

Strukturelle und kinetische Untersuchungen an
H-brückengebundenen ionischen Clustern des Phenols

Strukturelle und kinetische Untersuchungen an H-brückengebundenen ionischen Clustern des Phenols

INAUGURAL-DISSERTATION
ZUR ERLANGUNG DES DOKTORGRADES DER
MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT DER
HEINRICH-HEINE-UNIVERSITÄT

Von Diplom-Chemiker Daniel Spangenberg aus Mainz an der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Heinrich-Heine-Universität vorgelegt.

Ratingen, 2000

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Februar 1995 bis Mai 2000 im Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie I der Heinrich-Heine-Universität unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Karl Kleinermanns angefertigt.

Gedruckt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf.

Referent: Prof. Dr. Karl Kleinermanns

Korreferent: Prof. Dr. Rainer Weinkauff

Tag der mündlichen Prüfung: 27. Juni 2000

Diese Dissertation ist elektronisch veröffentlicht und unter <http://www.ulb.uni-duesseldorf.de/diss/mathnat/2000/spangenberg.html> archiviert.

Diese Arbeit wurde mit $\text{\LaTeX} 2_{\epsilon}$ unter Verwendung der jkthesis Dokumentklasse gesetzt.

Inhaltsverzeichnis

Tabellenverzeichnis	IX
Abbildungsverzeichnis	XI
Verwendete Symbole und Abkürzungen	XV
1 Einleitung	1
I Experimenteller Aufbau	5
2 Laserionisationsspektroskopie	7
2.1 Die Molekularstrahlapparatur	7
2.2 Das Flugzeit-Massenspektrometer	11
2.3 UV-VIS-Laser-Kalibration	17
2.4 Resonanzverstärkte Mehrphotonenionisation	25
3 IR-UV- und UV-IR-Lochbrennspektroskopie	29
3.1 Messprinzip	29
3.2 Generierung von IR-Laserlicht	32
3.3 Aufbau des IR-Lasers	34
3.4 IR-Laser-Kalibration	36
4 IR-Photodissoziationsspektroskopie	39
II Messergebnisse	45
5 Phenol-Ethanol	47
5.1 REMPI-Spektren	55
5.2 Doppelresonanzspektroskopie	57

6	[Phenol(H₂O)_n]⁺-Cluster	71
6.1	Messung der Ionisations- und Fragmentationsenergie	71
6.2	IR-Photodissoziationsspektren	99
6.3	Fragmentation von Phenol(H ₂ O) ₃ ⁺ und Phenol(H ₂ O) ₄ ⁺	113
III	Theorie	137
7	Theorie des unimolekularen Zerfalls	139
7.1	Allgemeine Grundlagen	139
7.2	RRKM-Theorie	141
8	Reaktionskoordinate	151
8.1	Rechenmethode	151
8.2	Verlauf der Dissoziationskoordinate	153
8.3	Verlauf der Protontransferkoordinate	157
9	RRKM-Berechnung	161
9.1	Der produktorientierte Ansatz	161
9.2	Faltung von Rotations- und Schwingungszustandsdichte	168
9.3	Das Phasenraummodell	169
9.4	Vergleich von Theorie und Experiment	171
10	Zusammenfassung	179
	Anhang	183
A	Exponentielle Glättung im Oszilloskop	185
B	Entfaltungs-Algorithmus	189
C	Ionenfragmentierung im Wiley-McLaren-TOF-MS	191
C.1	Allgemeingültige Gleichungen	191
C.2	Flugzeitgleichungen ohne Fragmentation	193
C.3	Flugzeitgleichungen bei Fragmentation	194
D	Statistischer Test zum Vergleich zweier Mittelwerte	201
E	Berechnung der k(E)-Werte	205

Literaturverzeichnis	209
Danksagung	225

Tabellenverzeichnis

5.1	Berechnete Energien der Phenol-Ethanol-Konformere	49
5.2	Berechnete harmonische Frequenzen des Phenol-Ethanol-Komplexes	51
5.3	Schwingungsübergänge der Phenol-Ethanol-Konformere im elektronisch angeregten Zustand	67
5.4	Schwingungsfrequenzen der binären Phenol-Ethanol-Konformere	68
6.1	Schwellenenergien kationischer Phenol-Wasser-Cluster	95
6.2	IR-Banden kationischer Phenol-Wasser-Cluster	101
6.3	Stabilisierungsenergien kationischer Phenol(H ₂ O) _{3,4} -Cluster	106
6.4	Vergleich der IR-Banden von Phenol(H ₂ O) ₄ ⁺ und H ⁺ (H ₂ O) ₅	112
6.5	Einstellungsparameter des Wiley-McLaren-TOF-MS	122
6.6	Gemessene und simulierte Flugzeiten verschiedener Phenol(H ₂ O) _n ⁺ -Cluster	124
8.1	Dissoziationsenergiedifferenzen im Phenol(H ₂ O) ₄ ⁺ -System	157
8.2	Protontransfer-Energiedifferenzen beim Phenol(H ₂ O) ₄ ⁺ -Cluster	159
9.1	Schwingungsfrequenzen und Rotationskonstanten des <i>PT</i> -Phenol(H ₂ O) ₄ ⁺ -Clusters	164
9.2	Schwingungsfrequenzen und Rotationskonstanten des <i>non-PT</i> -Phenol (H ₂ O) ₃ ⁺ -Clusters	165
9.3	Korrelation von Edukt- und Produktmoden bei der Dissoziation von Phenol(H ₂ O) ₄ ⁺	167

Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematischer Versuchsaufbau	10
2.2	Molekularstrahlapparatur	12
2.3	Entfaltung des PIE-Spektrums vom 1:1-Phenol-Wasser-Cluster	16
2.4	Ioddampfabsorptionsspektrum	19
2.5	Kreuzkorrelation eines Iodspektrums	21
2.6	Kreuzkorrelation eines Iodspektrums (verschoben und skaliert)	23
2.7	2-Farben-R2PI-Spektren der Phenol-Wasser-Cluster	27
3.1	IR-Spektrum des Lithiumniobat-Kristalls	35
3.2	Kreuzkorrelogramm eines Wasserdampf-IR-Spektrums	37
3.3	IR-Spektrum von Wasserdampf	38
4.1	Anregungsschema bei der IR-Photodissoziation	42
5.1	Strukturen der Phenol-Ethanol-Konformere	49
5.2	R2PI-Spektrum von Phenol-Ethanol	56
5.3	IR-UV-Lochbrennspektrum von Phenol-Ethanol	58
5.4	Breite der phenolischen OH-Streckschwingungsbande bei unterschiedlichen IR-Intensitäten	59
5.5	IR-UV-SHB-Spektren von Phenol und Phenol-Ethanol	61
5.6	DF-Ursprungsspektren von Phenol-Ethanol	63
5.7	UV-IR-SHB-Spektren der beiden Phenol-Ethanol-Isomere	64
5.8	DF-Spektren vibronischer Übergänge von Phenol-Ethanol	66
6.1	Photoionensignals des Phenol-Wasser-Clusters	75
6.2	Feldabhängigkeit des Coulombpotentials	80
6.3	Ionisationsenergie des Phenol-Wasser-Clusters	83
6.4	Ionenanstiegsignal des Phenol-Wasser-Clusters	85
6.5	Ionisationsschwellen des Phenol(H ₂ O) ₁ - und Phenol(H ₂ O) ₄ -Clusters	87

6.6	Ionisationsschwellen der Phenol(H_2O) $_n$ -Cluster von $n = 2-6,12$	88
6.7	Ionisationsschwellen der verschiedenen Isomere der Phenol(H_2O) $_{7,8}$ -Cluster	89
6.8	Fragmentationsschwellen der Phenol(H_2O) $_n^+$ -Cluster für $n = 2-6,12$	90
6.9	Fragmentationsschwellen der verschiedenen Isomere der Phenol(H_2O) $_{7,8}^+$ -Cluster	91
6.10	Bestimmung der Ionisationsenergie des Phenol(H_2O) $_4$ -Clusters durch Trendanalyse	93
6.11	Ionisationsenergien der Phenol-Wasser-Cluster	97
6.12	Differenzenergien der Phenol-Wasser-Cluster	98
6.13	IR-PARI-Spektrum des Phenol(H_2O) $_1^+$ -Clusters	102
6.14	IR-PARI-Spektrum des Phenol(H_2O) $_2^+$ -Clusters	103
6.15	IR-PARI-Spektrum des Phenol(H_2O) $_3^+$ -Clusters	107
6.16	IR-PARI-Spektrum des Phenol(H_2O) $_4^+$ -Clusters	109
6.17	IR-PARI-Spektren der Phenol (H_2O) $_{7,8}^+$ -Cluster	111
6.18	Anregungsschema des Phenol(H_2O) $_4$ -Clusters	115
6.19	Flugzeitsignale des Phenol(H_2O) $_3^+$ -Tochterions	117
6.20	Flugzeitsignale des Phenol(H_2O) $_3^+$ -Tochterions	118
6.21	Flugzeitsignale des Phenol(H_2O) $_4^+$ -Tochterions	120
6.22	Flugzeitsignale des Phenol(H_2O) $_4^+$ -Tochterions	121
6.23	Schnittbild des Wiley-McLaren-Flugzeitmassenspektrometers	123
6.24	Flugzeitmassenspektrum eines Phenol-Wasser-Gemisches . .	125
6.25	Zusammenhang von Bruttoflugzeit und der Fragmentationszeit	126
6.26	Exponentielle Regression für den Zerfall des Phenol(H_2O) $_4^+$ -Clusters	133
6.27	Experimentelle Zerfallskonstanten des Phenol(H_2O) $_3^+$ -Clusters	134
6.28	Experimentelle Zerfallskonstanten des Phenol(H_2O) $_4^+$ -Clusters	135
7.1	Schematisches Energiediagramm eines Übergangszustandes .	146
8.1	Strukturen der zwei stabilsten Phenol(H_2O) $_4^+$ -Cluster	152
8.2	Dissoziationspotential des Phenol(H_2O) $_4^+$ -Clusters	154
8.3	Dissoziationspotential der beiden Phenol(H_2O) $_4^+$ -Cluster . .	156
8.4	Protontransfer-Potentialverlauf des Phenol(H_2O) $_4^+$ -Clusters .	158
8.5	2-D-Schnitt des Phenol(H_2O) $_4^+$ -Potentials	160
9.1	Rotationsbarriere bei einem losen Übergangszustand	162

9.2	Trägheitsachsensystem im PT -Phenol $(\text{H}_2\text{O})_4^+$ -Cluster	166
9.3	Experimentelle und berechnete Zerfallskonstanten von Phenol $(\text{H}_2\text{O})_4^+$	172
9.4	Mechanismus der Photodissoziation des Phenol $(\text{H}_2\text{O})_4^+$ - Clusters	177

Verwendete Symbole und Abkürzungen

ADIR	Autoionization d etected i nfrared
bar	Bar
BSSE	B asis s et s uperposition e rror
C	Coulomb (A s)
c	Lichtgeschwindigkeit [m s^{-1}]
cm^{-1}	Wellenzahlen
D_0	Elektronischer Grundzustand eines Ions, auch: Bindungsdissoziationsenergie
$\delta(x)$	Dirac'sche Deltafunktion bzw. -distribution
DF	D ispersed fluorescence
DFG	D ifference frequency g eneration
D_n	n -ter elektronischer Zustand eines Ions
e	Elektrische Elementarladung [C]
E	Energie, auch Wellenzahlen oder Frequenzen [$\text{J}, \text{m}^{-1}, \text{Hz}$]
E_0	Schwellenenergie [$\text{J}, \text{m}^{-1}, \text{Hz}$]
F	Elektrische Feldstärke [V m^{-1}]
FC	F ranck- C ondon
FE	Fragmentationsenergie [$\text{J}, \text{m}^{-1}, \text{Hz}$]
FFT	F ast F ourier t ransform
FPO	F loating p oint o peration
FWHM	F ull w idth at h alf m aximum
GPIB	G eneral p urpose i nterface b us
h	Planck'sches Wirkungsquantum [J s]

$H(x)$	Heavyside-Sprungfunktion
HF	H artree- F ock
Hz	Hertz (s^{-1})
IE	Ionisationsenergie [J , m^{-1} , Hz]
IR-MPD	I nfrared m ultiple- p hoton d issociation
IR-PD	I nfrared p hotodissociation
IVR	I ntermolecular v ibrational r edistribution (relaxation)
J	Joule ($\text{kg m}^2 \text{s}^{-2}$)
J	Drehimpulsquantenzahl
K	Kelvin
K	Quantenzahl der z-Komponente des Drehimpulses
$k(E)$	Unimolekulare Ratenkonstante, abhängig von der inneren Energie E
$k(E, \varepsilon_t)$	Differentielle Ratenkonstante, abhängig von der inneren Energie E und von der Translationsenergie ε_t des Übergangszustandes
k_B	Boltzmannkonstante [J K^{-1}]
L	Liter (10^{-3} m^3)
LIF	L aser induced fluorescence
m	Meter
m^{-1}	Wellenzahlen
MATI	M ass-analysed t hreshold ionization
MCP	M icro c hannel p late
MPI	M ulti p hoton ionization
Nd:YAG	N eodym Y ttrium A luminium G ranat
$P(x)$	Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion der Zufallsvariablen x
Pa	Pascal
PARI	P hotodissociation a fter r esonant ionization
PEPICO	P hotoelectron-photoion c oincidence
PES	P hotoelectron spectroscopy

PIE	P hoto i onization e fficiency
PIMS	P hotoionization m ass s pectrometry
PIRI	P hoto induced R ydberg ionization
$\rho(E)$	Zustandsdichte bei der Energie E [J^{-1} , m, Hz^{-1}]
R2PI	R esonant 2 photon ionization
REMPI	R esonance e nhanced m ulti p hoton ionization
RHF	R estricted H artree- F ock
RIDIR	R esonance ionization d etected i nfrared s pectroscopy
ROHF	R estricted o pen shell H artree- F ock
RRK	R ice- R amsperger- K assel
RRKM	R ice- R amsperger- K assel- M arcus
s	Sekunde
SCF	S elf-consistent f ield
SE	S uper e xited (state)
SEID	S timulated- e mission ion d ip
SHB	S pectral h ole b urning
S_n	n -ter elektronischer Zustand eines Moleküls
t	Zeit [s]
t	<i>Student's t</i> -Variable [dimensionslos]
t_Σ	Gesamtflugzeit im Flugzeitmassenspektrometer [s, μs]
τ	Fragmentationszeit (auch: Halbwertszeit) [s, μs]
TOF-MS	T ime o f f light m ass s pectrometer
U	Elektrische Spannung [V]
V_n	n -zählige Potentialbarriere [J , m^{-1} , Hz]
VTST	V ariational t ransition s tate t heory
V	Volt ($\text{kg m}^2 \text{A}^{-1} \text{s}^{-3}$)
$W(E)$	Anzahl aller Zustände im Energiebereich 0 bis E
$w(x)$	Faltungskern, Apparatefunktion
ZEKE	Z ero k inetic e nergy

Einleitung

Cluster sind Aggregate aus mehreren miteinander verbundenden atomaren oder molekularen Einheiten, in denen jede einzelne Einheit weitgehend die Struktur bzw. Eigenschaften des jeweils freien Moleküls oder Atoms beibehält. Stark kovalent gebundene Atomeinheiten, wie die aus Kohlenstoffatomen bestehenden Buckminsterfullerene, werden daher eher als Moleküle denn als Cluster im engeren Sinne bezeichnet. Im Gegensatz dazu stehen relativ lose gebundene atomare Cluster, wie z.B. Edelgascluster oder molekulare Cluster, wie z.B. Wassercluster.

Die große Bedeutung von Clustern besteht darin, dass sie eine Brücke zwischen isolierten Molekülen in der Gasphase und der kondensierten Phase ("bulk") darstellen. Damit liefern sie einerseits ein Verständnis für die Ursachen makroskopischer Phänomene wie Lösungsvorgänge, Wärmekapazitäten und Phasenübergänge, da die intermolekularen Kräfte die individuellen Eigenschaften aller Flüssigkeiten hervorrufen. Andererseits können sie aufgrund ihrer starken Prägung durch Quanteneinflüsse zur Entdeckung und Nutzung völlig neuer Materialeigenschaften beitragen.

Von besonderer Wichtigkeit für Physik, Chemie, Biologie und Medizin sind Cluster, deren Einheiten über Wasserstoffbrückenbindungen verknüpft sind. Die Dissoziationsenergien von H-Brückenbindungen liegen üblicherweise zwischen 8 und 40 kJ mol⁻¹ [1], daher zeichnet sich dieser Bindungstyp dadurch aus, dass unter physiologischen Bedingungen die Bildung stabiler Molekülkomplexe möglich ist. Gleichzeitig ist dieser Wert aber auch nicht zu groß, um unter ähnlichen Umständen wieder eine thermische Trennung dieser Bindungen zu verhindern. So ist die Dichteanomalie des Wassers auf den Einfluss von H-Brückenbindungen zurückzuführen, und die meisten Enzym-Substrat-Komplexe werden zumindest teilweise durch diesen Bindungstyp bestimmt. Derartige Komplexe kann man prinzipiell als makromolekulare, wasserstoffbrückengebundene Cluster bezeichnen und es ist bekannt, dass in vielen Fällen nur ein ganz bestimmtes Konformer solcher Komplexe seine biochemische Wirkung entfalten kann.

In praktisch allen physiologischen Medien sind neben polaren oder di-

spersiven Wechselwirkungen auch die von ionischen Komponenten äußerst wichtig. So liegen die funktionellen Gruppen saurer oder basischer Aminosäuren im physiologischen pH-Bereich vollständig oder teilweise in ionisierter Form vor. Zwischen diesen geladenen Gruppen können elektrostatische Kräfte (Bindungsenergie $40\text{--}80\text{ kJ mol}^{-1}$) auftreten, welche die Konformation von Polypeptidketten beeinflussen und stabilisieren [2].

Außer der unmittelbaren biochemischen Bedeutung von ionischen Clustern gilt auch eine geophysikalisch wichtige Rolle als wahrscheinlich, seitdem geladene Spezies wie H_3O^+ und H_5O_2^+ in der D-Schicht der Ionosphäre identifiziert wurden [3]. Vermutlich sind $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ -Ionen ($n \lesssim 20$) die dominanten Ionen in Mesosphäre, Stratosphäre und Troposphäre und man geht davon aus, dass diese Clusterionen eine wichtige Rolle als Kondensationskeime bei der primären Aerosolbildung spielen [4, 5, sowie Zitate].

Neben reinen Struktur- oder Energiefragen sind aber ebenso die kinetische Untersuchung von Clusterreaktionen von besonderem Interesse, vor allem wenn derartige Untersuchungen auf einem mikroskopischen bzw. molekularen Niveau möglich sind. Gerade bei H-brückengebundenen Clustern, deren Monomere durch starke intramolekulare und diese Monomere untereinander durch relativ schwache intermolekulare Wechselwirkungen zusammengehalten werden, hat man ideale Kandidaten zur Prüfung von Theorien über die intramolekulare Schwingungsenergieumverteilung und damit zur Prüfung von Theorien über den Ablauf unimolekularer Dissoziationen. Die Unterschiede in den wirkenden Kräften führen zu solchen in den entsprechenden Schwingungsfrequenzen, so dass die im Gesamtmolekül vorhandene Energie nicht immer frei zwischen den einzelnen Monomereinheiten des Clusters ausgetauscht werden kann.

Die Komplexe eines aromatischen Chromophors wie Phenol bieten die besondere Möglichkeit von größen- und isomerspezifischen Untersuchungen mit Hilfe der Laser-Doppelresonanzspektroskopie durch Anwendung von Ionisationstechniken, da die gebildeten ionischen Cluster eine leichte Massenseparation und Detektion ermöglichen. Die elektronischen Spektren dieser Spezies weisen Bandenverschiebungen auf, die abhängig sind von der Protondonor- oder der Protonakzeptorwechselwirkung der phenolischen OH-Gruppe mit den gebundenen Lösemittelmolekülen (*molekularer Solvatochromismus*). Weitere strukturelle Informationen über das wasserstoffbrückengebundene Netzwerk erhält man aus den Infrarotspektren der Cluster im Molekularstrahl, da diese im Gegensatz zu den Flüssig- und Festkörperphasenspektren wesentlich mehr spektrale Details aufweisen.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Untersuchung derartiger Phenol-Solvens-Cluster und ihren Ionen. Im Falle des binären Phenol-Ethanol-Clusters tritt das besonders interessante Problem auf, wie man auf spektroskopischem Wege mögliche Konformere des Ethanols unterscheiden kann. Somit handelt es sich um ein Modellsystem zur Untersuchung sehr geringfügiger energetischer Unterschiede, die aber in der Biochemie und im "Moleküldesign" von großer Wichtigkeit sind.

Das zweite untersuchte System sind die kationischen Cluster $\text{Phenol}[(\text{H}_2\text{O})_{1-8}]^+$. Zum einen werden energetische Größen wie die Schwellenenergien für die Ionisation der Neutralcluster und die Fragmentation der jeweiligen Ionen studiert, andererseits werden spektroskopische Methoden verwendet, um die Struktur dieser Ionen aufzuklären und sie mit denen der entsprechenden neutralen Cluster zu vergleichen. Durch die Kenntnis der Eigenschaften zunehmend größerer Cluster kann man eine Annäherung an die Eigenschaften der entsprechenden reinen ionischen Wassercluster $[\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ erwarten. Dies beruht auf der Beobachtung, dass bei den $[\text{Phenol}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ -Clustern im Bereich von $n = 3,4$ ein Strukturwandel von Nicht-Protontransfer-Strukturen vom Typ $[\text{Phenol}]^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ zu Protontransfer-Strukturen des Phenoxy- $[\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ -Typs eintritt, in denen das Phenoxyradikal die Rolle einer Wassereinheit übernimmt. Die Kinetik derartiger Umlagerungsreaktionen spielt eine wichtige Rolle bei der Energieumverteilung in Molekülen. Werden mit Hilfe von Lasern die Clusterionen auf definierte Energien oberhalb ihrer jeweiligen Fragmentationsenergie angeregt, so kann man einen unimolekularen Zerfall beobachten, der im Falle der $[\text{Phenol}(\text{H}_2\text{O})_{3,4}]^+$ -Cluster experimentell und beim $[\text{Phenol}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ -Cluster zusätzlich theoretisch untersucht werden konnte.

I EXPERIMENTELLER AUFBAU

Laserionisationsspektroskopie

2.1 Die Molekularstrahlapparatur

Die Verwendung von Molekularstrahltechniken zur Erzeugung und (spektroskopischen) Untersuchung von ultrakalten Clustern ist einigen ausgezeichneten Monographien beschrieben, [6–8] in der Habilitation von Michael Schmitt ist diesem Thema ein ausführliches Kapitel gewidmet [9]. Bei Raumtemperatur bewegen sich die Moleküle eines Hochdruckreservoirs von typischerweise 0.5–10 bar entlang aller drei Raumrichtungen mit einer *Maxwell-Boltzmann*-Geschwindigkeitsverteilung. Hat dieses Reservoir eine sehr kleine Öffnung zum Vakuum hin, führt das Druckgefälle dazu, dass sich die Moleküle in einem kollektiven Gasstrom durch die Düsenöffnung bewegen. Bei genügend hohem Druck (d.h. einer kleinen Weglänge gegenüber dem Düsendurchmesser) vor der Expansion ins Vakuum führen die große Anzahl der Teilchenstöße dazu, dass die innere Energie der Moleküle in kinetische Energie in Bewegungsrichtung umgewandelt wird. Es bildet sich eine enge Geschwindigkeitsverteilung aus und mit zunehmender Entfernung von der Düse sinkt die Translationstemperatur, die man der Breite der Geschwindigkeitsverteilung zuordnen kann, weiter ab. Die Abkühlungsrate hängt von der Wärmekapazität des Gases ab, daher verwendet man in der Regel Edelgase wie Helium oder Argon als Trärgas. In unseren Experimenten wird He verwendet, das zwar aufgrund seiner geringen Masse nicht so effektiv wie Argon abkühlt, doch aufgrund seiner geringen Polarisierbarkeit deutlich weniger zur Clusterbildung neigt. Mit sinkender Temperatur werden die Stöße senkrecht zur Bewegungsrichtung schwächer, so dass jetzt auch Rotations- und Schwingungsenergie in Translationsenergie umgewandelt wird und zu einer, wenn auch weniger effektiven, Abkühlung dieser Freiheitsgrade führt. Der eigentliche Molekularstrahl wird erhalten, wenn mit einem *Skimmer* (Abschäler) nur ein Teilbereich des Strahls selektiert wird, der dadurch eine sehr geringe Geschwindigkeitskomponente senkrecht zur Strahlrichtung aufweist (*geometrische Abkühlung*). Entlang dieser Strahlnormalen findet die experimentelle Untersuchung statt. Typische Translation-

stemperaturen senkrecht zur Strahlrichtung liegen unterhalb 0.1 K, Rotationen werden auf 1–5 K abgekühlt, während die Schwingungstemperatur etwa 50–100 K betragen. In unseren Experimenten wird ein gepulster Molekularstrahl zusammen mit PulsLasern verwendet, was den Vorteil bietet, dass man für einen kurzen Zeitraum hohe Teilchendichten im Wechselwirkungsbereich der Laser erzeugen kann, ohne das zur Aufrechterhaltung des Vakuums benötigte Pumpensystem zu überlasten. Zudem wird durch die Verwendung gepulster Laser mit ihren hohen Energiedichten innerhalb weniger 5–10 ns die Möglichkeit von Multiphotonenexperimenten geschaffen. Das Prinzip dieser Art von Spektroskopie ist im Abschnitt 2.4 beschrieben.

Das Kernstück des experimentellen Aufbaus ist eine Hochvakuum-Molekularstrahlapparatur, die sich in drei Teilbereiche gliedert: In einer Vorkammer wird mit einer Pulsdüse ein Molekularstrahl erzeugt, der nach seiner Einengung durch einen Skimmer (*Beam Dynamics*, 1 mm $\varnothing$) in die Hauptkammer gelangt. Dort kreuzen je nach Experiment ein bis drei Laserstrahlen in zueinander kollinear Anordnung den Teilchenstrahl im rechten Winkel. Die im Überlappungsbereich von Molekularstrahl und Lasern gebildeten Ionen werden durch ein elektrisches Feld in 90°-Anordnung zur Molekular- und Laserstrahlachse in ein Flugzeitmassenspektrometer beschleunigt und dort detektiert (siehe Abschnitt 2.2.1). Zur Erzeugung des Molekularstrahls wird eine Mischung der zu untersuchenden Substanz und des verwendeten Trägergases Helium mit einem Stagnationsdruck von 1–2 bar durch die Pulsdüse in die Vorkammer expandiert. Die verwendete Pulsdüse (*General Valve*) mit einem Düsendurchmesser von 500 μm wird bei einer Öffnungszeit von etwa 300 μs betrieben. Mit einer Öldiffusionspumpe von *Alcatel* (1000 L s⁻¹), die an die Hauptkammer angeschlossen ist, wird in der Vorkammer bei geschlossener Pulsdüse ein Druck von etwa 10⁻⁵ mbar, unter Gasballast ein Druck von ca. 5 $\times$ 10⁻⁴ mbar erreicht. An Hauptkammer und Flugstrecke ist zusätzlich je eine Turbomolekularpumpe (*Leybold*, 150 L s⁻¹) angeschlossen, so dass auch unter Gasballastbedingungen ein Druck von 10⁻⁶ mbar bzw. unter 10⁻⁷ mbar aufrechterhalten wird.

Die bei den spektroskopischen Untersuchungen benötigten Laseranordnungen werden in den Abschnitten beschrieben, in denen die jeweiligen Techniken erläutert sind. Dies sind die REMPI-Spektroskopie (2.4), die IR-UV- sowie UV-IR-Lochbrennspektroskopie (3), die IR-Photodissoziationsspektroskopie (4), die REMPI-PIE-Spektroskopie (6.1.1) und die Messung unimolekularer Zerfälle im Massenspektrometer (6.3). Grundsätzlich handelt es sich bei allen verwendeten Lasersystemen um Excimer- oder

Nd:YAG-gepumpte Farbstofflaser. Je nach benötigtem Frequenzbereich werden entweder direkt die Laserfundamentalfrequenz oder optisch frequenzverdoppeltes bzw. -gemischtes Licht verwendet (siehe Abschnitt 3.2). In Abbildung 2.1 ist eine typische 2-Laseranordnung zusammen mit der Molekularstrahlapparatur und der Datenaufnahme abgebildet.

Das primäre Messergebnis aller hier durchgeführten Experimente ist letztendlich die von den Photoionen am Detektor des Flugzeitmassenspektrometers (siehe folgenden Abschnitt) erzeugte Spannung in Abhängigkeit von ihrer Flugzeit. Dieses Spannungssignal wird über einen 250 MHz-Verstärker auf etwa das Zehnfache verstärkt und auf ein mit $50\ \Omega$ abgeschlossenen Digitaloszilloskop (Tektronix, TDS 520A) gegeben. Der Nullzeitpunkt wird entweder durch ein Photodiodensignal oder ein externes Laserspannungssignal vorgegeben, auf welches das Oszilloskop getriggert wird. Das Oszilloskop stellt die von unterschiedlichen Ionenmassen erzeugten Spannungssignale in Abhängigkeit von ihrer Flugzeit dar und ist über eine schnelle GPIB-Schnittstelle (488.2) mit einem Personalcomputer verbunden. Während der Messung läuft auf dem Computer ein Programm, welches von früheren Mitarbeitern in der graphischen Programmiersprache LabVIEW (National Instruments) geschrieben wurde. In der Doktorarbeit von Christoph Jacoby ist das verwendete Programm *Almess* im Einzelnen beschrieben [10] (in dieser Arbeit wurden die Versionen 3 und 4 verwendet). Mit den Vertikal cursoren des Oszilloskopes werden vor dem Beginn der Messung die Integrationsstore der interessierenden Massensignale festgelegt (die Anzahl an gleichzeitig gemessenen Signalbereichen ist frei wählbar), danach beginnt das Programm, die Frequenz des anzusteuernenden Farbstofflasers jeweils um ein festgelegtes Inkrement zu verstellen und die zur Datenmitteilung benötigte Zeit abzuwarten. Dabei wird die interne Mittelung des Oszilloskopes genutzt. Diese Mittelungsmethode arbeitet in dem von uns verwendeten Oszilloskop asymmetrisch, was bei bestimmten Experimenten von besonderem Nachteil ist, und durch einen technischen Trick umgangen werden konnte (siehe Abschnitt 2.2.2). Nach dem jeweiligen Mittelungszeitraum wird das vollständige Flugzeitsignal vom Computer abgerufen und die Integration der einzelnen Massentore programmintern durchgeführt. Dieser Integralwert wird für jedes der Massenfenster als Messpunkt in Abhängigkeit von der spektralen Laserposition dargestellt. Ein weiteres Datenfenster kann zur simultanen Messung eines Photodiodensignals verwendet werden. Am Ende der Messung werden die so gesammelten Daten auf dem PC gespeichert.

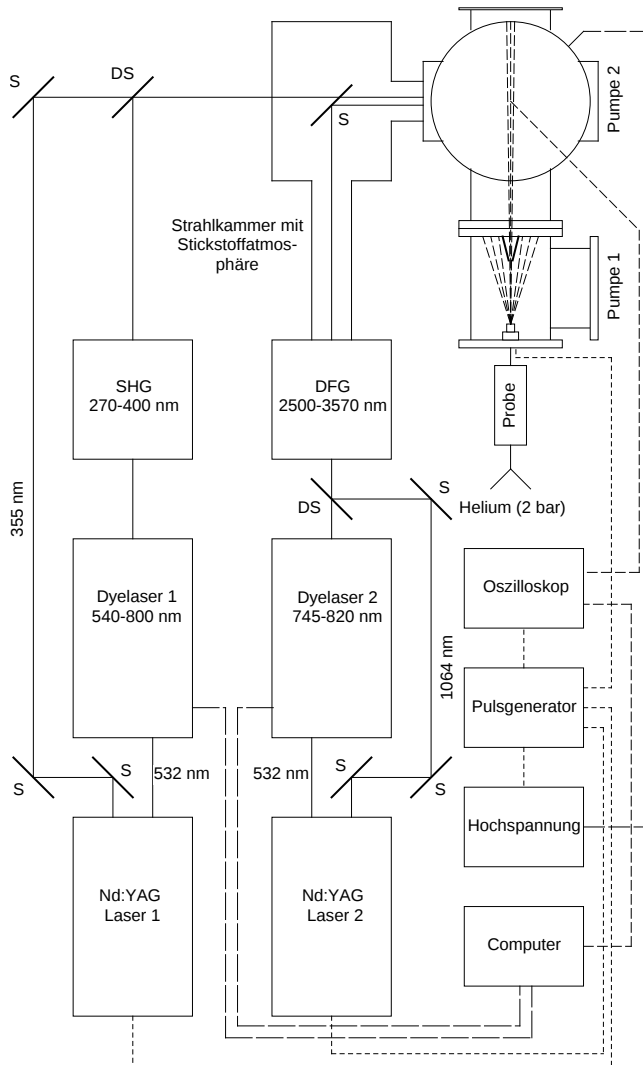


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus für die laser-spektroskopischen Experimente (S: Spiegel, DS: Dichroitischer Spiegel, SHG: Second harmonic generator, DFG: Difference frequency generator).

Die gerade beschriebene Computeransteuerung ist bei dem Farbstofflaser EMG 102 der Firma *Lambda Physik* nicht möglich, dieser Laser wird durch ein BASIC-Programm eines *Olivetti*-Rechners angesteuert, der selbst keine Messdaten registrieren kann. Bei einigen Schwellenenergiemessungen (siehe Abschnitt 6.1.1) war es dennoch erforderlich, dass dieser Laser unter synchroner Datenaufnahme durchgestimmt wurde. In diesem Fall wurde das Messprogramm *ADCP*, das ebenfalls von Christoph Jacoby entwickelt wurde, benutzt. Dieses Programm liest ohne zusätzliche Rechner-Laser-Kopplung zu festgelegten Zeitpunkten das Oszilloskop in oben beschriebener Weise aus, so dass das Programm und der Laser unabhängig voneinander ("frei") laufen können.

2.2 Das Flugzeit-Massenspektrometer

2.2.1 ALLGEMEINER AUFBAU

Die Detektionseinheit des verwendeten experimentellen Aufbaus ist ein modifiziertes Wiley-McLaren-Flugzeitmassenspektrometer (TOF-MS, Time Of Flight Mass Spectrometer) von der Firma *Bergmann Messgeräte* [11]. Das Grundprinzip eines Wiley-McLaren-TOF-MS [12] besteht darin, dass die zu einem eng begrenzten Zeitpunkt und Ort gebildeten Ionen aus einem primären Potentialgefälle (erste Beschleunigungsstrecke) heraus in eine zweite Zone mit einem sekundären elektrischen Feld (zweite Beschleunigungsstrecke) beschleunigt werden, woran sich dann eine feldfreie Driftphase bis zum eigentlichen Detektor anschließt.

