnis der Symmetriezahlen des Reaktanden und des Übergangszustands. $W^{TS}(E - E_A)$ steht für die Summe der aktiven Zustände im ÜZ im Energiebereich von 0 bis $E - E_A$, ρ_E entspricht der aktiven Zustandsdichte des Eduktes bei der Gesamtenergie E und h steht für das Plancksche Wirkungsquantum. Die Rotationszustandssummen Q und Q^{TS} werden in den folgenden Rechnungen vernachlässigt, da die Rotationskonstanten im Reaktanden und im ÜZ sehr ähnlich sind und somit häufig eine Fehlerkompensation auftritt. Die Rate jedes einzelnen Kanals beträgt $\frac{1}{h\rho(E)}$. Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt also in der RRKM-Theorie nur von der Energie des Reaktanden und nicht vom Reaktionsmechanismus ab.

Das RRKM-Modell basiert auf zwei wichtigen Grundannahmen:

1) **Ergodizitätshypothese**: es wird davon ausgegangen, dass die im Molekül befindliche Energie zu jedem Zeitpunkt im Verlauf der Dissoziation statistisch über die internen Freiheitsgrade verteilt bleibt. Diese statistische Verteilung kommt durch schnelle Energieumverteilungsprozesse zustande, die deutlich schneller als die eigentliche Reaktion ablaufen müssen. Den Hauptbeitrag zu diesen Umverteilungsprozessen leistet die intramolekulare Schwingungsumverteilung (IVR *intramolecular vibrational redistribution*). Somit gilt: $k_{IVR} \gg k(E)$.

2) **Hypothese des Übergangszustandes**: Diese Hypothese geht von einer kritischen Konfiguration M^\ddagger (auch Übergangszustand ÜZ oder aktivierter Komplex) aus, der die internen Zustände des angeregten Moleküls M^* von denen der Produkte trennt.



Der aktivierte Komplex hat keine chemisch relevante Lebensdauer, sondern zerfällt innerhalb der Dauer einer Schwingungsperiode ($t_{\text{vib}} \approx 10^{-13}$ s), so dass $k(E)$ die geschwindigkeitsbestimmende Rate ist. Des Weiteren berücksichtigt RRKM weder eine Rückreaktion noch die Drehimpulserhaltung, womit $k(E)$ immer als Obergrenze der realen Zerfallskonstante betrachtet werden muss. Ursache ist die Transformation von Deformationsschwingungen des Reaktanden in Rotationsbewegungen des Produkts^[97].

Zur Berechnung der mikrokanonischen Geschwindigkeitskonstanten wurden im Rahmen dieser Arbeit zwei unterschiedliche Programme verwendet. Die Zustandssummen und –dichten werden entweder durch Abzählen ermittelt (*Beyer-Swinehardt direct count algorithm*)^[98] oder unter Verwendung des Whitten-Rabinovitch-Algorithmus^[99]. Die Resultate beider Programme sind für die in den folgenden Experimenten verwendeten hohen Überschussenergien nahezu identisch. Die Beiträge der Anharmonizität spielen bei den hohen Überschussenergien keine Rolle, da es zu einer Fehlerkompensation zwischen Reaktand und ÜZ kommt.

Die unimolekulare Reaktionsgeschwindigkeit hängt auch von der Geometrie des Übergangszustandes ab. Man unterscheidet zwischen wenig (*loose*) und stark geordneten (*tight*) Übergangszuständen. Bei Dissoziationsreaktionen treten lockere ÜZ auf, die durch eine Vielzahl niedrigliegender Schwingungs- und Rotationszustände gekennzeichnet sind. Die

Geschwindigkeitskonstante $k(E)$ steigt schon wenig oberhalb E_A stark an. Stark geordnete ÜZ, wie sie z.B. mit Umlagerungsreaktionen verbunden sind, verhalten sich umgekehrt.

Insgesamt gesehen beschreibt die Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus (RRKM) Theorie unimolekulare Reaktionen trotz des relativ einfachen Ansatzes gut^[94]. Alternative Methoden wie z.B. das SACM (*statistic adiabatic channel model*)^[97] und die *phase space*-Theorie^[100] sind für die hier untersuchten großen Moleküle (*tert*-Butylradikal bzw. Adenin) nicht mehr praktikabel.

Für nichtstatistische unimolekulare Reaktionen über eine Barriere gibt es nur einige wenige Theorien^[101]. SACM wird allgemein für Dissoziationsenergien nahe der Barrierenhöhe verwendet. Für Überschussenergien sehr viel höher als die Barrierenhöhe werden einfachere Modelle benutzt. All diesen Modellen ist gemeinsam, dass die zur Verfügung stehende Gesamtenergie in zwei Reservoirs aufgeteilt wird: die Überschussenergie oberhalb der Barriere, und die Barrierenhöhe. Diesen Ansatz verwendet auch das SAI (*statistic adiabatic impulse*)-Modell von NEUMARK^[101].

3 Experiment

In diesem Kapitel wird der experimentelle Aufbau, wie er für alle folgenden Experimente verwendet wurde, vorgestellt. Die experimentellen Details, die zur Lösung molekulspezifischer Fragestellungen notwendig waren, sind im Experimententeil der jeweiligen Moleküle (Kap. 4.2.3, 5.2, 6.2) aufgeführt.

Zunächst wird ein Überblick über das gesamte Experiment gegeben und anschließend die primären Komponenten näher erläutert:

- Spektrometer mit Probenquellen und Detektoren
- Lichtquellen
- Steuerungseinheiten

Detaillierte Ausführungen zu den einzelnen Komponenten finden sich in Ref. ^[51, 58, 102].

3.1 Gesamtaufbau im Überblick

Einen ersten schematischen Überblick über den Aufbau des Experiments gibt Abb. 3.1. Über ein gepulstes Einspritzventil wurde die zu untersuchende Substanz adiabatisch unter Ausbildung eines Molekularstrahls in die Vorkammer expandiert. Ein Skimmer ließ nur den zentralen, besonders kalten, Teil des Molekularstrahls in die Hauptkammer zum Ionisationsort. Dort erfolgte die Ionisation der Moleküle/Komplexe durch zwei senkrecht zum Molekularstrahl und antiparallel eingestrahlt Laser. Je nach Polarität der Ablenkplatten wurden anschließend Ionen bzw. Elektronen abgezogen und flugzeitaufgelöst detektiert.

Die detektierten Signale wurden über ein Oszilloskop zu einem PC übertragen und dort gespeichert.

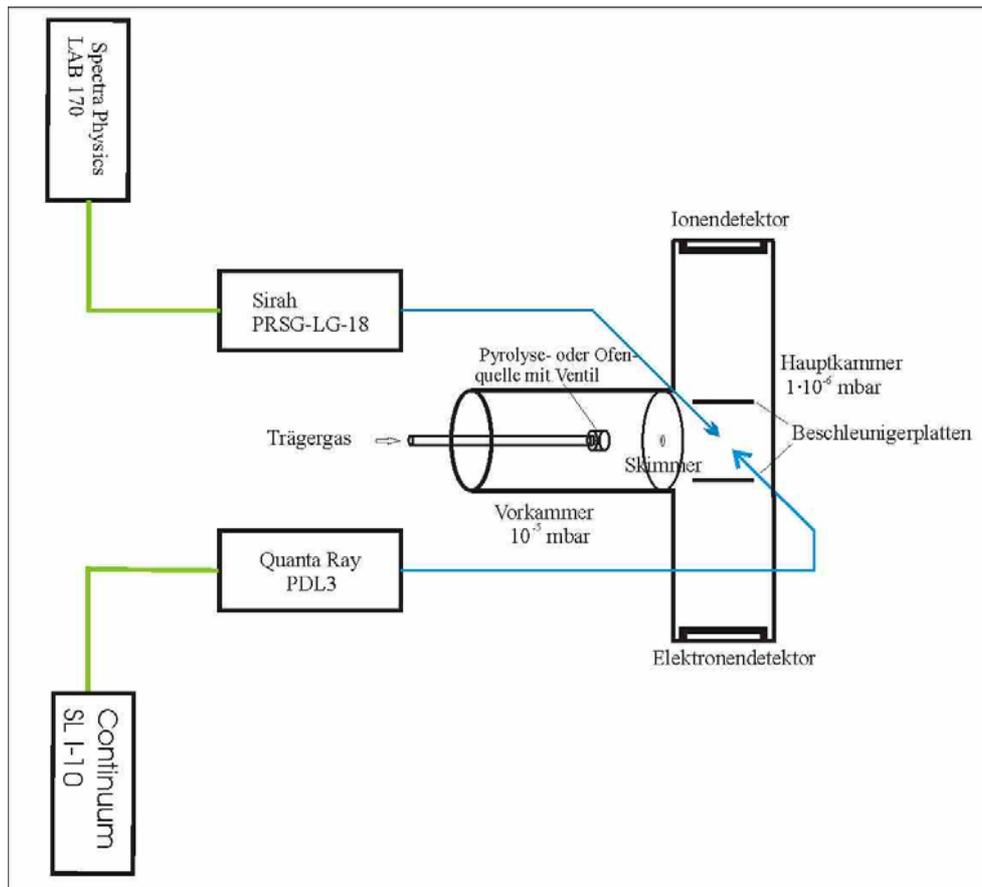


Abb. 3.1: Schematischer Überblick des experimentellen Aufbaus.

3.2 Spektrometer

Das Massenspektrometer bestand seinerseits aus der Vakuumapparatur, den Probenquellen und den Detektionseinheiten.

3.2.1 Vakuumapparatur

Das differentiell gepumpte Vakuumsystem bestand aus einer Vorkammer und aus der Hauptkammer, in der sich die Ionisationsregion und das Flugzeitmassenspektrometer befanden. In der Vorkammer begann der von den verschiedenen Molekülquellen (siehe Kap. 3.1.3) eingestrahlte Molekularstrahl. Die Vorkammer war mit der Hauptkammer über einen Skimmer (Durchmesser 1 mm) verbunden, der nur den gut kollimierten Kernbereich des Molekularstrahls in die Hauptkammer ließ. Dadurch war es möglich, den Druckanstieg in der Hauptkammer gering zu halten. Während der Experimente herrschte in der Vorkammer ein

Druck von $1-10 \times 10^{-5}$ mbar, in der Hauptkammer ein Druck von 3×10^{-6} mbar. Zur Evakuierung der Vakuumkammer wurde ein Pumpensystem aus drei kompletten Pumpständen der Firma *Pfeiffer* verwendet. Dies bestand aus drei Turbomolekularpumpen, die direkt an die Kammern angeschlossen waren und ihrerseits von entsprechenden Drehschieberpumpen gepumpt wurden. Die Vorkammer wurde von einer Turbomolekularpumpe (*TMH 520 C*, 300 l/s) evakuiert, der eine Vorpumpe (*DUO 008B*, 5 m³/h) vorgeschaltet war. Die Hauptkammer wurde sowohl in der Nähe der Ionisationsregion (*TMU 260*, 210 l/s), sowie am Detektor des TOF-Massenspektrometers (*TMU 260U*, 210 l/s) von zwei Turbomolekularpumpen evakuiert. Beide Turbomolekularpumpen waren an eine einzige Vorpumpe (*DUO 005*, 5 m³/h) angeschlossen.

3.2.2 Probenquellen

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Moleküle mussten, um sie in der Gasphase untersuchen zu können, entweder ausgehend von einem Feststoff erhitzt werden oder durch Spaltung eines gasförmigen Vorläufers generiert werden. Dies geschah entweder in einer Ofen- oder in einer Pyrolysequelle, die im Folgenden genauer beschrieben werden.

Ofenquelle

Für die Überführung von Feststoffen (Naphthol, Adenin) in die Gasphase wurde eine speziell konzipierte Ofenquelle verwendet. Diese bestand aus einem modifizierten *General Valve Series 9*-Pulsventil, das mit einem von 25 bis 250°C beheizbaren Probenbehälter gekoppelt war (siehe Abb. 3.2). Das Erhitzen des Probenbehälters erfolgte über einen Heizleiter (*NcAc10/1 m/2/CV10*) der Firma *Thermocoax*. Die Temperatursteuerung wurde über einen Pt100-Temperaturfühler der Firma *Heraeus* und einen *Selbstoptimierenden Temperatur/Prozess-Regler CN77000* der Firma *Omega* gewährleistet.

Bei der Verwendung der Ofenquelle über 180°C ist besondere Sorgfalt geboten, da es aufgrund von thermischer Ausdehnung zu mechanischer Blockierung des Ventilstößels kommen kann. Eine detaillierte Gebrauchbeschreibung der Ofenquelle bei hohen Temperaturen findet sich bei SCHNEIDER^[102].

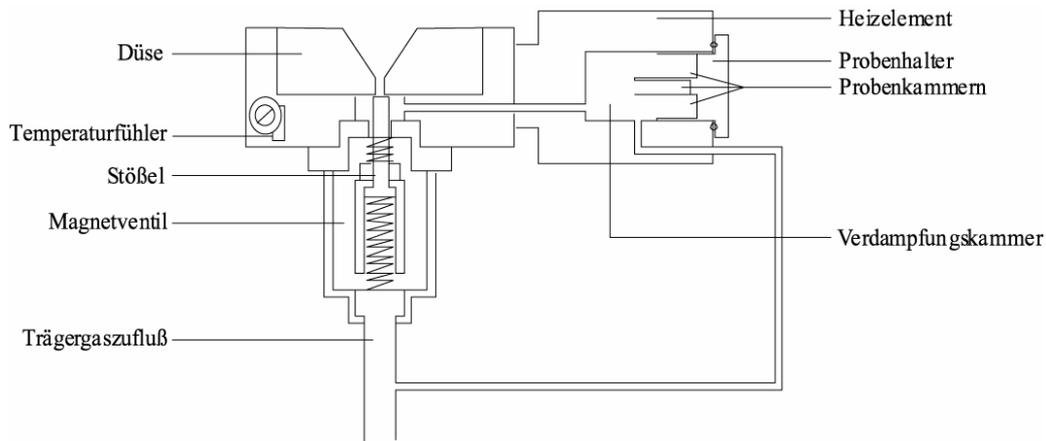


Abb. 3.2: Schematische Darstellung der Ofenquelle

Pyrolysequelle

Zur Erzeugung von freien Radikalen für spektroskopische Experimente existieren vielfältige Methoden wie Photolyse^[103], elektrische Entladung^[104], chemische Reaktionen^[105] oder Pyrolyse. Für alle Methoden stellen sich bezüglich der Radikalerzeugung dieselben Anforderungen: saubere und spezifische Erzeugung der gewünschten Radikalspezies, vollständige Umwandlung der Vorläufermoleküle, hohe Teilchendichten, Vermeidung von uni- und bimolekularen Reaktionen (Isomerisierung, Rekombination, Disproportionierung) und Möglichkeit zur Überschallexpansion zwecks effizienter Kühlung der Radikale. In unserer Arbeitsgruppe wurde die pyrolytische Methode bevorzugt.

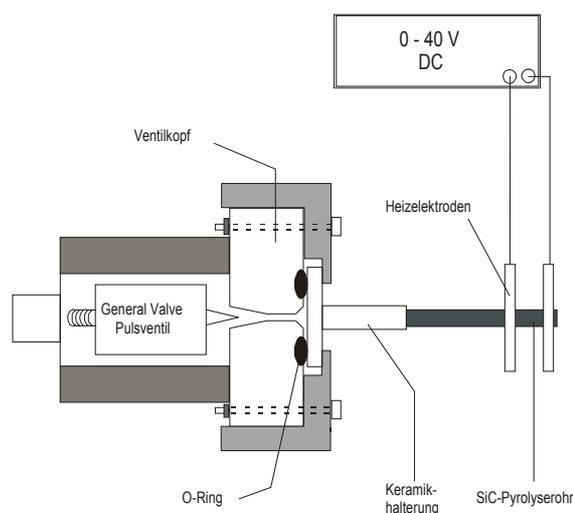


Abb. 3.3: Schematische Darstellung der Pyrolysequelle.

Die Basis der Pyrolysequelle bildete ein von CHEN *et al.* entwickeltes Hochdruck-Pyrolyserohr^[106, 107], in dem die Spaltung der Vorläufermoleküle in die gewünschten Radikale stattfand. Kernstück der Pyrolysequelle war ein bis auf 2000 °C beheizbares Siliciumcarbidröhrchen (*Carborundum Corp.*) von 20 mm Länge (Innendurchmesser 1 mm). Die Kontaktzeit mit der beheizten Zone wurde von CHEN *et al.* auf $\approx 100 \mu\text{s}$ geschätzt^[106]. Abbildung 3.3 zeigt eine schematische Darstellung der Pyrolysequelle, die mit Hilfe einer Al_2O_3 -Ummantelung auf ein gepulstes Ventil (*General Valve, Series 9*) montiert war.

Der mit zunehmender Temperatur abnehmende Widerstand (von 200 Ω bei RT auf 10 Ω bei 1800 °C) des Halbleiters Siliciumcarbid gewährleistete einen minimalen Temperaturgradienten entlang des Röhrchens. Somit war es möglich durch Verwendung hoher Temperaturen die Verweilzeit der Moleküle im Pyrolyserohr und damit den Anteil bimolekularer Verlustreaktionen zu minimieren. Die Pulsdauer des Ventils betrug etwa 0,5 ms. Am Ende des SiC-Röhrchens sorgten zwei mit Gleichstrom (bis 30 W) betriebene Heizelektroden für die Erhitzung in einem Bereich von etwa 10 mm (Details zum Aufbau der Pyrolysequelle finden sich in Ref.^[51]).

Mit dieser Pyrolysequelle wurden Teilchendichten von bis zu 10^{14} Molekülen / cm^3 unmittelbar am Düsenausgang erzielt. Das entsprach einer Teilchendichte von etwa 10^{10} Molekülen / cm^3 in der 10 cm entfernten Ionisationsregion. Bei ausreichend kurzem Röhrchen und ausreichend hohem Stagnationsdruck (1 bis 3 bar) blieb der Gasfluss bis zum Ende des Röhrchens unter der Schallgeschwindigkeit, von wo aus die Überschallexpansion stattfand. Diese Expansion kühlte die produzierten Radikale auf Vibrationstemperaturen von 80-100 K und Rotationstemperaturen von ca. 50 K signifikant ab^[108].

3.2.3 Ionenoptik und Detektoren

Der Aufbau des Spektrometers erlaubte es je nach Polarität der verwendeten Felder, sowohl Ionen als auch Elektronen zu detektieren

Ionennachweis

Der Nachweis der Ionen erfolgte in einem Flugzeit-Massenspektrometer, das in seinem Aufbau dem *Wiley-McLaren-Design* ^[109] entsprach (siehe Abb. 3.4). Durch das *Wiley-*

McLaren-Prinzip der doppelten Raumfokussierung wurden die Ionen, nachdem sie die Quellregion verlassen hatten, durch ein zweites Feld der Beschleunigerplatte U_1 nochmals beschleunigt. Dadurch lag der Brennpunkt am Detektor, der weit von der Quellregion entfernt war, und eine ausreichende Zeit- und Massendiskriminierung war gewährleistet. Der Wert der Spannung U_1 betrug dabei 80 % des Wertes von U_0 . Somit herrschten in den beiden Beschleunigungsgebieten elektrische Felder von 300 V/cm bzw. 1000 V/cm.

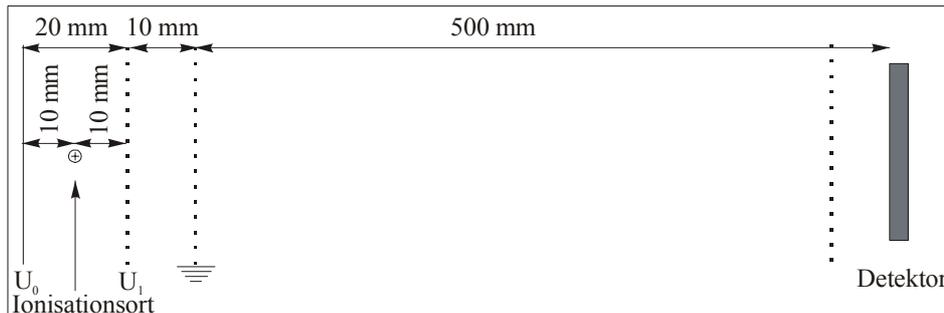


Abb. 3.4: Schematische Darstellung des Flugzeitmassenspektrometers.

Die Detektion der Ionen erfolgte mittels einer einstufigen *microsphere plate* (MSP, *El Mul technology*). Die Ionensignale wurden in der MSP über Sekundärelektronen-Vervielfachung an kleinen (45-66 μm Durchmesser), mit einer Halbleiterschicht überzogenen Quarzperlen verstärkt. Die MSP wurde mit einer Potentialdifferenz zwischen Ober- und Unterseite von 3400 V betrieben. Um die Flugröhre (0,5 m Länge) potentialfrei zu halten, wurden die Potential der Abzugsspannung und die Spannung an der MSP von der Flugröhre durch geerdete Kupfernetze abgeschirmt. Ein digitales Speicheroszilloskop (*LeCroy LT 342*, 500 MHz) registrierte die Spannungsänderung an der MSP und übermittelte die Daten an einen PC.

Elektronennachweis

Bei den ZEKE-Experimenten wurden die Elektronen ebenfalls von einer MSP detektiert. Der Elektronendetektor war in entgegengesetzter Richtung zur Flugzeitröhre angebracht. Der Abstand des Elektronendetektors zur Wechselwirkungsregion betrug etwa 80 mm. Der Aufbau und die Beschaltung des Elektronendetektors sind in Abb. 3.5 zu sehen. Aufgrund der kurzen Driftregion wurde auf eine magnetische Abschirmung verzichtet. Das Elektronensignal wurde über einen Abschlusswiderstand R und einen Auskoppelkondensator

C von der Anode abgezweigt und über das digitale Speicheroszilloskop (*LeCroy LT 342*, 500 MHz) auf den PC übertragen.

Zur Ionisation der ZEKE-Elektronen wurde ein negativer Spannungsschalter (Pulser) verwendet. Der Spannungspuls (-100 V/cm) ionisierte die Elektronen und beschleunigte sie zudem in Richtung des Elektronendetektors.

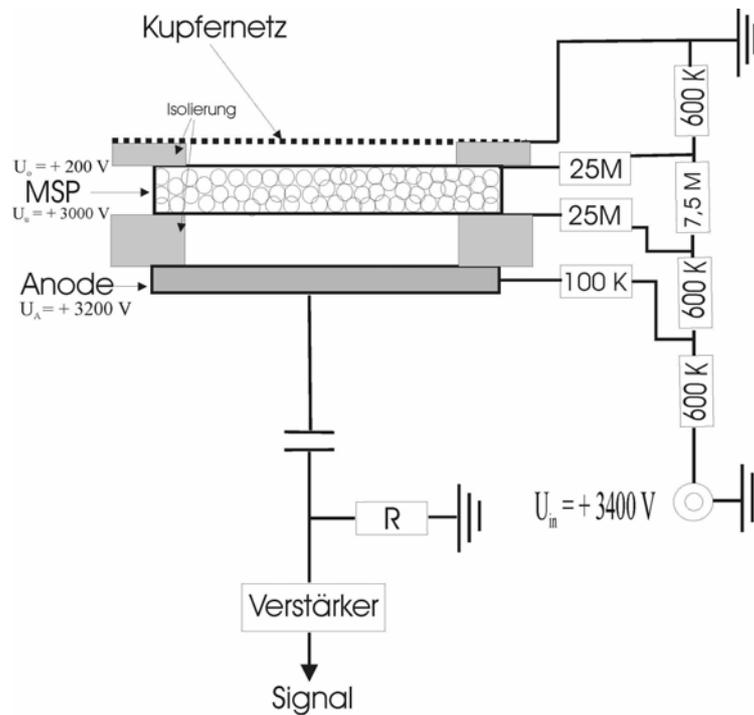


Abb. 3.5: Aufbau und Beschaltung des Elektronendetektors

3.3 Lichtquellen

Als Lichtquellen standen zwei Lasersysteme zur Verfügung, die u.a. zur Erzeugung von Vakuum-UV und zum Raman-Shiften verwendet wurden. Die Laserpulse beider Lasersysteme überlappten sich, aus entgegengesetzter Richtung kommend, in der Ionisationsregion. Die Signale wurden nicht auf die Laserenergie korrigiert.

3.3.1 Lasersysteme

Als Lichtquellen für die Experimente dienten zwei ns-Lasersysteme: System 1 bestand aus einem Nd-YAG-Laser (*Spectra Physics, Lab 170*), der einen Farbstofflaser (*Sirah, PRSC-LG-*

18) mit 532 nm bzw. 355 nm mit einer Pulsfrequenz von 10 Hz pumpt. Der mithilfe eines KDP-Kristalls frequenzverdoppelte Output des Farbstofflasers wurde in den [1+1] REMPI-Experimenten verwendet.

Lasersystem 2 bestand aus einem Nd-YAG-Laser (*Contium, Surelite I-10*) mit einer Pulsfrequenz von 10 Hz. Dieser Nd-YAG-Laser wurde je nach Experiment als Pumplaser für einen zweiten Farbstofflaser (*Quanta Ray, PDL-2*), als Anregungslaser unter Ausnutzung der dritten (355 nm) bzw. vierten (266 nm) Harmonischen oder als Lichtquelle zum Betreiben eines Raman-Shifters verwendet. Da der Output-Puls des Nd-YAG-Lasers bei 532 nm mit vier ns zu kurz war, um damit den Farbstofflaser effizient zu pumpen, wurde der Pumpuls auf neun ns gestreckt. Trotz der Pulsverlängerung arbeitete der Farbstofflaser nicht immer stabil. Die Instabilität wurde zusätzlich noch durch hohe Labortemperaturen aufgrund hoher Außentemperaturen verstärkt. Dies wirkte sich vor allem auf die SHB-Experimente negativ aus. Die Steuerung der Frequenzverdopplung geschah unter Verwendung eines Autotracking Systems (*Quanta-Ray, WEX-1*).

Die Wellenlängen der beiden Farbstofflaser wurden mittels einer mit Neon gefüllten Hohlkathodenlampe kalibriert. Die Ansteuerung der Schrittmotoren für die Gitter der beiden Farbstofflaser erfolgte rechnergestützt über GPIB-Schnittstellen.

3.3.2 VUV-Erzeugung und Raman-Shifting

Erzeugung von kohärenter Vakuum-UV-Strahlung

Die für die Wasserstoffdetektion benötigte VUV-Strahlung (Lyman- α , 121,6 nm) wurde mittels Frequenzverdreifung von 365 nm Strahlung in einer Kryptonzele (siehe Abb. 3.6) erzeugt. Für die Theorie der optischen Frequenzmischung sei auf einschlägige Fachliteratur verwiesen^[110, 111]. An dieser Stelle soll nur der experimentelle Aufbau näher erläutert werden. Zur Erzeugung der Fundamentalen (365 nm) zur Frequenzverdreifung wurde Lasersystem 1 verwendet. Der mit Pyridin 2 arbeitende Farbstofflaser lieferte nach Frequenzverdopplung in einem KDP-Kristall 12 mJ/Puls durchstimmbare 365 nm Strahlung. Die Fundamentale wurde mit einer 150 mm Linse in die Kryptonzele fokussiert und erzeugte dort VUV-Strahlung. Der Druck in der Kryptonzele betrug 50 mbar. Da die Auflösung der

Fundamentalen $0,1 \text{ cm}^{-1}$ betrug^{XI}, lässt sich die Bandbreite des VUV-Pulses mit etwa $0,2 \text{ cm}^{-1}$ angeben. Zur Abtrennung der Fundamentalen von der frequenzverdreifachten Strahlung wurde die Methode des *differential focussing* angewendet. Dabei macht man sich die Abhängigkeit der Brennweite einer Linse von der Wellenlänge zu Nutze. Durch eine MgF_2 -Linse (Brennweite 100 mm) am Ausgang der Kryptonzelle wurde das VUV-Licht exakt in die Ionisationsregion fokussiert, während der Brennpunkt der Fundamentalen weit außerhalb der Ionisationsregion lag. Somit konnte die Ionisation von Wasserstoffatomen durch Multiphotonenabsorption mit 365 nm-Photonen vermieden werden.

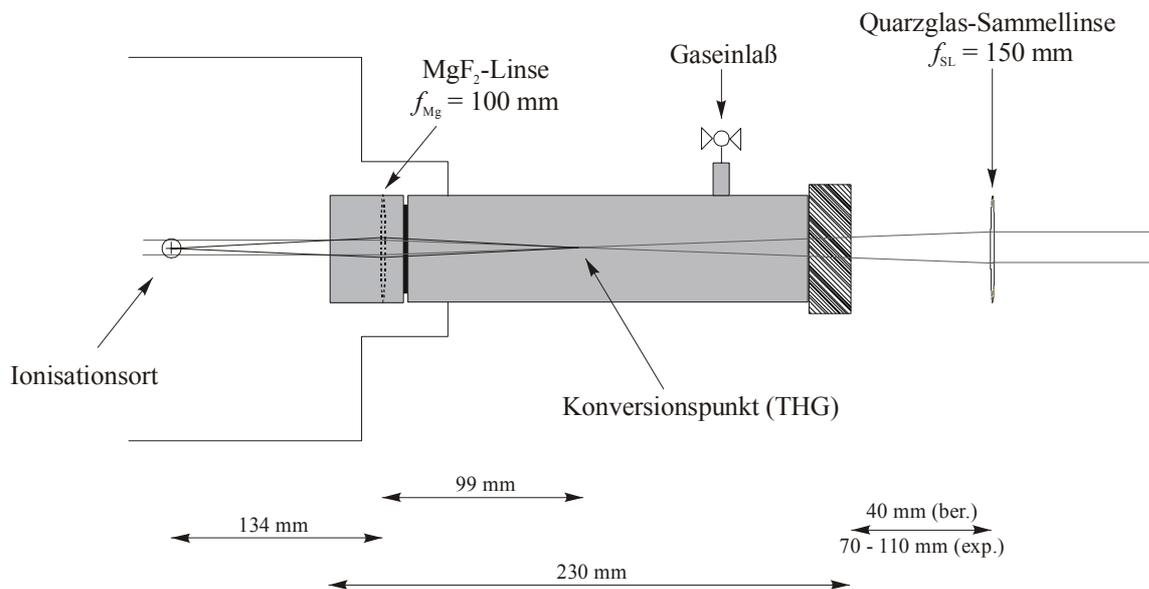


Abb. 3.6: Aufbau der Kryptonzelle.

Erzeugung von 239,5 nm mithilfe eines Raman-Shifters

Zur Erzeugung von UV-Licht im Bereich um 239,5 nm wurde ein mit Wasserstoff gefüllter Raman-Shifter verwendet^[112-114]. Der Raman-Shifter bestand aus einer 60 cm langen Edelstahlröhre mit 10 mm dicken UV-durchlässigen Fenstern an der Eingangs- und Ausgangsseite. Die 4. Harmonische (266 nm) des Lasersystems 2 wurde unter Verwendung einer plankonvexen Linse (Brennweite 1000 mm) in die mit Wasserstoffgas gefüllte Zelle fokussiert.

^{XI} In dieser Arbeit erfolgt aus Gründen der Praktikabilität und des weitverbreiteten Usus die Energieangabe in cm^{-1} . Da der Autor sich der verbundenen Problematik bewusst ist, befindet sich in Anschluss an den Anhang eine Tabelle, die die Umrechnung in andere Energieeinheiten erleichtert.

In einem Raman-Shifter nutzt man die stimulierte Emission von Licht aufgrund von Ramanübergängen an Wasserstoffmolekülen. Neben der Rayleighstreuung erhält man auf diese Weise Stokes- und anti-Stokes-Strahlung, die um den Betrag des $v=1 \leftarrow v=0$ -Schwingungsübergangs des Wasserstoffs (4155.20 cm^{-1}) rot- bzw. blauverschoben war. Für unsere Experimente wurde die erste anti-Stoke-Komponente bei $239,5 \text{ nm}$ verwendet, die mittels eines Pelin-Broca-Prismas von der restlichen Strahlung abgetrennt wurde. Wasserstoff bietet sich aufgrund der großen Verschiebung und der geringen Dispersion an. Die Menge an Stoke- bzw. anti-Stoke-Streuung und die Effizienz des Streuprozesses ist stark von der Ramanausbeute des Mediums abhängig und lässt sich qualitativ mittels des Koeffizienten g analysieren. Für g gilt^[112]:

$$g = \frac{\omega}{2\varepsilon_0^2 c^2 \hbar n n_0} \cdot \frac{|\alpha|^2 I_0 N}{\Gamma} \quad (3-1)$$

Mit α als Polarisierbarkeit, N als molekularer Dichte der Raman-aktiven Teilchen, Γ als Abschwächungs-Faktor der direkt in Beziehung zur Linienbreite steht, n_j als Brechungsindex bei ω_j und I_0 als Pumpintensität. Aus dieser Gleichung lassen sich wichtige Schlüsse für die experimentelle Umsetzung ziehen:

- I) $g_{-1} \sim I_0$, d.h. je höher die eingestrahlte Laserenergie, umso mehr Streulicht erhält man. Da in unseren Experimenten die 4. Harmonische eines Nd-YAG-Lasers verwendet wurde (266 nm) stand ausreichend Laserintensität zur Verfügung.
- II) $g_{-1} \sim \omega_{-1}$, d.h., die Konversion ist umso besser, je kleiner die Wellenlänge des eingestrahnten Lichtes ist.
- III) Für hohe Gasdichten gilt aufgrund der damit einhergehenden Linienverbreiterung $\Gamma \sim N$, und somit existiert ein Druck, bei dem optimale Konversion stattfindet. Für den von uns verwendete Raman-Shifter ergab sich eine optimale Konversion für die erste Anti-Stokes-Komponente bei einem Druck von $1,8 \text{ bar}$.
- IV) $g_{-1} \sim N$. Da nur Raman-Übergänge im para-Wasserstoff erlaubt sind (für den ortho-Wasserstoff gilt das Drehimpulsverbot) führt eine Abkühlung des Wasserstoffs und die damit verbundene Erhöhung des Anteils an para-Wasserstoff (und damit an N) zu einer verbesserten Konversion. Die erzielte Konversion für die erste Anti-Stoke betrug ca. $3,5 \%$ und war somit ausreichend für die durchgeführten Experimente, so dass auf eine Kühlung verzichtet wurde.

3.4 Messwerterfassung und Zeitstruktur des Experiments

Messwerterfassung

Ein digitales Speicheroszilloskop (DSO) erfasste die von der MSP kommenden Messdaten und digitalisierte und summierte sie über mehrere hundert Schüsse auf (typischerweise 100 bis 500 Schuss). Die Spektren wurden anschließend über eine GPIB Schnittstelle zu einem PC transferiert. Die Steuerung der Lasersysteme, das Auslesen des Oszilloskops und die Datenspeicherung wurden zentral von einem LabVIEW-Programm^[115] übernommen.

Zeitstruktur des Experiments

Vor allen bei Zweifarbenexperimenten, bei denen Lasersystem 1 und Lasersystem 2 voneinander unabhängig zeitlich angesteuert werden mussten, gestaltete sich das gesamte Timing des Experimentes sehr komplex. Abb. 3.7 zeigt, wie die zeitliche Steuerung des Experiments von zwei Delay-Generatoren (*Stanford Research*, DG535) übernommen wurde. Delay-Generator 1 (DG 535 (1)) fungierte als Taktgeber (10 Hz) für das gesamte Experiment. Er gab den Trigger für Lasersystem 1, stellte sicher, dass das Ventil kurze Zeit bevor Lasersystem 1 Licht emittierte, geöffnet wurde und gab dem DSO das Signal zum Start der Messwerterfassung. Zudem triggerte DG 535 (1) einen zweiten Delay-Generator (DG535 (2)), der für die zeitliche Steuerung des Lasersystems 2 zuständig war. Dieser Versuchsaufbau erlaubte es, eine variable Zeitverzögerung (*pump-probe delay*) zwischen Lasersystem 1 und Lasersystem 2 einzustellen. Dabei lag Genauigkeit der Synchronisation der beiden Lasersysteme im Bereich von zwei ns.

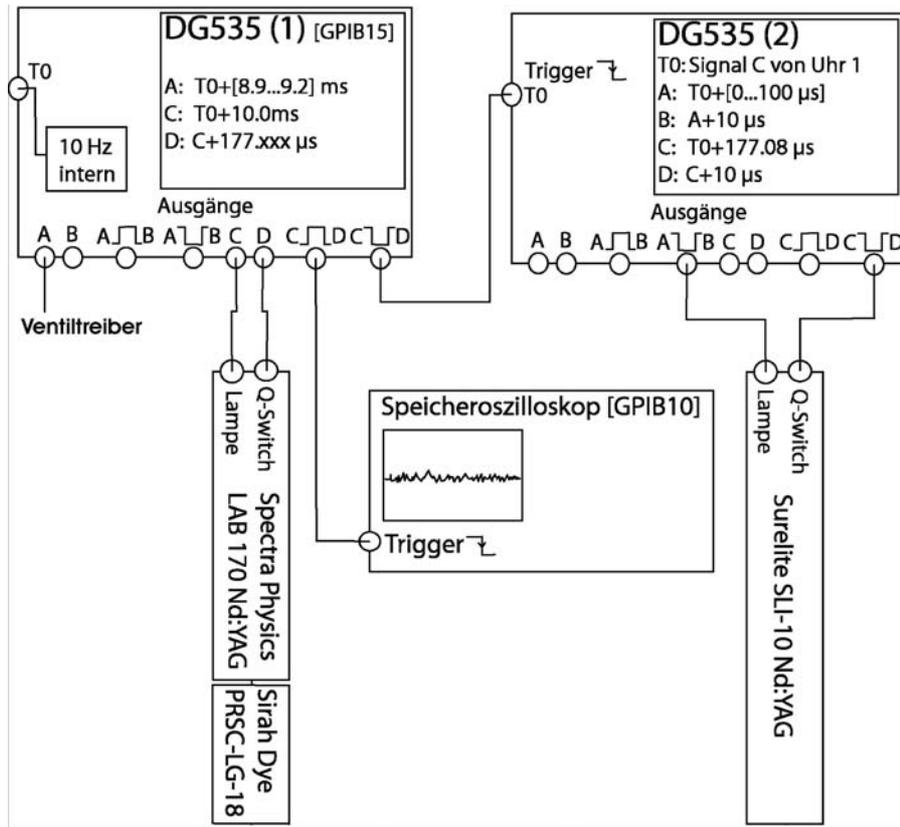


Abb. 3.7: Zeitliche Steuerung des Experimentes.

4 Photodissoziationsdynamik von Adenin

4.1 Einleitung

4.1.1 Strahlungslose Deaktivierung in Biomolekülen aus theoretischer Sicht

Seit 1999 durchgeführte theoretische Studien^[3-8, 116-118] zur Photophysik von planaren aromatischen Molekülen mit Heteroatomen durch SOBOLEWSKI und DOMCKE (S&D) mündeten in einem Modell (im Folgenden S&D-Modell), mit dessen Hilfe die strahlungslose Deaktivierung von Heteroaromaten (Phenol, Pyrrol) und damit auch von DNA-Basen verstanden werden kann. Im Zentrum des Modells steht der optisch inaktive $^1\pi\sigma^*$ -Zustand (in der Grundzustandsgeometrie im Gleichgewicht nominell ein 3s-Rydberg-Zustand). Durch eine konische Durchschneidung zwischen dem optisch angeregten $^1\pi\pi^*$ mit diesem $^1\pi\sigma^*$ kann der elektronisch angeregte $^1\pi\pi^*$ schnell deaktiviert werden. Eine zweite konische Durchschneidung des $^1\pi\sigma^*$ ermöglicht eine Rückkehr in den elektronischen Grundzustand S_0 (siehe hierzu Abb. 4.1). Interessanterweise ist dieser Weg der Deaktivierung mit einer Abspaltung eines Wasserstoffatoms assoziiert, da das antibindende σ^* -Orbital an der Bindung zwischen dem Wasserstoffatom und dem Heteroatom Y lokalisiert ist (z.B. an der O-H-Bindung des Phenols). Dies führt zu einer repulsiven Potentialkurve entlang der Y-H-Bindung. Die energetische Lage des $^1\pi\sigma^*$ relativ zum $^1\pi\pi^*$ und die damit verbundene Möglichkeit zur Prädissoziation nimmt dabei eine Schlüsselrolle ein. Liegt wie im Falle des Pyrrols der $^1\pi\sigma^*$ unterhalb des $^1\pi\pi^*$, so kommt es zu einer schnellen IC zum $^1\pi\sigma^*$ und die Photophysik wird durch die Dynamik des $^1\pi\sigma^*$ bestimmt, d.h. es kann zu IC zum Grundzustand kommen oder zu H-Abstraktion. Ist jedoch das Minimum des $\pi\pi^*$ unterhalb des Minimums des $^1\pi\sigma^*$ wie in Phenol bzw. Indol, so kreuzen sich die Potentialkurven bei mittleren Y-H-Bindungsabständen. In diesem Fall ist die Photophysik entscheidend von der energetischen Lage der $^1\pi\pi^*$ - $^1\pi\sigma^*$ -Kreuzung und von der Überschussenergie im $^1\pi\pi^*$ -Zustand abhängig. Experimentell ergeben sich für Anregungen unterhalb der $^1\pi\pi^*$ - $^1\pi\sigma^*$ -Kreuzung scharfe Spektren und eine hohe Fluoreszenzausbeute, während Anregung oberhalb durch diffuse Absorptionsspektren und völlige Fluoreszenzlöschung gekennzeichnet sind.

Bei der Komplexbildung von Phenol mit Wasser bzw. Ammoniak kommt es zu einer Absenkung der S_0 -Energie für große Y-H-Abstände, da die Produkte des GSPT, also die Ionenpaare $\text{PhO}^- \text{H}_3\text{O}^+$ bzw. $\text{PhO}^- \text{NH}_4^+$, stabilisiert werden. Zusätzlich wird die $\pi\sigma^*$ -Energie für große Y-H-Abstände angehoben, und die $^1\pi\sigma^*$ -Potentialkurve besitzt nun ein schwach ausgeprägtes Minimum. An diesem Minimum liegt eine Biradikalkonfiguration ($\text{PhO} \cdot \text{H}_3\text{O} \cdot$ bzw. $\text{PhO} \cdot \text{NH}_4$) vor. Als Folge dieser Potentialkurvenänderungen (Absenkung des S_0 und gleichzeitige Anhebung des $^1\pi\sigma^*$ für große Y-H-Abstände) ist in Clustern die konische Durchschneidung zwischen $^1\pi\sigma^*$ und S_0 nicht mehr vorhanden und es findet ein H-Transfer vom Phenol zum Solvensmolekül statt. Dieser H-Transfer muss dabei als konzertierter Elektron- und Protontransfer angesehen werden^[118].

Neben dem derzeit als Stand der Wissenschaft angesehenen und viel diskutierten S&D-Modell gibt es alternative Erklärungsmodelle für die strahlungslose Deaktivierung von Biomolekülen. Die ultrakurze S_1 -Lebensdauer der DNA-Basen in flüssiger Phase deutet darauf hin, dass die photochemische Reaktion im angeregten Zustand auf einer Zeitskala von Hunderten von Femtosekunden ohne nennenswerte Barriere ablaufen muss^[2]. Zu solch schnellen Reaktionen gehören der Transfer von Protonen- und Wasserstoffatomen. Da sowohl in protischen, als auch in aprotischen Lösungsmitteln eine ultraschnelle Deaktivierung gefunden wurde, kann der intermolekulare Protonentransfer ausgeschlossen werden^[119]. Ein intramolekularer Protonentransfer, der ebenso auf einer Femtosekunden-Zeitskala abläuft^[120], kann auch ausgeschlossen werden, da kein Isotopeneffekt für die S_1 -Lebensdauer festgestellt wurde^[119]. Auch die hohe Barriere für die Tautomerisierung, die sich aus DFT-Berechnungen ergibt, spricht gegen einen intramolekularen Transfer eines Wasserstoffatoms. Somit bleibt als Erklärung für die strahlungslose Deaktivierung nur die interne Konversion. CRESPO-HERNANDEZ *et al.* unterscheiden bei der Erklärung der internen Konversion zwischen einer schwachen und einer starken vibronischen Kopplung^[2]. Das Modell einer starken vibronischen Kopplung mittels konischer Durchschneidung wird, wie bereits oben dargestellt, von S&D vertreten. Eine häufig verwendete Erklärung für die ultraschnelle interne Konversion mittels einer schwachen vibronischen Kopplung ist das so genannte *proximity effect*-Modell^[121]. Dieses Modell bedient sich dreier miteinander gekoppelter elektronischer Zustände, um strahlungslose Übergänge aromatischer Heterozyklen zu erklären. Dabei wird die Deaktivierung des $^1\pi\pi^*$ in den S_0 mittels Kopplungen über einen $^1n\pi^*$ erklärt. Für die Kopplung zwischen $^1\pi\pi^*$ und $^1n\pi^*$ wird eine *out-of-plane* Biegeschwingung verantwortlich gemacht. Im Falle des 9H-Adenins fand BROO eine vermiedene Kreuzung zwischen dem niedrigsten $^1n\pi^*$ und dem $^1\pi\pi^*$ ^[122]. Die Zustandkopplung wird verursacht durch eine *out-of-*

plane Verformung des 6-Rings des Adenins. Die Barriere zwischen ${}^1\pi\pi^*$ und ${}^1n\pi^*$ ist mit 0,6 kJ/mol sehr gering. BROOS Model kann zwar die schnelle IC vom ${}^1\pi\pi^*$ in den ${}^1n\pi^*$ erklären, aber nicht, wie man von dort in den S_0 gelangt. Die Vorhersagen, die sich aus dem *proximity effect*-Modell ergeben, können für die DNA-Basen nicht bestätigt werden. Der größere ${}^1\pi\pi^*$ - ${}^1n\pi^*$ -Abstand in Adenin und Guanin korrespondiert nicht mit einer längeren Lebensdauer, sondern mit einer kürzeren. Ebenso wird die Rate der strahlungslosen Deaktivierung in Lösung nicht kleiner, sondern sogar größer.

4.1.2 Adenin im S&D-Modell

Das S&D-Modell lässt sich auch auf DNA-Basen anwenden (siehe Abb. 4.1), wengleich durch das Vorhandensein mehrerer Heteroatome mit ungepaarten Elektronen die Anzahl der elektronischen ${}^1n\pi^*$ - und ${}^1\pi\sigma^*$ -Zustände und damit die Komplexität zunimmt. Nach dem S&D-Modell besitzt 9H-Adenin zwei potenzielle Gruppen, die ein H-Atom verlieren können, die Azingruppe (NH) und die Aminogruppe (NH₂)^[7]. Man erwartet daher zwei niedrigliegende ${}^1\pi\sigma^*$ -Zustände und zusätzlich niedrigliegende ${}^1n\pi^*$ -Zustände aufgrund der ungepaarten Elektronen der Stickstoffatome. Der ${}^1\pi\sigma^*$ -Zustand von 9H-Adenin verhält sich photochemisch exakt so wie im Phenol bzw. Indol. Die ${}^1\pi\pi^*$ - ${}^1\pi\sigma^*$ - und ${}^1\pi\sigma^*$ - S_0 -Durchschneidungen werden in konische Durchschneidungen konvertiert, wenn die *out-of-plane* Bewegung des Wasserstoffs in 9-Stellung berücksichtigt wird. Der im Vergleich zum Phenol zusätzliche niedrigste ${}^1n\pi^*$ verhält sich im Bezug auf den H-Verlust wie der ${}^1\pi\pi^*$. Allerdings ist die Kreuzung der ${}^1\pi\sigma^*$ -Potentialkurve und der ${}^1n\pi^*$ -Potentialkurve eine vermiedene, da beide Zustände ${}^1A''$ -Symmetrie besitzen. Somit sollte die Wechselwirkung zwischen diesen beiden Zuständen schwach sein, jedoch direkter und damit schneller. Tatsächlich scheinen einige Experimente diese sehr kurze Lebensdauer des ${}^1n\pi^*$ -Zustands zu belegen^[11, 123].

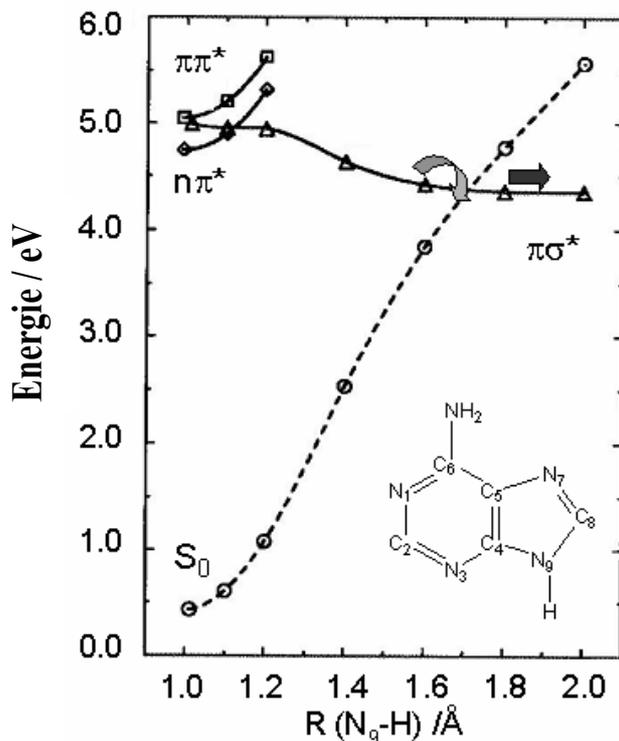


Abb. 4.1: Schematische Darstellung der relevanten elektronischen Zustände von Adenin im S&D-Modell. Verändert nach Ref.^[7].

Wie in Phenol und Indol dissoziiert der Grundzustand in ein angeregtes $^2\sigma$ -Radikal (Adeninylnradikal) und ein Wasserstoffatom, während der niedrigste $^1\pi\sigma^*$ in ein $^2\pi$ -Radikal im Grundzustand dissoziiert. Basierend auf ihren Berechnungen zum Adenin diskutieren S&D ein allgemein gültiges Bild der Photochemie isolierter DNA-Basen. Die durch die Heteroatome reduzierte Aromatizität der DNA-Basen hebt den $\pi\pi^*$ -Zustand energetisch empor und verringert dadurch die Energielücke zwischen $\pi\pi^*$ und der Schwelle zum $\pi\sigma^*$. In kondensierter Phase wird der sehr polare $^1\pi\sigma^*$ (sehr hohes Dipolmoment!) im Vergleich zu den weniger polaren $^1\pi\pi^*$ und $^1n\pi^*$ stärker energetisch abgesenkt. Dies korrespondiert mit einer vollständigen Fluoreszenzlöschung und wurde durch Messungen sehr kurzer Lebensdauern für DNA-Basen und DNA-Nukleoside in wässriger Lösung belegt^[119, 124, 125]. S&D halten es für möglich, dass dieser Weg der Deaktivierung von allen DNA-Basen beschritten werden könnten. Zumindest die Existenz von $\pi\sigma^*$ -Zuständen in der Nähe des niedrigsten $^1\pi\pi^*$ wurde mittels TDDFT für alle Basen gezeigt^[126].

4.1.3 Das S&D-Modell im Experiment

Angeregt durch das Modell von S&D wurden in jüngster Zeit eine Vielzahl von Experimenten durchgeführt, die das Modell zu bestätigen scheinen. Unter diesen Kontrollexperimenten lassen sich zwei Arten unterscheiden. Zum einen wurde der Wasserstoffatomtransfer (H-Transfer) in Ammoniak- und Wasserclustern aromatischer Systeme untersucht, zum anderen der Wasserstoffatomverlust (H-Verlust) solcher Moleküle. In den Clusterexperimenten wird vor allem die Fähigkeit der reinen Ammoniakcluster ausgenutzt, Wasserstoff einzufangen. Die durch H-Transfer gebildeten Cluster dienen anschließend als Indikator für den Y-H-Bindungsbruch.

Erste Hinweise auf diesen photoinduzierten H-Transfer fanden PINO *et al.* im Phenol-Ammoniak-Cluster^[127]. Durch *pump-probe*-Experimente wurde der H-Transfer für Phenolcluster mit bis zu 6 Ammoniakmolekülen nachgewiesen. Für größere Cluster kommen ESPT und GSPT als konkurrierende Reaktionskanäle hinzu^[128, 129]. Der Vergleich mit deuterierten Clustern deutet auf einen Tunnelprozess durch eine Barriere hin^[129]. Diese Barriere scheint mit zunehmender Solvataion erniedrigt zu werden, da auch die Lebensdauer des $\pi\pi^*$ mit zunehmender Solvatisierung fällt. Auch die mittels Pikosekunden-zeitaufgelöster *pump-probe*-Spektroskopie bestimmte sehr kurze Lebensdauer der S_1 -Zustände der Phenol-Ammoniak-Cluster unterstreicht die Richtigkeit des H-Transfer-Modells^[130]. Infrarot-Dip-spektroskopische Messungen von ISHIUCHI *et al.* deuten ebenso auf H-Transfer in Phenolclustern mit bis zu vier Ammoniakmolekülen hin wie der Nachweis der solvatisierten Ammoniumradikale als Reaktionsprodukte^[131-133]. Die starke Abhängigkeit der H-Transfer-Rate von der Überschussenergie im $\pi\pi^*$ konnte durch Anregung interner Phenolschwingungen gezeigt werden^[130].

Der dissoziative H-Transfer in Indol-Ammoniak-Clustern wurde erstmals von DEDONDER-LARDEUX *et al.* mittels Zwei-Farben-Experimenten nachgewiesen^[134]. LIPPERT *et al.* analysierten den H-Transfer in photoangeregten Indol-Ammoniak-Clustern mittels Femtosekunden-zeitaufgelöster *pump-probe*-^[135] und Photoelektronenspektroskopie^[135, 136]. Für die interne Konversion vom $^1\pi\pi^*$ - zum $^1\pi\sigma^*$ -Zustand wurde eine Zeitkonstante $\tau_1=140$ fs gefunden und für den darauf folgenden H-Transfer vom Indol zum Ammoniak eine Zeitkonstante $\tau_2=700$ fs. Die anschließende Umlagerung des Clusters dauerte mit 1 bis 15 ps bedeutend länger und war stark von der Anzahl der Ammoniakmoleküle abhängig. In anschließenden Experimenten mit deuteriertem Indol wurde gezeigt, dass es keinen Isotopeneffekt für die Zeitkonstanten τ_1 und τ_2 gibt. Daraus lässt sich schließen, dass bei

beiden Prozessen keine Energiebarriere überwunden werden musste. Dagegen wurde für die anschließenden Umlagerungsprozesse ein ausgeprägter Isotopeneffekt gefunden^[137]. Vergleichbare Untersuchungen am Indol-Wasser-Cluster wiederum durch LIPPERT *et al.* ergaben eine barrierelose ultraschnelle IC ($\tau_1=50$ fs)^[138]. Allerdings konnte kein H-Transfer beobachtet werden. Einen direkten experimentellen Beweis für die Existenz des $^1\pi\sigma^*$ -Zustands in Indolderivaten fand kürzlich die Arbeitsgruppe ZWIER mittels Fluoreszenz-Dip-Infrarotspektroskopie^[139]. Simulation der molekularen Dynamik des Indols in der Aminosäure Tryptophan von DEDONDER-LARDEUX *et al.* belegten, dass sich die Größe der Energielücke zwischen $\pi\pi^*$ und $\pi\sigma^*$ durch das elektrische Feld der Umgebung z.B. eines Proteins beeinflussen lässt^[140].

In einem eindrucksvollen Zweifarben-Experiment an einem 7-Hydroxychinolin-(NH₃)₃-Cluster zeigte die Arbeitsgruppe LEUTWYLER, dass der $^1\pi\sigma^*$ -Zustand in diesem Molekül zu einem H-Transfer entlang der Ammoniakette führt^[141]. Mit demselben Cluster konnte zudem nachgewiesen werden, dass die Effizienz der nicht-adiabatischen Kopplung zwischen $\pi\pi^*$ und $\pi\sigma^*$ stark davon abhängt, ob zusätzliche intra- oder intermolekulare Moden angeregt sind^[142]. DAVID *et al.* schlossen aus Pikosekunden-zeitaufgelösten Experimenten an Pyrrol-Ammoniak-Clustern, dass der H-Transfer über einen relativ langlebigen (10-30 ps) Zwischenzustand abläuft^[143].

Einen tieferen Einblick in die Energetik und die Dynamik des S&D-Modells erlauben Messungen des Photodissoziationsproduktes Wasserstoff. Das in dieser Hinsicht am besten untersuchte Molekül ist Pyrrol. Schon 1994, also lange vor den wegweisenden Arbeiten von S&D, zeigten BLANK *et al.*, dass sich Pyrrol mittels UV-Licht unter N-H-Bindungsbruch photolysieren lässt^[144]. Die aktuelle Arbeit aus der Arbeitsgruppe TEMPS untersuchte den H-Verlust des ersten angeregten Zustandes von Pyrrol mittels *photofragment-velocity-mapping* eingehend^[9]. Entsprechend der Vorhersagen des S&D-Modells wurde ein direkter Zerfallskanal für die N-H-Bindung im S₁ gefunden. Ein hoher Prozentsatz (72%) der Überschussenergie wurde in kinetische Energie der H-Atome umgesetzt. Weiterhin wurde eine anisotrope Winkelverteilung gefunden. Dies deutet darauf hin, dass der H-Verlust bedeutend schneller als die Molekülrotation stattfindet. Zu einem ähnlichen Ergebnis kam die Arbeitsgruppe ASHFOLD^[145]. Bestätigt wurde dies durch Femtosekunden-zeitaufgelöste Messungen von LIPPERT *et al.*, die für die direkte Dissoziation über den $^1\pi\sigma^*$ -Zustand eine Zeitkonstante von 0.1 ps fanden. Eine zweite Zeitkonstante von 1.1 ps könnte mit einem indirekten Dissoziationsmechanismus mit einer Schwingungsenergie-Umverteilung nach IC korrespondieren^[146].