Das zweite elektrische Feld (bei uns 384 V cm^{-1}) ist dabei um einen bestimmten Faktor, der durch das Streckenverhältnis der beiden Beschleunigungszone festgelegt ist, größer als das erste Feld (bei uns etwa 83 V cm^{-1}). Dadurch wird erreicht, dass die Flugzeitverbreiterung eines gegebenen Ions weniger empfindlich von der Ausdehnung des Ionisationsortes abhängt als bei einer 1-Feld-Anordnung. In unserem Experiment wird der Ionisationsort durch das Überlappungsvolumen beschrieben, das durch den Kreuzungspunkt von Laser(-n) und Molekularstrahl festgelegt wird, während der Ionisationszeitpunkt über ein Uhrensystem aus einem intern getriggerten Puls-generator und einem extern getriggerten Puls-generator (*Stanford Research*, DG 535) definiert wird, die wiederum die Pulsdüse, die Blitzlampen und Q-Switches der Laser und die weiter unten beschriebene Spannungsrampe

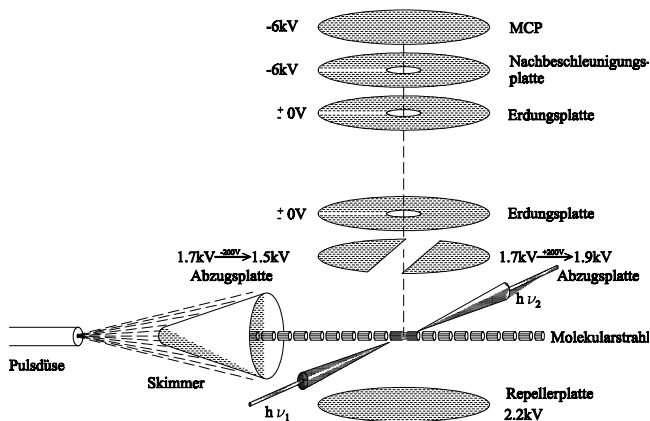


Abbildung 2.2: Schematischer Aufbau der Molekularstrahlapparatur

ansteuern. Eine ausführliche Beschreibung der zeitlichen Steuerung des Experimentes ist in der Doktorarbeit von Christoph Jacoby zu finden [10].

In Abb. 2.2 ist der schematische Aufbau des Massenspektrometers gemeinsam mit den Ionisationslasern und dem Molekularstrahl zu sehen. Da es im Verlaufe der vorliegenden Arbeit nötig war, die detaillierte Dynamik der Ionen zu simulieren, sind im Abschnitt 6.3.2 die wichtigsten Dimensionen und elektrischen Spannungen tabelliert (Tabelle 6.5), während Abb. 6.23 ein Schnittbild entlang der MS-Achse zeigt. Die Eintrittsplatte der Driftstrecke liegt auf Erde und die positive Repellerplatte weist ihr gegenüber eine statische Potentialdifferenz von etwa 2.2 kV auf. Zu den Besonderheiten der hier verwendeten Apparatur gehört eine Spannungsrampe, die innerhalb der zweiten Beschleunigungsstrecke senkrecht zur Flugrichtung der im TOF nach oben beschleunigten Ionen angelegt werden kann. Um das zu erreichen, besteht die zylinderförmige Abzugsplatte (zwischen Repellerplatte und dem Eintritt in die Driftkammer) mit einem statischem Potential von 1.7 kV aus zwei Halbstücken, deren eine Hälfte auf der Quellseite und die andere auf der Senkenseite des Molekularstrahls liegt. Der konstanten Beschleunigungsspannung wird nun zusätzlich eine lineare Spannungsrampe $U(t)$ zwischen den beiden Halbstücken überlagert ($0\text{ V} \rightarrow -200\text{ V}$ bzw. $0\text{ V} \rightarrow +200\text{ V}$), deren Anfangszeitpunkt relativ zum Laserpuls sowie deren Zeitkonstante frei wählbar sind. Dadurch kann erreicht werden, dass Ionen, die

sich mit der Geschwindigkeit und Richtung des Molekularstrahls bewegen, auf eine Blende in die Driftzone fokussiert werden, während Hintergrundionen, deren Geschwindigkeitsvektoren statistisch verteilt sind, mit schlechterer Effizienz zum Detektor gelangen. Außerdem bewirkt die Steilheit $\frac{dU(t)}{dt}$ der Spannungsrampe, dass Cluster in bestimmten Massenbereichen selektiv auf den Detektor gelenkt werden, was den Effekt eines groben Massenvorfilters hat.

Die transmittierten Ionen werden an zwei *micro channel plates* (MCP) detektiert, die in *Chevron*-Anordnung betrieben werden. Um die Nachweiseffizienz insbesondere für schwere Ionen weiter zu erhöhen, werden die Ionen vor dem Detektor in einer 60 mm langen Beschleunigungsstrecke mit einer Spannung von 6 kV nachbeschleunigt, was die kinetische Energie beim Auftreffen auf den Detektor erhöht.

2.2.2 EINFLUSS DER MITTELUNG IM OSZILLOSKOP AUF DIE DATEN

Es ist für jede Messmethode von äußerster Wichtigkeit, den Einfluss des Messgerätes auf die Messung zu kennen, um vertrauenswürdige Aussagen über den Gegenstand der Messung machen zu können. Diese scheinbar banale Tatsache spiegelt sich üblicherweise in der Betrachtung einer sogenannten "Apparatefunktion" (oder Kern) $w(x)$ wieder, die auf ein hypothetisch perfektes Messsignal $f(x)$ einwirkt, dass im primitivsten Falle durch einen unendlich scharfen Puls, mathematisch die *Dirac'sche Delta-Funktion* $\delta(x)$, beschrieben wird [13, 14]. Die Variable x kann eine beliebige physikalische Größe sein. Für viele praktischen Fälle kann man annehmen, dass der Kern w einen *linearen* Einfluss in Form einer sog. *Faltung* (auch: Konvolution) $h(x)$ auf das Signal f ausübt, also gilt die analytische Beziehung

$$h(x) = f * w = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x - u)w(u)du \quad (2-1)$$

(Vergleiche auch mit Abschnitt 2.3; über die mathematische Behandlung nichtlinearer Kerne siehe z.B. [15, 16, und dortige Zitate]). Da man üblicherweise mit diskreten Datenpunkten arbeitet, gilt hier bei *äquidistanten* Daten

die entsprechende Summenform¹

$$h_i = f * w = \sum_{k=-L}^U f_{i-k} w_k \quad (2-2)$$

wobei L und die U die untere bzw. obere Grenze der Apparatfunktion w sind.

Eine besonders angenehme Eigenschaft der Faltung ist, dass sie sowohl *assoziativ* wie *kommutativ* wirkt (was aus der Linearitätseigenschaft folgt), so dass man eine Folge von Faltungen sukzessive behandeln kann [15]. Üblicherweise betrachtet man Faltungskerne wie die Rechtecks-, Dreiecks-, Lorentz-, $\sin(x)/x$ - oder Gaußfunktion. Die letztere Funktion trifft man besonders häufig an, da entsprechend dem sog. *Zentralen Grenzwert-Satz* (*central-limit theorem*) die Faltung einer großen Zahl beliebiger Verteilungsfunktionen eine effektive Gaußverteilung ergibt [14]². Der Einfluss dieser *symmetrischen* Apparatfunktionen ist ein gleichmässiges "Verschmieren" des Signals, so dass das beobachtete Signal nicht grundlegend "verfälscht" wird. Diese Eigenschaft wird aber nicht durch jede physikalische Faltungsfunktion erfüllt. Am Beispiel der *Mittelung* eines TDS 520A-Digitaloszilloskopes (*Tektronix*), das bei der Datenaufnahme unserer Messungen eine zentrale Rolle spielt (siehe Abschnitt 2.1), soll dies dargelegt werden. Zu der Funktionsweise der Oszilloskopmittelung muss man wissen, dass es intern *einen* Speicherbereich besitzt, in den während einer Messung die Daten mit einer entsprechenden Wichtung abgelegt werden. Wie im Anhang A gezeigt wird, ist das oben beschriebene Verhalten darauf zurückzuführen, dass das Oszilloskop *nicht* arithmetisch sondern *exponentiell* glättet. Die diskrete Faltungsfunktion lautet

$$w(v_i) = H(v_i) \frac{1}{\Delta v} e^{-v_i/\Delta v}. \quad (2-3)$$

Hier bedeutet $H(v_i)$ die *Heaviside-Funktion* ($H(x) = 0$ für $x < 0$ und $H(x) = 1$ für $x \geq 0$), Δv ist das spektrale Messintervall und v_i der i -te spektrale Messpunkt. Es sind nun zwei Probleme zu lösen:

¹Das konstante Abszisseninkrement aus der integralen Formulierung 2-1 wurde in den Kern w hineinmultipliziert.

²Dieses Theorem gilt allerdings nicht für alle Funktionen, zwei bekannte Ausnahmen sind die *Lorentz-* und die *Landau-Funktion* [17].

- Die exponentielle Faltung der Daten muss durch einen gleichmässigen, arithmetischen Mittelwert ersetzt werden.
- Es muss eine mathematische Methode ausgearbeitet werden, mit der historische Daten, die unter dem Einfluss obiger exponentieller Glättung gemessen wurden, von diesem Einfluss befreit, d.h. rekonstruiert werden können.

Die Lösung des ersten Problems ist vergleichsweise einfach. Da, wie im Anhang A dargelegt wurde, der Effekt der exponentiellen Glättung dadurch entsteht, dass ab der zweiten Mittelwertbildung über je N Punkte die vorherigen Mittelwerte mit in die neue Mittelung einfließen, muss lediglich das Oszilloskop dazu gebracht werden, vor Beginn jedes neuen Mittelwertes seinen internen Speicher mit Nullen zu füllen. Dies kann direkt mittels eines GPIB-Befehls erfolgen und wurde von Christoph Jacoby als eine weitere Option in sein allgemeines Messprogramm *Almess* [10] integriert (Version 4). Es ist dadurch vor der Messung möglich, die Art der Glättung auszuwählen, das Programm kümmert sich selbstständig um alle nötigen Initialisierungen und die Dokumentation.

Das zweite Problem ist zwar theoretisch einfach, in der praktischen Durchführung jedoch nicht. Gesucht wird die Umkehrfunktion der Faltung, was bei einer Betrachtung des Integrals 2-1 nicht trivial erscheint. Einen direkten Ansatz bietet das sogenannte *Faltungstheorem* der *Fouriertransformation* (In Abschnitt 2.3 wird die Fouriertransformation behandelt). Sind $\mathfrak{F}\{f\}$ und $\mathfrak{F}\{w\}$ die Fouriertransformierten der Funktionen f und w entsprechend Gleichung 2-8, so gilt

$$\mathfrak{F}\{f * w\} = \mathfrak{F}\{f\}\mathfrak{F}\{w\} \quad (2-4)$$

(man vergleiche diese Gleichung mit dem *Korrelationstheorem* 2-9). Daraus folgt, dass man durch eine *Division* von $\mathfrak{F}\{f * w\}$ durch die Transformierte der Faltungsfunktion $\mathfrak{F}\{w\}$ und Anwendung der Rücktransformation das Problem gelöst hätte. Leider ist dieser Weg in der eben beschriebenen Form selten möglich, weil reale Daten immer *verrauscht* sind. Dies führt zu numerischen Problemen, da im Frequenzraum das Rauschen im hohen Frequenzbereich liegt und dort durch die nach null auslaufenden Flügel der Faltungsfunktion geteilt werden muss. Daher ist die numerische *Entfaltung* (*Dekonvolution*) ein mathematisch instabiles Problem, denn ähnlich wie das numerische *Differenzieren* hat es die Wirkung eines *Hochpasses*. Es gibt verschiedene Ansätze, um diese notorische Instabilität zu mildern und zwar sowohl bei

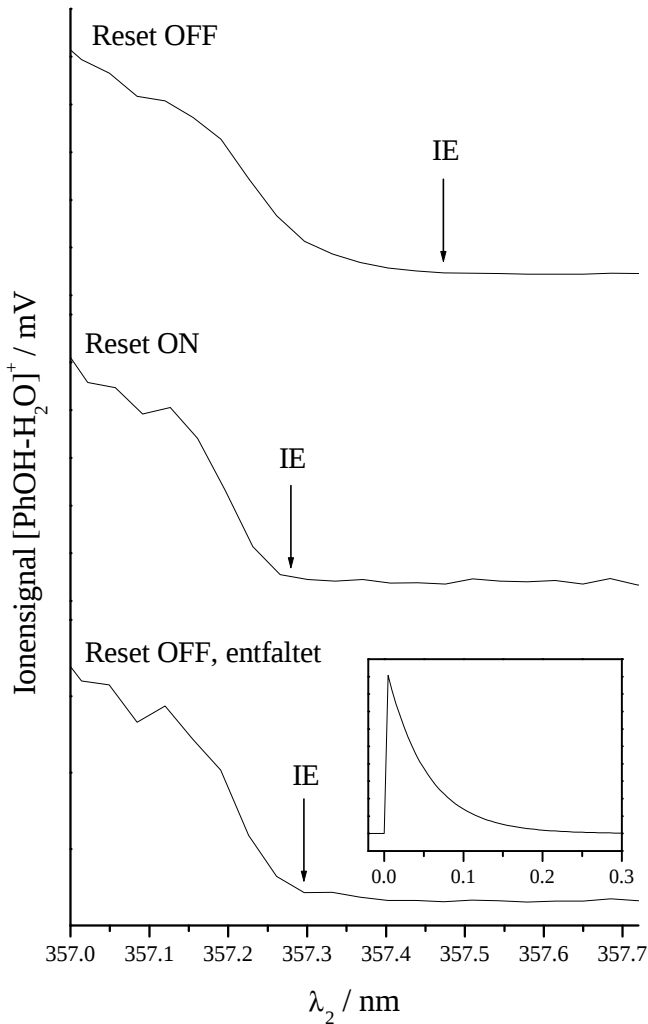


Abbildung 2.3: Beispiel für die *Entfaltung* einer PIE-Kurve von $\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_1$. Die oberste Graphik zeigt das *exponentiell* geglättete Signal, die mittlere Messung wurde unter identischen Bedingungen aber mit *arithmetischem* Mittelwert durchgeführt. Das untere Spektrum wurde durch eine Entfaltung der ganz oben abgebildeten Daten mit einem exponentiellem Faltungskern (Nebenbild, $\Delta\lambda = 0.036 \text{ nm}$) erhalten.

der Entfaltung im Frequenzraum (also mit den Fouriertransformierten) als auch im Zeitraum (mit den nicht transformierten Daten). Ein ausgezeichnetes Buch zu dieser Problematik wurde von Peter Jansson geschrieben [18], es beleuchtet eine ganze Reihe von Algorithmen und zeigt beeindruckende Beispiele dieser Techniken. Ein relativ einfaches und dennoch robustes Verfahren ist die *punktsimultane Überrelaxation*; das Verfahren wird kurz im Anhang B beschrieben und wurde neben einer Reihe weiterer Algorithmen, deren Besprechung hier zu weit führen würde, im Programm *Answer 42* implementiert.

Abbildung 2.3 zeigt eine Anwendung dieses Entfaltungsverfahrens bei der PIE-Messung des binären Phenol-Wasser-Clusters (Abschnitt 6.1.2). Das obere Spektrum entstand durch die ursprüngliche Form der exponentiellen Glättung (RESET OFF) mit $N = 30$ Punkten und einem Datenpunktabstand von 0.036 nm (2.8 cm^{-1}), zum Vergleich ist im mittleren Bild eine gleichartige Messung mit aktivem Oszilloskop-Reset (RESET ON) dargestellt. Hier ist die beobachtete Stufe deutlich schärfer, obwohl die Messung unmittelbar hintereinander mit ansonsten gleichen Einstellungen durchgeführt wurden. Die nach den Abschnitten 6.1.2 und 6.1.3 berechneten Schwellenenergien unterscheiden sich um mehr als 15 cm^{-1} , das ist etwa das 8-fache des Messfehlers. Wird die erste Messung nachträglich, wie oben beschrieben, *entfaltet*, so stellt man eine deutlich kontrastreichere Kontur des Schwellenbereiches fest (unterstes Bild). Als Messintervall für den Faltungskern in Gl. 2-3 wurde das spektrale Messintervall $\Delta\lambda = 0.036 \text{ nm}$ verwendet. Die neu bestimmte Ionisationsenergie hat lediglich eine Differenz von 1.3 cm^{-1} gegenüber dem symmetrisch gemittelten Datensatz, und kann als ausgezeichnetes Ergebnis bezeichnet werden.

2.3 UV-VIS-Laser-Kalibration

Die Wellenlängen-Kalibration aller in dieser Arbeit verwendeten Laser, die im sichtbaren oder via Frequenzverdopplung im UV-Bereich emittieren, wurde anhand des molekularen Ioddampfspektrums durchgeführt. Iod ist ein idealer sekundärer Standard für die meisten Farbstofflaser, die eine typische spektrale Bandbreite von 0.2 cm^{-1} aufweisen, da das Iodspektrum über den sehr breiten Bereich von $14800\text{--}20000 \text{ cm}^{-1}$ von Luc und Gerstenkorn sehr präzise vermessen wurde [19]. Die absolute Messunsicherheit der einzelnen Bandenpositionen im Iodspektrum ist kleiner als 0.002 cm^{-1} und damit für die hier verlangten Anforderungen völlig ausreichend.

Zur Messung des Iodspektrums wird die Fundamentale des jeweiligen Farbstofflasers mit einer Quarzplatte ausgekoppelt und mit Graufiltern abgeschwächt. Dieser Strahl wird mit einem Strahlteiler aufgeteilt: Der eine Strahl (Messsignal) führt durch eine Glaszelle mit Iodgas im Gleichgewicht mit festem Iod, deren Eintritts- und Austrittsfenster im Brewsterwinkel zur Strahlrichtung angeordnet sind, auf eine Photodiode, deren Spannungssignal mit einem Oszilloskop gemessen wird. Die zweite Strahlhälfte führt direkt auf eine zweite Diode und dieses Referenzsignal wird ebenfalls registriert, während der Wellenlängenvorschub des Lasers über einen Bereich von typischerweise $50\text{--}100\text{ cm}^{-1}$ gefahren wird. Die im Computer abgelegten Daten werden weiter aufbereitet, indem das jeweilige Nullsignal abgezogen und das Messsignal durch das Referenzsignal dividiert wird.

Abbildung 2.4 zeigt ein gemessenes und ein simuliertes Iodspektrum im Bereich von $17500\text{--}17570\text{ cm}^{-1}$. Das simulierte Spektrum wurde durch eine Faltung der Linienpositionen aus dem Iodatlas mit einer Gaußbreite von 0.25 cm^{-1} mit Hilfe des Programms *Answer 42* [20] erhalten. In diesem Bereich beträgt die typische Dichte sichtbarer Zustände etwa 8.7 pro cm^{-1} (das entspricht einem mittleren Linienabstand von 0.11 cm^{-1}), dies hat zur Folge, dass die vibronischen Übergänge mit dieser Anregungsquelle nicht mehr vollständig aufgelöst werden können und die Basislinie praktisch nicht mehr erreicht wird. Auf den ersten Blick scheint es völlig unmöglich, visuell eine systematische Zuordnung zu treffen, da der Intensitätsverlauf der umhüllenden Bandenkontur insgesamt relativ periodisch mit unregelmäßigen Störungen erscheint.

Geht man in erster Näherung davon aus, dass der Laser über den gesamten interessierenden Spektralbereich den gleichen Versatz relativ zum Bezugsspektrum hat, so kann dieser Versatz bestimmt werden, indem man systematisch das komplette Mess- am Simulationssignal "vorbeischiebt" und dabei auf Deckungsgleichheit prüft. Ein Verfahren, dass auf diese Weise die Ähnlichkeit zweier Signale oder zweier Funktionen angibt, ist die *Korrelationsfunktion*. Mathematisch ist die Korrelation $h = f \star g$ einer Funktion f bezüglich einer zweiten Funktion g definiert durch das Produktintegral [14]

$$h(x) = \text{Corr}(f, g)[x] = (f \star g)[x] = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x+u)g(u)du \quad (2-5)$$

(im Falle von komplexen Funktionen ist innerhalb des Integrals die komplex-konjugierte von f zu verwenden). Wenn die beiden Funktionen f und g

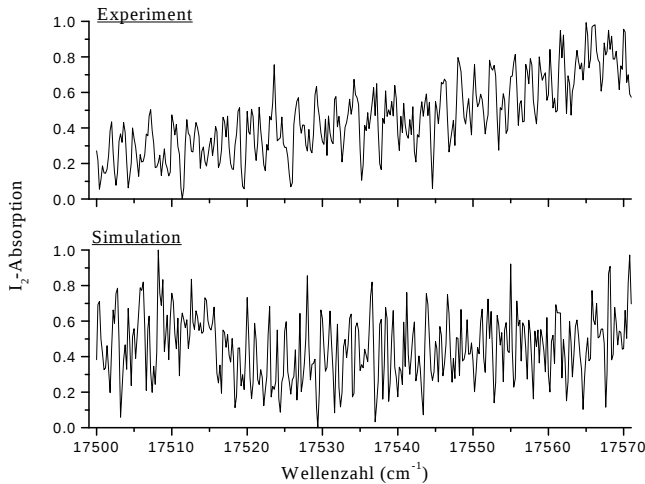


Abbildung 2.4: Ioddampfabsorptionsspektrum gemessen (oben) und Linienpositionen aus dem Iodatlas [19] gefaltet (unten).

gleich sind, spricht man von einer *Autokorrelation*, ansonsten von einer *Kreuzkorrelation*. Die Verschiebungsvariable x wird häufig auch als *Lag* bezeichnet. Nahe verwandt mit der Korrelation ist die *Faltung* $f * g$ der beiden Funktionen f und g :

$$(f * g)[x] = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x - u)g(u)du. \quad (2-6)$$

Wie man anhand von Gl. 2-5 leicht einsieht, ist das globale Maximum einer Autokorrelation einer nichtperiodischen Funktion immer bei $x = 0$. Sind also zwei Funktionen bis auf ihren Ursprung $x_{0,f}$ und $x_{0,g}$ identisch, so hat ihre Kreuzkorrelation ein Maximum beim Lag-Wert $x = x_{0,f} - x_{0,g}$. Damit ist der Ansatzpunkt, um den linearen Shift des Laservorschubs zu bestimmen, die Maximumsuche der Kreuzkorrelation von Messsignal und Bezugssignal. Für zwei diskrete, *äquidistante* Datensätze der Länge N ist die Korrelation durch die entsprechende Produktsumme gegeben (Indexbeginn

der Datenvektoren f und g bei 1):

$$(f \star g)_i = \begin{cases} \sum_{k=1}^{N-i} f_{k+i} g_k & i = 0, \dots, N-1 \\ \sum_{k=1-i}^N f_{k+i} g_k & i = -1, \dots, -N+1. \end{cases} \quad (2-7)$$

D.h. um die vollständige Korrelation von $2N - 1$ Punkten zu berechnen, muss man $O(N^2)$ Fließkommaoperationen (Floating Point Operation, FPO) ausführen. Diesen erheblichen Rechenaufwand kann man durch Anwendung der Fouriertransformation stark reduzieren. Die *Fouriertransformation* der Funktion $f(x)$ ist gegeben durch das Integral [13, 14]

$$\mathfrak{F}\{f\}(s) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) e^{-2\pi i s x} dx. \quad (2-8)$$

Im Fourierraum der beiden Funktionen f und g ist die Fouriertransformierte der Korrelation $\mathfrak{F}\{f \star g\}$ gegeben durch das Produkt

$$\mathfrak{F}\{f \star g\} = \mathfrak{F}\{f\} [\mathfrak{F}\{g\}]^* \quad (2-9)$$

(*Korrelationstheorem*). Der Stern $*$ bezeichnet die komplexe Konjugation. Beim diskreten Äquivalent dieser Beziehung lässt sich der Algorithmus der *Schnellen Fouriertransformation* (Fast Fourier Transform, FFT) anwenden, so dass man anstelle von $O(N^2)$ nur noch $O(N \log(N))$ FPO benötigt [13].

Die Verwendung der Korrelationsfunktion ist in vielen wissenschaftlichen Bereichen verbreitet, z.B. bei der Auswertung von Beugungsmustern und Radarsignalen, als Filterfunktion [18, 21], bei der Korrelationsspektroskopie [22] und bei der *Entfaltung* von Daten [23] (siehe auch Abschnitt B). Es wurde auch vorgeschlagen, die Korrelation als Kostenfunktion bei Optimierungsproblemen zu verwenden, so von Haynam et al. [24], später von Neusser und Mitarbeitern unter Bezeichnungen wie CRIES (CROSScorrelation Ionization Energy Spectra) [25, 26] oder CARF (CORrelation AUTomated Rotational Fitting) [27–29].

Um die Korrelation als Vergleichsverfahren beim Iodspektrum anzuwenden, wurde mit Hilfe des Programms *Answer 42* die FFT-Korrelation von Messsignal und Bezugssignal berechnet, das Ergebnis ist in Abb. 2.5 zu sehen. Die Korrelation hat einen etwa dreieckigen Verlauf mit dem Maximum beim Abszissenursprung, wobei diesem Untergrund zwei schwache Peaks bei den Lag-Werten -18 und $+12 \text{ cm}^{-1}$ überlagert sind. Dieser Untergrund ist typisch für alle endlichen, nicht-negativen physikalischen Signale, da mit

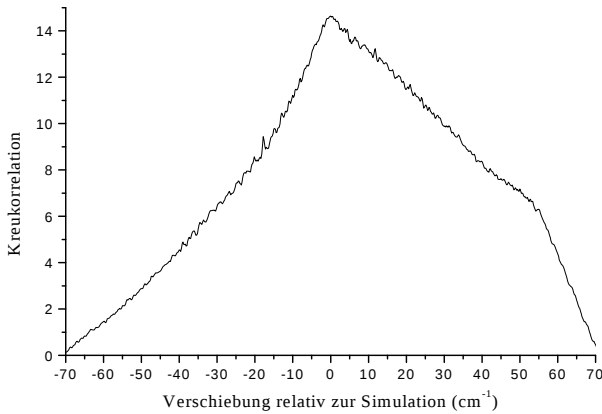


Abbildung 2.5: Kreuzkorrelation eines gemessenen und eines gefalteten Iodspektrums.

steigendem Absolutwert des Verschiebungsindex i in Gleichung 2-7 die Anzahl der Summanden linear abnimmt und damit der durchschnittliche Korrelationswert kleiner wird.

Von diesen Überlegungen ausgehend, war die Idee naheliegend, vor der Korrelation die beiden Datensätze auf folgende Weise zu skalieren:

$$\tilde{f}_i = \frac{f_i - \bar{f}}{\sigma_f}; \quad \tilde{g}_i = \frac{g_i - \bar{g}}{\sigma_g}. \quad (2-10)$$

In dieser Gleichung sind $\bar{f}$ und $\bar{g}$ die arithmetischen Mittelwerte und σ_f sowie σ_g die Populationsstandardabweichungen des jeweiligen Datensatzes. Die Populationsstandardabweichung σ_x ist definiert durch [17]

$$\sigma_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N}}. \quad (2-11)$$

Diese Transformation ist in der Statistik weit verbreitet, sie wird als *z-Transformation* oder *autoscaling* bezeichnet [30]. Wenn es sich bei den Daten tatsächlich um ideale Zufallszahlen handeln würde, so hätte man durch

diese Skalierung erreicht, dass ihr Erwartungswert $E[x]$, also das Integral

$$E[x] = \int_{-\infty}^{+\infty} xp(x)dx \quad (2-12)$$

im Grenzfall unendlicher vieler Datenpunkte gegen null strebt ($p(x)$ ist eine symmetrische Verteilungsfunktion von $x = f, \tilde{g}$, zum Beispiel eine Gauß-funktion)³. Ist das der Fall, dann geht mit großer Wahrscheinlichkeit die Summe $\sum_k f_{k+i}g_k$ für $i \neq 0$ gegen den Erwartungswert null, da f wie g mit der gleichen Wahrscheinlichkeit von $\frac{1}{2}$ größer oder kleiner als null sind, so dass die Summe aus ihren Produkten hauptsächlich aus betragsmäßig ähnlichen Termen mit entgegengesetztem Vorzeichen besteht, die sich somit aufheben. Abbildung 2.6 gibt die Kreuzkorrelation der auf diese Weise skalierten Datensätze wieder. Das Ergebnis ist wesentlich besser als bei den unskalierten Datensätzen, da es ein sehr kontrastreiches Signal beim Lag-Wert -17.8 cm^{-1} mit einer Gauß-FWHM von 0.52 cm^{-1} gibt und der dreieckförmige Korrelationsuntergrund praktisch eliminiert wurde.

An dieser Stelle ist es interessant, die genauere Bedeutung der angewandten Skalierung zu verfolgen. Setzt man in Gleichung 2-7 die Definition 2-10 ein, so erhält man (es wird hier nur der Fall für $i = 0, \dots, N-1$ verfolgt, der andere Fall verhält sich entsprechend)

$$\left(\tilde{f} \star \tilde{g}\right)_i = \sum_{k=1}^{N-i} \tilde{f}_{k+i} \tilde{g}_k = \sum_{k=1}^{N-i} \frac{(f_{k+i} - \bar{f})}{\sigma_f} \frac{(g_k - \bar{g})}{\sigma_g} \quad (2-13)$$

$$= \frac{1}{\sigma_f \sigma_g} \left[\sum_{k=1}^{N-i} f_{k+i} g_k - \bar{g} \sum_{k=1}^{N-i} f_{k+i} - \bar{f} \sum_{k=1}^{N-i} g_k + \bar{g} \bar{f} \sum_{k=1}^{N-i} 1 \right]. \quad (2-14)$$

Die letzte Summe hat den exakten Wert $N-i$. Betrachtet man die beiden inneren Summenterme, so erkennt man, dass für nicht zu kleine Werte von N gilt: $\sum_{k=1}^{N-i} g_k \approx \bar{g} (N-i)$ (dies ist die Definition des Mittelwertes). Eine analoge Beziehung erhält man auch für den zweiten Term mit f und damit

³Im diesem Limit werden die Parameter der Verteilung $p(x)$ genügend gut durch ihre Schätzwerte beschrieben

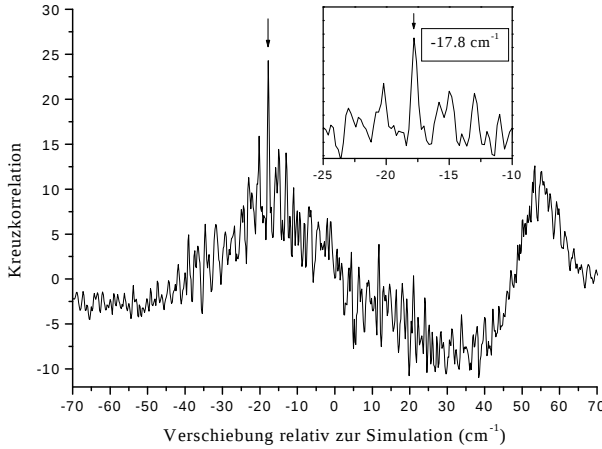


Abbildung 2.6: Kreuzkorrelation eines gemessenen und eines gefalteten Iod-spektrums. Beide Datensätze wurden vor der Korrelation um ihren Mittelwert reduziert und anschließend mit ihrer Standardabweichung skaliert

ergibt sich

$$\left(\tilde{f} \star \tilde{g}\right)_i \approx \frac{1}{\sigma_f \sigma_g} \left[\sum_{k=1}^{N-i} f_{k+i} g_k - \bar{g} \bar{f} (N-i) - \bar{f} \bar{g} (N-i) + \bar{g} \bar{f} (N-i) \right] \quad (2-15)$$

$$= \frac{1}{\sigma_f \sigma_g} \left[\sum_{k=1}^{N-i} f_{k+i} g_k - \bar{g} \bar{f} (N-i) \right]. \quad (2-16)$$

Der verbleibende zweite Summenterm beschreibt den dreieckigen Untergrund, der vom unskalierten Korrelationswert abgezogen wird, was der gewünschte Effekt war (man beachte, dass dieser Term eine lineare Funktion vom Index i ist). Die Skalierung mit der Standardabweichung verändert die Korrelationsfunktion lediglich um einen konstanten Faktor.

Tatsächlich ist die in Gl. 2-13 verwendete "skalierte Korrelation" direkt proportional zum bekannten (linearen) *Pearson-Korrelationskoeffizienten* aus der Regressionsanalyse (siehe z.B. [16]), also

$$r(x, y) = \frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{N \sigma_x \sigma_y} = \frac{\text{Cov}(x, y)}{\sigma_x \sigma_y}. \quad (2-17)$$

Der einzige prinzipielle Unterschied besteht darin, dass bei der Korrelation anstelle von y ein jeweils konstant um den Index i verschobenes Signal verwendet wird. Dies ist direkt vergleichbar mit dem sog. *autoregressiven* Modell erster Ordnung einer *Zeitreihe*, bei dem die Autokorrelation $r(x_{t+\tau}, x_t)$ der Signale $x(t)$ mit einem zeitabhängigen "weißem Rauschen" $\epsilon(t)$

$$[x_{t+\tau} - \bar{x}] = r(x_{t+\tau}, x_t) [x_t - \bar{x}] + \epsilon(t + \tau) \quad (2-18)$$

analysiert wird [31]. Die Auftragung $r(x_{t+\tau}, x_t) = r(\tau)$ wird üblicherweise als *Autokorrelogramm* bezeichnet. Die hier verwendete "skalierte Korrelation" ist sozusagen eine Verallgemeinerung dieses Konzepts auf die Kreuzkorrelation, daher kann man für die entsprechende Auftragung die Bezeichnung *Kreuzkorrelogramm* verwenden.

Den Einfluss der Faltungsbreite des Simulationsspektrums auf das Kreuzkorrelogramm bzw. auf den Korrelationspeak kann man aus der Beziehung [14]

$$(f * w_1) * (g * w_2) = (f * g) * (w_1 * w_2) \quad (2-19)$$

ablesen. Wenn f und g perfekte Rauschsignale sind, ist die Breite des Korrelationspeaks $f * g$ gleich der Breite der Faltung der Apparatefunktionen w_1 und w_2 von Mess- und Bezugssignal. Dies folgt aus der Tatsache, dass die Korrelation zweier Zufallssignale eine Dirac'sche Deltafunktion ergibt, und die Korrelation $w_1 * w_2$ zweier beliebiger Funktionen w_1 und w_2 , von denen wenigstens eine achsensymmetrisch ist, identisch ist mit der Faltung $w_1 * w_2$ [14].

Die geschätzte volle Gaußbreite des Korrelationspeaks von ca. 0.5 cm^{-1} ist in unserem Fall im Wesentlichen durch die Abszissenschrittweite bedingt und kann daher als Maß für die Kalibrationsmessunsicherheit herangezogen werden. In anderen Fällen ist diese Aussage nicht sinnvoll, da man entsprechend Gleichung 2-19 durch die Wahl der Faltungsbreite in der Simulation die Korrelationsbreite beeinflussen kann. Zusätzlich muss das Abszisseninkrement der Daten genügend klein sein, damit die Auflösung des Korrelationspeaks ausreichend wird. Prinzipiell funktioniert diese Kalibrationsmethode auch bei nicht zufälligen Spektren immer dann, wenn das zu korrelierende Signal aus genügend vielen und möglichst auch unregelmäßigen Übergängen besteht, da angenommen wird, dass die Daten eine Stichprobe aus einem Zufallsprozess sind.

2.4 Resonanzverstärkte Mehrphotonenionisation

Während man bei der üblichen Form der Anregungsspektroskopie die Fluoreszenz aus einem bestimmten angeregten Zustand detektiert, wird bei der resonanzverstärkten Mehrphotonenionisations-Spektroskopie (REMPI, **R**esonance **E**nhanced **M**ulti**P**hoton **I**onization) ein Ionensignal gemessen, das dadurch entsteht, dass aus diesem angeregten Zustand mit Hilfe eines zweiten Laser energetisch überhalb der Ionisationsenergie angeregt wird. Ist der zweite Laser frequenzgleich mit dem ersten (meistens ist er dann auch identisch mit dem ersten Laser), spricht man von *Einfarben-* ansonsten von *Zweifarben-*REMPI, abgekürzt schreibt man dies dann als (1+1)- bzw. (1+1')-REMPI. In den meisten Fällen handelt es sich bei dem Zwischenniveau um den S_1 -Zustand des zu untersuchenden Moleküls. Die hier beschriebene 2-Photonen-REMPI-Technik wird häufig auch als R2PI (**R**esonant **2**-Photon Ionization) bezeichnet.