Auch in protoniertem Tryptophan konnte in ESI-Experimenten ein photoinduzierter H-Verlust beobachtet werden^[147]. Nach Elektroneneinfang zeigte sich ein H-Verlust spezifisch aus der N-H-Bindung^[148].

Die Bedeutung des S&D-Modells wird in neuesten Arbeiten der Gruppe RIEDLE deutlich. Dort konnten die experimentellen Ergebnisse aus Femtosekunden-zeitaufgelösten Untersuchungen der Friesumlagerung mithilfe des Modells erklärt werden^[149]. Dieses Experiment zeigt, dass das S&D-Modell nicht nur die Wasserstoffabstraktion, sondern allgemein die Abstraktion eines Radikals von planaren Heteroaromaten erklären kann. ZGIERSKI und LIM zeigten, dass der $\pi\sigma^*$ bei intramolekularen *charge-transfer*-Prozessen in para-disubstituierten Diphenylacetylenen direkt beteiligt ist^[150].

4.1.4 Adenin

Unter den DNA-Basen ist Adenin (A) die am besten untersuchte, da A durch Heizen relativ einfach in die Gasphase überführt werden kann. Des Weiteren zeichnet sich A durch ein strukturiertes Absorptionsspektrum aus. REMPI-^[11-14] und LIF-Experimente^[11] zeigen zwischen dem Ursprung des optisch aktiven $^1\pi\pi^*$ -Zustandes ($^1\pi\pi^*$) bei 36105 cm^{-1} und 36700 cm^{-1} eine scharfe Bandenstruktur. Jenseits 36700 cm^{-1} ist das Spektrum unstrukturiert. Dies erklären KIM *et al.* mit einer ausgeprägten Schwingungskopplung zwischen dem $^1\pi\pi^*$ und dem $^1n\pi^*$ in diesem Bereich, da Banden des $^1n\pi^*$ gering rotverschoben vom Ursprung des $^1\pi\pi^*$ gefunden werden^[11]. Mit zunehmender Überschussenergie nimmt die Anzahl der Schwingungsniveaus, die in Resonanz mit denen des anderen elektronischen Zustandes stehen, dramatisch zu.

A kann in acht unterschiedlichen Tautomeren vorliegen. Vier Amino-Tautomere unterscheiden sich in der Stellung des H-Atoms (vgl. Abb. 4.2) an einem der vier Ringstickstoffatome. Vier weitere sind die jeweiligen Imino-Formen (vgl. Abb. 4.3). Multikonfigurations-SCF-Rechnungen zeigen, dass im S_0 -Zustand die energetische Reihenfolge der Adenintautomere $9H < 7H < 3H < 1H$ ist und umgekehrt für den niedrigsten $\pi\pi^*$ -Zustand $3H < 1H < 9H < 7H$ ^[151]. Die Barriere für die $9 \rightarrow 3$ Tautomerisierung beträgt 45 kcal/mol im S_1 . Die Imino-Tautomere sind nach DFT-Berechnungen energetisch ungünstiger als die Amino-Formen^[13]. Schon früh zeigten Mikrowellenspektren, dass von den möglichen Tautomeren überwiegend das 9H-Adenin im Molekularstrahl vorliegt^[152]. PLÜTZER *et al.* bestätigten dies durch IR-UV-Doppelresonanzspektroskopie^[13, 14].

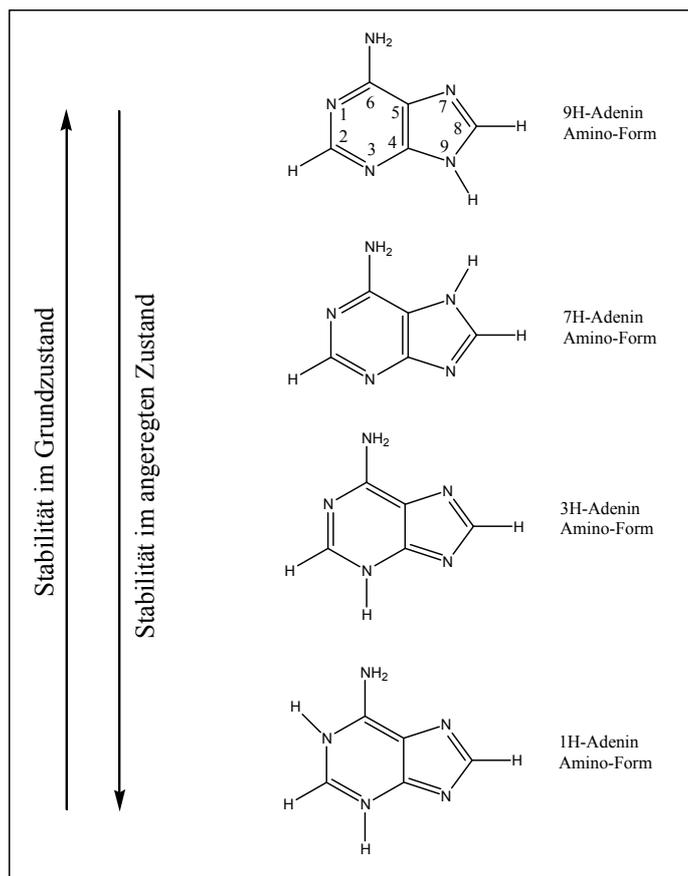


Abb. 4.2: Strukturformeln der vier Amino-Tautomere des Adenins. Stabilitäten nach Ref.^[151].

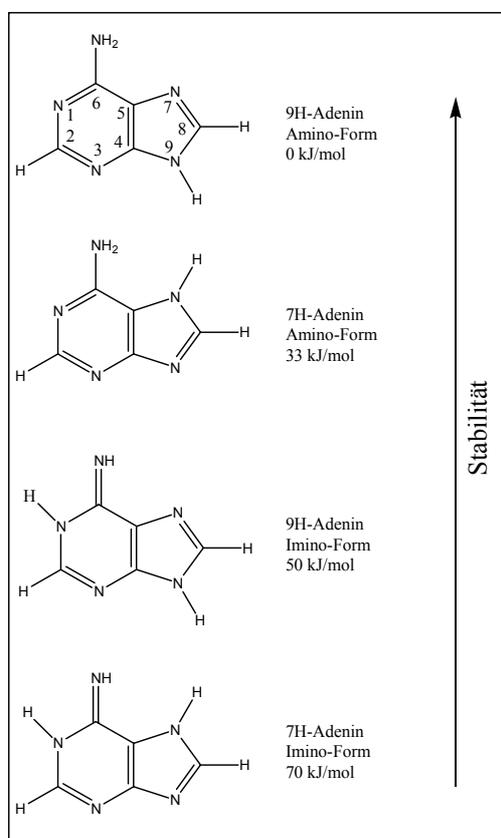


Abb. 4.3: Strukturformeln der Amino- und Imino-Tautomere des 9H- und des 7H-Adenins. Stabilitäten nach Ref.^[13].

Eine Vielzahl von Arbeitsgruppen beschäftigen sich mit der Dynamik von Adenin und seinen Derivaten im elektronisch angeregten Zustand. KIM *et al.* zeigten mittels Femtosekundenzeitaufgelöster Messungen, dass angeregte Adenin-Wasser-Cluster innerhalb von 200 fs fragmentieren^[153, 154]. Dieselbe Arbeitsgruppe ermittelte eine Lebensdauer für A, 7-Methyladenin und 9-Methyladenin (9MA) und für 9d-Adenin nach Anregung mit 276nm von 1 ps^[155, 156]. Die Lebenszeit des $\pi\pi^*$ wurde in unserer Arbeitsgruppe mittels Pikosekundenzeitaufgelöster [1+1']-MPI-Spektroskopie zu 9 ps bestimmt^[12]. Die Gruppe um STOLOW schlägt basierend auf Femtosekunden-zeitaufgelösten Photoelektronenspektren folgenden Mechanismus für die Relaxationsdynamik von Adenin vor: Anregung in der Nähe der Ursprungsbande des $\pi\pi^*$ -Zustands führt zu einer Lebensdauer von einigen Pikosekunden. Bei stärkerer Schwingungsanregung (250 und 267 nm) kommt es zu einer schnellen IC ($\tau < 50$ ns) in den $n\pi^*$ -Zustand mit einer Lebensdauer von 750 fs. Zusätzlich tritt in diesem Anregungsbereich ein weiterer Relaxationskanal in Erscheinung, der über den $^1\pi\sigma^*$ -Zustand abläuft^[157, 158]. HÜNIG *et al.* konnten durch ein Ein-Farben-Experiment den H-Verlust von Adenin nachweisen und zeigten, dass im Adenin-Dimer nach Photoanregung ein H-Transfer stattfindet, während für das Adenin-Thymin-Basenpaar kein H-Transfer gefunden wurde^[10]. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen sollen die Untersuchungen von HÜNIG *et al.* vertiefen. Ziel der durchgeführten Zweifarben-Untersuchungen der Dissoziationsdynamik des Adenins (siehe Abbildung 4.4) ist es, experimentelle Hinweise auf die Richtigkeit des S&D-Modells zu erhalten. Die Zweifarbenexperimente ermöglichen eine Bestimmung der Reaktionsrate (Kap. 4.3.2) und eine Vielzahl von Kontrollexperimenten (Kap. 4.3.4), welche mit einem Einfarbenexperiment nicht realisiert werden können.

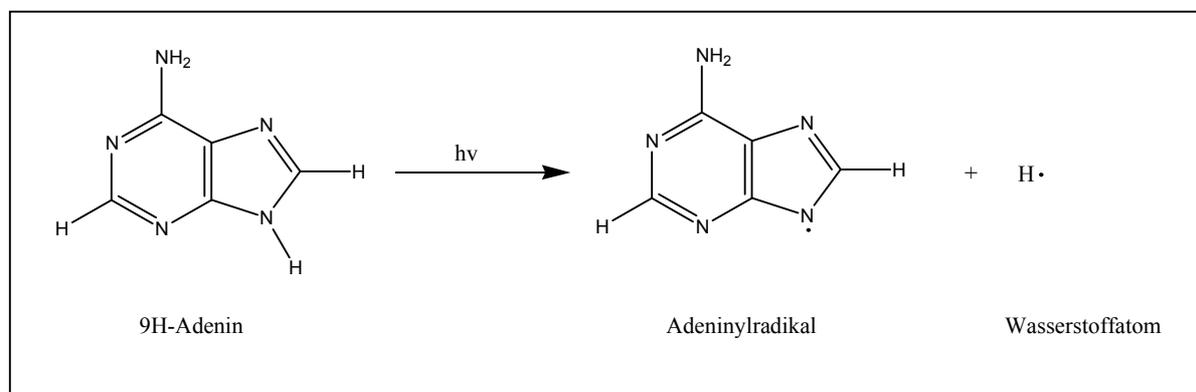


Abb. 4.4: Photodissoziation des 9H-Adenins an der Azingruppe.

4.2 Experiment, Kalibration und Kontrollexperimente

Vor Beginn der photofragment-spektroskopischen Untersuchungen wurden zunächst die Versuchsbedingungen optimiert.

4.2.1 Eichung des Detektionslasers und Optimierung der Frequenzverdreifung mit CH_2Cl_2

Zur Kalibrierung des Farbstofflasers wurde das Dopplerprofil von Wasserstoffatomen aufgenommen, die bei der Photodissoziation von Dichlormethan CH_2Cl_2 freiwerden. Der Vorteil von CH_2Cl_2 liegt darin, dass die Photodissoziation durch die Lyman- α -Wellenlänge (121,6 nm) selbst initiiert wird und somit ein einfaches Einfarbenexperiment möglich ist^[159]. Diese Reaktion (siehe Abb. 4.5, nach Ref.^[159]) eignete sich somit ausgezeichnet zur Auffindung der Wasserstoffresonanz und damit zur Kalibrierung des Farbstofflasersystems.

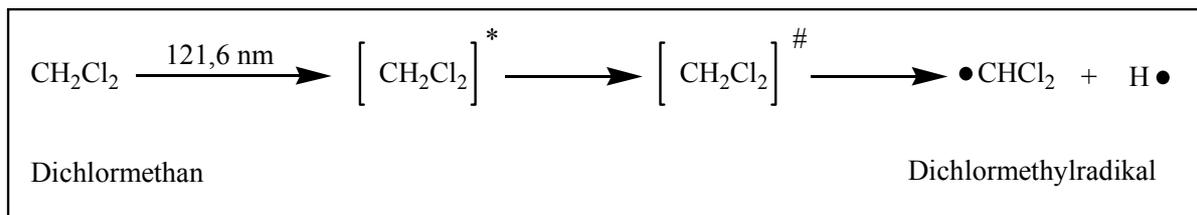


Abb. 4.5: Photodissoziation von Dichlormethan durch 121,6 nm nach Ref.^[159]

Abb. 4.6 zeigt das Dopplerprofil des durch Photodissoziation von Dichlormethan gebildeten Wasserstoffs. Die Bandenmitte liegt bei $82280,24 \text{ cm}^{-1}$ (121,5 nm). Mithilfe dieses H-Signals wurde der experimentelle Aufbau optimiert. Die Effizienz der VUV-Erzeugung der Lyman- α durch Frequenzverdreifung von Licht der Wellenlänge 365 nm ist stark vom Kryptonruck in der Kryptonzelle abhängig. Um eine

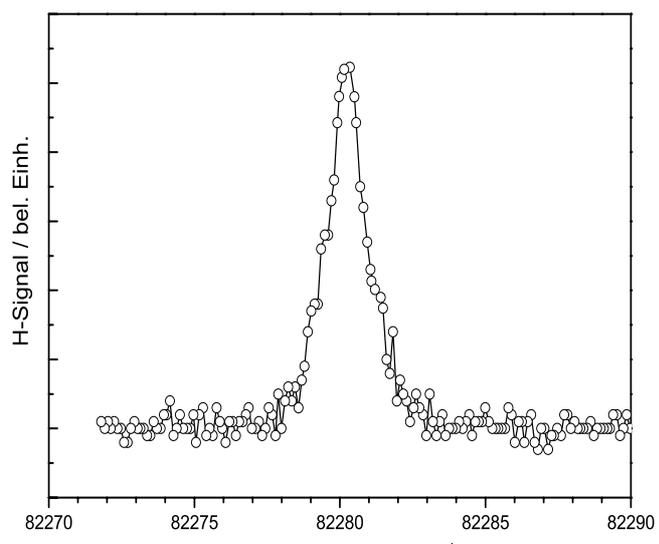


Abb. 4.6: H-Atom-Dopplerprofil von Dichlormethan nach Anregung mit 121,6 nm

größtmögliche Effizienz der Frequenzverdreifung zu gewährleisten, wurde die Abhängigkeit der Intensität des Wasserstoffsignals vom Kryptondruck untersucht (siehe Abbildung 4.7). Das stärkste Signal erreicht man bei $p(\text{Kr}) = 40$ torr (= 53 mbar). In der Literatur findet man deutlich höhere Werte (130 mbar)^[85, 160]. Die Kurvenform belegt eindeutig, dass die Wasserstoffatome nicht über NMPI (4-Photonenionisation), sondern über R2PI detektiert wurden. So ist ohne Krypton ($p(\text{Kr}) = 0$ torr) kein H-Signal zu erkennen und auch bei hohen Drücken nimmt das H-Signal wieder ab. NMPI sollte dagegen nicht durch den Kryptondruck beeinflusst werden. Es ist somit sichergestellt, dass tatsächlich eine Frequenzverdreifung stattfindet und die gemessene Dopplerverbreiterung auf Lyman- α Absorption zurückgeführt werden kann.

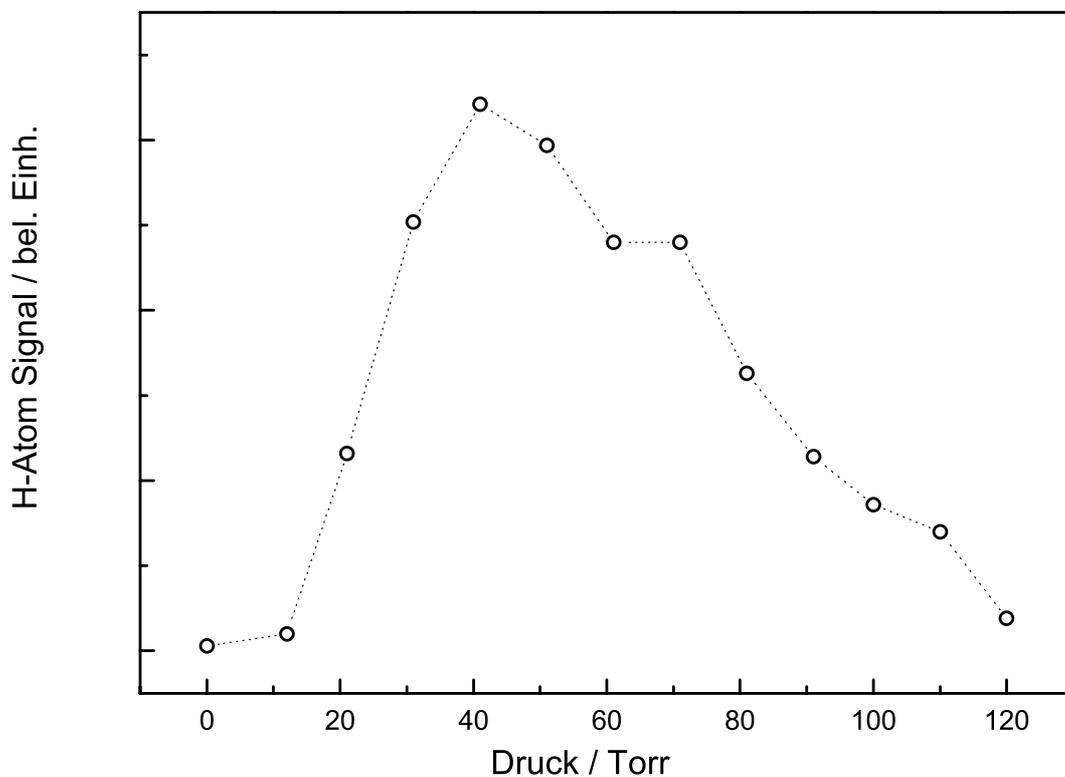


Abb. 4.7: Abhängigkeit des Wasserstoffsignals vom Kryptondruck. Der Farbstofflaser stand resonant zur Lyman- α .

4.2.2 Kontrollexperiment: Photodissoziation von Cycloheptatrien

Die photoinduzierte Isomerisierung von Cycloheptatrien (CHT) zu Toluol und die anschließende Photodissoziation des Toluols ist in doppelter Hinsicht ein hervorragendes Kontrollexperiment der Versuchsbedingungen (vgl. Abb. 4.8). Zum einen handelt es sich, anders als bei Dichlormethan, um ein *pump-probe*-Experiment. Somit muss ein korrekter geometrischer Überlapp zwischen *pump*- und *probe*-Puls sichergestellt sein, und der Zeitnullpunkt kann bestimmt werden. Außerdem können die ermittelten Raten mit einer Vielzahl von Literaturdaten^[161-164] verglichen und damit experimentelle Artefakte z.B. durch falsche Fokussierungsbedingungen, Mehrphotonenprozesse durch zu hohe Leistung des *pump*-Lasers oder ungenügender Überlapp von *pump*- und *probe*-Puls ausgeschlossen werden. Zusätzlich ist die Teilchendichte des geschlossenschaligen CHTs im Vergleich zu Teilchendichten der Radikale wesentlich größer, und die damit verbundenen hohen Signalintensitäten des Wasserstoffs eignen sich hervorragend zur Optimierung der experimentellen Bedingungen.

Für die Isomerisierung des CHTs zu Toluol fanden ASTHOLZ *et al.* bei 248 nm eine mikrokanonische Geschwindigkeitskonstante $k(E)_i$ von $1,8 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ [161]. Für die mikrokanonische Geschwindigkeitskonstante $k(E)_d$ der Dissoziation liegen eine Vielzahl von Vergleichsdaten vor (Ref.^[164]: $k(E)_d = 2 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ (193 nm), Ref.^[163]: $k(E)_d = 3 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ (193 nm), Ref.^[162]: $k(E)_d = 2,6 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ (248 nm), Ref.^[165]: $k(E)_d = 5,5 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ (250 nm)). Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Gesamtreaktion ist also die Dissoziation des Toluols.

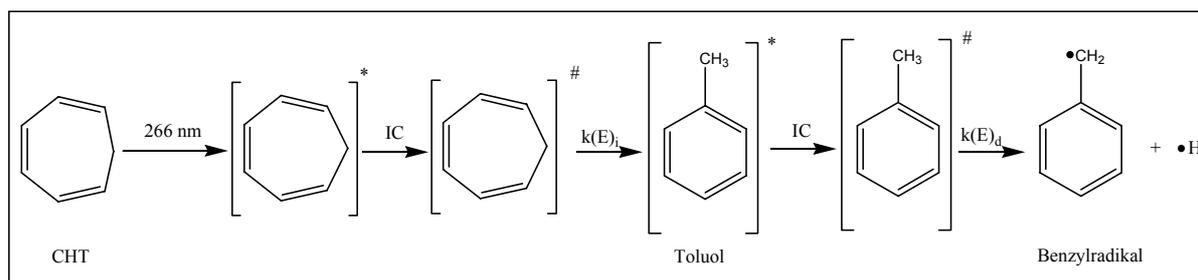


Abb. 4.8: Photodissoziation von CHT nach Ref.^[163]. Die Isomerisierung von CHT zum Toluol erfolgt mit der Geschwindigkeitskonstanten $k(E)_i$, die Dissoziation des Toluols mit der Konstanten $k(E)_d$. Ausgehend vom elektronisch angeregten Zustand (*) erfolgt interne Konversion (IC) zum schwingungsangeregten Grundzustand (#) von CHT bzw. Toluol.

Abbildung 4.9 zeigt die Abhängigkeit des Wasserstoffsignals von der Zeitverzögerung zwischen Photolyse- und Detektionslaser, wie sie unter unseren experimentellen Bedingungen

gefunden wurde. Die Zeitabhängigkeit des Wasserstoffsignals $S_H(t)$ wird durch folgende Doppelsexponentialfunktion beschrieben^[163]:

$$S_H(t) = N \left[e^{-k_2 t} - e^{-k_H t} \right] \quad (4-1)$$

Hierin ist k_H die unimolekulare Geschwindigkeitskonstante für den Wasserstoffverlust, k_2 die Geschwindigkeitskonstante zur Beschreibung der Abnahme des Wasserstoffsignals und N eine Normierungskonstante. Die Abnahme des Wasserstoffsignals kommt durch die Bewegung der H-Atome in Gebiete außerhalb der Detektionsregion zustande. Sie ist abhängig von den Strahlquerschnitten und dem Überlapp der beiden Laser sowie von der Geschwindigkeit der H-Atome, hat aber keine Bedeutung im Bezug auf die Reaktionsdynamik des untersuchten Moleküls.

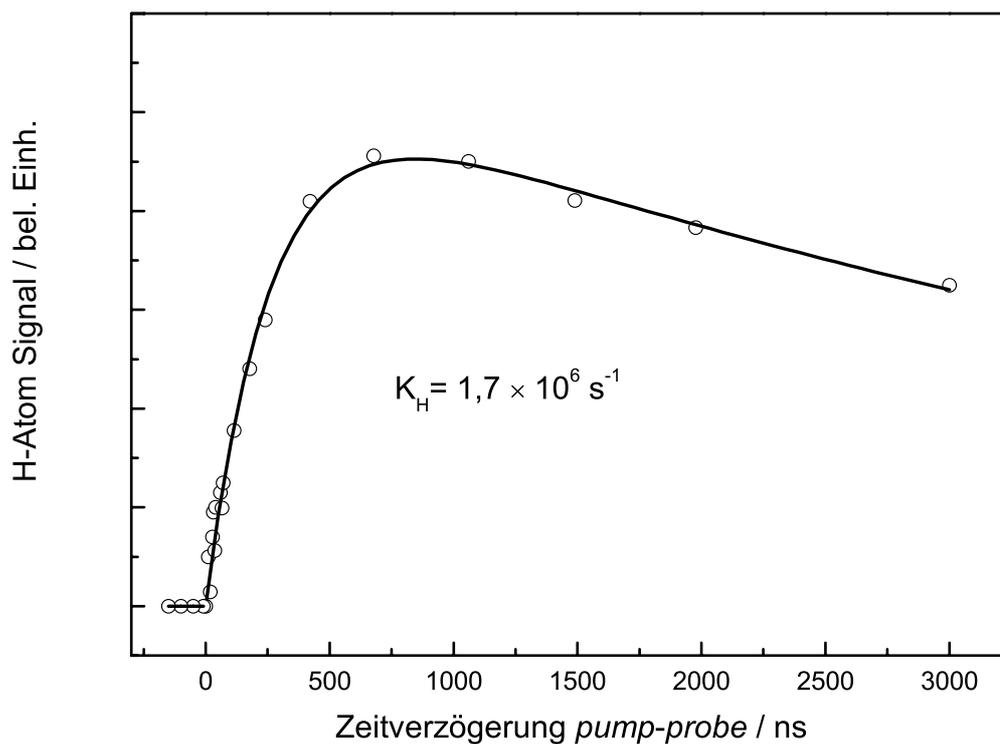


Abb. 4.9: Abhängigkeit des Wasserstoffsignals von der Zeitverzögerung zwischen *pump*- und *probe*-Puls. Die Kurve wurde mit einer doppelten Exponentialfunktion gefittet (Gleichung 4-1).

Aus den Daten ergibt sich mittels Gleichung 4-1 über einen *least square*-Fit eine Geschwindigkeitskonstante von $1,7 \times 10^6$ für Anregung mit Licht der Wellenlänge 266 nm.

Diese Rate steht in Einklang mit den Literaturdaten. Deshalb ist davon auszugehen, dass keine systematischen Fehler im Aufbau und in der Durchführung des Experimentes vorliegen.

4.2.3 Experiment

Für die Experimente wurden Adenin (Aldrich) und 9-Methyladenin (Acros) ohne zusätzliche Reinigung verwendet. Die Überführung in die Gasphase erfolgte in der Ofenquelle (vgl. Kap. 3.2.2) bei 190°C (9-Methyladenin) bzw. 220°C (Adenin). Als Trägergas diente Argon mit einem Hintergrunddruck von 2 bar. Unter den gewählten Bedingungen wurden keine Cluster beobachtet.

Das VUV-Licht zur H-Detektion war ebenso wie das Anregungslicht bei 266 nm (4. Harmonische aus Nd-YAG) bzw. 239,5 nm (erste Anti-Stokes aus Raman-Shifter) horizontal polarisiert. Die Anregungsenergie betrug weniger als 0,5 mJ bei einem Strahldurchmesser von etwa 6-7 mm.

4.3 Ergebnisse

4.3.1 Massenspektren

Für die experimentellen Bedingungen typische Massenspektren von Adenin und 9-Methyladenin (9-MA) sind in Abbildung 4.10 und 4.11 dargestellt. Im Massenspektrum von Adenin zeigt sich bei Anregung mit 121,6 nm deutlich der Massenpeak des Adenins bei $m/z = 135$. Sehr schwach erscheint das Massensignal des Wasserstoffs ($m/z=1$), das durch VUV-Photodissoziation oder dissoziativer Photoionisation des Adenins entsteht. Unter den gewählten experimentellen Bedingungen wurden keine Adenindimere beobachtet. Mit zusätzlichem Licht des Photolyselasers (239,5 nm) erhöht sich die Intensität des Wasserstoffatom-Signals um den Faktor 15 (Abb. 4.9, unten). Der Detektionslaser wurde in diesem Fall mit einer Verzögerung von 10 ns gegenüber dem Anregungslaser eingestrahlt. Bei Anregung mit 266 nm verhalten sich die Massenspektren ähnlich, die Signale fallen jedoch insgesamt schwächer aus.

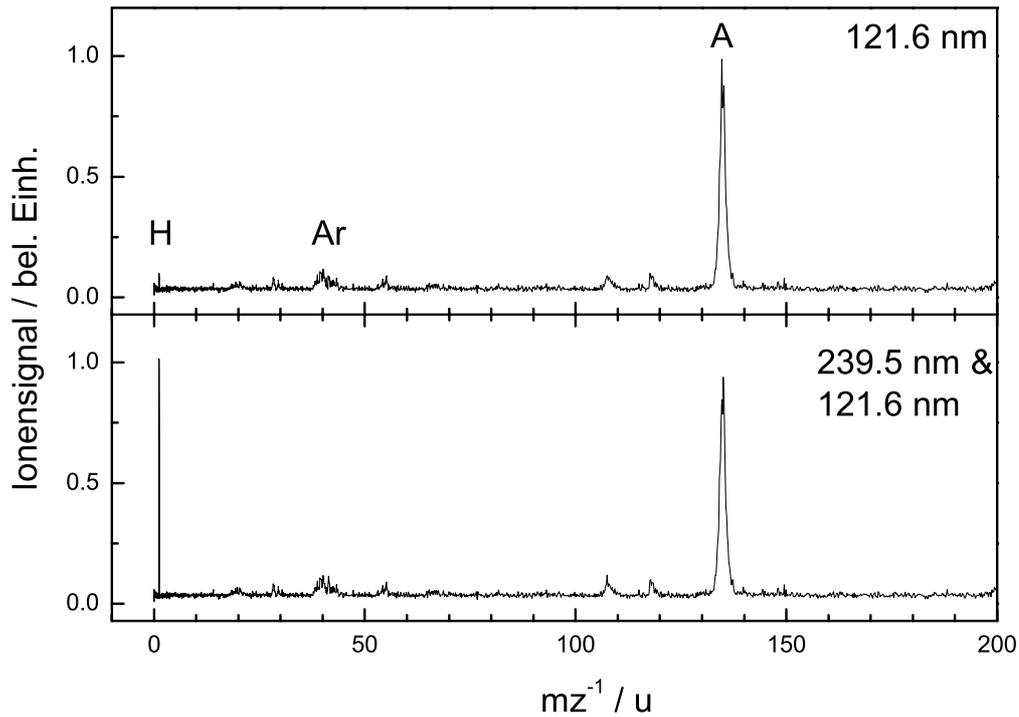


Abb. 4.10: Typisches Massenspektrum des Adenins. Oben: Das Massenspektrum ohne Photolyselaser zeigt nur einen geringen Wasserstoffatomhintergrund. Unten: Das Massenspektrum mit Photolyselaser (239,5 nm) zeigt den immensen Signalanstieg des Wasserstoffsignals. Erläuterungen siehe Text.

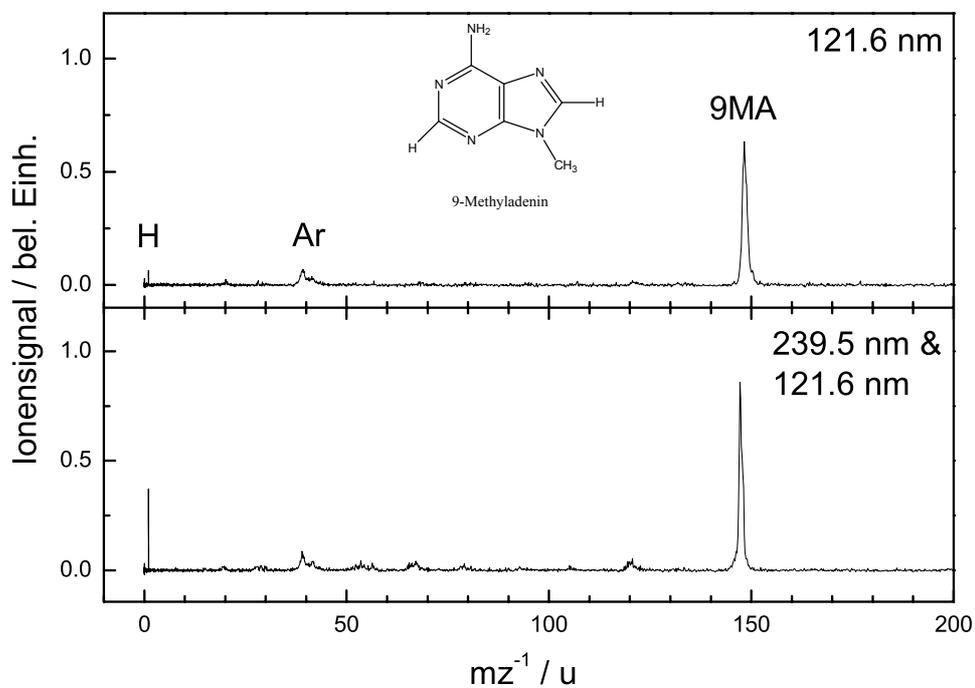


Abb. 4.11: Typisches Massenspektrum des 9-Methyladenins. Oben: Das Massenspektrum ohne Photolyselaser zeigt nur einen geringen Wasserstoffatomhintergrund. Unten: Das Massenspektrum mit Photolyselaser (239,5 nm) zeigt den Signalanstieg des Wasserstoffsignals. Erläuterungen siehe Text.

Die gezeigten Massenspektren belegen somit eindeutig, dass Adenin nach Anregung mit Licht der Wellenlänge 239,5 nm und 266 nm unter Wasserstoffverlust photodissoziiert. Die Massenspektren geben allerdings noch keine Antwort auf die Frage, welches bzw. welche der fünf prinzipiell möglichen Wasserstoffatome abdissoziieren. Die stickstoffgebundenen Wasserstoffatome der Azin- (N_9-H) und der Aminogruppe (NH_2) sollten sich diesbezüglich aufgrund ihrer Acidität am reaktivsten verhalten. Um Informationen über die Ortsselektivität des Dissoziationsprozesses zu erlangen, wurde die Photodissoziation des 9-Methyladenins untersucht. Im 9-MA ist der N_9 -Wasserstoff durch eine Methylgruppe substituiert (vgl. Strukturformel in Abb. 4.10). Die Massenspektren des 9-Methyladenins $m/z = 149$ ähneln denen des Adenins in allen relevanten Charakteristiken/Punkten (Abbildung 4.10; Anregung mit 239,5 nm). Somit zeigt auch 9-MA Photodissoziation unter Wasserstoffverlust. Vergleicht man jedoch die Signalintensitäten mit denen des Adenins, so fällt auf, dass trotz gleicher Intensität der Molekülsignale, die Signalintensität des gebildeten Wasserstoffs beim 9-MA signifikant geringer ausfällt als für Adenin. Unter Annahme gleicher Absorptions- und Ionisationsquerschnitte für beide Moleküle beträgt die Menge des gebildeten Wasserstoffs für das 9-MA nur etwa 25 % von der des Adenins. Dieser Wert steht in guter Übereinstimmung mit Ergebnissen von HÜNIG *et al.* die einen Wert zwischen 20 und 25 % angeben^[10]. HÜNIG *et al.* ermittelten diesen Wert über Integration der H-Atomdopplerprofile von A und 9-MA multipliziert mit dem Verhältnis der elektronischen Ursprungsbanden von A und 9-MA. Sie gingen dabei wie wir von gleichen Oszillatorstärken für A bzw. 9-MA aus.

Zusammenfassend deuten diese Ergebnisse aus den Massenspektren darauf hin, dass bei der Photodissoziation des Adenins vornehmlich die N_9-H -Bindung gespalten wird. Dieses Ergebnis bestätigt die von S&D getroffenen Vorhersagen bezüglich des repulsiven Verhaltens der N_9-H -Koordinate.

4.3.2 Dissoziationsraten

Die Dissoziationsraten des Adenins bzw. 9-Methyladenins wurden ermittelt, indem das H-Atomsignal als Funktion der Verzögerung zwischen Anregungs- und Detektionslaser aufgezeichnet wurde. Abbildung 4.12 zeigt das Ergebnis einer solchen Ratenmessung bei einer Anregung mit 266 nm (oben) bzw. 239,5 nm (unten). Das H-Atomsignal zeigt einen sehr schnellen Anstieg innerhalb von 8 bis 10 ns, ein kurzes Plateau und ein langsames Abklingen bei längeren Verzögerungszeiten. Der langsame Rückgang des Wasserstoffsignals kommt durch die Bewegung der Wasserstoffatome aus der Detektionsregion zustande. Die

Kurve wurde unter Verwendung der Formel (4-1) gefittet. Für die Photodissoziation bei 266 nm und 239,5 nm ergab sich eine Ratenkonstante von $4 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$. Da diese Rate zu schnell für die zeitliche Auflösung des Experimentes ist, muss dieser Wert als Untergrenze für die tatsächliche Dissoziationsrate angesehen werden (siehe Kapitel 4.3.4). Zur Ermittlung der tatsächlichen Rate wären in diesem Fall Femtosekunden-zeitaufgelöste Messungen, wie sie kürzlich für das Pyrrol durchgeführt wurden, von größerem Nutzen^[146].

Um weitere Hinweise über den Mechanismus der Adenindissoziation zu erhalten, wurden RRKM-Rechnungen durchgeführt. Die verwendeten Schwingungsfrequenzen des Adenins und des Adeninylnradikals stammten aus DFT-Berechnungen (B3LYP, 6-31 G^{**}) und sind im Anhang aufgelistet. Dabei wurde zunächst von einer Dissoziationsenergie $D_0 = 393 \text{ kJ/mol}$ ausgegangen. Dieser Wert ergab sich aus Ergebnissen der Dopplerprofilmessungen (siehe nächstes Kapitel 4.3.3). Basierend auf diesen Daten wurde eine Dissoziationsrate im Bereich von Millisekunden berechnet. Auch für Dissoziationsenergien zwischen 370 kJ/mol und 420 kJ/mol waren die ermittelten statistischen Raten um mehrere Größenordnungen langsamer als die experimentell erhaltene Rate. Diese gravierenden Abweichungen zeigen deutlich, dass die detektierten Wasserstoffatome nicht aus einer statistischen Dissoziation aus dem heißen Adenin-Grundzustand stammen können. Vielmehr deutet die hohe Geschwindigkeit der Wasserstoffabspaltung auf einen Dissoziationsprozess entlang einer repulsiven Potentialhyperfläche eines angeregten Zustandes hin.

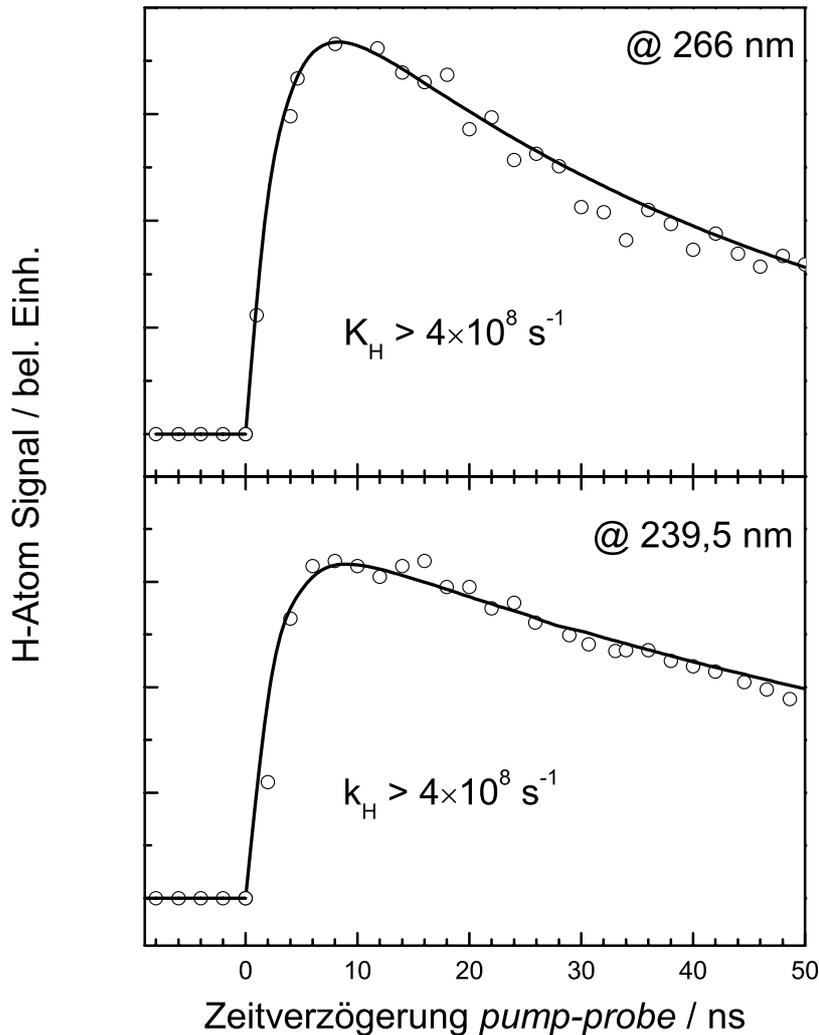


Abb. 4.12: Abhängigkeit des Wasserstoffsignals von der Zeitverzögerung zwischen dem Anregungslaser und dem Detektionslaser bei der Photolyse von Adenin mit 266 nm (oben) bzw. 239,5 nm (unten).

Analog zum Adenin wurden auch für das 9-MA zeitaufgelöste Messungen durchgeführt. Abbildung 4.13 zeigt die erhaltenen Raten für Anregung mit 266 nm (oben) und 239,5 nm (unten). Die daraus ermittelte Ratenkonstante liegt im Bereich von $2,5 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ und scheint damit etwas langsamer zu sein als im Falle des Adenins. Allerdings sollte hierbei bedacht werden, dass auch diese Ratenkonstante nahe, - wenn nicht jenseits - des zeitlichen Auflösungsvermögens des Experimentes liegt, so dass auch diese Ratenkonstante eher als Untergrenze für die tatsächliche Ratenkonstante gelten muss. Als wahrscheinlichster Ursprung des Wasserstoffsignals bei 9-Methyladenin kommen die Wasserstoffatome der Aminogruppe in Betracht. Allerdings deuten Berechnungen der Bindungsenergien darauf hin, dass auch die Wasserstoffatome der Methylgruppe als Wasserstoffquelle in Frage kommen. Dieser Problematik wird in der folgenden Diskussion (Kap. 4.4) näher nachgegangen.

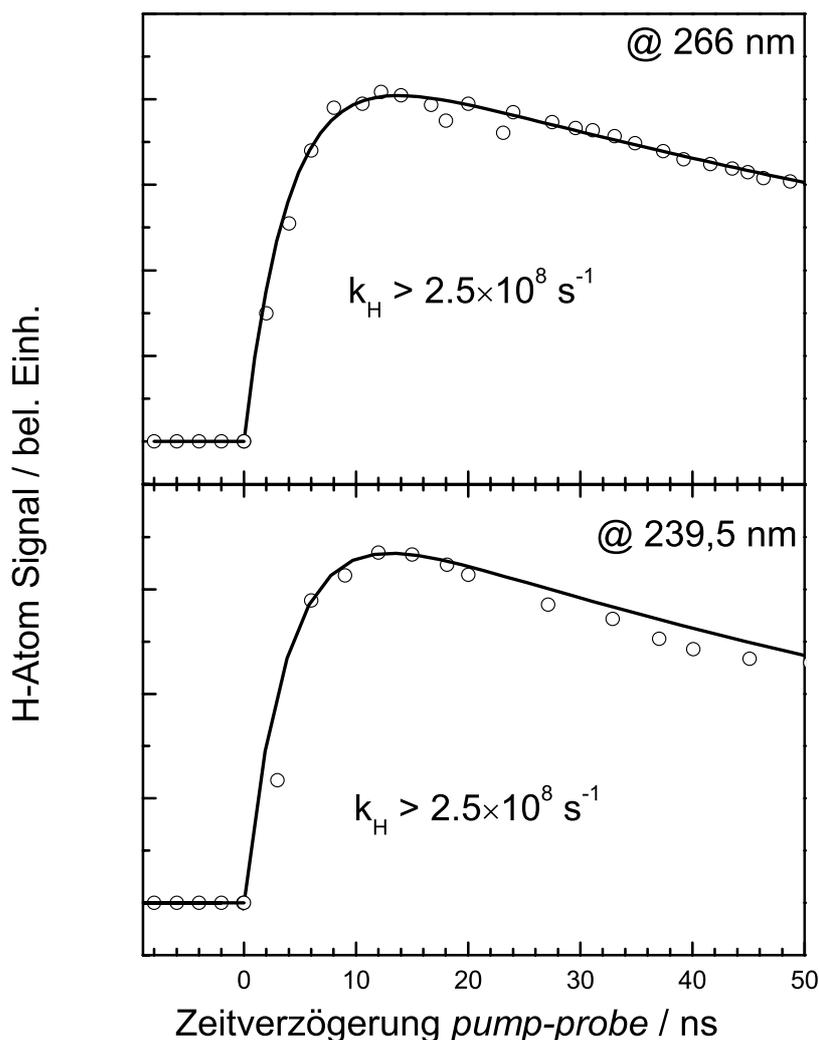


Abb. 4.13: Abhängigkeit des Wasserstoffsignals von der Zeitverzögerung zwischen dem Anregungslaser und dem Detektionslaser bei der Photolyse von 9-Methyladenin mit 266 nm (oben) bzw. 239,5 nm (unten).

4.3.3 Dopplerprofile

Dopplerprofilmessungen eignen sich in hervorragender Weise dazu, Information über die Produktenergieverteilung zu erhalten. Aufgrund der Impulserhaltung wird beinahe die gesamte freiwerdende Translationsenergie vom Wasserstoffatom davongetragen. Abbildung 4.14 zeigt die Dopplerprofile des Wasserstoffatoms nach Photodissoziation bei 266 nm (oben) bzw. 239,5 nm (unten) und einem *pump-probe* Zeitdelay von 10 ns.

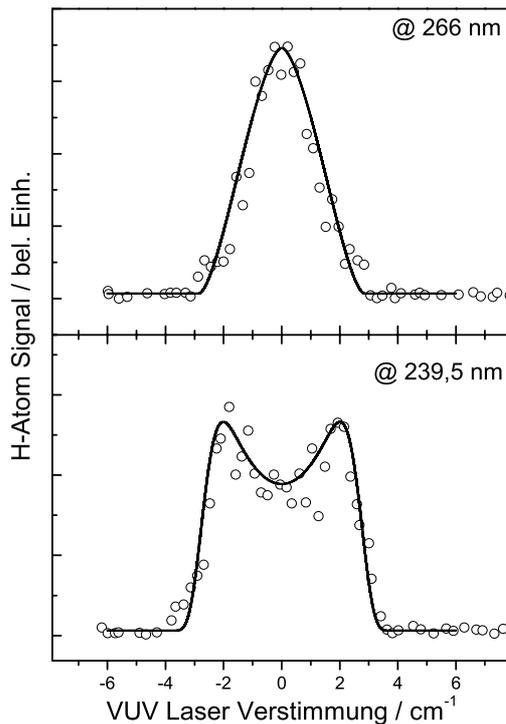


Abb. 4.14: Dopplerprofil des Wasserstoffatoms aus der Photodissoziation von Adenin bei 266 nm (oben) bzw. 239,5 nm (unten). Die durchgezogene Linie zeigt die beste Anpassung an die Datenpunkte. Details siehe Text.

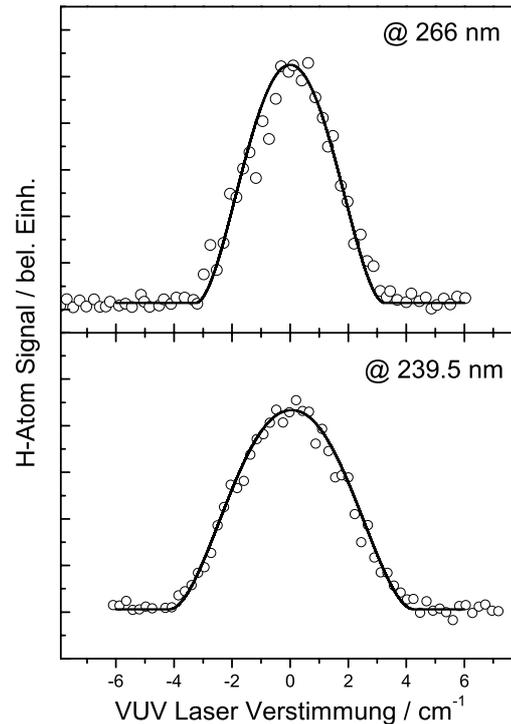


Abb. 4.15: Dopplerprofil des Wasserstoffatoms aus der Photodissoziation von 9-Methyladenin bei 266 nm (oben) bzw. 239,5 nm (unten). Die durchgezogene Linie zeigt die beste Anpassung an die Datenpunkte. Details siehe Text.

Das zum Gesamtsignal beitragende Einfarben-Hintergrundsignal, das von Wasserstoffatomen herrührt, die entweder aus der Photodissoziation des Adenins bei 121 nm oder aus dissoziativer Photoionisation stammen, wurde subtrahiert. Aufgrund der ausgeprägten Dopplerverschiebung wurden die vergleichsweise kleinen Beiträge der Feinstrukturaufspaltung von 0.36 cm^{-1} und der Laserbandbreite bei der folgenden Auswertung nicht berücksichtigt. Bei Anregung mit 266 nm (Abb. 4.15, oben) zeigt das Dopplerprofil eine glockenförmige Struktur, die auf eine nahezu isotrope Verteilung der Wasserstoffatome schließen lässt. Dagegen ist das Dopplerprofil bei Anregung mit 239,5 nm durch eine nicht-gaußförmige Struktur mit einem ausgeprägten Dip charakterisiert. Dies weist eindeutig auf eine anisotrope Verteilung des Photofragments Wasserstoff hin.

Unter Verwendung der maximalen Frequenzverschiebung des Wasserstoffatomsignals im Bezug zur Lyman- α -Linie lässt sich die Dissoziationsenergie näherungsweise ermitteln. Bei der Frequenz ν_{max} , bei der das Wasserstoffatomsignal auf Null abfällt, kann entsprechend der Gleichung

$$v_{\max} = v_0 \left(1 - \frac{w_{\max}}{c} \right) \quad (4-2)$$

die maximale Geschwindigkeit w_{\max} der schnellsten Wasserstoffatome berechnet werden. Hierin ist w die Geschwindigkeitskomponente entlang der Achse des *probe*-Lasers und v_0 ist die Frequenz der Lyman- α -Linie. Die Dissoziationsenergie D_0 ergibt sich aus der Differenz zwischen der Photonenenergie und der maximalen kinetischen Energie:

$$D_0 = hv - E_{kin}(\max). \quad (4-3)$$

Als Dissoziationsenergie des N₉-Wasserstoffatoms des Adenins ergibt sich als Mittelwert einer Vielzahl (ca. 20) von Messungen ein Wert von $D_0 = 393 \pm 20$ kJ/mol. Obwohl sich v_{\max} nicht mit allzu großer Genauigkeit bestimmen lässt, steht der erhaltene Wert in Einklang mit dem Wert von 406 ± 30 kJ/mol von HÜNIG *et al.*^[10], der auf dieselbe Weise ermittelt wurde. Auch die aus DFT-Berechnungen^[166] (BB1K, aug-cc-pVDZ) erhaltene Dissoziationsenergie von 407 kJ/mol stützt die experimentellen Ergebnisse.

Die Kurvenglättung der Dopplerprofile erfolgte basierend auf in Kap. 2.3.5 dargestellten Grundlagen mithilfe von Gleichung 2.27. Als Dissoziationsenergie wurde der experimentelle Wert 393 kJ/mol verwendet. Für Anregung mit 266 nm wurde der beste Fit mit den Parametern $a = 0,3$ und $b = 0,7$ erhalten. Da keine Anisotropie vorlag, wurde der Anisotropiefaktor β gleich Null gesetzt. Aus der optimierten Translationsenergieverteilung ergab sich ein Erwartungswert für die Translationsenergiefreisetzung von 24 kJ/mol, d.h., dass 43 % der Überschussenergie in Translationsenergie umgewandelt wurden. Abbildung 4.15 (oben) zeigt die optimierte Translationsenergieverteilung für Anregung mit 266 nm. Obwohl die Verteilung relativ breit ist, kann man deutlich erkennen, dass der Prozentsatz weit oberhalb des für statistische Prozesse üblichen Werte von 10 bis 20 % liegt^[162, 163].

Das anisotrope Dopplerprofil für die Anregung mit 239,5 nm (Abb. 4.15, unten) konnte im Gegensatz zu dem vorherigen Dopplerprofil nur mit einem Anisotropiefaktor β ungleich Null zufriedenstellend angepasst werden. Da bei der Optimierung nun drei (a , b , β) anstatt zwei (a , b) unabhängige Parameter verwendet wurden, ergaben sich gute Ergebnisse nicht nur für einen einzigen Satz von Parametern, sondern innerhalb eines Bereichs von Parameterwerten. Jedoch konnte ein passender Fit nur für β -Werte kleiner $-0,8$ erzielt werden. Die Kurve in Abb. 4.14 (unten) erhält man mit $a = b = 6$ und $\beta = -0,9$. Für weitere Spektren wurden

Anpassungen mit beinahe identischen Parameterwerten gefunden, sodass sich ein Wert von $\beta = -0,9 \pm 0,1$ ergab. Der Übergang bei der Photodissoziation von Adenin bei 239,5 nm erfolgt fast perfekt senkrecht, d.h. das Übergangsdipolmoment liegt innerhalb der Molekülebene senkrecht zur N₉-H-Achse. Die zu dem Fit gehörende Translationsenergieverteilung (Abb. 4.16, unten) besitzt ihr Maximum bei 52 kJ/mol, d.h. es werden mehr als 50 % der Überschussenergie in Translationsenergie umgewandelt. Zusammen mit der vergleichsweise recht schmalen Translationsenergieverteilung stehen diese Ergebnisse in Einklang mit einer direkten Dissoziation entlang einer repulsiven Hyperpotentialfläche.

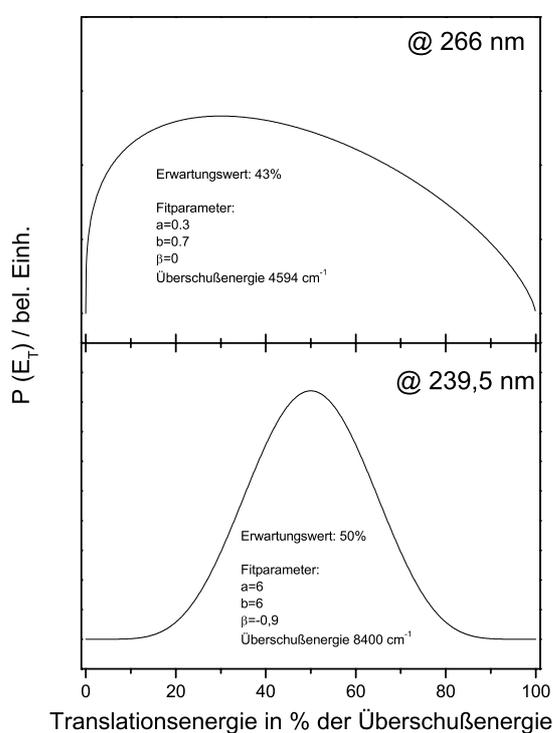


Abb. 4.16: Optimierte Translationsenergieverteilung der Wasserstoffatome bei der Photolyse von Adenin bei 266 nm (oben) bzw. 239,5 nm (unten).

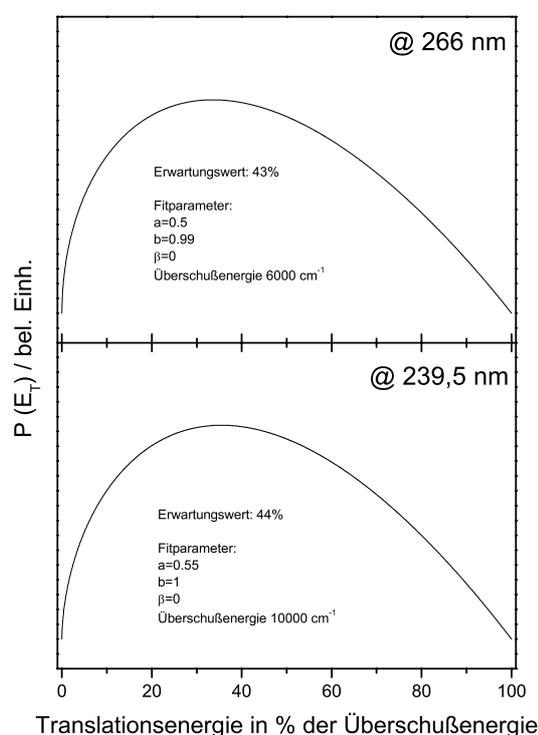


Abb. 4.17: Optimierte Translationsenergieverteilung der Wasserstoffatome bei der Photolyse von 9-Methyladenin bei 266 nm (oben) bzw. 239,5 nm (unten).

Auch für das 9-MA wurden die Dopplerprofile des Wasserstoffatoms bei Anregung mit 266 nm bzw. 239,5 nm (Abb. 4.15 oben bzw. unten) aufgenommen. Aufgrund des kleineren Wasserstoffsignals ist das Signal/Rausch-Verhältnis geringer als im Falle des Adenins. Aus der maximalen Dopplerverschiebung konnte wie für das Adenin die Dissoziationsenergie bestimmt werden. Sie liegt mit $D_0 = 370 \pm 20$ kJ/mol sogar noch unterhalb der Bindungsenergie, die für das Adenin gefunden wurde. Für die beiden Wasserstoffatome der

Aminogruppe wurden Dissoziationsenergien von 419 bzw. 422 kJ/mol berechnet^[166], 12-15 kJ/mol höher als für die Azingruppe. Also ist aus theoretischer Sicht eher eine ähnliche oder geringfügig größere Bindungsenergie für die Aminogruppe zu erwarten. Dies steht im Widerspruch zu den experimentellen Ergebnissen. Interessanterweise liegen aber die ermittelten Dissoziationsenergien für die Wasserstoffatome der CH₃-Gruppe bei 383 kJ/mol und stimmen mit dem experimentellen Wert sehr gut überein. Für eine Dissoziation der C-H-Bindung der Methylgruppe spricht auch die ähnliche Dissoziationsenergie der C-H-Bindung im Toluol von 375 kJ/mol^[167]. Eine eingehendere Diskussion der Daten erfolgt in Kapitel 4.4. Auch für die C-H-Bindungen liegen berechnete Dissoziationsenergien vor^[166]. Für die C₂-H-Bindung (Zur Nummerierung siehe z.B. Abb. 4.2) beträgt $D_0 = 440$ kJ/mol und für die C₈-H-Bindung 473 kJ/mol. Die C-H-Bindungen des Adenins sind also bedeutend stabiler als die N-H-Bindungen.

Da keine Anisotropie ($\beta = 0$) zu erkennen ist, wurden für das Fitten der Datenpunkte nur die Parameter a und b verwendet. Dabei ergaben sich die Translationsenergieverteilungen in Abb. 4.17. Der Prozentsatz der als Translation freiwerdenden Energie liegt bei 43% (266 nm) bzw. 44% (239,5 nm) und damit im dem Prozentbereich, der auch beim Adenin gefunden wurde. In diesem Zusammenhang sollte darauf hingewiesen werden, dass derartige Prozentwerte nur im Falle eines einzigen Dissoziationskanals eine Aussagekraft besitzen (siehe hierzu auch Kap. 4.4).

4.3.4 Kontrollexperimente

1) Abhängigkeit des H-Signals von der Energie des Anregungslasers

Um Mehrphotonenanregung ausschließen zu können, wurde die Abhängigkeit des H-Signals von der Laserenergie des Photolyselasers untersucht. Bei Anregung mit 266 nm ergab sich eine lineare Abhängigkeit für Anregungsenergien zwischen einem und fünf mJ und damit die Sicherheit, dass nur Einphotonenprozesse abliefen. Für Zwei- und Mehrphotonenprozesse sollten sich Abhängigkeiten höherer Ordnung des Signals von der Energie ergeben. Abb. 4.17 zeigt die lineare Abhängigkeit bei 266 nm in einem Energiebereich von 1 bis 5 mJ. Bei sehr hohen Anregungsenergien (≥ 6 mJ) dominieren dagegen Mehrphotonenanregungen. Dies führt zu schnellen Wasserstoffatomen, die aus der Fragmentation des Kations stammen könnten, da die Anregungsenergie in diesem Fall deutlich über der Ionisierungsenergie des Adenins (8,6 eV) liegt^[13].

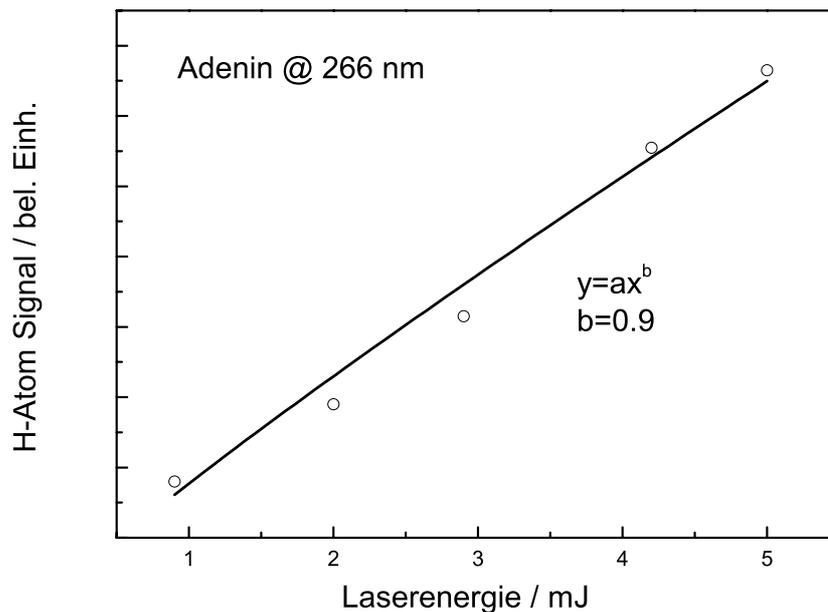


Abb. 4.18: Abhängigkeit des Wasserstoffsignals (Detektionslaser resonant zur Lyman- α) von der Anregungsenergie bei 266 nm für die Photodissoziation von Adenin.

2) Ermittlung der maximalen zeitlichen Auflösung des Experiments

Durch Mehrphotonenanregung ist es möglich, Dissoziationsprozesse (z.B. dissoziative Photoionisation) zu initiieren, die extrem schnell sein können. Diese Prozesse überschreiten die zeitliche Auflösung des verwendeten Experimentes und können somit der Bestimmung der zeitlichen Auflösung dienen. Für Anregungsenergien oberhalb 5 mJ konnte ein derartiges Verhalten für das Adenin beobachtet werden. Abbildung 4.19 zeigt eine unter diesen Bedingungen ermittelte Rate. Die Rate steigt innerhalb von 8-10 ns an und die dazugehörige Rate liegt im Bereich von $2-4 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$. Deutlich ist der gausförmige Anfangsverlauf der Rate zu erkennen, der durch die Überlappung der beiden Laserpulse zustande kommt. Die aufgezeichnete Rate stellt vermutlich eine Überlagerung verschiedener Dissoziationsprozesse (z.B. Dissoziation entlang des $^1\pi\sigma^*$, dissoziative Photoionisation) dar.

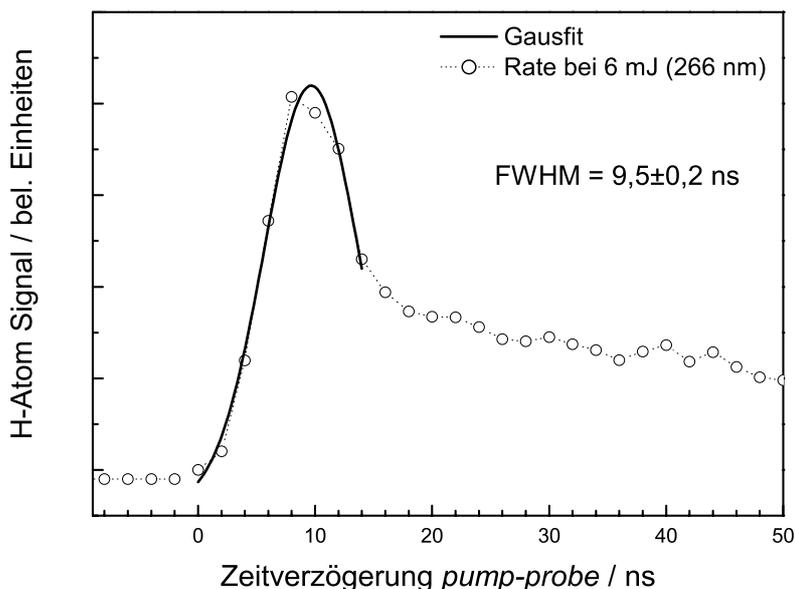


Abb. 4.18: Raten eines durch einen Multiphotonenprozess (6 mJ, 266 nm) erzwungenen sehr schnellen Dissoziationsprozess zur Bestimmung der zeitlichen Auflösung des Experimentes. Die durchgezogene Linie stellt ein Gausprofil für die Messpunkte zwischen 0 und 14 ns dar und spiegelt den Überlapp der Laserprofile von *pump*- und *probe*-Laser wider.

4.4 Diskussion

Der von S&D vorgeschlagene Reaktionsweg zur Deaktivierung von Adenin führt über den repulsiven $^1\pi\sigma^*$ -Zustand. Ist dieser Zustand erst einmal erreicht, so kann Adenin entweder direkt dissoziieren oder durch eine weitere konische Durchschneidung in den Grundzustand zurückkehren (siehe Abb. 4.1). Die bisherigen Untersuchungen der Dissoziationsdynamik des Adenins kommen zu recht widersprüchlichen Ergebnissen. Während die Arbeitsgruppe KIM eine schnelle direkte N-H-Dissoziation aufgrund der Abwesenheit eines Isotopeneffekts bei Femtosekunden-zeitaufgelösten Experimenten ausschließt^[155], fand die Gruppen STOLOW aus Femtosekunden-zeitaufgelösten Photoelektronenspektren Hinweise auf eine Beteiligung des $^1\pi\sigma^*$ -Zustandes^[157, 158]. Die Beobachtung des H-Verlustes durch HÜNIG *et al.* steht auch in Einklang mit dem repulsiven Charakter des $^1\pi\sigma^*$ -Zustandes.

Die hier dargestellten Ergebnisse belegen eindrucksvoll, dass die Abspaltung eines Wasserstoffatoms ein wichtiger Reaktionskanal für elektronisch angeregte Adeninmoleküle darstellt. Durch Vergleichsmessungen mit 9-MA konnte gezeigt werden, dass vornehmlich die N₉-H-Bindung des Adenins gespalten wird. Aus den zeitaufgelösten Messungen und aus

den Dopplerprofilen kann auf eine sehr schnelle Dissoziation entlang einer repulsiven Potentialenergiekurve geschlossen werden.

Die Beobachtung eines, wenn auch weniger stark ausgeprägten, H-Verlustes bei 9-MA wirft allerdings die Frage nach einem zweiten Dissoziationskanal im Adenin auf. Als wahrscheinlichster Kandidat für einen weiteren X-H-Bindungsbruch ist eine der N-H-Bindungen der Aminogruppe anzusehen, da weitere $^1\pi\sigma^*$ -Zustände existieren, die entlang der N-H-Bindung repulsiv sind. Diese $^1\pi\sigma^*$ -Zustände liegen, wie neueste Berechnungen zeigen, energetisch sehr nahe an dem $^1\pi\sigma^*$ -Zustand, der repulsiv entlang der N₉-H-Koordinate ist^[168]. Allerdings liegt die berechnete Bindungsenergie für diesen Bindungsbruch höher als für die N₉-H-Bindung, während es im Experiment umgekehrt ist. Wesentlich besser zum experimentell ermittelten Wert der Bindungsenergie passt die Bindungsenergie der C-H-Bindung der Methylgruppe im 9-MA. Für die Dissoziation dieser Bindung wäre allerdings eine statistische und damit langsamere Rate zu erwarten, wie sie für ähnliche Systeme (Toluol, Xylen, Pyrazinderivate) beobachtet wurde^[162, 163]. Eine mögliche Erklärung für den Ratenverlauf bei der Photodissoziation des 9-MA ist das Zusammenspiel von beiden Dissoziationskanälen: einer schnellen Dissoziation der Aminogruppe und einer langsameren Dissoziation der CH₃-Gruppe. Das Vorhandensein des zweiten langsameren Dissoziationskanals der CH₃-Gruppe könnte den langsameren Abfall der Rate im 9-MA im Vergleich zum Adenins erklären. Die bisherigen Ergebnisse lassen vermuten, dass die beobachteten Wasserstoffatome bei der Photodissoziation des 9-Methyladenins sowohl von der Amino- als auch von der Methylgruppe stammen. Basierend auf den bisherigen Ergebnissen ist es allerdings nicht möglich, den jeweiligen Anteil der beiden Dissoziationskanäle zu bestimmen. Aus diesem Grund ist eine Interpretation der Translationsenergieverteilung (Abb. 4.16) äußerst schwierig.

Das Fehlen einer anisotropen Verteilung der Wasserstoffatome im Falle des 9-Methyladenins lässt sich leicht erklären. Bei einem Wasserstoffverlust der Methylgruppe ist prinzipiell ein isotropes Verhalten zu erwarten. Für den H-Verlust der Aminogruppe ist nur eine geringe Geschwindigkeitskomponente senkrecht zum Übergangsdipolmoment zu erwarten. Eine derart geringe Anisotropie ließe sich mit dem Signal/Rausch-Verhältnis des Experiments nicht nachweisen. Zudem könnte eine vorhandene Anisotropie durch Rotation der Aminogruppe im Bezug zum Adenindoppelring herausgemittelt werden. Zum 9-MA vergleichbare Experimente wurden von WEI *et al.* am N-Methylpyrrol durchgeführt^[9]. Obwohl N-Methylpyrrol keine Möglichkeit zu einem N-H-Bindungsbruch besitzt, wurden trotzdem Wasserstoffatome mit einer statistischen Translationsenergieverteilung beobachtet.

WEI *et al.* folgerten, dass vor dem statistischen H-Verlust eine Ringöffnung stattgefunden haben muss. Im Gegensatz dazu konnten wir in unseren Experimenten keinen Hinweis auf Ringöffnung finden.

Interessant ist jedoch die Beobachtung einer ausgeprägten Anisotropie mit $\beta < -0,8$ im Falle des Adenins bei Photodissoziation mit 239,5 nm. Dieser stark negative Wert für β steht für einen beinahe perfekt senkrechten Übergang mit einem entlang der langen Adeninachse orientierten Übergangsdipolmoment (ÜDM). Leider gibt es über die Lage des Übergangsdipolmoments im Adenin kaum experimentelle Daten, jedoch wird häufig angenommen, dass die Lage im A und im 9-MA sehr ähnlich ist. Für den $\pi\pi^*$ -Übergang des 9-Methyladenins in fester Phase existieren polarisierte Absorptionsmessungen, die für die Lage des Übergangsdipolmomentes einen Winkel von 66-83° bezüglich der C4-C5-Bindung belegen. Dieses Ergebnis wird durch Messungen in dünnen Filmen und durch theoretische Berechnungen gestützt^[169]. Neueste Analysen der Rotationsbandenkontur von niedrig liegenden Schwingungszuständen konnten dagegen keine bevorzugte Orientierung des Übergangsdipolmoments belegen, wenngleich es im Wesentlichen in der Molekülebene liegt^[170]. Als Ursache hierfür wurde eine Zustandsmischung mit dem $n\pi^*$ vermutet. Die ausgeprägte Anisotropie deutet zudem darauf hin, dass der Dissoziationsprozess deutlich schneller als die Rotation des Adenins stattfindet.

Es bleibt noch die Frage zu klären, warum sich bei der Photodissoziation mit 266 nm ein isotropes Dopplerprofil ergab. Zum einen könnte die Lage des Übergangsdipolmomentes für Anregung mit 266 nm eine andere als für Anregung mit 239,5 nm sein. Zum anderen lassen Berechnungen auf die Existenz einer kleinen Barriere entlang der N-H-Koordinate sowohl in der Azin- als auch in der Aminogruppe schließen (siehe Abb. 4.19)^[168]. Diese Barriere könnte im Falle kleiner Überschussenergien (266 nm) zu einer endlichen Lebensdauer des angeregten Zustandes führen. Bei hohen Überschussenergie (239,5 nm) ist die Barriere überschritten und die Dissoziation kann direkt stattfinden.

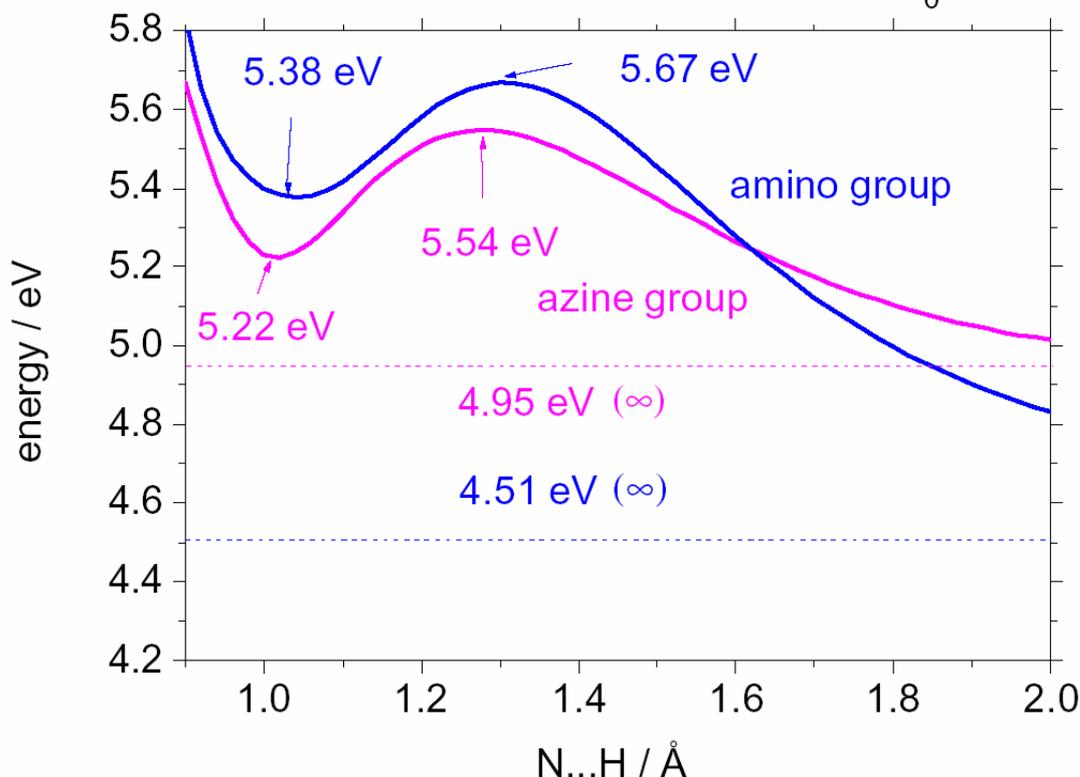
The two lowest $\pi\sigma^*$ states of adenine (S_0 geometry)

Abb. 4.19: Potentialkurven des ${}^1\pi\sigma^*$ -Zustands für die Amino- bzw. Azingruppe nach Berechnungen von RITZE^[168].

Über den jeweiligen Beitrag der beiden Photodissoziationskanäle im Falle des 9-Methyladenins konnte mit den hier dargestellten Ergebnissen keine Aussage getroffen werden. Im Gegensatz dazu bietet das anisotrope Dopplerprofil für A bei 239,5 nm die Möglichkeit, weiterreichendere Schlussfolgerungen zu ziehen. Die Massenspektren lassen vermuten, dass die Aminogruppe zum Gesamt-Wasserstoffsignal 25 % beiträgt. Ein Beitrag dieser Größenordnung ließe jedoch eine bedeutend schwächer ausgeprägte Anisotropie erwarten. Das lässt somit den Schluss zu, dass die Dissoziation der Aminogruppe zum Gesamt-Wasserstoffsignal deutlich weniger als 25% beträgt und bedeutet umgekehrt, dass bei der Photodissoziation des Adenins fast ausschließlich die N_9 -H-Bindung gespalten wird. Die Ursache für diese ausgeprägte Selektivität liegt in der starken Wechselwirkung des ${}^1\pi\pi^*$ -Zustandes mit dem ${}^1\pi\sigma^*$ -Zustand, welche auf die Lokalisation der ${}^1\pi\pi^*$ -Orbitale über den Ringatomen und deren räumliche Nähe zu den ${}^1\pi\sigma^*$ -Orbitalen an der Azingruppe zurückzuführen ist. Im Gegensatz dazu ist die Wechselwirkung zwischen dem ${}^1\pi\sigma^*$ -Zustand, der mit der exozyklischen Aminogruppe assoziiert ist, und den ${}^1\pi\pi^*$ -Orbitalen am Ring weniger stark ausgeprägt. Nur für das 9-MA, bei dem die N_9 -Position blockiert ist, wird diese Wechselwirkung wichtig.

Das kleinere Wasserstoffsignal für das 9-MA im Vergleich zum A deutet somit darauf hin, dass im 9-MA die Dissoziation eines elektronisch angeregten Zustandes nicht der dominierende photophysikalische Prozess ist. Aufgrund der geringeren Wechselwirkung zwischen ${}^1\pi\sigma^*$ und ${}^1n\pi^*$ werden andere Prozesse, wie z.B. interne Konversion, an Bedeutung zunehmen. Zu diesen Alternativprozessen gehört auch die statistische Abspaltung von Wasserstoffatomen der Methylgruppe aus dem heißen Adenin-Grundzustand.

Die hier gezeigten Daten belegen, dass der H-Verlust des Adenins durch Kopplung optisch aktiver Zustände mit dem repulsiven ${}^1\pi\sigma^*$ -Zustand ein wichtiger Reaktionsweg ist, um A nach elektronischer Anregung zu deaktivieren. Trotzdem dürfen bei dieser Diskussion alternative Wege der Deaktivierung, z. B. interne Konversion zum Grundzustand oder zu einem niedriger liegenden $n\pi^*$ -Zustand, nicht außer Acht bleiben. Nach dem S&D-Modell ist es durchaus möglich, dass ein Teil der Population des ${}^1\pi\sigma^*$ -Zustands durch eine konische Durchschneidung in den Grundzustand zurückkehrt. Nach S&D hängt die Effizienz des Übergangs vom ${}^1\pi\sigma^*$ -Zustand in den S_0 vom *out-of-plane* Charakter der koppelnden Mode ab. Es lässt sich also nicht ausschließen, dass die elektronisch angeregten Adeninmoleküle schnell in den elektronischen Grundzustand gelangen und von dort aus in einer statistischen unimolekularen Reaktion zerfallen. Eine derartige Fragmentation sollte gemäß den RRKM-Rechnungen so langsam sein, dass sie sich nicht unter unseren experimentellen Bedingungen erfassen ließe. Ebenso liefert das Experiment nur sehr wenig Aussagen über andere photochemische Reaktionsprozesse, die zum Beispiel C-C- oder C-N-Bindungsbrüche beinhalten.

Nichtsdestotrotz zeigen die Experimente eindeutig, dass die Dissoziation eines elektronisch angeregten Zustandes einen schnellen und effizienten Weg zur Deaktivierung darstellt und für die Photochemie und Photophysik von Adenin von großer Bedeutung ist. Jeder andere konkurrierende Prozess, wie z.B. IC, müsste ähnlich schnell ablaufen. Ein solcher alternativer Reaktionsweg zur Deaktivierung könnte zunächst über einen ${}^1n\pi^*$ -Zustand erfolgen, der erst in den ${}^1\pi\sigma^*$ überginge, um dann wiederum zu dissoziieren. Da sowohl der ${}^1n\pi^*$ als auch der ${}^1\pi\sigma^*$ von A'' -Symmetrie sind, sollte ein Übergang zwischen beiden Zuständen sehr schnell sein. Ein derartiger Deaktivierungsprozess mit Beteiligung eines ${}^1n\pi^*$ -Zustandes würde sowohl die schnelle Dissoziation erklären als auch das Fehlen eines Isotopeneffektes. Erste Ergebnisse Femtosekunden-zeitaufgelöster Messungen deuten auf einen solchen Prozess hin^[171].

5 Photodissoziation des *tert*-Butylradikals C₄H₉

5.1 Einleitung

Der Wasserstoffverlust ist aber nicht nur für Biomoleküle ein wichtiger Reaktionskanal, sondern auch offenschalige Radikale besitzen die Möglichkeit unter UV-Bestrahlung ein Wasserstoffatom abzuspalten. Eine derartige Dissoziation ist dabei sowohl enthalpisch als auch entropisch stark begünstigt und führt zu einem gesättigten Kohlenwasserstoff. Der unimolekulare Zerfall von Alkylradikalen bei hoher Temperatur ist ein wesentlicher Bestandteil aller Pyrolyse- und Oxidationsreaktionen von Kohlenwasserstoffen. Die Kenntnis der Kinetik derartiger Reaktionen ist eine wesentliche Voraussetzung für das Verständnis des physikalischen und chemischen Verhaltens in Verbrennungsprozessen in Verbrennungsmaschinen oder KW-Crackern^[19] und ebenso im interstellaren Raum^[20].

In unserer Arbeitsgruppe wurde bereits die unimolekulare Dissoziation von Allyl^[15, 16], Propargyl^[17] und Ethylradikalen^[18] nach optischer Anregung untersucht. Für die Dissoziationsreaktionen wurden mittels zeitaufgelöster Wasserstoffdetektion Raten bestimmt, und mittels Dopplerspektroskopie konnten Aussagen über die Energieumverteilung getroffen werden. Die Resultate wurden mit Vorhersagen aus statistischen Theorien chemischer Reaktionen verglichen. Voraussetzung für die Anwendbarkeit dieser Theorien ist eine im Vergleich zur Dissoziationsrate schnelle Umverteilung der elektronischen Energie in interne Energie. Ob diese Voraussetzung erfüllt ist, scheint zumindest im Falle des Ethylradikals nicht klar zu sein, da die beobachteten Raten um drei bis vier Größenordnungen niedriger sind als von der statistischen Theorie vorhergesagt. Diese überraschende Diskrepanz soll anhand weiterer Radikale untersucht werden, um eine tiefere Einsicht in die Photodissoziationsdynamik von Radikalen zu erhalten.

Das hier untersuchte *tert*-Butylradikal ist von Interesse, da im Vergleich zu den bisher untersuchten kleineren Radikalen verschiedene Banden des Anregungsspektrums experimentell untersucht werden können.

Azoalkane als Vorläufer

Bei der pyrolytischen Erzeugung von Radikalen für die Photodissoziation ist die Wahl des Vorläufermoleküls von entscheidender Bedeutung. Sehr häufig werden Halogenalkane (v.a. Iodalkane) verwendet, da diese Flüssigkeiten leicht zu handhaben und in den meisten Fällen käuflich zu erwerben sind. Für die Untersuchung von Photodissoziationsreaktionen sollte das Nebenprodukt der Pyrolyse mit den Reaktionsprodukten nicht reagieren. Dies ist bei der Verwendung von Halogenalkanen nicht der Fall, da das bei der Pyrolyse entstehende Halogenradikal mit dem bei der Photolyse entstandenem Wasserstoff zum entsprechenden Halogenwasserstoff rekombiniert bzw. durch bimolekularen Zusammenstoß von *tert*-Butylradikalen mit dem Halogenwasserstoff gebildet wird. Der Halogenwasserstoff kann dann seinerseits wieder photodissoziieren und damit die Reaktionsraten verfälschen^[165]. Für die Dissoziation des Iodwasserstoffs aus dem A-Zustand wurde eine Reaktionszeit von 100 fs ermittelt^[172]. Eine Alternative zu den Halogenalkanen stellen Azo-Verbindungen der Struktur RN=NR dar, da der bei der Pyrolyse entstehende Stickstoff weitestgehend inert ist. Aus diesem Grund wurde zur Untersuchung der Photodissoziation des *tert*-Butylradikals Azo-*tert*-Butan als Vorläufer verwendet (siehe Abb. 5.1). Das elektronische Spektrum von Azo-*tert*-Butan ist durch zwei niedrigliegende schwache Banden charakterisiert. Die erste Bande gehört zu einem $n\pi^*$ -Übergang, der für Azo-*tert*-Butan bei 27210 cm^{-1} (367 nm)^[173] liegt, die zweite Bande zu einem $\pi\pi^*$ -Übergang bei 255 nm^[174]. DIAU & ZEWAIL führten Femtosekunden-zeitaufgelöste Experimente an *trans*-Azomethan durch. Sie fanden nach $n\pi^*$ -Anregung einen stufenweisen Zerfall des Azomethans auf einer Femtosekunden-Zeitskala^[175]. Großtechnische Bedeutung besitzen Azoalkane als Initiatoren für Polymerisationsreaktionen.

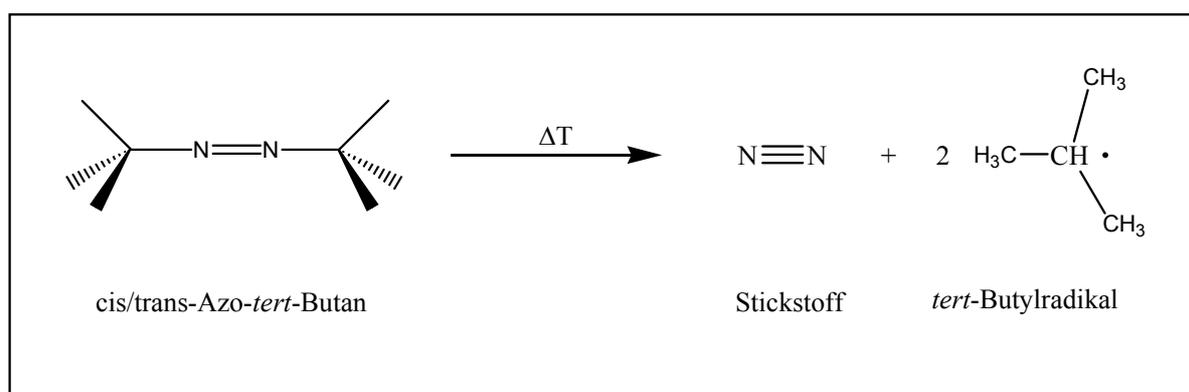


Abb. 5.1: Präparation des *t*-Butylradikals durch Pyrolyse aus Azo-*tert*-Butan.

Der Nachteil der Azo-Alkanen liegt in ihrer schon bei Raumtemperatur stark ausgeprägten thermischen Instabilität.

***tert*-Butyl-Radikal**

Das *tert*-Butyl-Radikal besitzt eine pyramidale C_{3v} -Symmetrie im Grundzustand, das Kation ein planares Kohlenstoffgerüst mit C_{3h} -Symmetrie^[176]. Im Grundzustand existieren somit sieben a_1 , vier a_2 und elf doppelt entartete e Normalmoden und insgesamt 33 Normalschwingungen. Die Frequenz für die Inversionsschwingung ist mit 158 cm^{-1} überraschend niedrig^[177]. DYKE *et al.* schätzten mithilfe der Photoelektronenspektroskopie die Barriere für die Inversion der pyramidalen Geometrie auf $900 \pm 100\text{ cm}^{-1}$ ^[176] und die Barriere für die Rotation der Methylgruppe deutlich höher als kT (vgl. Trimethylamin: Barriere 1540 cm^{-1}). Die Entfernung des zentralen *out-of-plane* Kohlenstoffatoms wurde zu $0,30 \pm 0,05\text{ \AA}$ bestimmt. Die AIE beträgt $6,90\text{ eV}$. Das UV-Spektrum des *tert*-Butyl-Radikals zeigt einige deutlich voneinander abgegrenzte Absorptionsbanden^[178]. Die Zuordnung erfolgte basierend auf *ab initio*-Ergebnissen von LENGFIELD III *et al.*^[179]. Diese zeigten, dass die niedrig liegenden Übergänge überwiegend Rydberg-Charakter haben und die Rydberg-Orbitale am Radikalzentrum lokalisiert sind. Im *t*-Butyl-Radikal sind $3p$ -Übergänge für einen Grundzustand mit C_{3v} -Symmetrie verboten. Dass solche Übergänge dennoch beobachtet werden, lässt sich entweder durch Schwingungskopplung erklären oder durch ein verminderte Symmetrie z.B. C_3 . Die Oszillatorstärke für die $3s$ -Bande beträgt nur $0,008$. Die erste Bande von 360 bis 300 nm entspricht dem Übergang vom Grundzustand $X\ ^2A_1$ in den $^2A_1(3s)$ -Rydberg-Zustand. Das Zentrum des Übergangs in die $3p$ -Bande, die aus einem 2A_1 - und einem 2E -Zustand besteht, liegt bei 253 nm . Die stärkste UV-Bande gehört zur Anregung eines weiteren $^2A_1(3d)$ -Zustandes und liegt in einem Wellenlängenbereich um 233 nm (siehe Abb. 5.11 links). Ebenso wie in anderen Alkyradikalen auch sind alle drei Banden breit und strukturlos. Die Breite der Absorptionsbanden ergibt sich z.T. aus Franck-Condon-Faktoren für den Übergang eines nicht planaren Grundzustandes in ein planares ionisches Zentrum der Rydberg-Zustände. Das diffuse Erscheinen der Banden wird mit einer schnellen internen Konversion zum elektronischen Grundzustand nach elektronischer Anregung erklärt. Allgemein sind die niedrig liegenden Rydberg-Zustände von Alkyradikalen kurzlebig^[180]. Die Lebensdauer wird auf wenige Pikosekunden geschätzt, da sich trotz starker Absorption keine Fluoreszenz beobachten lässt. Aktuelle Femtosekunden-zeitaufgelöste Messungen unserer Arbeitsgruppe konnten zeigen, dass die Lebensdauer des $3s$ -Rydbergzustands des Ethylradikals nach Anregung mit 250 nm nur 20 fs beträgt^[181]. Innerhalb der Alkyradikale werden die drei Banden mit zunehmender Radikalgröße immer mehr rotverschoben. Im

Vergleich zum Ethyl-Radikal eröffnet sich mit dem *t*-Butyl-Radikal daher die Möglichkeit, die Photodissoziation über einen größeren experimentell leichter zugänglichen Wellenlängenbereich zu untersuchen. PACANSKY & YOSHIMINE beschäftigten sich mittels ROHF theoretisch mit der internen Rotation der Methylgruppen. Sie unterschieden bezüglich der C_{3v} -Symmetrie drei unterschiedliche interne Rotationstypen: Bei der A_2 -Bewegung rotieren alle drei Methylgruppen zusammen in Phase. Die E-Bewegung besteht aus einer Rotation von nur 2 Methylgruppen in unterschiedliche Richtungen und der dritte Rotationstyp besteht aus der Rotation von nur einer Methylgruppe. Für die A_2 -Rotation wurde eine 6-fache Barriere von 590 cm^{-1} , für die E-Rotation eine 6-fache Barriere von 650 cm^{-1} und für die einzelne Rotation eine 3-fache Barriere von 520 cm^{-1} berechnet.

Die Temperaturabhängigkeit der Kinetik des unimolekularen Zerfalls des *t*- C_4H_9 -Radikals wurde von KNYAZEV *et al.* in einem beheizten Quarzreaktor untersucht^[182]. Der Zerfall begann erst ab einer Temperatur von über 660 K ($5,5\text{ kJ/mol}$). Die Bildungsenthalpie ΔH_f° des *tert*-Butylradikals wurde von SEAKINS *et al.* ($\Delta H_f^\circ=51,3\text{ kJ/mol}$)^[183] und SRINIVASAN *et al.* ($\Delta H_f^\circ=53,6\text{ kJ/mol}$) bestimmt^[184].

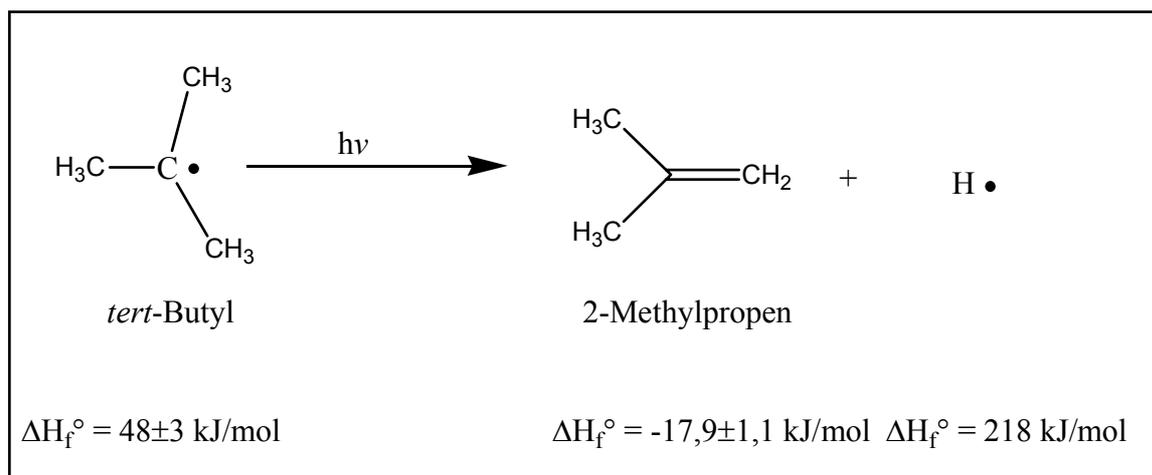


Abb. 5.2: Photodissoziation des *t*-Butylradikals in 2-Methylpropen und Wasserstoff. Bildungsenthalpien ΔH_f° nach Ref. ^[185]

Der wichtigste unimolekulare Reaktionskanal ist in vielen Radikalen die Abspaltung eines Wasserstoffatoms und damit verbunden die Bildung eines geschlossenschaligen Moleküls. Ein solcher Wasserstoffverlust ist sowohl bezüglich der Enthalpie als auch der Entropie stark begünstigt und besitzt eine niedrige Barriere für die Rückreaktion. Im Falle des *t*-Butylradikals gibt es nach Verlust eines Wasserstoffatoms nur ein mögliches Reaktionsprodukt, das 2-Methylpropen (iso-Buten) (siehe Abb. 5.2). Aus den Bildungsenthalpien der beteiligten Teilchen (siehe Abb. 5.2) ergibt sich eine

Reaktionsenthalpie von 152 ± 3 kJ/mol. KNYAZEV *et al.* extrapolierten aus ihren Ergebnissen eine Barriere für die Rückreaktion von 6 kJ/mol. Somit lässt sich eine Aktivierungsenergie von etwa 158 kJ/mol für den Wasserstoffverlust des *tert*-Butylradikals erwarten.

5.2 Experiment

Der Vorläufer Azo-*tert*-Butan wurde von Aldrich bezogen und ohne zusätzliche Reinigung verwendet. Als Trägergas diente Argon mit einem Hintergrunddruck von 1,0 bar.

Zur Anregung der Radikale kam Lasersystem 2 zum Einsatz. Es stand die dritte (355 nm) und vierte (266 nm) Harmonische des Continuum-YAG-Lasers zur Verfügung. Außerdem der in einem KDP-Kristall frequenzverdoppelte Output des Farbstofflasers, der mit DCM in DMSO betrieben wurde. Der Anregungsstrahl wurde nicht fokussiert und hatte eine Energie zwischen zwei und drei mJ.

5.3 Ergebnisse

5.3.1 Massenspektren

In Abb. 5.3 ist ein für die gewählten Versuchsbedingungen typisches Massenspektrum gezeigt. Auf den ersten Blick überraschend ist das Fehlen des Signals des Vorläufers Azo-*t*-Butan ($m/z=142$) selbst ohne Pyrolyse (Abb. 5.2 oben). Da das IP von Azo-*t*-Butan bei 8,2 eV liegt^[167], sollte es sich mit 121,6 nm Strahlung leicht ionisieren lassen. Stattdessen sind Signale bei $m/z = 57$ und $m/z = 1$,

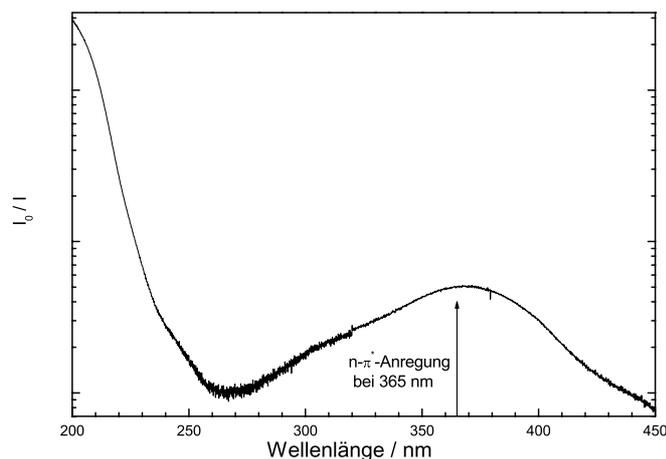


Abb. 5.4: UV-Vis-Spektrum des Radikalvorläufers
Azo-*tert*-Butan

entsprechend der Masse des *tert*-Butylradikals und des Wasserstoffatoms, klar zu erkennen. Als Erklärung für den Zerfall des Vorläufermoleküls ohne Pyrolyse kommt Photodissoziation in Betracht.

Aus diesem Grund wurde ein Gasphasen-Absorptionsspektrum des Vorläufermoleküls in einem UV-Vis-Spektrometer (*Perkin-Elmer Lambda*, 19,5 mm Strahlengang, 298 K) aufgenommen. Das Spektrum (Abb. 5.4) zeigt eine breite Bande zwischen 260 nm und 450 nm, die dem $n\pi^*$ -Übergang zugewiesen werden kann^[173]. Das Maximum der $n\pi^*$ -Bande liegt zufällig exakt bei 365 nm, also bei der Wellenlänge, die zur VUV-Erzeugung genutzt wird. Das nicht-frequenzverdreifachte restliche 365nm-Licht bewirkt somit eine Fragmentation des Azo-*tert*-Butans unter Bildung des *tert*-Butylradikals ohne Pyrolyse. Die photolytisch generierten Radikale werden durch den *probe*-Laser (266 nm) unter H-Verlust dissoziiert, wodurch sich das schwache Untergrund-H-Signal in Abb. 5.2 (oben) erklärt. Diese photolytisch gebildeten Radikale sind thermisch stark angeregt und unterscheiden sich somit von den pyrolytisch gebildeten und anschließend durch Überschallexpansion gekühlten Radikalen.

Mit Pyrolyse und *probe*-Laser bei 121,6 nm, aber ohne Photolyselaser, kann ein schwaches Wasserstoffsignal detektiert werden (siehe Abb. 5.2 Mitte). Die Wasserstoffatome stammen dabei entweder aus der Pyrolyse-Quelle oder aus Photodissoziation bei 121,6 nm, die allerdings weniger wahrscheinlich ist. Schaltet man zusätzlich den Anregungslaser (266 nm) an, so erhöht sich die Intensität des *tert*-Butylradikal- und des Wasserstoffsignals dramatisch (Abb. 5.3 unten). Der Anregungslaser kommt 100 ns vor dem Detektionslaser.

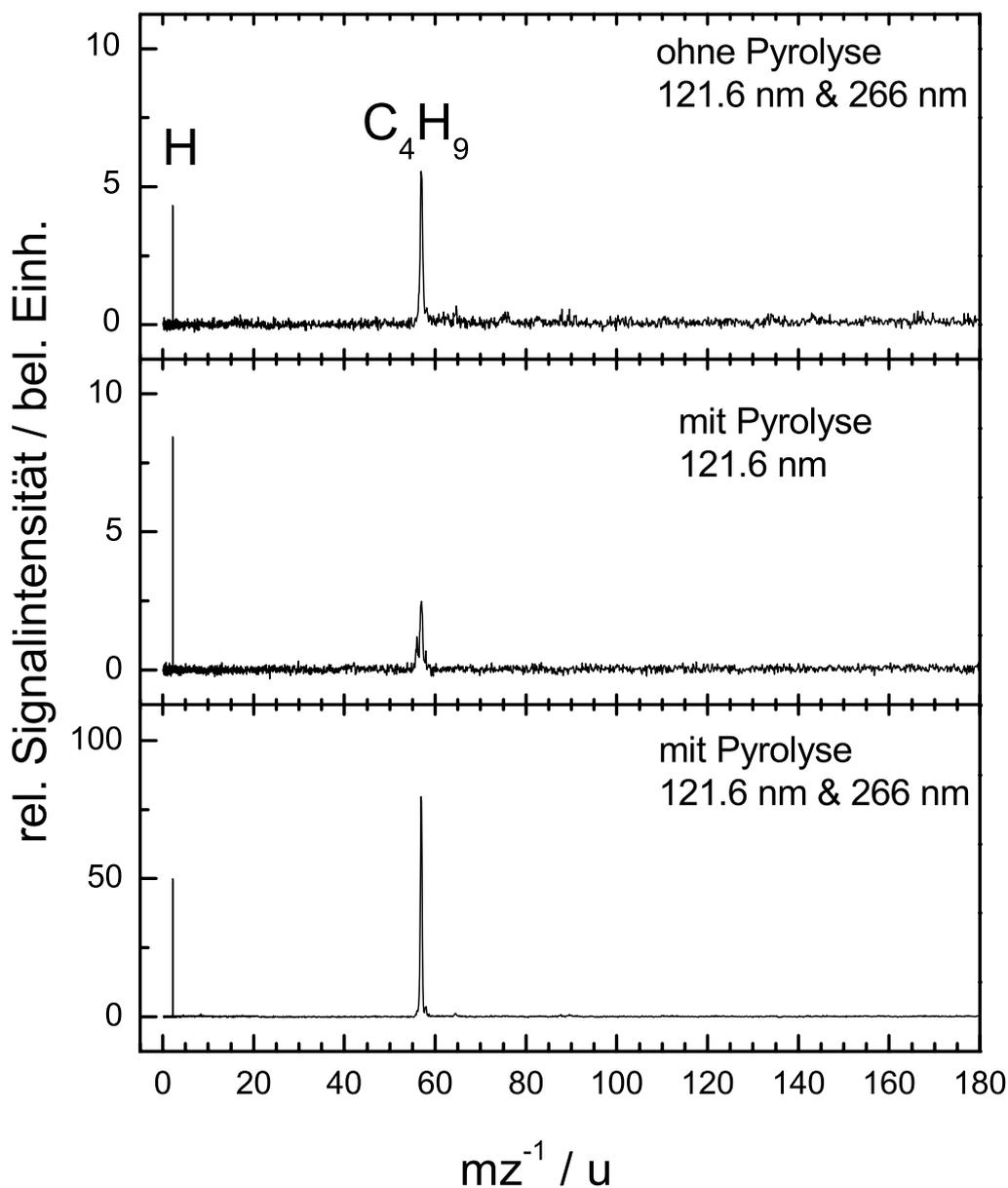


Abb. 5.3: Typische Massenspektren des Azo-*tert*-Butans; oben: Aufgrund von Photodissoziation durch 365 nm Strahlung kann auch ohne Pyrolyse kein Signal des Vorläufers Azo-*tert*-Butan ($m/z = 142$) detektiert werden. Mit eingeschaltetem Photolyselaser steigt das H-Signal stark an (unten).

Die Massenspektren im Bereich von 320 bis 355 nm (nicht gezeigt) unterscheiden sich nicht von dem hier gezeigten. Lediglich die Intensität des Zwei-Farben-Signals ist aufgrund des kleineren Absorptionsquerschnitts signifikant geringer.

5.3.2 Mikrokanonische Dissoziationsraten und RRKM-Analyse

Um eine mikrokanonische Rate $k(E)$ für den Wasserstoffverlust zu erhalten, wurde das Wasserstoffsignal in Abhängigkeit von der Zeitverzögerung zwischen Photolyse- und Detektionslaser gemessen. Die Raten wurden für die Anregungswellenlängen 266 nm (Abb. 5.5), 320 nm, 325 nm, 328 nm, 329 nm (Abbildung 5.6), 330 nm, 335 nm, 340 nm und 355 nm (Abb. 5.7) bestimmt. Die Raten bei 266, 320, 325 und 328 nm zeigen einen Anstieg des H-Signals innerhalb von 60-80 ns, ein kurzes Plateau und ein langsames Abklingen des Signals. Im Gegensatz dazu sind die Raten bei 330, 335, 340 und 355 nm durch einen sehr schnellen Anstieg innerhalb von 30 ns gekennzeichnet. Die Kurven wurden analog zum CHT mit der Doppelpotentialfunktion (Gleichung 4-1) gefittet und die erhaltenen Raten spiegeln das überraschende Ergebnis nochmals wider.

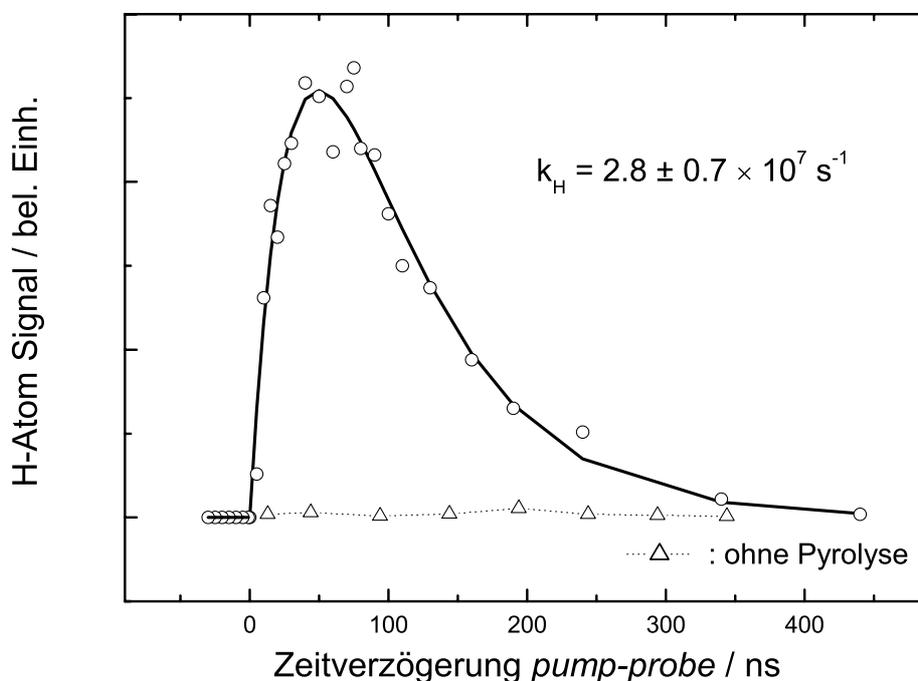


Abb. 5.5: Abhängigkeit des Wasserstoffsignals von der Zeitverzögerung zwischen dem Anregungslaser und dem Detektionslaser bei 266 nm (Messpunkte als Kreise). Abhängigkeit des Wasserstoffsignals ohne Pyrolyse (Messpunkte als Dreiecke) als Kontrollexperiment.

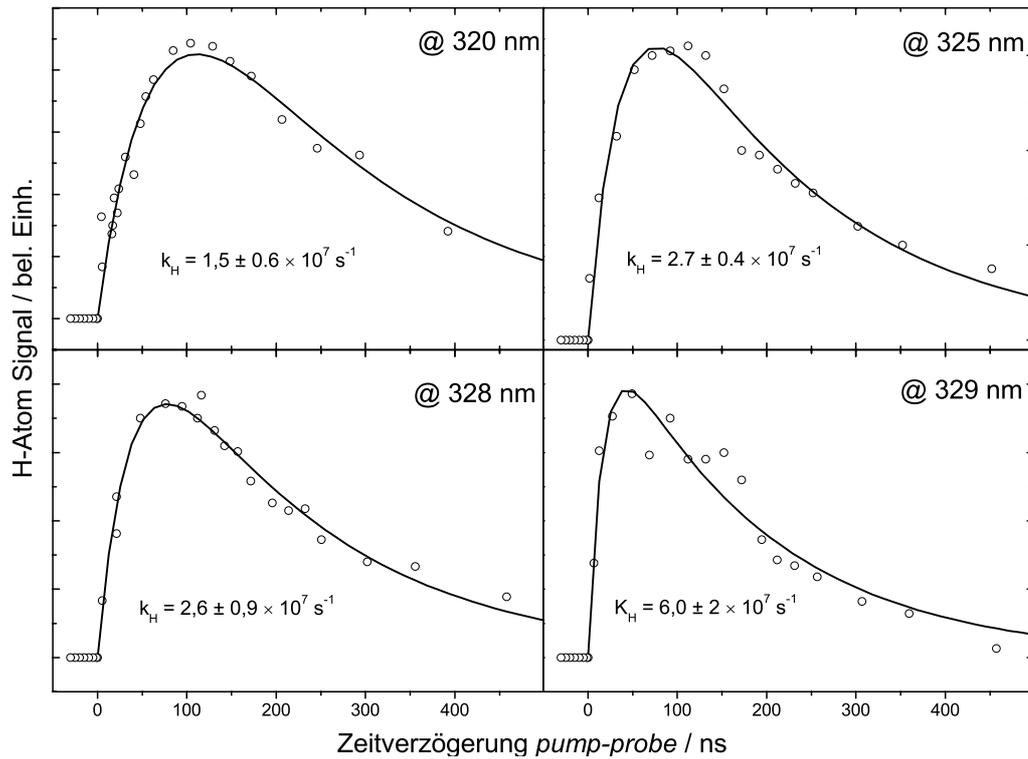


Abb. 5.6: Abhängigkeit des Wasserstoffsignals von der Zeitverzögerung zwischen dem Anregungslaser und dem Detektionslaser bei 320, 325, 328 und 329 nm. Die durchgezogene Linie zeigt die Exponentialanpassung mit einer Geschwindigkeitskonstanten im Bereich von $1,5\text{-}6 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$.

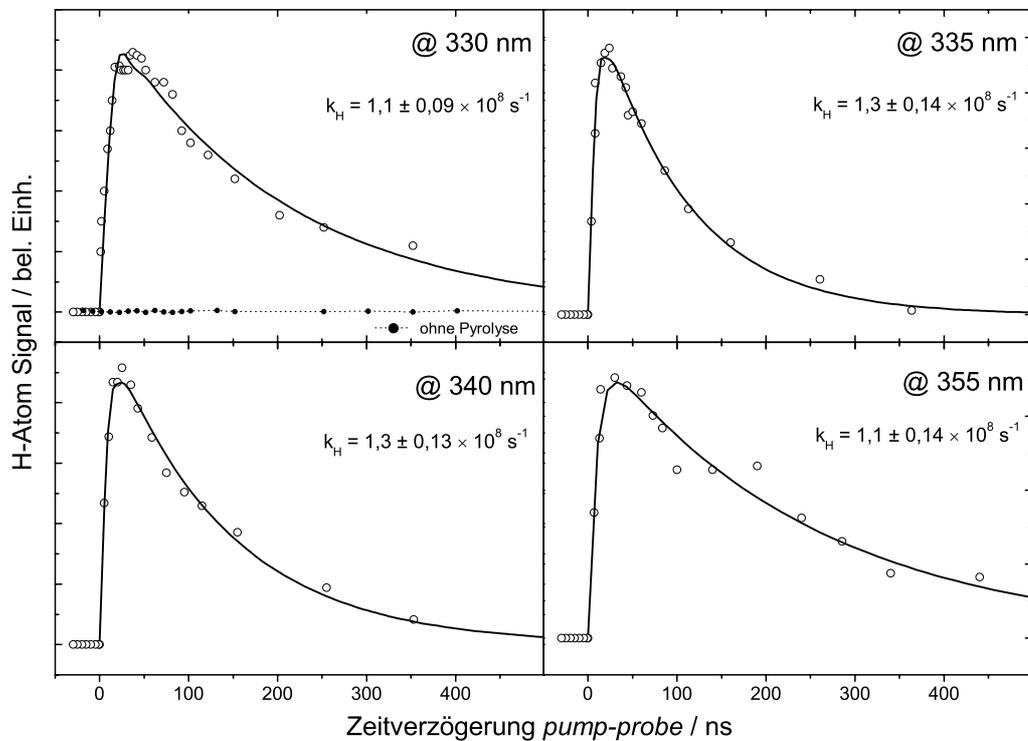


Abb. 5.7: Abhängigkeit des Wasserstoffsignals von der Zeitverzögerung zwischen dem Anregungslaser und dem Detektionslaser bei 330, 335, 340 und 355 nm. Die durchgezogene Linie zeigt die Exponentialanpassung mit einer Geschwindigkeitskonstanten im Bereich von $1 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$.

Erhöht man die Anregungsenergie von 362 kJ/mol (330 nm) auf 368 kJ/mol (325 nm), so nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit nicht wie erwartet zu, sondern deutlich ab.

Die ermittelten Raten werden in Tabelle 5.1 zusammengefasst und in Abb. 5.8 visualisiert. Für die verschiedenen Anregungsenergien wurden die Raten wiederholt gemessen. Die Streuung der Messergebnisse spiegeln die Fehlerbalken in Abb. 5.8 wider. Abbildung 5.7 zeigt auch die unerwartete Erniedrigung der Reaktionsrate im Bereich von 360 bis 375 kJ/mol (329-325 nm). Dies entspricht einer Überschussenergie von mindestens ≈ 200 kJ/mol. Die Rate für die Anregung bei 266 nm (450 kJ/mol) in den 3p-Zustand liegt in derselben Größenordnung wie die langsamen Raten bei 328 bis 320 nm (362 – 374 kJ/mol), die einer Anregung in den 3s-Zustand entsprechen.

Anregungswellenlänge [nm]	Anregungsenergie [kJ/mol]	Mikrokanonische Rate [s ⁻¹]
266	450	$2,8 \pm 0,7 \times 10^7$
320	374	$1,5 \pm 0,6 \times 10^7$
325	368	$2,7 \pm 0,4 \times 10^7$
328	364	$2,6 \pm 0,9 \times 10^7$
329	363	$6,0 \pm 2 \times 10^7$
330	362	$1,1 \pm 0,9 \times 10^8$
335	357	$1,3 \pm 0,1 \times 10^8$
340	352	$1,3 \pm 0,1 \times 10^8$
355	337	$1,1 \pm 0,1 \times 10^8$

Tabelle 5.1: Experimentell ermittelte mikrokanonische Raten der Photodissoziation des *tert*-Butylradikals. Spalten (v.l.n.r.): Anregungswellenlänge, Anregungsenergie und mikrokanonische Rate.

Die schnellen Raten im Bereich von 1×10^8 s⁻¹ sind nahe an der Grenze der zeitlichen Auflösung des Experiments, die bei $2-4 \times 10^8$ s⁻¹ liegt. Wie in Kapitel 5.3.3 aber gezeigt wird, sollten auch diese schnellen Raten verlässlich sein.