Wird der erste Laser durchgestimmt, sind immer dann intensive Ionensignale zu beobachten, wenn beim Anregungsprozess ein molekulares Niveau erreicht wird, so dass zwei aufeinanderfolgende 1-Photonenprozesse stattfinden, während eine nicht-resonante Ionisation lediglich über einen intensitätsschwachen 2-Photonenprozess ermöglicht wird. Das heisst, dass man mit der REMPI-Methode eine Spektroskopie des Zwischenniveaus durchführt. Die REMPI-Spektroskopie hat prinzipiell drei besondere Vorteile: Zum einen ist die Methode extrem empfindlich, da die gebildeten Ionen praktisch als Einzelereignisse nachgewiesen werden können. Andererseits kann man den Ionennachweis noch mit einem Massenspektrometer verbinden, so dass man zusätzlich eine äußerst wertvolle Masseninformation erhält. Diese Information ist beim Studium von Clusterverbindungen unerlässlich, da unter den Bedingungen eines Molekularstrahls in der Regel keine selektive Synthese von nur einer Spezies möglich ist, sondern ein breites Spektrum verschiedener Clustergrößen koexistiert. Drittens kann man bei einer vibratorisch warmen Grundzustandspopulation (wie im Abschnitt 2.1 gezeigt wurde, kann die Schwingungstemperatur im Molekularstrahl durchaus einige 100 K betragen) eine gewisse Energiespezifität dadurch erreichen, dass man einen spektralen Übergang in das Zwischenniveau auswählt, der vom $S_0(v=0)$ -Niveau ausgeht; allerdings hilft diese Methode nicht bei "heissen" Sequenzbanden, deren Frequenzen sehr nahe bei den $v=0$ -Übergängen liegen können.

Bei der Einfarben-REMPI-Spektroskopie ist der Messaufbau zwar einfa-

cher, man erkaufte sich aber diesen Vorteil damit, dass die gebildeten Ionen in vielen Fällen eine hohe Überschussenergie aufweisen, wenn das Zwischen-niveau nicht zufällig die halbe Ionisationsenergie hat. Ist diese Überschussenergie groß genug, kann eine Fragmentation des untersuchten Ions eintreten, was dazu führt, dass die zuvor erreichte Massenselektion wieder reduziert wird. Dieser Nachteil macht sich insbesondere bei der Untersuchung von empfindlichen Clusterverbindungen bemerkbar, da die entstehenden Fragmente in der Regel selbst wieder Cluster sind, die lediglich einige Solvatmoleküle verloren haben, und nicht exotische Molekülbruchstücke, die unter den gewöhnlichen Molekularstrahlbedingungen nicht gebildet würden.

In Abbildung 2.7 sind die $(1+1')$ -R2PI-Spektren aller in dieser Arbeit untersuchten Phenol(Wasser) $_n$ -Cluster wiedergegeben. Der erste Laser wird im Bereich des jeweiligen elektronischen $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergangs durchgestimmt, während als zweite Farbe die dritte Harmonische des Nd:YAG-Lasers mit 355 nm verwendet wurde. Bei praktisch allen hier untersuchten Clustern sind intensive Ursprünge zu erkennen und man sieht deutlich die Schwingungsstruktur des S_1 -Zustandes. Der $n = 2$ -Ursprung ist ungewöhnlich verbreitert, da der Cluster beim Anregungsprozess einen beträchtlichen Strukturwandel aus seiner zyklischen S_0 -Geometrie [32] heraus wahrscheinlich in eine offenkettige Wasserdimer-Form im S_1 -Zustand durchläuft, was zu einer spektral breiten Anregung dicht beieinanderliegender Schwingungsübergänge führt. Von den $n = 7,8$ -Clustern sind über Doppelresonanzexperimente jeweils drei Isomere mit unterschiedlichen $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergängen nachgewiesen worden [33, 34]. Ihre vermuteten spektralen Ursprünge liegen bei 36121⁴, 36170 und 36172 cm⁻¹ ($n = 7$) bzw. bei 36009, 36156 und bei 36168 cm⁻¹ ($n = 8$). Der vermutete $S_1 \leftarrow S_0$ -Ursprung des $n = 12$ -Clusters liegt bei 35972 cm⁻¹. Neben den Phenol-Wasser-Clustern wurde in der vorliegenden Arbeit auch der binäre Phenol-Ethanol-Cluster untersucht. Das R2PI-Spektrum ist in Abschnitt 5.1 wiedergegeben (Abbildung 5.2).

⁴Dies ist die intensivste Bande des Clusters. Es gibt weiter rot verschoben noch einige weitere Banden, z.B. bei 36099 cm⁻¹.

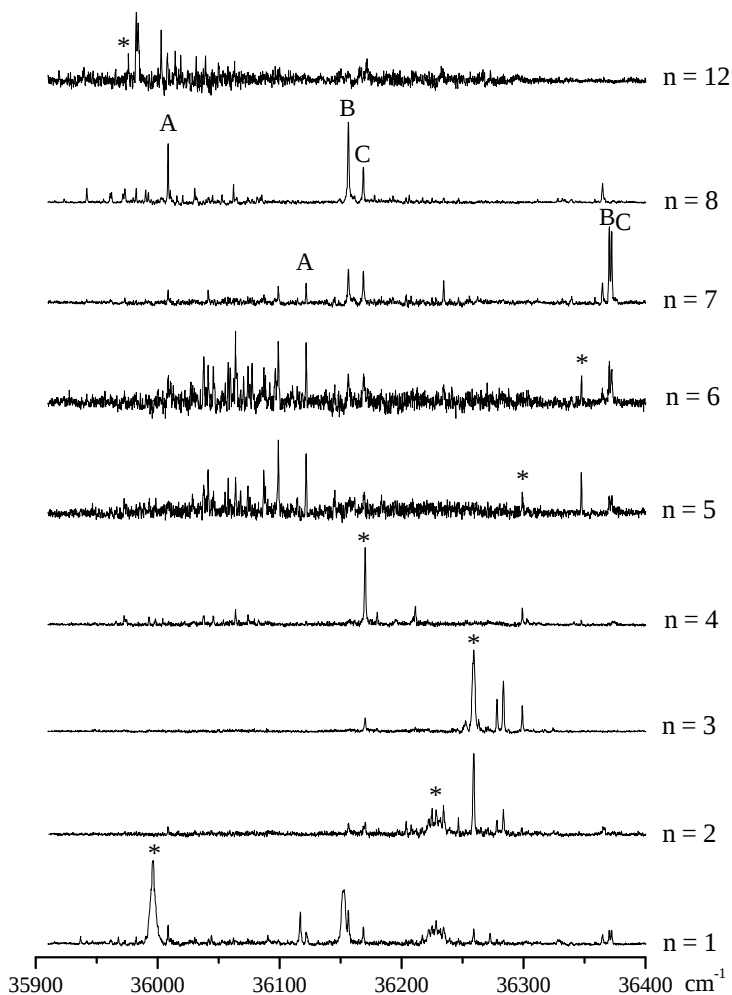


Abbildung 2.7: 2-Farben-R2PI-Spektren der Phenol(H_2O) $_n$ -Cluster im Bereich der schwingungslosen $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergänge ($\lambda_2 = 355 \text{ nm}$). Die Sterne (*) markieren die jeweilige Ursprungsbande der Cluster $n = 1$ –6,12. Von den $n = 7,8$ -Clustern sind jeweils 3 Isomere bekannt, deren vermuteten Ursprünge mit A, B und C markiert sind.

IR-UV- und UV-IR-Lochbrennspektroskopie

3.1 Messprinzip

Die Lochbrennspektroskopie ist eine Doppelresonanztechnik, die es erlaubt, eine *zustandsselektive* Untersuchung von Molekülen durchzuführen. Diese Besonderheit wird deutlich, wenn man eine in dieser Hinsicht nicht selektive Methode, wie z.B. die Fluoreszenz- oder die REMPI-Spektroskopie (siehe Abschnitt 2.4), betrachtet. Wie schon gezeigt wurde, gewinnt man bei der Ionisationsspektroskopie zwar eine *Massen*-Information, doch kann man alleine aus der Methode heraus keine unabhängigen Informationen von Molekülen gleicher Masse, wie Isomeren oder Konformeren erhalten, wenn diese gemeinsam vorliegen (*Speziesspezifität*). Die (spektrale) Lochbrennspektroskopie (SHB von **S**pectral **H**ole**B**urning) liefert diese Selektivität durch ein Doppelresonanzexperiment, bei dem man im ersten Schritt mit Hilfe eines sogenannten *Brennlasers* den S_0 -Zustand entvölkert und dabei ein Ionensignal mit der Intensität I_0 erzeugt. Mit einem weiteren *Analyselaser* wird mit einem Zeitversatz von 50–100 ns zum Brennlaser die S_0 -Restpopulation anhand des nun verbliebenen Signals $I_t \leq I_0$ gemessen ("abgefragt" oder "sondiert", daher auch die alternative Bezeichnung *probe*-Laser). Einer der beiden Laser wird durchgestimmt, während der zweite fix gehalten wird, dabei erlaubt die Methode eine völlig freie Wahl der Laserfrequenzen und damit eine zustandsselektive Spektroskopie in allen Spektralbereichen. Im folgenden Teil dieses Abschnitts stehen A und B für spektrale Bereiche wie MW, IR, UV oder ähnliches. Mit dieser Symbolik spricht man von A-B-SHB, wenn der im A-Spektralbereich emittierende Laser durchgestimmt wird und der im B-Bereich emittierende Laser konstant auf einer Frequenz gehalten wird.

Meistens wird der Brennlaser durchgestimmt, während der Analyselaser auf einer fixen Frequenz gehalten wird, bei der es sich in der Regel um das Maximum einer Resonanz handelt, um ein intensitätsstabiles Analysesignal zu erhalten. In diesem Fall beobachtet man eine *Signalabnahme* ("Loch"), wenn beide Laser das gleiche Niveau depopulieren. Das heisst, beim Scan des Brennlasers beobachtet man ein invertiertes A-Spektrum der selektierten

Spezies. Die ersten Anwendungen der IR-UV-SHB-Technik sind von Page et al. [35], der Brutschy-Arbeitsgruppe [36, 37] sowie von Zwier [38] durchgeführt worden. Die Methode wurde in dieser Arbeit bei der spektroskopischen Untersuchung des Phenol-Ethanol verwendet, wobei der UV-Laser fix auf dem $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergang des Clusters emittiert ([39] sowie Abschnitt 5.2). Beim Durchstimmen des IR-Lasers konnte dadurch ein IR-Spektrum des S_0 -Zustandes erhalten werden.

Wird andererseits der Analyselaser durchgestimmt, so beobachtet man ein B-REMPI-Spektrum, in dem allerdings die Signale, die ein gemeinsames Ursprungsniveau mit dem vom Brennlaser entvölkerten Zustand teilen, stark reduziert sind und andere Signale davon unbeeinflusst sind. Subtrahiert man dieses Spektrum vom normalen REMPI-Spektrum, so erhält man das Spektrum der analysierten Spezies. Obwohl diese Methode komplizierter und fehleranfälliger erscheint, da man zweimal das Spektrum messen muss, ist sie von Vorteil, wenn im Spektralbereich des einen Lasers die Niveaus besser separiert sind als im anderen. Diese Methode ist bei der UV-IR-Spektroskopie des Phenol-Ethanol sinnvoll, bei dem die UV-Übergänge der untersuchten Konformere spektral nahe beieinander liegen, während ihre IR-Übergänge gut separiert sind, siehe Abschnitt 5.2. Die UV-IR-SHB-Technik wurde zuvor schon erfolgreich von Mitsuzuka et al. bei der Untersuchung von Tropolon-Wasser- und Tropolon-Methanol-Clustern verwendet [40].

Eine wichtige Frage ist, welche maximalen Lochbrenneffizienzen theoretisch erzielt werden können. Dazu betrachtet man in erster Näherung den einfachsten Fall eines Zweiniveausystems unter Sättigungsbedingungen. Entsprechend den üblichen Herleitungen (z.B. [41, 42]) ist das Ergebnis der Ratengleichungen eine *Boltzmannverteilung*, und sollte daher maximal eine 50 %-Besetzung des höheren Niveaus ermöglichen [43]. Gerade bei der IR-UV-Lochbrennspektroskopie sind aber "Lochtiefen" von 70–85 % keine Seltenheit und nur dadurch zu erklären, dass es weitere Verlustkanäle gibt, wie z.B. ISC (InterSystem Crossing), intramolekulare Schwingungsenergieumverteilung (IVR, Intramolecular Vibrational Redistribution) oder chemische Reaktionen (wie Schwingungsprädissoziation VP, Vibrational Predissociation) [43, 44]. Dies wirft ein interessantes Bild auf das zu erwartende IR-Spektrum, nämlich dass die in der Regel intensitätsschwachen *Kombinationsbanden* besonders ausgeprägt sein sollten, da sie deutlich mehr Kopplungsmöglichkeiten haben als die einfachen Schwingungsmoden. Dies wird bei der Betrachtung der IR-UV-Spektren der Phenol-Ethanol-

Konformere in Abschnitt 5.2 (Abbildung 5.3) deutlich, und ist auch bei der UV-UV-SHB-Spektroskopie bekannt [33,45]. Diese Eigenschaft hat durchaus Vorteile, da man bei den gewöhnlichen Spektroskopiemethoden derartige Kombinationsbanden, aus denen man wichtige Informationen über Schwingungsanharmonizitäten und -kopplungen ableiten kann, nur schwerlich beobachten kann. Trotz dieser offensichtlichen Diskrepanz zu den Eigenschaften eines normalen IR-Absorptionsspektrums gibt es in der Literatur Ansätze, ein IR-UV-Spektrum in ein solches Spektrum zu transformieren; dazu wurde wiederum ein 2-(Schwingungs)Niveausystem betrachtet und tatsächlich eine sehr einfache Beziehung der beiden Spektren erhalten [46,47]. Diese Relation kann allerdings nur in wenigen Spezialfällen gelten, denn neben den oben genannten Gründen gibt es noch ein weiteres Problem in diesem einfachen Bild: Es ist zu bedenken, dass der den Grundzustand ebenfalls depopulierende UV-Laser in der Regel nicht alle Rotationsniveaus gleichberechtigt betrifft, sondern lediglich die Zustände, die innerhalb seiner Bandbreite und Bandenposition erreichbar sind. Da das übliche spektrale Profil eines UV-Farbstofflasers etwa 0.2 cm^{-1} beträgt, und typische Rotationskonturen von 2–5 K Rotationstemperatur mindestens 10mal so breit sind, können lediglich im Falle eines intensiven Q-Zweiges alle J-Zustände einigermaßen gleichberechtigterweise die Entvölkerung bemerken. Man muss daher den Schluss ziehen, dass in einem IR-UV-Spektrum zwar die Schwingungsfrequenzen denen eines IR-Absorptionsspektrum entsprechen, doch kann man diese Eigenschaft beim Vergleich von Übergangsintensitäten nur qualitativ übertragen. Die IR-UV- und UV-IR-SHB-Spektren wurden in dieser Arbeit wie folgt aufgenommen: Als IR-Brennlaser wurde, wie in Abschnitt 3.3 beschrieben, die Differenzfrequenzemission verwendet, die bei der Wechselwirkung der Strahlung von zwei Pumplasern in einem LiNbO_3 -Kristall erzeugt wird. Der 40–50 ns nach dem Brennlaser feuern UV-Analyselaser ist ein frequenzverdoppelter Farbstofflaser (LDL 205 der Firma LAS) mit Fluorescein 27 als Farbstoff, der durch die 532 nm eines Nd:YAG-Lasers (GCR 170) gepumpt wird. Die verwendete UV-Leistung des Einfarben-UV-R2PI-Prozesses betrug etwa $50\text{--}100\text{ }\mu\text{J/Puls}$ und die des IR-Lasers $1\text{--}3\text{ mJ/Puls}$ im Bereich von $2750\text{--}3800\text{ cm}^{-1}$ mit einem Emissionsminimum zwischen 3515 cm^{-1} und 3550 cm^{-1} aufgrund von OH-Streckschwingungs-Absorptionen innerhalb des LiNbO_3 -Kristalls.

3.2 Generierung von IR-Laserlicht

Im Verlaufe dieser Arbeit war die Verwendung einer monochromatischen und über einen relativ weiten Bereich von etwa $2700\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ durchstimmbaren Infrarot(IR)-Lichtquelle notwendig. Eine zusätzliche Anforderung entsteht bei der IR-Spektroskopie in Molekularstrahlen dadurch, dass diese IR-Quelle zudem noch eine relativ hohe Lichtleistung auf ein kleines Raumvolumen bündeln muss. Aufgrund der nur sehr kleinen Teilchendichte im Molekularstrahl bietet sich auch hier die Ionisationsspektroskopie an, die außer der sehr hohen Empfindlichkeit noch zusätzlich den Vorteil der Massenselektion bietet. Daher entfällt (bis auf wenige Ausnahmen) in diesem Fall die Verwendung von Fast-Fouriertransform-Spektrometern, und legt die Verwendung eines gepulsten IR-Lasers nahe.

In diesem Spektralbereich werden zum Beispiel Halbleiterlaser verwendet, die den Vorteil hoher Auflösung bieten, allerdings sind die erzeugten Spitzenleistungen im Allgemeinen zu klein und solche Systeme sind sehr anfällig auf Modensprünge. Weiterhin sind sogenannte Farbzentrenlaser im Spektralbereich von $1\text{--}4\text{ }\mu\text{m}$ verbreitet, diese müssen aber aufgrund der hohen Rate strahlungsloser Verluste bei Raumtemperatur normalerweise mit Flüssigstickstoff bei 77 K gekühlt werden. Eine Alternative dazu stellen daher IR-Laser dar, die auf dem Prinzip der *Differenzfrequenzerzeugung* beruhen. Ein solches System wurde im Verlaufe dieser Arbeit aufgebaut.

Bei der optischen Differenzfrequenzerzeugung handelt es sich um einen optisch nichtlinearen Prozess, was im folgenden erläutert wird. Fällt eine elektromagnetische Welle $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos(2\pi\nu t - kz)$ mit der Frequenz ν und dem Betrag k des Wellenvektors $\mathbf{k}$ in z -Richtung auf ein dielektrisches Medium, so induziert sie eine *dielektrische Polarisierung* $\mathbf{P}(\mathbf{E})$, die sich in einer Potenzreihe der elektrischen Feldstärke $\mathbf{E}$ entwickeln lässt:

$$\mathbf{P}(\mathbf{E}) = \sum_{i=1}^{\infty} \mathbf{P}^{(i)}(\mathbf{E}) = \epsilon_0 \sum_{i=1}^{\infty} \chi^{(i)} \mathbf{E}^i. \quad (3-1)$$

In dieser Gleichung ist ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante des Vakuums und $\chi^{(n)}$ die *Suszeptibilität* n -ter Ordnung. Die Suszeptibilitäten sind materialabhängige Größen, die u.a. von der Symmetrie des nichtlinearen Mediums abhängen und es gilt immer $\chi^{(n-1)} \gg \chi^{(n)}$, allerdings können die Polarisierungen höherer Ordnung $\mathbf{P}^{(n)}$ bei genügend großen Feldstärken $\mathbf{E}_0$ bzw. Lichtintensitäten $\propto E_0^2$ einen erheblichen Beitrag zur Gesamtpolarisation liefern. Es ist zu beachten, dass in Gleichung 3-1 die Feldstärken vektoriell eingehen und

die Suszeptibilitäten n -ter Ordnung als $(n + 1)$ -stufigen Tensor zu beschreiben sind [22].

Während die lineare Polarisation $\mathbf{P}^{(1)}$ bewirkt, dass die Moleküle des betreffenden Materials selbst wieder zu Sendern der eingestrahnten Frequenz ν werden, rufen die höheren Terme zusätzliche Effekte hervor. Betrachtet man die einfallende Welle als eine Überlagerung zweier ebener Wellen mit den Frequenzen ν_1 und ν_2

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_{0,1} \cos(2\pi\nu_1 t - k_1 z) + \mathbf{E}_{0,2} \cos(2\pi\nu_2 t - k_2 z), \quad (3-2)$$

so führt die quadratische Polarisation oder Hyperpolarisation $\mathbf{P}^{(2)}$ unter Verwendung des Kosinusproduktsatzes $\cos(x)\cos(y) = \frac{1}{2} [\cos(x+y) + \cos(x-y)]$ zu den folgenden Betragstermen (hier nur der Frequenzanteil mit $\omega = 2\pi\nu$)

$$\begin{aligned} P^{(2)}(\omega) &= \epsilon_0 \chi^{(2)} \left(E_1^2 \cos^2(\omega_1 t) + E_2^2 \cos^2(\omega_2 t) + 2E_1 E_2 \cos(\omega_1 t) \cos(\omega_2 t) \right) \\ &= \frac{1}{2} \epsilon_0 \chi^{(2)} \left([E_1^2 + E_2^2] + E_1^2 \cos(2\omega_1 t) + E_2^2 \cos(2\omega_2 t) + \right. \\ &\quad \left. 2E_1 E_2 \cos([\omega_1 + \omega_2] t) + 2E_1 E_2 \cos([\omega_1 - \omega_2] t) \right). \end{aligned} \quad (3-3)$$

Man erkennt, dass die induzierten Dipole des Materials außer den unveränderten Frequenzen ν_1 und ν_2 (aus dem linearen Polarisationsterm) und einem frequenzunabhängigem Term noch frequenzverdoppelte Wellen ($2\nu_1$ und $2\nu_2$) sowie die Summen- und Differenzfrequenzwellen ($\nu_1 \pm \nu_2$) emittieren. Dieser letzte Term ist verantwortlich für die Effizienz bei der Erzeugung von IR-Licht durch Differenzfrequenzzeugung. Da sich deren Feldstärke aus dem Produkt der Einzelfeldstärken ergibt, kommt man zu dem interessanten Ergebnis, dass man bei der Frequenzmischung eine möglicherweise niedrige Intensität des einen Lasers durch eine hohe Intensität des zweiten Lasers wettmachen kann. Insgesamt ergibt sich nämlich

$$I(\nu_1 \pm \nu_2) \propto I(\nu_1) I(\nu_2). \quad (3-4)$$

Da die induzierten mikroskopischen Wellen der Frequenz ν mit der Phasengeschwindigkeit

$$v = 2\pi\nu/k = c_0/n(\nu) \quad (3-5)$$

durch das nichtlineare Medium laufen, muss, um gemeinsam eine makroskopischen Welle zu bilden, zusätzlich die *Phasenanpassungs-Bedingung*

$$\mathbf{k}(\nu_1 \pm \nu_2) = \mathbf{k}(\nu_1) \pm \mathbf{k}(\nu_2) \quad (3-6)$$

erfüllt sein (Impulserhaltungssatz). Hier ist c_0 die Vakuumlichtgeschwindigkeit und $n(\nu)$ der frequenzabhängige Brechungsindex des Mediums. Bei einem kollinearen Strahlverlauf der beiden Frequenzen kann man in 3-6 die Beträge der Wellenvektoren verwenden und durch die Brechungsindizes 3-5 ersetzen:

$$n(\nu_1 \pm \nu_2) (\nu_1 \pm \nu_2) = n(\nu_1)\nu_1 \pm n(\nu_2)\nu_2. \quad (3-7)$$

Um diese Gleichung zu erfüllen, kann man z.B. das Material thermostatisieren ($n(T)$ mit T als Temperatur) oder durch Drehen des Kristalls die relativen Phasenbeziehungen verändern ($n(\phi)$, da bei den verwendeten optisch anisotropen Kristallen der Brechungsindex für verschiedene Wellenlängen abhängig ist vom Winkel ϕ zur optischen Achse).

3.3 Aufbau des IR-Lasers

Um mit dem Verfahren der Differenzfrequenzerzeugung (Difference Frequency Generation, DFG) eine resultierende IR-Strahlung im Bereich von $2700\text{--}3800\text{ cm}^{-1}$ zu erzeugen, wird die Fundamentalfrequenz von 1064 nm (9398 cm^{-1}) eines Nd:YAG-Lasers (*Spectra Physics*, GCR 3), mit der Emission eines Farbstofflasers (LAS) im Bereich von $827\text{--}758\text{ nm}$ ($12100\text{--}13200\text{ cm}^{-1}$) kollinear in einem MgO-dotierten LiNbO₃-Kristall zusammengeführt. Diese Methode hat den Vorteil, dass der gleiche Nd:YAG-Laser verwendet werden kann, um mit seiner verdoppelten Frequenz von 532 nm den Farbstofflaser zu pumpen. Für den verwendeten IR-Spektralbereich sind die Laserfarbstoffe Styryl 8 und Styryl 9 besonders geeignet, meistens wurde eine 50 %:50 %-Mischung verwendet. Der Schnittwinkel des Kristalls beträgt 45.8° , die Zerstörschwelle liegt bei 120 mJ cm^{-2} (532 nm) bzw. 500 mJ cm^{-2} (1064 nm).

Um den physikalisch verfügbaren Bereich des DFG-Prozesses abzuschätzen, wurde das IR-Spektrum des verwendeten LiNbO₃ · MgO-Kristalls mit einem Paragon 2000 FFT-IR-Spektrometer der Firma Perkin Elmer aufgenommen (Abbildung 3.1).

Oberhalb von etwa 2600 cm^{-1} ist der Kristall praktisch transparent, allerdings ist eine intensive Kristallwasser- oder Hydroxidbande bei 3480 cm^{-1}

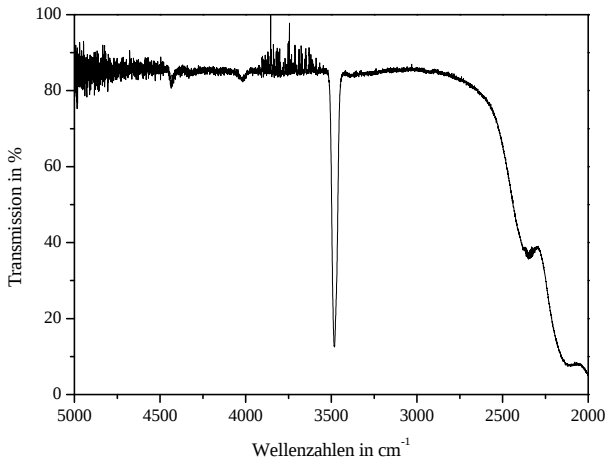


Abbildung 3.1: IR-Spektrum des $\text{LiNbO}_3 \cdot \text{MgO}$ -Kristalls, der beim Differenzfrequenzmischprozess verwendet wurde.

zu erkennen (die genaue Lage ist abhängig von den individuellen Kristalleigenschaften). Die großen Signalfuktuationen im Bereich oberhalb 3500 cm^{-1} sind auf atmosphärische Wasserdampfabsorptionen zurückzuführen, die bei der Untergrundkorrektur zu starken Subtraktionsfehlern führen.

Die Strahlführung und der Kristallhalter samt -steuerung wurden von der Firma LAS (Laser Analytical Systems) konzipiert. Je nach Kristalljustage und Wellenlängenbereich kann erreicht werden, dass die beiden Erzeugerwellen eine genügend große Divergenz zur Differenzfrequenz aufweisen, so dass sie durch eine einfache Blende abgetrennt werden können. In den anderen Fällen wird eine je für $680\text{--}1100 \text{ nm}$ bzw. für 1064 nm hochreflektierend beschichtete Calciumfluoridplatte zur Abtrennung der Farbstofflaserfundamentale bzw. der Nd:YAG-Fundamentalen verwendet. Die infrarote Strahlung wird über goldbeschichtete Quarzplatten (*Lambda Research Optics*) umgelenkt. Die Verfolgung des Strahlweges ist bei IR-Strahlung nicht so einfach wie bei UV- oder sichtbarem Licht, besonders wenn man bei der hier verwendeten Ionisationsspektroskopie den IR-Strahl noch mit wenigstens einem UV-Laser überlappen muss. Als einen recht günstigen und trotzdem empfindlichen IR-Indikator hat sich eine frisch mit Graphit (Bleistift) bestrichene Pappscheibe erwiesen.

Zur Reduktion der Verluste von IR-Leistung aufgrund der Absorption durch den atmosphärischen Wassergehalt wurde der komplette Strahlweg vom Kristall bis zur Molekularstrahlapparatur durch ein Plexiglasrohrsystem gekapselt, das im Messbetrieb mit Stickstoff geflutet wurde. Das Abdampfen aus einem Reservoir mit flüssigem Stickstoff ist besser geeignet als Stickstoff aus der Gasflasche mit einer Reinheit von 99.99 %, da ersterer trockener ist. Allerdings treten durch den Spülvorgang zeitliche Temperaturschwankungen des Mischkristalls auf, die entsprechend den Ausführungen in Abschnitt 3.2 dazu führen, dass sich die Beziehung zwischen Kristalldrehwinkel und Mischfrequenz ändern. Aus diesem Grund wurde der Kristall daraufhin durch eine aktive Temperatursteuerung auf 45.0 ± 0.1 °C gehalten, was auch Langzeitmessungen von 1–2 Stunden ermöglicht.

Unter diesen Bedingungen erhält man IR-Leistungen von 1.5–3 mJ pro Puls (außerhalb des Bereiches der Kristallwasserbande) bei einer Pumpleistung von 40–50 mJ/Puls (1064 nm) bzw. von 15–20 mJ/Puls (Farbstofflaser). Die resultierende spektrale Auflösung der IR-Strahlung wird durch den Farbstofflaser bestimmt ($0.1\text{--}0.2\text{ cm}^{-1}$), da der geseedete YAG-Laser eine spektrale Gaußbreite $< 0.003\text{ cm}^{-1}$ aufweist (siehe auch nachfolgenden Abschnitt).

3.4 IR-Laser-Kalibration

Die Kalibration des IR-Lasers wurde analog zur UV-VIS-Laserkalibration nach der im Abschnitt 2.3 beschriebenen Korrelationsmethode durchgeführt. Dazu wird der IR-Strahl des Lasers durch einige Meter atmosphärische Luft geleitet und die frequenzabhängige IR-Intensität mit einem pyroelektrischen Detektor registriert.

Die gemessenen Übergänge der OH-Streckschwingung des gasförmigen Wassers weisen eine mittlere Lorentzbreite von 0.7 cm^{-1} auf, die im wesentlichen auf die Laserschrittweite von 0.5 cm^{-1} und die Druckverbreiterung von Wasser bei Atmosphärendruck zurückzuführen ist. Als Bezugsspektrum wurden Übergänge von Wasserdampf im OH-Streckbereich aus einem IR-Kalibrationsatlas der IUPAC verwendet [48]. Für diesen Spektralbereich standen 425 Übergänge mit einer absoluten Messungengenauigkeit von 0.001 cm^{-1} zur Verfügung, die mit einer Gaußbreite von 0.3 cm^{-1} gefaltet wurden, um das Simulationsspektrum zu berechnen. Das primäre Kreuzkorrelogramm vor der Kalibration ist in Abbildung 3.2 zu sehen. Ein relativ dominanter Korrelationspeak tritt bei -125.2 cm^{-1} mit 1.7 cm^{-1} voller Gauß-

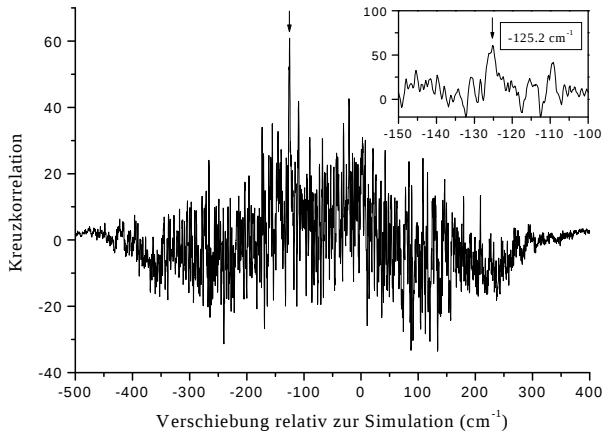


Abbildung 3.2: Kreuzkorrelogramm des IR-Spektrums von atmosphärischem Wasserdampf im Bereich von $3450\text{--}3850\text{ cm}^{-1}$ mit einem gefaltetem Kalibrationspektrum aus [48]. Die Korrelation wurde nach der in Abschnitt 2.3 ausgearbeiteten Methode berechnet.

breite auf halber Höhe auf. Die Hypothese, dass es sich hierbei um die mittlere Spektrerverschiebung ("Lag") handelt, kann in diesem Fall leicht überprüft werden, da das Wasserdampfspektrum in diesem Bereich bei Raumtemperatur eine typische Zustandsdichte von ~ 0.75 sichtbaren Linien pro cm^{-1} aufweist, so dass die einzelnen Rotationsübergänge vollständig aufgelöst sind. Daher ist eine anschließende Einzellinienkalibration möglich.

Abbildung 3.3 gibt einen repräsentativen Bereich der OH-Streckschwingungsübergänge wieder, der nach der primär erhaltenen Frequenzkorrektur mit einer Abszissenschrittweite von 0.05 cm^{-1} aufgenommen wurde. Bei dieser Laserschrittweite ist die gemessene Linienbreite praktisch nur noch druck- und spektral verbreitet. Die spektrale Breite entspricht der Frequenzverteilung des Farbstofflasers (s.o.). Ein Voigtfit ergibt eine volle Gaußbreite von 0.20 cm^{-1} entsprechend der spektralen Auflösung des IR-Lasers, siehe Abschnitt 3.3, und eine volle Lorentzbreite von 0.36 cm^{-1} . In diesem Spektralbereich ist die Dopplerbreite vernachlässigbar klein ($\sim 0.01\text{ cm}^{-1}$). Die gute Übereinstimmung von Linienpositionen und Intensitätsverhältnissen zwischen Messung und Simulation bestätigt die ursprüngliche Kalibration und führt zu einer genaueren Restfehlerabschätzung von $+0.051\text{ cm}^{-1}$,

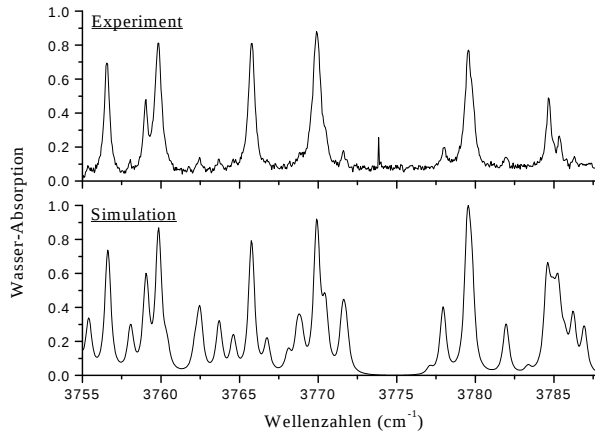


Abbildung 3.3: IR-Spektrum von atmosphärischem Wasserdampf im OH-Streckbereich bei Raumtemperatur (oben) sowie Faltung des Kalibrationspektrums aus [48] mit einer Lorentzbreite von 0.36 cm^{-1} und einer Gaußbreite von 0.20 cm^{-1} (unten).

d.h. der Kalibrationsfehler wird alleine durch die Laserschnittweite begrenzt.

IR-Photodissoziationsspektroskopie

Bei der Untersuchung ionischer Wasser-Cluster sind gerade IR-Spektren im OH-Streckschwingungsbereich besonders informativ, da sich hier sehr empfindlich Anzahl und Bindungssituation der kovalent und wasserstoffbrückegebundenen OH-Gruppen bestimmen lassen. Dieser Vorteil wurde in der Vergangenheit erfolgreich bei der Untersuchung neutraler (Phenol-) Wassercluster genutzt, insbesondere in Verbindung mit Doppelresonanz-techniken (siehe die Zitate zu Beginn von Kapitel 5). Die meisten der moderneren Untersuchungsmethoden beruhen auf der resonanten Ionisation der Moleküle in einem Molekularstrahl mit nachfolgendem Ionennachweis, so dass sie augenscheinlich nicht zur Spektroskopie an den Ionen selbst geeignet sind. Dieses Hindernis kann allerdings durch die Untersuchung hoch angeregter *Rydberg*-Zustände umgangen werden. Wie im Abschnitt 6.1.1 beschrieben, handelt es sich hierbei um neutrale Zustände eines Moleküls, bei der ein Elektron elektronisch sehr hoch angeregt wurde. Diese Zustände konvergieren jeweils zu den Eigenzuständen des Ions. Das promovierte Elektron hat nur noch eine schwache Wechselwirkung zum kationischen Molekülrumpf, so dass die spektroskopischen Eigenschaften dieser Zustände praktisch denen des Ions gleichen. Diese Eigenschaft wird bei der ADIR(Autoionization Detected InfraRed)- und bei der IR-PIRI(InfraRed-Photo Induced Rydberg Ionization)-Methode ausgenutzt. Es ist anzumerken, dass eine direkte ZEKE- oder MATI-Spektroskopie innerhalb dieses Spektralbereiches aufgrund verschwindend kleiner FC-Faktoren einerseits und einer zunehmenden Dichte von Übergängen andererseits nicht möglich ist. Neben der Untersuchung neutraler Rydbergzustände kann die empfindliche Ionisationsspektroskopie auch am Ion selbst angewendet werden, wenn man einen indirekten Effekt der IR-Absorption, nämlich eine induzierte Photodissoziation, nutzt. Diese Methode wird daher als IR-PD(InfraRed-PhotoDissociation)-Spektroskopie bezeichnet.