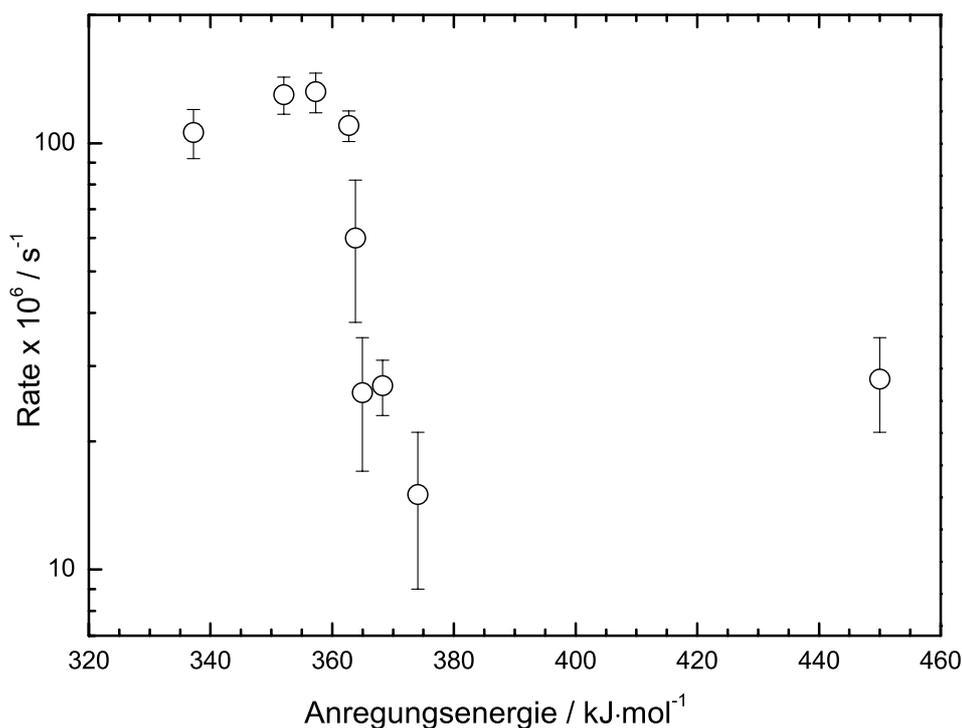


Abb. 5.8: Dissoziationsraten als Funktion der Anregungsenergie. Eine schnelle Rate in der Größenordnung von 1×10^8 zeigt sich für Anregungsenergien zwischen 335 und 360 kJ/mol, eine langsamere Rate für höhere Anregungsenergien.

Um zu überprüfen, ob die gemessenen Raten mit statistischen Vorhersagen übereinstimmen, wurden RRKM-Berechnungen für die unimolekulare Dissoziation des *tert*-Butylradikals durchgeführt. Die dazu notwendigen Schwingungsfrequenzen für das *tert*-Butylradikal und den Übergangszustand wurden der Literatur entnommen^[182, 186]. Alle für die Rechnung verwendeten RRKM-Parameter sind in Anhang II aufgeführt. Eine zusätzliche Schwierigkeit stellen die internen Methylrotoren des *tert*-Butylradikals (drei für das *tert*-Butylradikal, zwei für den Übergangszustand) dar. In unseren RRKM-Berechnungen wurde diese interne Rotation nicht explizit berücksichtigt. Wir verwendeten stattdessen niederfrequente Schwingungen ($10, 50, 100 \text{ cm}^{-1}$), um das Verhalten der Methylrotoren näherungsweise zu beschreiben. Mit dieser Näherung ergibt sich eine Reaktionspfadentartung von drei, anstelle von neun bei exakter Behandlung der Methylrotoren als freie Rotoren^[95]. Unter der Annahme einer Aktivierungsenergie von $E_A = 158 \text{ kJ/mol}$ ($37,8 \text{ kcal/mol}$) wurden die Raten mithilfe von zwei unterschiedlichen Programmen mit nahezu identischem Ergebnis berechnet (siehe Tabelle 5.2 und 5.3). Eines benutzt das *direct state count*^[98] zur Ermittlung der Zustandsdichten und –summen, das andere den Whitten-Rabinovitch-Algorithmus^[99]. Für den

H-Verlust des *tert*-Butylradikals bei 355 nm (337 kJ/mol) wurden Raten von $6,7 \times 10^8$ (mit 100 cm^{-1} für die Rotorenfrequenz) bzw. $3,3 \times 10^8$ (mit 50 cm^{-1} für die Rotorenfrequenz) berechnet. Für Anregung mit 330 nm sind die Raten etwa um den Faktor 2 höher. In Anbetracht der Einfachheit des RRKM-Modells und der verwendeten Näherungen können also die schnelleren Raten für Wellenlängen zwischen 330 und 355 nm ausreichend gut mit RRKM beschrieben werden. Die niedrigeren Raten für 320 nm bis 328 nm verhalten sich dagegen nicht gemäß dieses einfachen statistischen Modells. Für Anregung mit 320 nm wurde eine Rate von $8,8 \times 10^8$ (mit 50 cm^{-1} für die Rotorenfrequenz) berechnet, Werte, die beinahe zwei Größenordnungen höher liegen als die experimentell beobachteten. Die Diskrepanz zwischen berechneter und experimenteller Rate ist bei 266 nm Anregung noch ausgeprägter ($4,3 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ vs. $2,7 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$). Selbst bei Erhöhung der Reaktionsbarriere auf den höchsten noch sinnvollen Wert 167 kJ/mol ist die RRKM-Rate mit ($2,4 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$) immer noch zwei Größenordnungen schneller als die experimentelle Rate.

Anregung [nm/kJ mol ⁻¹]	Methylrotor $\nu=10 \text{ cm}^{-1}$	Methylrotor $\nu=50 \text{ cm}^{-1}$	Methylrotor $\nu=100 \text{ cm}^{-1}$
355/335	$7,6 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$	$3,3 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$	$6,7 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$
330/364	$1,5 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$	$7,5 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$	$1,5 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$
325/368	$1,7 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$	$8,3 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$	$1,7 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$
320/373	$1,8 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$	$8,8 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$	$1,8 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$
266/448	$8,6 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$	$4,3 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$	$8,5 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$

Tabelle 5.2: Raten aus RRKM-Berechnungen für die Dissoziation des *tert*-Butylradikals. Mit $E_A = 37,8 \text{ kcal/mol}$ (158 kJ/mol), entsprechend einer Rückbarriere von 1,4 kcal/mol (6 kJ/mol).

Anregung [nm/kJ mol ⁻¹]	Methylrotor $\nu=10 \text{ cm}^{-1}$	Methylrotor $\nu=50 \text{ cm}^{-1}$	Methylrotor $\nu=100 \text{ cm}^{-1}$
355/335	$3,0 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$	$1,5 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$	$3,0 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$
330/364	$6,6 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$	$3,3 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$	$6,6 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$
325/368	$8,3 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$	$4,1 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$	$8,3 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$
320/373	$9,3 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$	$4,6 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$	$9,3 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$
266/448	$4,8 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$	$2,4 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$	$4,8 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$

Tabelle 5.3: Raten aus RRKM-Berechnungen für die Dissoziation des *tert*-Butylradikals. Mit $E_A = 40 \text{ kcal/mol}$ (167 kJ/mol) entsprechend, einer Rückbarriere von 3,8 kcal/mol (16 kJ/mol).

5.3.3 Kontrollexperimente

1) Abhängigkeit des H-Signals von der Anregungslaser-Energie

Um Mehrphotonenanregung ausschließen zu können, wurde die Abhängigkeit des H-Signals von der Laserenergie des Photolyselasers untersucht. Für alle Wellenlängen ergab sich eine lineare Abhängigkeit und damit die Sicherheit, dass bei den verwendeten Energien nur eine Ein-Photonenanregung stattfand. Für Zwei- und Mehrphotonenprozesse ergeben sich höhere Abhängigkeiten des Signals von der Energie. Abb. 5.9 zeigt die lineare Abhängigkeit bei 266 nm in einem Energiebereich von 2 bis 5 mJ. Bei sehr hohen Anregungsenergien (≥ 6 mJ) dominieren dagegen Mehrphotonenanregungen. Dies führt zu schnellen Wasserstoffatomen, die vermutlich aus der Fragmentation des Kations stammen. Dem *tert*-Butyl-Kation sollte schon bei Absorption von zwei Photonen ausreichend Überschussenergie zur Dissoziation zur Verfügung stehen.

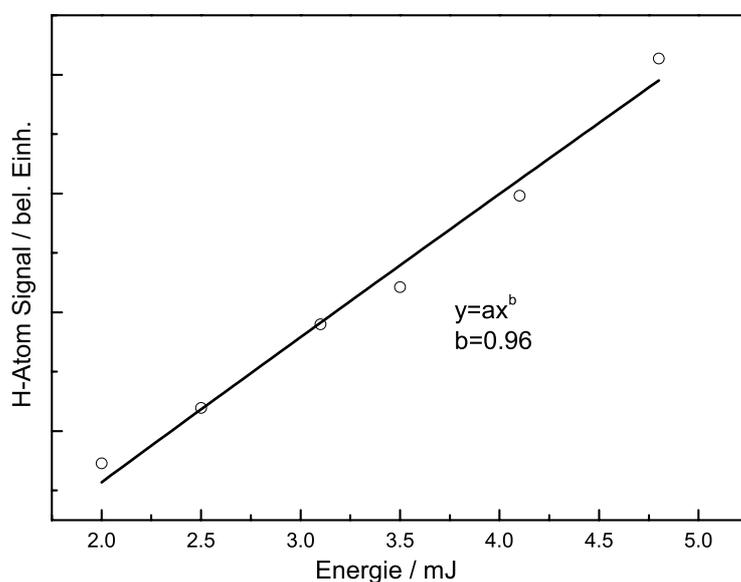


Abb. 5.9: Abhängigkeit des Wasserstoffsignals (Detektionslaser resonant zur Lyman- α) von der Energie des Anregungslasers bei 266 nm.

2) Ermittlung der maximalen zeitlichen Auflösung des Experimentes

Wie schon für das Adenin (Kapitel 4.3.4) wurden Raten bei sehr hoher Anregungsenergie (≥ 6 mJ) aufgenommen, mit dem Ziel, durch Multiphotonenanregung Dissoziationskanäle zu

erreichen, die zu schnell für die zeitliche Auflösung des Experimentes sind. Dies gelang auch für das *tert*-Butylradikal mit Anregung bei 266 nm. Abb. 5.10 zeigt eine auf diesem Wege ermittelte Kurve des Wasserstoffsignals. Das Plateau ist innerhalb von 10 ns erreicht; die dazugehörige maximale Rate liegt im Bereich von $3\text{-}4 \times 10^8$. Ansatzweise zu erkennen ist auch der gaußförmige Anfangsverlauf der Rate (FWHM = 9 ns), der die Überlappung der beiden Laserpulse widerspiegelt. Die in Kapitel 5.3.2 ermittelten Raten im Bereich von $1 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ zeigen einen Anstieg innerhalb von 20-30 ns und können somit deutlich von der maximalen Rate unterschieden werden.

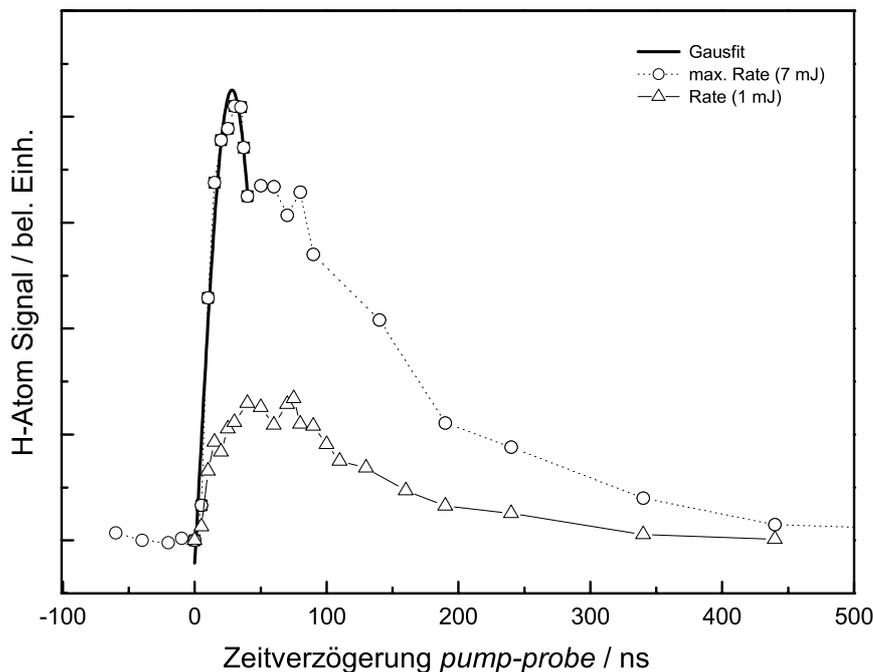


Abb. 5.10: Die durch Multiphotonenanregung bei 7 mJ erzwungene hohe Rate (offene Kreise) zeigt die maximal mögliche zeitliche Auflösung des Experimentes an. Die durchgezogene Linie stellt ein Gaußprofil für die ersten 10 Messpunkte dar und entspricht dem Überlapp der Laserprofile von *pump*- und *probe*-Laser. Zum Vergleich die Rate des Einphotonenprozesses (1 mJ).

3) Abhängigkeit des H-Signals von der Bandenposition im *t*-Butylradikal

Die relative Intensität des H-Signals in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge zwischen 320 und 355 nm wurde untersucht, um sicherzustellen, dass die Wasserstoffatome tatsächlich vom *tert*-Butylradikal stammen. Man erwartet in diesem Fall einen Intensitätsverlauf des H-Signals entsprechend des Absorptionsspektrums des *tert*-Butylradikals. Abbildung 5.11 vergleicht das UV-Spektrum der 3s-Bande des *tert*-

Butylradikals aus Ref.^[178] mit dem über Wasserstoffdetektion gemessenen Anregungsspektrum bei einer Zeitverzögerung von 50 ns. Die Zeitverzögerung von 50 ns gewährleistet die Berücksichtigung des Plateaus sowohl der schnellen als auch der langsamen bei der Messung und stellt somit einen Kompromiss zwischen beiden Raten dar. Die Kongruenz zum Bandenprofil der 3s-Bande ist überzeugend und zeigt, dass die beobachteten H-Atome aus der Photodissoziation des *tert*-Butylradikals stammen.

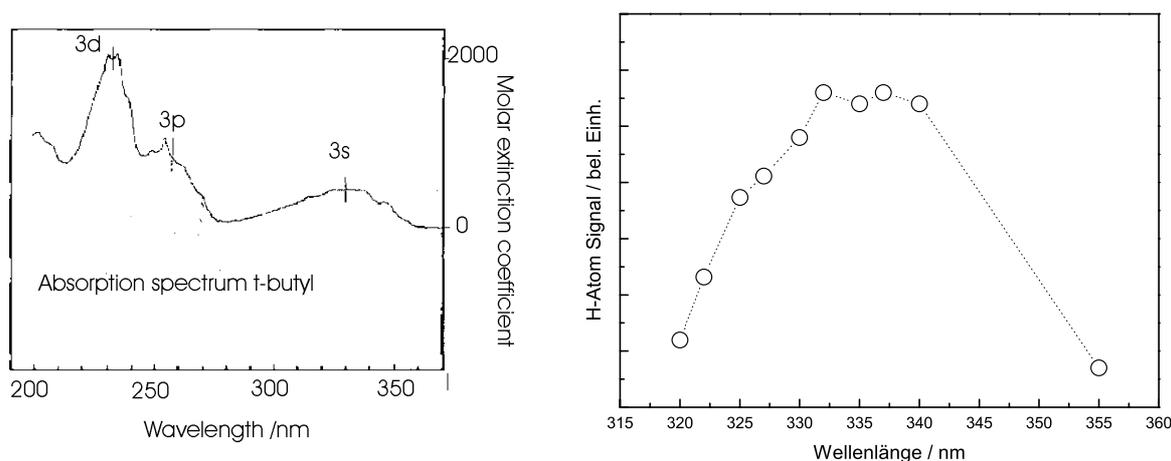


Abb. 5.11: Vergleich des UV-Spektrums des *tert*-Butylradikals^[178] (links) mit dem über Wasserstoffdetektion gemessenen Anregungsspektrum der 3s-Bande (rechts).

4) Abhängigkeit des H-Signals von den Pyrolysebedingungen

Um sicherzustellen, dass die Wasserstoffatome von *tert*-Butylradikalen stammen, die pyrolytisch und nicht photolytisch erzeugt wurden, ist es notwendig Ratenmessungen mit ausgeschalteter Pyrolyse durchzuführen. Die Abbildungen 5.5 und 5.7 (oben rechts) zeigen die Ergebnisse dieser Kontrollexperimente. Es ist deutlich zu erkennen, dass ohne Pyrolyse keine Abhängigkeit des H-Signals von der Zeitverzögerung zwischen *pump*- und *probe*-Puls besteht. Somit gehören die ermittelten Raten eindeutig zu pyrolytisch erzeugten Radikalen.

5.3.4 Dopplerprofile

Detaillierte Information über die Produktenergieverteilung erhält man aus Dopplerprofilen. Im Photodissoziationsprozess wird ein Teil der Überschussenergie als Translationsenergie der Fragmente frei. Aufgrund der Impulserhaltung geht der überwiegende Teil davon in das sehr viel leichtere Wasserstoffatom über und führt zu einer Dopplerverbreiterung der Absorptionslinie. Abbildung 5.12 zeigt ein repräsentatives Dopplerprofil bei einer Anregung mit 266 nm und einer Verzögerung zwischen *pump*- und *probe*-Puls von 90 ns. Das aus der Pyrolyse-Quelle bzw. aus der Photolyse mit 121,6 nm stammende Einfarben-Untergrundsignal wurde subtrahiert. Das Absorptionsprofil lässt sich gut mit einem Gaußprofil der Halbwertsbreite $5,6 \text{ cm}^{-1}$ fitten. Die Gauß-Form deutet auf eine Geschwindigkeitsverteilung ähnlich der Maxwell-Boltzmann-Geschwindigkeitsverteilung hin. Die vollständige statistische Umverteilung der inneren Energie vor der Dissoziation führt zu einer isotropen Energieverteilung und im Gegensatz zu Adenin zu nicht-strukturierten Dopplerprofilen, die symmetrisch um ein zentriertes Maximum angeordnet sind. Die Beiträge der Feinstrukturaufspaltung und der Laserbandbreite zum Dopplerprofil wurden vernachlässigt. Dies scheint gerechtfertigt aufgrund des geringen Betrags im Vergleich zur gemessenen Dopplerprofilbreite. Aus der Halbwertsbreite des Dopplerprofils kann die Translationstemperatur T_T wie folgt berechnet werden^[162, 163]:

$$T_T = \frac{\Delta \nu_{FWHM}^2 \cdot m_H \cdot \left(\frac{c}{\nu_0(H)} \right)^2}{8 \cdot k \cdot \ln 2} \quad (5-1)$$

Dabei stellt m_H die Masse des Wasserstoffatoms, $\nu_0(H)$ die Absorptionsfrequenz des Wasserstoffatoms im Ruhezustand, $\Delta \nu_{FWHM}$ die Dopplerverbreiterung, k die Boltzmannkonstante, c die Lichtgeschwindigkeit dar. Mit der ermittelten Halbwertsbreite von $5,6 \text{ cm}^{-1}$ ergibt sich eine Translationstemperatur T_T von $9,1 \times 10^3 \text{ K}$. Aus T_T lässt sich über $\langle E_T \rangle = \frac{3}{2} k T_T$ der Erwartungswert für die Translationsenergie $\langle E_T \rangle$ zu 113 kJ/mol (27 kcal/mol) berechnen. Es wurden somit 38 % der Überschussenergie in Translationsenergie umgewandelt. Es wird also etwas mehr als die Hälfte der Photonenenergie für die Freisetzung und die Beschleunigung des Wasserstoffatoms verwendet; der Rest verbleibt im heißen 2-Methylpropen.

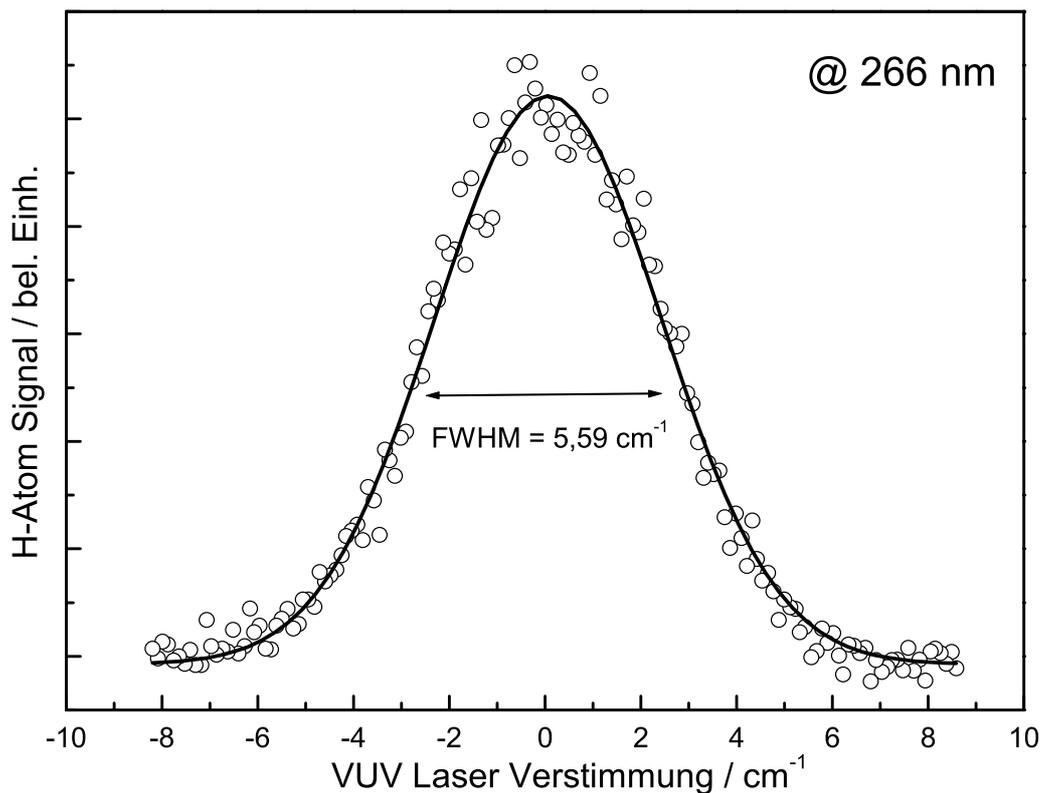


Abb. 5.12: Dopplerprofil des Wasserstoffatoms aus der Photodissoziation des *tert*-Butylradikals bei 266 nm. Die durchgezogene Linie stellt einen Gaußfit mit einer Halbwertsbreite von $5,6 \text{ cm}^{-1}$ dar.

Die Dopplerprofile für die Anregung in den $3s$ -Zustand sind durch ein großes Einfarben-Untergrundsignal gekennzeichnet. Die Dopplerprofile nach Subtraktion des Untergrundsignals erlauben deshalb nur eine grobe Analyse. Die Profile zeigen eine Halbwertsbreite von ungefähr 5 cm^{-1} . Dies entspricht einem Erwartungswert für die Translationsenergie $\langle E_T \rangle$ von $90 \pm 20 \text{ kJ/mol}$, d.h. etwa 40% der Überschussenergie. Abbildung 5.13 zeigt als Beispiel das Dopplerprofil für die Wellenlänge 355 nm. Innerhalb der Datengenauigkeit ist der Anteil der Überschussenergie, der in Translationsenergie umgewandelt wurde, für alle untersuchten Wellenlängen in der $3s$ -Bande gleich. Ein ähnlich überraschendes Verhalten, wie es für die Dissoziationsraten in der $3s$ -Bande gefunden wurde, zeigte sich bei den Dopplerprofilen vermutlich aufgrund des schlechten Signal/Rausch-Verhältnisses nicht.

Während man den Erwartungswert für die Translationsenergieverteilung relativ leicht aus der Analyse des Dopplerprofils erhält, ist die detaillierte Beschreibung der kompletten Translationsenergieverteilung deutlich komplexer. Im Idealfall kann die Produkttranslations-

energieverteilung mithilfe der a priori-Verteilung berechnet werden^[96]. Aufgrund der Rückbarriere in der hier untersuchten Reaktion sollte für diesen Fall jedoch keine a priori-Verteilung angenommen werden.

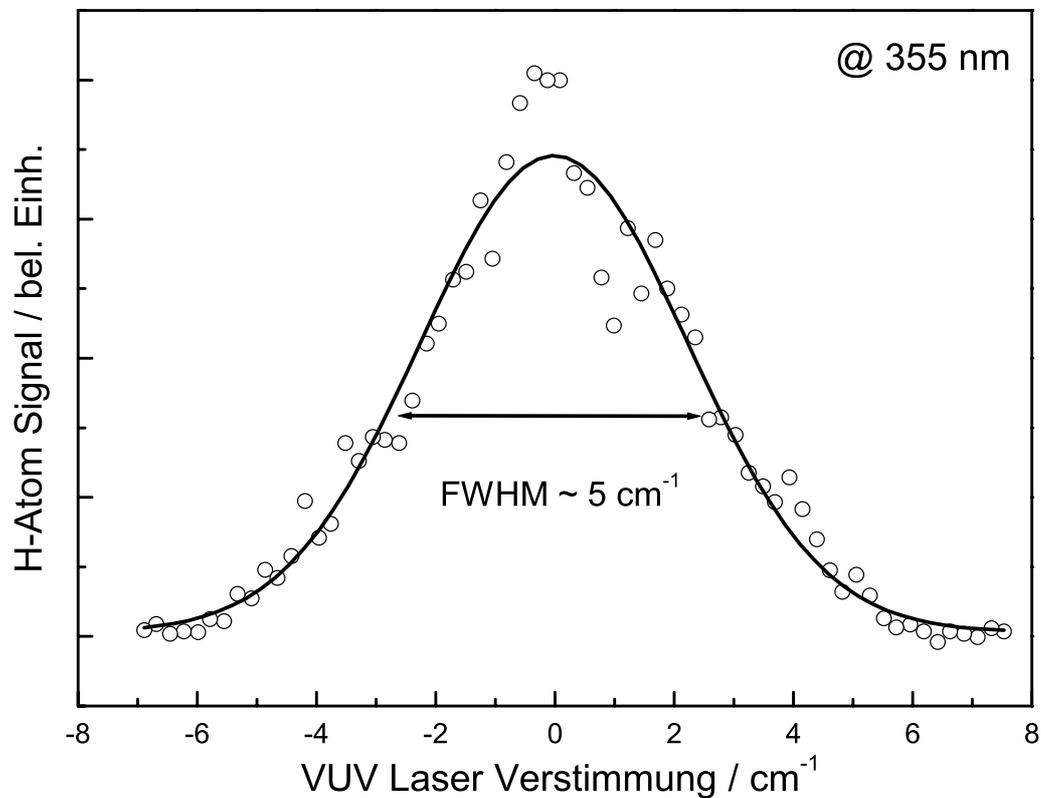


Abb. 5.13: Dopplerprofil des Wasserstoffatoms aus der Photodissoziation des *tert*-Butylradikals bei 355 nm. Die durchgezogene Linie stellt einen Gaußfit mit einer Halbwertsbreite von $\sim 5 \text{ cm}^{-1}$ dar.

5.4 Diskussion

Allgemein wird vermutet, dass elektronisch angeregte Zustände von Radikalen schnell durch interne Konversion auf die Grundzustandhyperfläche deaktiviert werden. Auch für das *tert*-Butylradikal scheint diese Annahme für niedrige Anregungsenergien durch die hier erzielten Ergebnisse bestätigt zu werden. Für Anregungsenergien unter 360 kJ/mol bzw. für Wellenlängen über 330 nm werden die Raten gut durch einfache RRKM-Berechnungen bestätigt. Die Dynamik der Photodissoziation unter diesen Anregungsenergien ist nach dem folgenden einfachen Bild zu verstehen: Nach Absorption eines Photons durch das *tert*-Butylradikal und damit verbundener elektronischer Anregung in den 3s-Zustand kommt es zu einer schnellen internen Konversion in den elektronischen Grundzustand, wobei die elektronische Anregungsenergie in interne Energie (v.a. Schwingungsenergie) umgewandelt wird. Die interne Energie ist äquivalent zu einer Schwingungstemperatur T_v , die sich wie folgt berechnen lässt^[163]:

$$E + \sum_i \frac{\hbar\omega_i}{e^{kT} - 1} = \sum_i \frac{\hbar\omega_i}{e^{kT_v} - 1} \quad (5-2)$$

E ist dabei die Energie des Photons, T ist die Schwingungstemperatur vor der Anregung, und ω_i sind die Schwingungsfrequenzen des Radikals. Die Gleichung besagt, dass die Summe aus Energie des Photons und Schwingungsenergie des Radikals vor der Anregung gleich der Schwingungsenergie nach der Anregung ist. Damit obige Gleichung gültig ist, müssen jedoch zwei Voraussetzungen erfüllt sein: Zum Einen muss die Photonenenergie E groß im Vergleich zu jedem Schwingungsquant des Moleküls sein, zum Anderen muss eine große Anzahl von Schwingungsmoden vorliegen^[163]. Beide Voraussetzungen sind im Falle des *tert*-Butylradikals erfüllt. Für die Schwingungstemperatur T vor der Anregung wurde ein Wert von 100 K angenommen^[108]. Mit einer Anregungsenergie von 450 kJ/mol (entspricht 266 nm) ergibt sich eine Schwingungstemperatur T_v von 2200 K. Die heißen Radikale dissoziieren daraufhin auf eine Art und Weise, die sich mithilfe statistischer Theorien sehr gut beschreiben lässt. Das bedeutet auch, dass sowohl die interne Konversion, als auch die Umverteilung der Schwingungsenergie (IVR) schneller als die Dissoziation ablaufen, und der ratenbestimmende

Schritt damit die Dissoziation darstellt. Die schnelle interne Konversion zeigt sich auch in den diffusen und strukturlosen Absorptionsspektren des Radikals.

Das überraschende Merkmal der Photodissoziation des *tert*-Butylradikals ist jedoch die plötzliche Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit bei Anregungsenergien oberhalb 360 kJ/mol. Eine Erklärung für dieses Verhalten ist nicht offensichtlich. Prozesse höherer Ordnung wie dissoziative Photoionisation oder Photodissoziation des Reaktionsprodukts Buten können aufgrund der Kontrollexperimente ausgeschlossen werden. Sowohl die lineare Abhängigkeit des Wasserstoffsignals von der Energie des Anregungslasers als auch die Übereinstimmung zwischen dem Absorptionsspektrum des *tert*-Butylradikals und dem Spektrum, das mithilfe des Wasserstoffsignals aufgenommen wurde, stehen im Widerspruch zu derartigen Prozessen. Denkbar wäre weiterhin eine Erniedrigung der Rate der internen Konversion durch eine weniger effiziente Kopplung des angeregten 3s-Zustandes mit dem elektronischen Grundzustand aufgrund von kleineren Franck-Condon-Faktoren im entsprechenden Matrixelement. Allerdings wäre in diesem Fall keine derart abrupte, sondern eher eine sukzessive Veränderung der Reaktionsrate zu erwarten. Deshalb wird die Möglichkeit eines konkurrierenden Reaktionskanals für die Deaktivierung des ursprünglich angeregten Zustands als Erklärung für das Verhalten des *tert*-Butylradikals favorisiert.

Vor der Diskussion von weiteren möglichen Deaktivierungskanälen des *tert*-Butylradikals müssen zunächst einmal alternative Reaktionskanäle untersucht und gegebenenfalls ausgeschlossen werden. Diese Konkurrenzkanäle beinhalten C-C-Bindungsbrüche, über die unser Experiment so gut wie keine Aussage liefern kann. Die thermochemisch relevanten Reaktionskanäle zeigt Abb. 5.14. Der direkte C-C-Bindungsbruch des *tert*-Butylradikals führt zur Bildung des Dimethylcarbens ($\Delta H_f^\circ = 271 \text{ kJ/mol}^{[187]}$) und des Methylradikals. Aus energetischer Sicht ist dieser Kanal bei den verwendeten Anregungsenergien kaum möglich. Dagegen ist die Isomerisierung des *tert*-Butylradikals zum iso-Butylradikal über eine [1,2]-Wasserstoff-Verschiebung und ein darauf folgender C-C-Bindungsbruch energetisch durchaus denkbar. PACANSKY *et al.* beobachteten die Isomerisierung in einer Argonmatrix, konnten aber nicht ausschließen, dass eine Rekombinationsreaktion im Matrixkäfig erfolgte^[188]. Über die Barriere einer solchen H-Verschiebung ist wenig bekannt. Theoretische Berechnungen für die 1,2-Wasserstoff-Verschiebung in primären Alkylradikalen ergaben eine Barriere von 170 bis 230 kJ/mol (41 bis 55 kcal/mol)^[189]. Für die Isomerisierung vom Allyl zum 2-Propenyl wurde eine Barriere von 276 kJ/mol (66 kcal/mol) berechnet^[15]. Diese Barriere ist wesentlich höher als die Barriere für den H-Verlust des *tert*-Butylradikals, so dass auch diese Konkurrenzreaktion nur als Nebenreaktion in Frage kommt. Die Produkte eines C-C-

Bindungsbruchs können in einem Ein-Photonenprozess ohnehin keinen Wasserstoff verlieren. Somit sind sie als Quelle für Wasserstoffatome auszuschließen, da die Kontrollexperimente einen Ein-Photonenprozess eindeutig belegt haben (siehe Kapitell 5.3.3). Dennoch ist es interessant, ob diese Konkurrenzreaktionen eines C-C-Bindungsbruch für die Photodissoziationsdynamik des *tert*-Butylradikals eine Rolle spielen. Antwort auf diese Frage könnten Untersuchungen mittels *translational energy* Spektroskopie geben, wie sie von der Arbeitsgruppe BUTLER durchgeführt werden^[190].

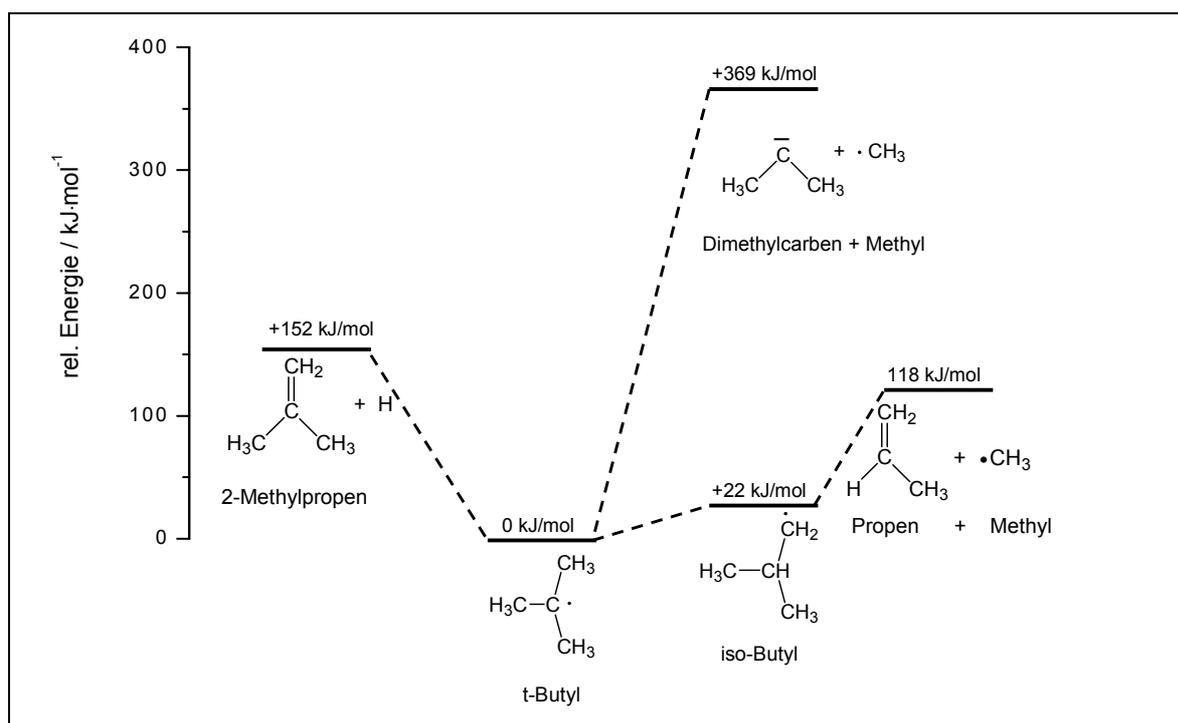


Abb. 5.14: Energieniveaus der wichtigsten Reaktionswege des *tert*-Butylradikals. Die Energiewerte verstehen sich relativ zur Bildungsenthalpie (Bildungswärme) des *tert*-Butylradikals ($\Delta H_f=48$ kJ/mol)^[185]. Die Bildungsenthalpie des Dimethylcarbens ($\Delta H_f=271$ kJ/mol) wurden aus Ref. ^[187] entnommen; alle anderen Bildungsenthalpien aus Ref. ^[185].

Die weitere Diskussion beinhaltet den Vergleich mit den Ergebnissen aus früheren Messungen an Radikalen. Da die Barrieren für den Wasserstoffverlust für das Ethyl- und das *tert*-Butylradikal ähnlich sind, können diese Daten für beide Radikale gut miteinander verglichen werden. GILBERT *et al.* ermittelten für das Ethylradikal Dissoziationsraten für Anregungsenergien zwischen 265 nm und 240 nm (d.h. Anregung in die 3s-Bande) die mehr als 4 Größenordnungen kleiner waren als von RRKM vorhergesagt (10^7 s⁻¹ vs. 10^{12} s⁻¹)^[18]. Interessanterweise liegt die Rate für den H-Verlust von Ethyl für 265 nm bei $\sim 10^6$ s⁻¹ und ist damit langsamer als im *tert*-Butylradikal für 266 nm. Man hätte erwartet, dass im *tert*-Butylradikal aufgrund der höheren Zustandsdichte durch das Vorhandensein der zusätzlichen

Methylrotoren die Rate geringer als im Ethylradikal ausfällt. Dies zeigt, dass die Dissoziation nicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt sein kann. Da ein solches Verhalten sowohl im Ethyl- als auch im *tert*-Butylradikal gefunden wurde, stellt sich die Frage, ob es sich hierbei um ein generelles Phänomen in Alkylnradikalen handelt. Neueste Berechnungen der elektronischen Struktur des Ethylradikals bieten einen möglichen Erklärungsweg^[191]. Die Berechnungen deuten bei Dehnung der C-C-Bindungslänge auf eine Kreuzung zwischen dem 3s- und dem 3p_x-Zustand hin. Dadurch ergibt sich ein Minimum auf der Potentialenergiefläche des 3p_x-Zustandes.

Der Vergleich mit Ethyl führt somit zu folgender spekulativer Interpretation der Beobachtungen am *tert*-Butylradikal: Mindestens einer der 3p-Zustände besitzt ein Energieminimum für eine Geometrie, die weit entfernt von der Grundzustandgeometrie ist. Dieses Energieminimum führt zu einer längeren Lebensdauer dieses 3p-Zustandes als bisher angenommen, was auf eine schwächere Kopplung zum elektronischen Grundzustand zurückführbar wäre. Der 3p-Zustand würde mit dem niedriger liegenden 3s-Zustand koppeln, womit sich ein effizienter Weg für die Deaktivierung des 3p-Zustandes ergäbe. Der Beginn der Kopplung ist durch die Stufe in Abb. 5.8 klar zu erkennen. Die Kopplung zeigt sich also im *tert*-Butylradikal erst bei einer Überschussenergie im 3s-Zustand von etwa 2500 cm⁻¹ und spielt bei geringeren Überschussenergien keine Rolle. Im Ethyl scheint eine derartige Kopplung dagegen bereits ohne Überschussenergie im 3s-Zustand aufzutreten. Das Kreuzen von Potentialkurven ist bei Radikalen sehr häufig. So fanden MATSIKA & YARKONY im Ethyl eine konische Durchschneidung der drei 3p-Zustände, allerdings bei höheren Energien^[192].

Die hier gegebene, sehr spekulative Erklärung bedarf weiterer experimenteller und theoretischer Überprüfung. Derzeit wird der H-Verlust von anderen Propyl- und Butylradikalen in unserer Arbeitsgruppe untersucht. Erste Ergebnisse deuten darauf hin, dass eine langsame Rate ein allgemeines Charakteristikum für die Photodissoziation von Alkylnradikalen ist. Auch die Untersuchung der Photodissoziationsdynamik des *tert*-Butylradikals nach Anregung in die 3d-Bande steht noch aus. Ein *Intersystem Crossing* zu Quartett-Zuständen wird im Rahmen dieser Diskussion nicht berücksichtigt, da die meisten Radikale keine niedrig liegenden Quartett-Zustände besitzen^[193].

Neben den Dissoziationsraten kann auch die Verteilung der Translationsenergie einen Einblick in die Dynamik der Photodissoziation geben. Der Anteil der Überschussenergie der in Translationsenergie übergeht, ist mit 38 % bei 266 nm Anregung für einen statistischen Prozess ungewöhnlich hoch. Für Anregung mit 320 bis 355 nm liegt der Wert in derselben

Größenordnung. Typisch für statistische Dissoziationsprozesse bei Radikalen wären Translationsenergien im Bereich von 20 % der Überschussenergie. So wurden für die unimolekulare Dissoziation des Allyls zum Allen ein Anteil von 24 %^[16], für die Bildung des Cyclopropylidens aus Propargyl 22 %^[17] bestimmt. Bei der unimolekularen Dissoziation des Ethyls fand man mit 28 % einen etwas größeren Wert^[18]. Etwas geringere Prozentsätze ergaben sich für den H-Verlust von aromatischen Molekülen^[162, 163, 194]. Eine mögliche Erklärung für den großen Anteil an freiwerdender Translationsenergie in langsamen Dissoziationsprozessen gibt eine Arbeit der Gruppe NEUMARK^[101]. Demnach führt eine signifikante Barriere für die Rückreaktion (größer als 6 kJ/mol) zu einer beträchtlichen Translationsenergiefreisetzung, da die Energie der Barriere nicht statistisch zwischen den verschiedenen Freiheitsgraden verteilt wird, sondern überwiegend als Translation freigesetzt wird. Der Großteil der Anregungsenergie verbleibt als innere Energie im Radikal. Nach KOLPITZ *et al.* wird diese Energie für eine große Geometrieänderung vor der Dissoziation benötigt und ist typisch für einen indirekten Dissoziationsprozess^[80].

6 Naphthol: Monomer und Cluster

6.1 Einleitung

Naphthol/Solvent-Cluster gehören zu den wichtigsten Modellsystemen zur Untersuchung der Eigenschaften und Dynamik wasserstoffbrückegebundener Systeme. Dabei ist Naphthol ebenso wie Phenol durch seine besondere Photochemie gekennzeichnet. Durch Lichtanregung steigt die Acidität von $pK_s = 9,8$ im Grundzustand auf $pK_s = -0,2^{XII}$ im elektronisch angeregten Zustand dramatisch an^[195-198], und es eröffnet sich die Möglichkeit zum Protonentransfer (*excited state proton transfer*, ESPT):



In Lösung kann diese Reaktion mittels Fluoreszenzmessung nachgewiesen werden, da die Emission des entstehenden Anions stark rotverschoben zu der des undissoziierten Moleküls ist. Die enorme Bedeutung dieses Forschungsgebietes liegt darin, dass der Protonentransfer zu den wichtigsten Elementarreaktionen der Chemie und Biologie gehört. Beinahe jeder fundamentale Stoffwechselkreislauf beinhaltet Protonentransferreaktionen (siehe z.B. TURZO *et al.* über die Bedeutung des Protonentransfers in der Photosynthese^[199]). Der Idee des ESPT in Lösung folgend wurde dasselbe Verhalten auch in der Gasphase vermutet. Durch Solvation mit ausreichend starken Basen wie Ammoniak, Wasser oder Piperidin sollte sich auch hier die Möglichkeit zum ESPT eröffnen. ESPT in Phenol- und Naphthol/Ammoniak-Clustern wurde in den letzten Jahren von vielen Gruppen^[24, 25, 31, 200-202], auch in unserer Arbeitsgruppe^[30, 203], mit einer Fülle unterschiedlicher Techniken untersucht. Naphthol scheint schon in Clustern mit vier^[200, 204] oder fünf^[202] Ammoniakmolekülen die Möglichkeit zu besitzen, ein Proton abzugeben. Aus Untersuchungen in einer Argonmatrix ergab sich eine Zeitskala von etwa 23 ps für den Protonentransfer vom Naphthol zum Ammoniak^[205]. Wichtiger für den Bezug zu biologischen Systemen ist aber zweifellos der Protonentransfer mit Wasser als Solvens. Im Vergleich zu Ammoniak sind für einen Protonentransfer mindestens 25 bis 30 Wassermoleküle nötig^[26, 32]. Lange Zeit gab es keine Zweifel an der Existenz des ESPT, bis einige Schlüsselexperimente das Bild des ESPT – zumindest für Phenol - ins Wanken brachten. Für die Interpretation der Ergebnisse nach dem ESPT-

^{XII} Es existiert eine Vielzahl von experimentellen Werten bezüglich des pK_s -Wertes im angeregten Zustand. Eine Erklärung für die Bevorzugung dieses Wertes findet sich bei PINES^[188]

Mechanismus ist das Vorhandensein einer hohen Barriere für den Protonentransfer im Kation notwendig. JACOBY *et al.* konnten in nanosekunden-zeitaufgelösten *pump probe*-Experimenten keine Barriere finden^[206]. PINO *et al.* interpretierten ihre Ergebnisse schließlich nicht mehr mit ESPT, sondern auf der Basis eines Wasserstoffatomtransfers (*excited state hydrogen transfer*, ESHT)^[127, 128]:



Dieser alternative Ansatz eines H-Transfers wurde daraufhin in einer Vielzahl von Experimenten untersucht und konnte durch IR-Dip-Spektren des Ammoniumradikals bestätigt werden^[131]. GREGOIRE *et al.* folgerten aus Experimenten mit deuterierten Spezies, dass der H-Transfer über einen Tunnelprozess verläuft^[129]. Der Mechanismus des H-Transfers konnte für die Phenol-Komplexe mit bis zu sechs Ammoniakmolekülen durch das Modell von SOBOLEWSKI und DOMCKE^[8] erklärt werden (siehe Kapitel 4.1). Im Naphthol dagegen liegt der $\pi\pi^*$ energetisch unter dem des Phenols, und somit liegt der $\pi\pi^* - \pi\sigma^*$ -Schnittpunkt bei höheren Energien. Aus diesem Grund sollte man keinen H-Transfer im angeregten Zustand erwarten, und experimentell konnte bisher kein Hinweis auf einen solchen gefunden werden. Stattdessen wird angenommen, dass ein Protonentransfer für Naphthol/(NH₃)_{n>5} im Grundzustand stattfindet (*ground state proton transfer*, GSPT) und die Produkte des Protonentransfers nach Anregung in den S₁ schnell (50 ps) Solvensmoleküle verlieren^[23]. DAVID, DEDONDER-LARDEUX und JOUVET stellen in einem kürzlich erschienen Review die experimentelle Beobachtung von ESPT sogar gänzlich in Frage^[23].

Im Zusammenhang mit dem ESPT/ESHT ist die Schwingungsstruktur von Naphthol/Wasser-Clustern von immenser Bedeutung und seit Jahren das Ziel verschiedenster spektroskopischer Methoden, wie MPI-Spektroskopie^[24-27], Photoionisationseffizienz-Spektroskopie^[25], *stimulated emission pumping*-Spektroskopie^[28], IR-Dip-Spektroskopie^[29], zeitaufgelöster Spektroskopie^[26, 30-33] und MATI-Spektroskopie^[34]. Der Fokus der folgenden Experimente lag überwiegend auf der Identifizierung intermolekularer Schwingungen in Naphthol/Solvent-Clustern, da diesen eine besondere Bedeutung für den Protonen- bzw. Wasserstofftransfer zugeschrieben werden muss.

6.2 Experiment

1-Naphthol wurde von Aldrich bezogen und ohne weitere Reinigung verwendet. Das Überführen in die Gasphase geschah bei 80°C in der Ofenquelle.

Zur Erzeugung der Wassercluster wurde das Trägergas mit Wasserdampf versetzt, indem man es durch einen Behälter mit feuchtem und warmen (40°C) Schaumstoff strömen ließ. Als Trägergas diente Argon 5.0, für bestimmte Kontrolleexperimente Stickstoff 4.6 und Helium 5.0.

Für die [1+1] REMPI-Experimente wurde Lasersystem 1 verwendet. Der Farbstofflaser arbeitete mit DCM in Ethanol als Farbstoff. Die Anregungsenergien des unfokussierten Lichtes lagen zwischen 0,1 und 5 mJ.

Bei den Zweifarben-ZEKE-Messungen wurde ein zusätzlicher Farbstofflaser (PDL 3) verwendet, der von einem Drittel der Gesamtenergie der zweiten Harmonischen des Spectra Physics-YAG-Lasers gepumpt wurde. Der PDL 3 diente zum Anregen der Moleküle, während der zweite Farbstofflaser (Pyridin 2) die Moleküle ionisierte. Die Wartezeit zwischen Anregung und Einschalten des Abzugsfeldes betrug etwa eine μs .

In den SHB-Experimenten fungierte Lasersystem 2 als Signallaser, während Lasersystem 1 als Brennlaser durchgestimmt wurde. In Lasersystem 2 arbeitete der Farbstofflaser mit DCM in Ethanol und die Frequenzverdopplung erfolgte wie bei Lasersystem 1 in einem KDP-Kristall. Wichtig war bei den SHB-Experimenten die korrekte Einstellung der Strahldurchmesser von Signal- und Brennlaser. Für ein optimales Signal/Rausch-Verhältnis wurde der Strahldurchmesser des Signallasers auf etwa ein Drittel des Strahldurchmessers des Brennlasers eingestellt. Zur bestmöglichen Trennung der Ionensignale von Signal- und Brennlaser wurde eine Zeitverzögerung zwischen den beiden Lasern von 300 ns eingestellt. Die Laserenergie des Brennlasers betrug etwa 6 mJ und die des Signallasers 0,6 mJ, wobei auf Fokussierung verzichtet wurde.

6.3 1-Naphthol Monomer

Naphthol erhält man aus Naphthalin durch Substitution eines H-Atoms mit einer Hydroxylgruppe. Dabei ergeben sich je nach Stellung der OH-Gruppe die zwei möglichen Isomere 1-Naphthol und 2-Naphthol (siehe Abb. 6.1).

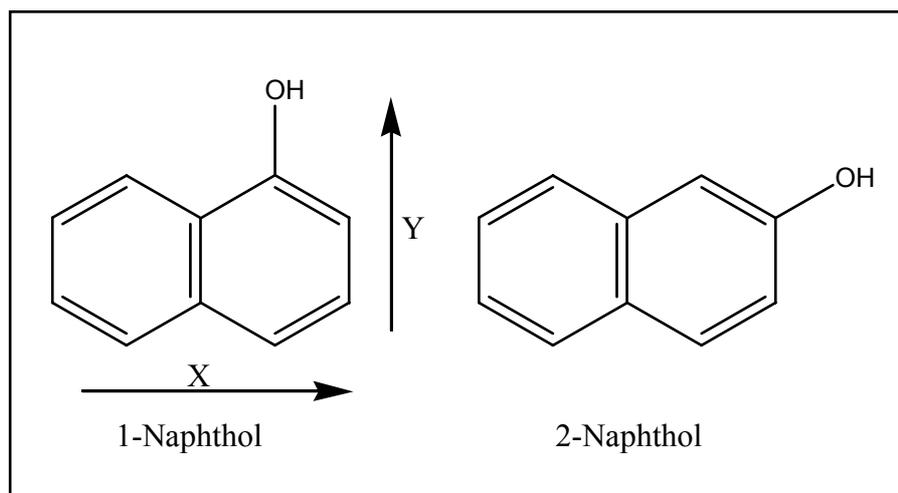
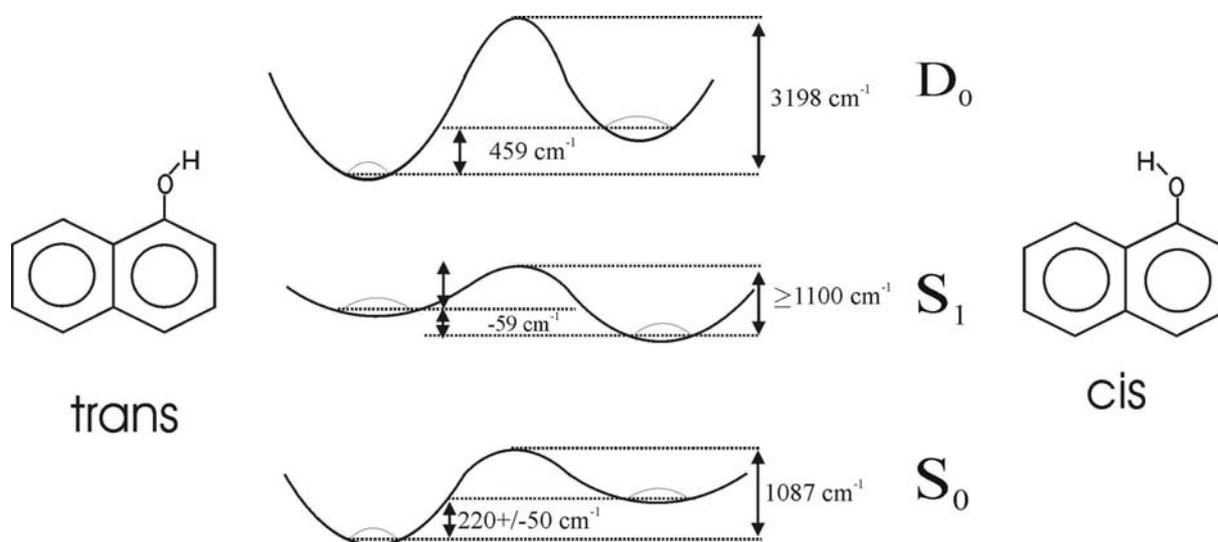


Abb. 6.1: Mögliche Isomere des Naphthols bzw. Hydroxynaphthalins.

Die Summenformel für Naphthol (kurz: NpOH) lautet $C_{10}H_8O$ und die molekulare Masse beträgt somit 144 u. Naphthol ist ein aromatisches, aus zwei Ringen bestehendes Molekül mit 10 π -Elektronen. Sowohl im Grundzustand, als auch im niedrigsten elektronisch angeregten Zustand sind Naphthol-Moleküle planar und weisen C_s -Symmetrie auf. Die 51 Normalschwingungsmoden verteilen sich auf 35 *in-plane* Schwingungen der Symmetrie A' und 16 *out-of-plane* Schwingungen der Symmetrie A'' . Da sowohl die Übergänge $A' \leftarrow A'$ als auch $A'' \leftarrow A'$ elektronisch erlaubt sind, ergibt sich eine relativ dichte Bandenstruktur in den Spektren. Jedoch wird erwartet, dass das Spektrum aufgrund der *in-plane* Natur des elektronischen Übergangsdipolmoments von Übergängen des Typs $A' \leftarrow A'$ dominiert wird^[207] (siehe hierzu: Auswahlregeln für Übergänge des Naphthols in Kap. 2.3.4). Im Vergleich zum Naphthalen ist das Übergangsdipolmoment etwas zur kurzen Achse (Y) hin verschoben (siehe Abb. 6.1)^[207]. Der niedrigste angeregte Zustand S_1 wird in Anlehnung an Naphthalen L_b genannt. Der $S_1 \leftarrow S_0$ Übergang besitzt eine geringe Oszillatorstärke von 0,02. Der Übergang zum nächsten angeregten Zustand S_2 (L_a) liegt etwa 3000 cm^{-1} höher und besitzt die 10-fache Oszillatorstärke^[208].

Die spektroskopischen Untersuchungen an 1-Naphthol begannen mit Messungen von Absorptions- und Fluoreszenzspektren durch FÖRSTER^[195] und WELLER^[196]. 1-Naphthol liegt in zwei verschiedenen Rotameren (siehe Abb. 6.2) vor, die sich voneinander nur durch die unterschiedliche Orientierung der OH-Gruppe relativ zum Naphthylrest unterscheiden. Erste Hinweise auf die Existenz der Rotamere fanden HOLLAS & BIN HUSSEIN^[209] und diese Hinweise wurden durch Fluoreszenzmessungen von LAKSHMINARAYAN & KNEE (L&K) im gekühlten Molekularstrahl bestätigt^[207]. Wiederum L&K führten zusammen mit SMITH als erste REMPI- und ZEKE-Messungen an 1-Naphthol durch und ermittelten die Lage des S_1 - und D_0 -Zustands relativ zum S_0 -Zustand des jeweiligen *cis*- und *trans*-Rotamers^[210]. Eine vergleichende Übersicht über die energetische Lage von S_0 , S_1 und D_0 der beiden Rotamere des Naphthols gibt Abbildung 6.2.