Bei der ADIR-Technik, die von Fujii und Mitarbeitern eingeführt wurde [49–51], werden Rydbergzustände in einem "unvollständigen" REMPI-Prozess über einen resonanten Zwischenzustand kurz unterhalb ($\sim 10\text{ cm}^{-1}$)

der Ionisationsenergie des untersuchten Moleküls angeregt. Durch die Absorption von IR-Strahlung wird der Rydbergzustand in einen Schwingungszustand angeregt, der sich oberhalb der *IE* des schwingungslosen Ionengrundzustands befindet. Die Wechselwirkung des angeregten Molekülrumpfes mit dem Rydbergelektron kann dann zu einer schwingungsinduzierten Autoionisation führen. Dieses Ionensignal in Abhängigkeit von der IR-Frequenz liefert das ionische IR-Spektrum. Die ADIR-Technik leitet sich von der PIRI-Technik ab, die Johnson et al. etabliert haben [52–54]. Bei Anwendung der PIRI-Technik wird anstelle eines IR-Photons (ADIR) ein VIS-Photon zur Untersuchung von Schwingungen im D_1 -Zustand verwendet.

Ähnlich wie die REMPI-Methode ist die ADIR-Spektroskopie nicht zustandsselektiv im Ion. Dieser Nachteil kann durch Anwendung der IR-PIRI-Spektroskopie, die von Gerhards et al. entwickelt wurde [55, 56], umgangen werden. Es handelt sich um eine MATI-Lochbrenntechnik, bei der der zweite UV-Laser langlebige Rydbergzustände anregt, die zu einem MATI-Signal führen. Ähnlich wie bei der ADIR-Technik führt eine resonante IR-Absorption zur Autoionisation der Rydbergneutralen, was in diesem Fall zu einer *Abnahme* des MATI-Signals und zu einer *Zunahme* der direkten Ionen führt. Im Gegensatz zur ADIR-Methode kann der zweite UV-Laser auch zur Anregung eines zu einem ionischen Schwingungszustand konvergierenden Rydbergzustandes verwendet werden, um von dort aus eine IR-Kombinationsbande zu analysieren.

Die IR-PD-Spektroskopie ist von ihrem grundsätzlichen Ansatz her eine altbekannte Methode. In allen Verwirklichungen dieser Technik werden ionische Cluster erzeugt, auf eine noch zu spezifizierende Weise werden die Ionen des interessierenden Clusters ausgewählt und anschließend der IR-Strahlung ausgesetzt. Trifft die Strahlung eine Schwingungsresonanz des Ions, so kann durch die Absorption von IR-Photonen die Dissoziationsenergie des Clusters überschritten werden und zur Fragmentation führen. Beobachtet wird der *Anstieg* des Fragmentsignals und/oder die *Abnahme* des Muttersignals in Abhängigkeit von der IR-Frequenz. Je nach Bindungsenergie und der Intensität der IR-Strahlung reicht zur Dissoziation ein einzelnes IR-Photon aus, bei einer sukzessiven Absorption mehrerer IR-Quanten spricht man auch von IR-MPD. Die Methode ist auch bei geringen IR-Leistungen auf rein kovalent gebundene Verbindungen anwendbar, wenn man diese vorher mit einem Edelgasatom oder einem wenig polarisierenden Molekül, wie H_2 oder N_2 , das selbst *nicht* im IR-Bereich absorbieren sollte,

clustert. Unter dem Einfluss der IR-Strahlung wird der schwach gebundene *messenger* entfernt, so dass bei einer nur geringen Wechselwirkung der Monomeren untereinander praktisch das IR-Spektrum des IR-Chromophors beobachtet wird (*messenger*-Methode). In der Praxis findet man zwei Varianten der IR-PD-Technik¹: Die eine Form erzeugt im ersten Schritt auf relativ unspezifische Weise Clusterionen verschiedener Größe. Hier ist in gewissem Maße eine Bevorzugung bestimmter Clustergrößen durch Variation der Düsenstrahlbedingungen möglich [57]. Zu diesen Möglichkeiten gehören Koronaentladungen [5, 58–61] oder ein R2PI-Prozess am Monomermolekül mit nachfolgender Clusterbildung [62, 63, und Zitate]. Nach Abkühlung der gebildeten Ionen im Molekularstrahl wird über einen Massenselektor die zu untersuchende Clustermasse abgetrennt und photodissoziiert. Dieser Schritt ist fast immer mit einer vorhergehenden Akkumulation der Mutterspezies in einer *Ionenfalle* (*ion trap*) verbunden, um die Empfindlichkeit zu erhöhen [5, 58–63]. Allerdings kann dieses *trapping* (typischerweise in der ms- oder s-Domäne) zu ungewünschten Reaktionen der Cluster führen. Ein weiterer Nachteil dieser Variante ist, dass durch die Massenselektion alleine keine Isomere getrennt ausgewählt werden können.

Eine in dieser Hinsicht vorteilhaftere Methode vermeidet die unspezifische Ionenbildung dadurch, dass aus einem Molekularstrahl heraus über ein resonantes Zwischenniveau eine massen- und isomerspezifische Ionisation erfolgt und anschließend (typischerweise 50–100 ns nach dem UV-Puls) die gebildeten Ionen durch Absorption von IR-Strahlung zur Dissoziation gebracht werden. Diese Technik wird auch als IR-PARI-Spektroskopie (**I**nfra**R**ed **P**hotodissociation **A**fter **R**esonant **I**onization) bezeichnet [64]. Die Methode wurde in einer *messenger*-Variante von der Arbeitsgruppe um Mikami entwickelt [65] und später von Nakanaga und Mitarbeitern außer mit *messenger*-Edelgasatomen [66] bei der Messung von IR-Spektren der binären Anilin- H_2O^+ - und Anilin- NH_3^+ -Cluster angewendet [67, 68]. In unserer Arbeitsgruppe war es durch Anwendung dieser Technik erstmals möglich, neben den schon von Sawamura et al. per *ion trap* gemessenen Phenol(H_2O) $_{1-4}^+$ -Clustern [62] auch die $n = 7, 8$ -Clusterionen zu untersuchen ([64] sowie Abschnitt 6.2).

Abbildung 4.1 gibt das angewendete Anregungsschema wieder. Nach ei-

¹Wenn nicht anders angegeben, beschränken sich die folgenden Literaturangaben dieses Abschnitts auf spektroskopische Untersuchungen an ionischen Wasserclustern wie $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$, $\text{Cs}^+(\text{H}_2\text{O})_n$, $\text{NO}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ oder $[\text{Phenol}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$.

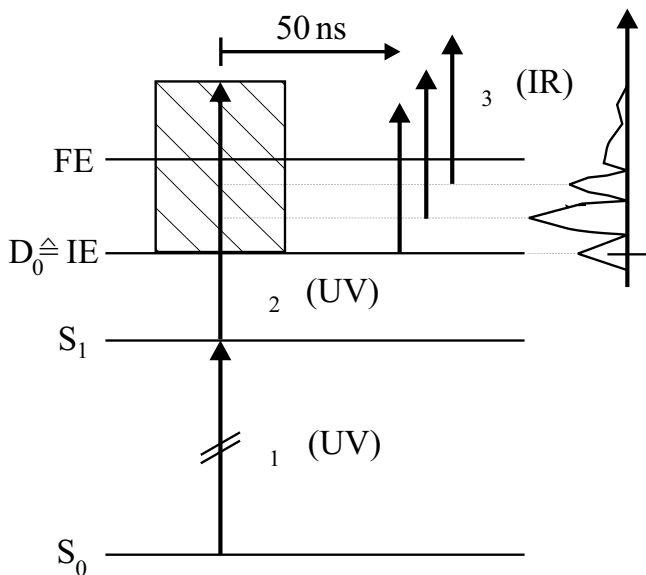


Abbildung 4.1: Anregungsschema bei der 2-Photonenionisation mit nachfolgender IR-Photodissoziation über die Fragmentationsenergie FE des Clusters hinaus. Rechts oben ist ein schematisches $D_0 \leftarrow S_1$ -Spektrum angegeben.

ner selektiven Anregung des $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergangs werden mit einem zweiten UV-Laser Photoionen gebildet, die je nach der Frequenz des verwendeten Lasers eine relativ geringe ($\lambda_2 = 355 \text{ nm}$) oder hohe ($\lambda_2 = \lambda_1$) Überschussenergie besitzen können. Durch die eingezeichnete Schraffur soll verdeutlicht werden, dass die gebildeten Ionen entsprechend den Ausführungen im Abschnitt 6.1.1 jeden Energiebetrag zwischen der Ionisationsenergie und der eingestrahlichten Energie aufweisen können, wobei ihre jeweilige relative Häufigkeit durch den Franck-Condon-Faktor des $D_0 \leftarrow S_1$ -Übergangs bestimmt wird. Sollten, was bei einem normalen FC-Muster von Ionen ungewöhnlich wäre, sehr hoch angeregte Ionen entstehen ($h\nu - FE \geq 3000 \text{ cm}^{-1}$), werden diese aufgrund ihrer kurzen Lebensdauer zerfallen sein, bevor der IR-Laser feuert (siehe [65] und ausführlicher im Kapitel 9). Letztendlich beobachtet man daher ein gemeinsames IR-Spektrum von Ionen in unterschiedlichen Schwingungszuständen. Die Methode lässt sich prinzipiell dadurch energie-

selektiv machen, dass der zweite UV-Laser gerade die Ionisationsschwelle des Clusters trifft. Diese Technik ist im Falle der von uns gemessenen, höheren Cluster nicht möglich, da aufgrund stark verschobener Potentialkurven gegenüber dem S_1 -Zustand verschwindend kleine FC-Faktoren bei der adiabatischen Ionisationsenergie vorliegen, siehe Abschnitt 6.1.3. Wie noch gezeigt wird, liegt die beobachtete volle Breite der von uns gemessenen IR-Übergänge mit etwa 10 cm^{-1} allerdings in einem Bereich, der mit dem von *ion trap*-Experimenten ohne Weiteres vergleichbar ist. Dort werden üblicherweise Schwingungstemperaturen von 120–170 K erhalten [5, 60].

Ein unmittelbarer Vorteil der IR-PD- gegenüber der ADIR-Technik besteht darin, dass im ersteren Falle die Bandenintensität direkt von der Absorptionswahrscheinlichkeit abhängt, während im anderen Falle diese Intensität zusätzlich noch von der Schwingungs-Autoionisationseffizienz der hohen Rydbergzustände abhängt, die dazu noch mit einer ebenfalls möglichen Prädissoziation in Neutralfragmente konkurriert [51, 69]. Eine zusätzliche Einschränkung der IR-PIRI-Methode ist die messtechnisch schwierige Nachweisbarkeit von langlebigen Rydbergzuständen. Es war aus diesem Grund bisher nicht möglich, mit dieser Methode IR-Spektren der höheren Phenol-Wasser-Cluster aufzunehmen.

Von Draves et al. [70] wurde eine Ratengleichung für eine 1-Photon-Dissoziation aufgestellt, die den unimolekularen Zerfall eines Clusters mit und ohne IR-Einwirkung sowie die IR-Anregungsrate berücksichtigt. Der Vergleich mit experimentellen Daten über die IR-PD-Intensität der methanolischen CO-Streckschwingung in $\text{Cs}^+(\text{CH}_3\text{OH})_n$ -Clustern ergab eine gute Übereinstimmung.

Sollte mehr als ein IR-Photon zur Fragmentation benötigt werden, werden die Zusammenhänge zwischen beobachteten IR-PD-Intensitäten und IR-Absorptionsspektren komplizierter. Dies hängt damit zusammen, dass in diesem Fall lediglich ein Mechanismus über ein oder mehrere *resonante* Zwischenschritte zu merklichen PD-Effekten führt. Allerdings beobachtet man gerade im Bereich von OH-Streckschwingungen oft starke Anharmonizitäten, die dazu führen, dass schon der 1. Oberton der Schwingungsmode stark von der ersten Harmonischen abweicht. Des weiteren könnte eine sehr effektive IVR-Rate nach der Absorption des ersten IR-Photons dazu führen, dass die Population des Zwischenniveaus vor dem zweiten Absorptionsschritt vorzeitig entleert wird [60, 63]. Steinfeld et al. geben eine ausführliche Beschreibung von IR-MPD-Mechanismen und ihrer mathematischen Modellierung [71, S. 484 und angegebene Literatur]. Dabei zeigt sich u.a., dass reale

Systeme immer ein Minimum an Leistungsverbreiterung benötigen, damit die Resonanzbedingungen für alle Zwischenschritte erfüllt sind.

Aufgrund der geringen effektiven Bindungsenergien (siehe Abschnitt 6.1.3) der hier untersuchten Phenol(H₂O)_{1-4,7,8}⁺-Cluster ist eine 1-IR-Photodissoziation zumindest für die höheren Cluster wahrscheinlicher (siehe die Diskussion in Abschnitt 6.2).

Die IR-PD-Spektren der untersuchten phenolischen Wasserclusterkationen wurden wie folgt aufgenommen: Zur Anregung des individuellen $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergangs (ν_1) wurde ein frequenzverdoppelter Farbstofflaser (LAS, LDL 205) verwendet, der durch die zweite Harmonische (532 nm) eines Nd:YAG-Lasers (*Spectra Physics*, GCR 170) gepumpt wurde. Als Laserfarbstoff wurde Fluorescein 27 und eine UV-Leistung von 0.1–0.5 mJ pro Puls verwendet. Untersucht wurden die $n = 1$ –4-, zwei der $n = 7$ - (36370 und 36372 cm⁻¹) und ein $n = 8$ -Cluster (36156 cm⁻¹), in Abbildung 2.7 sind die (1+1')-R2PI-Spektren wiedergegeben.

Bei den $n = 1$ –3-Clustern erfolgte die Ionisation aus dem S_1 -Zustand heraus mit der gleichen Frequenz ν_1 , während bei den $n = 3,4,7,8$ -Clustern als zweite Farbe ein Teil der dritten Harmonischen (355 nm $\triangleq$ 28170 cm⁻¹) des gleichen YAG-Lasers verwendet wurde (10–20 mJ pro Puls). Etwa 40–50 ns *nach* dem UV-Laser feuerte der IR-Laser (Zum Aufbau vergleiche Abschnitt 3.3). Das ionische IR-Spektrum wird dadurch erhalten, dass man sowohl die Signalabnahme des Muttersignals als auch den korrespondierenden Signalanstieg der Tochterionen in Abhängigkeit von der IR-Frequenz aufnimmt. Man beachte, dass alleine die relative Zeitverschiebung von UV- und IR-Laser über die Art des Spektrums entscheidet. Pulst der IR-Laser etwa 50 ns *vor* dem UV-Laser, so erhält man ein IR-UV-Lochbrennspektrum des S_0 -Zustandes (siehe Abschnitt 3.1), feuern die beiden Laser etwa zeitgleich, so wird das IR-UV-SHB-Spektrum des S_1 -Zustandes erhalten, wie von Ebata, Fujii und Mikami anhand der Phenol(H₂O)_{1,3}-Cluster demonstriert wurde [47].

II MESSERGEBNISSE

Phenol-Ethanol

Es ist schon lange bekannt, dass bei der Untersuchung verschiedener H-brückegebundener Phenolcluster deutlich messbare Unterschiede in den elektronischen Spektren und in den Schwingungsspektren auftreten, die sich auf sterische, induktive und mesomere Effekte in den jeweiligen Clusterstrukturen zurückführen lassen. Sicherlich wird ein Haupteinfluss durch die Natur des jeweiligen beteiligten Lösemittels selbst hervorgerufen werden. Zuerst wurden diese Einflüsse in Flüssigphasenspektren untersucht, insbesondere von Ito wurde in den 60er Jahren systematisch die Temperaturabhängigkeit der spektralen Lage der $\pi^* \leftarrow \pi$ -Übergänge des Phenols und anderer Aromaten in unpolaren Solventien bei Gegenwart verschiedener wasserstoffbrückenbildender Substanzen gemessen [72,73]. Die Lösungen waren hochverdünnt, um Einflüsse durch die Bildung höherer Polymere zu minimieren. Die beobachteten Verschiebungen des phenolischen $S_1 \leftarrow S_0$ -Ursprungs wurden auf unterschiedliche Protondonor- und Protonakzeptorwechselwirkungen in den gebildeten H-brückegebundenen Komplexen zurückgeführt und erlaubten dadurch Aussagen über die strukturelle *Konstitution* der Monomereinheiten zueinander. So konnte beispielsweise aus der Rotverschiebung des elektronischen Ursprungs von Phenol mit Ethanol im Vergleich zu reinem Phenol ($\Delta\tilde{\nu} = -250 \text{ cm}^{-1}$) geschlossen werden, dass in dem gebildeten 1:1-Komplex die Phenoleinheit als Protondonor fungiert.

Seit dem Beginn der Ära von Molekularstrahluntersuchungen können einfacher zu interpretierende, "kalte" Spektren aufgenommen und in Verbindung mit massenspektroskopischen Methoden bestimmte Clustergrößen selektiert werden. Anhand solcher Messungen an Phenolclustern mit verschiedenen H-brückenbindenden Molekülen wie Ammoniak [74,75], Aminen [76], Ethern, Alkoholen [77–79] und Wasser [80, und darin enthaltene Verweise] sowie an Ameisen- und Essigsäure [81,82] konnten detaillierte Aussagen über die Solvensanordnungen und über Eigenschaften der inter- und intramolekularen Potentialverläufe gemacht werden.

Verschiedene Orientierungen von Molekülen innerhalb des wasserstoff-

brückengebundenen Netzwerkes zeigen einen sehr viel schwächeren wenn auch messbaren Effekt. So war es experimentell möglich, die beiden Isomere des Benzol(H_2O)₈-Clusters mit einer D_{2d} - und S_4 -Symmetrie der (H_2O)₈-Einheit zu identifizieren [83, 84], ebenso die entsprechenden Isomere des reinen (H_2O)₈ [85] als auch die analogen Phenol(H_2O)₇-Strukturen sowie drei Phenol(H_2O)₈-Isomere [33, 86].

Einen besonderen Prüfstein für die Sensibilität und Selektivität der verwendeten spektroskopischen Methoden stellt daher die Charakterisierung unterschiedlicher *Rotamere* innerhalb eines solchen H-brückengebundenen Systems dar. Ethanol (EtOH) ist ein besonders einfaches Modellsystem eines solchen Lösemittels, das nichtäquivalente Konformere bildet. Durch eine Rotation der OH-Gruppe relativ zum CH-Gerüst können drei auf Lücke stehende ("staggered") Konformere ineinander überführt werden, die man als lokale Potentialminima verstehen kann. Dies sind eine optisch inaktive *anti*- und zwei zueinander enantiomere *gauche*-Anordnungen. Wird die Symmetrie des Ethanols durch Einführung einer weiteren chemischen Gruppe gestört, werden die beiden *gauche*-Formen ebenfalls energetisch unterscheidbar. Ein besonders einfacher Fall einer solchen Störung ist z.B. die Substitution eines der Methylen-H-Atome durch Deuterium, aber ein analoger Fall tritt auch beim binären Phenol-Ethanol-Cluster auf, der in unserer Arbeitsgruppe mit theoretischen und unterschiedlichen experimentellen Methoden untersucht wurde [39].

In Abbildung 5.1 wird die hier verwendete Nomenklatur der drei möglichen Rotamere dieses Clusters mit einer *trans*-linearen Wasserstoffbrücke, analog zum entsprechenden Phenol-Wasser-Cluster, verdeutlicht. Die dargestellten Strukturen sind als Minima von RHF-Geometrieoptimierungen mit dem 6-31G(d,p)-Basissatz erhalten worden. Zusätzlich sind die Übergangszustände der jeweiligen Rotamere bestimmt worden. Für diese Rechnungen wurde das *Gaussian 94*-Programmpaket verwendet [87], als SCF-Konvergenzkriterium wurden 10^{-8} Hartree, als strukturelles Konvergenzkriterium des Gradientenverfahrens 1.5×10^{-5} Hartree Bohr⁻¹ bzw. 1.5×10^{-5} Hartree Grad⁻¹ verlangt. Zusätzlich wurde eine Normalmodenanalyse unter Verwendung analytischer Gradienten durchgeführt. Der Übergangszustand *anti*→*gauche*(1) im Phenol-Ethanol-Cluster hat zum Beispiel seine imaginäre Frequenz bei 278 cm⁻¹.¹

¹Normalerweise wird ein Übergangszustand als Sattelpunkt einer Potentialfläche identifiziert. In diesem Fall führt ein Schnitt entlang der Reaktionskoordinate über ein *Maximum*. Die Übergangs-

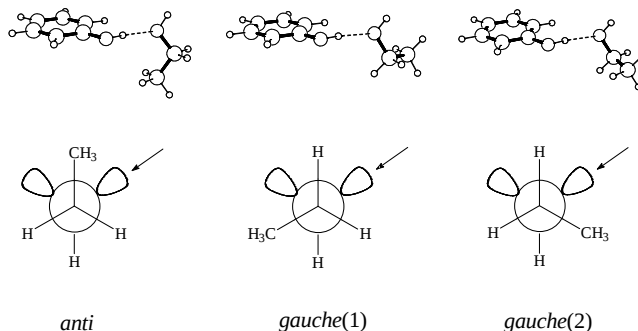


Abbildung 5.1: Berechnete Minimumenergiestrukturen (RHF/6-31G(d,p)-Niveau, obere Zeile) der Torsions-Konformere *anti*, *gauche(1)* und *gauche(2)* des Phenol-Ethanol-Clusters. Die entsprechenden *Newman*-Projektionen (untere Zeile) der Ethanoleinheit sind ebenfalls angegeben, der Pfeil markiert die Position des Phenols.

Konformer	$\Delta E_{\text{rel,SCF}}$	$\Delta E_{\text{rel,e}}$	$\Delta E_{\text{rel,0}}$	D_{SCF}	D_{e}	D_0
<i>anti</i>	0	86	88	2620	2030	1569
<i>gauche(1)</i>	77	40	0	2578	2112	1696
<i>gauche(2)</i>	13	0	8	2642	2152	1687
TS						
<i>anti</i> → <i>gauche(1)</i>	445	489	309	2614	2067	1648

Tabelle 5.1: Berechnete Energien (cm^{-1}) der Minimumenergiestrukturen und eines Übergangszustandes (TS) des Phenol-Ethanol-Clusters (RHF/6-31G(d,p)). $\Delta E_{\text{rel,X}}$: Bezogen auf das jeweils stabilste Konformer, $D_{\text{rel,X}}$: Fragmentationsenergie. X = SCF (unkorrigierte *ab initio*-Energie), e (BSSE-korrigiert) oder 0 (inklusive BSSE-Korrektur und Nullpunktsschwingungsenergien).

Tabelle 5.1 gibt die relativen SCF-Energien $\Delta E_{\text{rel,SCF}}$ der gefundenen Potentialminima (bezogen auf das jeweils stabilste Konformer), die entsprechenden Energiewerte $\Delta E_{\text{rel,e}}$ nach Korrektur des Basissatzüberlappingsfehlers (BSSE) [88] sowie die nach zusätzlicher Berücksichtigung der Nullpunktsschwingungsenergie erhaltenen Energiedifferenzen $\Delta E_{\text{rel,0}}$ an. Zusätzlich sind die berechneten Dissoziationsenergien zur Aufspaltung in die beiden Monomereinheiten eingetragen. Sie liegen im Bereich von 1569–1687 cm^{-1} und sind ähnlich groß wie der auf dem gleichen Theorieniveau berechnete Wert von 1551 cm^{-1} für Phenol(H_2O)₁ [89]. Nach einem Vergleich der $\Delta E_{\text{rel,0}}$ -Werte sollte das *gauche*(1)-Konformer das energetisch stabilste sein, allerdings sind die berechneten Energieabstände extrem klein ($< 90 \text{ cm}^{-1}$) und eine Entscheidung über die wahre Energieabfolge unter alleiniger Berücksichtigung dieser Informationen bleibt unsicher.

In Tabelle 5.2 sind die berechneten sechs intermolekularen und die intramolekularen CH- und OH-Streckschwingungsfrequenzen der drei Rotamere aufgeführt. Die Nomenklatur der intermolekularen Bewegungsformen entspricht der aus [79, 89]. Die CH-Streckschwingungsfrequenzen wurden entsprechend dem Vorschlag von Schütz et al. mit dem Faktor 0.91 skaliert [90]. Die Skalierungsfaktoren für die phenolische ($f = 0.865$) und die ethanolische ($f = 0.876$) OH-Streckschwingung wurden aus einem Vergleich experimenteller und theoretischer Daten bei Phenol(H_2O)₁ bzw. reinem Ethanol gewonnen. Für alle Konformere sind die phenolischen OH- und CH-Schwingungsfrequenzen nahezu gleich, im ethanolischen CH- und OH-Schwingungsbereich unterscheiden sich die *gauche*-Formen praktisch gar nicht, allerdings gibt es auch bei diesen beiden Spezies einige signifikante Unterschiede im Bereich der niederfrequenten intermolekularen Schwingungen. Die deutlichsten Unterschiede zwischen der *anti*-Form einerseits und den beiden *gauche*-Formen andererseits sind im Bereich der intermolekularen, und der ethanolischen CH- und OH-Schwingungsfrequenzen zu finden.

Sowohl die berechneten Energiedifferenzen der drei Rotamere als auch die Umwandlungsbarriere sind ähnlich groß wie beim reinen Ethanol (siehe unten). Es stellt sich daher die Frage, ob und wie diese Konformere spektroskopisch unterscheidbar sind. Die mögliche Schwierigkeit dieses Unterfan-

frequenz entlang dieser Koordinate entspricht dem Betrag der imaginären Frequenz des einen verlorengegangenen Schwingungsfreiheitsgrades.

<i>anti</i>	<i>gauche(1)</i>	<i>gauche(2)</i>
20 ρ_2	14 ρ_2	14 ρ_2
33 τ	21 β_2	32 β_2
37 β_2	27 τ	38 τ
72 ρ_1	67 β_1	66 β_1
77 β_1	77 ρ_1	89 ρ_1
150 σ	136 σ	161 σ
2889 $\nu_{sy}(\text{CH}_2)$	2893 $\nu_{sy}(\text{CH}_3)$	2892 $\nu_{sy}(\text{CH}_3)$
2907 $\nu_{sy}(\text{CH}_3)$	2904 $\nu_{sy}(\text{CH}_2)$	2905 $\nu_{sy}(\text{CH}_2)$
2920 $\nu_{as}(\text{CH}_2)$	2949 $\nu_{as}(\text{CH}_3)$	2949 $\nu_{as}(\text{CH}_3)$
2972 $\nu_{as}(\text{CH}_3)$	2972 $\nu_{as}(\text{CH}_2+\text{CH}_3)$	2974 $\nu_{as}(\text{CH}_2+\text{CH}_3)$
2983 $\nu_{as}(\text{CH}_3)$	2982 $\nu_{as}(\text{CH}_2+\text{CH}_3)$	2983 $\nu_{as}(\text{CH}_2+\text{CH}_3)$
3034 ν_{CH}	3034 ν_{CH}	3034 ν_{CH}
3042 ν_{CH}	3042 ν_{CH}	3043 ν_{CH}
3055 ν_{CH}	3055 ν_{CH}	3054 ν_{CH}
3064 ν_{CH}	3064 ν_{CH}	3064 ν_{CH}
3071 ν_{CH}	3071 ν_{CH}	3071 ν_{CH}
3512 $\nu_{\text{OH}}(\text{PhOH})$	3513 $\nu_{\text{OH}}(\text{PhOH})$	3508 $\nu_{\text{OH}}(\text{PhOH})$
3666 $\nu_{\text{OH}}(\text{EtOH})$	3660 $\nu_{\text{OH}}(\text{EtOH})$	3659 $\nu_{\text{OH}}(\text{EtOH})$

Tabelle 5.2: Eine Auswahl der berechneten harmonischen Frequenzen (cm^{-1}) des 1:1-Phenol-Ethanol-Komplexes und die Beschreibung ihrer Auslenkungen. Die Einzelheiten der Auswahl und Frequenzskalierung sind im Text erläutert.

gens wird beim Vergleich mit dem schon deutlich länger bekannten Problem bei reinem Ethanol deutlich.

Tatsächlich wurden schon 1936 von Badger und Bauer bei Messungen im Bereich des zweiten Obertons der OH-Streckschwingung von Ethanol und anderen Alkoholen zwei Bandensysteme festgestellt [91] und die Vermutung geäußert, dass es sich um zwei Rotationspotentialminima handelt.

Daraufhin wurde die Rotamerenstabilität hauptsächlich mit thermodynamischen Methoden untersucht [92, 93], so wurde von Barrow aus Wärmekapazitätsdaten die Methylrotationsbarriere zu 1150 cm^{-1} und die der Hydroxylgruppe zu 280 cm^{-1} bestimmt [94]. 1959 stellten Ōki und Iwamura Ergebnisse von IR-Messungen an verdünnten CCl_4 -Lösung vor. Beim Ethanol wurden zwei OH-Streckschwingungsbanden bei 3637.3 und 3627 cm^{-1} beobachtet, der Vergleich mit anderen Alkoholen, ausgehend vom Methanol, führte über induktive und sterische Argumente zu dem Schluss, dass die blauverschobene dem *anti*-Konformer zugeordnet werden müsse. Perchard und Josien [95] führten eine umfangreiche IR-Studie an den 12 deuterierten Isotopomeren in der Gasphase und unpolaren Lösungen durch und wiesen zwei Q-Zweige bei 3658.6 und 3676.1 cm^{-1} (Gasphasenwerte) nach, allerdings war keine eindeutige Zuordnung zu einem bestimmten Rotamer möglich, da die Spektralanalyse durch Schwingungskopplungen erschwert wurde. Es folgte eine Reihe mikrowellenspektroskopischer Untersuchungen, aus denen gefolgert wurde, dass das *anti*-Konformer das thermodynamisch stabilere sein müsste (z.B. [96, 97]), bis zu der genauen Analyse des Rotationspotentials durch Kakar und Quade [98]. Aufgrund der relativ geringen *anti*→*gauche*-Barriere von 409 cm^{-1} , tritt eine Torsionsaufspaltung von 3.23 cm^{-1} bei der *gauche*-Spezies auf, es wurden daher die Rotationskonstanten von *anti*, *gauche*⁺ und *gauche*⁻ ermittelt. Durch eine Populationsanalyse wurde der Energieabstand von *anti*- und *gauche*⁺-Niveau zu $E_0 = 41.2 \pm 5.0\text{ cm}^{-1}$ bestimmt. Ebenso wurden die Methyl- V_3 -Rotationspotentiale von *anti*- und *gauche*-Form (1158 bzw. 1331 cm^{-1}) sowie die V_1 -, V_2 - und V_3 -Terme des Hydroxylpotentials (57.0 , 0.8 und 395.0 cm^{-1}) erhalten. Bei den schwingungsspektroskopischen Untersuchungen (insbesondere im OH-Streckschwingungsbereich) durch Raman- [99–101] oder IR-Messungen [102, 103] in der Gasphase oder unpolaren Lösungen und in Argon- [104, 105] oder Stickstoffmatrizen [105, 106] wechselten sich anfangs die Zuordnungen ab, was hauptsächlich dadurch begünstigt wurde, dass das thermodynamisch instabilere *gauche*-Konformer in optisch inaktiver Umgebung mit einem statistischen

Faktor von 2 gewichtet werden muss (aufgrund der beiden enantiomeren Geometrien). Neuerdings wurde in Frage gestellt [105], dass bei den ursprünglichen Matrix-Untersuchungen von Barnes und Hallam [104] beide Konformere beobachtet wurden, vielmehr war vermutlich nur das *anti*-Rotamer in der Ar-Matrix vorhanden, welches einer Dublett-Aufspaltung unterlag. Die ungewöhnliche schlechte Separierbarkeit der beiden etwa 17 cm^{-1} entfernten OH-Streckschwingungsübergänge bei Raumtemperatur-Gasphasenmessungen konnte von Schiel und Richter auf signifikant populierte Schwingungs-Torsionsniveaus zurückgeführt werden [101]. Die hochfrequentere $\nu(\text{OH})$ -Bande wurde durch van der Veken und Coppens [107] bei einer Simulation des Rotationsschwingungsspektrums mit den Mikrowellendaten von Kakar und Quade [98] und dem Vergleich zur experimentellen Bandenform dem *anti*-Rotamer zugeordnet. Eine endgültige Entscheidung der schwingungsspektroskopischen Zuordnung war nur zusammen mit theoretischen Untersuchungen möglich. Schon 1969 stellten Krueger, Jan und Wieser [108] ein *trans lone pair*-Modell zur Erklärung der Blauverschiebung der *anti*-OH-Streckmodenbande vor. Die Argumentation ist die, dass je ein nichtbindendes O-Elektronenpaar in *trans*-Stellung zu einer CH-Bindung mit dem antibindenden σ^* -CH-Orbital überlappen kann. Dadurch findet eine Ladungsverschiebung zur CH-Gruppe hin statt, die zu einer Blauverschiebung der OH-Streckschwingung und zu einer Rotverschiebung der CH-Streckschwingung führen sollte. Da das *gauche*-Konformer des Ethanols nur eine, das *anti*-Konformer aber zwei dieser *trans lone pair*-Wechselwirkungen bewirken kann, sollte letzteres eine höherfrequente OH-Streckschwingungsbande aufweisen. Dieser Voraussage entsprechen auch unsere *ab initio*-Rechnungen der ethanolschen CH_2 - und OH-Frequenzen des Phenol-Ethanols, siehe Tabelle 5.2. Für reines Ethanol wurden *ab initio*- und molekülmechanische Berechnungen durchgeführt [109, 110], die abhängig von Methode und Basissatz entweder die *gauche*- oder die *anti*-Form als stabileres Konformer voraussagten, wobei die höchsten Methoden eher das *anti*-Rotamer favorisierten. Dabei wurden auch die berechneten Normalschwingungen mit den Daten von Perchard und Josien [95] verglichen [111, 112]. Bakke und Bjerkeseeth haben in einer umfassenden theoretischen Studie eine große Anzahl semiempirischer Molekülorbital- sowie *ab initio*-Methoden mit unterschiedlichen Basissätzen bei der Berechnung von alkanolischen Rotationsisomeren verglichen [113]. Der grundlegende Schluss ist, dass zwar die energetische Reihenfolge unterschiedlich bestimmt wird, aber in praktisch allen Fällen wurde die korrekte Frequenzreihenfolge der OH-

Streckschwingungsbande von *anti*- und *gauche*-Konformer vorhergesagt. Es scheint also, dass diese weitgehend lokalisierte Mode ein vielversprechendes Unterscheidungskriterium bei der Analyse des Phenol-Ethanol-Systems darstellen sollte. Die von uns vorausgesagte Frequenzdifferenz $\nu_{\text{OH}}(\textit{anti}) - \nu_{\text{OH}}(\textit{gauche})$ der Ethanoleinheit von etwa $+7\text{ cm}^{-1}$ entspricht derjenigen von reinem Ethanol ($+9\text{ cm}^{-1}$), das auf gleichem theoretischen Niveau berechnet wurde [113]. Der von Perchard und Josien gemessene Differenzwert bei Ethanol [95] beträgt $+7\text{ cm}^{-1}$, siehe oben. Alle bisher vorgestellten Experimente wurden nicht unter Molekularstrahlbedingungen unternommen. Dies wurde u.a. durch Ehbrecht und Huiskens verwirklicht, die Ethanol und seine Polymere im IR-Bereich via Photodissoziationsspektroskopie (siehe Abschnitt 6.2) untersuchten [114]. Auch hier wurden Berechnungen an den Dimeren und Trimeren durchgeführt, die eine größere Stabilisierung der *anti*-Formen um etwa $4\text{ kJ mol}^{-1} = 330\text{ cm}^{-1}$ ergaben. Trotz relativ kalter Umgebungsbedingungen von ca. 35 K wurden intensive IR-Banden, die eindeutig der *gauche*-Form zugeschrieben werden konnten, neben denen der *anti*-Form beobachtet. Allerdings war die spektrale Auflösung relativ grob und die Bandenbreite betrug mindestens 10 cm^{-1} .