	S_0 - S_1 [cm^{-1}]	S_1 -Ion [cm^{-1}]	IP [cm^{-1}]
<i>trans</i> -1-Naphthol	31456	31181	62637
<i>cis</i> -1-Naphthol	31182	31736	62918

Abb. 6.2: Vergleich der Energieniveaus von *trans*- und *cis*-1-Naphthol. Energiewerte nach Ref. ^[210-212].

Die Isomerisierungsbarrieren für S_0 und D_0 stammen aus DFT-Berechnungen der Arbeitsgruppe DOPFER^[212], die Barriere für S_1 folgt einer Abschätzung der Gruppe ITO^[211]. Da der Grundzustand des *trans*-Rotamers demzufolge energetisch um $220 \pm 50 \text{ cm}^{-1}$ gegenüber dem des *cis*-Rotamers bevorzugt ist, liegt im Molekularstrahl überwiegend das *trans*-Rotamer vor (siehe Abschnitt 6.3). Weitere rotationsaufgelöste Untersuchungen der

Ursprünge und die Bestimmung der Orientierung der Übergangsmomente folgten durch JOHNSON *et al.* [213]. Basierend auf (dispergierten) Fluoreszenzspektren gaben LAKSHMINARAYAN & KNEE eine erste Schwingungszuordnung des S_0 - und des S_1 -Zustandes [207]. Eine eingehendere Untersuchung der Schwingungsbanden erfolgte durch KNOCHENMUSS *et al.* und zeigte eine starke Schwingungskopplung zwischen den beiden elektronisch angeregten Zuständen L_b und L_a [208]. Mittels IR-Dip-Spektroskopie konnte über Messung der O-H-Streckfrequenz ($\nu_{\text{trans}} = 3655 \text{ cm}^{-1}$ bzw. $\nu_{\text{cis}} = 3663 \text{ cm}^{-1}$) belegt werden, dass *trans*-1-Naphthol im S_0 geringfügig acider als *cis*-1-Naphthol ist [29]. Die starke Zunahme der Acidität des *trans*-1-Naphthol nach Ionisation wurde durch FUJIMAKI *et al.* ebenfalls über Messung der O-H-Streckfrequenz ($\nu(S_0) = 3653 \text{ cm}^{-1}$ bzw. $\nu(D_0) = 3579 \text{ cm}^{-1}$) belegt [214].

Vor Kurzem wurde eine teilweise veränderte Schwingungszuordnung basierend auf MATI-Messungen des Naphtholkations von BRAUN *et al.* vorgeschlagen [34, 215]. Die in dieser Arbeit verwendete Zuordnung für das Naphthol-Monomer und den Naphthol/ H_2O -Cluster steht in Einklang mit dieser aktuellsten Zuordnung. Die Modenbezeichnungen für S_0 , S_1 und D_0 sind im Bezug auf Duschinsky-Rotationen konsistent. Die Mulliken-Nomenklatur wurde für jeden Zustand getrennt angewandt.

6.3.1 S_1 -Zustand des *trans*-1-Naphthols: REMPI

Um den Einfluss der Clusterbildung auf die Naphthol-Spektren verstehen zu können, wurde zunächst ein [1+1] REMPI-Spektrum des $S_1 \leftarrow S_0$ Übergangs ($\pi^* \leftarrow \pi, \tilde{A}^1A' \leftarrow \tilde{X}^1A'$) von reinem Naphthol aufgenommen. Ebenso wurde bei allen folgenden REMPI- und SHB-Experimenten der Massenkanal des reinen Naphthols mitaufgezeichnet, um Fragmentationsereignisse und Bandenverschiebung erkennen zu können. Abbildung 6.3 zeigt das REMPI-Spektrum über einen Bereich von 1000 cm^{-1} . Der Ursprung des $S_1 \leftarrow S_0$ Übergangs liegt bei einer Energie von 31456 cm^{-1} . Dies stimmt sehr gut mit den Werten von BRAUN [34] (31456 cm^{-1}), CHESHNOVSKY [216] ($31457,6 \text{ cm}^{-1}$) und HOLLAS [209] ($31456,6 \text{ cm}^{-1}$) überein. Zur Zuordnung der Banden in den gemessenen Spektren des ersten elektronisch angeregten Zustandes S_1 und des kationischen Grundzustandes D_0 zu den entsprechenden Schwingungsmoden wurden sowohl Schwingungsfrequenzen aus *ab initio*-Berechnungen [215] als auch Ergebnisse aus Fluoreszenzmessungen [65, 207, 208] und von REMPI- und MATI-Experimenten [34] verwendet. Dabei bestätigen v.a. die MATI-Spektren über verschiedene

Zwischenzustände des S_1 unter Annahme der Gültigkeit der *Propensity*-Regel die von uns getroffene Zuordnung. Der *Propensity*-Regel zu Folge verbleibt die Schwingungsenergie einer Mode nach Änderung des elektronischen Zustandes durch Photonenabsorption im Wesentlichen in einer Mode mit einem ähnlichen Auslenkungsmuster. Grundlage dieser Regel ist die Annahme, dass der Franck-Condon-Faktor für gleichartige Schwingungen groß ist, bzw. die Unterschiede der elektronischen Potentialform in den elektronischen Zuständen S_0 , S_1 und D_0 gering sind. Im Folgenden wird die Zuordnung derjenigen Banden im Detail diskutiert, für die mehrere Zuordnungsalternativen denkbar sind bzw. für die unterschiedliche Zuordnungen in der Literatur gefunden wurden.

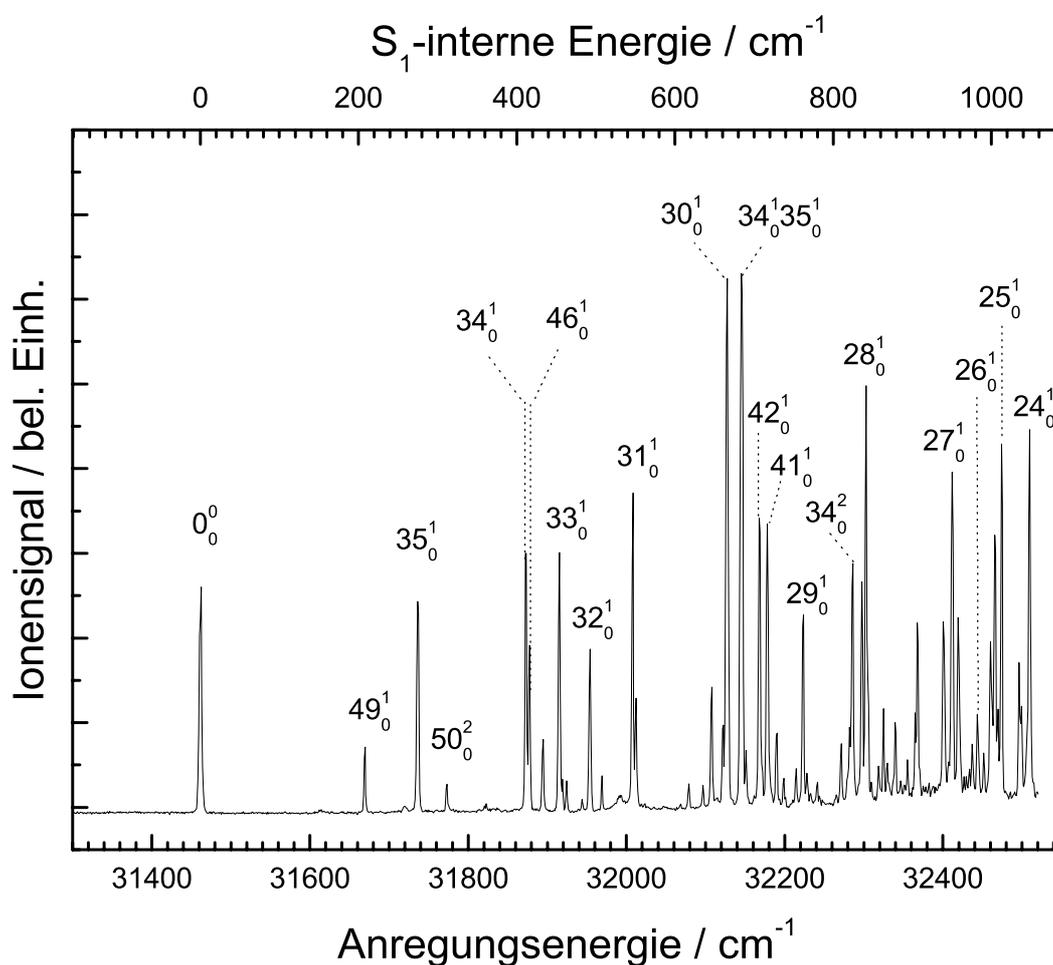


Abb. 6.3: [1+1] REMPI-Spektrum des $S_1 \leftarrow S_0$ Übergangs in *trans*-1-Naphthol. Zuordnung siehe Text.

- Experimentelle Bande bei 205 cm^{-1} : Zuordnung zur Mode 49_0^1 (S_1)

Die Zuordnung ergibt sich widerspruchsfrei aus den MATI-Messung von BRAUN^[217] und stimmt ebenso mit der von LAKSHIMARAYAN & KNEE^[207] überein. Auch die geringe Intensität der Bande spricht für eine Zuordnung zu einer *out-of-plane* Mode, wenngleich die *ab initio*-Ergebnisse auch die Zuordnung zur Mode 51_0^2 erlauben würden.

- Experimentelle Bande bei 272 cm^{-1} : Zuordnung zur Mode 35_0^1 (S_1)

Sowohl die *ab initio*-Ergebnisse als auch die Ergebnisse von BRAUN sprechen eindeutig für diese Zuordnung. Dagegen wurde diese Bande von L&K der Mode 48_0^1 zugeordnet.

- Experimentelle Bande bei 409 cm^{-1} : Zuordnung zur Mode 34_0^1 (S_1)

Die Zuordnung zur Mode 34_0^1 steht in Einklang mit rotationsaufgelösten Spektren von HUMPREY & PRATT^[65] (H&P), die zeigten, dass es sich um eine *in-plane* Mode handelt. Die relativ hohe Abweichung vom theoretischen Wert kann durch Kopplung dieser Bande mit dem S_2 , wie sie von H&P angenommen wird, erklärt werden.

- Experimentelle Bande bei 413 cm^{-1} : Zuordnung zur Mode 46_0^1 (S_1)

Nach H&P handelt es sich bei dieser Bande, die nur 4 cm^{-1} von der Bande 34_0^1 getrennt ist, um eine *out-of-plane* Mode. Die Zuordnung zu einer *out-of-plane* Mode wird von KNOCHENMUSS *et al.* durch Fluoreszenzmessungen erhärtet. Von den berechneten *out-of-plane* Moden passt die Mode 46_0^1 am besten zu dem experimentellen Wert. Ebenso spricht die erwartete geringe Intensität der Bande für diese Zuordnung.

- Experimentelle Bande bei 451 cm^{-1} : Zuordnung zur Mode 33_0^1 (S_1)

In guter Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert und mit den experimentellen Ergebnissen von BRAUN gelingt diese Zuordnung. L&K hatten diese Bande der Mode 46_0^1 zugeordnet.

Tabelle 6.1 listet die beobachteten Frequenzpositionen der Banden und die getroffene Zuordnung auf.

Übergangsenergie[cm^{-1}]	ΔE_{exp} [cm^{-1}]	ΔE_{theo} [cm^{-1}]	Mode
31456	0	0	1L_b
31661	205	200	49_0^1
31728	272	273	35_0^1
31765	309	300	50_0^2
31865	409	443	34_0^1
31869	413	390	46_0^1
31907	451	449	33_0^1
31946	490	497	32_0^1
32000	544	546	35_0^2
32004	548	530	31_0^1
32119	663	676	30_0^1
23139	683	716	$34_0^1 35_0^1$
32160	704	685	42_0^1
32170	714	699	41_0^1
32182	726	722	$33_0^1 35_0^2$
32215	759	776	29_0^1
32278	822	886	34_0^2
32289	833	780	46_0^2
32295	839	826	28_0^1
32359	903	898	33_0^2
32392	936	946	$32_0^1 33_0^1$
32404	948	949	27_0^1
32412	956	984	26_0^1
32457	1001	994	32_0^2
32466	1010	1030	25_0^1
32489	1033	1049	$29_0^1 35_0^1$
32501	1045	1048	24_0^1

Tabelle 6.1: Schwingungsbanden im $S_1 \leftarrow S_0$ -Spektrum des *trans*-1-Naphthols. Spalten (v.l.n.r.): Übergangsenergie, gemessene Schwingungsenergie ΔE_{exp} , skalierte *ab initio*-Werte ΔE_{theo} ^[215] und zugeordneter Übergang. Bei Obertönen und Kombinationsbanden wird harmonisches Verhalten vorausgesetzt.

6.3.2 *trans*-1-Naphthol⁺: ZEKE

Das ZEKE-Spektrum des *t*-1-Naphthols über einen Bereich von 1200 cm^{-1} ist in Abbildung 6.4 dargestellt. Die Zuordnung erfolgte entsprechend den Zuordnungen für den S_1 -Zustand. Für die zugeordneten Banden in D_0 gilt bis auf eine Ausnahme, dass aus gleichen Modenbezeichnungen auch auf ähnliche Auslenkungsmuster zu Banden des S_1 -Zustandes geschlossen werden kann^[215]. Nur die zugeordnete Mode 46_0^1 entspricht dem Auslenkungsmuster nach der Mode 47_0^1 in S_1 . Aus MATI-Messungen über die S_1 -Banden 33_0^1 und 34_0^1 wird deutlich, dass die Mode 33_0^1 im Kation eine Linearkombination der beiden S_1 Moden ist, wobei der Anteil der S_1 Mode 33_0^1 größer ist. Als Hauptursache für die Vermischung der Moden wurde von BRAUN *et al.* eine Duschinsky-Rotation angeführt^[217].

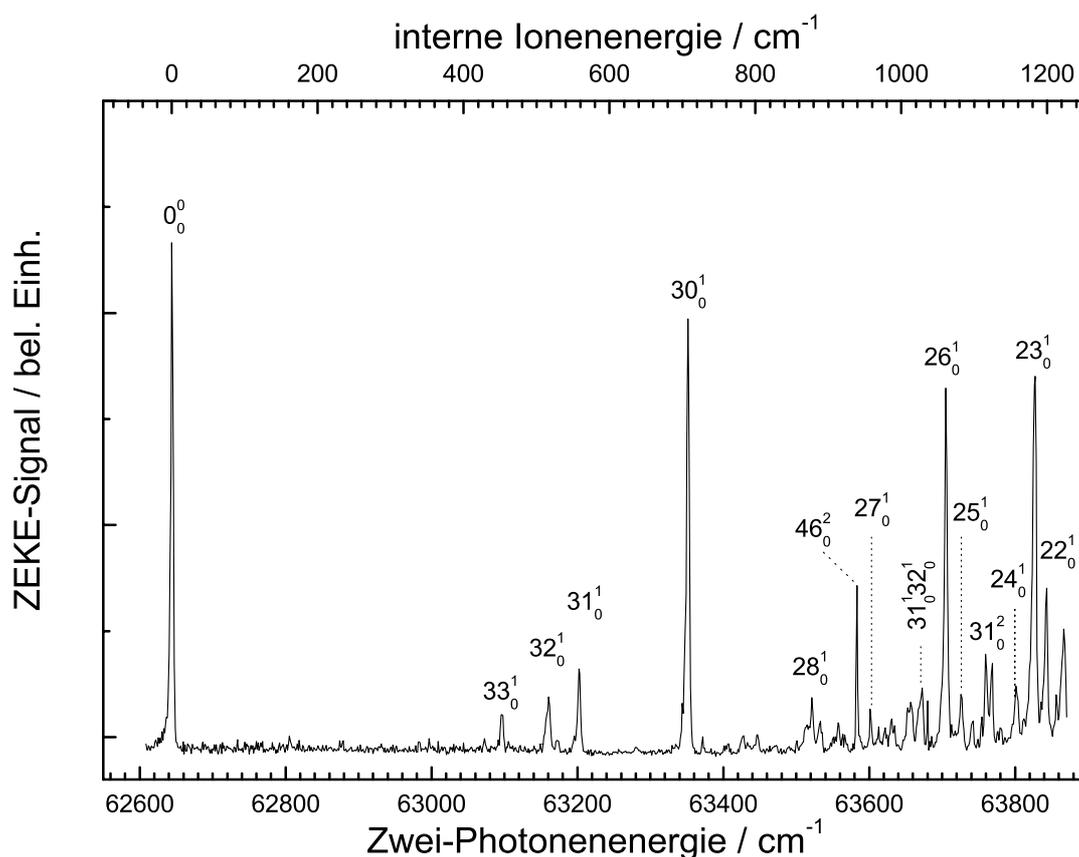


Abb. 6.4: ZEKE-Spektrum des kationischen Grundzustandes D_0 von *trans*-1-Naphthol⁺. Zuordnung siehe Text.

Aus der Lage der Ursprungsbande bei 62636 cm^{-1} ergibt sich eine adiabatische Ionisierungsenergie von $62641\text{ cm}^{-1} \pm 10\text{ cm}^{-1}$. Der hier verwendete Korrekturwert von 5 cm^{-1}

berücksichtigt die leichte Rotverschiebung des ZEKE-Signals durch den Stark-Effekt (siehe 2.3.4). Dieser Wert steht in Einklang mit den Ergebnissen von BRAUN^[34] (62640 cm⁻¹) und LAKSHMINARAYAN^[210] (62637 cm⁻¹). Tabelle 6.2 fasst die Bandenpositionen und die getroffenen Zuordnungen nochmals zusammen.

Zweiphotonenenergie [cm ⁻¹]	ΔE_{exp} [cm ⁻¹]	ΔE_{theo} [cm ⁻¹]	Mode
62641	0	0	0 ₀ ⁰
63093	452	465	33 ₀ ¹
63156	515	525	32 ₀ ¹
63199	558	574	31 ₀ ¹
63348	707	707	31 ₀ ¹
63519	878	885	28 ₀ ¹
63580	939	502	46 ₀ ²
63630	989	1009	27 ₀ ¹
63702	1061	1074	26 ₀ ¹
63724	1083	1096	25 ₀ ¹
63757	1116	1148	31 ₀ ²
63809	1168	1133	24 ₀ ¹
63823	1182	1185	23 ₀ ¹
63839	1198	1206	22 ₀ ¹

Tabelle 6.2: Schwingungsbanden des *trans*-1-Naphthol Kations. Spalten (v.l.n.r.): korrigierte Übergangsenergie, gemessene Schwingungsenergie ΔE_{exp} , skalierte *ab initio*-Werte ΔE_{theo} ^[215] und zugeordneter Übergang. Bei Obertönen und Kombinationsbanden wird harmonisches Verhalten vorausgesetzt.

6.3.3 *cis*-1-Naphthol⁺: ZEKE

Für die nachfolgenden Untersuchungen der *trans*-1-Naphthol-Komplexe (Kapitel 6.4 bis 6.7) ist eine Abschätzung des Verhältnisses der *trans*- und *cis*-Isomere im Molekularstrahl wichtig. Da die Energie, die bei der Clusterbildung frei wird, für beide Rotamere annähernd gleich ist, sollten auch die entsprechenden Cluster in einem ähnlichen Verhältnis wie die Rotamere vorliegen. Im Gegensatz zu Experimenten am *cis*-Naphthol-Monomer, das im Bereich der intermolekularen Schwingungen nicht in einem Einfarbenprozess ionisiert werden kann (vgl. Abb. 6.2), ist dies für *cis*-Naphthol-Cluster denkbar, da die Clusterbildung mit einer energetischen Absenkung des S₁ verbunden sein sollte. Deshalb wurde versucht, ein ZEKE-Spektrum des *cis*-1-Naphthols aufzunehmen. In früheren Arbeiten wurde das

Verhältnis der Isomere zu $N_{\text{trans}}/N_{\text{cis}} \approx 8$ bestimmt^[207, 212]. BRAUN *et al.* konnten dagegen keinen Hinweis auf *cis*-Naphthol im Molekularstrahl finden und führten dies auf die effiziente Kühlung während der Expansion zurück^[34].

Abbildung 6.5 (oben) zeigt das ZEKE-Spektrum des *cis*-1-Naphthols, wie es unter unseren experimentellen Bedingungen erhalten wurde. Es ist eine Vielzahl von Banden in der zu erwartenden Region des Ursprungs zu erkennen. Dies deutet darauf hin, dass es weitere Beiträge zum ZEKE-Signal gab, die nicht vom *cis*-1-Naphthol stammen können. Als wahrscheinliche Erklärung muss angenommen werden, dass das ZEKE-Spektrum von S_1 -Banden des *trans*-1-Naphthols (Abbildung 6.5 unten) überlagert ist. Zum Vergleich wurden beide Spektren in Abbildung 6.5 übereinander abgebildet. Es ist klar zu erkennen, dass alle S_1 -Banden des *trans*-1-Naphthols auch als Banden im ZEKE-Spektrum auftauchen.

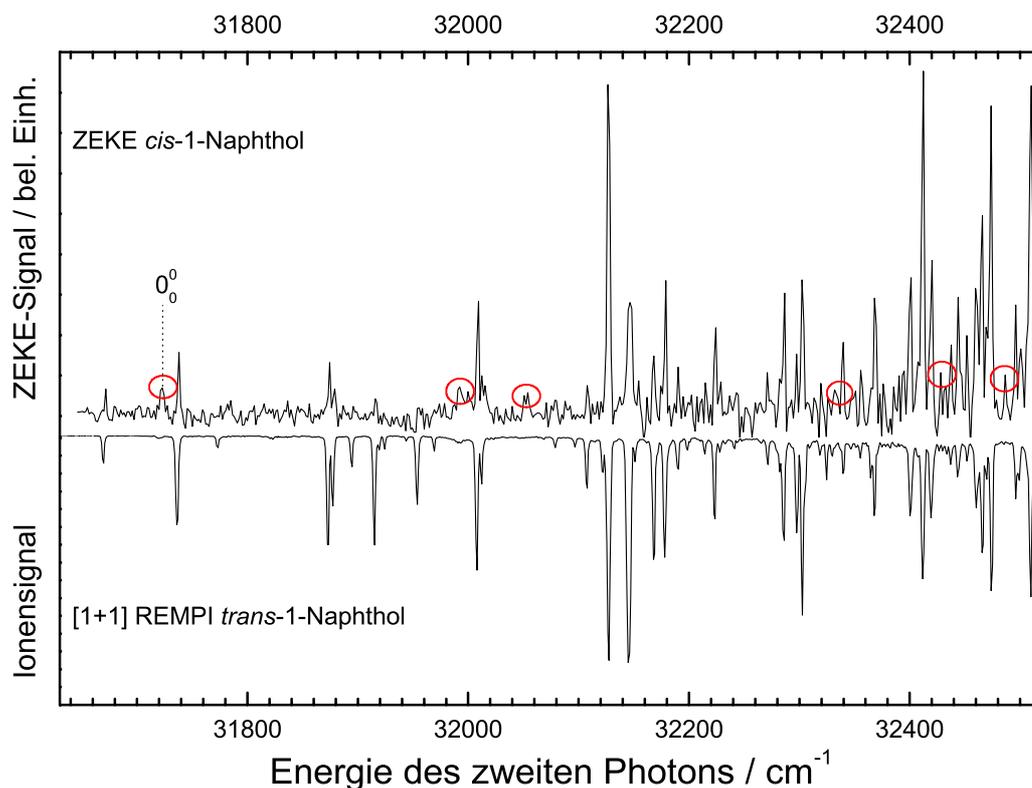


Abb. 6.5: ZEKE-Spektrum des kationischen Grundzustandes D_0 von *cis*-1-Naphthol⁺ (oben) und [1+1] REMPI-Spektrum von *trans*-1-Naphthol (unten). Erläuterungen siehe Text.

Die Banden, die nicht dem *trans*-Rotamer zugeordnet werden können, sollten vom *cis*-1-Naphthol stammen und sind durch Kreise kenntlich gemacht. Eine mögliche Erklärung für diese Beobachtung ist folgende: Mit der Wellenlänge des *probe*-Lasers kommt es zu einer

[1+1] Ionisation des *trans*-1-Naphthols. Nach der Ionisation liegen so viele *trans*-1-Naphthol-Kationen und damit so viele positive Ladungen vor, dass die bei der Ionisation gebildeten kinetischen Elektronen aufgrund der elektrostatischen Anziehung die Kationenwolke nicht verlassen, und auch nach der Wartezeit immer noch vorhanden sind. Durch das gepulste Abzugsfeld werden sie daraufhin zum Elektronendetektor beschleunigt und ergeben ein Signal, welches von einem „echten“ ZEKE-Signal nicht zu unterscheiden ist. Über Plasmaeffekte dieser Art wurde schon berichtet^[218]. REISER *et al.* fanden im [1+1'] ZEKE-Spektrum von *p*-Difluorbenzol S₁-Banden, die aufgrund der beschriebenen Plasmaeffekte zustande kamen^[219].

Das oben beschriebene Phänomen erschwert natürlich eine Zuordnung der Banden des *cis*-Naphthol-Kations. Deshalb wird lediglich die Ionisierungsenergie aus dem Spektrum ermittelt. Die Lage des Ursprungs bei 31729 cm⁻¹ (korrigiert: 31734 cm⁻¹) ergibt mit der Energie des ersten Photons (31182 cm⁻¹) in der Summe eine adiabatische Ionisierungsenergie von 62916 cm⁻¹, in guter Übereinstimmung mit dem Wert von LAKSHMINARAYAN (62918 cm⁻¹)^[210]. Weiterhin kann aus diesen Messungen geschlossen werden, dass unter unseren experimentellen Bedingungen das *cis*-Isomer im Vergleich zum *trans*-Isomer nur in geringen Mengen im Molekularstrahl vorliegt.

6.4 *trans*-1-Naphthol/(H₂O)_n Cluster

6.4.1 S₁-Zustand des *trans*-1-Naphthol/H₂O Clusters: REMPI und SHB

Einleitung

Erste MPI-Spektren von 1-Naphthol-Clustern mit 1 bis 7 Wassermolekülen von KNOCHENMUSS zeigten nur eine schwach ausgeprägte Schwingungsstruktur^[26]. Mehr als zehn Jahre später folgten durch denselben Autor detaillierte Untersuchungen des *trans*-1-Naphthol/(H₂O)₁-Clusters^[220]. Die energetisch günstigste Clustergeometrie hat C_s-Symmetrie, das Wassermolekül agiert als Akzeptor in der Wasserstoffbrücke. Die H-Atome des Wassermoleküls liegen symmetrisch oberhalb und unterhalb der NpOH-Ebene. Die Bindungsenergien von 1-Naphthol mit Wasser, Ammoniak und Methanol im Grundzustand wurden in einem Dreifarbenexperiment von der Gruppe LEUTWYLER bestimmt^[28]. Die Bindungsenergie des Naphthol-Wasser-Clusters ist mit 2035±69 cm⁻¹ mehr als doppelt so

hoch wie die Bindungsenergie im reinen Wassercluster (990 cm^{-1}). Dies zeigt nochmals die ausgeprägte Tendenz von NpOH als H-Donor zu fungieren. IR-Dip-Spektren der OH-Streckschwingung von Naphthol/ H_2O_n ($n=0-3$)-Clustern ergaben für die $n = 2$ und $n = 3$ Cluster eine zyklische Struktur. KIM *et al.* untersuchten mittels nichtlinearer Ramanspektroskopie die intermolekularen Moden im Grundzustand^[221]. Bezüglich der intermolekularen Schwingungen im S_1 -Zustand gibt es bisher nur wenige Daten. KNOCHENMUSS *et al.* konnte mittels R2PI-Spektroskopie nur die Kippschwingung β'_1 bei $+57\text{ cm}^{-1}$ identifizieren^[220]. BRAUN *et al.* fanden zwei Banden bei $+56,2\text{ cm}^{-1}$ und $+59,9\text{ cm}^{-1}$ und ordneten diese der Kippschwingung β'_1 und dem Oberton der Wedelschwingung ρ'_1 zu. Im Rahmen dieser Arbeit werden diese Zuordnungen teilweise revidiert und weitere intermolekulare Moden identifiziert.

Der Naphthol/ H_2O -Komplex weist 60 Normalmoden auf. Das sind neun mehr als beim Naphthol-Monomer. Die zusätzlichen Moden setzen sich aus sechs intermolekularen Schwingungen zwischen dem Wassermolekül und dem Aromaten und drei intramolekularen Schwingungen des Wassermoleküls zusammen. Die Nomenklatur der intermolekularen Schwingungen wurde (zuerst) von SCHÜTZ *et al.* für den Phenol/ H_2O -Komplex vorgeschlagen^[222] und wird in dieser Arbeit verwendet. Zu den sechs intermolekularen Schwingungen gehören zwei Kippschwingungen (β'_1, β'_2), zwei Pendelschwingungen (ρ'_1, ρ'_2), eine Torsions- (τ') und eine Streckschwingung (σ'). Abbildung 6.6 zeigt vereinfacht die sechs Schwingungsmoden. Entsprechend der Symmetriegruppe C_s des Clusters können die Schwingungen zudem in drei symmetrische (*in-plane*, a') Schwingungen ($\beta'_1, \beta'_2, \sigma'$) und drei antisymmetrische (*out-of-plane*, a'') Schwingungen (ρ'_1, ρ'_2, τ') unterteilt werden. Die Herkunft der intermolekularen Moden aus Rotations- und Translationsbewegungen des freien Wassermoleküls ist offensichtlich und liegt im großen Massenunterschied zwischen NpOH und Wasser begründet. So entsprechen die Rotationen um die drei internen Achsen des Wassermoleküls den Moden β'_2 , ρ'_2 und τ' , die Translationsbewegungen parallel und senkrecht zur Achse der Wasserstoffbrücke den Moden ρ'_1 , β'_1 und σ' . Die Rotationsbewegungen sind durch kleine reduzierte Massen, sowie große Verschiebungen bei Deuterierung gekennzeichnet, bei den Translationsbewegungen verhält es sich umgekehrt. Die niederfrequenten Moden ρ'_1 und β'_1 zeichnen sich durch einen beträchtlichen Beitrag von Rotationsbewegungen des Naphtholgerüsts aus und besitzen die niedrigsten Frequenzen. Aufgrund der im Vergleich zu den intramolekularen Bindungen schwachen

Wasserstoffbrückenbindung liegen die Anregungsfrequenzen energetisch in einem Bereich bis 250 cm^{-1} über dem Ursprung.

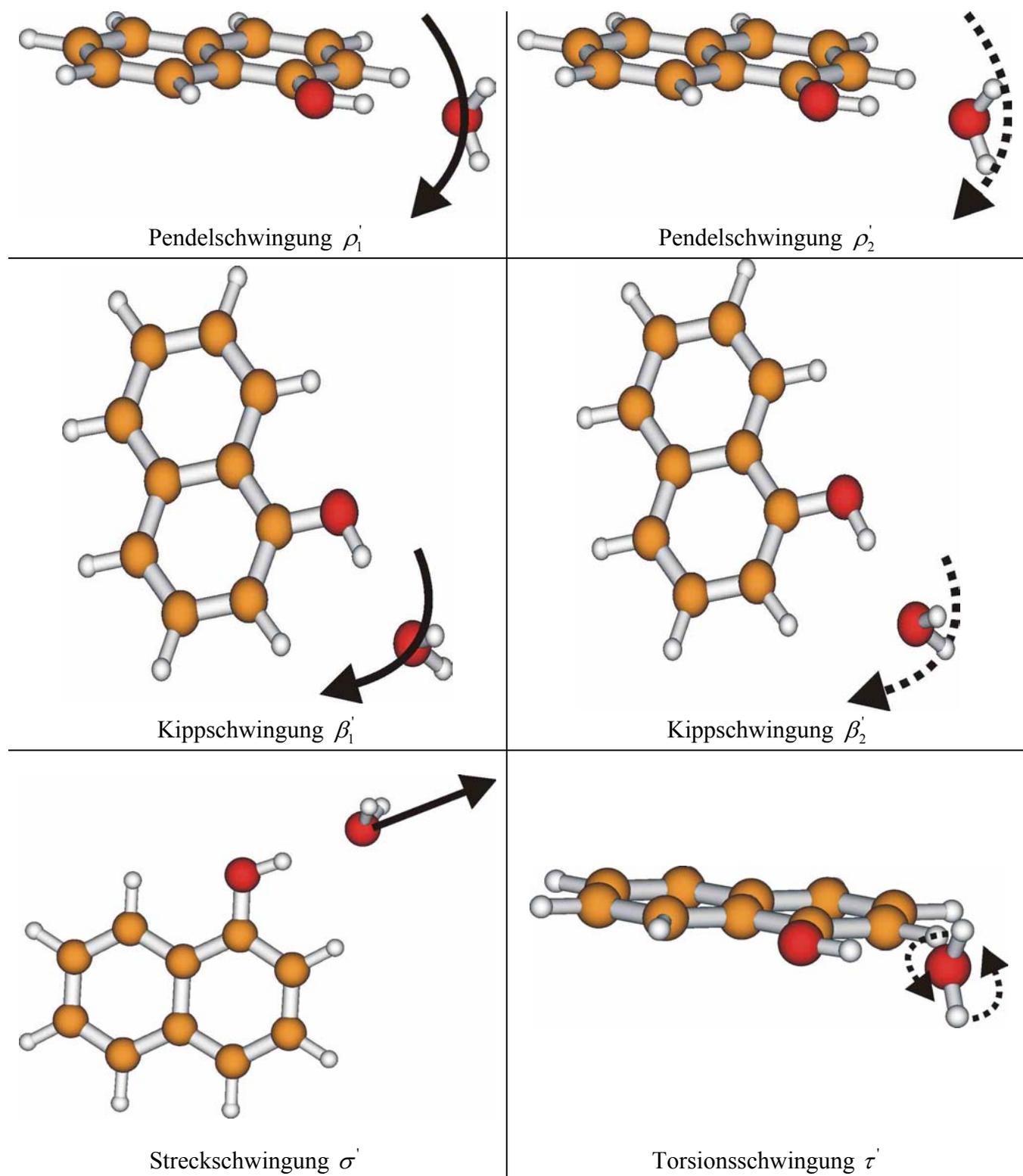


Abb. 6.6: Vereinfachte Darstellung der intermolekularen Moden des *trans*-1-Naphthol/ H_2O -Clusters: Rotationsbewegungen des Wassermoleküls rechts, Translationsbewegungen links.

Anders als im Phenol/H₂O gibt es im Naphthol/H₂O im Frequenzbereich der intermolekularen Schwingungen zwei intramolekulare *out-of-plane* Moden, die einer Ringtorsion bzw. einer „Schmetterlings“-Bewegung der beiden Ringe entsprechen. Bei der folgenden Diskussion erschweren diese Banden die Zuordnung der intermolekularen Schwingungen.

Ergebnisse und Diskussion

In Abbildung 6.7 ist das [1+1] REMPI-Spektrum des *t*-1-Naphthol/H₂O Clusters bis 1200 cm⁻¹ über dem Ursprung gezeigt. Man erkennt deutlich eine ausgeprägte Schwingungsaktivität wie sie schon von KNOCHENMUSS *et al.* beobachtet worden war. Das Spektrum wird dominiert von totalsymmetrischen *in-plane* Moden. Der 0₀⁰-Übergang liegt bei einer Energie von 31314 cm⁻¹ (Vgl.: 31313,5 cm⁻¹ [217], 31314 cm⁻¹ [29], 31312 cm⁻¹ [28], 31310 cm⁻¹ [25]). Der Ursprung ist somit um 143 cm⁻¹ gegenüber dem Monomer rotverschoben. Die Rotverschiebung resultiert aus der Zunahme der Bindungsenergie zwischen Naphthol und Wasser von 2035 ± 69 cm⁻¹ in S₀ auf etwa 2180 ± 69 cm⁻¹ in S₁ [28]. Die Rotverschiebung von 143 cm⁻¹ fällt für ein wasserstoffbrückengebundenes System relativ gering aus, so ist im vergleichbaren Phenol/H₂O-Komplex der Ursprung um 352,2 cm⁻¹ rotverschoben [223]. Die Zuordnung der Banden gelingt wie schon beim Monomer mithilfe dispergierter Fluoreszenzspektren von KNOCHENMUSS *et al.* und wird gestützt durch neueste MATI-Ergebnisse von BRAUN *et al.*. In Tabelle 6.4 sind die beobachteten Banden mit ihren Positionen aufgelistet.

Vergleicht man das Clusterspektrum mit dem Monomerspektrum (siehe Abb. 6.3), so erscheinen im Wesentlichen die gleichen intramolekularen Schwingungen. Die intramolekularen Banden des Naphthols werden innerhalb des untersuchten Energiebereichs durch die Wasserstoffbrückenbindung kaum beeinflusst. Eine starke Beeinflussung ist nur für Schwingungen zu erwarten, deren Schwingungsbewegung durch die unmittelbare Nähe zur H-Brücke verändert wird (z.B. OH-Streckschwingung, CO-Streckschwingung). Diese liegen allerdings außerhalb des untersuchten Bereichs. Zusätzlich zu den Naphtholschwingungen sind eine Vielzahl von weiteren Banden zu erkennen. Bei diesen Banden muss es sich also um intermolekulare Schwingungen und Kombinationsbanden mit diesen handeln.

Die beobachtete Bande bei +57 cm⁻¹ findet sich auch bei KNOCHENMUSS (+57 cm⁻¹) und BRAUN (+56,2 cm⁻¹) und wird in Übereinstimmung mit beiden Autoren der Kippschwingung β_1' zugeordnet. Alle von KNOCHENMUSS und BRAUN beobachteten Banden ließen sich in unseren Spektren reproduzieren.

Zusätzlich fanden sich eine Vielzahl von Kombinationsbanden zwischen der β_1' und intramolekularen Banden des Naphthols, von denen nur wenige bisher beobachtet wurden. Sogar Kombinationsbanden mit dem ersten Oberton der β_1' , z.B. $34_0^1 (\beta_1)_0^2$, konnten zugeordnet werden.

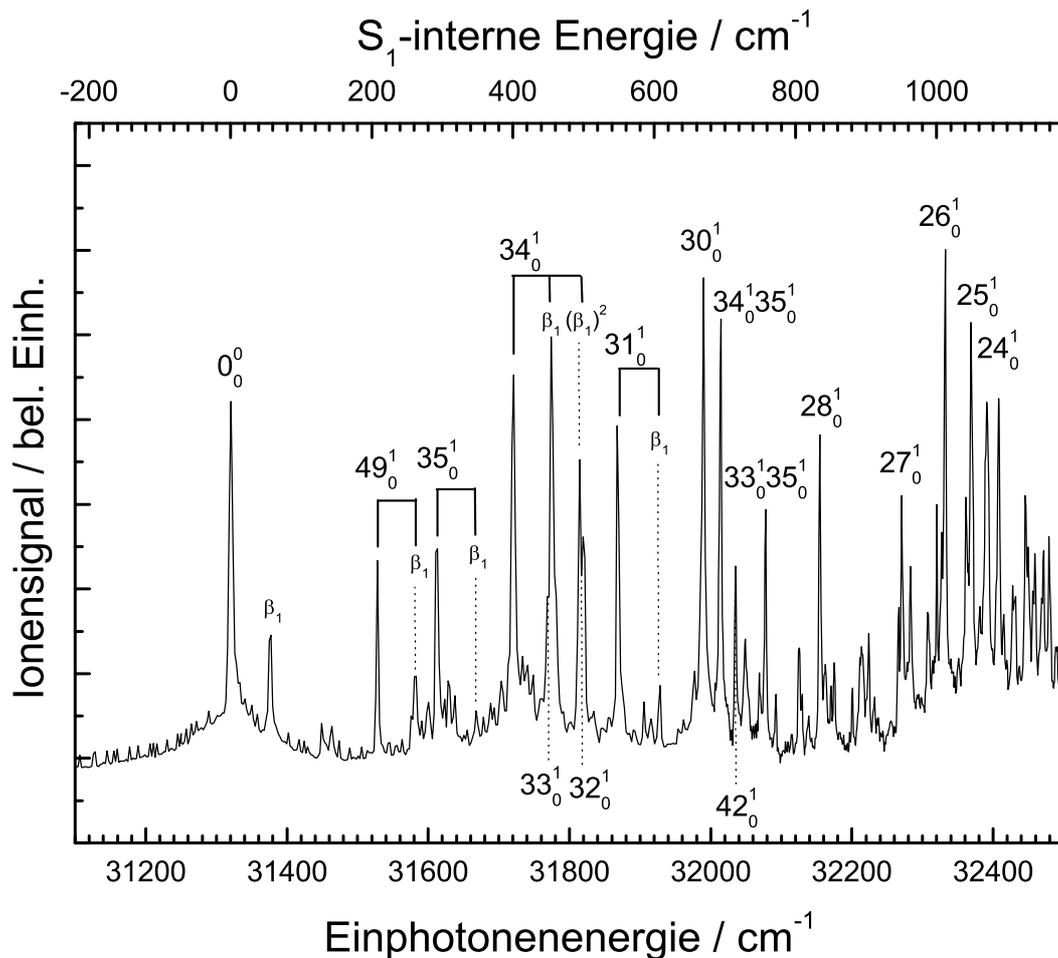


Abb. 6.7: [1+1] REMPI-Spektrum des $S_1 \leftarrow S_0$ Übergangs im *trans*-1-Naphthol/ H_2O -Cluster. Zuordnung siehe Text.

Da das Hauptaugenmerk dieses Experimentes auf die intermolekularen Banden fokussiert war, wurde dieser Frequenzbereich genauer untersucht. Abb. 6.8 zeigt in der Mitte das [1+1] REMPI-Spektrum des NpOH/ H_2O -Komplexes im Bereich der intermolekularen Banden (Pulsenergie 1 mJ). Offensichtlich ist, dass die Bande bei $+57 \text{ cm}^{-1}$ (β_1') aus einem Doppelpeak besteht. Der zusätzliche Peak bei $+60 \text{ cm}^{-1}$ wurde von BRAUN *et al.* dem Oberton der Pendelschwingung ρ_1' zugeschrieben. Neben dem Doppelpeak sind noch eine

Vielzahl weiterer schwacher Banden zu erkennen. Teilweise konnten diese durch Vergleich mit dem Signal des $\text{NpOH}/(\text{H}_2\text{O})_2$ -Komplexes Fragmentationsereignissen zugeordnet werden. Die Spektren der Abbildungen 6.7 und 6.8 wurden mit N_2 als Trägergas reproduziert, um Beiträge von Ar-Clustern ausschließen zu können (siehe Ref. ^[224]).

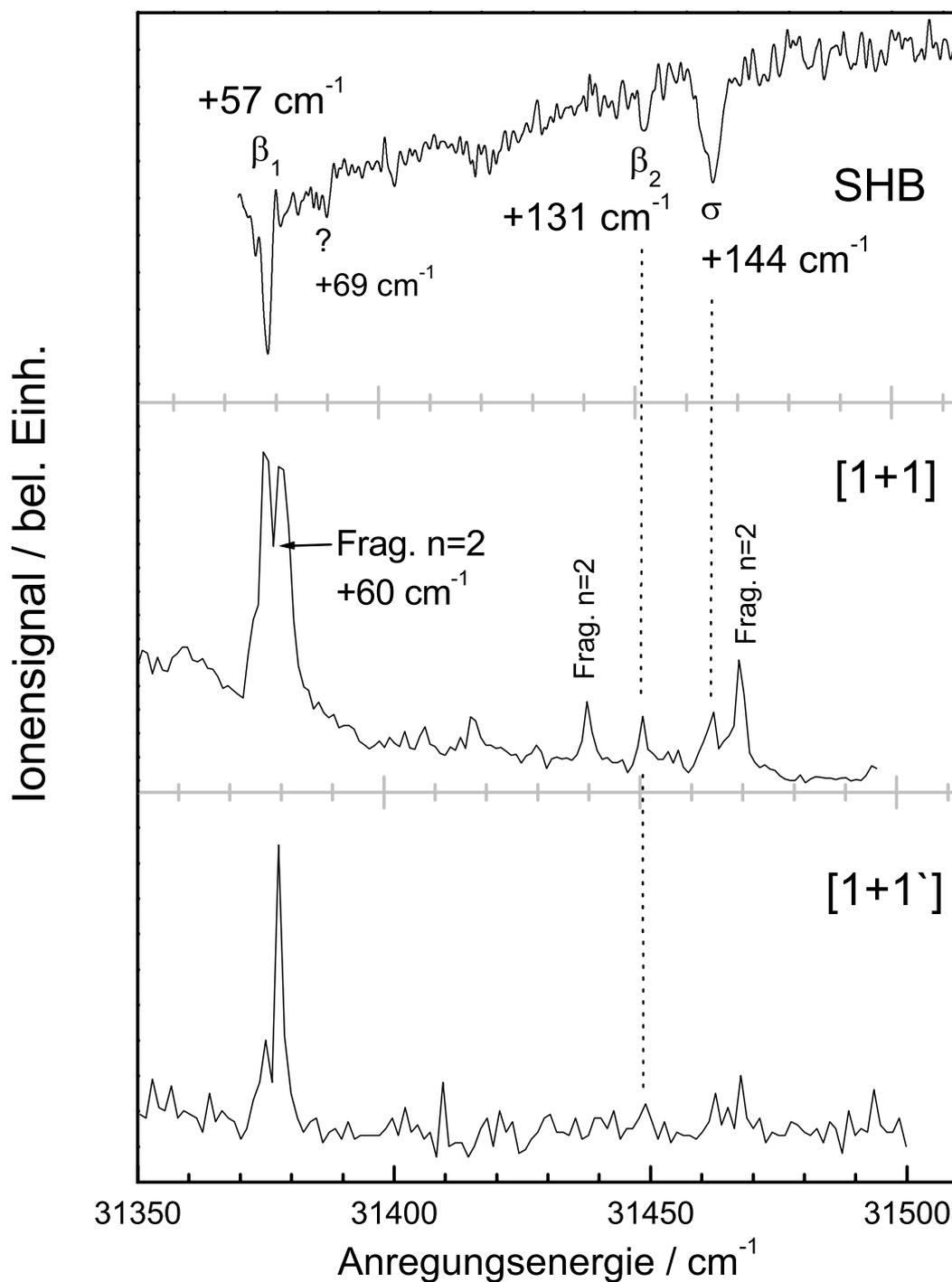


Abb. 6.8: Intermolekulare Moden des *trans*-1-Naphthol/ H_2O -Clusters. SHB-Spektrum (oben), [1+1] REMPI-Spektrum (Mitte), [1+1'] REMPI-Spektrum (unten).

Da jedoch Beiträge aus Fragmentationen von Wasserclustern mit $n > 2$ und von intramolekularen Schwingungen des *cis*-Isomers des Clusters nicht eindeutig ausgeschlossen werden konnten, wurden SHB-Spektren aufgenommen. Für die Verschiebung der Grundlinie kann zum einen die verwendete hohe Laserleistung (Sättigung für den Ursprung des S_1 -Zustandes) und zum anderen die Instabilität des Lasersystems (siehe Kap. 3.3) verantwortlich gemacht werden.

Der Vergleich zwischen dem REMPI- und dem SHB-Spektrum belegt eindeutig, dass die Bande bei $+60 \text{ cm}^{-1}$ nicht vom $n=1$ Cluster stammt, da sie nicht im SHB-Spektrum auftaucht. Zudem ist diese Bande im Spektrum des $n=2$ Clusters zu erkennen. Zwei weitere Banden, die der Fragmentation des $n=2$ Clusters zugeordnet werden, sind ebenfalls im SHB-Spektrum nicht zu erkennen. Die Banden bei $+131 \text{ cm}^{-1}$ und $+144 \text{ cm}^{-1}$ sind hingegen sowohl im REMPI- als auch im SHB-Spektrum zu identifizieren und stammen somit eindeutig vom $\text{NpOH}/\text{H}_2\text{O}$ -Cluster. Die Zuordnung der Banden erfolgt unter zu Hilfenahme von Ergebnissen aus CASSCF-Berechnungen für den S_1 ^[166]. Die Bande bei $+144 \text{ cm}^{-1}$ lässt sich relativ problemlos der intermolekularen Streckschwingung σ' zuordnen. Hierfür spricht zum einen die gute Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert ($+142 \text{ cm}^{-1}$) und zum anderen das Ergebnis aus Raman-Messungen der Gruppe FELKER^[221]. Diese wiesen eine Bande bei $+144,7 \text{ cm}^{-1}$ der Streckschwingung σ im S_0 -Zustand zu. Die Zuordnung der Bande bei $+133 \text{ cm}^{-1}$ gestaltet sich etwas schwieriger. In diesem Bereich liegt den CASSCF-Rechnungen zufolge nur eine intramolekulare *out-of-plane* Mode des Naphthols, bei der sich die beiden NpOH -Ringe relativ zueinander verdrehen. Aufgrund ihrer a'' -Symmetrie sollte sie allerdings nicht derart intensiv beobachtet werden. Da die bisher zugeordneten intermolekularen Schwingungen (β'_1, σ') beide a' -Charakter besaßen, sollte man eher die dritte intermolekulare Schwingung mit a' -Symmetrie, also die Kippschwingung β'_2 erwarten. Diese wurde bei einem Wert von $+194 \text{ cm}^{-1}$ berechnet und scheint damit zu hoch für den experimentellen Wert zu sein. Stellt man jedoch einen Vergleich mit den verwandten Phenol- und 2-Naphthol-Clustern an, so könnte die β'_2 doch in Frage kommen. Im 2-Naphthol/ H_2O wurde die β'_2 bei $+130 \text{ cm}^{-1}$ (*trans*) bzw. $+132 \text{ cm}^{-1}$ (*cis*) im Experiment beobachtet, jedoch von der Theorie für den S_0 bei über 200 cm^{-1} vorhergesagt^[222]. Im Phenol/ H_2O wurde die Lage der β'_2 in S_0 bei 224 cm^{-1} berechnet, während sie sich in SHB-Spektren bei $121/126 \text{ cm}^{-1}$ (\pm Komponente) zeigte^[225]. Die Berechnungen scheinen die Wellenzahl der β'_2 also stark zu überschätzen. Basierend auf diesen Ergebnissen wird die Bande bei $+133 \text{ cm}^{-1}$ der Kippschwingung β'_2 zugeordnet.

In den SHB- und REMPI-Spektren von Abb. 6.8 sind einige schwache Banden zu erkennen. Eine schwache Bande bei $+69 \text{ cm}^{-1}$ im SHB-Spektrum kann im REMPI-Spektrum nicht gefunden werden, da sie möglicherweise durch Seitenbereiche des Fragmentpeaks bei $+60 \text{ cm}^{-1}$ überdeckt wird. Als mögliche Zuordnung bietet sich der Oberton der Pendelschwingung ρ_1 mit einem berechneten Wert von $+28 \text{ cm}^{-1}$ an. Der Oberton ρ_1^2 wurde im S_0 bei $+49.6 \text{ cm}^{-1}$ gefunden^[221]. Zwei weitere Banden im REMPI-Spektrum bei $+98 \text{ cm}^{-1}$ und $+112 \text{ cm}^{-1}$ können im SHB-Spektrum nicht eindeutig identifiziert werden. Die getroffenen Zuordnungen der intermolekularen Moden werden in Tabelle 6.3 zusammengefasst und mit den Daten für die strukturverwandten Phenol- und 2-Naphtholcluster verglichen.

Übergangs- Energie [cm^{-1}]	ΔE_{exp} [cm^{-1}]	$\Delta E_{\text{theo}}^{[166]}$ [cm^{-1}]	Mode	<i>Trans</i> -2- NpOH/H ₂ O ^[222]	PhOH/H ₂ O ^[225]
31383	(69)	29	ρ_1'	$53 (\rho_1')^2$	29,2/30,9
31371	57	62	β_1'	59	67
31412	(98)	116	τ_1'	126	94
31456	144	142	σ'	147	156
31445	131	194	β_2'	130	121/126
		209	ρ_2'		

Tabelle 6.3: Intermolekulare Schwingungsbanden des *trans*-1-Naphthol/H₂O-Clusters im S_1 -Zustand. Spalten (v.l.n.r.): Übergangsenergie, gemessene Schwingungsenergie ΔE_{exp} , skalierte *ab initio*-Werte ΔE_{theo} (CASSCF(12,11)/cc-pVDZ)^[166] und zugeordneter Übergang. Zum Vergleich die experimentellen Werte [cm^{-1}] für den *trans*-2-NpOH/H₂O- und PhOH/H₂O-Cluster. Bei Obertönen und Kombinationsbanden wird harmonisches Verhalten vorausgesetzt.

Aus Gründen der Vollständigkeit soll noch erwähnt werden, dass Zweifarben-REMPI-Spektren des *t*-1-Naphthols aufgezeichnet wurden, mit dem Ziel, Fragmentation höherer Cluster zu unterdrücken. Abbildung 6.8 zeigt im unteren Teil das $[1+1']$ REMPI-Spektrum, aufgenommen mit einer Energie des zweiten Photons von 28300 cm^{-1} . Dies entspricht einer Überschussenergie im Ion von etwa 500 cm^{-1} . Das Ergebnis ist nicht zufrieden stellend, da bestimmte Fragmentpeaks (z.B. $+60 \text{ cm}^{-1}$) noch stärker in Erscheinung treten und das Signal des NpOH/H₂O-Clusters sehr schwach ist.

Übergangs-Energie [cm^{-1}]	ΔE_{exp} [cm^{-1}]	ΔE_{theo} [cm^{-1}]	Mode
31314	0	0	${}^1L_b 0_0^0$
31371	57	52	$(\beta_1)_0^1$
31521	207	208	49_0^1
31577	263	260	$49_0^1 (\beta_1)_0^1$
31606	292	294	35_0^1
31621	307		$49_0^1 (\beta_1)_0^2$
31715	401	450	34_0^1
31767	453	457	$33_0^1 / 34_0^1 \beta_1$
31807	493	489	$34_0^1 (\beta_1)_0^2$
31815	501	508	32_0^1
31861	547	549	31_0^1
31867	553	554	$35_0^1 49_0^1 (\beta_1)_0^1$
31921	607	601	$31_0^1 (\beta_1)_0^1$
31983	669	671	30_0^1
32008	694	744	$34_0^1 35_0^1$
32031	717	707	42_0^1
32042	728	723	$30_0^1 (\beta_1)_0^1$
32062	748	744	$34_0^1 35_0^1$
32069	755	751	$33_0^1 35_0^1$
32085	771	759	$42_0^1 (\beta_1)_0^1$
32119	805	796	$34_0^1 35_0^1 (\beta_1)_0^1$
32148	834	638	28_0^1
32207	893	890	$28_0^1 (\beta_1)_0^1$
32217	903	914	33_0^2
32264	950	949	27_0^1
32276	962	965	$30_0^1 35_0^1$
32314	1000	1016	32_0^2

32326	1012	996	26 ₀ ¹
32362	1048	1044	25 ₀ ¹
32384	1070	1061	24 ₀ ¹
32401	1087	1098	31 ₀ ²
32421	1107	1096	25 ₀ ¹ β ₁ ¹ ₀
32439	1125	1134	23 ₀ ¹
32464	1150	1146	22 ₀ ¹
32495	1181	1181	21 ₀ ¹

Tabelle 6.4: Schwingungsbanden im $S_1 \leftarrow S_0$ -Spektrums des *trans*-1-Naphthol/ H_2O -Clusters. Spalten (v.l.n.r.): Übergangsenergie, gemessene Schwingungsenergie ΔE_{exp} , skalierte *ab initio*-Werte ΔE_{theo} ^[215] (bei Obertönen und Kombinationsbanden wird harmonisches Verhalten vorausgesetzt.) und zugeordneter Übergang.

6.4.2 D₀-Zustand des *trans*-1-Naphthol/ H_2O^+ : ZEKE

Techniken, die auf der Ionisation hochliegender Rydberg-Zustände mittels gepulster Abzugsfelder basieren, erlauben ein detailliertes Studium von Clusterkationen. Mithilfe dieser Techniken ist eine exakte Bestimmung von Schwingungs-, Ionisierungs- und Dissoziationsenergien der Clusterionen möglich^[226, 227]. Anhand dieser ermittelten spektroskopischen Daten können Informationen über die Wechselwirkungen zwischen dem Chromophor und dem Solvensmolekül im ionischen Zustand abgeleitet werden.

Erste Ionisationsschwellen für Naphthol-Wasser-Cluster finden sich bei KIM *et al.*^[25]. Im Zentrum der aktuellen MATI-Messungen von BRAUN *et al.* stehen die Bindungsenergie des Clusters und weniger die intermolekularen Schwingungen^[34]. Im Vergleich zur MATI-Technik fehlt bei der ZEKE-Spektroskopie die Massenauflösung. Um sicherzustellen, dass das ZEKE-Signal in unserem Fall tatsächlich vom *t*-1-NpOH/ H_2O -Cluster stammt, wurden Ionenstromspektren (*photoionisation efficiency*-Spektren, kurz PIE-Spektren) aufgenommen. Abbildung 6.9 zeigt ein solches PIE-Spektrum. Der einsetzende Anstieg des Ionensignals im NpOH/ H_2O -Massenkanal ist klar zu erkennen. Deutlich zeigen sich zwei Stufen in einem Abstand von 190 cm^{-1} , die durch Anregung eines Schwingungszustandes im Kation kommen. Der Beginn des Signalanstiegs bei 27730-27740 cm^{-1} ist aufgrund des statischen Abzugsfeldes von 300 V/cm um etwa 100 cm^{-1} zur wahren Ionisierungsenergie

rotverschoben. Schon die unkorrigierte Gesamtenergie von $\approx 59050 \text{ cm}^{-1}$ des [1+1']-Prozesses stimmt gut mit dem von KIM *et al.* berichteten Wert von $59000 \pm 200 \text{ cm}^{-1}$ überein^[25].

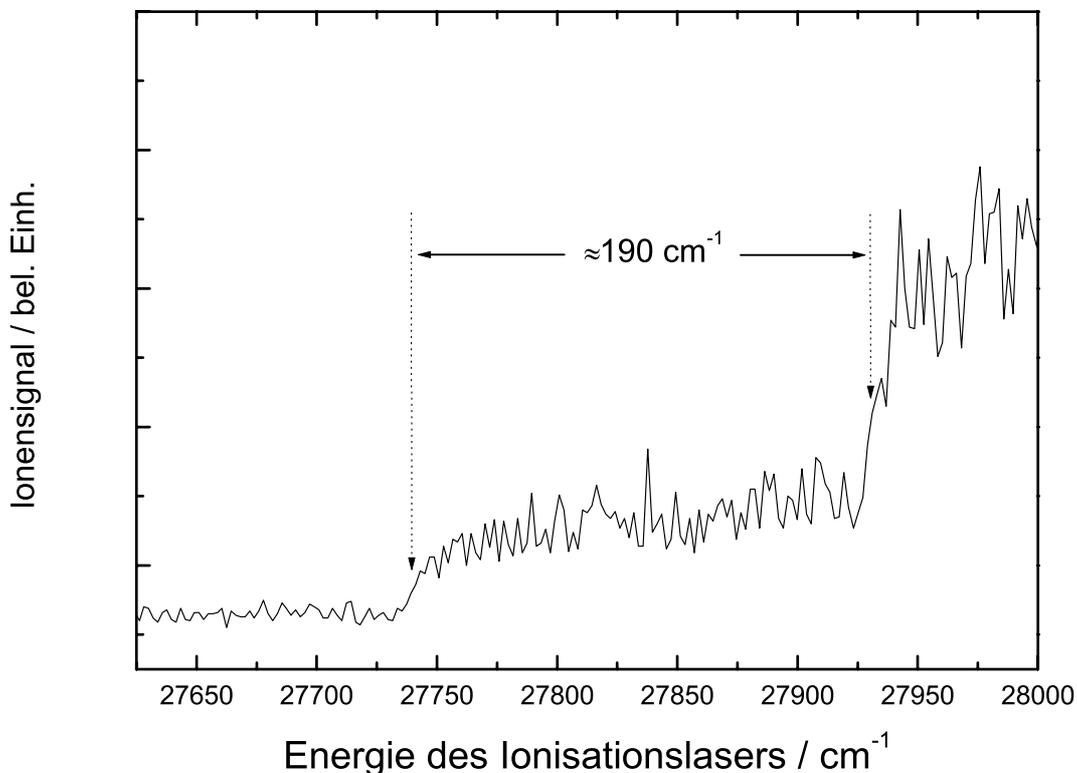


Abb. 6.9: PIE-Spektrum des *trans*-1-Naphthol/H₂O-Clusters.

Das ZEKE-Spektrum des *t*-1-Naphtholclusters zeigt Abb. 6.10. Der Ursprung des ZEKE-Spektrums bei 59128 cm^{-1} fällt mit dem Beginn des Ionensignals des PIE-Spektrums unter Berücksichtigung der Rotverschiebung zusammen. Somit ist sichergestellt, dass es sich um den Ursprung des Clusterkations handelt. Jedoch erfährt auch das ZEKE-Signal aufgrund des Stark-Effekts eine geringe Rotverschiebung. Das Ausmaß der Rotverschiebung ist vom Abzugsfeld abhängig und liegt für Moleküle im Bereich von $4\text{-}6 \text{ cm}^{-1}$ (siehe Kapitel 2.3.4). Mit einer Rotverschiebung von 5 cm^{-1} erhält man eine adiabatische Ionisierungsenergie von 59133 cm^{-1} . Die Messgenauigkeit beträgt schätzungsweise $\pm 10 \text{ cm}^{-1}$. Dieser Wert steht in guter Übereinstimmung mit dem Wert aus den MATI-Messungen ($59138 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$)^[34]. Die Ionisierungsenergie ist damit um 3513 cm^{-1} rotverschoben im Vergleich zum *t*-1-Naphthol-Monomer. Aus einem einfachen thermodynamischen Zyklus (Abb. 6.11) kann die Bindungsenergie D_0 (D_0) für den kationischen Cluster abgeleitet werden.

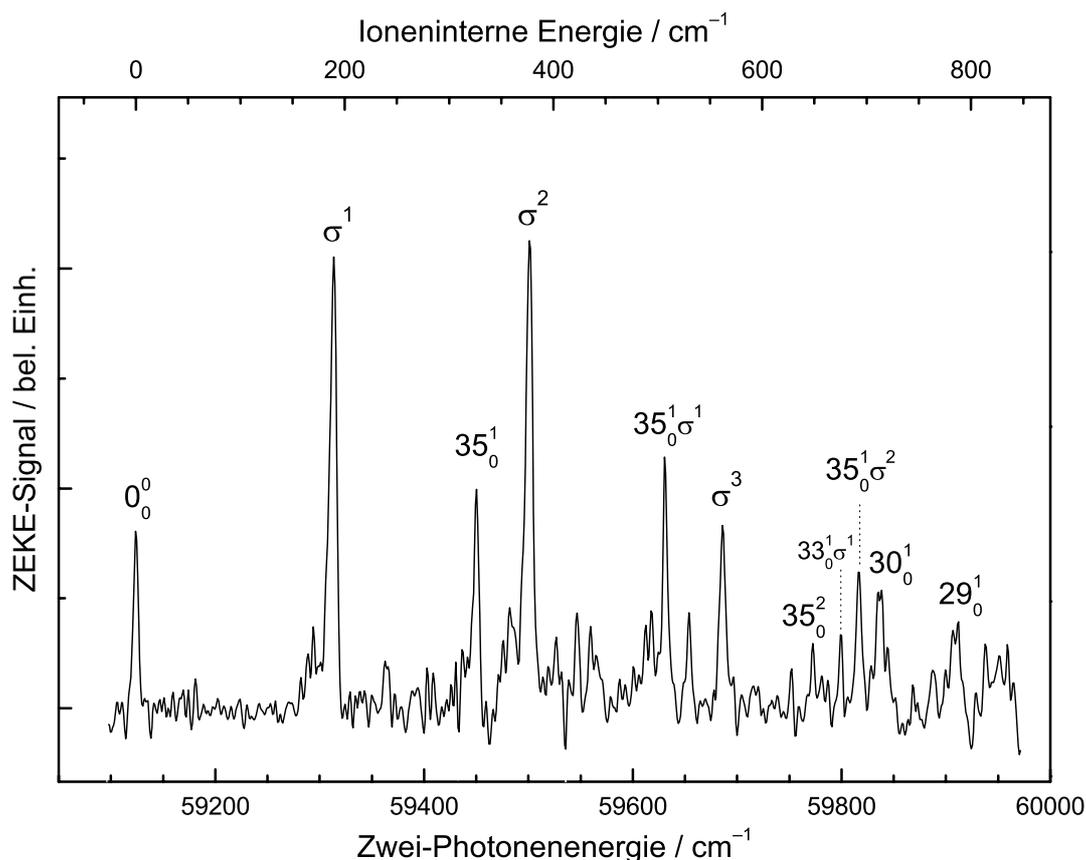


Abb. 6.10: ZEKE-Spektrum des kationischen Grundzustandes D_0 des *trans*-1-Naphthol/ H_2O -Clusters.

Die Summe aus der Ionisierungsenergie des Clusters $IE(\text{Cluster})$ und der Bindungsenergie des Clusters im Kation $D_0(D_0)$ ist genauso groß wie die Summe aus der Ionisierungsenergie des Naphthol-Monomers $IE(\text{Naphthol})$ und der Bindungsenergie des Clusters im Grundzustand $D_0(S_0)$. Nach Umformung erhält man:

$$D_0(D_0) = IE(\text{Naphthol}) + D_0(S_0) - IE(\text{Cluster}) \quad (6-1)$$

Mit $IE(\text{Naphthol}) = 62641 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ und $D_0(S_0) = 2035 \pm 69 \text{ cm}^{-1}$ [28] berechnet sich eine Bindungsenergie von $5548 \text{ cm}^{-1} \pm 70 \text{ cm}^{-1}$ für das Clusterkation. Dieser Wert steht in exzellenter Übereinstimmung mit dem von Braun *et al.* berichteten Wert von $5547 \pm 75 \text{ cm}^{-1}$ [34].

Das ZEKE-Spektrum wird dominiert von einer Progression einer niederfrequenten Schwingung, mit Banden bei $+189 \text{ cm}^{-1}$, $+376 \text{ cm}^{-1}$ und 561 cm^{-1} . Die Zuordnung erfolgt mithilfe von *ab initio*-Ergebnissen (B3LYP, 6-31G^{**}; siehe Anhang III für Details) und ist

konsistent mit der bisher verwendeten Nomenklatur von BRAUN^[215]. Die Progression kann somit der intermolekularen Streckschwingung σ^+ zwischen der OH-Gruppe des Naphthols und dem Wassermolekül zugeordnet werden. Als harmonische Wellenzahl für die σ^+ wurden $190,5 \text{ cm}^{-1}$ (Anharmonizitätskonstante $\chi_e = 3,937 \cdot 10^{-3}$) berechnet, in guter Übereinstimmung mit dem harmonischen Wert von 197 cm^{-1} aus der DFT-Rechnung.

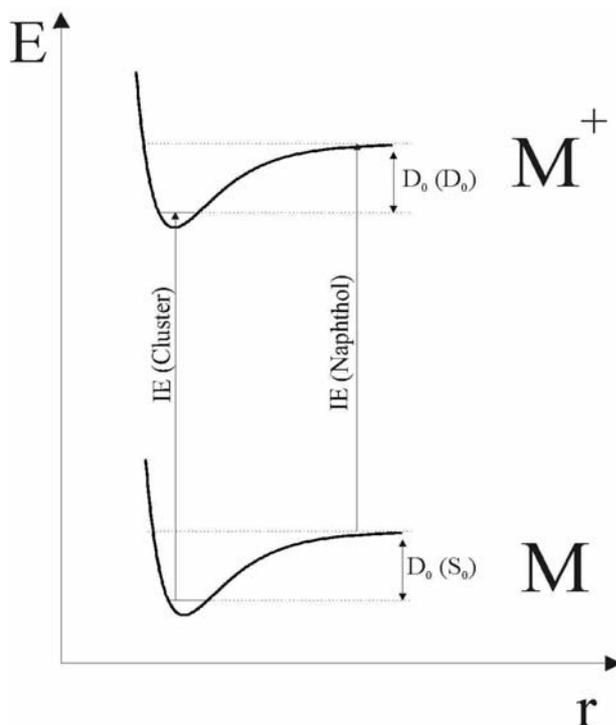


Abb. 6.11: Die Summe aus der Ionisierungsenergie des Clusters IE (Cluster) und der Bindungsenergie des Clusters im Kation $D_0(D_0)$ ist genauso groß wie die Summe aus der Ionisierungsenergie des Naphthol-Monomers IE (Naphthol) und der Bindungsenergie des Clusters im Grundzustand $D_0(S_0)$.

Weitere intermolekulare Schwingungsbanden können aufgrund des geringen Signal/Rausch-Verhältnisses nicht identifiziert werden. Ursache für das schwache Signal ist wahrscheinlich die Verwendung eines einstufigen Elektronendetektors. Unter den intramolekularen Banden des Naphthols sticht die starke Bande bei $325,5 \text{ cm}^{-1}$ (Mode 35_0^1) heraus, die auch als Kombinationsbande mit der Streckschwingung bei 507 cm^{-1} ($35_0^1\sigma^1$) und 693 cm^{-1} ($35_0^1\sigma^2$) zu erkennen ist. Auch die schwächeren intramolekularen Schwingungen können totalsymmetrischen *in-plane* Moden zugeordnet werden. Tabelle 6.5 fasst die experimentellen Daten und die getroffene Zuordnung zusammen.

Übergangs-Energie [cm^{-1}]	ΔE_{exp} [cm^{-1}]	ΔE_{theo} [cm^{-1}]	Mode
59128	0	0	0_0^0
59317	189	197	σ^1
59368	240	238	51_0^2
59454	326	319	35_0^1
59504	376	394	σ^2
59635	507	516	$35_0^1 \sigma^1$
59658	530	520	32_0^1
59690	562	591	σ^3
59776	648	638	35_0^2
59803	675	656	$33_0^1 \sigma^1$
59821	693	713	$35_0^1 \sigma^2$
59841	713	695	30_0^1
59892	764	788	σ^4
59914	786	768	29_0^1

Tabelle 6.5: Schwingungsbanden des *trans*-1-Naphthol/ H_2O -Kations. Spalten (v.l.n.r.): korrigierte Übergangsenergie, gemessene Schwingungsenergie ΔE_{exp} , skalierte ($f=0.97^{[228]}$) *ab initio*-Werte ΔE_{theo} und zugeordneter Übergang. Bei Obertönen und Kombinationsbanden wird harmonisches Verhalten vorausgesetzt.

Diskussion

Die herausragende Progression der Streckschwingung lässt sich mithilfe des Franck-Condon-Prinzips erklären. Aufgrund der zusätzlichen Ladung-Dipol-Wechselwirkung im Clusterkation wird die H-Bindung zwischen Naphthol und Wasser im Vergleich zum neutralen Cluster stark verkürzt. Diese Änderung der Clustergeometrie entlang der Bindungskordinate der Wasserstoffbrücke durch die Ionisation wird im Spektrum durch das Franck-Condon-Muster deutlich. Die Franck-Condon-Faktoren sind für Übergänge mit $\Delta v \neq 0$ größer als für $\Delta v = 0$. In S_0 und S_1 wurde die Streckschwingung bei $+144,7 \text{ cm}^{-1}$ ^[221] bzw. $+144 \text{ cm}^{-1}$ (Kapitel 6.4.3) gefunden. Diese starke Frequenzzunahme der Streckschwingung im Kation spiegelt die stärkere Bindung zwischen Chromophor und Wasser wider. Im Bezug auf die intramolekularen Schwingungen fällt auf, dass sich die Intensitäten der Schwingungen im Cluster stark von denen des Monomers unterscheiden. Die im Cluster stärkste intramolekulare Bande 35_0^1 ist im Monomerspektrum nicht zu erkennen. Die Anbindung des Wassermoleküls muss also den Charakter dieser Bande stark verändert haben. Dies lässt sich leicht erklären,

wenn man berücksichtigt, dass Mode 35_0^1 der C-OH-Streckschwingung entspricht. Diese Streckschwingung wird durch die Anbindung eines Wassermoleküls stark beeinflusst. Die Strukturänderung durch die Clusterbildung zeigt sich also auch in einer Intensitätsveränderung.

Vergleicht man den NpOH- mit dem Phenol-Cluster, so zeigen sich bemerkenswerte Unterschiede. Die Wellenzahl der Streckschwingung im kationischen Phenol/H₂O-Cluster beträgt 240 cm^{-1} und ist damit deutlich größer als im Naphtholcluster^[229]. Die höhere Masse des Naphthols im Vergleich zum Phenol kann für die starke Abnahme nicht verantwortlich sein, da der Einfluss der reduzierten Masse auf die Streckfrequenz in zweiatomiger Näherung eine Abnahme von nur 3% erwarten lässt. Das bedeutet, dass die Bindung durch die Präsenz des zweiten Ringes weniger gestärkt wird als im Phenol/H₂O-Kation. Dem könnte eine im Vgl. zum Phenol bessere Delokalisation (2 Ringe !) der positiven Ladung im Naphthol/H₂O-Kation zugrunde liegen mit der Folge einer geringeren Ladung-Dipol-Wechselwirkung. Im Phenol/H₂O konnten im Vergleich zu NpOH/H₂O vier weitere, wenngleich weniger intensive, intermolekulare Schwingungen identifiziert werden^[229]. Vermutlich gehen die meisten dieser Banden im ZEKE-Spektrum des Naphthol/H₂O-Komplexes im Rauschen unter. Auch bezüglich der Bindungsenergien der kationischen Cluster zeigen sich diese Unterschiede. Die Arbeitsgruppe NEUSSER bestimmte die Bindungsenergie im Phenol/H₂O zu 6520 cm^{-1} ^[230] und damit liegt diese deutlich höher als im hier untersuchten NpOH/H₂O ($5548 \pm 89\text{ cm}^{-1}$). Die Stärke der Wasserstoffbrückenbindung korreliert mit der positiven Partialladung q_H des bindenden Protons. Je größer q_H , umso mehr Elektronendichte kann von der OH-Gruppe in den Aromaten gegeben werden. Aufgrund der besseren Delokalisation im Naphtholkation im Vergleich zum Phenolkation, wird im Naphthol weniger Elektronendichte von der OH-Gruppe in den Ring verschoben wird. Folglich sind die Dissoziationsenergien der wasserstoffbrückengebundenen Naphtholcluster im Kation kleiner als für entsprechende Phenolcluster, während die Abfolge im S₀-Zustand umgekehrt ist. Dies korreliert mit der erhöhten Acidität des Naphtholkations im Vergleich zum Phenolkation^[212] (siehe Tabelle 6.13).

6.4.3 S₁-Zustand des *trans*-1-Naphthol/(H₂O)_{n=2,3} Clusters: REMPI und SHB

Über den Naphthol/(H₂O)₂-Cluster gibt es nur sehr wenig Information. Die REMPI-Spektren von KNOCHENMUSS *et al.* zeigen eine schwach ausgeprägte Schwingungsaktivität^[26]. Möchte man die intensitätsschwachen intermolekularen Schwingungen identifizieren, so ist für diese Cluster eine relativ hohe Laserleistung nötig, die wiederum zu Fragmentation führt. Abb. 6.14 zeigt dies deutlich. Diese [1+1] REMPI-Spektren wurden mit einer Laserleistung von 0,5 mJ aufgezeichnet. Man kann klar die Dissoziation der ionischen Cluster an den Fragmentensignalen in den tieferen Massenkanälen erkennen. Eine niedrigere Laserleistung hätte die Fragmentation vermindert, jedoch wäre so wie in Ref. ^[26] keine Schwingungsaktivität zu erkennen gewesen.

Das Spektrum des Massenkanals n=2 wird von einer Bande dominiert, die dem Ursprung des Clusters zugeordnet wird. Untermuert wird diese Zuordnung durch Zweifarben-REMPI-Untersuchungen der Ursprungsregion (siehe Abbildung 6.12). Abgesehen von der Bande des Ursprungs sind keine weiteren Banden zu erkennen.

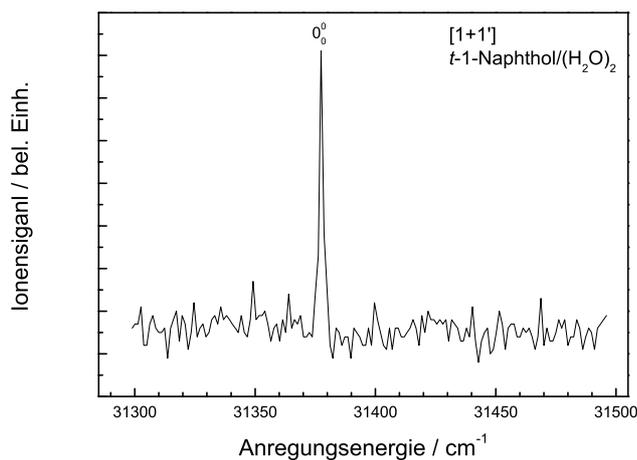


Abb. 6.12: [1+1] REMPI-Spektrum des *t*-1-Naphthol/(H₂O)₂ im Bereich des S₁ ← S₀-Ursprungs

Für den n=2-Cluster konnte also die Fragmentation höherer Cluster durch weniger Überschussenergie im Kation (500 cm⁻¹) unterdrückt werden, wogegen dies im n=1-Cluster nicht gelang (vgl. Kapitel 6.4.1). Der Ursprung des Clusters ist im Vergleich zum freien Naphthol nur um -82 cm⁻¹ verschoben. Im Vergleich zum Naphthol/H₂O liegt die Ursprungsbande damit um 60 cm⁻¹ energetisch höher und die Verschiebung der Ursprünge verhält sich nicht additiv. Die Bindung des zweiten Wassermoleküls erfolgt somit komplementär zu der des ersten Wassermoleküls. Dies deutet auf eine zyklische Struktur zwischen den Sauerstoffatomen der Wassermoleküle und der Hydroxylgruppe des Naphthols hin (siehe Abb. 6.13).

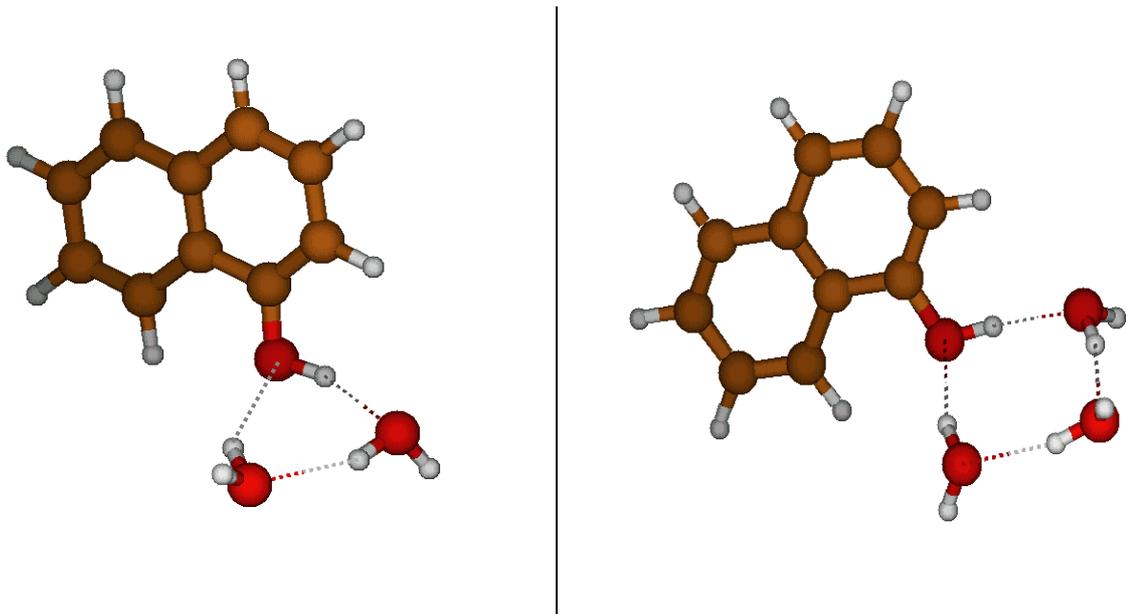


Abb. 6.13: Zyklische Struktur des trans-1-Naphthol(H_2O)₂-Clusters (links) und des trans-1-Naphthol(H_2O)₃-Clusters (rechts).

Die Hydroxylgruppe fungiert dabei sowohl als Protonendonator (Rotverschiebung) als auch als Protonenakzeptor über das freie Elektronenpaar des Sauerstoffs (Blauverschiebung). Sowohl CONNELL *et al.* mittels *rotational coherence*-Spektroskopie^[231] als auch YOSHINO *et al.* mittels IR-Dip-Spektroskopie^[29] bestätigten die zyklische Struktur, welche somit der berechneten Struktur des Wassertrimers und entsprechender Phenol-, Cyanophenol- und 2-Naphtholcluster^[232, 233] analog ist. GERHARDS *et al.* diskutieren für den Phenol/ H_2O -Cluster eine Öffnung des Dreirings im angeregten Zustand^[234].

Abbildung 6.15 zeigt nochmals das [1+1] REMPI Spektrum des NpOH/ $(\text{H}_2\text{O})_2$ Clusters in einem Wellenlängenbereich bis 1000 cm^{-1} über dem Ursprung. Links vom Ursprung sowie verteilt über das gesamte Spektrum sind Fragmentationsbanden zu erkennen. Da der Fokus der Untersuchung auf der Identifizierung intermolekularer Banden liegt und die Identifizierung der intramolekularen Banden durch die Fragmentation stark erschwert ist, unterbleibt ein Versuch der Zuordnung der intramolekularen Moden. Im Erwartungsbereich der intermolekularen Schwingungen (Im Phenol/ $(\text{H}_2\text{O})_2$ bis 700 cm^{-1} oberhalb des Ursprungs) sind drei Banden bei $+59 \text{ cm}^{-1}$, $+90 \text{ cm}^{-1}$ und $+121 \text{ cm}^{-1}$ zu erkennen. Die Bande bei $+90 \text{ cm}^{-1}$ wurde schon von LEUTWYLER *et al.* beobachtet und im Vergleich mit dem entsprechenden Phenol-Cluster einer der beiden Streckschwingungen zugeordnet^[235]. Der Peak bei $+59 \text{ cm}^{-1}$ kann in Analogie zum Phenol/ $(\text{H}_2\text{O})_2$ ^[35] einer Bewegung ν_3 des Naphtholrings relativ zum Ring der Sauerstoffatome zugeschrieben werden. Die Bande bei $+121 \text{ cm}^{-1}$ könnte der

Oberton von ν_3 sein, wengleich die hohe Intensität im Vergleich zur ν_3 dieser Zuordnung widerspricht. Auch für den NpOH/(H₂O)₂-Cluster wurde versucht, SHB-Spektren aufzunehmen, um zum einen die Existenz mehrerer Isomere auszuschließen, zum anderen, um weitere der 12 intermolekularen Schwingungen zu identifizieren. SCHMITT *et al.* konnten zeigen, dass es möglich ist, im SHB-Spektrum Banden zu erkennen, die in REMPI- und LIF-Spektren verborgen bleiben^[36]. Als Grund dafür geben die Autoren die Unabhängigkeit der SHB-Technik von der Lebensdauer des S₁-Zustandes an (siehe auch Kapitel 2.3.3). Trotz intensiver Bemühungen war es nicht möglich ein interpretierbares SHB-Spektrum des NpOH/(H₂O)₂-Clusters aufzunehmen, da das SHB-Signal durch Störsignale aus einer Vielzahl von Fragmentationskanälen negativ beeinflusst wurde.

S₁-Zustand des *trans*-1-Naphthol/(H₂O)₃ Clusters: REMPI

Das Spektrum des n=3 Clusters (Abb. 6.15 unten) gibt im Bezug auf intermolekulare Schwingungen keine Hinweise. Lediglich der Ursprung bei 31320 cm⁻¹ ist eindeutig zu erkennen und im Vergleich zum Monomer um 136 cm⁻¹ rotverschoben. Die Bindungsverhältnisse sind analog zum n=2 Cluster. Die zusätzliche Stabilisierung im Vergleich zum n=2 Cluster kommt durch den zusätzlichen Dipol zustande. Als wahrscheinlichste Struktur wird ein Vierring zwischen den drei Sauerstoffatomen und dem Sauerstoffatom der OH-Gruppe des Naphthols angenommen^[26]. Ein solcher Ring wurde ebenfalls für den 2-Naphthol/(H₂O)₃-Cluster mittels IR-UV-Doppelresonanzspektroskopie gefunden^[233].

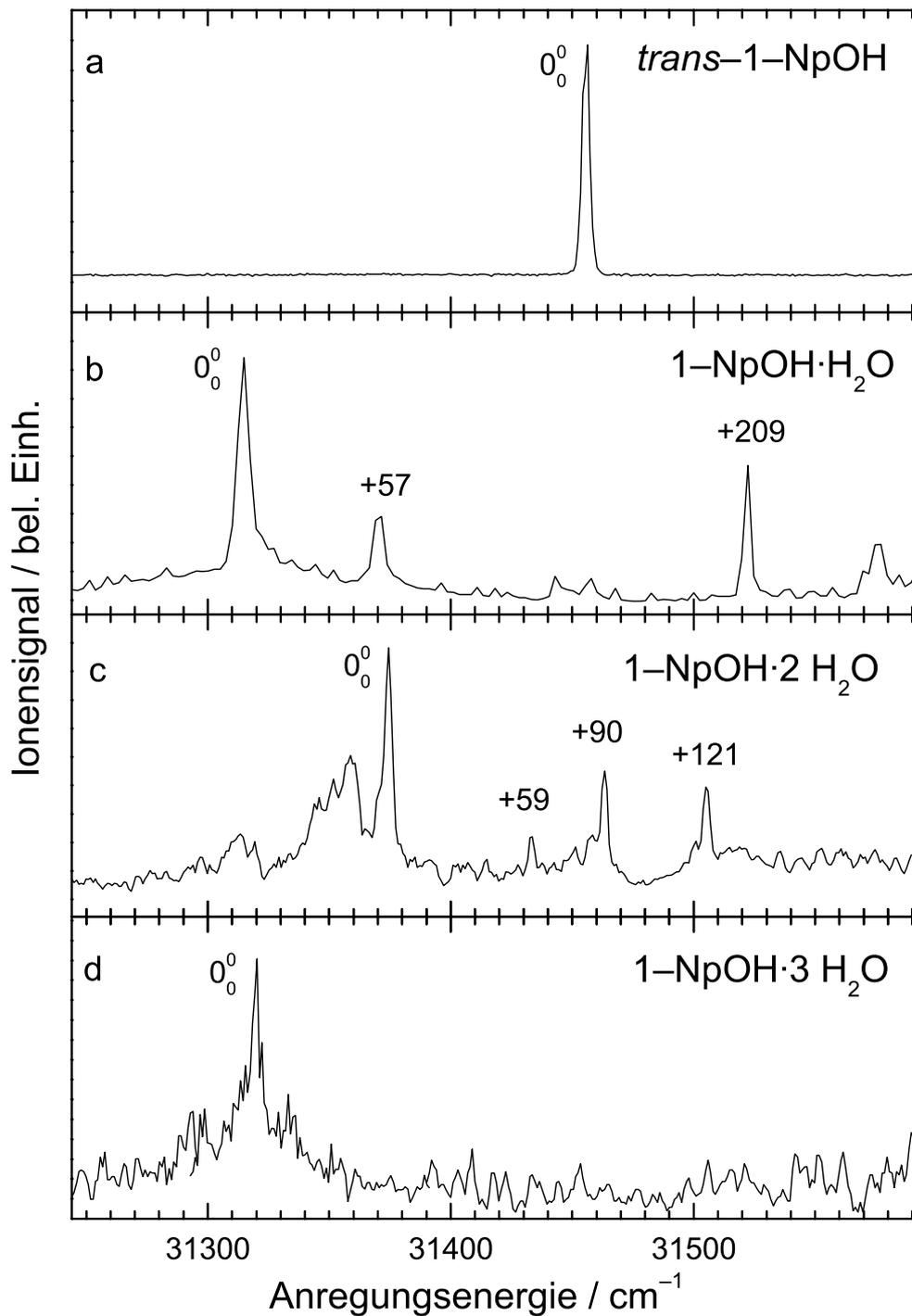


Abb. 6.14: [1+1] REMPI-Spektren der S₁-Zustände mit den Ursprüngen von *trans*-1-Naphthol (a), *trans*-1-Naphthol/H₂O (b), *trans*-1-Naphthol/(H₂O)₂ (c) und *trans*-1-Naphthol/(H₂O)₃ (d).

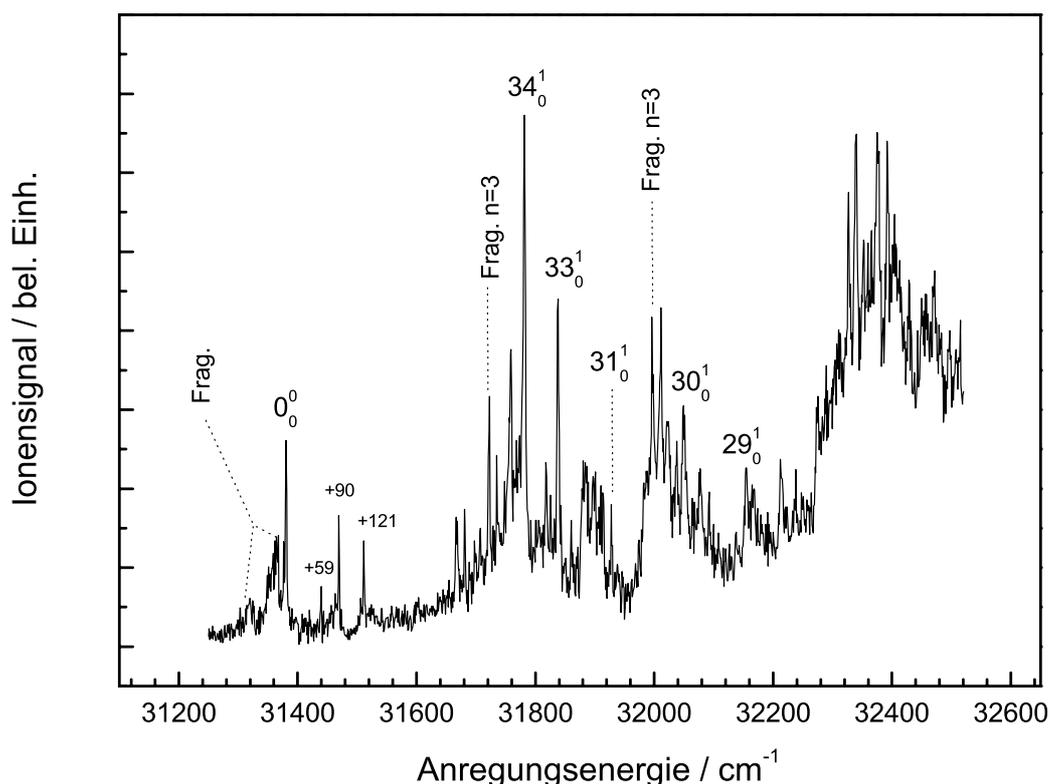


Abb. 6.15: [1+1] REMPI-Spektren des *trans*-1-Naphthol/(H₂O)₂-Clusters.

6.5 *trans*-1-Naphthol/Ar Cluster

Einleitung

Die Bedeutung der Wechselwirkungen aromatischer π -Systeme in Chemie, Physik und Biologie ist immens. Sie kontrollieren so verschiedenartige Phänomene wie die Tertiärstruktur von Proteinen, die Porphyrinaggregation, die Packung aromatischer Moleküle in Kristallen oder die vertikale Wechselwirkung der DNA-Basen in der DNA.

Im Vergleich zu den bisher untersuchten Wasserclustern stellt sich für den Argon-Cluster die grundlegende Frage, an welcher Stelle und auf welche Weise das Argon am *trans*-1-Naphthol gebunden ist. Während sich Wassermoleküle bedingt durch die Ausbildung einer starken Wasserstoffbrücke ausschließlich an die Hydroxylgruppe des Naphthols binden, gibt es für Argon ebenso wie für Stickstoff (siehe Abschnitt 3.6) mehrere Möglichkeiten zur Bindung:

i) Das Solvensmolekül bindet über eine Wasserstoffbrücke an das acide Proton der Hydroxylgruppe des *trans*-1-Naphthols (Im Folgenden mit „H-Bindung“ abgekürzt).

ii) Die Bindung erfolgt über Wechselwirkung zwischen dem π -System des *trans*-1-Naphthols und dem Solvensmolekül (kurz: „ π -Bindung“). Den größten Beitrag zu der Bindung leisten van der Waals-Wechselwirkungen (vdW-WW), die auf dem Dispersionseffekt beruhen. Das Solvensmolekül liegt dann oberhalb der Molekülebene und es ergibt sich eine Art Halbsandwich-Struktur.

iii) Alternative Bindungsmöglichkeiten wie die Bindung über Wasserstoffbrücken an die Protonen der aromatischen C-H-Bindungen sind für gewöhnlich weniger stabil und daher auszuschließen^[212].

Ebenso ist ein Zusammenwirken mehrerer Bindungsmöglichkeiten zu bedenken. Diesen interessanten Fragestellungen wurde schon an einer Vielzahl vergleichbarer Systeme nachgegangen. Eine Zusammenstellung untersuchter Cluster zwischen einem aromatischen System und Argon findet sich in Tabelle 6.6. Der Focus der Untersuchungen wanderte ausgehend vom einfachsten System Benzol/Ar^[236] zu substituierten Benzolderivaten und größeren Aromaten, wie z.B. 2,3-Dimethylnaphthalen^[237]. Doch schon die grundlegenden experimentellen^[236] und theoretischen Arbeiten^[238] am Benzol/Argon-Cluster zeigen Charakteristika, die allen Argon-Clustern gemeinsam sind. Die Berechnungen ergaben als energetisch günstigste Struktur eine Halbsandwichstruktur, bei der sich das Argon-Atom exakt über dem Zentrum des Benzolrings (C_{6v} -Symmetrie) befindet. Der Abstand zwischen dem Aromaten und dem Argon-Atom beträgt im elektronischen Grundzustand 3.58 Å, wie aus rotationsaufgelösten UV-Spektren des Clusters exakt hergeleitet werden konnte^[239]. Diese Ergebnisse belegen für den Benzol/Ar-Cluster zweifelsfrei eine van der Waals-Bindung zwischen dem π -System und dem Argon-Atom. Im ersten elektronisch angeregten Zustand nimmt der Abstand vermutlich in Folge der im Vergleich zum Grundzustand höheren Polarisierbarkeit und der leicht aufgeweiteten Ringstruktur des Benzolrings um 59 mÅ ab. In substituierten Benzol-Clustern liegt das Argon-Atom nicht mehr zentriert über dem Ring, sondern ist leicht in Richtung des Substituenten verschoben^[240]. Neben strukturellen Parametern untersuchte man auch die zwischen dem Argonatom und dem aromatischen Ring möglichen intermolekularen Schwingungen (vdW-Moden). Die Streckschwingung σ und die Biegeschwingungen β_x und β_y konnten für alle derartigen Cluster identifiziert werden. Da das Verhältnis der Frequenzen von Streck- und Biegeschwingung etwa 2:1 ist, wird häufig eine Kopplung dieser Moden über eine Fermi-Resonanz diskutiert^[241]. Die Bindungsenergien liegen im Bereich von 300 bis 600 cm^{-1} ^[230] und damit signifikant höher als die Bindungsenergien der Argon- bzw. Stickstoffdimere mit $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$ ^[212].

Trotz der Vielzahl an Untersuchungen von Naphthol-Cluster existiert meines Wissens nur eine frühere Studie von FUJIMAKI *et al.*, die den *t*-1-Naphthol/Ar-Cluster im ersten elektronisch angeregten Zustand erwähnt^[242].

6.5.1 S₁-Zustand des *trans*-1-Naphthol/Ar Clusters: REMPI und SHB

Abbildung 6.16 zeigt das [1+1] REMPI-Spektrum des *trans*-1-Naphthol-Clusters mit einem Argon-Atom. Der Ursprung des S₁ ← S₀-Übergangs ist offensichtlich und ist im Vergleich zum freien *trans*-1-Naphthol um 15 cm⁻¹ rotverschoben. FUJIMAKI *et al.* berichteten von einer Rotverschiebung von 17 cm⁻¹ ^[242]. Die Richtigkeit dieser Zuordnung wird durch Abb. 6.17 belegt. Dieses [1+1] REMPI-Spektrum zeigt nicht nur den Ursprung des Clusters, sondern auch drei weitere Schwingungsmoden die widerspruchsfrei als Naphtholmoden identifiziert werden können. Dies steht in Einklang mit allen bisherigen Untersuchungen an vergleichbaren Systemen, welche zeigten, dass die Anwesenheit eines Edelgas-Atoms normalerweise nur einen sehr geringen Einfluss auf die Schwingungsniveaus des Aromaten besitzt^[243]. Die vdW-Moden sind nicht nur beim Ursprung, sondern auch bei Mode 35₀¹ zu erkennen. An den Ursprung schließt sich ein prägnantes Progressionsmuster der vdW-Moden an. Eine Progression von 7 cm⁻¹ wurde bereits von FUJIMAKI beobachtet, allerdings nicht zugeordnet^[242]. Auffällig ist weiterhin der aus den letzten beiden Banden gebildete Doppelpeak. Dieser Doppelpeak und die Tatsache, dass im Naphthol zwei nichtäquivalente Ringe als Bindungsstellen für das Argonatom vorhanden sind, ließen die Existenz mehrerer Isomere möglich erscheinen. Um diese Fragestellung eindeutig zu klären, wurden Lochbrennspektren des Naphthol/Ar-Clusters über jede vdW-Mode gemessen. Abbildungen 6.18 zeigt beispielhaft SHB-Spektren die resonant zum Ursprung, zur ersten vdW-Mode und zum Doppelpeak aufgenommen wurden. Diese Spektren belegen eindeutig, dass nur ein Isomer des *trans*-1-Naphthol/Ar-Clusters vorliegt, da jede Bande des REMPI-Spektrums auch im SHB-Spektrum zu erkennen ist.

Komplex	$S_1 \leftarrow S_0$ - Shift [cm^{-1}]	vdW-Moden [cm^{-1}] (Experiment)	vdW-Moden [cm^{-1}] (Theorie)	D_0 [cm^{-1}]
Benzol-Ar ^[236, 238, 244, 245]	-21	$(b_{xy})^2 = 31,5$ $(b_{xy})^4 = 62,9$ $s_z = 40,1$		$314 \pm 7 (S_0)^{[246]}$ $335 \pm 7 (S_1)^{[246]}$
Fluorbenzol-Ar ^[241]	-24	$b_x = 21$ $2b_x = 38$ $b_y = 34$ $s_z = 47$ 54 70		
Chlorbenzol-Ar ^[241, 247]	-26,5	$b_x = 14,5$ $s_z = 43,5$		
Phenol-Ar ^[241, 248]	-33	$b_x = 21$ $2b_x = 37$ $s_z = 47$		394 ± 12
pDFB-Ar ^[249]	-30	$b_x = 17$ $b_y = 23$ $s_z = 41$	$s_z = 41$	
Toluol-Ar ^[250]	-27	$b_x = 21$ $2b_x = 33$ $3b_x = 47$ $s_z = 44$		
o,m,p-Fluortoluol-Ar ^[251] (Daten für m-Fluortoluol-Ar aufgelistet)		$b_x = 11,9$ $2b_x = 23,2$ $b_y = 15,4$ $2b_y = 29,4$ $s_z = 40,6$	$b_x = 13$ $2b_x = 27,4$ $b_y = 17$ $2b_y = 31$ $s_z = 41,5$	
Naphthalene-Ar ^[252, 253]	-15		$b_x = 5,5$ $2b_x = b_x + 7,37$ $3b_x = 2b_x + 8,13$ $b_y = 16,4$ $s_z = 40,6$	
2,3-Dimethylnaphthalen- Ar ^[254]	-4,3	$b_x = 8,4$ $2b_x = 14,4$ $3b_x = 19,0$ $2b_y = 29,5$ $s_z = 42,5$	$b_x = 8,3$ $2b_x = 14,5$ $3b_x = 20,1$ $2b_y = 31,1$ $s_z = 41,6$	
2-Fluornaphthalen-Ar ^[255]	-17,8			
1-Fluornaphthalen-Ar ^[255]	-10,5			
4-Fluorstyren-Ar ^[256]	-40	$b_x = 13,5$ $b_y = 25,19$ $s_z = 41,4$	$b_x = 18,29$ $b_y = 25,14$ $s_z = 44,92$	471
Benzylradikal-Ar ^[257]	-13,6	$b_x = 6$ $4b_x = 39$ $b_y = 11$ $b_x + b_y = 22$ $s_z = 43$		
Pyrimidin-Ar ^[258]	-41			

Aniline-Ar ^[259]	-53	$b_x = 22,1$ $2b_x = 37,3$ $2b_y = 47,8$ $s_z = 39,6$	$b_x = 18,1$ $2b_x = 33,8$ $2b_y = 53,6$ $s_z = 42,3$	
4-Ethylaniline-Ar ^[260]	-57			
9-Phenylfluoren ^[261]	-42 bzw. -47			
Hydrochinon-Ar ^[262]	-41 (trans) -42 (cis)	$s_z = 40$ (trans) $s_z = 49$ (cis)		
Phenyl-Acetylen-Ar ^[263, 264]	- 27.8	$b_x = 16,2$ $2b_x = 30,2$ $3b_x$ or $s_z = 42,1$ $3b_x$ or $s_z = 43,6$		
Phenol-Wasser-Ar ^[265]	+16.1 zum Ursprung Phenol/H ₂ O	2.4, 3.2, 9.6, 10.3, 21.7, 23.2, 49.5 intermol. Stretch + 1.2		

Tabelle 6.6: Aromat/Ar-Komplexe. Spalten (v.l.n.r.): Komplex, Rotverschiebung des $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergangs, experimentelle und theoretische Energien der vdW-Moden ($b_{x,y}$ =Biegeschwingung, s_z =Streckschwingung) und Bindungsenergie.

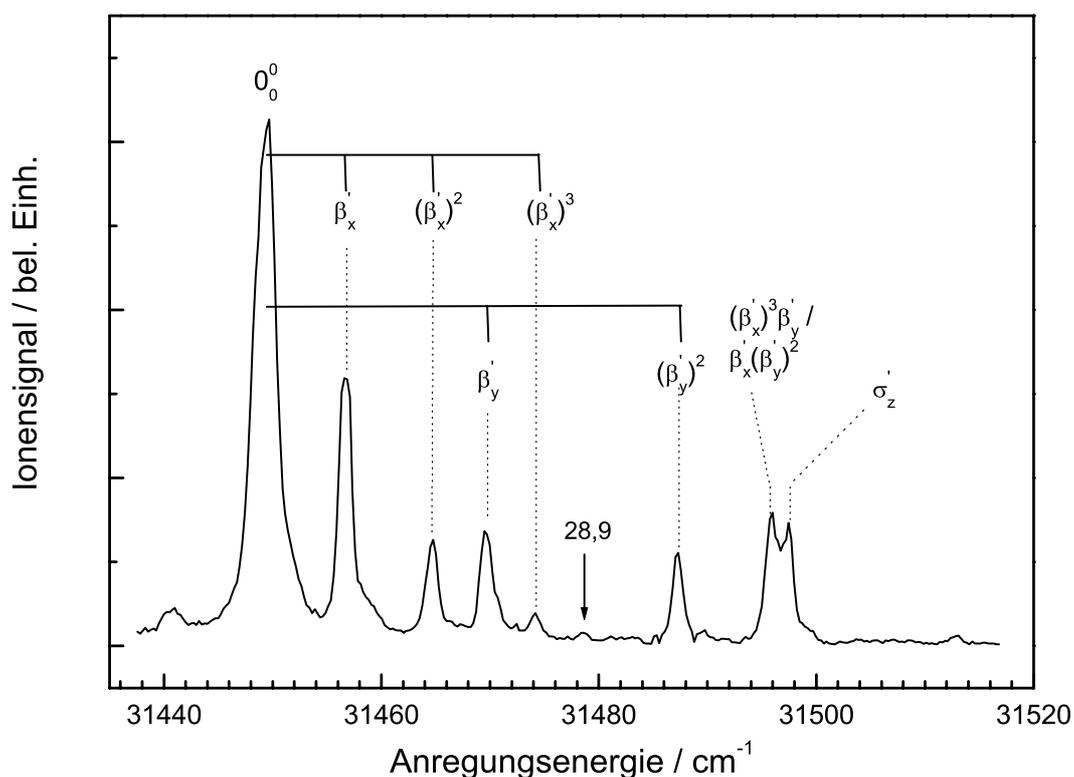


Abb. 6.16: [1+1] REMPI-Spektren des *trans*-1-Naphthol/Ar-Clusters.

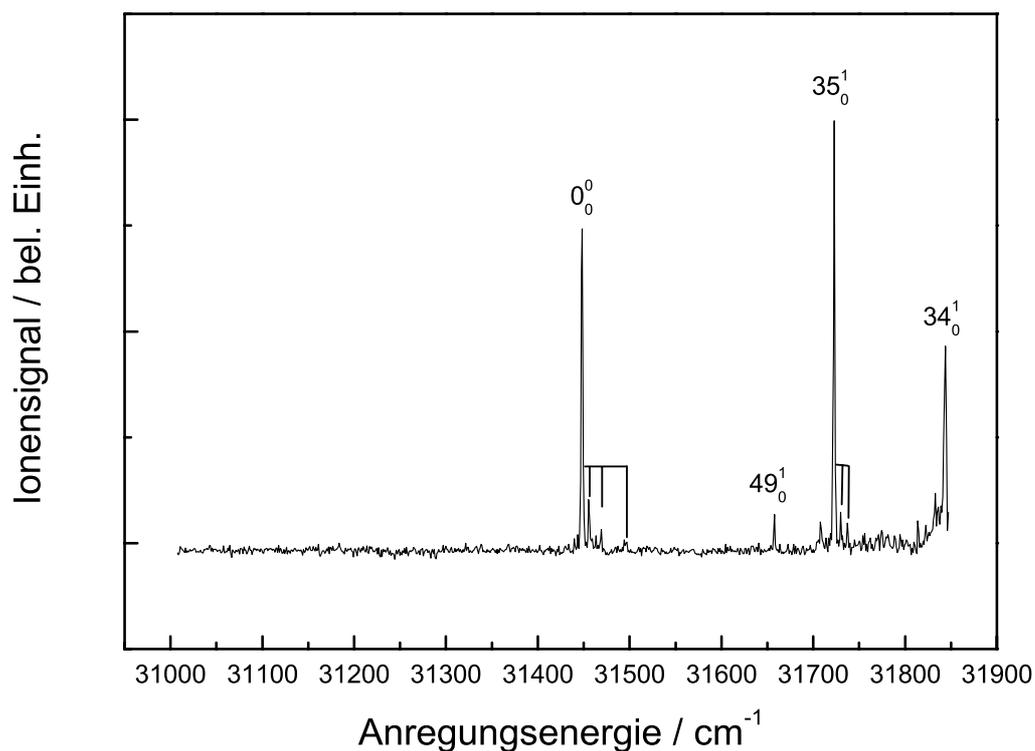


Abb. 6.17: [1+1] REMPI-Spektren des *trans*-1-Naphthol/Ar-Clusters.

6.5.2 Zuordnung der Banden und Diskussion

Die Zuordnung der vdW-Moden wurde basierend auf Analogien mit existierenden Daten über vdW-Moden in Aromatenkomplexen getroffen. Die geringe Rotverschiebung von 15 cm^{-1} und die niederfrequenten Schwingungen weisen auf eine π -gebundene Struktur hin. Die Rotverschiebungen von Aromat/Ar-Clustern sind im Allgemeinen nicht sehr ausgeprägt und liegen zwischen 5 und 40 cm^{-1} (vgl. Tabelle 6.6). H-gebundene Isomere wurden bisher für keinen Aromat-Ar-Komplex in S_0 gefunden^[212] und selbst für das Phenol mit seiner aciden Hydroxylgruppe wurde eindeutig eine π -gebundene Struktur belegt^[248]. Dagegen konnten SOLCA & DOPFER im kationischen Phenol/Ar-Komplex mittels Infrarotspektroskopie das H-gebundene Isomer als globales Minimum und das π -gebundene als lokales Minimum identifizieren^[266].

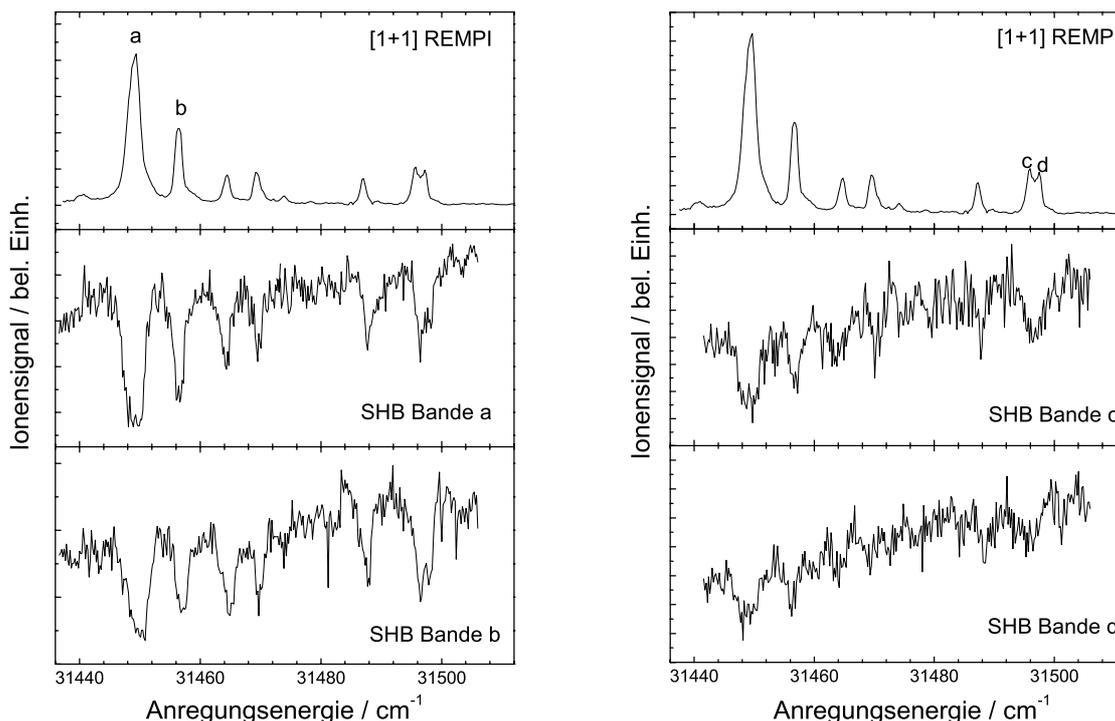


Abb. 6.18: SHB-Spektren des *trans*-1-Naphthol/Ar-Clusters.

Im Bezug auf die Rotverschiebung des Ursprungs verhält sich Naphthol eher wie das Naphthalen^[252], das eine Rotverschiebung von -15 cm^{-1} zeigt und nicht wie Phenol^[248] mit einer Rotverschiebung von -33 cm^{-1} . Für den S_0 -Zustand folgerten FUJIMAKI *et al.* aus IR-Messungen eine π -gebundene Struktur für den Naphthol/Ar-Komplex^[214].

Die auf den Ursprung folgenden kurzen Progressionen können somit den Biegeschwingungen des π -gebundenen Argonatoms zugeordnet werden (siehe Abb. 6.19). Die Bezeichnung der vdW-Moden erfolgt mit der langen Naphtholachse als x-Achse und der kurzen als y-Achse gemäß der allgemeinen Konvention. Die Banden bei $+7,5$, $+15,5$ und $+24,5 \text{ cm}^{-1}$ gehören zur Biegeschwingung β'_x . Die Banden bei $+19,8$ bzw. $+37,9 \text{ cm}^{-1}$ werden der Fundamentalen der Biegeschwingung β'_y und deren ersten Oberton zugeordnet. Das breitere Potential entlang der x-Achse spricht für die Zuordnung der β'_y zur Progression mit den niedrigeren Frequenzen. Die beiden Progressionen sind erwartungsgemäß kurz, da die elektronische Anregung nur eine geringe Geometrieänderung hervorruft. Diese Zuordnung wird gestützt durch dreidimensionale quantenchemische Untersuchungen der vdW-Moden im S_0 -Zustand des Naphthalen/Ar-Komplexes unter Verwendung eines Lennard-Jones-Potentials^[254]. Für β'_x wurde ein Wert von 6 cm^{-1} und für β'_y ein Wert von 16 cm^{-1} berechnet, in bemerkenswerter

Übereinstimmung mit den hier gezeigten experimentellen Werten. Die Zuordnung der beiden Peaks bei +46,5 und +48 cm⁻¹ ist weniger eindeutig. Klar ist, dass eine der beiden Banden mit der intermolekularen Streckschwingung σ'_z korrespondiert, da die Streckschwingung in Aromat/Ar-Komplexen typischerweise in einem Intervall von 40-50 cm⁻¹ gefunden wird (vgl. Tabelle 6.6). Die andere Bande müsste somit eine Kombinationsbande sein. Die Bande bei +46,5 cm⁻¹ lässt sich durch Kombination von zwei Quanten β'_y mit einem Quant β'_x oder von einem Quant β'_y mit 3 Quanten β'_x erklären. Die ungewöhnlich starke Intensität würde durch eine Fermi-Resonanz mit der Streckschwingung σ'_z bei +48 cm⁻¹ hervorgerufen. Allerdings ist bei dieser Zuordnung nicht klar, warum diese Kombinationsbande so intensiv auftritt, während die Kombinationsbande $\beta'_x\beta'_y$ nur sehr schwer bei +28,9 cm⁻¹ zu erkennen ist. Eine Zusammenstellung der Bandenposition der vdW-Moden und der Zuordnung gibt Tabelle 6.7. Eine schwache Bande zeigt sich im REMPI-Spektrum links vom Ursprung bei -8,7 cm⁻¹, während sie im SHB-Spektrum nicht eindeutig identifiziert werden kann. Es könnte sich dabei um eine heiße Bande oder eine Sequenzbande handeln. Auch ist nicht ausgeschlossen, dass die Bande aus Fragmentationsereignissen größerer Cluster herrührt.

Bandenposition [cm ⁻¹]	ΔE_{exp} [cm ⁻¹]	Zuordnung
31441	0	0_0^0
31448,5	7,5	β'_x
31456,5	15,5	$(\beta'_x)^2$
31460,8	19,8	β'_y
31465,5	24,5	$(\beta'_x)^3$
(31469,9)	(28,9)	$(\beta'_x\beta'_y)$
31478,9	37,9	$(\beta'_y)^2$
31487,5	46,5	$\beta'_x(\beta'_y)^2 / (\beta'_x)^3\beta'_y$
31589	48,0	σ'_z

Tabelle 6.7: Schwingungsbanden im $S_1 \leftarrow S_0$ -Spektrums des *trans*-1-Naphthol/Ar-Clusters. Spalten (v.l.n.r.): Übergangsenergie, gemessene Schwingungsenergie ΔE_{exp} , und zugeordneter Übergang. Bei Obertönen und Kombinationsbanden wird harmonisches Verhalten vorausgesetzt.