Bezüglich des binären Phenol-Ethanol-Clusters gibt es erst eine deutlich geringere Anzahl von Veröffentlichungen. Vor den UV-Untersuchungen von Ito (siehe oben) betrieb Coggeshall IR-Studien substituierter Phenole in Tetrachlorkohlenstofflösungen, die zusätzlich noch Ethanol oder andere Alkohole enthielten. Die Rotverschiebung der Hydroxylgruppenabsorption wurde mit der Stärke der H-Brückenbindung in Zusammenhang gebracht [115]. Abe et al. beobachteten die laser-induzierte Fluoreszenz (LIF) [77] und dispergierte Fluoreszenz (DF) [78] dieses und anderer Komplexe in einem He-Molekularstrahl. Die Lage des $S_1 \leftarrow S_0$ 0_0^0 -Ursprungs wurde um 409 cm^{-1} niederenergetischer als die des Phenol (36349 cm^{-1}) bestimmt. Es wurde Zuordnungen für die intermolekulare β -(Biege-)Mode und die σ -(Streck-)Mode in S_0 und S_1 -Zustand getroffen (22 und 24 cm^{-1} bzw. 153 und 150 cm^{-1}). Aufgrund der hohen Bandendichte in der Nähe des elektronischen Ursprungs wurde der Verdacht geäußert, dass die beiden ersten etwa 15 cm^{-1} voneinander entfernten Banden durch zwei Rotationsisomere verursacht wurden. Diese Vermutung wurde später von Lipert und Colson in einem UV-UV-Lochbrennexperiment widerlegt [116]. Sie konnten zeigen, dass bei einer Analyse der intensiven Ursprungsbande im S_1 -Zustand alle Übergänge des Zweifarben-REMPI-Signals im SHB-Spektrum wiedergefunden wurden. Sie erklärten das ungewöhnliche Intensitätsmuster im nieder-

frequenten Bereich als eine Folge von *"multistate Fermi interactions"*. Das Ende dieses dichten Spektralbereichs wurde als Hinweis auf dynamische Prozesse oder als Ende dieser Normalschwingungsaktivität gedeutet. Für die ersten 6 Schwingungen wurden folgende Zuordnungen getroffen: $\nu_1 = 15$, $\nu_2 = 19$, $\nu_3 = 26$, $2\nu_1 = 31$, $\nu_1 + \nu_3 = 41$, und $2\nu_3 = 50 \text{ cm}^{-1}$. Hartland und Mitarbeiter verwendeten ein Raman-UV-Doppelresonanzexperiment (ionization loss stimulated Raman spectroscopy, ILSRS), um die Verschiebungen der Schwingungsbanden im S_0 -Zustand zu untersuchen, dabei wurden Raman-Linienbreiten im Bereich von etwa 1 cm^{-1} festgestellt [117]. Es wurden außerdem (1+1)- und (1+1')-R2PI-Messungen durchgeführt, es findet sich aber kein Hinweis auf die Anwesenheit von unterschiedlichen Konformeren. Cordes et al. untersuchten den Phenol-Ethanol-Cluster durch Anwendung der Zweifarben-REMPI- und ZEKE-Spektroskopie in einem Argon-Molekularstrahl [118]. Dabei wurde ein spektraler Bereich inter- und intramolekularer Schwingungen über mehr als 1700 cm^{-1} erfasst, die intermolekulare Streckschwingung des S_1 -Zustandes wurde neu zugeordnet und die des Ions erstmals gemessen (162 bzw. 279 cm^{-1}); zusätzlich wurde die Ionisationsenergie des Clusters zu $62901 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ ermittelt. Aufgrund der unterschiedlichen ZEKE-Spektren aus verschiedenen Schwingungsniveaus im S_1 -Zustand wurde die von Lipert und Colson vorgeschlagene *"multistate Fermi resonance"*-Hypothese als relativ unwahrscheinlich befunden. Es wurde nach Hinweisen auf die Anwesenheit von Konformeren gesucht, aber keine gefunden.

5.1 REMPI-Spektren

Bei einer systematischen LIF- und DF-Studie in unserer Arbeitsgruppe an verschiedenen binären Phenolclustern, die mit einer guten spektralen Auflösung von $< 0.1 \text{ cm}^{-1}$ durchgeführt wurden, zeigte sich bei der Untersuchung des Phenol-Ethanol eine deutliche Aufspaltung der $S_1 \leftarrow S_0$ -Ursprungsbande und ein ungewöhnliches Intensitätsmuster in den DF-Spektren [119]. Dieses unerwartete spektrale Phänomen wurde mittels Einfarben-REMPI-Spektren weiter untersucht, da diese Methode eine Massenselektion ermöglicht. Dabei wurden gleichzeitig die Ionensignale höherer Phenol(EtOH) $_n$ -Cluster ($n = 2-5$) registriert, um mögliche Fragmentationen auf die $n = 1$ -Massenspür auszuschließen. Tatsächlich konnte zum Beispiel für die $n = 2,3$ -Masse bei 35946 cm^{-1} ein kleines aber signifikantes Signal

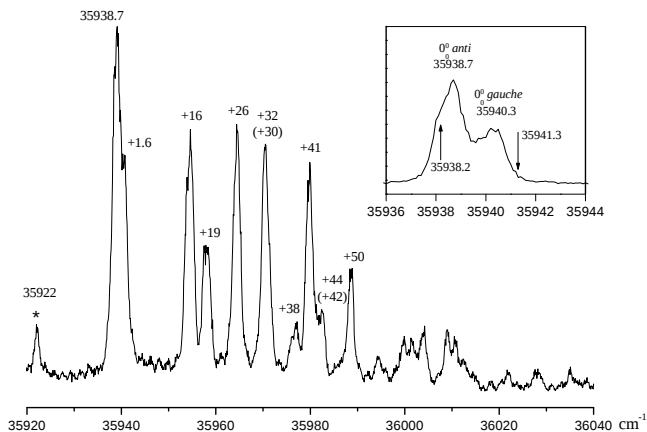


Abbildung 5.2: (1+1)-R2PI-Spektrum von Phenol(Ethanol)₁. Die Schwingungsübergänge sind bezüglich des intensiveren (schwächeren) Ursprungs bei 35938.7 cm⁻¹ angegeben. Der Bildeinsatz zeigt den Bereich des S₁0₀-Zustandes mit zwei deutlich erkennbaren Übergängen in besserer Auflösung. Die spektralen Positionen für das IR-UV-SHB-Analyse sind durch Pfeile gekennzeichnet. Der schwache Übergang (*) ist eine heiße Bande.

gefunden werden, allerdings ist dieses nicht auf der $n = 1$ -Massenspur zu sehen.

Abbildung 5.2 gibt das gemessene R2PI-Spektrum wieder. Die Aufspaltung der Ursprungsbande von etwa 1.6 cm⁻¹ ist deutlich zu sehen, eine Bandenanalyse führt zu einem Intensitätsverhältnis von etwa (2-3):1 zum Vorteil des niederenergetischeren Übergangs bei 35938.7 cm⁻¹ gegenüber der bis zu diesem Zeitpunkt unveröffentlichten [77, 116–118] Bande bei 35940.3 cm⁻¹. Dieses Intensitätsverhältnis blieb bei einer Erhöhung des Helium-Stagnationsdrucks unverändert, während die Bande bei 35922 cm⁻¹ praktisch verschwand. Der letzte Übergang wurde schon von Cordes et al. einer heißen Bande zugeschrieben [118]. Auch alle weiteren vibronischen Übergänge in Abb. 5.2 sind von früheren Untersuchungen her bekannt [77, 116, 118]. Die von uns charakterisierte [39] 35940.3 cm⁻¹-Bande verschwand praktisch vollständig, nach dem das Helium-Seedergas durch eine Mischung aus Helium und Neon (70:30) ersetzt wurde.

Diese Eigenschaften des Bandensystems bei ca. 35939 cm⁻¹ geben zu

der Vermutung Anlass, dass es sich bei den beiden um weniger als 2 cm^{-1} verschobenen Banden um die $S_1 \leftarrow S_0 0_0^0$ -Übergänge zweier Isomere, und zwar wahrscheinlich Rotationsisomere der Ethanoleinheit im Cluster, handeln könnte. Auch wenn aus dem Informationsgehalt eines R2PI-Spektrums heraus diese Frage nicht eindeutig beantwortet werden kann, so sprechen einige zusätzliche, wenn auch schwächere Hinweise dafür: Die Verschiebung der Ursprungsübergänge ist sehr klein, was für eine sehr große Ähnlichkeit der möglichen Spezies spricht, wenn eine heiße Bande nicht in Frage kommt. Dies wird deutlich, wenn man zum Beispiel die Verschiebung des schwingungslosen $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergangs von *trans*-Stilben gegenüber dem sehr schwach gebundenen *trans*-Stilben-He-Cluster heranzieht, bei dem eine Verschiebung von 6.5 cm^{-1} beobachtet wurde [120]. Des Weiteren würden die voraussichtlich sehr geringen Stabilitätsunterschiede der Rotamere, wie es die *ab initio*-Rechnung nahelegt, in einem Temperaturbereich von wenigen 10 K zu deutlichen Intensitätsunterschieden führen, worauf die Experimente mit dem Ne:He-Gemisch hinweisen, da Neon aufgrund seiner großen Masse effektiver abkühlen kann (siehe Abschnitt 2.1).

5.2 Doppelresonanzspektroskopie

Aus dem REMPI-Spektrum alleine sind nur wenige weitere Informationen zu ziehen, da diese Methode nicht zustandsselektiv ist. Hier bietet sich eine Doppelresonanztechnik wie das spektrale Lochbrennen an. Eine Möglichkeit ist ein IR-UV-Lochbrennenexperiment, aus dem man wertvolle Informationen über den OH- und CH-Streckschwingungsbereich der untersuchten Spezies erhält, was besonders bei H-brückengebundenen Clustern von Vorteil ist [33, 81, 121, 122].

In Abbildung 5.3 ist der auf diese Weise gemessene Bereich des S_0 -IR-Spektrums dargestellt. Dabei wurde der UV-Analyselaser jeweils auf zwei spektral in den Flanken liegende Positionen der Ursprünge gesetzt (35938.7 und 35949.3 cm^{-1} , siehe die Pfeile in Abb. 5.2) und der IR-Laser durchgestimmt, vergleiche Kapitel 3. Eine intensive Bande tritt in beiden Spektren bei 3432 cm^{-1} auf, und lässt sich in Bezug auf die *ab initio*-Rechnungen sicherlich der phenolischen OH-Streckschwingung zuordnen (siehe Tabelle 5.2). Diese starke Rotverschiebung von 225 cm^{-1} gegenüber reinem Phenol ist ähnlich wie beim vergleichbaren binären Phenol-Wasser-Cluster (3524 gegenüber 3657 cm^{-1} [121]) darauf zurückzuführen, dass die starke Wasserstoffbrückenbindung die phenolische OH-Bindung schwächt. Ausgehend von

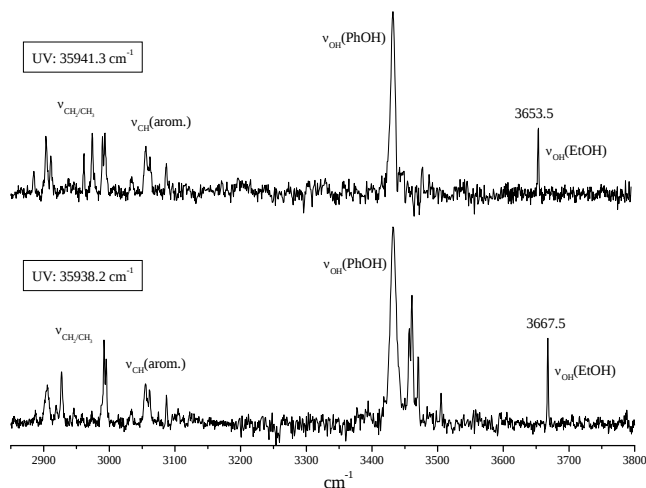


Abbildung 5.3: IR-UV-Lochbrennspektrum der beiden S_1 -Ursprungsübergänge von Phenol(EtOH)₁. Es wurden jeweils die spektralen Bereiche analysiert, die in Abbildung 5.2 durch Pfeile markiert sind. Die vier IR-Übergänge zwischen 3455 und 3505 cm^{-1} sind vermutlich Kombinationsbanden und aufgrund des stärkeren Analysesignals nur bei der 35938.2 cm^{-1} -Analysebande sichtbar.

unseren theoretischen Ergebnissen sind für alle Konformere nur geringfügige Unterschiede in den Frequenzen dieser Schwingungsmode zu erwarten, die aufgrund der auffällig großen spektralen Breite des Übergangs von fast 16 cm^{-1} bei einer typischen IR-Leistung von 2–3 mJ pro Puls (Durchmesser des IR-Strahls: etwa 1–2 mm) nicht separiert werden können.

Daher haben wir diesen Schwingungsübergang bei einer möglichst kleinen IR-Leistung von 0.5 mJ pro Puls wiederholt gemessen (Abbildung 5.4). Tatsächlich konnten wir eine deutliche Einengung des spektralen Profils auf etwa die Hälfte erreichen, jedoch waren dadurch auch bei den kleinsten verwendeten IR-Leistungen keine signifikanten Unterschiede in der phenolischen OH-Streckenschwingung der beiden analysierten UV-Positionen festzustellen. Das Ausmaß der Leistungsverbreiterung ist aber an sich schon ungewöhnlich hoch, daher muss man bei Untersuchungen über dynamische Prozesse (Lebensdauererweiterungen) an Übergängen mit hohen Absorptionsquerschnitten diesen Einfluss kritisch hinterfragen. Die in unse-

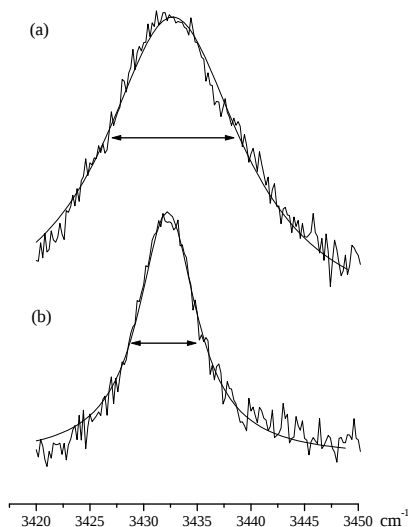


Abbildung 5.4: Abhängigkeit der Absorptionsbreite der phenolischen OH-Streckschwingung von der eingestrahlten IR-Leistung im IR-UV-Spektrum von Phenol(EtOH)₁. Die UV-Analysefrequenz beträgt 35941.3 cm^{-1} . Die volle Breite auf halber Höhe (FWHM) hängt deutlich von der IR-Intensität ab: (a) FWHM = 15.6 cm^{-1} bei 2.5 mJ pro Puls, (b) FWHM = 6.5 cm^{-1} bei 0.5 mJ pro Puls.

rem Experiment verwendeten Leistungen im mJ/Puls -Bereich sind für IR-UV-Lochbrennexperimente eher als typisch anzusehen [55, 81, 121, 122].

Ebenfalls im OH-Streckschwingungsbereich sind bei beiden Spektren je ein schmalbandiger Übergang von $1\text{--}2\text{ cm}^{-1}$ FWHM bei 3653 bzw. 3667 cm^{-1} zu beobachten. Sie sind den jeweiligen OH-Schwingungen der Ethanoleinheit zuzuordnen. Dieser deutliche Frequenzunterschied weist auf die zwei sehr unterschiedlichen Ethanol-Konformere in *anti*- und *gauche*-Orientierung hin. Selbst die absoluten Frequenzen stimmen sowohl qualitativ wie quantitativ gut mit denen von reinem Ethanol in der Gasphase (3659 und 3676 cm^{-1} [95]) oder in Stickstoffmatrizen (3650 und 3653 cm^{-1} [105]) gut überein. Die Übereinstimmung zu den von uns berechneten Werten von etwa 3660 cm^{-1} für beide *gauche*-Formen und 3666 cm^{-1} für die *anti*-Form ist überraschend gut (Tabelle 5.2). Es ist äußerst wichtig, dass die verwendeten Analysepositionen im Flügelbereich des Übergangs liegen, denn selbst bei

der Analyse auf dem Intensitätsmaximum des niederfrequenten $S_1 \leftarrow S_0$ -Ursprungs bei 35939 cm^{-1} sind aufgrund der spektralen Überlappung beide ethanolischen OH-Streckschwingungen zu beobachten.

Die obige Zuordnung findet im ethanolischen CH-Streckschwingungsbereich zusätzliche Bestätigung: In Abbildung 5.5 ist der CH-Streckschwingungsbereich im Vergleich zu einem entsprechenden IR-UV-Lochbrennspektrum von reinen Phenol (oberstes Spektrum 1, der analysierte UV-Übergang ist der vibronische Ursprung bei 36348 cm^{-1}) und zu den berechneten Linienspektren (4–6) der drei Rotamere dargestellt. Die aromatischen CH-Schwingungsfrequenzen sind von den aliphatischen gut separiert und unterscheiden sich wenig bei den Konformeren untereinander wie auch vom reinen Phenol. Alle drei CH_3 - und beide CH_2 -Schwingungen sind in beiden Konformeren-Spektren zu sehen. Offensichtlich bilden die $\nu_{as}(\text{CH}_3)$ -Schwingungen einen wohl separierten Frequenzblock (siehe Tabelle 5.2), während die symmetrischen CH_2 -Schwingungen der bei 35938.2 cm^{-1} analysierten Bande eine deutliche Rotverschiebung aufweisen (zum Beispiel 2927 gegenüber 2961 cm^{-1}). Entsprechend dem "trans lone pair"-Modell ist zu erwarten, dass die Methylengruppenmoden beim *anti*-Konformer aufgrund einer weiteren Besetzung des antibindenden σ^* -Molekülorbitals der CH-Bindung geschwächt wird. Sowohl die Blauverschiebung der $\nu_{\text{OH}}(\text{EtOH})$ als auch die Rotverschiebung der $\nu(\text{CH}_2)$ weisen darauf hin, dass es sich bei dem UV-Übergang, der bei 35938.2 cm^{-1} analysiert wurde, um den der *anti*-Form von Phenol(Ethanol)₁ handelt, während die bei 35941.3 cm^{-1} analysierte Bande dem *gauche*-Rotamer zugeordnet wird. Aus einem einfachen Intensitätsvergleich der beiden UV-Übergänge scheint zu folgen, dass die *anti*-Form die stabilere ist. Derartige Intensitätsvergleiche können zwar leicht in die Irre führen, wie weiter oben am Beispiel des Ethanols gezeigt wurde. Allerdings ist anzunehmen, dass die zweite *gauche*-Form spektral eher dichter an der ersten absorbiert als am S_1 -Ursprung des *anti*-Rotamers, so dass eine solche Quasientartung ähnlich wie beim reinen Ethanol zu einem statistischem Grenzverhältnis von *gauche:anti* = 2:1 führen sollte. Unter der Annahme, dass der Ne:He-geseedete Molekularstrahl den Komplex eher stärker abkühlt als der reine He-Strahl, spricht die starke Signalabnahme der *gauche*-Form ebenfalls eher für diese Stabilitätsfolge. Die *ab initio*-Berechnungen sprechen für eine sehr kleine Differenz der Energielagen der Nullpunktschwingungsniveaus (unter harmonischer Näherung) aller Rotamere, daher scheint die Annahme spektral sehr dicht beieinander liegender Ursprünge gerechtfertigt zu sein. Dies würde auch erklären, dass bisher das zweite *gau*-

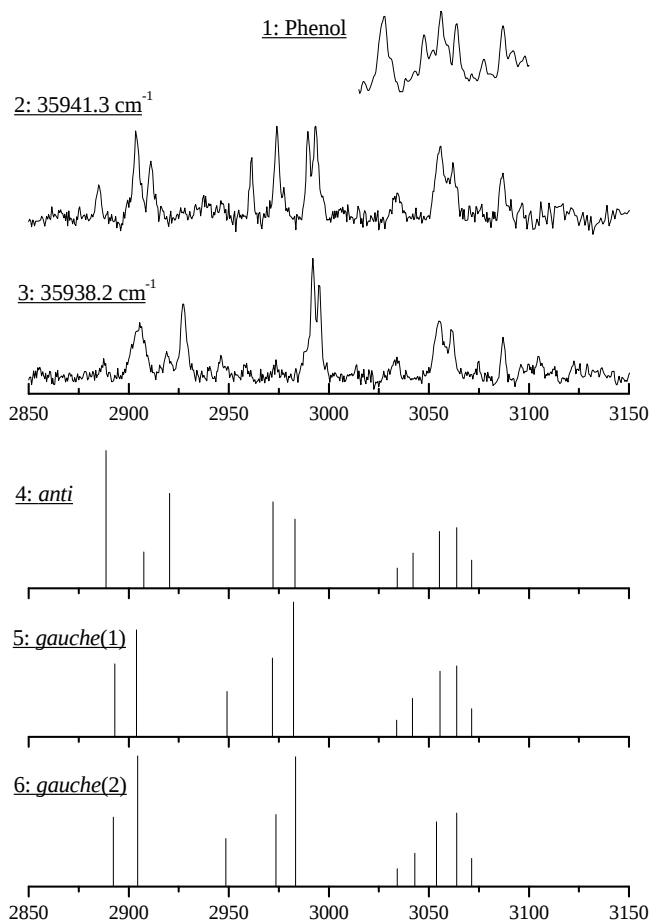


Abbildung 5.5: IR-UV-SHB-Spektren von Phenol (1), den beiden analysierten S_1 -Ursprüngen von Phenol(EtOH)₁ (2 und 3) sowie das berechnete IR-Spektrum aus einer Normalmodenanalyse der drei Phenol(EtOH)₁-Konformere (4, 5 und 6).

che-Konformer noch nicht identifiziert wurde.

Die Betrachtung der niederfrequenten, intermolekularen Schwingungen des elektronischen Grundzustandes (siehe Tabelle 5.2) lässt ebenfalls auf charakteristische Unterschiede dieser sehr ähnlichen Strukturen hoffen, daher wurden in unserer Arbeitsgruppe zusätzlich dispergierte Fluoreszenz-(DF) Spektren des Phenol-Ethanol-Komplexes gemessen [39]. Dazu wurden neben den beiden $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergängen verschiedene andere vibronische Übergänge angeregt und die Fluoreszenz in die Grundzustandsschwingungsniveaus registriert (Abbildungen 5.6 und 5.8).

Ähnlich wie die intramolekularen Streckschwingungen zeigen diese Spektren individuelle Signaturen. So sind die Übergänge bei 22, 45, 153 und bei 177 cm^{-1} charakteristisch für das bei 35938.2 cm^{-1} analysierte Isomer, während die Übergänge bei 33, 162 und 194 cm^{-1} dem zweiten Isomer zugeordnet werden können, siehe Abb. 5.6. Wahrscheinlich resultiert die Bande bei 22 cm^{-1} in Abb. 5.6 (b) und diejenige bei 33 cm^{-1} in Abb. 5.6 (a) aus einer gleichzeitigen Anregung des jeweils anderen Konformers aufgrund der spektral überlappenden $S_1 \leftarrow S_0$ -Ursprünge. Aufgrund einer klaren energetischen Separation der jeweils zwei DF-Banden oberhalb etwa 150 cm^{-1} von den niederfrequenten Torsions- und Biegeschwingungen können die Banden bei 153 und 162 cm^{-1} den intermolekularen Streckschwingungen der beiden Konformere zugeordnet werden. Bei einem Vergleich mit den berechneten Werten aus der Normalmodenanalyse in Tabelle 5.2 zeigt sich, dass die σ -Schwingungen des *anti*- und *gauche*(2)-Konformers bei 150 bzw. 161 cm^{-1} überraschend gut mit diesen Werten übereinstimmen. Damit wird unabhängig von der Analyse des IR-UV-Spektrums die *anti*-Zuordnung bestätigt. Die entsprechende σ -Mode des *gauche*(2)-Rotamers wäre bei 136 cm^{-1} zu erwarten, aber wird nicht beobachtet. Ein Rückblick auf die (1+1')-R2PI-Spektren von Cordes und Mitarbeitern [118] legt die Vermutung nahe, dass die von dieser Arbeitsgruppe der $\sigma(S_1)$ -Schwingung zugeordnete Bande bei 162 cm^{-1} ebenfalls zum *anti*-Konformer gehört.

Da die DF-Spektren der angeregten Schwingungen des S_1 -Zustandes (s.u.) ein kompliziertes Intensitätsmuster aufweisen, was auf eine starke Kopplung der jeweiligen Schwingungsmoden deutet, haben wir uns entschlossen, in einem UV-IR-SHB-Experiment die gut separierten ethanolschen OH-Streckschwingungsfrequenzen bei 3653 und 3667 cm^{-1} zu pumpen. Eine alternative Möglichkeit wäre die Anwendung eines UV-UV-Experimentes gewesen, doch die spektrale Nähe der beiden Ursprungs-Übergänge deutet darauf, dass es Schwierigkeiten bei einem selektiven UV-

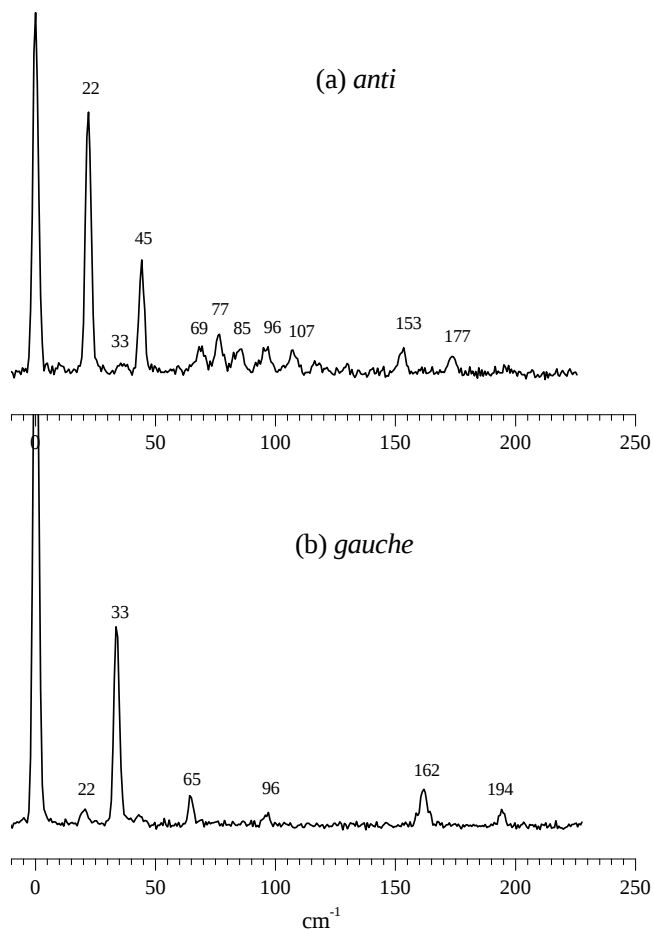
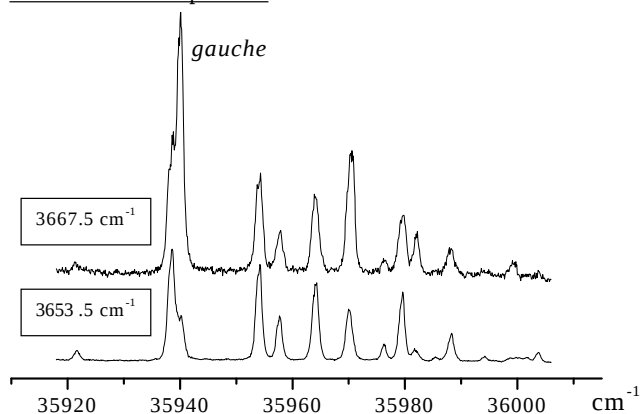


Abbildung 5.6: DF-Spektren des elektronischen Ursprungs von Phenol(EtOH)₁ analysiert bei (a) 35938.2 cm⁻¹ und bei (b) 35941.3 cm⁻¹.

a: UV-IR-SHB Spektren



b: Differenzspektren

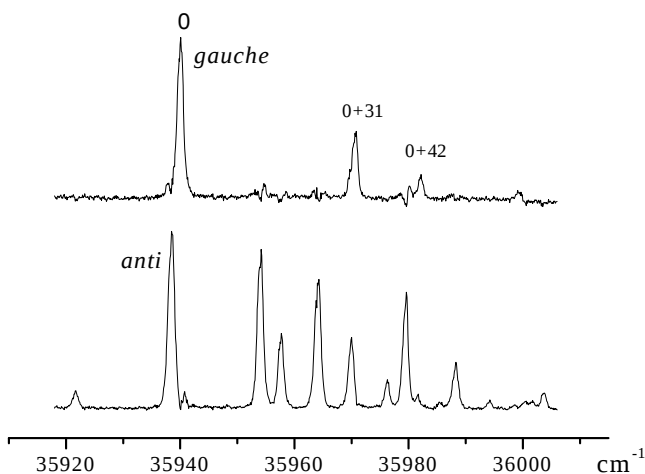


Abbildung 5.7: a: UV-IR-Doppelresonanzspektren des ethanolischen S_0 -OH-Streckschwingungsübergangs der beiden Phenol(EtOH)₁-Isomere (3653.5 und 3667.5 cm^{-1}). Das R2PI-Analysesignal zeigt Intensitätsverluste bei vibronischen $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergängen, die vom gleichen Grundzustand der jeweils gepumpten IR-Übergänge ausgehen. b: Differenzspektren des *gauche*-Isomers (Obere Spur minus untere Spur in a) und des *anti*-Isomers (Untere Spur minus obere Spur in a nach Skalierung wie im Text beschrieben).

Brennen geben kann. Dies ist insbesondere bei Lochbrennexperimenten oft der Fall, bei denen es oft zu einer Leistungsverbreiterung der analysierten Banden kommt. Die beiden erhaltenen UV-IR-Spektren sind in Abbildung 5.7 a dargestellt. Außerdem wurden jeweils die Differenzspektrum der beiden Spuren gebildet, da das spektrale Lochbrennen nur zu einer unvollständigen Signalabnahme führt. Dazu wurde an beiden UV-IR-Spektren eine Bandenanalyse des Ursprungs (siehe Abbildung 5.2) vorgenommen. Um das jeweilige reine UV-IR-Spektrum einer Spezies zu erhalten, wurde das zweite Spektrum so skaliert, dass die zu eliminierende, zweite Spezies die gleiche Fläche am elektronischen Ursprung aufweist. Nach der Subtraktion der beiden Spektren voneinander erhält man ein Differenzspektrum, das nur noch die Signale eines Isomers enthält, wie in den beiden unteren Spektren von Bildteil b zu sehen ist. Das *gauche*-Spektrum in Abb. 5.7 b (oben) gezeigt, man erkennt, dass die Übergänge bei $35940+31$ und $+42\text{ cm}^{-1}$ hauptsächlich zu der *gauche*-Spezies gehören, die den höherfrequenten elektronischen Ursprung aufweist. Die anderen Übergänge und auch die heiße Bande bei 35922 cm^{-1} gehören hauptsächlich zum *anti*-Rotamer. Interessanterweise ist die relativ intensive und spektral gut abgetrennte intermolekulare *gauche*-Bande bei $+31\text{ cm}^{-1}$ ebenfalls im UV-UV-SHB-Spektrum von Lipert und Colson zu sehen (hier wurde ebenfalls mit He als Seedergas gearbeitet), vermutlich hat die schlechtere spektrale Auflösung von Analyse- oder Brennlaser die Separation der Konformere verhindert. Das Intensitätsmuster im REMPI-Spektrum von Cordes et al. gleicht eher dem des reinen *anti*-Isomers (Abb. 5.7 b oben), es wurde allerdings auch reines Argon als Seedergas verwendet.

Die DF-Spektren der acht intensivsten vibronischen Übergänge werden in Abbildung 5.8 präsentiert. Die analysierten Übergänge bei $35938+16/+19/+25\text{ cm}^{-1}$ korrelieren entsprechend der $\Delta v = 0$ -Vorzugsregel (*propensity rule*) mit den S_0 -Schwingungen bei $+22/+25/+45\text{ cm}^{-1}$. Diese Regel besagt, dass bei einer elektronischen Schwingungsanregung jene mit einer minimalen Schwingungsquantenänderung besonders wahrscheinlich sind, wenn die Geometrieänderung bei der Anregung klein ist. Diese können den berechneten niederenergetischsten Schwingungsmoden ρ_2 , τ und β_2 des *anti*-Konformers zugeordnet werden, vergleiche Tabelle 5.4 und 5.3. Diese Zuordnung unterscheidet sich von der Korrelation $+25(S_1) \leftrightarrow +22(S_0)$ durch Abe et al.

Wie die Analyse der UV-IR-Spektren zeigte, gehören die Übergänge bei $35938+33/+44\text{ cm}^{-1}$ ($\triangleq 35940+31/+42\text{ cm}^{-1}$) hauptsächlich zum *gauche*-

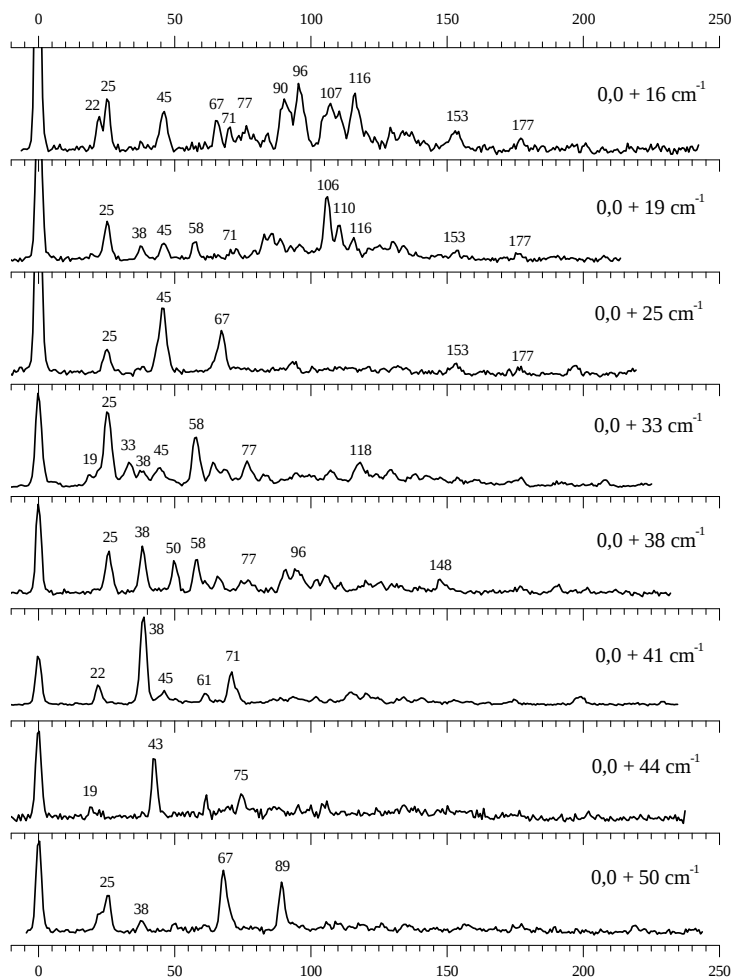


Abbildung 5.8: DF-Spektren der ersten acht vibronischen Übergänge des Phenol(EtOH)₁-Clusters. Die angegebenen relativen spektralen Positionen beziehen sich auf den intensiveren Ursprung bei 35938 cm⁻¹. Die Übergänge bei +33 und +44 cm⁻¹ gehören hauptsächlich zum Ursprung bei 35940 cm⁻¹ und entsprechen den Übergängen 35940+31/+42 cm⁻¹.

Exp. S_1 -Übergänge (relativ zu 35938 cm^{-1})	Zuordnung	
	<i>anti</i>	<i>gauche</i> (2)
16	ρ_2	
19	τ	
25	β_2	
33	$(2\rho_2)$	β_2
38	2τ	
41	^a $ \rho_2 + \beta_2$	
44	$(\tau + \beta_2)$	τ
50	$2\beta_2$	
162 ^b	σ	

Tabelle 5.3: Zuordnung der niederfrequenten Übergänge des S_1 -Zustandes zu den Phenol(EtOH)-Konformeren *anti* und *gauche*(2). Die senkrechten Linien geben alternative Zuordnungen an.

^aKorreliert mit dem unbekannten S_0 -Übergang bei $+38\text{ cm}^{-1}$.

^bAus [118].

Konformer. Die entsprechenden DF-Spektren zeigen Grundzustandsschwingungen bei 19 und 43 cm^{-1} , die in den anderen DF-Spektren nicht vorkommen, sie sollten daher der *gauche*-Spezies zugeordnet werden können. Weitere Übergänge in den DF-Spektren können als Kombinationsbanden oder Obertöne der Fundamentalschwingungen erklärt werden, die offensichtlichsten Zuordnungen sind in Tabelle 5.4 angegeben. Die intensive S_0 -Schwingung bei $+38\text{ cm}^{-1}$ korreliert mit der entsprechenden S_1 -Schwingung bei $+41\text{ cm}^{-1}$, sie konnte allerdings bisher mit keiner der berechneten Normalschwingungen erklärt werden.

Die bisher noch nicht behandelten vier Übergänge bei $+25$, $+29$, $+39$ und $+73\text{ cm}^{-1}$ relativ zur phenolischen OH-Schwingung des *anti*-Isomers (Abb. 5.3 unteres Spektrum) können nun mit den DF-Spektren erklärt werden. Sie sind nur bei hohen IR-Leistungen von $2\text{--}3\text{ mJ}$ pro Puls zu messen und können als Kombinationsbanden der phenolischen OH-Schwingung mit den intermolekularen Schwingungen bei $+22$, $+25$, $+38$ und $+71(+77?)\text{ cm}^{-1}$ verstanden werden. Die Intensität dieser Banden wäre für ein normales Absorptionsspektrum ungewöhnlich hoch, aber aufgrund der stärkeren Kopplungsmöglichkeiten mit anderen Moden gegenüber den reinen Fundamentalschwingungen sind mehr strahlungslose Depopulierungskkanäle zur Ver-

<i>anti</i>			<i>gauche(2)</i>		
exp.	berechn.	Zuordnung	exp.	berechn.	Zuordnung
22	20	ρ_2	19	14	ρ_2
25	33	τ	33	32	β_2
45	37	β_2	43	38	τ
67/71	72	ρ_1	65	-166	$2\beta_2 \beta_1$
77	77	β_1	75	89	ρ_1
89		$2\beta_2$	96		$3\beta_2 \beta_2 + \beta_1$
153	150	σ	162	161	σ
174		$\sigma + \rho_2$	194		$\sigma + \beta_2$
177		$\sigma + \tau$			
2888		<i>a</i>	2885		<i>a</i>
2905	2889	$\nu_{sy}(\text{CH}_2)$	2903	2892	$\nu_{sy}(\text{CH}_3)$
2919	2907	$\nu_{sy}(\text{CH}_3)$	2911	2905	$\nu_{sy}(\text{CH}_2)$
2927	2920	$\nu_{as}(\text{CH}_2)$	2961	2949	$\nu_{as}(\text{CH}_2+\text{CH}_3)$
2992	2972	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$	2974		<i>b</i>
2995	2983	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$	2989	2974	$\nu_{as}(\text{CH}_2+\text{CH}_3)$
3035	3034	ν_{CH}	2993	2983	$\nu_{as}(\text{CH}_2+\text{CH}_3)$
	3042	ν_{CH}	3033	3034	ν_{CH}
3055	3055	ν_{CH}		3043	ν_{CH}
3061	3064	ν_{CH}	3056	3054	ν_{CH}
3087	3071	ν_{CH}	3062	3064	ν_{CH}
3432	3512	$\nu_{\text{OH}}(\text{PhOH})$	3087	3071	ν_{CH}
3667	3666	$\nu_{\text{OH}}(\text{EtOH})$	3432	3508	$\nu_{\text{OH}}(\text{PhOH})$
			3653	3659	$\nu_{\text{OH}}(\text{EtOH})$

Tabelle 5.4: Vergleich der experimentellen Schwingungsfrequenzen des Grundzustandes von Phenol(Ethanol)₁ mit berechneten harmonischen Frequenzen (cm⁻¹) des *anti*- und *gauche(2)*-Rotamers. Die senkrechten Linien geben alternative Zuordnungen an. Die Einzelheiten der Frequenzskalierung sind im Text erläutert.

^aOberton oder Kombinationsbande.

^bKombinationsbande.

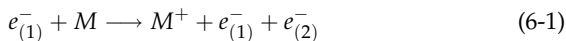
fügung, was bei einem Lochbrennspektrum diese Art von Übergängen deutlicher hervortreten lässt.

[Phenol(H₂O)_n]⁺-Cluster

6.1 Messung der Ionisations- und Fragmentationsenergie

6.1.1 GRUNDLAGEN

Betrachtet man die Ionisation eines Atoms oder Moleküls M in der Gasphase, so wird unter Aufwendung von genügend Energie (mindestens) ein Elektron aus einem diskreten Eigenzustand von M in das Kontinuum entfernt. Die für diesen Prozess benötigte Energie kann beispielsweise durch Elektronenstoß oder Photonenabsorption aufgebracht werden:



Bei der Elektronenstoßionisation 6-1 kann das einfallende Elektron $e_{(1)}^-$ jeden beliebigen Betrag seiner anfänglichen kinetischen Energie abgeben, so dass die Überschussenergie zwischen $e_{(1)}^-$ und dem ionisierten Elektron $e_{(2)}^-$ aufgeteilt werden kann. Im Gegensatz dazu absorbiert bei der Photoionisation 6-2 das Molekül M ein Photon und das Photoelektron nimmt praktisch vollständig die Differenz zwischen der Photonenenergie $h\nu$ und der Bindungsenergie des emittierten Elektrons als kinetische Energie $E_{e,kin}$ entsprechend des Impulserhaltungssatzes auf. Diese Bindungsenergie des Elektrons wird als die Ionisationsenergie $IE(M)$ des Moleküls bezeichnet, somit gilt

$$h\nu = IE(M) + E_{e,kin} + E_{M^+,kin} = IE(M) + E_{e,kin} \left(1 + \frac{m_{e^-}}{m_{M^+}} \right) \quad (6-3)$$

Dieser wichtige Unterschied in der Energieaufteilung führt letztendlich zu der unterschiedlichen Energieabhängigkeit des Querschnittes beider Ionisationsprozesse, wie weiter unten gezeigt wird.

In einer Molekülorbital(MO)-Sichtweise bezeichnet man die nötige Energie, um ein Elektron aus dem höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO, **H**ighest **O**ccupied **M**olecular **O**rbital) zu entfernen, als die *erste* Ionisationsenergie, die Energie, um ein Elektron aus dem nächstniedrigeren MO

zu entfernen, als *zweite* Ionisationsenergie usw. Die so erhaltene Ionisationsenergien entsprechen nahezu dem negativen Eigenwert des betreffenden Molekülorbitals, aus dem das Elektron entfernt wurde. Diese als Koopmans' Theorem bezeichnete Näherung basiert auf dem SCF(Self Consistent Field)-Modell, wobei angenommen wird, dass die Wechselwirkung der verbleibenden Elektronen die gleiche ist, nachdem ein Elektron entfernt wurde [123].

Der Ionisationsprozess sowohl bei der Elektronenstoß- als auch bei der Photoionisation ist im Allgemeinen sehr viel schneller abgeschlossen als eine Molekülschwingung (typischerweise währt eine Schwingungsperiode 10^{-13} – 10^{-14} s gegenüber einer sogenannten "Bohrperiode" von etwa 10^{-16} s), daher kann man eine solche Elektronenablösung als einen *vertikalen* Anregungsprozess betrachten. Im Rahmen dieser Franck-Condon(FC)-Näherung ist daher der Ionisationsquerschnitt (die Ionisationswahrscheinlichkeit) aus einem Schwingungszustandes v'' im neutralen Molekül in einen Schwingungszustandes v' im Ion gegeben durch den sogenannten FC-Faktor, der sich aus dem Quadrat des Überlappungsintegrals zwischen den beiden Schwingungswellenfunktionen $\Psi_{v''}$ und $\Psi_{v'}$ ergibt [124, 125], also

$$\text{FC} = |\langle \Psi_{v''} | \Psi_{v'} \rangle|^2. \quad (6-4)$$

Die minimale Energie, die benötigt wird, um ein Elektron aus einem Molekül im Schwingungsgrundzustand zu entfernen und ein positiv geladenes Ion in seinem niedrigsten Schwingungszustand innerhalb eines bestimmten elektronischen Zustandes zu erhalten (wobei beide Produktpartikel frei von Translations- und Rotationsenergie sind), bezeichnet man als die *adiabatische Ionisationsenergie* (IE_a)¹. Im Gegensatz dazu entspricht die *vertikale Ionisationsenergie* (IE_v) dem nötigen Energiebetrag für einen Übergang des Moleküls aus $v'' = 0$ in den Schwingungszustand $v' = n$ des Ions, dessen Wellenfunktion $\Psi_{v'=n}$ den größten FC-Faktor liefert.

Um die obengenannte Ionisierungsenergie zu messen, kann man zum Beispiel das gesamte Ionensignal als Funktion der eingestrahnten Laserenergie aufnehmen. Diese Technik wird als PhotoIonisations-Effizienz(PIE)-Spektroskopie bezeichnet. Diese Messtechnik wurde in den 50er Jahren von Watanabe eingeführt [126]. Registriert man stattdessen das Signal von masseselektierten Ionen in Abhängigkeit von der Photonenenergie, so spricht

¹Anstelle des korrekten Begriffes *Ionisationsenergie* ist in der Literatur auch der Begriff *Ionisationspotential* (IP) weit verbreitet.

man von PhotoIonisations-MassenSpektrometrie (PIMS). In der vorliegenden Arbeit wurden PIMS-Messungen durchgeführt, die das detailliertere Studium von Photodissoziationsprozessen ermöglichen. Unabhängig von der verwendeten Technik sollte das betreffende Ionensignal bei der Energie $h\nu = IE$ ein ausgezeichnetes Schwellenverhalten aufweisen.

Die physikalischen Grundlagen zur Berechnung von allgemeinen Reaktionsquerschnitten in der Umgebung der Energieschwelle des Prozesses wurden in den 40er und 50er Jahren gelegt. Eugene Wigner konnte zeigen, dass der Querschnitt einer beliebigen Reaktion in der Nähe ihrer Energieschwelle nicht von der Natur des Reaktionsmechanismus sondern nur von der langweitreichenden Wechselwirkung der Produktteilchen abhängt [127]. Auf seinen Ableitungen aufbauend leitete Geltman die Grenzesetze für ein- und mehrfache Ionisationsreaktionen ab und konnte die erhaltenen Beziehungen mit dem Experiment vergleichen [128]. Guyon und Berkowitz haben in einer theoretischen Arbeit den Einfluss von verschiedenen Faktoren, u.a. von Apparate- und Energieverteilungsfunktionen sowie von Franck-Condon-Faktoren, auf Photoionisations-Signale untersucht [125]. Es zeigte sich, dass das Schwellenenergieverhalten der Ionisierungswahrscheinlichkeit $P(E)$ lediglich von der Anzahl n der austretenden Ladungsträger abhängig ist. Ist E_0 die Schwellenenergie der Ionisation, so gilt für die Energieabhängigkeit von $P(E)$:

$$P(E) = C (E - E_0)^{n-1} \quad (6-5)$$

(C ist eine Konstante). Das bedeutet, dass eine einfache Elektronenstoßionisation 6-1 in der Nähe der Schwellenenergie ein lineares Ionenanstiegssignal liefert ($n = 2$ Elektronen), während die entsprechende Photoionisation (Gleichung 6-2 und damit $n = 1$) dem Verlauf einer Heaviside-Sprungfunktion folgt. Daher kann man bei der Photoionisation eines Moleküls ein Folge von sprunghaften Änderungen des Ionisationsquerschnittes erwarten, die den diskreten elektronischen, Schwingungs- und Rotationsübergängen zwischen Molekül M und Molekülion M^+ entsprechen, deren einzelne Schritthöhen natürlich noch mit den molekularen Übergangswahrscheinlichkeiten, d.h. FC-Faktoren, zu wichten sind. Unter Berücksichtigung des bekannten Reaktionsmechanismus' der Photoionisation kann man die theoretische Sprungfunktion so erklären, dass bei Erreichen des ersten Übergangs die komplette Energie für die Anregung aufgewendet werden muß. Wenn dem Molekül beliebige weitere Energie zugeführt wird, die unterhalb des nächs-

ten Übergangs liegt, wird die jeweilige Energiedifferenz zum ersten Übergang mit jeweils gleichbleibender Wahrscheinlichkeit in kinetische Energie von Photoion und -elektron umgewandelt, was zu einem konstantem Ionensignal bis zum nächsten Übergang führt. An diesem Punkt angelangt, können nun wieder Photoelektronen (und -ionen) ohne kinetische Energie entstehen (**Z**ero **K**inetic **E**nergy oder ZEKE-Elektronen), wenn dieser Übergang angeregt wird. Zusätzlich werden aber auch bei dieser Energie Photoionen mit einer inneren Energie entsprechend des ersten Übergangs gebildet, sowie Photoelektronen mit der entsprechenden Differenzenergie. Da oberhalb der adiabatischen Ionisierungsenergie immer eine kontinuierliche Aufteilung der Photonenenergie als kinetische Energie auf das Photoelektron und als kinetische sowie innere Energie auf das Photoion möglich ist, ist bei normalen PIE- und PIMS-Messungen eine monoenergetische Molekülionanregung unmöglich. Lediglich bei Koinzidenz-Methoden wie der PEPICO-Spektroskopie (**P**hoto**E**lectron-**P**hoto**I**on **C**Oincidence) und bei Nullenergie-Methoden wie ZEKE- oder MATI(**M**ass-**A**nalysed **T**hreshold **I**onization)-Spektroskopie kann eine Zustandsselektion erreicht werden.

Im Idealfall entspricht daher die *Ableitung* der Photoionisationsfunktion dem Ionenanregungsspektrum. Die Heavisidefunktion $H(x)$ besitzt am Punkte $x = 0$ eine einfache Singularität. Es lässt sich aber zeigen, dass man die *Dirac'sche* Deltafunktion (Impulsfunktion) $\delta(x)$ als die erste Ableitung der Heavisidefunktion im Sinne einer sogenannten verallgemeinerten Funktion oder Distribution auffassen kann [129, S. 69 ff.]. Die Impulsfunktion beschreibt eine Signalfunktion, die keinerlei Verbreiterungsvorgängen unterliegt. In Abbildung 6.1 A sind zwei solche Heavisidefunktionen zu sehen.

Sie entsprechen den beiden vibronischen $D_0, 0^0 \leftarrow S_1, 0^0$ -Übergängen eines hypothetisch nicht rotierenden Phenol(Wasser)₁-Clusters aus dem S_1 -Zustand in den Grundzustand des ebenfalls rotationsfreien Ions (D_0). Aufgrund der Torsion der Wassereinheit tritt eine Tunnelaufspaltung ein, die zu zwei elektronischen Ursprüngen $\sigma = 0$ und $\sigma = 1$ mit einem Intensitätsverhältnis von 1:3 führt, die im Falle des experimentell gut untersuchten $S_1, 0^0 \leftarrow S_0, 0^0$ -Übergangs einen Abstand von 25455 MHz (0.84909 cm^{-1}) aufweisen [130]. Für diesen Cluster liegen sowohl für den S_1 -Zustand als auch für den Grundzustand des Ions D_0 CASSCF-Rechnungen auf hohem Niveau vor [131], so dass mit den erhaltenen Rotationskonstanten das zu erwartende $D_0 \leftarrow S_1$ -Rotationslinienspektrum mit Hilfe der Programmkombination *Krot* [132] und *Arnirot* [133] berechnet werden konnte. Das so berechnete Spektrum berücksichtigt allerdings nicht die *Spin-Bahn*-Aufspaltung im Ion,

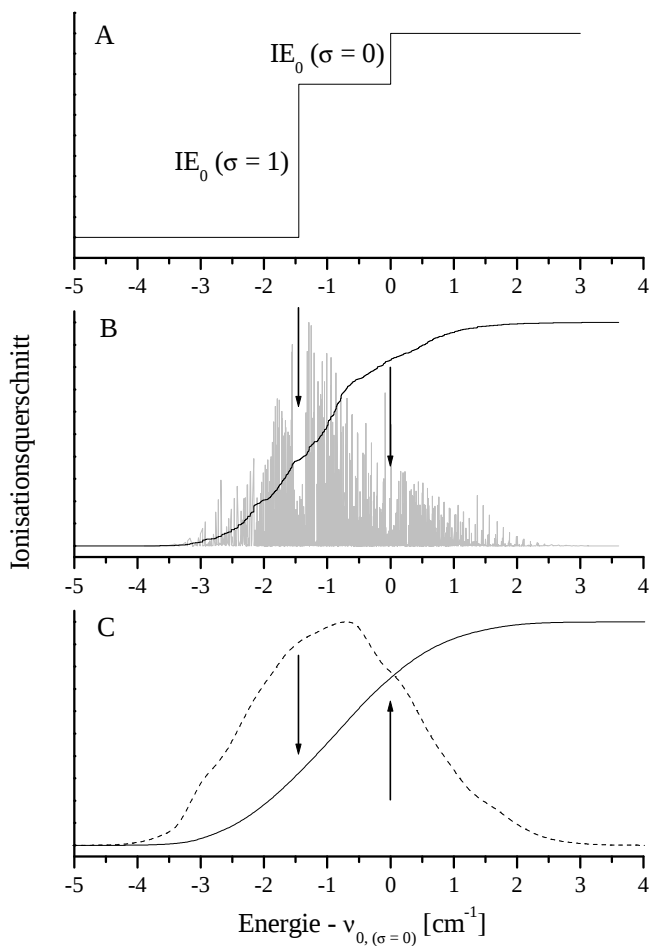


Abbildung 6.1: Theoretischer Verlauf des Photoionensignals von Phenol(Wasser)₁ in der Nähe der Ionisationsschwelle nach Anregung aus dem S_1 -Zustand. Erläuterungen siehe Text.

die man bei einem Dublett $\leftarrow$ Singulett-Übergang erwartet [125], und soll lediglich das Prinzip der Schwellenenergiekontur verdeutlichen.

Neben einer geschätzten Rotationstemperatur von 2 K, die aus einem Vergleich zu einer solchen Temperaturbestimmung aus der Rotationskontur des elektronischen Ursprungs im R2PI-Spektrum von Phenol(Wasser)₄ übernommen wurde, wurde die Torsionsaufspaltung in die ($\sigma = 0$)- und ($\sigma = 1$)-Niveaus und das a:b-Verhältnis berücksichtigt. Da diese Werte für das Ion unbekannt sind, wurde in erster Näherung das a:b-Verhältnis (20 % : 80 %) der entsprechenden experimentellen Werte des $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergangs von Phenol(Wasser)₁ sowie die bekannten Rotationskonstanten des entsprechenden S_1 -Zustandes verwendet [130]. Den Wert der Energiedifferenz der beiden Ursprünge erhält man nach dem Verfahren von Lewis et al. [134] zur Berechnung interner Rotationen. Hierbei wird die entsprechende *Hamilton*-Matrix in der Basis freier Rotorwellenfunktionen aufgestellt und diagonalisiert. Die so erhaltenen Energieeigenwerte stellen die Torsionsniveaus dar. Mit den experimentell bestimmten Werten für die V_2 -Barriere von 130 cm^{-1} und die Torsionskonstante F der internen Rotorachse von 14.6 cm^{-1} (der gleiche Wert wurde auch für den D_0 -Zustand angenommen) des S_1 -Zustandes [130] und einem *ab initio* Wert für $V_2(D_0)$ von 2300 cm^{-1} [135] wurde eine Aufspaltung der beiden Ursprünge von 1.45 cm^{-1} (43500 MHz) erhalten, also fast doppelt so hoch wie beim entsprechenden $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergang. Im Gegensatz zum $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergang sollte für den entsprechenden $D_0 \leftarrow S_1$ -Übergang der intensivere Ursprung rotverschoben sein. Als Annahme für die Rotationskonstanten im Ion wurde die Änderung der Rotationskonstanten des S_1 - und D_0 -Zustandes, die aus den CAS-Rechnungen von Gerhards und Mitarbeitern folgt, auf die experimentellen S_1 -Werte addiert. Da aus der CAS-Rechnung lediglich Gleichgewichts-Rotationskonstanten erhalten werden, wurde angenommen, dass die gleichen Aufspaltungen wie beim entsprechenden S_1 -Zustand gültig sind. Abbildung 6.1 B gibt das so berechnete Rotationslinienspektrum von Phenol(Wasser)₁ (hellgrau) und die dazugehörige theoretische PIE-Kurve des gebildeten Ions (schwarz) wieder. Obwohl dieses Spektrum noch keinerlei Verbreiterungsmechanismen berücksichtigt, erscheint das PIE-Spektrum aufgrund der hohen Rotationsliniendichte (im Durchschnitt etwa 440 Übergänge pro cm^{-1}) wie eine kontinuierliche Kurve, jedoch ist jeder einzelne Übergang als Stufe eingezeichnet. Im nächsten Schritt ist zu beachten, dass dieses theoretische Spektrum durch verschiedene Prozesse verbreitert werden kann: Die Lebensdauer der angeregten Zustände wird

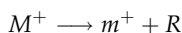
durch eine Lorentzfunktion, die Dopplerverbreiterung und spektrale Breite des Anregungslasers kann in guter Näherung durch Gauß-Funktionen beschrieben werden. Im Gegensatz zu "normalen" Spektren können aber noch zusätzliche Effekte das Messsignal modifizieren. Diese werden durch den Zerfall von sogenannten "überangeregten Zuständen" (SuperExcited states, SE) des neutralen Moleküls hervorgerufen. SE-Zustände [69] sind *neutrale* Zustände kurz unterhalb sowie oberhalb der ersten Ionisationsenergie des Moleküls und können beim Messprozess ebenfalls angeregt werden. Es handelt sich hierbei einerseits um *Rydberg*-Zustände, bei denen ein einzelnes Elektron in ein sehr weit außen liegendes Orbital promoviert wurde, so dass es nur noch eine sehr schwache Wechselwirkung mit dem restlichen kationischen Molekülgerüst ("core") hat. Es ist zu beachten, dass zu jedem Ionenzustand eine solche Rydbergserie konvergiert. Des Weiteren gibt es noch SE's, die durch eine simultane Doppel- oder Mehrfachanregung von Elektronen aus unterschiedlichen MO's des Moleküls gebildet werden können. SE-Zustände können entweder autoionisieren (in der Regel induziert durch ein elektrisches Feld, siehe Kapitel 6.1.2), und somit zu unerwarteten Resonanzen in den PIE-Spektren führen, sie können durch Prädissoziation in neutrale Fragmente zerfallen oder ihre Energie durch Strahlungsemission abgeben und dadurch wieder relaxieren. Aufgrund solcher indirekten Ionisationsprozesse ist es möglich, auch Regionen außerhalb der FC-Zone zu populieren.

Diese Effekte verkomplizieren zusätzlich die Form der PIE-Kurven und werden in Abbildung 6.1 nicht berücksichtigt. Faltet man das Rotationslinienspektrum mit je einer Gaußbreite von 0.2 cm^{-1} (die spektrale Laserbreite bei einer 1-Photonen-Ionisation aus dem resonanten S_1 -Zwischenniveau), einer Lorentzbreite von $4 \times 10^{-4}\text{ cm}^{-1}$ (entsprechend einer Lebensdauerverbreiterung von 15 ns [130, 136]) sowie mit einer Rechtecksfunktion von 2.8 cm^{-1} (dieser Wert repräsentiert eine typische spektrale Schrittweite des Lasers bei den durchgeführten Messungen), so erhält man die effektive PIE-Kurve von Abb. 6.1 C. Das dazugehörige gefaltete Spektrum ist gestrichelt wiedergegeben. Passt man rein phänomenologisch eine Gaußfunktion an dieses theoretische Spektrum, findet man eine effektive volle Halbwertsbreite von etwa 3.0 cm^{-1} .

Zwar ist es prinzipiell möglich, mit Hilfe des beschriebenen Verfahrens der PIE- oder PIM-Spektroskopie (oder der normalen Photoelektronen(PE)-, der ZEKE- oder MATI-Spektroskopie) alle Ionenzustände abzutasten und so ein komplettes Ionenspektrum zu erhalten, doch ist man in der Praxis auf

den Bereich der niederfrequenten Schwingungen begrenzt, da bei höheren Energien nur noch sehr schlechte FC-Faktoren zwischen dem Ausgangsniveau und dem Ion bzw. den autoionisierenden Rydbergzuständen vorliegen und außerdem die hohe Bandendichte des elektronischen Übergangs das Unterscheiden der Zustände erschwert. Daher bietet die Methode der Photodissoziationsspektroskopie (siehe Abschnitt 4) eine ideale Ergänzung zur Messung der hochfrequenten ionischen Schwingungsmoden.

Wenn das gerade gebildete Ion genügend viel innere Energie aufweist, kann es bei der Ionisation dissoziieren:



Dieser Vorgang unterscheidet sich nicht prinzipiell von der reinen Ionisation, wie sie von Wigner und Geltman behandelt wurden, da eine Ionisation typischerweise 10^3 -mal schneller abläuft als eine beliebige Dissoziation, somit wird die Fragmentation ausbeute durch die primäre Ionisation bestimmt und es ist ein analoges Schwellenverhalten auf der entsprechenden Fragmentmasse m^+ zu erwarten. Die entsprechende Energie, die für das Auftreten eines bestimmten Fragmentions benötigt wird, wird als *Fragmentationsenergie* FE (mitunter auch als Fragmentations- oder Auftrittspotential FP bzw. AP) bezeichnet. Die Energiebilanz einer solchen dissoziativen Ionisation führt über den *Born-Haber*-Kreisprozess zu den Beziehungen

$$D_0(M) = FE - IE_a(m) \quad (6-6)$$

$$D_0(M^+) = FE - IE_a(M), \quad (6-7)$$

die eine Bestimmung der Bindungsdissoziationsenergie $D_0(M)$ des Muttermoleküls M und die entsprechende Energie $D_0(M^+)$ des Muttermoleküliions M^+ zulassen, sobald man zusätzlich die adiabatischen Ionisierungsenergien des Muttermoleküls und des Tochtermoleküls m bestimmt hat.

In der vorliegenden Arbeit wurden Ionisations- und Fragmentationsenergiebestimmungen von verschiedenen Phenol(Wasser) $_n$ -Clustern ($n = 1-8, 12$) mittels massen- und isomerselektiver $(1+1')$ -R2PI-PIE-Messungen durchgeführt. Abgesehen von den PIE-Messungen am $n = 1$ -Cluster von Lipert und Colson [137, 138] und den entsprechenden ZEKE-Spektren von Dopfer et al. [139, 140] sowie relativ schlecht aufgelösten PES-Spektren von Fuke und Mitarbeitern vom $n = 2$ -Cluster und einem unspezifischen Gesamtspektrum der $n \geq 4$ -Cluster [141] fehlen hier diese Daten der anderen Clusterionen. Dazu wurde ein durch die zweite Harmonische eines

Nd:YAG-Lasers (532 nm) gepumpter und frequenzverdoppelter Farbstofflaser (LAS, LDL 205) auf den $S_1 \leftarrow S_0$ 0_0^0 -Ursprung des jeweiligen Clusters abgestimmt (Fluorescein 27, 50–500 $\mu\text{J}/\text{Puls}$). Es wurde ein weiterer excimergepumpter (EM 102, 110 mJ/Puls) Farbstofflaser der Firma *Lambda Physik* mit einer Leistung von maximal 1 mJ/Puls verwendet, um die selektiv elektronisch angeregten Cluster mit einem zweiten Photon zu ionisieren bzw. zu fragmentieren. Da die hierzu notwendigen Energiebeträge sehr unterschiedlich sind, mussten neben DMQ, QUI und *p*-Terphenyl auch die frequenzverdoppelten Laseremissionen der Farbstoffe Rhodamin B und Coumarin 153 verwendet werden. Die im ersten Schritt durchgeführte spektrale Selektion über den S_1 -Zustand ist notwendig, da bei einigen Clustern mehrere Isomere nebeneinander existieren. So sind von den $n = 7$ - und $n = 8$ -Clustern jeweils drei Isomere mit unterschiedlichen $S_1 \leftarrow S_0$ -Ursprüngen bekannt, was in unserer Arbeitsgruppe eindeutig mit Hilfe von UV-UV- und IR-UV-Doppelresonanzspektroskopie gezeigt werden konnte [33, 34, 86].

6.1.2 EINFLUSS VON ELEKTRISCHEN FELDERN

Die Ableitungen des vorhergehenden Abschnitts erfolgten unter der Annahme, dass die Ionen in einem feldfreiem Vakuum erzeugt werden. Die Gültigkeit dieser Annahme bei der Messung von Ionen muß im einzelnen geprüft werden, da diese im Verlaufe des Messprozesses üblicherweise mit elektrischen Feldern von 10–1000 V cm^{-1} auf einen Detektor beschleunigt werden. Den Einfluss eines solchen Feldes auf eine einfache Ionisation kann man am Beispiel des Wasserstoffatoms exakt lösen und führt zu einer effektiven Absenkung der Ionisationsenergie des Systems, wie im folgenden gezeigt wird. Diese Lösung lässt sich auch für Nichtwasserstoffsysteme als gute Näherungslösung verwenden.

In Gegenwart eines statischen elektrischen Feldes F entlang einer ausgezeichneten Richtung z überlagert sich der potentiellen Energie V_0 (siehe z.B. [142])

$$V_0 = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{L(L+1)\hbar^2}{2\mu r^2} \quad (6-8)$$

die Energie $-Fez$ des elektrischen Feldes (e : Elementarladung, ϵ_0 : Vakuumdielektrizitätskonstante, L : Drehimpulsquantenzahl, μ : Reduzierte Masse von Elektron und Kernmasse, r : Elektron-Kern-Abstand). Für Abstände oberhalb des Bindungsabstandes ist die potentielle Energie eine monotone Funktion des Abstands und offensichtlich ist die Ionisationsenergie für $r \rightarrow \infty$ erreicht

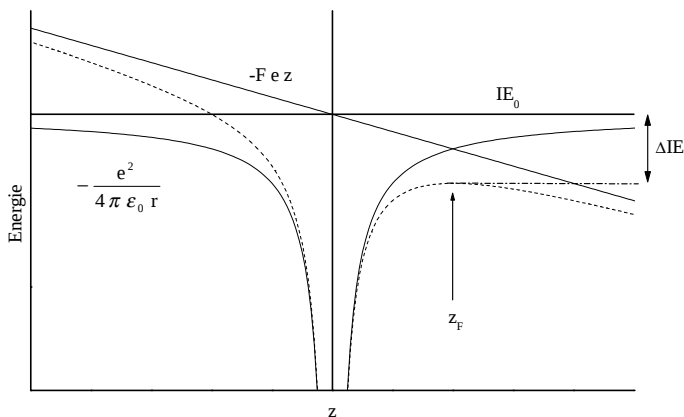


Abbildung 6.2: Effektives Coulombpotential beim H-Atom in Abwesenheit (durchgezogene Linie) und in Gegenwart eines statischen elektrischen Feldes F entlang der Richtung z (gestrichelte Linie).

und im Rahmen der hier definierten Energieskala gleich null. Vernachlässigt man in erster Näherung die r^{-2} -Abhängigkeit des Rotationspotentials, die im Vergleich zum Coulombpotential eine kurzreichweitige Wechselwirkung ist, so erhält man als effektive potentielle Energie entlang der ausgezeichneten Richtung z (entlang aller anderen Richtungen ist dieser Effekt kleiner)

$$V = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 z} - F e z. \quad (6-9)$$

Abbildung 6.2 gibt den Verlauf dieses effektiven Coulombpotentials wieder.

Man erkennt, dass es einen ausgezeichneten Abstand $z_F > 0$ gibt, bei dem das Potential ein lokales Maximum durchläuft (ein Wendepunkt innerhalb des vollständigen 3-D-Raums). Die Differenz der dort vorliegenden potentiellen Energie gegenüber dem ungestörten System entspricht dem klassischen Wert für die Absenkung der Ionisationsenergie IE . Die Werte von z_F und $V(z_F)$ erhält man analytisch durch Ableiten von 6-9 und Nullsetzen als

Lösung einer quadratischen Gleichung zu

$$z_F = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{e}{\pi \epsilon_0 F}} \quad (6-10)$$

$$V(z_F) = -\sqrt{\frac{e^3 F}{\pi \epsilon_0}}. \quad (6-11)$$

Drückt man die IE -Absenkung $\Delta IE = V_0(\infty) - V(z_F)$ in Wellenzahlen aus, so ergibt sich

$$z_F = \frac{3.7947 \mu\text{m V}^{\frac{1}{2}} \text{cm}^{-\frac{1}{2}}}{\sqrt{F}} \quad (6-12)$$

$$\Delta IE = 6.1212 \text{ V}^{-\frac{1}{2}} \text{cm}^{-\frac{1}{2}} \sqrt{F}. \quad (6-13)$$

Für eine typische Feldstärke von $F = 100 \text{ V cm}^{-1}$ beträgt demnach der kritische Abstand $z_F = 0.38 \mu\text{m}$ und die IE -Absenkung 61 cm^{-1} . Der praktisch makroskopische Wert des Abstandes z_F belegt die Güte der Näherung, die man durch Vernachlässigung des Zentrifugalterms gemacht hat (Die klassische Lösung unter Berücksichtigung dieses Terms ergibt eine unanschauliche kubische Gleichung, die nur eine marginale Abhängigkeit von der Drehimpulsquantenzahl L zeigt, selbst wenn sie Werte in der Größenordnung von 1000 annimmt).

In der Literatur ist der Fall der Ionisation in einem elektrischen Feld, das sich zeitlich so langsam ändert, dass sich das atomare System an diese Änderung anpassen kann, als sog. *adiabatische Ionisation* bekannt. Bei der ZEKE- und MATI-Spektroskopie werden allerdings häufig zeitlich sehr schnell veränderliche Felder (Pulse) verwendet und die resultierende IE -Absenkung ergibt sich anstelle von 6 zu $4 \text{ V}^{-\frac{1}{2}} \text{cm}^{-\frac{1}{2}} \sqrt{F}$ (*diabatische Ionisation*) [143, 144]. Für das in dieser Arbeit verwendete Wiley-McLaren-TOF-MS (siehe Abschnitt 2.2.1) ist das elektrische Feld im Zeitraum der Messung statisch, somit sollte eine adiabatische Ionisation stattfinden. Obwohl der obige Zusammenhang für praktisch alle atomaren und für viele molekularen Systeme erstaunlich genau gültig ist [144], hat es sich allerdings gezeigt, dass man bei einigen Molekülen deutliche Abweichungen von dem dazugehörigen Idealfaktor findet (siehe weiter unten), so dass in Zweifelsfällen die Feldabhängigkeit der IE -Verschiebung immer empirisch bestimmt werden sollte. Dies beruht darauf, dass die klassische $L = 0$ -Grenze lediglich eine *untere* Grenze der Feldionisation beschreibt. Berücksichtigt man die Feldabhängigkeit der

höchsten *Stark*-Zustände, so erhält man eine *obere* Grenze, siehe [145, und dortige Referenzen] (beim linearen Stark-Effekt wird ein Rydberg-Zustand mit der Quantenzahl n in n^2 Stark-Zustände aufgespalten).