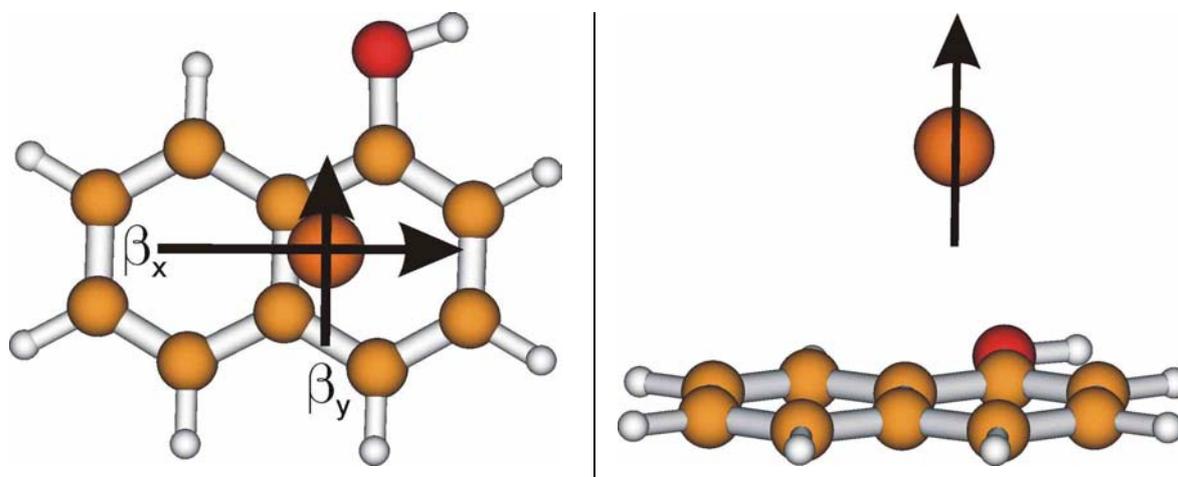


Abb. 6.19: Schematische Darstellung der intermolekularen Biegeschwingungen (rechts) und der Streckschwingung (links) im *trans*-1-Naphthol/Ar-Komplex.

In unserer Arbeitsgruppe wurden *ab initio*-Berechnungen durchgeführt, um weitere Hinweise auf die Struktur des Komplexes zu erhalten^[166]. Um eine ausreichende Beschreibung der Elektronenkorrelation zu gewährleisten, bot sich MP2 an, zusammen mit einem relativ großen Basissatz, der eine zufriedenstellende Beschreibung der langreichweitigen van der Waals-Wechselwirkungen ermöglichte. Die Struktur der *trans*-1-Naphthol-Cluster mit Argon bzw. Stickstoff wurde unter Verwendung der MP2-Methode bei „frozen core“-Näherung^{XIII} optimiert. Um den Rechenaufwand zu verringern, wurde die *resolution of identity*-Näherung (RI-Näherung) der MP2-Methode angewendet, die im Programm Turbomole^[267] implementiert ist. Somit war es möglich, den relativ großen cc-pVTZ Basissatz zu nutzen, der eine angemessene Beschreibung der Dispersionsenergien der π -gebundenen Cluster erlaubt. Zur Abschätzung der Qualität der Berechnungen wurden die Strukturen der verwandten Stickstoff-Cluster von Naphthalin und Phenol berechnet und im Falle des Phenol-Clusters mit experimentellen Ergebnissen verglichen. Der BSSE wurde mittels der *counterpoise*-Korrektur reduziert. RI-MP2 ermöglicht nicht die analytische Berechnung von Schwingungsfrequenzen und somit auch nicht die Berechnung der Nullpunktsschwingungsenergie. Somit war es nur möglich, die Dissoziationsenergie D_e des Komplexes zu ermitteln. Berechnungen an Hydrochinon-Clustern von MEENAKSHI^[268] zeigten allerdings, dass sich D_0 im Vergleich zu

^{XIII} Wichtige chemische Änderungen finden in den Valenzorbitalen statt, während die Kernorbitale weitestgehend keine Änderungen erfahren. In vielen Fällen ist es demnach ausreichend, nur die E_{corr} der Valenzorbitale zu berechnen. Es wird also die Anzahl der Slater-Determinanten (MP2 beinhaltet auch immer Single und Double Anregung) auf diejenigen begrenzt, die durch Anregung von Valenzelektronen erhalten werden.

D_e nur geringfügig ändert. Zur Abschätzung der Bindungsenergien der Naphtholcluster sind somit die ermittelten D_e -Werte ausreichend.

Abbildung 6.20 zeigt die drei relevanten Strukturen für den Naphthol-Ar-Cluster: zwei π -gebundene Strukturen, wobei das Argonatom einmal über dem 6-Ring des Naphthols mit OH-Gruppe (R1-Geometrie) und einmal über dem anderen 6-Ring (R2-Geometrie) sitzt sowie eine wasserstoffbrückegebundene Struktur. Unter den π -gebundene Strukturen wurden zwei Minima gefunden. Die R1-Geometrie stellte sich als die stabilste heraus, ist aber nur um 10 cm^{-1} stabiler als die R2-Geometrie. Einzelpunktrechnungen für Geometrien mit dem Argonatom zwischen den Minima belegen eine Barriere zwischen R1 und R2 von etwa 5 cm^{-1} . MANDZIUK und BACIC zeigten theoretisch, dass im Naphthalen/Argon-Cluster die Isomerisierungsbarriere zwischen den beiden π -gebundenen Strukturen ebenfalls sehr klein (0.5 cm^{-1}) ist. Da die Barriere kleiner als die Nullpunktsschwingungsenergie ist, erwartet man eine Struktur, in der sich das Argonatom quasi frei zwischen den beiden 6-Ringen bewegt und sich im Mittel zwischen den beiden aromatischen Ringen aufhält. Das H-gebundene Isomer ist im Vergleich zum π -gebundenen Isomer energetisch deutlich benachteiligt. Dieses Ergebnis steht in Einklang mit Berechnungen von MEENAKSHI *et al.* für den Hydrochinon/Ar-Komplex. Diese fanden, dass die Bindungsenergie des π -Komplexes doppelt so hoch wie die der H-gebundenen Struktur ist^[262]. Das Argonatom rückt verglichen mit dem Phenolcluster in der R1-Geometrie etwas in Richtung der OH-Gruppe. Im Vergleich zwischen der R2-Position und der Position des Argonatoms über dem Naphthalen zeigt sich eine noch geringere Verschiebung in Richtung der OH-Gruppe. Die berechneten Bindungsabstände zwischen dem Argonatom und der Ebene der Aromaten sind in Tabelle 6.9 aufgelistet. Die Clusterbildung beeinflusst die Geometrie der Aromaten nur unwesentlich. Die berechneten intermolekularen Bindungslängen sind allerdings um etwa 10 pm kürzer als experimentelle Werte, da die Bewegung der Nullpunktsschwingung nicht berücksichtigt wurde. Der Vergleich zwischen den berechneten Bindungsenergien für Phenol deutet darauf hin, dass die Bindungsstärke der π -gebundenen Strukturen trotz des großen Basissatzes immer noch unterschätzt wird. Dies würde bedeuten, dass die π -gebundenen Isomere energetisch noch deutlicher gegenüber den H-gebundenen Isomeren bevorzugt sind.

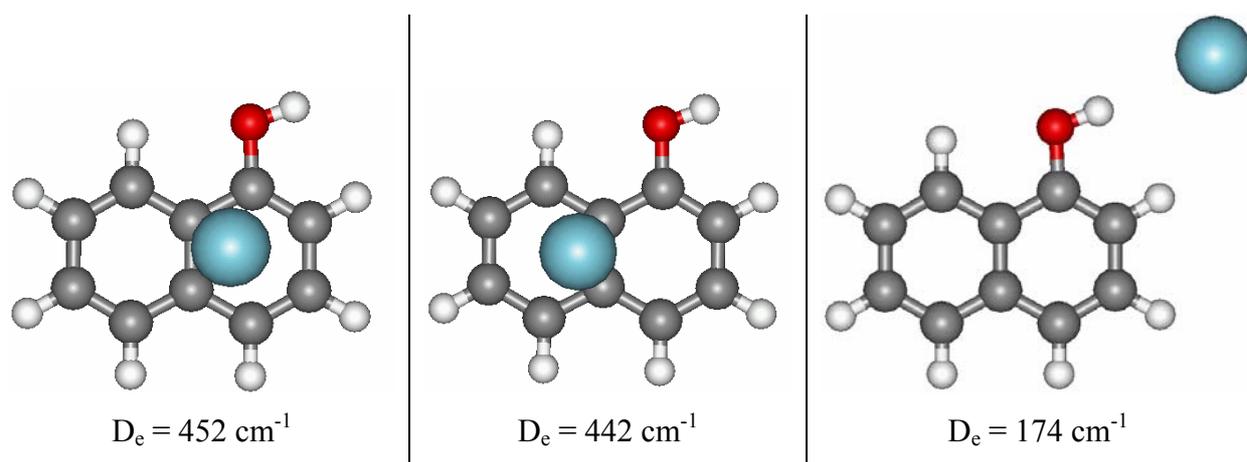


Abb. 6.20: Geometrien des *trans*-1-Naphthol/Ar-Clusters: π -gebundenes Isomer mit Ar über dem Ring mit OH-Gruppe (R1-Geometrie, links), π -gebundenes Isomer mit Ar über dem Ring ohne OH-Gruppe (R2-Geometrie, Mitte), H-gebundenes Isomer (rechts).

Trotz der experimentellen und theoretischen Belege für eine vdW-Struktur wurde aufgrund der starken Acidität des Naphthols nach Hinweisen für ein H-gebundenes Isomer gesucht. Der Ursprung des H-gebundenen Isomers sollte stark rotverschoben vom Ursprung des π -gebundenen Isomers zu finden sein. Aus diesem Grund wurde ein REMPI in diesem Wellenlängenbereich aufgenommen. In Abb. 6.17 ist allerdings keine Bande im Bereich zwischen 31000 cm^{-1} und dem Ursprung des vdW-Isomers zu erkennen. Dies könnte bedeuten, dass tatsächlich ausschließlich das π -gebundenen Isomer vorliegt. Dabei sollte allerdings die Möglichkeit berücksichtigt werden, dass das H-gebundene Isomer aufgrund äußerst geringer Signalintensität oder vollständiger Fragmentation nicht nachgewiesen werden konnte. Die vollständige Fragmentation ist nicht auszuschließen, da das IP des H-gebundenen Isomers im Vergleich zum π -gebundenen stark erniedrigt sein sollte. Ursache für das niedrige IP wäre zum einen die energetische Anhebung des S_0 -Zustandes, zum anderen die energetische Absenkung von D_0 . Somit stünde dem H-gebundenen Isomer ausreichend Überschussenergie für eine vollständige Fragmentation im Kation zur Verfügung.

6.6 *trans*-1-Naphthol/ N_2 Cluster

Für den Naphthol/Stickstoff-Cluster müssen im Vergleich mit Argon-Clustern zwei zusätzliche Faktoren berücksichtigt werden:

- i) Das Stickstoffmolekül besitzt wie auch das *t*-1-Naphthol ein Quadrupolmoment, wodurch im Gegensatz zum Argon-Cluster ein Richteffekt zum Tragen kommt. Durch das Quadrupolmoment kommt es zu zusätzlichen elektrostatischen Wechselwirkungen mit der polaren OH-Gruppe des Naphthols, wodurch die Wasserstoffbrückenbindung energetisch mit der π -Bindung konkurriert. So bevorzugt N_2 im Phenol die Wasserstoffbrückenbindung^[269, 270], im weniger aciden Anilin^[271] und im Benzol^[238, 272] die π -Bindung. Da Naphthol im S_1 sogar noch acider als Phenol ist, sollte man erwarten, dass das H-gebundene Isomer dominiert.
- ii) Durch zwei zusätzliche Rotationsbewegungen (interne Rotation und Torsionsbewegung entlang der z-Achse) existieren nun fünf relative Bewegungen zwischen Naphthol und dem Stickstoffmolekül (siehe Abb. 6.21).

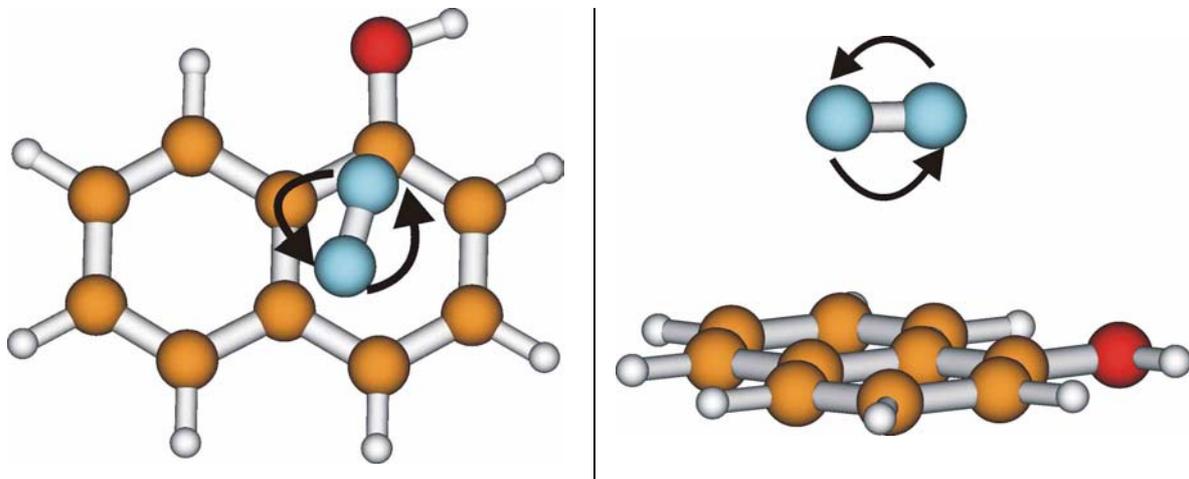


Abb. 6.21: Schematische Darstellung der internen Rotation (links) und Torsionsbewegung entlang der z-Achse (rechts) im *trans*-1-Naphthol/ N_2 -Komplex.

Der Einfluss dieser beiden Faktoren auf die Komplexbildung zwischen Naphthol und Stickstoff soll im Folgenden untersucht werden.

Ebenso wie bei Argon begann auch bei Aromat/Stickstoff-Clustern die Untersuchung mit dem einfachsten aromatischen System, dem Benzol. Eine Zusammenstellung untersuchter Aromat/ N_2 -Cluster findet sich in Tabelle 6.10.

Komplex	$S_1 \leftarrow S_0$ - Shift [cm ⁻¹]	vdW-Moden [cm ⁻¹]	Interne Rotation [cm ⁻¹]	D_0 [cm ⁻¹]	$V_{\text{Int. Rot}}$ [cm ⁻¹]
Benzol/N ₂ ^[272-276]	-6	2b _x = 23 2b _y = 37 4b _x = 46 4b _x o s _z = 65	-24, -8, -6 -1, 1, 9, 23 37 Theorie: 14	304-354	20
Fluorbenzol/N ₂ ^[277]	-14	b _x = 21; 2b _x = 39 b _y = 36; 2b _y = 71 s _z = 49,8 t _y = 64,8	-4,3 +4,4	515	5
Chlorbenzol/N ₂ ^[277]	-19,4	b _x = 16; 2b _x = 32 b _y = 36,1 s _z = 49,3 t _y = 65,3	-4,4 +4,8	532	12
Brombenzol/N ₂ ^[277]	-22	b _x = 15,4	-4,8 +5,5	541	14
p-Difluor-benzol/N ₂ ^[278, 279]	-27			240	
Phenol/N ₂ ^[270, 280-283]		β ^{''} = 16 2 β ^{''} = 32 β ['] = 21 2 β ['] = 42 γ ['] = 68 γ ^{''} = 79 σ ['] = 53 2 σ ['] = 102 γ ['] + β ^{''} = 85 γ ['] + β ['] = 89	β ^{''} = 8,6 β ['] = 19,1 γ ['] = 77 γ ^{''} = 71 σ ['] = 55,7		
p-Amino-phenol/N ₂ ^[284]	-153				
Toluol/N ₂ ^[285]	-20	b _x = 28 b _y = 37 2b _y = 73,5 s _z = 46 t _y = 62,5	5.5 12 32		
Anilin/N ₂ ^[271, 286-288]	-125,-75	b _y oder 2t _z = 38 s _z = 55 2b _y = 72	38	515	
4-Ethylanilin/N ₂ ^[260]	-140			630	
Carbazole/N ₂ ^[28]		b _x = 17 s _z = 64,8			
Pyrimidin/N ₂ ^[258]	-83			450	
Phenylacetylen/N ₂ ^[263]	-11,2	14,9			

Tabelle 6.10: Aromat/N₂-Komplexe. Spalten (v.l.n.r.): Komplex, Rotverschiebung des $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergangs, experimentelle Energien der vdW-Moden (b_{x,y}=Biegeschwingung, s_z=Streckschwingung), der internen Rotation, Bindungsenergie und Barriere $V_{\text{Int. Rot}}$ für die interne Rotation.

Für nahezu alle Komplexe wurde eine π -gebundene Struktur gefunden, die der Struktur der Argon-Komplexe gleicht. Die Bindungsenergien im S_1 liegen im Vergleich zu entsprechenden Argon-Komplexen dabei generell geringfügig höher^[278]. Das Stickstoffmolekül liegt im Benzol/ N_2 -Komplex parallel zur Aromatenebene in einem Abstand von 3.5 Å über dem π -System^[278]. Diese Struktur wurde durch MP2-Berechnungen bestätigt^[274]. Rotationsaufgelöste Messungen der Arbeitsgruppe SCHLAG ergaben einen um 45 mÅ verkürzten Bindungsabstand im angeregten Zustand des Benzol/ N_2 -Clusters und brachten den Beweis für die Bedeutung der freien internen Rotation für derartige Komplexe^[272]. Die freie interne Rotation wurde von OHSHIMA *et al.* mittels Mikrowellenspektroskopie bestätigt^[275]. Die Möglichkeit des Stickstoffatoms zur internen Rotation in dieser vdW-Struktur wurde seitdem eingehend untersucht. Für den Cyclopentadienyl/ N_2 - und den Benzyl/ N_2 -Komplex fand die Gruppe BERNSTEIN eine ungehinderte Rotation^[257, 289]. Im Halogenbenzol/ N_2 -Cluster wurden vom Ursprung schwach rot- und blauverschobene Banden der internen Rotationsbewegung zugeordnet^[277]. Eine Barriere für die Rotation von 8-10 cm^{-1} für den S_0 - und 8-12 cm^{-1} für den S_1 -Zustand wurde angenommen. Für das pDFB wurde aus rotationsaufgelösten Experimenten eine starke Abnahme der Barrierehöhe von 10 cm^{-1} in S_0 nach 2 cm^{-1} in S_1 abgeleitet^[279]. Ein umgekehrtes Verhalten fanden SCHÄFER und PRATT für den Anilin/ N_2 -Komplex^[271]. Nach elektronischer Anregung wurde erhöhte sich die Barriere auf mehr als das Doppelte (von 25 cm^{-1} in S_0 auf 60 cm^{-1} in S_1).

Bisher wurde nur für Phenol ein H-gebundener *in-plane* Aromat/Stickstoff-Komplex mit linearer H-Brücke gefunden^[279]. Die fünf intermolekularen Schwingungen (zwei Biege-, zwei Kipp- und eine Streckschwingung) zeigten sich innerhalb der ersten 150 cm^{-1} nach dem Ursprung^[281]. Die Gruppe von MÜLLER-DETHLEFS nimmt an, dass die Struktur in S_0 , S_1 und D_0 von Quadrupol-Dipol-Wechselwirkungen dominiert wird^[283]. WATKINS *et al.* sehen in der Wechselwirkung eine Mischung aus Dispersion, Quadrupol-Dipol, Quadrupol-induzierter Dipol und Wasserstoffbrückenbindung. Die Wasserstoffbrücke kommt zwischen dem Wasserstoffatom der OH-Gruppe mit positiver Partiaalladung und dem ungepaarten Elektronenpaar des Stickstoffs zustande^[282]. Im S_1 -Zustand sorgt die Besetzung eines π^* -Orbitals für eine erhöhte Polarisierbarkeit und eine damit verbundene Erhöhung der Bindungsenergie. Die Sonderstellung des Phenol-Komplexes zeigt sich ferner in der Bindungsenergie von 445 cm^{-1} , die eher in der Nähe einer vdW-Bindung liegt und deutlich schwächer ist als typische Wasserstoffbrückenbindungen von aromatischen Alkoholen (1000-3000 cm^{-1})^[280]. Auch die Rotverschiebung der OH-Streckschwingung von nur 5 cm^{-1} fällt deutlich geringer aus als für übliche Wasserstoffbrückenbindungen^[270].

6.6.1 S_1 -Zustand des *trans*-1-Naphthol/ N_2 Clusters: REMPI und SHB

[1+1] REMPI-Spektren der *trans*-1-Naphthol/ $(N_2)_n$ (mit $n = 0, 1, 2$) sind in Abb. 6.22 abgebildet. Das Spektrum des NpOH/ N_2 -Clusters (Abb. 6.22, Mitte) wird von einem einzigen Peak dominiert, dem Ursprung. Diese Zuordnung wird gestützt durch den Vergleich mit dem Spektrum des reinen *trans*-1-Naphthols (Abb. 6.22, unten). Wie schon im Falle des Naphthol/Ar-Clusters werden die Aromatenschwingungen durch die Komplexierung kaum beeinflusst, und die Region des $S_1 \leftarrow S_0$ -Ursprungs ist klar zu identifizieren. Der Ursprung des *t*-1-Naphthol/ N_2 -Clusters ist somit 14 cm^{-1} rotverschoben relativ zum freien *t*-1-NpOH. Das höher aufgelöste Spektrum in Abb. 6.23 zeigt, dass die Ursprungsbande von Progressionen breiter niederfrequenter Schwingungen begleitet wird. Sowohl unter dem Ursprung als auch unter den intermolekularen Schwingungen liegt ein breiter Untergrund, der vermutlich aus Fragmentationsereignissen höherer Cluster herrührt. Eine Bandenstruktur auf einem breiten Untergrund wurde auch für die π -gebundenen Toluol/ N_2 -^[285], Anilin/ N_2 -^[287] und Phenylacetylen/ N_2 -Komplexe^[263] gefunden. Da sich auch für diesen Cluster die Möglichkeit mehrerer Isomere ergibt, wurden wie schon für den Naphthol/Ar-Komplex SHB-Spektren aufgenommen. In Abb. 6.24 ist das SHB-Spektrum mit zum Ursprung resonantem Brennlaser (oben) und zum Vergleich das REMPI-Spektrum (unten) gezeigt. Jede Bande des REMPI-Spektrums zeigt sich auch im SHB-Spektrum. Allerdings regt der Brennlaser auch den *t*-1-NpOH/ $(N_2)_2$ -Komplex an; dessen Fragmentation trägt zum Untergrundsignal des SHB-Spektrums bei, weshalb es schwierig ist, eindeutige Aussagen aus dem SHB-Spektrum zu erhalten. Jedoch scheint auch für diesen Komplex nur ein Isomer vorzuliegen.

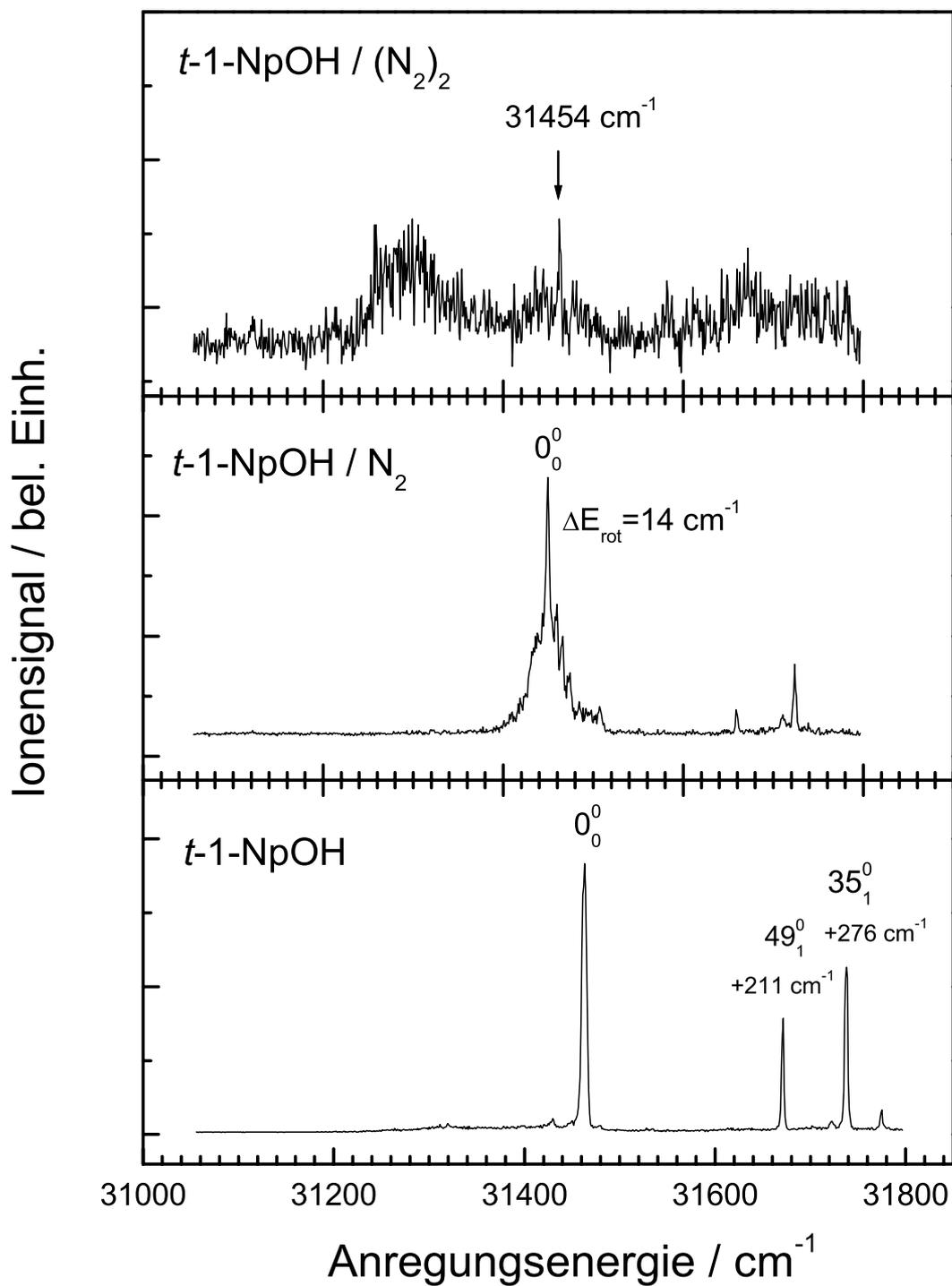


Abb. 6.22: [1+1] REMPI-Spektren von *trans*-1-Naphthol (unten), *trans*-1-Naphthol/N₂ (Mitte) und *trans*-1-Naphthol/(N₂)₂ (oben).

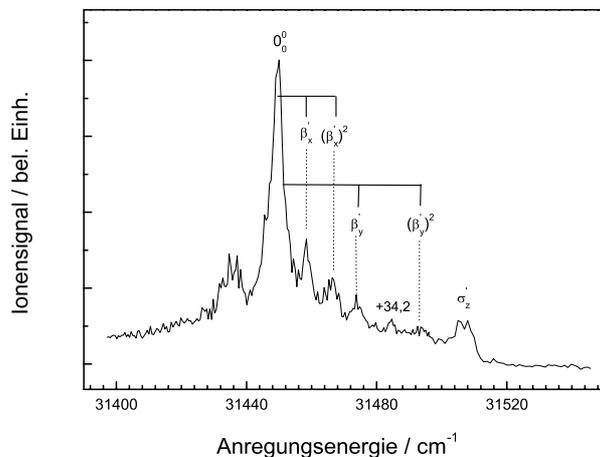


Abb. 6.23: [1+1] REMPI-Spektrum des *trans*-1-Naphthol/N₂-Clusters.

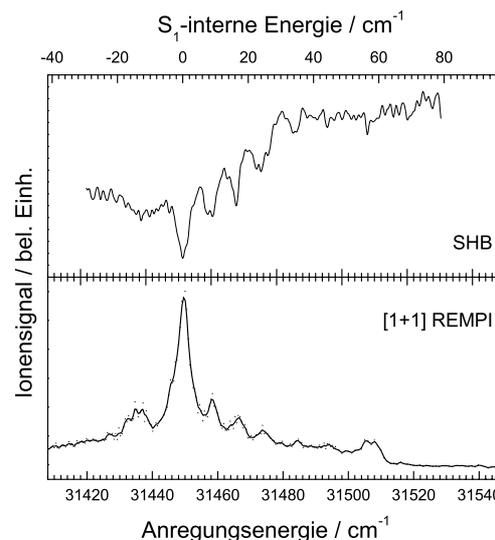


Abb. 6.24: SHB-Spektrum (oben) und [1+1] REMPI-Spektren (unten) des *trans*-1-Naphthol/N₂-Clusters.

6.6.2 Zuordnung der Banden und Diskussion

Den ersten Hinweis auf die Art der Bindung kann man aus der Rotverschiebung ableiten. Für den H-gebundenen Phenol/N₂-Komplex wurde die Rotverschiebung zu 99 cm⁻¹ bestimmt^[281]. Vergleichende rotationsaufgelöste Untersuchungen an Phenol/Ar- bzw. Phenol/N₂-Clustern belegen eindeutig eine vdW-Struktur des Argon-Clusters und eine wasserstoffbrückengebundene Struktur des Stickstoffclusters im S₀-Zustand^[283]. Die für den *t*-1-NpOH/N₂-Komplex beobachtete geringe Rotverschiebung von nur 14 cm⁻¹ liegt deutlich näher an Werten π -gebundener Komplexe (vgl. Tabelle 6.6) und würde somit für eine π -gebundene Struktur sprechen. Allerdings misst die Rotverschiebung nur die Differenz der Bindungsenergien in S₀ und S₁ und kann deshalb an sich nicht als direkter Beweis für irgendeine Struktur verwendet werden. Jedoch würde man für eine H-gebundenen Komplex eine deutlich stärkere Rotverschiebung erwarten, da sich die Acidität und damit die Bindungsstärke der Wasserstoffbrückenbindung durch die elektronische Anregung stark erhöhen sollte. Auch die im Phenol/N₂-Cluster beobachteten Wellenzahlen der intermolekularen Moden sind beträchtlich größer als die hier beobachteten^[281].

Um Klarheit über die Struktur des Clusters zu bekommen, wurden wie schon für den Naphthol/Ar-Cluster *ab initio*-Berechnungen (RI-MP2) durchgeführt^[166]. Tabellen 6.8 und 6.9 fassen die Ergebnisse der Berechnungen zusammen. Überraschenderweise wurde eine π -

gebundene Struktur als stabilste Struktur identifiziert (vgl. Abbildung 6.25). Das Stickstoffmolekül ist in diesem Isomer entlang der kurzen Achse des Naphtholrings orientiert und zeigt in Richtung der OH-Gruppe. Die alternative H-gebundene Struktur ist um 162 cm^{-1} weniger stabil als die favorisierte vdW-Struktur. Eine Zusammenstellung der berechneten Bindungsenergien der verschiedenen Isomere zeigt Tabelle 6.8. Im Vergleich zum Phenol zeigt das Naphthol aufgrund des größeren π -Systems und der damit erhöhten Polarisierbarkeit eine höhere Bindungsenergie für die π -gebundenen Isomere und ähnelt dabei eher dem Naphthalen. Das Ergebnis unserer *ab initio*-Berechnungen für den Naphthol/ N_2 -Cluster wurde von XANTHEAS^[290] auf noch höherem theoretischen Niveau (MP2, aug-cc-pVQZ) bestätigt.

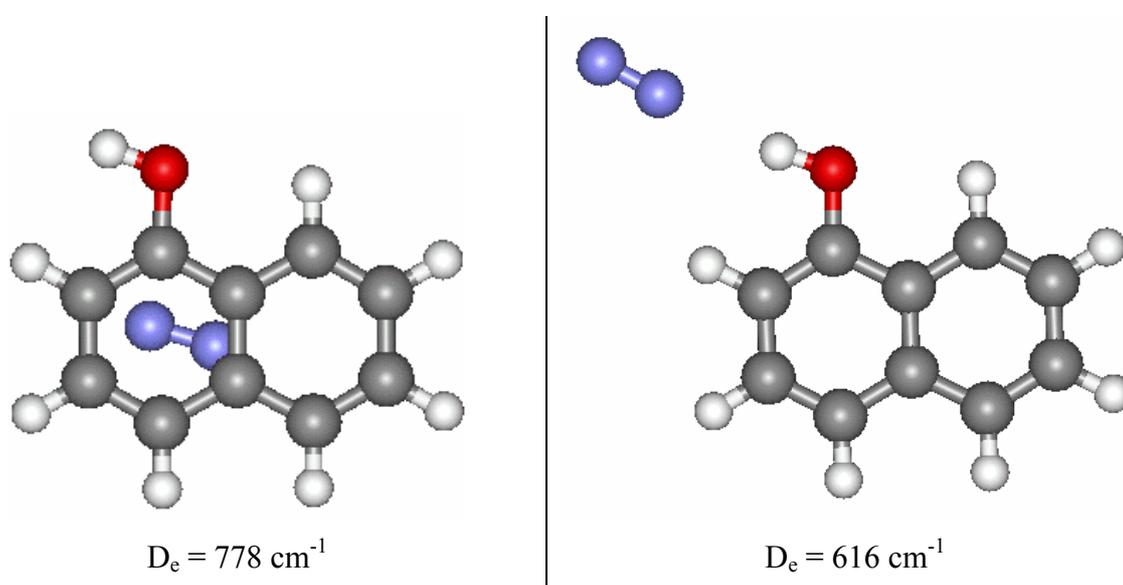


Abb. 6.25: Geometrien des trans-1-Naphthol/ N_2 -Clusters: π -gebundenen Isomer mit N_2 über dem Ring mit OH-Gruppe (links), H-gebundenes Isomer (rechts).

Es muss jedoch auch hier darauf hingewiesen werden, dass ein möglicherweise im Molekularstrahl gebildetes H-gebundenes Isomer aufgrund von Fragmentation nicht nachgewiesen werden konnte. Wie für den Ar-Cluster bereits diskutiert, steht dem H-gebundenen Komplexkation in einem Einfarbenprozess genügend Überschussenergie zur vollständigen Fragmentation zur Verfügung, da die Ionisierungsenergie aufgrund der zusätzlichen Ladungs-Quadrupol-Wechselwirkungen signifikant rotverschoben ist.

Cluster	H-gebunden		π -gebunden	
	D_e [cm^{-1}]	D_e^{cp} [cm^{-1}]	D_e [cm^{-1}]	D_e^{cp} [cm^{-1}]
NpOH/Ar	267	174	617	452
NpOH/N ₂	822	616	1129	778
Phenol/Ar	255	164	447	317
Phenol/N ₂	791	590	912	614
Np/Ar			595	436
Np/N ₂			1066	

Tabelle 6.8: Berechnete Stabilisierungsenergien D_e bzw. D_e^{cp} (mit *counterpoise*-Korrektur) der Argon- und Stickstoffcluster^[166].

Cluster	Bindungsabstand [pm]	
	H-gebunden	π -gebunden
NpOH/Ar	272	334
NpOH/N ₂	224	314
Phenol/Ar	274	344
Phenol/N ₂	225	322
Np/Ar		351

Tabelle 6.9: Berechnete Bindungsabstände der Argon- und Stickstoffcluster^[166].

Der folgende Versuch einer Zuordnung der beobachteten intermolekularen Banden geht von einem π -gebundenen Isomer aus. Für dieses Isomer ergibt sich die Möglichkeit zur internen Rotation. Die Rechnungen erlauben hierbei eine Abschätzung der Rotationsbarriere. Die beiden nächsten energetisch günstigsten Isomere, die sich nur in der unterschiedlichen Orientierung des Stickstoffmoleküls unterscheiden, wurden 60 cm^{-1} instabiler als das stabilste Isomer berechnet^[166]. Somit sollte die Barriere für die interne Rotation mindestens 60 cm^{-1} hoch sein und würde damit in der Größenordnung der Barriere für den Anilin/N₂-Komplex liegen. Wie in Anilin/N₂ könnte eine starke Wechselwirkung für die hohe Barriere verantwortlich sein. Aufgrund der hohen Barriere kann die Rotationsbewegung für das erste Quant näherungsweise als harmonische Schwingung angesehen werden. Die Rotationskonstante für das Stickstoffmolekül ($B = 2,010 \text{ cm}^{-1}$) lässt eine Rotationskonstante in der Größenordnung von 2 cm^{-1} erwarten.

Die Torsionsmode wird generell (vgl. Tabelle 6.10) weit rotverschoben von der Streckschwingung gefunden^[277].

Hilfreiche Hinweise für die Zuordnung können Arbeiten an Aromaten geben, bei denen sowohl der entsprechende Stickstoff- als auch der Argoncluster untersucht wurden. Für das p-Difluorbenzol wurden bezüglich der Bindungsenergien, der Geometrie und der Verschiebung der Komplexbande keine größeren Unterschiede zwischen Stickstoff- und Argon-Komplexen gefunden^[278]. Der einzige gravierende Unterschied ist in der Existenz der beiden zusätzlichen vdW-Moden begründet. Diese Moden erhöhen die Rate für die intramolekulare Schwingungsumverteilung und damit die Rate der Schwingungsprädissoziation. Die beobachteten Wellenzahlen der vdW-Moden sind in Aromat/Ar-Komplexen allgemein etwas größer als in entsprechenden Aromat/N₂-Komplexen (Vgl. Tabelle 6.6 und 6.10). Dementsprechend erfolgt die Zuordnung für den *t*-1-NpOH/N₂-Komplex durch Vergleich mit dem gemessenen NpOH/Ar-Cluster.

Die Streckschwingung kann näherungsweise als zweiatomige Schwingung betrachtet werden^[273, 277]. Somit gilt für die Streckfrequenz ω_s :

$$\omega_s = \sqrt{\frac{k_s}{\mu_s}} \quad (6-2)$$

mit k_s als Kraftkonstanten und $\mu_s = \frac{m_s \cdot m_{NpOH}}{m_s + m_{NpOH}}$ als reduzierter Masse (m_s = Masse des Solvensmoleküls, hier Ar bzw. N₂).

Demnach gilt unter der Annahme gleicher Kraftkonstanten für Ar- und N₂-Cluster: $\omega^2 \sim \frac{1}{\mu}$

Mit $\mu_{Ar} = \frac{m_{Ar} \cdot m_{NpOH}}{m_{Ar} + m_{NpOH}} = 31.3$, $\mu_{N_2} = \frac{m_{N_2} \cdot m_{NpOH}}{m_{N_2} + m_{NpOH}} = 23.4$ und $\omega_{Ar} = 48 \text{ cm}^{-1}$ ergibt sich

$\omega_{N_2} = \sqrt{\omega_{Ar}^2 \cdot \frac{\mu_{Ar}}{\mu_{N_2}}} = 55.5 \text{ cm}^{-1}$. Dieses Ergebnis legt die Zuordnung der Streckschwingung zu

der beobachteten Bande bei $+56 \text{ cm}^{-1}$ nahe.

Für die Biegeschwingung kann eine ähnlich einfache Beziehung angenommen werden^[277]. Allerdings muss hierbei beachtet werden, dass jede Biegeschwingung des Edelgases in einem Aromat/Edelgas-Cluster auch immer eine Rotation des Aromaten beinhaltet, um das Impulsmoment am Schwerpunkt des Systems aus Translationsbewegung des Edelgases und des Aromaten auszugleichen. Somit kommt das Trägheitsmoment des Aromaten bezüglich dieser Rotationsbewegung ins Spiel^[240]. Zumindest für die Fundamentale und die niedrigsten

Obertöne sollte das einfache eindimensionale harmonische Bild für diese Cluster zutreffen^[291]. Unter der Voraussetzung, dass erstens keine Kopplung zwischen der Biegeschwingung und einer intramolekularen Schwingung stattfindet und zweitens das Potential der Biegeschwingung harmonisch ist, gilt für die Biegeschwingung:

$$\omega_b = \sqrt{\frac{k_b}{\mu_b}} = \sqrt{k_b \cdot \left[\frac{1}{m_{NpOH}} + \frac{1}{m_S} + \frac{R^2}{I} \right]} \quad (6-3)$$

Hierin ist R der Abstand des Solvensmoleküls zum Naphtholring und I das Trägheitsmoment von NpOH bezüglich der Achse der ausgleichenden Rotationsbewegung. Für R wurden die Abstände aus den *ab initio*-Berechnungen verwendet, also R (Ar) = 3.34 Å bzw. R (N₂) = 3.14 Å. Die Trägheitsmomente wurden der Literatur entnommen (I_x = 260 amu/Å² bzw. I_y = 445.8 amu/Å²)^[213]. Somit ergeben sich folgende Beziehungen:

$$\beta'_{N_2,x} = 1.04 \cdot \beta'_{Ar,x} = 7,8 \text{ cm}^{-1} \text{ und}$$

$$\beta'_{N_2,y} = 1.07 \cdot \beta'_{Ar,y} = 21,2 \text{ cm}^{-1}$$

Basierend auf diesen Ergebnissen lässt sich eine vorläufige Zuordnung wagen. Die Bande bei +8,3 cm⁻¹ wird der Biegeschwingung β'_x und die Bande bei +23,3 cm⁻¹ der Biegeschwingung β'_y zugewiesen. Die Banden bei +16,2 cm⁻¹ und +45,5 cm⁻¹ korrespondieren dann mit den ersten Obertönen der Biegeschwingungen. Einzig die Bande bei +34,2 cm⁻¹ wurde noch nicht zugeordnet. Eine zusätzliche Bande rotverschoben zum Ursprung stammt vermutlich aus Fragmentation größerer Cluster. Hinweise darauf geben Spektren, die bei höherer Laserleistung aufgenommen wurden. Diese zeigen eine Bande an derselben Position im n=2 Massenkanal (vgl. Abb. 6.22 oben). Eine Zusammenstellung der beobachteten Banden des *t*-1-NpOH/N₂-Clusters und der Zuordnung gibt Tabelle 6.11.

Bandenposition [cm ⁻¹]	ΔE_{exp} [cm ⁻¹]	Zuordnung
31442	0	0_0^0
31450,3	8,3	β'_x
31458,2	16,2	$(\beta'_x)^2$
31465,3	23,3	β'_y
31476,2	34,2	
31487,5	45,5	$(\beta'_y)^2$
31498	56	σ'_z

Tabelle 6.11: Schwingungsbanden im $S_1 \leftarrow S_0$ -Spektrums des *trans*-1-Naphthol/N₂-Clusters. Spalten (v.l.n.r.): Übergangsenergie, gemessene Schwingungsenergie ΔE_{exp} , und zugeordneter Übergang. Bei Obertönen und Kombinationsbanden wird harmonisches Verhalten vorausgesetzt.

Zwei Eigenschaften des Naphthols konkurrieren um den Bindungsort für das Solvensmolekül. Zum einen favorisiert die hohe Acidität eine H-Bindung, zum anderen begünstigt das ausgeprägte π -System eine vdW-Bindung. Diese Konkurrenzsituation wurde im *p*-Aminophenol zu Gunsten einer vdW-Struktur entschieden^[284], im Phenol zu Gunsten der Wasserstoffbrücke. Trotz ausgeprägter Rotverschiebung (-153 cm⁻¹) konnte im *p*-Aminophenol eindeutig eine π -gebundene Struktur belegt werden. Erklärt wurde es in diesem Fall durch eine Reduzierung der Wasserstoffbrücken-Wechselwirkung durch die Aminogruppe, welche zugleich durch ihr großes Dipolmoment die vdW-Wechselwirkung erhöht. Im Naphthol scheint ebenso der Effekt der erhöhten vdW-Wechselwirkung über die aus der Acidität hervorgerufene Tendenz zur H-Brücke zu dominieren. Durch den zusätzlichen aromatischen Ring des Naphthols im Vergleich zum Phenol wird die vdW-Struktur begünstigt. Es ist bekannt, dass in neutralen Aromat/Ar-Clustern D_0 mit zunehmender Anzahl der aromatischen Ringe zunimmt^[230].

Obwohl eine Vielzahl von Hinweisen auf eine π -gebundene Struktur hindeuten, fehlt der endgültige Beweis für die Richtigkeit dieser Zuordnung. Ein Beweis für die Struktur des Clusters könnte durch ZEKE- bzw. MATI-Spektroskopie erbracht werden. Die Spektren eines π - bzw. H-gebundenen Komplexes sollten sich stark unterscheiden. Von π -gebundenen Strukturen ist bekannt, dass sich das Stickstoffmolekül im Ion umorientiert und eine Stellung senkrecht zur Ringebene einnimmt. Aufgrund dieser starken Geometrieänderung wäre eine ausgeprägte Franck-Condon-Progression in der korrespondierenden Torsionsmode zu erwarten, wie sie schon für den Benzol/N₂-Komplex beobachtet wurde^[292]. Dagegen würde man für den H-gebundenen Cluster eine hervorstechende Progression der intermolekularen

Streckschwingung aufgrund der Verkürzung der H··N-Bindung erwarten (Vgl. ZEKE-Spektrum von Naphthol/H₂O). Ebenso könnte die Bestimmung der O-H-Streckfrequenz mittels IR/UV-Doppelresonanz-Experimenten oder rotationsaufgelöste Messungen Klarheit über die Struktur bringen.

Um Aussagen über Fragmentationsereignisse aus größeren Stickstoffclustern treffen zu können, wurde ein [1+1] REMPI-Spektrum des *t*-1-NpOH/(N₂)₂-Clusters aufgenommen (Abb. 6.22 oben). Es zeigt einige breite und strukturlose Banden und einen einzelnen Peak bei +31454 cm⁻¹. Eine der beiden breiten Banden ist ungefähr an derselben Position wie der Ursprung des n=1 Clusters lokalisiert, die andere Bande ist von der ersten hundert Wellenzahlen rotverschoben. Über die Zuordnung kann man nur spekulieren: die breite, stark rotverschobene Bande könnte zu einer Struktur gehören, bei der das eine Stickstoffmolekül an die OH-Gruppe gebunden ist und das andere Stickstoffmolekül an die π-Wolke des Naphtholrings. Die leicht verschobene Bande könnte hingegen von einer Struktur herrühren, bei der beide Stickstoffmoleküle an das π-System des Doppelrings gebunden sind. Jedoch ist auch hierbei nicht auszuschließen, dass Fragmentation noch größerer Cluster zum Signal beiträgt. Ein Vergleich mit anderen Clustern ist nur bedingt möglich, da es kaum Untersuchungen an derartigen Systemen gibt. Für den Benzol/(N₂)₂-Cluster wurden zwei unterschiedliche Strukturen gefunden^[273]. Eine isotrope, bei der die Stickstoffliganden an jeweils einer Seite des Benzolrings gebunden sind, und eine anisotrope, bei der beide Liganden an eine Seite binden. Für Halogenbenzol/(N₂)₂-Komplexe wurde die Rotverschiebung des Ursprungs zu 19 cm⁻¹ relativ zum Halogenbenzol/N₂-Komplex bestimmt^[277]. In Bezug auf die Rotverschiebung verhalten sich die Halogenbenzole gemäß der Additivitätsregel (siehe Kap. 6.7).

6.7 Gemischte Cluster: *trans*-1-Naphthol/H₂O/Ar bzw. *trans*-1-Naphthol/H₂O/N₂

Das Zusammenspiel verschiedener intermolekularer Bindungen kann an gemischten Clustern untersucht werden. In Falle der Heterotrimere Naphthol/H₂O/N₂ bzw. Naphthol/H₂O/Ar wird es möglich, die wechselseitige Beeinflussung zwischen intermolekularer Wasserstoffbrücke und vdW-Bindung zu untersuchen. Speziell der Einfluss der etwa zehnmal stärkeren H-Bindung auf die vdW-Bindung ist von Interesse.

Es gibt sehr wenige Untersuchung an vergleichbaren Komplexen. SCHMIDT *et al.* fanden bei Experimenten am Phenol/Ar₂ Komplex eine Rotverschiebung des Ursprungs des S₁-Zustandes von -68 cm⁻¹ [293]. Dies ist etwa die doppelte Rotverschiebung des Phenol/Ar Komplexes (-33 cm⁻¹) und wird darauf zurückgeführt, dass beide Argonatome an gleichwertigen Positionen getrennt durch den Benzolring im Komplex gebunden sind. Die Additivitätsregel fasst diese Beobachtung allgemein zusammen. BELLM & LAWRENCE untersuchten in diesem Zusammenhang die Größe der Drei-Teilchen-Wechselwirkung im pDFB/Ar₂ mittels *velocity map imaging*-Experimenten [294]. Sie fanden, dass die Bindungsenergie des ersten Argonatoms die des zweiten Argonatoms um 2% oder weniger beeinflusst und bekräftigten somit die Grundlagen der Additivitätsregel. Eine Bestätigung der Additivitätsregel wurde für den Phenylacetylen/Ar₂- [263] und den Phenol/Methanol/Ar-Komplex gefunden [295], ebenfalls für Stickstoffkomplexe im Falle des Phenylacetylen/(N₂)₂-Komplexes [263]. DOPFER *et al.* erforschten die Heterotrimere Phenol/H₂O/Ar und Phenol/H₂O/Ne mittels REMPI- und ZEKE-Spektroskopie, aber weder der Argonkomplex noch der Neonkomplex verhielten sich entsprechend der Additivitätsregel [265].

6.7.1 S₁-Zustand des *trans*-1-Naphthol/(H₂O)₁(Ar)₁ Clusters: REMPI

Abb. 6.26 zeigt das [1+1] REMPI-Spektrum des *trans*-1-Naphthol/H₂O/Ar-Komplexes. Aufgelagert auf einen breiten Untergrund sind einige scharfe Banden zu erkennen. Die Bande bei 31296 cm⁻¹ kann – wenngleich sehr spekulativ - dem Ursprung des Komplexes zugeordnet werden, der damit um -160 cm⁻¹ zum Ursprung des reinen Naphthols rotverschoben ist. Für den Untergrund könnte Fragmentation von höheren Clustern verantwortlich sein. Im Phenol/H₂O/Ar wurde eine signalschwache niederfrequente Progression unbekanntem Ursprungs gefunden [265], die auch als Erklärung für den hier beobachteten Untergrund

herangezogen werden könnte. Die Rotverschiebung um -160 cm^{-1} ergibt sich gemäß der Additivitätsregel aus der Summe der individuellen Rotverschiebungen des Clusters mit Argon und Wasser. Die geringe Abweichung von der exakten Summe (-157 cm^{-1}) der Rotverschiebungen deutet darauf hin, dass die Wechselwirkung zwischen Argon und Wasser nur einen geringen zusätzlichen positiven Beitrag zur Bindungsenergie des Komplexes im angeregten Zustand leistet. Im Gegensatz dazu wurde der Ursprung von Phenol/ $\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$ 16 cm^{-1} blauverschoben zum Ursprung des Phenol/ H_2O -Clusters gefunden^[265]. In diesem Komplex scheint es durch repulsive Wechselwirkung der beiden Solvensmoleküle zu einer Verminderung der Bindungsenergie zu kommen. Es lässt sich deshalb vermuten, dass das Argonatom im Naphthol/ $\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$ -Cluster die Möglichkeit besitzt, eine Position weit entfernt von der Wasserstoffbrücke einzunehmen. Somit könnte im Gegensatz zum entsprechenden Phenolkomplex die repulsive Wechselwirkung vermieden werden. Ebenso wie im Phenol/ $\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$ weisen die REMPI-Spektren von Naphthol/ Ar , Naphthol/ H_2O und Naphthol/ $\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$ große Unterschiede bezüglich der Bandenstruktur und der Bandenintensität auf. Somit wäre eine Zuordnung der Banden ohne weitere Experimente (z.B. ZEKE/MATI-Messungen) rein spekulativ und unterbleibt deshalb.

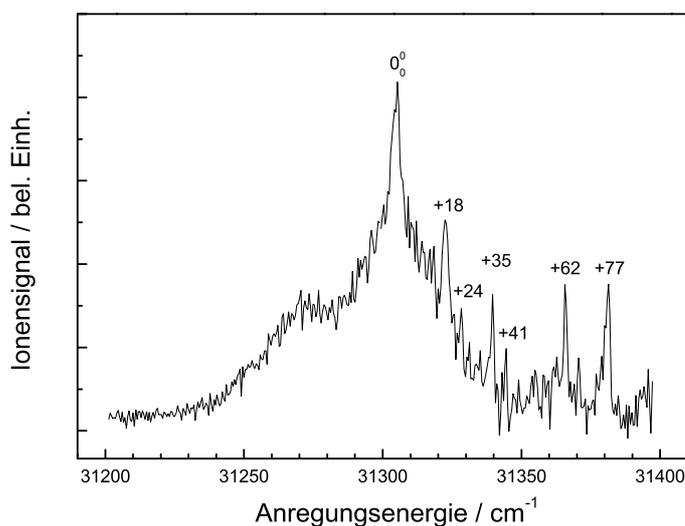


Abb. 6.26: [1+1] REMPI-Spektrum des *trans*-1-Naphthol/ $\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$ -Clusters.

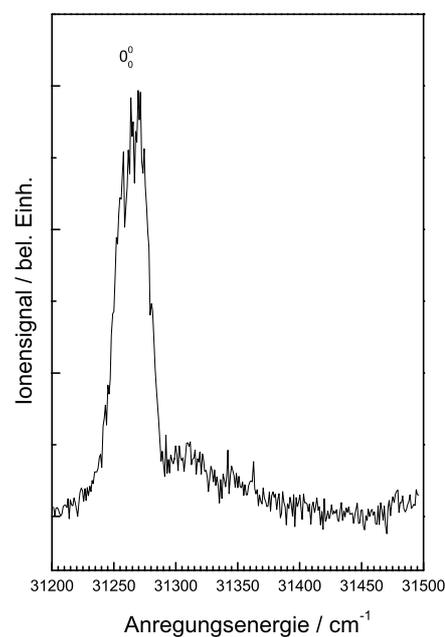


Abb. 6.27: [1+1] REMPI-Spektrum des *trans*-1-Naphthol/ $\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$ -Clusters.

6.7.2 S₁-Zustand des *trans*-1-Naphthol/ (H₂O)₁(N₂)₁ Clusters: REMPI

Das [1+1] REMPI-Spektrum des *trans*-1-Naphthol/H₂O/N₂-Komplexes wird von einer breiten Bande dominiert (vgl. Abb. 6.27). Diese Bande zeigt zusätzlich eine aufgelagerte niederfrequente Schwingungsstruktur mit Abständen im Bereich von etwa 7 cm⁻¹. Die Zuordnung des Ursprungs ist somit nicht eindeutig. Je nachdem, ob man den ersten Peak der Bande oder die Mitte der Bande als Ursprung definiert, erhält man eine Rotverschiebung im Bereich von 190 – 197 cm⁻¹. Als Summe für die individuellen Rotverschiebungen von Wasser und Stickstoff ergibt sich eine Rotverschiebung von nur 155 cm⁻¹. Somit verhält sich der *trans*-1-Naphthol/H₂O/N₂ Komplex bezüglich der Rotverschiebungen nicht additiv. Die zusätzliche Rotverschiebung von etwa 40 cm⁻¹ deutet darauf hin, dass sich die Bindung aufgrund der Wechselwirkungen zwischen dem Wasser- und dem Stickstoffmolekül signifikant verstärkt hat.

6.8 Vergleich mit verwandten Komplexen: Abschließende Diskussion

In den vorangegangenen Kapiteln wurden die Ergebnisse für den *t*-1-NpOH-Cluster mit Daten anderer Cluster, v.a. mit Phenolclustern, verglichen. Der Vergleich mit Phenol lag nahe, da beide Moleküle aromatische Chromophore mit einer aciden Hydroxylgruppe darstellen. Interessanterweise verhalten sich die beiden Chromophore relativ unterschiedlich. Tabelle 6.12 vergleicht nochmals die in dieser Arbeit gemessenen Rotverschiebungen mit denen für vergleichbare Systeme anderer Forschergruppen. Überraschenderweise fallen alle Rotverschiebungen der Naphtholcluster mit Ausnahme des NpOH/(H₂O)₃-Komplexes deutlich geringer aus als in den entsprechenden Phenolclustern. Im NpOH/H₂O- und NpOH/Ar-Cluster beträgt die Rotverschiebung des S₁-Ursprungs weniger als die Hälfte der Rotverschiebung der entsprechenden Phenolcluster. Die Rotverschiebung der 0₀⁰-Bande der Cluster relativ zur 0₀⁰-Bande ohne Solvensmolekül spiegelt den Unterschied der Bindungsenergien zwischen S₀ und S₁ wieder. Eine Rotverschiebung zeigt an, dass die Wechselwirkung im S₁-Zustand größer als in S₀ ist. Somit lässt sich folgern, dass die Änderung der Bindungsenergie nach elektronischer Anregung in den Naphtholclustern kleiner als in den entsprechenden Phenolclustern ist, obwohl die Acidität von 1-NpOH stärker zunimmt (vgl. Tab. 6.13). Die experimentell ermittelten Bindungsenergien der Cluster bestätigen dies. Im S₀-Zustand ist interessanterweise die Bindung zwischen dem 1-NpOH und Wasser stärker als zwischen Phenol und Wasser (D₀ = 2035 vs. 1916 cm⁻¹). Dies kann durch zusätzliche, schwache vdW-WW, hervorgerufen durch die zusätzlichen π-Elektronen und die benachbarten H-Atome, erklärt werden. Im angeregten Zustand (D₀' = 2177 vs. 2268 cm⁻¹) und im Kation (D₀⁺ = 5550 vs. 6520 cm⁻¹) verhält es sich jedoch umgekehrt. Dies spiegelt sich auch in der niedrigeren Wellenzahl und der größeren Rotverschiebung der OH-Streckschwingung im (Phenol/H₂O)⁺ im Vergleich zum (NpOH/H₂O)⁺ wider^[214]. Das bedeutet auch, dass das Proton der OH-Gruppe im Phenolclusterkation näher am Wasserliganden sitzt und sich damit eine stärkere H-Bindung ausbildet. Aus Sicht eines organischen Chemikers ist die positive Ladung im NpOH/H₂O-Clusterkation besser delokalisiert als im Phenolcluster.