Wie gezeigt wurde, sollten die in einem elektrischen Feld durch Auswertung der PIE-Kurven erhaltenen *IE*- und *FE*-Werte rotverschoben gegenüber den feldfreien Werten sein. Um eine entsprechende Feldkorrektur anbringen zu können, wird eine Messreihe der Ionisationsenergie des Phenol(Wasser)₁-Clusters bei unterschiedlichen Feldstärken in der ersten Beschleunigungszone des Massenspektrometers durchgeführt. Entsprechend den Ausführungen des vorhergehenden Abschnitts ergibt sich die Ionisationsenergie aus der Lage des ersten Maximums der Ableitung des PIE-Signals. Ein Beispiel für ein solches Derivativsignal ist in Abb. 6.4 des folgenden Abschnitts zu sehen. Um die *IE*-Bestimmung auf die gleiche Weise wie bei den höheren Clustern (Abschnitt 6.1.3) durchzuführen, wurde der Punkt des Ionensignalanstiegs in Abhängigkeit von der Feldstärke bestimmt, die durch Variation der ersten Beschleunigungsspannung des verwendeten Wiley-McLaren-TOF-MS verändert wurde. Dieses Verfahren wird ebenfalls in der Literatur angewendet (siehe z.B. [146]) und hat den Vorteil, dass der Anstiegspunkt häufig einfacher bestimmbar ist als der Wendepunkt. Wie Lipert und Colson ebenfalls an PIE-Spektren des Clusters gezeigt haben, die mit einer sehr kleinen Laserschrittweite aufgenommen wurden [138], führen beide Methoden bis auf eine Restabweichung von $2\text{--}3\text{ cm}^{-1}$ zum gleichen Nullpunktswert der Ionisationsenergie. Dies ist darauf zurückzuführen, dass mit sinkender elektrischer Feldstärke die *Stark*-Aufspaltung abnimmt und damit auch die Breite des Ionenanstiegs und bzw. der Abstand von Anstiegs- und Wendepunkt [138, 145]. Aufgrund des steilen Anstiegs des Ionensignals beim Erreichen der *IE* führt die im nächsten Abschnitt beschriebene Methode, die bei der Schwellenenergiebestimmung der höheren Phenol-Wasser-Cluster verwendet werden muss, im Rahmen der Messgenauigkeit zum gleichen Schwellenwert wie die Lage des Kreuzungspunktes der beiden idealisierten Geraden, die man an das Untergrund- und das Anstiegssignal angepasst hat.

Die Kalibrationsgerade von *IE* in Abhängigkeit von der elektrischen Feldstärke F im Bereich von 25 bis 100 V cm^{-1} ist in Abbildung 6.3 zu sehen. Bei den dafür benötigten PIE-Messungen muss die interne, exponentielle Glättung des Oszilloskopes durch eine unverschobene Mittelung ersetzt werden (vergleiche dazu Abschnitt 2.2.2), da ansonsten ein zusätzlicher Bias eingeführt wird, wie man anhand des Beispiels von Abbil-

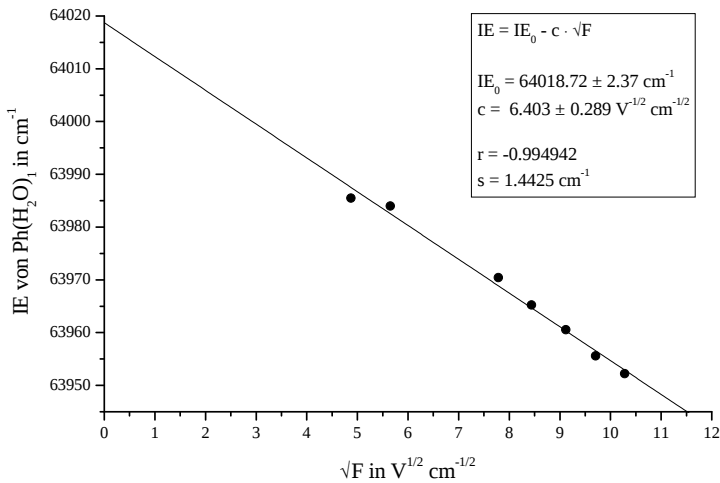


Abbildung 6.3: Experimentelle Bestimmung der Ionisationsenergie von Phenol(Wasser)₁ durch Extrapolation der Feldstärkenabhängigkeit des Signalanstiegspunktes.

dung 2.3 gut erkennen kann. Der empirisch bestimmte Steigungskoeffizient von $c(\text{exp}) = 6.40 \pm 0.29 \text{ V}^{-\frac{1}{2}} \text{ cm}^{-\frac{1}{2}}$ ist erstaunlich nahe am adiabatischem Grenzwert für Wasserstoff von $6.12 \text{ V}^{-\frac{1}{2}} \text{ cm}^{-\frac{1}{2}}$ und der extrapolierte Nullwert der Ionisationsenergie ergibt sich zu $IE_0 = 64019 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$. Wendet man nachträglich die oben beschriebene Korrektur des Verfahrensfehlers nach Lipert und Colson durch, so erhält man den Wert 64021.5 cm^{-1} . Durch Multiplikation der Standardabweichung von 2 cm^{-1} ergibt sich bei $n = 7$ Messungen und einer geforderten statistischen Sicherheit von $P = 95\%$ mit dem entsprechenden Student- t -Faktor $t(P, n - 2)$ der Vertrauensbereich von IE_0 zu 5 cm^{-1} [16]. Der so erhaltene Wert ist damit im Rahmen der Messunsicherheit konsistent zu dem aus ZEKE-Messungen erhaltenen Wert von $IE_0 = 64027 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$ [139]. Im normalen Messbetrieb werden die Ionen im ersten Beschleunigungsfeld von 83 V cm^{-1} erzeugt (vergleiche Abschnitt 2.2.1), daher sind alle gemessenen Schwellenenergien mit dem Wert $6.40 \text{ V}^{-\frac{1}{2}} \text{ cm}^{-\frac{1}{2}} \sqrt{83 \text{ V cm}^{-1}} = +58 \text{ cm}^{-1}$ korrigiert worden.

Der nahezu ideale Feldkorrekturfaktor von $6.4 \text{ V}^{-\frac{1}{2}} \text{ cm}^{-\frac{1}{2}}$ kann allerdings ein Artefakt der IE -Bestimmung anhand der Lage des Anstiegspunkt

sein, so haben Lipert und Colson bei Verwendung des (zumindest theoretisch korrekteren) Wendepunktverfahrens im Falle von Phenol und des $\text{PhOH-H}_2\text{O}$ -Clusters jeweils einen Faktor von 5.0 bzw. $4.5 \text{ V}^{-\frac{1}{2}} \text{ cm}^{-\frac{1}{2}}$ gefunden [138]. Auch andere Autoren berichten von signifikanten Abweichungen vom Wert des adiabatischen Idealfaktors, siehe z.B. [145, 147].

6.1.3 SCHWELLENWERTBESTIMMUNG BEI HÖHEREN CLUSTERN

Im Allgemeinen treten beim Ionisationsvorgang eines schwach gebundenen Molekülclusters relativ starke Strukturänderungen ein, da die neu hinzukommende Ladung zu dominanten Ion-Dipol- oder Ion-Induzierter Dipol-Wechselwirkungen führt. Daher kann es insbesondere bei höheren Clustern zu Problemen bei der Erkennung von Schwellenenergien führen, da die FC-Faktoren an diesen Punkten normalerweise klein sind. Diese Geometrieänderung führt in der Regel zu verschiedensten angeregten Schwingungen im FC-Bereich des Ions, da hier eine erhöhte Zustandsdichte zu erwarten ist. Zusätzlich können diese Schwingungszustände durch Beiträge aus Autoionisationsprozessen von SE-Zuständen (siehe Abschnitt 6.1.1) überlagert sein. Daher führt eine diabatische Ionisation fast immer zu einem schwach ausgeprägtem, graduellen Schwellenenergieverhalten. In manchen Fällen führt die Geometrieänderung sogar dazu, dass kein stabiler Bereich des Grundzustandes des Molekülions innerhalb der FC-Zone erreicht werden kann, so dass eine unmittelbare Fragmentation eintritt.

Betrachtet man die PIE-Messung des $\text{Phenol}(\text{Wasser})_1$ -Clusters ausgehend vom schwingungslosen S_1 -Zustand in der Umgebung der Ionisationsenergie, so erkennt man mehrere steile Sprünge im PIE-Spektrum, die dem Grundzustand des Ions sowie einigen intra- und intermolekularen Schwingungen entsprechen. Diese Übergänge sind im Derivativspektrum als gut separierte Banden erkennbar. Die Schwingungsmoden in Abb. 6.4 können praktisch 1:1 von den zugeordneten Übergängen aus dem wesentlich besser aufgelösten ZEKE-Spektrum von Dopfer und Mitarbeitern [139, 140] übertragen werden. Auffällig ist die mittellintensive Ursprungsbande und die ausgeprägte intermolekulare Streckschwingung σ (240 cm^{-1} gegenüber 241 cm^{-1} aus [139]), die eine deutliche Progression aufweist. Aus PIE- [137] und ZEKE-Messungen [139] ist bekannt, dass bei einer Ionisation aus dem σ^1 -angeregten S_1 -Zustand heraus die Intensität des Ionenursprungs steigt.

Die Ursache dieser spektralen Eigenschaften sind seit längerem geklärt: Sowohl im S_0 -, im S_1 - als auch im D_0 -Zustand ist das Phenolmonomer

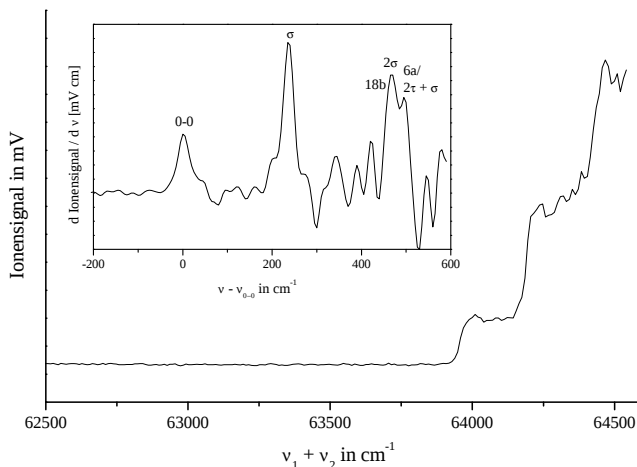


Abbildung 6.4: Ionenanstiegsignal des Phenol(H₂O)₁-Clusters in der Nähe der Ionisationsenergie. Das elektrische Feld beträgt 83 V cm^{-1} . Die eingefügte Graphik zeigt das entsprechende Derivativsignal, welches dem Ionenspektrum entspricht, weitere Erläuterungen siehe Text.

des PhOH-H₂O-Clusters über eine translineare H-Brückenbindung mit der Wassereinheit verknüpft, wobei die Phenoleinheit immer als Protondonor wirkt; die Struktur hat dabei immer C₅-Symmetrie. Dies wird durch eine ganze Reihe von *ab initio*-Rechnungen einstimmig vorhergesagt (z.B. [64, 89, 135, 148–150] und dortige Zitate), die zudem zeigten, dass bei diesem Cluster die Dipolwechselwirkungen deutlich gegenüber den Dispersionskräften dominieren, so dass zur Berechnungen der meisten molekularen Eigenschaften das Hartree Fock-Niveau eine ausreichende Methode darstellt. Sowohl UV- als auch IR-Photodissoziationsspektren haben gezeigt, dass PhOH-H₂O im D₀-Zustand alleinig in der nicht protontransferierten Form vorliegt [62, 64, 151, 152]. R2PI-Spektren und Rechnungen der Leutwyler-Gruppe haben für den S₀-Zustand eine Torsionsaufspaltung der Wassereinheit von etwa 150 cm^{-1} ergeben [89]. (1+1')-REMPI-Spektren zeigen eine dominierende Ursprungsbande, was eine sehr ähnliche Struktur von S₀- und S₁-Zustand nahelegt [153]. Diese Annahme wird durch die hochaufgelösten Fluoreszenzspektren von Berden und Mitarbeitern bestätigt [130]. Obwohl der ionische Cluster eine prinzipiell ähnliche Struktur wie das neutrale Mo-

lekül aufweist, sollte die Wasserstoffbrückenbindung aufgrund der starken Ladungs-Dipol-Wechselwirkung relativ stark verkürzt sein. Nach *ab initio*-Rechnung von Hobza et al. [135] bzw. Re und Osamura [150] sollte diese H-Brückenbindungs-längenverkürzung etwa $0.3 \text{ \AA}$ betragen, Lipert und Colson konnten mit Hilfe eines einfachen Franck-Condon-Modells aus Intensitätsverhältnissen in ihren $(1+1')$ -PIE-Spektren eine Verkürzung von $0.18 \text{ \AA}$ berechnen [137]. Diese Kontraktion spiegelt sich indem lediglich mittelstarken FC-Faktor des schwingungslosen $D_0 \leftarrow S_1$ -Übergangs wieder [139, 140] und sollte zu einer voraussichtlich hohen Torsionsbarriere von $\sim 2300 \text{ cm}^{-1}$ [135] und damit vernachlässigbaren Aufspaltung der Torsionsniveaus im Ion führen. Die Ionisationsenergie ist 4600 cm^{-1} niedriger als beim Phenolmonomer [139], was auf die besondere Stabilisierung der ionischen H-Brückenbindung hinweist. Durch Bestimmung der adiabatischen Fragmentationsenergie des Ions [154] konnte die Dissoziationsenergie zu etwa 6500 cm^{-1} gegenüber ca. 2000 cm^{-1} des Neutralclusters berechnet werden. Einen guten Literaturüberblick zum $[\text{PhOH-H}_2\text{O}]^+$ -Cluster findet man z.B. in dem Übersichtsartikel von Müller-Dethlefs und Schlag [155]. Weitere Informationen zu den $\text{Phenol}(\text{H}_2\text{O})_n^+$ -Clustern werden noch im Abschnitt 6.2 vorgestellt.

Ein gänzlich anderes Bild des Schwellenverhaltens von Ionisation und Dissoziation zeigen die höheren Phenol-Wasser-Cluster. Abbildung 6.5 zeigt die PIE-Kurven des $n = 1$ - und $n = 4$ -Clusters in der Nähe ihrer jeweiligen Ionisationsschwelle.

Während der binäre Cluster den schon bekannten steilen Ionenanstieg und einige aufgelöste Ionenschwingungen erkennen lässt, verläuft beim $n = 4$ -Cluster der Anstieg des Ionensignals sehr langsam über einige 100 cm^{-1} . Bei den anderen Clustern stellt man das gleiche Erscheinungsbild fest, und zwar sowohl für die *IE*- als auch für die *FE*-Schwellen (siehe Abbildungen 6.6, 6.7, 6.8, und 6.9).

Ein vergleichbares Erscheinungsbild findet man auch an dem von Fuke et al. gemessenem, deutlich verbreiterten PES-Spektrum von $\text{Phenol}(\text{H}_2\text{O})_{n \geq 4}$ im Vergleich zu den PES-Spektren der $n = 0, 1$ -Cluster [141]. Allgemein stellt man häufig den Trend fest, dass komplexere Moleküle eine deutliche Verbreiterung der Energieschwellen aufweisen. Dies kann man besonders gut an Homologenpaaren erkennen, so beim Vergleich von Phenol-Wasser mit Phenol-Methanol [156] oder von Indol-Wasser mit Indol-Methanol [157]. Diese Beobachtung kann man gut durch die Annahme verstehen, dass diese Cluster im ionischen Zustand eine gegenüber dem Ausgangsniveau sehr unterschiedliche Gleichgewichtsstruktur aufweisen. In solchen Fällen werden

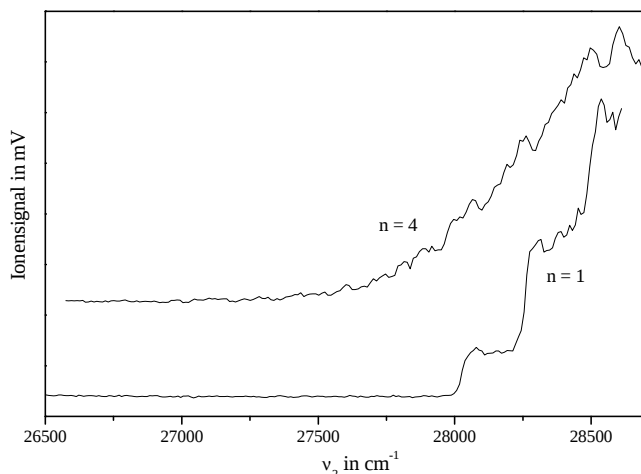


Abbildung 6.5: Ionisationsschwellenbereich von $\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_1$ und $\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_4$ in Abhängigkeit von der zweiten Farbe bei der Ionisation aus dem S_1 -Zustand heraus.

entsprechend den Ausführungen im Abschnitt 6.1.1 durch die vertikale Ionisation aus dem S_1 -Zustand heraus hohe Quantenzustände niederfrequenter intermolekularer Schwingungen mit nennenswerten FC-Faktoren angeregt, während der FC-Faktor des adiabatischen Übergangs vernachlässigbar klein ist. Dabei muss es sich um ziemlich massive strukturelle Veränderungen handeln und nicht nur eine einfache Bindungsverkürzung, wie beim binären Cluster. Beispielsweise sollte nach Analyse von *ab initio*-Rechnungen aus unserem Arbeitskreis [64] gemeinsam mit den ionischen IR-Spektren (siehe auch Kapitel 4 und dortige Referenzen) der $n = 4$ -Cluster im Ion eine verzweigte (solvatisierte) Struktur aufweisen, während aus der Analyse von IR-UV-SHB-Spektren [44, 47] sowie aus Hartree-Fock-Rechnungen [149] eindeutig eine zyklische S_0 -Struktur abgeleitet werden kann. Aufgrund des intensiven Ursprungs bei der $S_1 \leftarrow S_0$ -Anregung im R2PI-Spektrum des Clusters kann sich die Struktur des S_1 -Zustandes aber nicht grundlegend von der des S_0 -Zustandes unterscheiden und ist mit Sicherheit ebenfalls zyklisch. Die beiden unterschiedlichen Geometrien sind in Abbildung 6.18 wiedergeben. Eine weitere mögliche Ursache für stark verbreiterte IE-

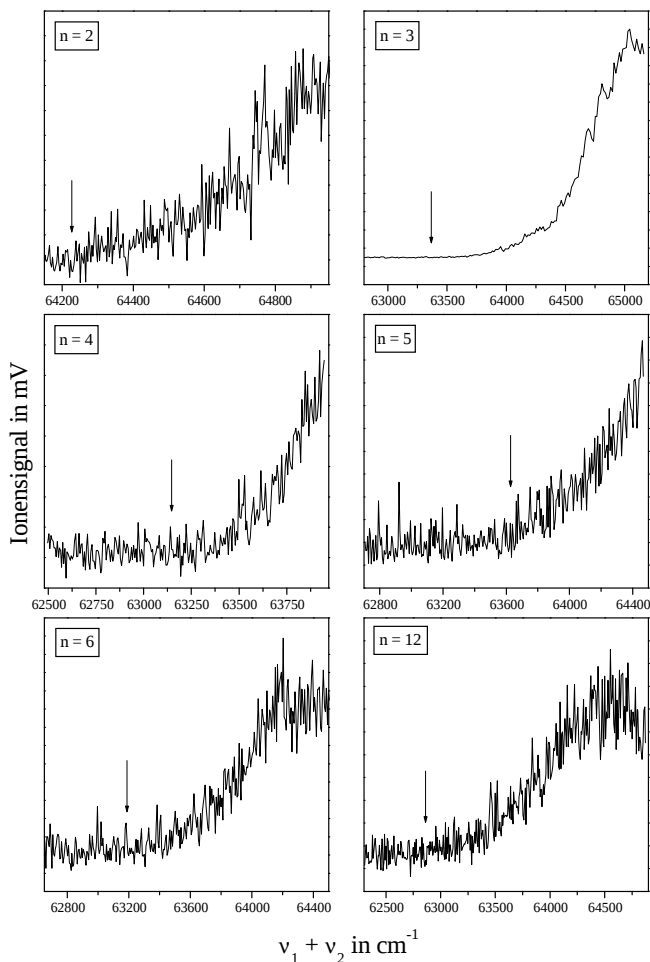


Abbildung 6.6: Ionisationsschwellen der $\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Cluster ($n = 2-6, 12$) durch $(1+1')$ -R2PI-PIE über den jeweiligen S_1 -Zustand. Die Pfeile geben die Lage der Schwellenenergie an (ohne Feldkorrektur).

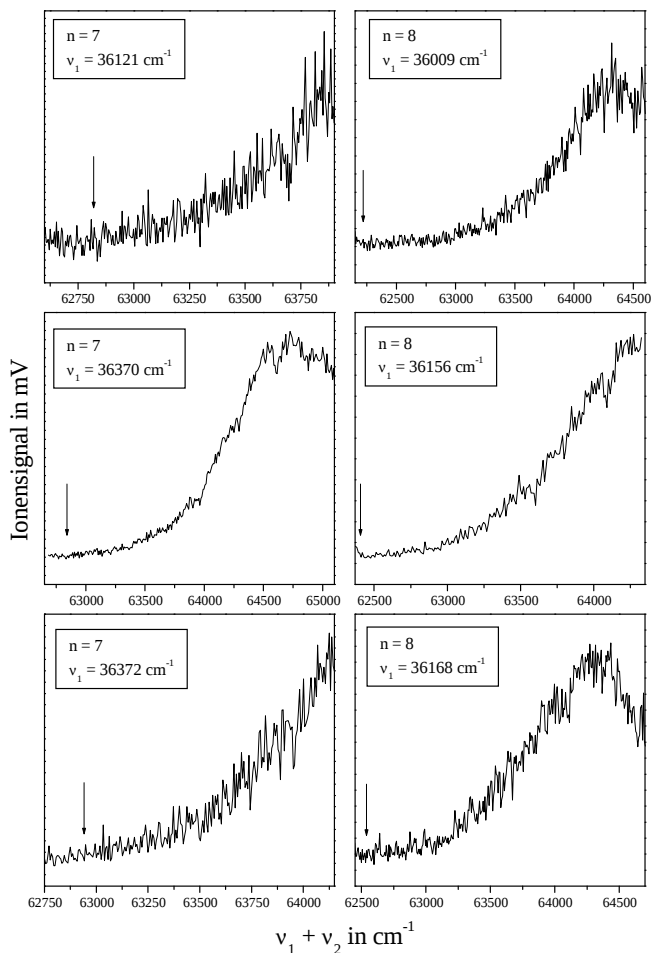


Abbildung 6.7: Ionisationsschwellen der verschiedenen Isomere der $\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_{7,8}^+$ -Cluster durch $(1+1')$ -R2PI-PIE über den jeweiligen S_1 -Zustand (ν_1 , vergleiche mit Abbildung 2.7). Die Pfeile geben die Lage der Schwellenenergie an (ohne Feldkorrektur).

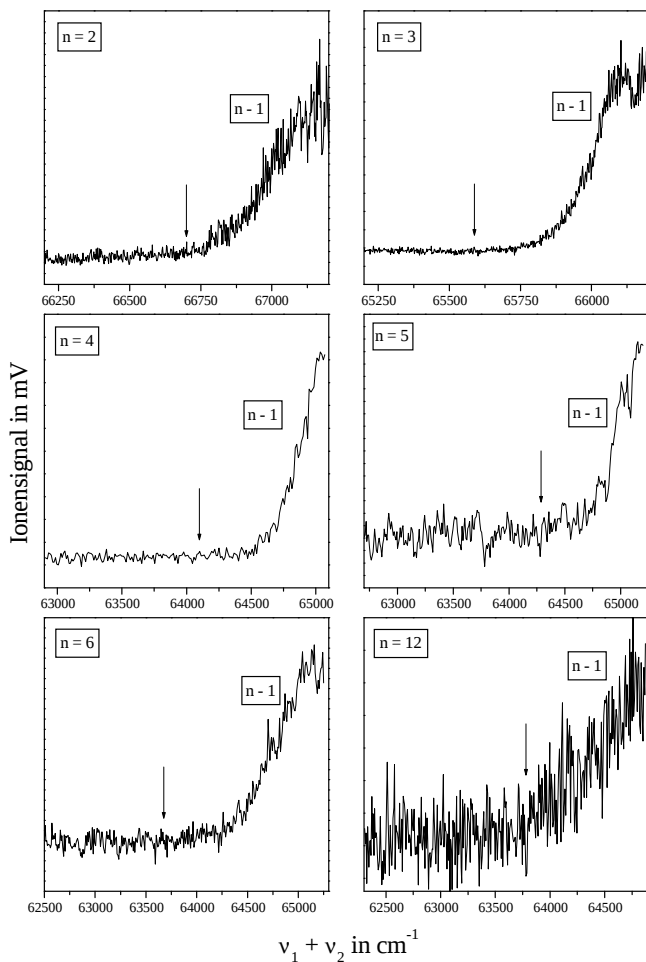


Abbildung 6.8: Fragmentationsschwellen der $\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_n^+$ -Cluster ($n = 2-6, 12$) durch $(1+1')$ -R2PI-PIE des jeweiligen Tochtersignals über seinen S_1 -Zustand. Die Pfeile geben die Lage der Schwellenenergie an (ohne Feldkorrektur).

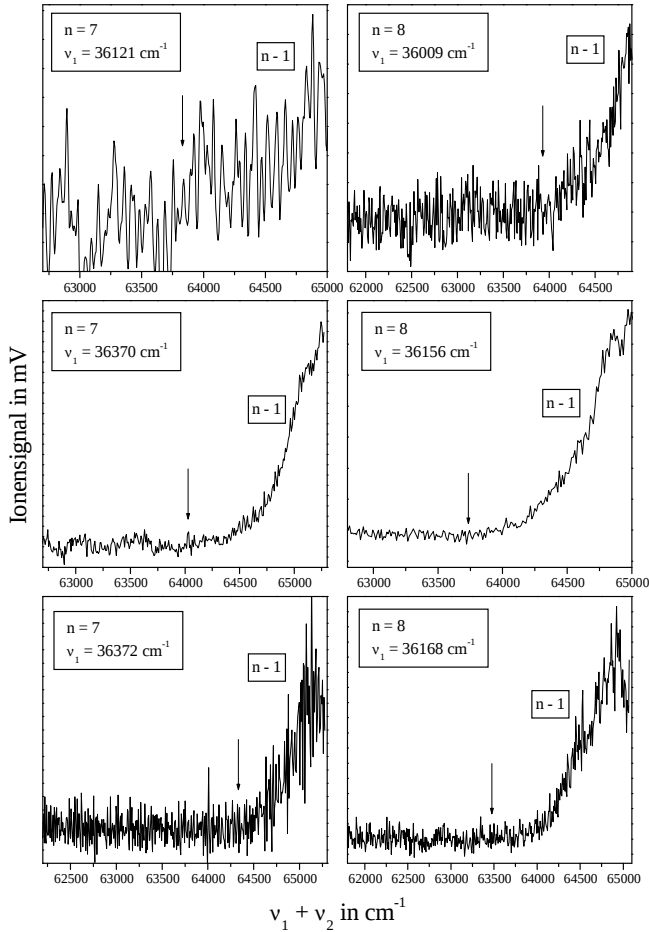


Abbildung 6.9: Fragmentationsschwellen der verschiedenen Isomere der $\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_{7,8}^+$ -Cluster durch $(1+1')$ -R2PI-PIE des jeweiligen Tochtersignals über seinen S_1 -Zustand (ν_1 , vergleiche mit Abbildung 2.7). Die Pfeile geben die Lage der Schwellenenergie an (ohne Feldkorrektur).

Schwellenenergien wäre die Anregung in einen dissoziativen ionischen Zustand. Allerdings sprechen die Ergebnisse von *ab initio*-Rechnungen, die ausführlicher im Abschnitt 4 besprochen werden, eher für die erste Annahme.

Aufgrund dieser Betrachtungen ist eine Bestimmung der adiabatischen Energieschwellen entsprechend der Wendepunktmethode für die höheren Phenol-Wasser-Cluster nicht möglich, da ein derartig lokalisierter Wendepunkt nicht das Maximum einer einzelnen vibronischen Bande beschreibt, sondern vielmehr das Maximum einer breiten Schwingungskontur. Die Problematik der Unterscheidung von adiabatischen und experimentellen Ionisationsschwellen, die auch schon bei sehr kleinen Molekülen wie dem $(\text{H}_2\text{O})_2^+$ -Ion auftritt, wird ausführlich von Tomoda und Kimura diskutiert [158]. Dennoch wären qualitativ bestmögliche Abschätzungen von großem Interesse, da diese Energieschwellen einerseits individuelle Molekülcharakteristika sind, andererseits für thermodynamische (siehe Gleichung 6-6) und kinetische Betrachtungen (siehe Abschnitt 9) benötigt werden. Für eine optimale Bestimmung des Ionensignalanstiegs wurde daher ein statistisches Verfahren ausgearbeitet, das eine gewisse Ähnlichkeit mit Methoden der *Trenderkennung* bei der Produktionsüberwachung und der *Ausreisserbestimmung* hat [31]. Letztendlich beruht das Verfahren darauf, dass man von zwei unterschiedlichen statistischen Populationen ausgeht, von denen die eine ein linear verlaufender Untergrund sein muss und die zweite ein zusätzliches Signal, das sich diesem Untergrund überlagert. Dieses zusätzliche Signal muss einen systematischen, am besten einen streng monotonen Trend aufweisen. Die Gültigkeit dieser Annahme ist besonders gut an den über mehrere 100 cm^{-1} praktisch ideal linear verlaufenden *IE*- und *FE*-Schwellen der $n = 2,3$ -Cluster zu erkennen, da hier das Signal-zu-Rausch-Verhältnis relativ hoch ist (siehe Abbildungen 6.6 und 6.8 oben). An den sehr langsamen Signalanstiegen beim Eintreten von Ionisation und Fragmentation erkennt man auch, dass neben dem Wendepunktverfahren auch das Kreuzungspunktverfahren zweier Geraden nicht funktionieren kann, da sich die Steigung der Kurven kontinuierlich ändern und somit eine subjektiv eindeutige Entscheidung über die Wahl der Tangente entlang des Messsignals nicht möglich ist (Dieses Verfahren wurde zuerst getestet, aber außer für den Fall des binären $n = 1$ -Clusters als nicht geeignet gefunden). Das hier vorgestellte Verfahren ist aber auch für den allgemeiner gültigen Fall geeignet, der einen linearen Untergrund und ein praktisch beliebig strukturiertes Trendsignal bedingt.

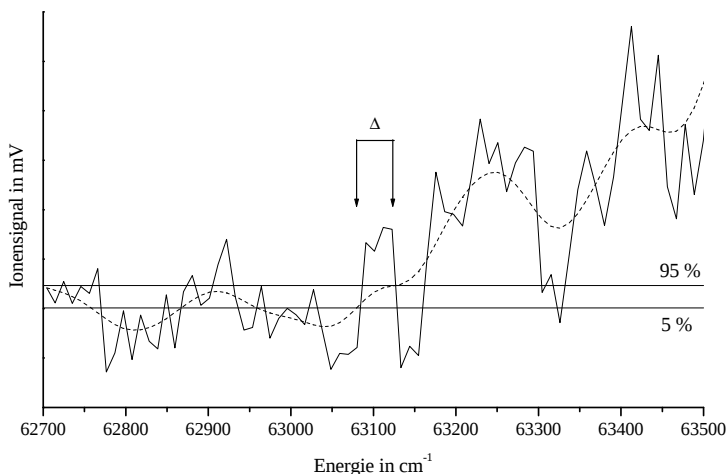


Abbildung 6.10: Bestimmung der Ionisationsenergie des $\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_4$ -Clusters anhand der Trendanalyse des Ionensignals. Neben dem Messsignal (durchgezogen) wird ein geeignet gemitteltes Signal (gestrichelt) benötigt. Die Ausgleichsgerade durch das Untergrundsignal ist nahezu identisch mit der 5%-Schwelle. Weitere Erläuterungen siehe Text.

Das Verfahren ist mit Bezug auf Abbildung 6.10 verdeutlicht und wird wie folgt durchgeführt: Es wird ein Untergrund-Datenbereich von N_1 Punkten gewählt, der mit Sicherheit vor dem eigentlichen Signalanstieg liegt, und eine lineare Regression $y = ax + b$ durchgeführt (y : Ionensignal, x : Photonenenergie), die außer der Steigung a und dem Ordinatenabschnitt b die Stichproben-Standardabweichung s_y des Fits liefert:

$$s_y = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N_1} (y_i - ax_i - b)^2}{N_1 - 2}}. \quad (6-14)$$

Die so ermittelte Gerade, die die Basislinienpopulation beschreibt, wird vom gesamten Messdatensatz abgezogen, der damit zusätzlich untergrundkorrigiert wird. Im Prinzip könnte man nun anhand eines noch zu beschreibenden Verfahrens einen statistischen Grenzwert (ein einfaches Verfahren wäre bei einer genügend großen Anzahl von Daten zum Beispiel eine $3\sigma \simeq 3s_y$ -Grenze) festlegen und prüfen, welcher Datenpunkt der erste ist, der diese

Grenze überschreitet. Allerdings ist diese Vorgehensweise sehr stark von zufälligen Signalschwankungen, d.h. Rauschen abhängig und reduziert extrem die *Robustheit* der Methode, was ganz gut in Abb. 6.10 erkennbar ist. Aus diesem Grund wurden die Messdaten durch einen *Tiefpass* gefiltert, der diese hochfrequenten Schwankungen stark dämpft. Dadurch wird garantiert, dass beide Populationen vergleichbar sind, denn letztendlich ist ja auch der Vorgang der linearen Regression eine Form des Tiefpasses (man ersetzt die gemessenen Werte durch die der Fitfunktion). Man kann einen allgemeinen (linearen) Filtervorgang über $M = 2L + 1$ Datenpunkte mit einer symmetrischen Filterfunktion w als eine diskrete *Faltung* der Messdaten y schreiben

$$(w * y)_i = \sum_{k=-L}^L w_k y_{i-k} \quad (6-15)$$

(siehe zum Beispiel [13, 15, 129] und die Ausführungen im Abschnitt 2.3). Einer der einfachsten solcher Filter ist der *arithmetische Mittelwert* mit $w_k = \text{const.} = \frac{1}{2L+1}$. Dieser Filter wichtet offensichtlich alle Datenpunkte gleichwertig und macht die Trenderkennung sehr unempfindlich auf die zu suchende Schwelle, da sie bei einem angenommenen Signalanstieg die Untergrundsignale ebenfalls anhebt und damit die angestrebte *Empfindlichkeit* des Verfahrens wieder zunichte macht. Ein geeigneterer Filter sollte daher einen dominierenden zentralen Filterkoeffizienten w_0 aufweisen, um diese Eigenschaft zu gewährleisten. Ein in der Literatur schon lange bekannter Filter mit weiteren sehr guten Eigenschaften ist der *Binomialfilter* [159]. Bei diesem Filter stehen die $M = 2L + 1$ Filterkoeffizienten einfach im Verhältnis zueinander wie die Zahlen der $2L$ -ten Zeile eines *Pascalschen Dreiecks*, bei einer Länge von $M = 5$ also wie 1:4:6:4:1. Wie bei allen Filtern, die beim Filtervorgang nicht die Fläche unter dem Signal verändern sollen, sind die Koeffizienten so flächennormiert, dass gilt $\sum_{k=-L}^{k=+L} w_k = 1$. Es existieren einfach zu verwirklichende Algorithmen, um beliebig lange Filtersequenzen dieser Art effektiv zu berechnen [159], die in dem Programm *Answer 42* implementiert wurden. Je nach Stärke des Rauschens wurde bei der hier durchgeführten Glättung der Ionenanstiegssignale über $M = 35$ bis 201 Datenpunkte gemittelt. Der eigentliche Erkennungstest beruht auf einem anerkannten Vergleich zweier Mittelwerte auf die Zugehörigkeit zur gleichen statistischen Population [160] mit *a priori* unbekannten, und möglicherweise unterschiedlichen Standardabweichungen und ist im Anhang D ausführlich beschrieben. Letztendlich liefert der Test eine obere und untere Energieschranke (E_U und E_L) durch

n	$S_1 \leftarrow S_0$ [cm ⁻¹]	IE [cm ⁻¹]	FE [cm ⁻¹]
0	36349	68628 ± 4^a	
1	35997	64019 ± 5	68697 ± 100^b
2	36228	64380 ± 90	66750 ± 55
3	36259	63350 ± 60	65740 ± 105
4	36169	63180 ± 60	64160 ± 60
5	36299	63550 ± 110	64390 ± 90
6	36348	63270 ± 70	63710 ± 80
7	36121 ^c	62970 ± 120	63840 ± 75
7	36370	62940 ± 80	64290 ± 100
7	36372	63070 ± 135	64390 ± 95
8	36009	62280 ± 150	63990 ± 100
8	36156	62470 ± 150	63750 ± 80
8	36168	62600 ± 150	63540 ± 140
12	35972	62920 ± 75	63840 ± 75

Tabelle 6.1: Experimentell bestimmte Schwellenenergien für Ionisation (IE) und Fragmentation (FE) der Phenol(H_2O) $_n$ -Cluster nach resonanter Anregung des S_1 -Zustandes.