Eine weitere Überraschung zeigt sich in den Rotverschiebungen der 2-Naphthol-Komplexe (Tabelle 6.12). Diese liegen viel näher an denen der Phenolcluster und unterscheiden sich massiv von denen des 1-Naphthols.

Cluster	Ursprung S ₁ [cm ⁻¹]	Rotverschiebung relativ zum Aromatenursprung [cm ⁻¹]
<i>t</i> -1-Naphthol	31456	0
<i>t</i> -1-Naphthol/H ₂ O	31314	143
<i>t</i> -2-Naphthol/H ₂ O ^[233]	30253	332
Phenol/H ₂ O ^[225]	36226	352
<i>t</i> -1-Naphthol/(H ₂ O) ₂	31374	82
Phenol/(H ₂ O) ₂ ^[35]		122
<i>t</i> -1-Naphthol/(H ₂ O) ₃	31320	136
Phenol/(H ₂ O) ₃ ^[35]		90
<i>t</i> -1-Naphthol/Ar	31441	15
Phenol/Ar ^[248]		33
<i>t</i> -1-Naphthol/Ar/H ₂ O	31296	160 ^c
<i>t</i> -1-Naphthol/N ₂	31442	14
<i>t</i> -1-Naphthol/N ₂ /H ₂ O	31259	197
<i>t</i> -1-Naphthol/NH ₃ [216]		236
<i>t</i> -2-Naphthol/NH ₃ ^[296]	29960	633
Phenol/NH ₃ ^[297]	35714	635
(<i>t</i> -1-Naphthol/H ₂ O) ⁺	59133	3513
(Phenol/H ₂ O) ⁺ ^[298]	64024	4601

Tabelle 6.12: Rotverschiebung der S₁ ← S₀- und D₀ ← S₀-Übergänge in Naphthol- und Phenol/Solvent-Clustern relativ zum freien Aromaten. Spalten (v.l.n.r): Cluster, Ursprung des S₁ ← S₀-Übergangs, Rotverschiebung.

PINES unterteilt in einem kürzlich erschienenen Werk über Phenolchemie die photoaziden Hydroxyarene in zwei Gruppen, die 1-Naphthol-Ähnlichen und die 2-Naphthol-Ähnlichen, zu denen auch Phenol gehört^[299]. Diese Einteilung wird durch unsere Ergebnisse bestätigt. Die starken Gemeinsamkeiten zwischen Phenol und 2-Naphthol zeigen sich auch in der ausgeprägten Aktivität der intermolekularen Moden^[222] in den entsprechenden Wasserclustern. Der Unterschied zwischen 1- und 2-Naphthol wird durch die Lage der Übergangsdipolmomente (ÜDM) für den S₁ ← S₀-Übergang ersichtlich. Im 1-NpOH liegt das

ÜDM überwiegend entlang der langen X-Achse, im 2-NpOH entlang der kurzen Y-Achse^[213]. Die Unterschiede zwischen den beiden Hydroxyarenklassen lassen sich auf Basis einer unterschiedlichen elektronischen Anregung in 1-NpOH und 2-NpOH interpretieren. Der elektronische Charakter des ersten angeregten Zustandes ist für 1-NpOH und 2-NpOH verschieden. So besitzt der S_1 im 2-NpOH überwiegend 1L_b -Charakter und im 1-NpOH einen beträchtlichen Anteil an 1L_a -Charakter^[299]. Ursache ist eine ausgeprägte Vermischung der beiden Zustände im 1-NpOH. Da der 1L_a -Zustand einen größeren *charge-transfer*-Charakter besitzt, erklärt sich die um drei Größenordnungen höhere Acidität des 1-Naphthols im S_1 . Es ist somit nicht einfach möglich, Tendenzen der Hydroxyarene im Verhalten der Photoacidität zu definieren und zu quantifizieren, da bei dieser Betrachtung die Konstanz in den Eigenschaften der beiden niedrigsten elektronischen Zustände vorausgesetzt wird. Diese Konstanz muss aber, wie am Beispiel des 1- und 2-Naphthols gezeigt, nicht gegeben sein. Auch sollte beachtet werden, dass die erhöhte Acidität auch durch eine verminderte Basizität des 1-NpOH-Anions hervorgerufen werden kann. Für einen weiteren systematischen Vergleich wären exakte Daten über den 2-Naphthol/ H_2O -Cluster von besonderem Wert. ZEKE-Messungen an 2-Naphthol/ H_2O -Clustern bieten sich in diesem Zusammenhang an.

	Gasphasenacidität $\Delta H_{\text{azid}}(S_0)$	Gasphasenacidität $\Delta H_{\text{azid}}(S_1)$	$pK_a(S_0)$	$pK_a(S_1)$
Phenol	345 kcal/mol ^[300]	338 kcal/mol ^[300]	9,82 ^[197]	4,0 ^[301]
1-Naphthol	339 kcal/mol ^[216]	327 kcal/mol ^[216]	9,2 ^[213]	-0,2 ^[198]
2-Naphthol			9,5 ^[213]	2,5 ^[213]

Tabelle 6.13: Gasphasenaciditäten und pK_a -Werte von 1-, 2-Naphthol und Phenol in S_0 und S_1 .

Auch die auf den ersten Blick recht überraschenden Ergebnisse für den Naphthol/ N_2 -Cluster legen nahe, dass die Acidität keinen verlässlichen Anhaltspunkt bei der Abschätzung von Bindungsstärken intermolekularer Bindungen liefern muss. Dies steht in scheinbarem Widerspruch zu Ergebnissen von BISWAS *et al.*^[302-304], die einen linearen Zusammenhang zwischen der Zunahme der Bindungsstärke und der Zunahme der Acidität beim $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergang für verschiedene Hydroxyaren/Wasser-Cluster (2-NpOH, Phenol, Cyanophenol, p-Aminophenol, Hydrochinon) fanden. Dieser lineare Zusammenhang ergibt sich meiner Meinung nach dadurch, dass BISWAS *et al.* gewollt oder ungewollt Hydroxyarene untersucht haben, deren elektronische Zustände vergleichbaren Charakter hatten. Die Autoren folgerten aus ihren Ergebnissen, dass in solchen Komplexen sowohl im S_0 - als auch im S_1 -Zustand die

Bindung vornehmlich durch elektrostatische WW (d.h. durch eine Wasserstoffbrückenbindung) zustande kommt und Dispersionswechselwirkungen für die Bindungsenergie keine Rolle spielen.

Statt der Acidität scheint aus meiner Sicht die Ladungsverteilung im Aromaten und hier v.a. die positive Partialladung am Wasserstoffatom der OH-Gruppe, eher für Vorhersagen bezüglich der Bindungsstärke einer Wasserstoffbrücke geeignet zu sein. Dieser Zusammenhang wurde für kationische Aromat/Ar- bzw. Aromat/N₂-Cluster bereits durch SOLCA & DOPFER bestätigt^[305].

Zusammenfassung

Die Untersuchung der molekularen Dynamik elektronisch angeregter Moleküle stand im Zentrum dieser Arbeit. In vielen Fällen ist die Dynamik dieser Zustände mit einer Bewegung von Wasserstoffatomen assoziiert. Mittels zeit- und frequenz aufgelöster Photofragment-spektroskopie lassen sich Aussagen über die Energieumverteilung während der Dissoziation und über die Geschwindigkeit der Wasserstoffatomabstraktion treffen. Die Ergebnisse solcher Messungen können als Grundlage für die Diskussion der molekularen Reaktionsdynamik und als Prüfstein für theoretische Berechnungen dienen.

Theoretische Vorhersagen weisen der Wasserstoffatomdynamik eine enorme Bedeutung für die Photochemie von Biomolekülen zu. Unter den Biomolekülen nimmt die Untersuchung der Photochemie und der Photophysik isolierter DNA-Basen eine herausragende Stellung ein. Diese Untersuchungen sind dabei stark von der Hoffnung auf ein besseres Verständnis der Entstehung von Strahlungsschäden motiviert, die letztendlich zu Hautkrebs führen können.

Die Frage, ob jeder Baustein der DNA potentiell photostabil ist, wurde im Rahmen dieser Arbeit für die DNA-Base Adenin untersucht. Die Experimente erfolgten an isolierten Molekülen in der Gasphase, so dass es möglich war, die intrinsischen Eigenschaften von Adenin zu untersuchen. Es konnte dabei gezeigt werden, dass Adenin nach Bestrahlung mit UV-Licht vornehmlich das N₉-H-Wasserstoffatom abspaltet und diese Abspaltung extrem schnell verläuft. Dies steht in Einklang mit einem Deaktivierungsprozess über eine repulsive Potentialkurve, wie er theoretisch vorhergesagt worden war.

In natürlicher Umgebung, d.h. in wässriger Lösung, sind Wasserstoffatome, die in der Gasphase unter UV-Stress abdissoziieren, in Wasserstoffbrückenbindungen zu Solvensmolekülen oder in das Makromolekül eingebunden. Daher kann Bestrahlung zu Wasserstoffatom- oder Protonentransfer führen. Die Frage, ob nach UV-Anregung photoacide Verbindungen wie Phenol oder Naphthol ein Wasserstoffatom oder ein Proton an Solvensmoleküle übergeben, steht derzeit im Mittelpunkt lebhafter wissenschaftlicher Diskussion. Für das Verständnis der Photoacidität ist die Kenntnis der Schwingungsstruktur, v.a. der intermolekularen Schwingungen, von Phenol- bzw. Naphthol-Wasser-Clustern unerlässlich. Für den Naphthol/(H₂O)₁-Cluster konnten für den ersten elektronisch angeregten Zustand alle intermolekularen *in plane* Schwingungen nachgewiesen werden.

Wasserstoffatomdynamik ist nicht nur für geschlossenschalige Biomoleküle wie Adenin oder wasserstoffbrückengebundene Cluster von Bedeutung, sondern auch für offenschalige organische Radikale. Alkylradikale sind dabei als reaktive Intermediate u.a. in chemischen

Verbrennungsprozessen äußerst wichtig. Für das hier untersuchte *tert*-Butylradikal konnte ein Wasserstoffverlust beobachtet werden. Dieser verlief bei niedrigen Anregungsenergien gemäß statistischer Vorhersagen, bei höheren Anregungsenergien jedoch deutlich langsamer als aus einfachen statistischen Modellen zu erwarten wäre. Diese Ergebnisse könnten sich mit einem bisher nicht identifizierten elektronischen Zustand erklären lassen, der eine Rolle in der Photochemie bzw. Photodissoziationsdynamik spielt und möglicherweise von allgemeiner Bedeutung für die Photophysik von Alkylradikalen ist.

Zukünftige Arbeiten werden die Untersuchungen der Wasserstoffatomdynamik der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Systeme vertiefen und auf weitere relevante Moleküle (Thymin, Cytosin, Guanin, Uracil, primäre und sekundäre Alkylradikale) ausdehnen.

Summary

The investigation of the molecular dynamics of electronically excited molecules was the main subject of this work. The dynamics of these states is often associated with a motion of hydrogen atoms. Time- and frequency-resolved H-atom photofragment spectroscopy is able to provide information about the energy redistribution during the dissociation and about the rate of the hydrogen abstraction. The results of such measurements can be used as a basis for the discussion of molecular reaction dynamics and for testing theoretical calculations.

Theoretical predictions assume, that the dynamics of hydrogen atoms is very important for the photochemistry of biomolecules. Among biomolecules the investigation of the photochemistry and photophysics of isolated DNA-bases is of outstanding importance. The investigations are motivated by the hope to understand better, how radiation damage takes place that finally leads to skin cancer.

The question, whether every building block of the DNA is itself photostabile, was studied in the case of adenine. Within this work the photodissociation dynamics of the DNA base adenine was investigated. The experiments were carried out on isolated molecules in the gas phase, which allowed to study the intrinsic properties of adenine. It was shown that adenine loses preferentially the N₉-hydrogen atom upon UV-irradiation and that the dissociation is extremely fast. These results are consistent with a decay mechanism proceeding via a repulsive potential energy curve as theoretically predicted.

In natural environment, i.e. in aqueous solution, the H-atoms that dissociate in the gas phase upon UV-irradiation are bound via hydrogen bonds to the solvent molecules or to neighbouring building blocks like in the case of DNA bases. Thus UV excitation can lead to H-atom or proton transfer reactions. The question, whether photoacidic molecules like phenol or naphthol give a H-atom or a proton to the solvent, is a topic of current interest. To understand photoacidity the knowledge of the vibrational structure of phenol or naphthol clusters, in particular the intermolecular vibrations, is essential. For the naphthol/(H₂O)₁ cluster all of the inter-molecular in plane vibrations of the first electronic excited state were identified.

H-atom or proton transfer dynamics is not only relevant in biomolecules or hydrogen-bonded clusters, but also in open shell organic radicals. Alkyl radicals are for example important intermediates in combustion processes. For the *tert*-butyl radical studied here, hydrogen loss was observed. At low excitation energies the rates of the H-atom loss were in agreement with statistical predictions, however at higher energies the rates were slower than expected from statistical considerations. These results might be explained with a still unidentified electronic

state that plays a role in the photochemistry and photodissociation dynamics. It could also be possible that this state is of general importance for the photophysics of alkyl radicals.

Future work will provide a deeper insight in the H-atom dynamics of the molecules examined within the scope of this work and extend to other relevant molecules (thymine, cytosine, guanine, uracil, primary and secondary alkyl radicals).

Anhang

*I. Berechnete Normalschwingungen von N₉-H-Adenin (B3LYP, 6-31G^{**})*

a) Grundzustand (39 Normalschwingungen)

166	618	1086	1531
205	670	1151	1617
242	687	1252	1649
275	728	1275	1677
304	809	1343	3179
514	847	1369	3258
521	900	1377	3616
531	943	1429	3668
537	973	1445	3754
579	1020	1517	

b) Übergangszustand (38 reelle Normalschwingungen, eine imaginäre Normalschwingung bei -855 cm⁻¹)

160	570	1007	1508
217	584	1088	1591
274	604	1122	1615
281	678	1233	1664
319	733	1301	3189
388	799	1334	3248
409	874	1368	3598
503	894	1376	3740
523	914	1415	
551	961	1475	

II. RRKM Parameter: $t\text{-C}_4\text{H}_9 \rightarrow i\text{-C}_4\text{H}_8$

Schwingungsfrequenzen (cm^{-1}) nach Ref.^[182]

a) Reaktand: $t\text{-C}_4\text{H}_9$, (C_{3v} -Symmetrie): 33 Normalschwingungen

3187.,3187.,3183.,3137.,3136.,3136.,3043.,
 3038.,3038.,1562.,1562.,1557.,1540.,1539.,
 1539.,1485.,1462.,1462.,1351.,1351.,1157.,
 1050.,1050.,1001.,974.,974.,793.,388.,
 388.,282.,10.,10.,10.

b) Übergangszustand: $t\text{-C}_4\text{H}_9^\ddagger$: 32 Normalschwingungen

3040.,3040.,3040.,3040.,3040.,3040.,3040.,
 3040.,1550.,1550.,1550.,1550.,1550.,1550.,
 1470.,1470.,1470.,1350.,1350.,1100.,1100.,
 1100.,970.,970.,900.,700.,400.,400.,
 200.,170.,10.,10.

Reaktionswegentartung: 9

Gesamtrotation

$t\text{-C}_4\text{H}_9$ (ABC)1/3 = 0.219; $\sigma = 3$ (inaktiv)

$i\text{-C}_4\text{H}_8$ (ABC)1/3 = 0.23719; $\sigma = 2$ (inaktiv)

$t\text{-C}_4\text{H}_9^\ddagger$ (ABC)1/3 = 0.219; $\sigma = 1$ (inaktiv)

Interne Methylgruppenrotation

	Rotationskonstante (cm ⁻¹)	Symmetriezahl	Rotationsbarriere (kJ/mol)
<i>t</i> -C ₄ H ₉	5,63	3	6,3
<i>i</i> -C ₄ H ₈	5,8	3	8,7
<i>t</i> -C ₄ H ₉ [#]	5,63	3	7,5

III: ab initio-Ergebnisse trans-1-Naphthol/H₂O-Kation

Nummer	Mode	Symmetrie	Wellenzahl	skaliert
1	boop	im	55.9	53.664
2	bip	im	86.7	83.232
3	51	A''	123.9	118.944
4	sz	im	169.6	162.816
5	50	A''	183.3	175.968
6	s	im	205	196.8
7	49	A''	245.8	235.968
8	35	A'	332.5	319.2
9		im	383.2	367.872
10		im	391.1	375.456
11	48	A''	413.2	396.672
12	47	A''	456.3	438.048
13	34	A'	470.9	452.064
14	33	A'	478.6	459.456
15	46	A''	519.1	498.336
16	32	A'	541.2	519.552
17	31	A'	578.9	555.744
18	45	A''	654.5	628.32
19	30	A'	724.4	695.424
20	44	A''	739.8	710.208
21	43	A''	780.8	749.568
22	29	A'	800	768
23	42	A''	811.3	778.848
24	28	A'	890.8	855.168
25	41	A''	907.9	871.584
26	40	A''	934.8	897.408
27	39	A''	994.4	954.624
28	38	A''	1007.8	967.488
29	37	A''	1025.6	984.576
30	27	A'	1051.7	1009.632
31	26	A'	1091.9	1048.224
32	36	A''	1098	1054.08
33	25	A'	1107.2	1062.912
34	24	A'	1150.8	1104.768
35	23	A'	1197.9	1149.984
36	22	A'	1205.8	1157.568
37	21	A'	1250.8	1200.768
38	20	A'	1293.1	1241.376
39	19	A'	1315.3	1262.688
40	18	A'	1393.5	1337.76
41	17	A'	1404.2	1348.032
42	16	A'	1451.9	1393.824

43	15	A'	1468.6	1409.856
44	14	A'	1501.4	1441.344
45	13	A'	1519.1	1458.336
46	12	A'	1545.5	1483.68
47	11	A'	1587.2	1523.712
48	10	A'	1601.5	1537.44
49	9	A'	1637	1571.52
50			1656.5	1590.24
51	8	A'	3028.7	2907.552
52	7	A'	3205.1	3076.896
53	6	A'	3208.8	3080.448
54	5	A'	3215.7	3087.072
55	4	A'	3217.7	3088.992
56	3	A'	3226.3	3097.248
57	2	A'	3228.4	3099.264
58	1	A'	3234	3104.64
59		H ₂ O	3790.7	3639.072
60		H ₂ O	3892.6	3736.896

Umrechnungstabelle für verwendete Energieeinheiten nach^[306]

	eV	cm ⁻¹	kcal/mol	kJ/mol
eV	1	8065,48	23,07	96,49
cm ⁻¹		1	2,8596 x 10 ⁻³	1,196 x 10 ⁻²
kcal/mol			1	4,184
kJ/mol				1

Literaturverzeichnis

- [1] J. Cadet, P. Vigny, in *Bioorganic Photochemistry, Vol. 1* (Ed.: H. Morrison), Wiley, New York, **1990**, p. 3.
- [2] C. E. Crespo-Hernandez, B. Cohen, P. M. Hare, B. Kohler, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1977.
- [3] A. L. Sobolewski, W. Domcke, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *315*, 293.
- [4] A. L. Sobolewski, W. Domcke, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 4494.
- [5] A. L. Sobolewski, W. Domcke, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 3065.
- [6] A. L. Sobolewski, W. Domcke, *Chem. Phys.* **2000**, *259*, 181.
- [7] A. L. Sobolewski, W. Domcke, *Eur. Phys. J. D* **2002**, *20*, 369.
- [8] A. L. Sobolewski, W. Domcke, C. Dedonder-Lardeux, C. Jouvet, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 1093.
- [9] J. Wei, A. Kuczmann, J. Riedel, F. Renth, F. Temps, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 315.
- [10] I. Hünig, C. Plützer, K. A. Seefeld, D. Löwenich, M. Nispel, K. Kleinermanns, *ChemPhysChem* **2004**, *5*, in press.
- [11] N. J. Kim, G. Jeong, Y. S. Kim, J. Sung, S. K. Kim, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 10052.
- [12] D. C. Lührs, J. Viallon, I. Fischer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 1827.
- [13] C. Plützer, E. Nir, M. S. de Vries, K. Kleinermanns, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 5466.
- [14] C. Plützer, K. Kleinermanns, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 4877.
- [15] H.-J. Deyerl, I. Fischer, P. Chen, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 1450.
- [16] H.-J. Deyerl, T. Gilbert, I. Fischer, P. Chen, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 3329.
- [17] H.-J. Deyerl, I. Fischer, P. Chen, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 3441.
- [18] T. Gilbert, T. L. Grebner, I. Fischer, P. Chen, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 5485.
- [19] J. Warnatz, in *Combustion Chemistry* (Ed.: W. C. J. Gardiner), Springer, New York, **1984**.
- [20] E. Herbst, *Chem. Soc. Rev.* **2001**, *30*, 168.
- [21] R. Knochenmuss, I. Fischer, *Int. J. Mass Spectrom.* **2002**, *220*, 343.
- [22] T. Förster, *Naturwissenschaften* **1949**, *36*, 186.
- [23] O. David, C. Dedonder-Lardeux, C. Jouvet, *Int. Rev. Phys. Chem.* **2002**, *21*, 499.
- [24] R. Knochenmuss, O. Cheshnovsky, S. Leutwyler, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *144*, 317.

-
- [25] S. K. Kim, S. Li, E. R. Bernstein, *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 3119.
- [26] R. Knochenmuss, *J. Chim. Phys.* **1995**, *92*, 445.
- [27] R. Knochenmuss, S. Leutwyler, *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 1268.
- [28] T. Bürgi, T. Droz, S. Leutwyler, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *246*, 291.
- [29] R. Yoshino, K. Hashimoto, T. Omi, S. Ishiuchi, M. Fuji, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 6227.
- [30] R. Knochenmuss, I. Fischer, D. Lührs, Q. Lin, *Isr. J. Chem.* **1999**, *39*, 221.
- [31] S. K. Kim, J. K. Wang, A. H. Zewail, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *228*, 369.
- [32] R. Knochenmuss, G. R. Holtom, D. Ray, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *215*, 188.
- [33] S. K. Kim, J. J. Breen, D. M. Willberg, L. W. Peng, A. Heikal, J. A. Syage, A. H. Zewail, *J. Chem. Phys.* **1995**, *99*, 7421.
- [34] J. E. Braun, H. J. Neusser, *J. Chem. Phys. A* **2003**, *107*, 10667.
- [35] C. Jacoby, W. Roth, M. Schmitt, C. Janzen, D. Spangenberg, K. Kleinermanns, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*.
- [36] M. Schmitt, U. Henrichs, H. Müller, K. Kleinermanns, *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 9918.
- [37] C. N. Banwell, *Molekülspektroskopie*, Oldenburg Verlag, München, **1999**.
- [38] P. W. Atkins, *Quanten*, Wiley-VCH, Weinheim; Basel; Cambridge; New York, **1993**.
- [39] W. Domcke, L. Seidnfer, G. Stock, in *Ultrafast Phenomena XI*, Berlin, **1998**.
- [40] A. H. Zewail, *ultrafast dynamics of the chemical bond*, World Scientific, Singapur, **1994**.
- [41] T. F. Gallagher, *Rydberg atoms, Vol. 1*, Cambridge Univ. Press, Cambridge, **1994**.
- [42] H. Figger, *Physik in unserer Zeit* **1984**, *15*, 2.
- [43] H. Rinnenberg, J. Neukammer, G. Jönsson, H. Hieronymus, A. König, K. Vietzke, *Phys. Bl.* **1986**, *42*, 347.
- [44] R. F. Stebbings, F. B. Dunning, *Rydberg states of atoms and molecules*, Cambridge University Press, Cambridge, **1983**.
- [45] W. A. Chupka, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 4520.
- [46] J. M. Hollas, *Modern Spectroscopy*, John Wiley & Sons, New York, **1992**.
- [47] J. M. Hollas, *High Resolution Spectroscopy, Vol. 2*, Wiley & Sons, New York, **1998**.
- [48] M. Bixon, J. Jortner, *J. Chem. Phys.* **1968**, *48*, 715.
- [49] G. W. Robinson, R. P. Frosch, *J. Chem. Phys.* **1962**, *37*, 1962.
- [50] M. Klessinger, J. Michl, *Excited States and Photochemistry of Organic Molecules*, VCH, Weinheim, **1995**.

-
- [51] C. Fehn, Diplomarbeit, Universität Würzburg **2002**.
- [52] W. Demtröder, H.-J. Foth, *Phys. Bl.* **1987**, *43*, 7.
- [53] R. E. Smalley, L. Wharton, D. H. Levy, *Acc. Chem. Res.* **1977**, *10*, 139.
- [54] S. H. Linn, Y. Fujimura, H. J. Neusser, E. W. Schlag, *Multiphoton Spectroscopy of Molecules*, Academic Press, New York, **1984**.
- [55] I. Fischer, Dissertation, Technische Universität München **1992**.
- [56] R. J. Lipert, S. D. Colson, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 3894.
- [57] C. E. H. Dessent, K. Müller-Dethlefs, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3999.
- [58] H. Bahmann, F-Bericht, Universität Würzburg **2003**.
- [59] K. Müller-Dethlefs, M. Sander, E. W. Schlag, *Z. Naturforsch.* **1984**, *39a*, 1089.
- [60] K. Müller-Dethlefs, E. W. Schlag, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1991**, *42*, 109.
- [61] I. Fischer, K. Müller-Dethlefs, *Physik in unserer Zeit* **2000**, *31*, 168.
- [62] D. Rieger, G. Reiser, K. Müller-Dethlefs, E. W. Schlag, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 12.
- [63] I. Fischer, A. Lochschmidt, A. Strobel, G. Niedner-Schatteburg, K. Müller-Dethlefs, V. E. Bondybey, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 3592.
- [64] M. C. R. Cockett, H. Ozeki, K. Okuyama, K. Kimura, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 7763.
- [65] S. J. Humphrey, D. W. Pratt, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *257*, 169.
- [66] O. Dopfer, Dissertation, Technische Universität München **1994**.
- [67] H. Sato, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2687.
- [68] R. Schinke, *Photodissociation Dynamics*, Cambridge University Press, Cambridge, **1995**.
- [69] V. Engel, V. Staemmler, R. L. Van der Wal, F. F. Crim, R. J. Sension, B. Hudson, P. Andresen, S. Henning, K. Weide, R. Schinke, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 3291.
- [70] B. Heumann, R. Dürren, R. Schinke, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *180*, 583.
- [71] J. R. Huber, *Pure and Appl. Chem.* **1988**, *60*, 947.
- [72] D. R. Herschbach, R. N. Zare, *Proc. I. E. E. E.* **1963**, *51*, 173.
- [73] K. R. Wilson, in *Excited State Chemistry* (Ed.: J. N. Pitts), Gordon & Breach, New York, **1969**.
- [74] J. Park, N. Shafer, R. Bersohn, *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 7861.
- [75] Y. He, J. Pochert, M. Quack, R. Ranz, G. Seyfang, *Faraday Discuss.* **1995**, *102*, 275.
- [76] J. W. Hepburn, in *Atomic & Molecular Beam Methods, Vol. 2* (Ed.: G. Scoles), Oxford University Press, New York, **1992**, p. 261.
- [77] R. Schmiedl, H. Dugan, W. Meier, K.-H. Welge, *Z. Phys. A.* **1982**, *304*, 137.

-
- [78] G. E. H. R. J. Gordon, in *Advances in Chemical Physics, Volume XCVI* (Ed.: A. R. I. Prigogine), John Wiley & Sons, Inc, **1996**.
- [79] S. Yang, Bersohn, R., *J. Chem. Phys.* **1974**, *61*, 4400.
- [80] B. Koplitz, Z. Xu, D. Baugh, S. Buelow, D. Häusler, J. Rice, H. Reisler, C. X. W. Quiang, M. Noble, C. Wittig, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **1986**, *82*, 125.
- [81] S. N. North, A. J. Marr, A. Furlan, G. E. Hall, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 9224.
- [82] Mathcad2001i
- [83] C. E. Moore, *National Standart Ref. Data Series - National Bureau of Standards, Vol. 3*, **1975**.
- [84] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Raton, **2002**.
- [85] H. Zacharias, H. Rottke, J. Danon, K.-H. Welge, *Opt. Commun.* **1981**, *37*, 15.
- [86] J. R. Barker, J. V. Michael, *J. Opt. Soc. Am.* **1968**, *58*, 1615.
- [87] J. V. Michael, R. E. Weston, E. J. Ralph, *J. Chem. Phys.* **1966**, *45*, 3632.
- [88] M. Head-Gordon, *Quantum Chemistry and Molecular Processes* **1996**, *100*, 13213.
- [89] S. F. Boys, F. Bernardi, *Mol. Phys.* **1970**, *19*, 553.
- [90] F. Weigend, M. Häser, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 331.
- [91] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev. A* **1965**, *140*, 1133.
- [92] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* **1964**, *100*, 12974.
- [93] W. Forst, *Unimolecular Reactions*, Cambridge University Press, Cambridge, **2003**.
- [94] K. A. Holbrook, M. J. Pilling, S. H. Robertson, *Unimolecular Reactions*, Wiley, Chicester, **1996**.
- [95] R. G. Gilbert, S. C. Smith, *Theory of Unimolecular and Recombination Reactions*, Blackwell Scientific, Oxford, **1990**.
- [96] T. Baer, W. L. Hase, *Unimolecular Reaction Dynamics*, Oxford University Press, New York, **1996**.
- [97] J. Troe, *J. Chem. Phys.* **1983**, *79*, 6017.
- [98] M. Quack, *Wir danken M. Quack für die Bereitstellung des Programms*
- [99] W. L. Hase, D. L. Bunker, QCPE 209
- [100] P. Pechukas, J. C. Light, *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 3281.
- [101] D. H. Mordaunt, D. L. Osborn, D. M. Neumark, *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 2448.
- [102] M. Schneider, F-Bericht, Universität Würzburg **2004**.
- [103] P. C. Engelking, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 399.
- [104] E. Hirota, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 141.

-
- [105] L. Andrewa, J. M. Dyke, N. Jonathan, N. Keddar, A. Morris, *J. Chem. Phys.* **1984**, *88*, 1950.
- [106] P. Chen, S. D. Colson, W. A. Chupka, J. A. Berson, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 2319.
- [107] D. W. Kohn, H. Clauberg, P. Chen, *Rev. Sci. Instrum.* **1992**, *63*, 4003.
- [108] I. Fischer, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 59.
- [109] W. C. Wiley, I. H. McLaren, *Rev. Sci. Instrum.* **1955**, *26*, 1150.
- [110] J. W. Hepburn, *Laser Techniques in Chemistry*, Wiley, New York, **1994**.
- [111] W. Demtröder, *Laser Spectroscopy*, Springer, Berlin, **2002**.
- [112] D. J. Brink, D. Proch, D. Basting, P. Lokai, *Laser und Optoelektronik* **1982**, *3*, 41.
- [113] I. Fischer, T. Schultz, *Appl. Phys. B: Lasers Opt* **1997**, *64*, 15.
- [114] S. Tzortzakis, G. Tsaknakis, A. Papayannis, A. A. Serafetinides, *Appl. Phys. B* **2004**, *79*, 71.
- [115] N. I. Corp., LabVIEW6i
- [116] A. L. Sobolewski, W. Domcke, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *329*, 130.
- [117] A. L. Sobolewski, W. Domcke, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *321*, 479.
- [118] A. L. Sobolewski, W. Domcke, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 9275.
- [119] B. Cohen, P. M. Hare, B. Kohler, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13594.
- [120] S. Lochbrunner, T. Schultz, M. Schmitt, J. P. Shaffer, M. Z. Zgierski, A. Stolow, *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 2519.
- [121] E. C. Lim, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 6770.
- [122] A. Broo, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 526.
- [123] E. Nir, K. Kleinermanns, L. Grace, M. S. de Vries, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 5106.
- [124] J. L. Pecourt, J. Peon, B. Kohler, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10370.
- [125] J. Peon, A. H. Zewail, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *348*, 255.
- [126] M. K. Shukla, J. Leszczynski, *Journal of Computational Chemistry* **2003**, *25*, 768.
- [127] G. Pino, C. Dedonder-Lardeux, G. Grégoire, C. Jouvét, S. Martrenchard, D. Solgadi, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 10747.
- [128] G. Pino, G. Grégoire, C. Dedonder-Lardeux, C. Jouvét, S. Martrenchard, D. Solgadi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 893.
- [129] G. Gregoire, C. Dedonder-Lardeux, C. Jouvét, S. Martrenchard, D. Solgadi, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 5971.
- [130] G. Gregoire, C. Dedonder-Lardeux, C. Jouvét, S. Martrenchard, A. Peremans, D. Solgadi, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 9087.
- [131] S. Ishiuchi, M. Saeki, M. Sakai, M. Fujii, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *322*, 27.

-
- [132] S. Ishiuchi, K. Daigoku, M. Saeki, M. Sakai, K. Hashimoto, M. Fujii, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 7077.
- [133] S. Ishiuchi, K. Daigoku, M. Saeki, M. Sakai, K. Hashimoto, M. Fujii, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 7083.
- [134] C. Dedonder-Lardeux, D. Grosswasser, C. Jouvét, S. Martrenchard, *PhysChemComm* **2001**, *4*, 1.
- [135] H. Lippert, V. Stert, L. Hesse, C. P. Schulz, W. Radloff, I. V. Hertel, *Eur. Phys. J. D* **2002**, *20*, 445.
- [136] H. Lippert, V. Stert, L. Hesse, C. P. Schulz, I. V. Hertel, W. Radloff, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 8239.
- [137] H. Lippert, V. Stert, L. Hesse, C. P. Schulz, I. V. Hertel, W. Radloff, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *371*, 208.
- [138] H. Lippert, V. Stert, L. Hesse, C. P. Schulz, I. V. Hertel, W. Radloff, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *376*, 40.
- [139] B. C. Dian, A. Longarte, T. S. Zwier, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 2696.
- [140] C. Dedonder-Lardeux, C. Jouvét, S. Perun, A. L. Sobolewski, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 5118.
- [141] C. Tanner, C. Manca, S. Leutwyler, *Science* **2003**, *302*, 1736.
- [142] C. Manca, C. Tanner, S. Coussan, A. Bach, S. Leutwyler, *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*.
- [143] O. David, C. Dedonder-Lardeux, C. Jouvét, H. Kang, S. Martrenchard, T. Ebata, A. L. Sobolewski, *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 10101.
- [144] D. A. Blank, S. W. North, Y. T. Lee, *Chem. Phys.* **1994**, *187*, 35.
- [145] B. Cronin, M. G. D. Nix, R. H. Quadiri, M. N. R. Ashfold, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*.
- [146] H. Lippert, H.-H. Ritze, I. V. Hertel, W. Radloff, *Chem. Phys. Chem.* **2004**, *in press*.
- [147] H. Kang, C. Dedonder-Lardeux, C. Jouvét, S. Martrenchard, G. Gregoire, C. Desfrancois, J. P. Schermann, M. Barat, J. A. Fayeton, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 2628.
- [148] H. Abdoul-Carime, S. Gohlke, E. Illenberger, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 168103.
- [149] S. Lochbrunner, M. Zissler, J. Piel, E. Riedle, *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 11634.
- [150] M. Z. Zgierski, E. C. Lim, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *393*, 143.
- [151] L. M. Salter, G. M. Chaban, *J. Phys. Chem.* **2002**, *106*, 4251.
- [152] R. D. Brown, P. D. Godfrey, D. McNaughton, A. P. Pierlot, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *156*, 61.

-
- [153] H. N. Kim, H. Kang, G. Jeong, Y. S. Kim, K. T. Lee, S. K. Kim, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 6552.
- [154] H. Kang, K. T. Lee, S. K. Kim, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *359*, 213.
- [155] H. Kang, B. Jung, S. K. Kim, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 6717.
- [156] H. Kang, K. T. Lee, B. Jung, Y. J. Ko, S. K. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12958.
- [157] S. Ullrich, T. Schultz, M. Z. Zgierski, A. Stolow, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2262.
- [158] S. Ullrich, T. Schultz, M. Z. Zgierski, A. Stolow, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 2796.
- [159] R. A. Brownsword, M. Hillenkamp, T. Laurent, R. K. Vatsa, H.-R. Volpp, *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 1359.
- [160] H. Langer, H. Puell, H. Röhr, *Opt. Commun.* **1980**, *34*, 137.
- [161] D. C. Astholz, J. Troe, W. Wieters, *J. Chem. Phys.* **1979**, *70*, 5107.
- [162] K. Tsukiyama, R. Bersohn, *J. Chem. Phys.* **1987**, *86*, 745.
- [163] J. Park, R. Bersohn, I. Oref, *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 5700.
- [164] Y. Kajii, K. Obi, I. Tanaka, N. Ikeda, N. Nakashima, K. Yoshihara, *J. Chem. Phys.* **1987**, *86*, 6115.
- [165] T. Gilbert, Dissertation, ETH, Zürich, **2000**.
- [166] W. Roth, *persönliche Mitteilung über ab initio-Ergebnisse*, **2004**.
- [167] <http://www.nist.gov/chemistry>, "The Chemistry Web Book".
- [168] H.-H. Ritze, *persönliche Mitteilung über ab initio-Ergebnisse* **2004**.
- [169] A. Holmen, A. Broo, B. Albinsson, B. Norden, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12240.
- [170] Y. P. Lee, B. Kim, M. Schmitt, K. Kleinermanns, *eingereicht bei ChemPhysChem* **2004**.
- [171] E. Samoilova, H. Lippert, S. Ullrich, I. V. Hertel, W. Radloff, T. Schultz, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *eingereicht*.
- [172] R. D. Clear, S. J. Riley, K. R. Wilson, *J. Chem. Phys.* **1975**, *63*, 1340.
- [173] M. B. Robin, R. R. Hart, N. A. Kuebler, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *89*, 1573.
- [174] A. Kuppermann, W. M. Flicker, O. A. Mosher, *Chem. Rev.* **1979**, *79*, 77.
- [175] E. W.-G. Diau, A. H. Zewail, *Chem. Phys. Chem.* **2003**, *4*, 445.
- [176] J. Dyke, A. Ellis, N. Jonathan, A. Morris, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **1985**, *81*, 1573.
- [177] B. Schrader, J. Pacansky, U. Pfeiffer, *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 4069.
- [178] H. R. Wendt, H. E. Hunziker, *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 717.

-
- [179] B. H. Lengsfeld III, P. E. M. Siegbahn, B. Liu, *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 710.
- [180] Z. Min, R. Quandt, R. Bersohn, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *296*, 372.
- [181] M. Zierhut, B. Noller, T. Schultz, I. Fischer, *J. Chem. Phys.* **2004**, *angenommen*.
- [182] V. D. Knyazev, I. A. Dubinsky, I. R. Slagle, D. Gutman, *J. Chem. Phys.* **1994**, *98*, 5279.
- [183] P. W. Seakins, M. J. Pilling, J. T. Niiranen, D. Gutman, L. N. Krasnoperov, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 9847.
- [184] N. K. Srinivasan, J. H. Kiefer, R. S. Tranter, *J. Chem. Phys. A* **2003**, *107*, 1532.
- [185] in <http://webbook.nist.gov/chemistry/>, **2001**.
- [186] J. Pacansky, W. Koch, M. D. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 317.
- [187] F. Ford, T. Yuzawa, M. S. Platz, S. Matzinger, M. Fülcher, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4430.
- [188] J. Pacansky, J. S. Chang, D. W. Brown, *Tetrahedron* **1982**, *38*, 257.
- [189] B. Viskolcz, T. Landvay, L. Seres, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3006.
- [190] M. L. Morton, J. L. Miller, L. J. Butler, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 10831.
- [191] H. Baumann, P. Chen, I. Fischer, **2004**.
- [192] S. Matsika, D. R. Yarkony, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 6907.
- [193] T. Schultz, I. Fischer, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 8197.
- [194] S. Satyapal, G. W. Johnston, R. Bersohn, I. Oref, *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 6398.
- [195] T. Förster, *Z. Elektrochemie* **1950**, *54*, 531.
- [196] A. Weller, *Elektrochemie* **1950**, *56*, 662.
- [197] N. Mikami, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, *68*, 683.
- [198] E. Pines, G. R. Fleming, *Chem. Phys.* **1994**, *183*, 393.
- [199] K. Turzo, G. Laczko, P. Morati, *Isr. J. Chem.* **1999**, *39*, 447.
- [200] R. Knochenmuss, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *293*, 191.
- [201] R. Knochemuss, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *311*, 439.
- [202] C. Dedonder-Lardeux, D. Grosswasser, C. Jouvet, S. Martrenchard, A. Teahu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 4316.
- [203] D. C. Lührs, R. Knochenmuss, I. Fischer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 4335.
- [204] R. Knochemuss, I. Fischer, *Inter. J. Mass Spectrom.* **2002**, *220*, 343.
- [205] G. B. Brucker, D. F. Kelley, *Chem. Phys.* **1989**, *136*, 213.
- [206] C. Jacoby, P. Hering, M. Schmitt, W. Roth, K. Kleinermanns, *Chem. Phys.* **1998**, *239*, 23.
- [207] C. Lakshminarayan, J. L. Knee, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 2637.

-
- [208] R. Knochenmuss, P. Muino, C. Wickleder, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 11218.
- [209] J. M. Hollas, M. Z. b. Hussein, *J. Mol. Spectrosc.* **1988**, *127*, 497.
- [210] C. Lakshminarayan, J. M. Smith, J. L. Knee, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *182*, 656.
- [211] A. Oikawa, H. Abe, N. Mikami, M. Ito, *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 5180.
- [212] H.-S. Andrei, N. Solca, O. Dopfer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 3801.
- [213] J. R. Johnson, K. D. Jordan, D. F. Plusquellic, D. W. Pratt, *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 2258.
- [214] E. Fujimaki, Y. Matsumoto, A. Fujii, T. Ebata, N. Mikami, *J. Phys. Chem.* **2000**, *104*, 7227.
- [215] J. E. Braun, *Dissertation*, Technische Universität, München, **2002**.
- [216] O. Cheshnovsky, S. Leutwyler, *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 4127.
- [217] J. E. Braun, H.-J. Neusser, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 10667.
- [218] D. M. Villeneuve, I. Fischer, A. Zavriyev, A. Stolow, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 5310.
- [219] G. Reiser, W. Habenicht, K. Müller-Dethlefs, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 8462.
- [220] R. Knochenmuss, V. Karbach, C. Wickleder, S. Graf, S. Leutwyler, *J. Phys. Chem.* **1998**, *102*, 1935.
- [221] W. Kim, S. Lee, P. M. Felker, *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 4527.
- [222] M. Schütz, T. Bürgi, S. Leutwyler, T. Fischer, *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 1469.
- [223] G. Berden, W. L. Meerts, M. Schmitt, K. Kleinermanns, *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 972.
- [224] S. Dümmler, Diplomarbeit, (Würzburg), **2003**.
- [225] M. Schmitt, C. Jacoby, K. Kleinermanns, *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 4486.
- [226] K. Müller-Dethlefs, O. Dopfer, T. G. Wright, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1845.
- [227] G. Reiser, O. Dopfer, R. Lindner, G. Henri, K. Müller-Dethlefs, E. W. Schlag, S. D. Colson, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *181*, 1.
- [228] A. P. Scott, L. Radom, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16502.
- [229] O. Dopfer, G. Reiser, K. Müller-Dethlefs, E. W. Schlag, S. D. Colson, *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 974.
- [230] J. E. Braun, T. Mehnert, H.-J. Neusser, *Int. J. Mass Spectrom.* **2000**, *203*, 1.
- [231] L. L. Connell, S. M. Ohline, P. W. Joireman, T. C. Corcoran, P. M. Felker, *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 4668.
- [232] S. Leutwyler, T. Bürgi, M. Schütz, A. Taylor, *Faraday Discuss.* **1994**, *97*, 285.
- [233] Y. Matsumoto, T. Ebata, N. Mikami, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 6303.
- [234] M. Gerhards, K. Kleinermanns, *J. Chem. Phys.* **1993**, *103*, 7392.

-
- [235] S. Leutwyler, T. Bürgi, M. Schütz, A. Taylor, *Faraday Discuss.* **1994**, *97*, 1.
- [236] J. A. Menapace, E. R. Bernstein, *J. Chem. Phys.* **1987**, *91*, 2533.
- [237] M. Mandziuk, Z. Bacic, T. Droz, S. Leutwyler, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 52.
- [238] P. Hobza, H. L. Selze, E. W. Schlag, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1767.
- [239] T. Weber, A. v. Barga, E. Riedle, H. J. Neusser, *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 90.
- [240] M. Mons, J. L. Calve, *Chem. Phys.* **1990**, *146*, 195.
- [241] E. J. Bieske, M. W. Rainbird, I. M. Atkinson, A. E. W. Knight, *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 752.
- [242] E. Fujimaki, Y. Matsumoto, A. Fujii, T. Ebata, N. Mikami, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 7227.
- [243] J. R. Gascooke, W. D. Lawrance, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 10328.
- [244] T. Weber, A. v. Barga, E. Riedle, H. J. Neusser, *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 90.
- [245] E. Riedle, R. Sussmann, T. Weber, H. J. Neusser, *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 865.
- [246] R. K. Sampson, W. D. Lawrance, *Aust. J. Chem.* **2003**, *56*, 275.
- [247] M. Mons, J. L. Calve, F. Piuze, I. Dimicoli, *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 2155.
- [248] S. R. Haines, C. E. H. Dessent, K. Müller-Dethlefs, *J. Elec. Spec. Rel. Phenomena* **2000**, *108*, 1.
- [249] M. Su, H. O. C. Parmenter, *Chemical Physics* **1991**, *156*, 261.
- [250] H. Inoue, S. Sato, K. Kimura, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **1998**, *88-91*, 125.
- [251] Y. Hu, X. Wang, S. Yang, *Chemical Physics* **2003**, *290*, 233.
- [252] T. Vondrak, S. Sato, K. Kimura, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *261*, 481.
- [253] M. Mandziuk, Z. Bacic, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 7165.
- [254] M. Mandziuk, Z. Bacic, T. Droz, S. Leutwyler, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 52.
- [255] B. B. Champagne, J. F. Pfanstiel, D. W. Pratt, R. C. Ulsh, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 6432.
- [256] M. Coreno, S. Piccirillo, A. G. Guidoni, A. Mele, A. Palleschi, P. Brechignac, P. Parneix, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *236*, 580.
- [257] R. Disselkamp, E. R. Bernstein, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 4339.
- [258] H. Abe, Y. Ohyanagi, M. Ichijo, N. Mikami, M. Ito, *J. Chem. Phys.* **1985**, *89*, 3512.
- [259] S. Douin, P. Parneix, F. G. Amar, P. Brechignac, *J. Chem. Phys.* **1997**, *101*, 122.
- [260] M. F. Hineman, E. R. Bernstein, D. F. Kelley, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 2516.
- [261] J. D. Pitts, J. L. Knee, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 7113.
- [262] P. S. Meenakshi, N. Biswas, S. Wategaonkar, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 9963.

- [263] P. D. Dao, S. Morgan, A. W. C. Jr., *Chem. Phys. Lett.* **1984**, *111*, 38.
- [264] K. Siglow, H. J. Neusser, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *343*, 475.
- [265] O. Dopfer, M. Melf, K. Müller-Dethlefs, *Chemical Physics* **1996**, *207*, 437.
- [266] N. Solcà, O. Dopfer, *J. Mol. Struct.* **2001**, *563-564*, 241.
- [267] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165.
- [268] N. B. P. S. Meenakshi, S. Wategaonkar, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 9963.
- [269] A. Fujii, M. Miyazaki, T. Ebata, N. Mikami, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 11125.
- [270] M. Schmitt, C. Ratzner, W. L. Meerts, *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 2752.
- [271] M. Schäfer, D. W. Pratt, *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 11147.
- [272] T. Weber, A. M. Smith, E. Riedle, H. J. Neusser, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *175*, 79.
- [273] Nowak, Menapace, Bernstein, *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 1309.
- [274] P. Hobza, O. Bludsky, H. L. Selzle, E. W. Schlag, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 6223.
- [275] Y. Ohshima, H. Kohguchi, Y. Endo, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *184*, 21.
- [276] A. V. Larin, S. V. Poljanskii, D. N. Trubnikov, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *213*, 619.
- [277] Y. Hu, W. Lu, S. Yang, *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 5305.
- [278] B. D. Gilbert, H. Oh, C. S. Parmenter, *J. Chem. Phys.* **1995**, *99*, 2444.
- [279] M. Schäfer, C. Kang, D. W. Pratt, *J. Chem. Phys. A* **2003**, *107*, 10753.
- [280] A. Fujii, M. Miyazaki, T. Ebata, N. Mikami, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 11125.
- [281] S. R. Haines, W. D. Geppert, D. M. Chapman, M. J. Watkins, C. E. H. Dessent, M. C. R. Cockett, K. Müller-Dethlefs, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 9244.
- [282] M. J. Watkins, K. Müller-Dethlefs, M. C. R. Cockett, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 5528.
- [283] M. S. Ford, S. R. Haines, I. Pugliesi, C. E. H. Dessent, K. Müller-Dethlefs, *J. Electron Spectrosc.* **2000**, *112*, 231.
- [284] H. Mori, H. Kugisaki, Y. Inokuchi, N. Nishi, E. Miyoshi, K. Sakota, K. Ohashi, H. Sekiya, *J. Chem. Phys. A* **2002**, *106*, 4886.
- [285] Y. Hu, S. Yang, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 8321.
- [286] M. Becucci, G. Pietraperzia, N. M. Lakin, E. Castellucci, P. Brechignac, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *260*, 87.
- [287] J. G. Jackel, H. Jones, *Chem. Phys.* **1999**, *247*, 321.
- [288] R. P. Schmid, P. K. Chowdhury, J. Miyawaki, F. Ito, K. Sugawara, T. Nakanaga, H. Takeo, H. Jones, *Chem. Phys.* **1997**, *218*, 291.
- [289] S. Sun, E. R. Bernstein, *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 4447.
- [290] S. Xantheas, *Mitteilung über ab initio-Ergebniss* **2004**.

-
- [291] R. Sussmann, H. J. Neusser, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 3055.
- [292] H. Shinohara, S. Sato, K. Yoshihara, K. Kimura, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **1998**, *88*, 131.
- [293] M. Schmidt, M. Mons, J. L. Calve, *Z. Phys. D.* **1990**, *17*, 153.
- [294] S. M. Bellm, W. D. Lawrance, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *368*, 542.
- [295] N. Gonohe, H. Abe, N. Mikami, M. Ito, *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 3642.
- [296] D. F. Plusquellic, X.-Q. Tan, D. W. Pratt, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 8026.
- [297] M. Schmitt, C. Jacoby, M. Gerhards, C. Unterberg, W. Roth, K. Kleinermanns, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 2995.
- [298] O. Dopfer, K. Müller-Detlefs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 8508.
- [299] E. Pines, in *The chemistry of phenols* (Ed.: Z. Rappaport), Wiley, New York, **2003**, p. 451.
- [300] C. Jouvét, C. Lardeux-Dedoner, M. Richard-Viard, D. Solgadi, A. Tramer, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5041.
- [301] E. L. Wehry, L. B. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 4234.
- [302] N. Biswas, S. Wategaonkar, T. Watanabe, T. Ebata, N. Mikami, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *394*, 61.
- [303] P. S. Meenakshi, N. Biswas, S. Wategaonkar, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 11146.
- [304] P. S. Meenakshi, N. Biswas, S. Wategaonkar, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 294.
- [305] N. Solcà, O. Dopfer, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 3154.
- [306] P. J. Mohr, B. N. Taylor, *Rev. Mod. Phys.* **2000**, *72*.

Dank

Ich möchte all denen herzlich danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

Mein Dank gilt hier in erster Linie meinem Betreuer Prof. Ingo Fischer. Die vergangenen knapp drei Jahre waren in wissenschaftlicher Hinsicht ein Meilenstein in meinem Leben. Doch mindestens genauso wichtig für das Gelingen dieser Arbeit war der stets freundschaftliche Umgang miteinander.

PD Dr. Otto Dopfer danke ich für seine unermüdliche Diskussionsfreude, seine verbale Schlagfertigkeit, seine physikalische Sicht der Dinge und dafür, dass er mir das beste Bier der Welt gezeigt hat.

Dr. Wolfgang Roth danke ich für die Unmenge an Tipps und Tricks für den Laboralltag; außerdem für seine große Geduld bei der Beantwortung all meiner Fragen zu allen theoretischen Aspekten der Spektroskopie.

Meinem Mitstreiter Thomas Schüßler danke ich dafür, dass er mir die „roi-hessische“ Gemütlichkeit mit all seinen Vorzügen näher gebracht hat; ebenso dem Schwaben Stefan Dümmler ohne den der Alltag nicht halb so lustig gewesen wäre.

Außerdem danke ich meinen vier F-Praktikanten Hilke Bahmann, Yingchun He, Michael Schneider und v.a. Bastian Noller, ohne den das Berlin-Projekt nicht so erfolgreich verlaufen wäre.

Nicht vergessen seien auch die Mitglieder der Gruppe um Prof. Engels: Stefanie Gräfe und Marko Erdmann als Mitstreiter gegen die Ungerechtigkeit der Welt und gegen die Launen des Arbeitsmarktes und Philipp Marquetand.

Dank auch allen Mitarbeitern der Mechanik- und Elektronikwerkstätten für die gute Zusammenarbeit und unserer stets hilfsbereiten Sekretärin Elvira König.

Nicht zuletzt danke ich meinen Eltern für die Unterstützung während meines gesamten Lebensweges.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Zierhut
Vorname: Matthias
Wohnort: Brücknerstraße 7
97080 Würzburg
Geburtsdatum/-ort: 22.04.1976 in Dettelbach
Familienstand: ledig

Schulbildung

1986-1995 Armin-Knab-Gymnasium Kitzingen
Abschluss **Allgemeine Hochschulreife** (Note 1,1)

- Armin-Knab-Preis

Studium

11/1996 bis 7/2001 Studium **Chemie/Biologie** an der Bayerischen Julius-Maximilians-Universität Würzburg

4/1999 Akademische Zwischenprüfung

2/2000 bis 10/2000 Zulassungsarbeit bei Prof. Schneider, Physikalische Chemie, Würzburg

- Thema: „Kontrolle chemischer Wellen im CFUR“
- Stipendium des Fonds der Chemischen Industrie

8/2001 bis 12/2001 Schriftliche und mündliche **Staatsexamensprüfung**

Seit 2/2002 Promotion bei Prof. Fischer, Physikalische Chemie, Würzburg

- Dissertationsthema: „Molekulare Dynamik des Wasserstoffatoms“
- Stipendium des Fonds der Chemischen Industrie

Praktika

8/1995 bis 9/1995 Praktikum bei Maschinenbaufirma Huppmann

10/2000 bis 11/2000 Studentische Hilfskraft im Fachbereich Zoologie

Ersatzdienst

10/1995 bis 10/1996 Ersatzdienst beim Bayerischen Roten Kreuz, Kitzingen

Verzeichnis der Veröffentlichungen

Excited-State Decay of Hydrocarbon Radicals, investigated by Femtosecond Time-Resolved Photoionization: Ethyl, Propargyl and Benzy

M. Zierhut, B. Noller, T. Schultz, I. Fischer

J. Chem. Phys., akzeptiert

Dynamics of H-atom loss in adenine

M. Zierhut, W. Roth, I. Fischer

Phys. Chem. Chem. Phys. 6, 5178–5183 (2004)

Electronic spectroscopy of 1-naphthol/solvent clusters 1-NpOH/S, S=H₂O, Ar and N₂

M. Zierhut, W. Roth, S. Dümmler, I. Fischer

Chem. Phys. 305, 123-133 (2004)

Photodissociation of the tert-butyl Radical, C₄H₉

M. Zierhut, W. Roth, I. Fischer

J. Phys. Chem. A 108, 8125-8130 (2004)

Multiphoton ionization and zero kinetic energy photoelectron spectroscopy of the 1-naphthol(H₂O) cluster

M. Zierhut, S. Dümmler, W. Roth, I. Fischer

Chem. Phys. Lett. 381, 346-353 (2003)

Complex behaviour of spiral waves induced by an alternating electric field

M. Seipel, **M. Zierhut**, A. F. Münster

ChemPhysChem 2, 613-616 (2001)