^a aus [139].

^b aus [154].

^c Intensivste Bande, nicht unbedingt der schwingungslose Ursprung.

zwei statistische Grenzen bei 95 % und 5 % Sicherheit, deren Mittelwert $\bar{E}$ die beste Schätzung für die gesuchte Energieschwelle liefert. Die so durchgeführte Analyse liefert außerdem einen Schätzwert für die Streubreite dieser Schwelle, der sich mit dem Energieabstand $\Delta = E_U - E_L$ zu $s_{\bar{E}} = \Delta/\sqrt{12}$ ergibt. In Abb. 6.10 sind diese beiden Grenzwerte und die Gesamtbreite Δ für den $n = 4$ -Cluster zu sehen. Man erkennt gut, wann die (gestrichelte) Glättungskurve diese Grenzwerte erreicht. In Tabelle 6.1 sind die nach diesem Verfahren erhaltenen Schwellenenergien und ihre Messunsicherheiten angegeben, nachdem sie mit der gleichen Feldkorrektur von $+58 \text{ cm}^{-1}$ wie im Falle des $n = 1$ -Clusters versehen wurden. Zum Vergleich mit den anderen Daten ist der Literaturwert für die Fragmentationsschwelle des 1:1-Clusters ebenfalls dort eingetragen [154].

Die angegebene Gesamtmessunsicherheit s_{Σ} berücksichtigt unter An-

wendung des *Varianzenadditionsgesetzes* $s_\Sigma = \sqrt{\sum_i s_i^2}$ neben der *Varianz*² der Einzelbestimmungen zusätzlich die Varianz unterschiedlicher Auswertungen am gleichen Datensatz (z.B. mit einer unterschiedlichen Zahl M an Glättungspunkten oder mit variierender Definition der Basislinie) sowie die Varianz der Auswertung an unabhängig gemessenen PIE-Spektren des gleichen Clusters. In den vier zusammenfassenden Abbildungen der PIE-Spektren aller untersuchten Cluster (mit jeweils einer repräsentativen Messung je Cluster) bezeichnen die Pfeilpositionen die Lage der individuellen, nicht feldkorrigierten Schwellenenergien.

Leider existieren praktisch keine weiteren zuverlässigen Daten, die einen Vergleich mit den so bestimmten Schwellenenergien zulassen. Um wenigstens eine Abschätzung der Konsistenz der Daten zu erzielen, kann man die PES-Daten von Fuke und Mitarbeitern heranziehen [141]. Dort wird der adiabatische IE -Wert des $n = 1$ -Clusters mit $65250 \pm 80 \text{ cm}^{-1}$ und für das Gesamtspektrum der $n \geq 4$ -Cluster mit $64930 \pm 80 \text{ cm}^{-1}$ angegeben. Man kann in erster Näherung annehmen, dass das Gesamtspektrum im Wesentlichen durch den $n = 4$ -Cluster geprägt wird (dieser Cluster ist besonders stabil aufgrund der allgemein beobachteten Tendenz, Vierereinheiten zu bilden [86, 161]). Absolut gesehen sind beide Werte weit von unseren Daten entfernt, für den $n = 1$ -Cluster, dessen IE -Wert von $64027 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$ hinreichend abgesichert ist, beträgt die Verschiebung etwa 1220 cm^{-1} . Überträgt man die gleiche Verschiebung auf den $n = 4$ -Cluster, so kommt man auf etwa 63700 cm^{-1} , was bei dieser groben Abschätzung relativ nahe bei dem von uns vorhergesagten Wert von $63180 \pm 60 \text{ cm}^{-1}$ liegt.

Zur besseren Visualisierung der Abhängigkeit dieser Schwellendaten von der Clustergröße sind in den Abbildungen 6.11 und 6.12 die experimentell bestimmten IE -Werte und die Differenz $FE - IE$ (effektive Bindungsdissoziationsenergie) aufgetragen. Die letztere Größe wäre bei adiabatischen Schwellenenergien letztlich die Bindungsdissoziationsenergie des Ions, siehe Gleichung 6-6.

Offensichtlich existiert der Trend, dass mit zunehmender Clustergröße die Ionisationsenergie abnimmt. Dieser Trend wird allerdings gerade bei den kleinen Clustern durch individuelle Charakteristika geprägt, so die auffällig niedrige Ionisationsenergie des $n = 4$ -Clusters. Interessanterweise ist die Ionisationsenergie des $n = 2$ -Clusters etwa 400 cm^{-1} höher als die der 1:1-

²Die Varianz $\text{Var}(x)$ einer Zufallsgröße x ist über den Zusammenhang $s(x) = +\sqrt{\text{Var}(x)}$ mit der Standardabweichung $s(x)$ verknüpft.

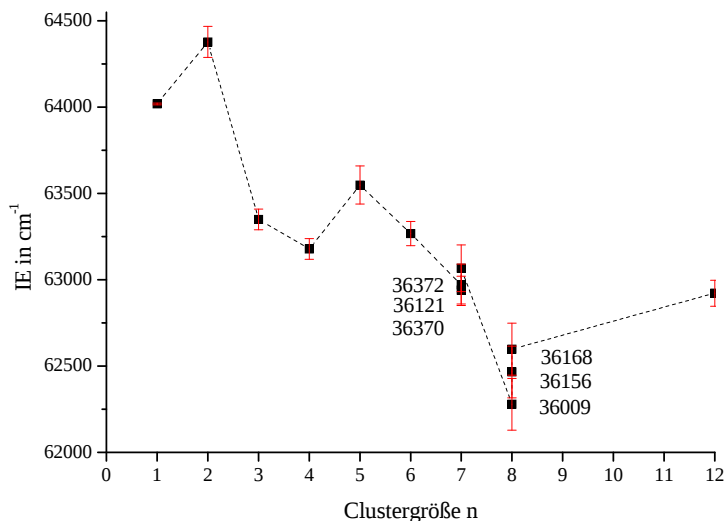


Abbildung 6.11: Experimentelle Ionisationsenergie der $\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Cluster nach Anregung über den jeweiligen S_1 -Zustand. Bei den $n = 7, 8$ -Clustern sind die $S_1 \leftarrow S_0$ -Ursprünge der unterschiedlichen Isomere angegeben. Der entsprechende Wert für Phenol ($n = 0$) beträgt 68628 cm^{-1} [139].

Clusters. Ein solcher Trend wurde schon von Gonohe et al. bei der Untersuchung der phenolischen Cluster mit Benzol, Dioxan und Methanol beobachtet [156] und damit erklärt, dass unter der Annahme vertikaler IE 's eine solche Situation auftritt, weil im Ion zwei Effekte (Stabilisierung durch die Ladung, Destabilisierung durch die Geometrieänderung) einander entgegenwirken, deren Balance gerade beim 2:1-Cluster ein Maximum haben sollte. Auch wenn die Messunsicherheit der IE -Werte relativ groß ist, so scheinen zumindest zwei der $n = 8$ -Cluster unterschiedliche Ionisationsschwellen aufzuweisen.

Bei der Analyse der effektiven Bindungsdissoziationsenergien $FE - IE$ in Abbildung 6.12 fällt ebenfalls ein Sinken mit zunehmender Clustergröße auf. Grundsätzlich ist bei den vergleichbaren $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ -Clustern mit steigender Größe ein solcher Trend zu absinkenden Dehydratationsenergien aus den experimentellen Bindungsenthalpien von Kebarle und Mitarbeitern [162, 163] und DFT-Rechnungen mit großen Basissätzen von Jiang et al. [5] abzulei-

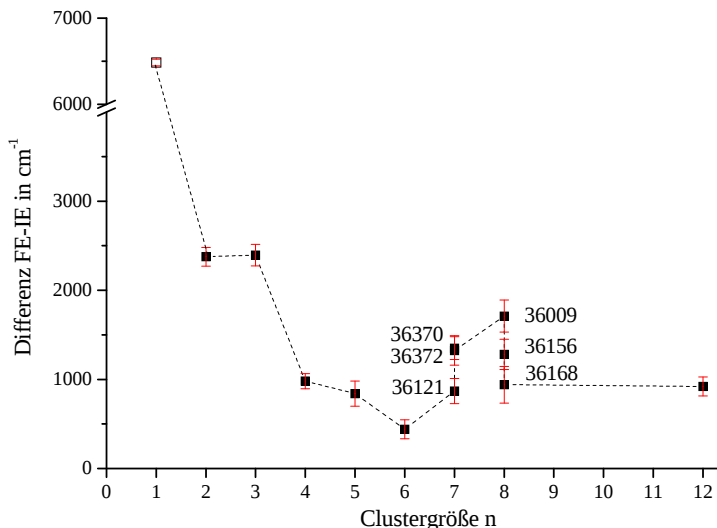


Abbildung 6.12: Experimentelle Differenzenergien $FE - IE$ der $\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_n^+$ -Cluster nach Anregung über den jeweiligen S_1 -Zustand. Bei den $n = 7, 8$ -Clustern sind die $S_1 \leftarrow S_0$ -Ursprünge der unterschiedlichen Isomere angegeben. Der Wert des $n = 1$ -Clusters ist aus [154].

ten. Allerdings finden wir ab dem $n = 3$ -Cluster sogar Werte deutlich unterhalb von 1800 cm^{-1} , was für H-Brückenbindungsenergien relativ klein ist (typische Werte liegen zwischen $1900\text{--}3900 \text{ cm}^{-1}$). Diese scheinbare Destabilisierung kann man dadurch erklären, dass bei diesen Clustern die ionischen Strukturen sehr deutlich verschieden von denen des Ausgangsniveaus sind. Durch die vertikale Ionisation wird eine metastabile Geometrie erreicht und das Ion lagert sich in eine erreichbare, stabilere Struktur um. Bei diesem "Isomerisierungsvorgang" im heißen Ion wird zusätzlich der Energieunterschied dieser beiden Strukturen frei.

Diese Hypothese wird sowohl experimentell und theoretisch gestützt: Sato und Mikami haben mit elektronischer Photodissoziationsspektroskopie der ionischen Phenol-Wasser-Cluster ($n = 1\text{--}3, \geq 3$) im sichtbaren Spektralbereich festgestellt, dass ab dem $n = 3$ -Cluster die protontransferierte Form stabiler wird. Anhand von Protonenaffinitätsargumenten konnte diese Beobachtung erklärt werden [152]. Diese Überlegungen werden auch von *ab*

initio-Rechnungen von Re und Osamura [150] und aus unserem Arbeitskreis [64] unterstützt (Details werden im Abschnitt 4 erläutert). Zusätzlich zum Protontransfer kommt noch hinzu, dass mit steigender Clusterkomplexität auch die Anzahl möglicher Isomere größer wird, so dass die Wahrscheinlichkeit einer Umlagerung in eine erreichbare Geometrie steigt. Abbildung 6.18 verdeutlicht eine solche Umlagerung aus der zyklischen S_1 -Geometrie in die vorhergesagte verzweigte (sovatisierte) Struktur, die nicht im erreichbaren FC-Bereich liegt. B3LYP/6-31+G*-Rechnungen und IR-PD-Spektren der $H^+(H_2O)_n$ -Cluster ($n = 4-8$) von Jiang et al. belegen vergleichbare Geometrieänderungen beim Übergang von den neutralen Wasserclustern zum Ion [5]. Bei der Untersuchung an $Cs^+(H_2O)_n$ -Clustern sprechen die Messergebnisse ebenfalls für mehr als ein beobachtbares Isomer ab $n = 3$ [61]. Der Vergleich von reinen $H^+(H_2O)_n$ -Clustern mit den in der vorliegenden Arbeit untersuchten $[PhOH(H_2O)_n]^+$ -Clustern ist gerechtfertigt, sobald Protontransferstrukturen eine signifikante Rolle spielen, da das dabei gebildete Phenoxy-Radikal mit 855 kJ mol^{-1} eine ähnliche Protonenaffinität wie Waserpolymere hat [152, 164, 165].

6.2 IR-Photodissoziationsspektren

Die ersten IR-Spektren ionischer Wassercluster $H^+(H_2O)_n$ in der Gasphase wurden in den 70er Jahren von Harold Schwarz aufgenommen [166]. Die Cluster ($n = 2-4$) wurden durch Pulsradiolyse erzeugt und anhand experimentell bestimmter Gleichgewichtskonstanten von Kebarle und Mitarbeitern [162, 163] konnten aus den überlagerten Spektren der unterschiedlicher Clustergrößen nachträglich einzelne IR-Spektren extrahiert werden. Unterstützt wurde diese Analyse durch zu dem Zeitpunkt gerade durchgeführte *ab initio*-Rechnungen auf dem 4-31G-Niveau von Newton und Ehrenson [167]. Die spektrale Auflösung war auf etwa 40 cm^{-1} beschränkt, dennoch konnte der Abschluss der ersten Solvationsschale beim $n = 4$ -Cluster und Banden der primären und sekundären Solvensschalen sowie vom H_3O^+ -Kern erkannt werden. Deutlich besser aufgelöste IR-PD-Spektren massenselektierter Cluster im Größenbereich von $n = 2-9$ aus Ionenfallen wurden von Lee und Mitarbeitern durch Anwendung der *messenger*-Methode mit H_2 , *Nevan der Waals*-Clustern oder IR-MPD-Spektroskopie erhalten und mit *ab initio*-Rechnungen von Remington und Schaefer interpretiert [58, 59, 168]. Eine Veröffentlichung der gleichen Arbeitsgruppe aus jüngster Zeit [5] stellt neben neueren IR-Spektren der ionischen Wassercluster ($n = 5-8$) auch um-

fangreiche *ab initio*-Rechnungen auf dem B3LYP/6-31+G*-Niveau vor und fasst sehr gründlich die bisher an diesen Clustern durchgeführten Messungen und Rechnungen zusammen. Hier konnten erstmalig vom *Eigen*-Typ (H₃O⁺) und vom *Zundel*-Typ (H₅O₂⁺) abgeleitete Strukturen in der Gasphase nachgewiesen werden. Vergleichbare Messungen an NO⁺(H₂O)_n- und Cs⁺(H₂O)_n-Clustern wurden von Choi et al. [60] bzw. von Weinheimer und Lisy [61] durchgeführt. Neueste Rechnungen von Chaban, Jong und Gerber an H₃O⁺ und H₅O₂⁺ auf dem MP2/CC-VCSCF-Niveau berücksichtigen die Anharmonizitäten der Schwingungen und stehen in sehr guter Übereinstimmung zum Experiment [169].

Die ersten IR-Spektren von [Phenol(H₂O)_n]⁺-Clustern mit $n = 1-4$ wurden ebenfalls unter Anwendung der *ion trap*-Technik mit Sammelzeiten im ms-Bereich von Mikami und Mitarbeitern gemessen [47,62], diese Messungen wurden in unserer Arbeitsgruppe durch resonante IR-Photodissoziationsspektren (IR-PARI) ergänzt, außerdem konnten erstmalig die $n = 7,8$ -Cluster gemessen werden [64]. Parallel dazu wurden bisher zwei theoretische Untersuchungen auf dem UHF-, UMP2- und DFT-Niveau (Re und Osamura [150]) bzw. auf dem ROHF/6-31G(d,p)-Niveau (Kleiner-manns et al. [64]) für die Clusterionen $n = 1-4$ durchgeführt. Aufgrund der dominierenden Coulombwechselwirkung in diesen Clustern sollte die ROHF-Methode eine geeignete Wahl sein, zusätzlich werden Spinkontaminationen vermieden. Für die jeweiligen strukturellen Minima wurden harmonische Normalschwingungen berechnet, die alle mit dem gleichen Faktor von 0.876 skaliert werden konnten. Bei den Rechnungen wurden grundsätzlich 4 Strukturtypen gefunden (siehe auch Tabelle 6.3): Eine verzweigte, solvatisierte nicht-Protontransferstruktur (**I**, *non-PT*), eine ebensolche protontransferierte Struktur (**II**, *PT*), eine lineare (**III**) und eine zyklische (**IV**) Struktur. In den Abbildungen 6.13 bis 6.16 sind diese Geometrien dargestellt.

In den Abbildungen 6.13-6.17 sind die IR-PD-Spektren der [Phenol(H₂O)_{1-4,7,8}]⁺-Cluster zusammen mit bisher berechneten Minimumsenergiestrukturen dargestellt (für die $n = 7,8$ -Cluster liegen noch keine theoretischen Ergebnisse vor). Zusätzlich sind die berechneten (skalierten) IR-Linienspektren mit einer Beschreibung der Normalmoden für die unterschiedlichen Isomere, falls vorhanden, angegeben.

Wie im Kapitel 4 angegeben, wurden die bekannten $S_1 \leftarrow S_0$ -Ursprünge der Cluster als resonante Zwischenniveaus gewählt (siehe Abb. 2.7). Die Spektren der $n = 1-3$ -Cluster wurden unter Einfarbenbedingungen aufgenommen, die der $n = 3,4,7,8$ -Cluster mit 355 nm (28170 cm⁻¹) als zwei-

n	IR-Übergang [cm ⁻¹]	Volle Lorentzbreite [cm ⁻¹]	$E_{hv} - FE$ [cm ⁻¹]
1	3626	9.2 (n)	+1500
		9.0–9.2 ($n - 1$)	
	3709	26 (n)	
		18–21 ($n - 1$)	
2	3634 ± 0.6 ^a	38 ± 2 ^a	+5700
	3680 ± 0.3 ^a	26 ± 1 ^a	
	3704 ± 1 ^a	42 ± 3 ^a	
3 ^b	3642	11.5–11.8 (n)	–1300 (1+1')
		10.8–11.3 ($n - 1$)	+6800 (1+1)
	3681	9–11 (n)	
	3728–3731	22–28 (n)	
		25–28 ($n - 1$)	
4	3380–3400	140–150	+240
	3643 ± 0.1 ^c	16 ± 1 ^c	
	3698 ± 1 ^c	22 ± 2 ^c	
	3725 ± 1 ^c	36 ± 3 ^c	
7 (36370)	3450–3460	140–150	~ 300
	3647	11	
	3710–3714	21–33	
8 (36156)	~ 3430	~ 210	~ 550
	3711–3713	28	

Tabelle 6.2: Experimentelle IR-Frequenzen, Lorentzbreiten (FWHM) und maximale Überschussenergien $E_{hv} - FE$ der $[\text{Phenol}(\text{H}_2\text{O})]_n^+$ -Cluster. Die Energie E_{hv} ergibt sich aus der Summe $\nu_1 + \nu_2$ der beiden UV-Photonen und berücksichtigt die Feldverschiebung der FE , vergleiche Abschnitt 6.1.3.

^a An drei Lorentzfunktionen angefitet, dabei wurden alle Parameter frei relaxiert.

^b aus Ein- und Zweifarbenexperimenten.

^c Das n -Massensignal wurde an zwei Lorentzfunktionen angefitet, die Parameter wurden alle frei relaxiert.

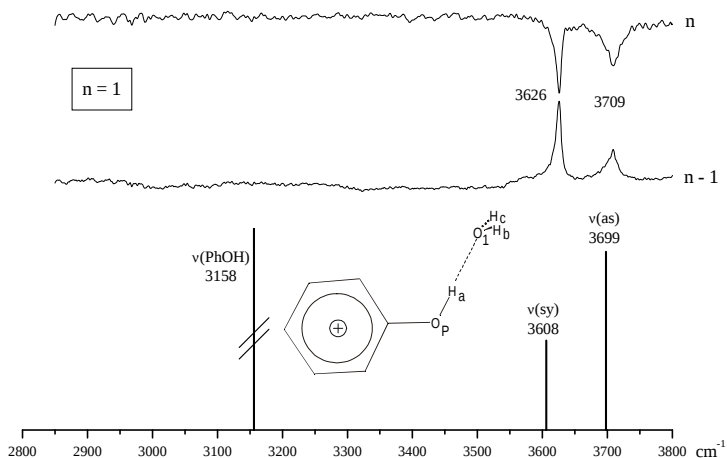


Abbildung 6.13: (1+1)-IR-PARI-Spektrum (oben) und Normalschwingungsfrequenzen (unten, mit 0.876 skaliert) des binären Phenol-Wasser-Clusterkations. Die Kürzel bedeuten: sy = symmetrisch, as = antisymmetrisch.

ter Farbe. Die unter diesen Umständen resultierenden maximalen Überschussenergien der Clusterionen gegenüber ihrer Fragmentationsenergie FE (siehe Tabelle 6.1) sind neben den beobachteten IR-Übergängen und deren effektiven Lorentz-Linienbreiten in Tabelle 6.2 eingetragen. Bis auf den $\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_3^+$ -Cluster unter 2-Farbenbedingungen ($h\nu_1 + h\nu_2 - IE \triangleq 1100 \text{ cm}^{-1}$), beträgt die maximale Überschussenergie einige 100 bis einige 1000 cm^{-1} . Trotzdem sind die beobachteten Linienbreiten vergleichsweise schmal, die entsprechenden Schwingungen dürften Temperaturen von 100–200 K aufweisen, wenn man als Vergleich ähnlich breite *ion trap*-IR-PD-Spektren im OH-Streckschwingungsbereich von $\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_{1-4}^+$ [47, 62], von $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ (z.B. [5]) oder von protonierten Methanolclustern [170] heranzieht, siehe Kapitel 4. Kalte Spektren ionischer Cluster haben üblicherweise OH-Streckschwingungsbanden von 2–4 cm^{-1} FWHM, siehe z.B. [66]. Das Signal-zu-Rausch-Verhältnis in unseren Spektren der $n = 1-3$ -Cluster ist deutlich besser als bei den Messungen von Mikami und Mitarbeitern [47, 62].

Die Banden in den beobachteten Spektren lassen sich grob in drei Gruppen einteilen: So sind zwei dominante Bandenbereiche bei 3625–3647 cm^{-1}

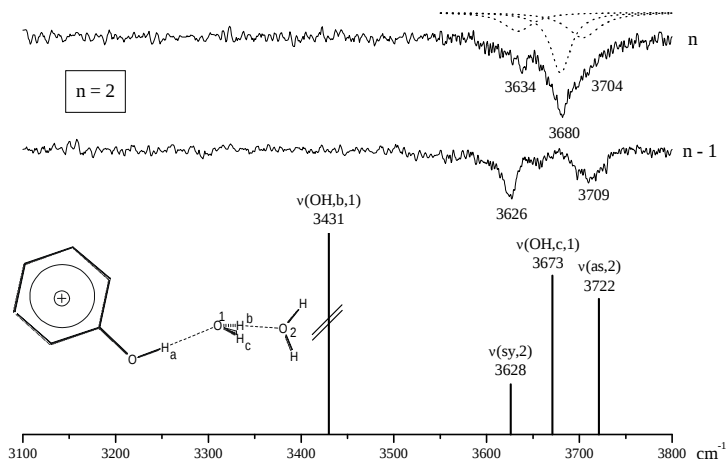


Abbildung 6.14: (1+1)-IR-PARI-Spektrum (oben) und Normalschwingungsfrequenzen (unten, mit 0.876 skaliert) des $[\text{Phenol}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ -Clusterkations. Die Kürzel bedeuten: sy = symmetrisch, as = antisymmetrisch.

und bei $\sim 3700 \text{ cm}^{-1}$ mit Linienbreiten zwischen 10 und 30 cm^{-1} zu erkennen, ab dem $n = 4$ -Cluster wird im Bereich von 3400 cm^{-1} eine mehrere 100 cm^{-1} breite Bandenstruktur sichtbar.

Unsere *ab initio*-Rechnungen sind mit den Berechnungen von Re und Osamura [150] in soweit in Übereinstimmung, dass für die $n = 1, 2$ -Clusterionen jeweils nur *eine* stabile Struktur existieren sollte. Die Struktur des $n = 1$ -Clusters enthält eine *trans*-lineare Anordnung der beiden Monomere und entspricht damit den früheren experimentellen und theoretischen Ergebnissen (Am Anfang von Abschnitt 6.1.3 sind einige dieser Untersuchungen vorgestellt), sie unterscheidet sich im Wesentlichen nur durch eine Verkürzung der Wasserstoffbrückenbindung von den Strukturen im S_0 - und S_1 -Zustand. Im IR-Spektrum des Ions (Abbildung 6.13) sind zwei Bandensysteme bei 3626 und 3709 cm^{-1} zu sehen, die entsprechend den MO-Rechnungen der symmetrischen (ν_1) und der antisymmetrischen (ν_3) Streckschwingung der Wassereinheit zugeordnet werden können. Die vorhergesagte skalierte harmonische Frequenz der phenolischen OH-Schwingung, die voraussichtlich sehr intensiv ist, liegt bei 3158 cm^{-1} und konnte auch nach mehrfachen Messungen bis hin zu 2850 cm^{-1} nicht nachgewiesen wer-

den. Diese Diskrepanz kann man allerdings unter Berücksichtigung kürzlichst durchgeführter CASSCF-Rechnungen von Gerhards und Mitarbeitern erklären [131]. Es wurde für das binäre Clusterion ein sehr flach verlaufendes Schwingungspotential der phenolischen OH-Streckschwingung gefunden, das zu einer starken Rotverschiebung hin zu $\sim 2580\text{ cm}^{-1}$ führen sollte³. Das berechnete Intensitätsverhältnis $I_{\nu(\text{sy})}:I_{\nu(\text{as})}$ beträgt ziemlich genau 1:2, im Experiment findet man nach einer Integration der Banden beim Fragmentsignal ($n - 1$) ein Verhältnis von 1:0.65, beim Muttersignal (n) eines von 1:2. Es ist daher in diesem Fall nicht sicher zu entscheiden, ob dies eine signifikante Abweichung ist. Auf jeden Fall ist dieses Verhältnis nicht so dramatisch wie bei den kleineren $\text{NO}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ -Clustern, wie sie von Choi et al. untersucht wurden [60]. Hier wurde im Gegensatz zu den theoretischen Vorhersagen praktisch keine merkliche ν_{as} gefunden. Dort konnte anhand der quadratischen Leistungsabhängigkeit des IR-Signals demonstriert werden, dass ein 2-Photonenprozess stattfinden muss. Die Annahme einer 1-IR-Photonen-Absorption beim 1:1-Phenol-Wasser-Komplex unter unseren Messbedingungen wird zusätzlich durch die Beobachtung unterstützt, dass bei einer 2-Farben-Ionisation mit 355 nm als zweite Farbe praktisch kein IR-Spektrum messbar ist. Dies lässt sich darauf zurückführen, dass in diesem Fall ein einzelnes IR-Photon nicht zur Dissoziation ausreicht (bei $\tilde{\nu}_{\text{IR}} \approx 3700\text{ cm}^{-1}$ fehlen noch $\sim 2600\text{ cm}^{-1}$ bis zur Fragmentationsenergie, vergl. Tabelle 6.1), so dass der wahrscheinlich nicht-resonante zweite Absorptionsschritt nur ein kleines Signal liefert. Es sei angemerkt, dass für den entsprechenden Neutralkomplex im S_0 -Zustand die ν_{sy} verschwindend klein ist [121].

Die berechnete ionische $n = 2$ -Struktur entspricht einem Wasserdimer, das über eine H-Brückenbindung mit dem Phenolkation verbunden ist, beide H-Brückenbindungen sind *trans*-linear angeordnet. Damit unterscheidet sie sich drastisch von der entsprechenden zyklischen Struktur im elektronischen Grundzustand [32, 149]. Wie schon erwähnt, bricht diese Geometrie schon beim $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergang auf und führt zu dem sehr stark verbreiterten Ursprung (Abschnitt 2.4 unten). Aufgrund der Untersuchungen von Leutwyler und Mitarbeitern am analogen Cyanophenol(H_2O)₂-Cluster [171] ist anzunehmen, dass im S_1 -Zustand ebenfalls eine quasilineare Struktur vorliegt. Eine Besonderheit des ionischen IR-Spektrums (Abb. 6.14) sind einige

³Ein ähnlich flaches Potential haben Chaban et al. auch für den $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})$ -Komplex erhalten [169].

Signaleinbrüche auf der Tochtermasse, die sich mit dem $n = 1$ -Spektrum korrelieren lassen. Diese sind auf die IR-Absorption der direkten Fragmente des $n = 2$ -Clusters bei der Einfarbenionisation zurückzuführen, eine effektive Zweifarbenionisation mit 355 nm ist nicht möglich, da in diesem Fall eine Energie von lediglich 64400 cm^{-1} zur Verfügung steht. Dieser Wert ist sehr dicht bei der Ionisationsenergie des Clusters ($64380 \pm 90 \text{ cm}^{-1}$, siehe Tabelle 6.1), so dass er dort nur einen sehr geringen Ionisationsquerschnitt hat. Nach Subtraktion der Fragmentensignale erhält man die spezifische Signatur des Muttersignals, die aus einer Bande bei 3634 cm^{-1} und eine sehr breiten Kontur im Bereich von 3680 cm^{-1} besteht. Durch eine Bandenanalyse mit insgesamt drei Lorentzprofilen lässt sich die breite Kontur in zwei Banden bei 3680 und 3704 cm^{-1} zerlegen, die sich der freien und der antisymmetrischen OH-Streckschwingung zuordnen lassen, die 3634 cm^{-1} -Bande entspricht der ν_{sy} , was sehr gut zu den theoretischen Voraussagen passt (siehe Abb. 6.14). Diese Annahme wird durch UV-Photodissoziationsexperimente von Sato und Mikami gestützt [152], die für den $n = 2$ -Cluster eine nicht-protontransferierte Geometrie ergaben. Allerdings konnten wir die postulierte gebundene OH-Streckschwingung der ersten Wassereinheit nicht beobachten. Wie auch bei den weiteren Spektren zu sehen ist, sind bis zum $n = 4$ -Cluster praktisch keine Banden unterhalb von etwa 3500 cm^{-1} zu beobachten, ein solches Intensitätsmuster ist mit keiner der berechneten Strukturen in Einklang zu bringen. Es muss daher der Frage nachgegangen werden, ob dies experimentelle oder theoretisch-methodische Ursachen hat. Eine energetische Grenze ließe sich am einfachsten dadurch erklären, dass die gebildeten Ionen gemeinsam mit der IR-Energie nicht die notwendige Fragmentationsenergie überschreiten. Diese Beobachtung wurde auch von Jiang und Mitarbeitern bei IR-Photodissoziationsspektren reiner $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ -Cluster gemacht [5]. Sie stellten einen Einphoton-IRPD-Prozess fest [172], der in Abhängigkeit von Clustergröße und Synthesebedingungen (in einer Ionenfalle) dazu führt, dass unterhalb eines bestimmten IR-Bereiches die Strahlungsenergie zusammen mit der aktuellen inneren Energie gerade nicht mehr zu dieser Einschnittfragmentation ausreicht. Eine andere Hypothese ist, dass diese Banden sehr breit und flach sind, und so kaum vom Untergrund getrennt werden können. Eine Ursache dafür kann eine hohe IVR-Rate sein, die die UV-gepumpte Population auf ein breites Band gut koppelnder dunkler Zustände (*dark states*) verteilt oder ein sehr flaches Schwingungspotential, welches ebenfalls zu breitverteilten Banden führen kann. Dies ist dann der Fall, wenn man innerhalb des flachen Potentials zwei Grenzstrukturen, hier also $\text{PhOH}^+(\text{H}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})_{n-1}$

Struktur	$n = 3$	$n = 4$
I : verzweigt <i>non-PT</i>	0	138
II : verzweigt <i>PT</i>	513	0
III : linear	528	1033
IV : zyklisch		404

Tabelle 6.3: Relative Stabilisierungsenergien (cm^{-1}) der berechneten Minimumenergiestrukturen der $[\text{Phenol}(\text{H}_2\text{O})]_{n=3,4}^+$ -Cluster. Die Werte sind BSSE-korrigiert und berücksichtigen die Nullpunktsschwingungsenergieendifferenzen.

bzw. $\text{PhO}(\text{H}_3\text{O})^+(\text{H}_2\text{O})_{n-1}$, mit stark unterschiedlichen Schwingungsfrequenzen berücksichtigen muss, so dass man insgesamt ein breites Frequenzspektrum zwischen den beiden Grenzfrequenzen erwarten kann.

Im Falle des kationischen Phenol(Wasser)₃-Clusters werden drei Banden bei 3642 , 3681 und 3729 cm^{-1} beobachtet, bei den ROHF-Rechnungen wurden drei Isomere gefunden (siehe Tabelle 6.3 und Abb. 6.15).

Die IR-Banden bei 3642 und 3729 cm^{-1} passen recht gut zu der symmetrischen und antisymmetrischen OH-Streckschwingung der externen Wassermoleküle der stabilsten gerechneten Struktur, d.h. der *non-PT*-Form **I**. Vom beobachteten IR-Spektrum her kann diese Minimumstruktur leider nicht von der *PT*-Form **II** unterschieden werden. Der Zuordnungsvorschlag wird auch hier wieder durch UV-Photodissoziationsergebnisse gestützt [152]. Allerdings passt dazu nicht das schwache, aber reproduzierbare Signal bei 3681 cm^{-1} . Da diese Bande auf der Muttermasse gefunden wird, kann es sich nicht um das IR-Signal eines Fragmentes handeln (wie der $n = 2$ -Cluster), daher bietet sich die Erklärung an, dass es sich hierbei um einen zusätzlichen Beitrag von Streckschwingungen freier OH-Gruppen der quasilinearen Struktur **III** handelt. Die ν_{sy} und ν_{as} dieses Isomers fallen in den gleichen Spektralbereich wie die der solvatisierten Struktur. Der Vergleich der IR-Intensitäten und die Berücksichtigung der berechneten Stabilisierungsenergien aus Tabelle 6.3 deuten auf einen Hauptanteil der verzweigten Struktur **I** oder **II** und einen geringen Anteil der linearen Geometrie **III**. Da die Struktur des neutralen Clusters im S_0 -Zustand zyklisch [44, 121] und im S_1 -Zustand wahrscheinlich verzerrt zyklisch ist [47], findet bei der Ionisation eine deutliche Strukturänderung statt. Diese Folgerung wird durch die breite Ionisationsschwelle des Cluster (Abb. 6.6) bestätigt. Da die effektive Bindungsenergie $FE - IE$ des Clusters (Abb. 6.12) dem allgemeinen Trend nach noch ziem-

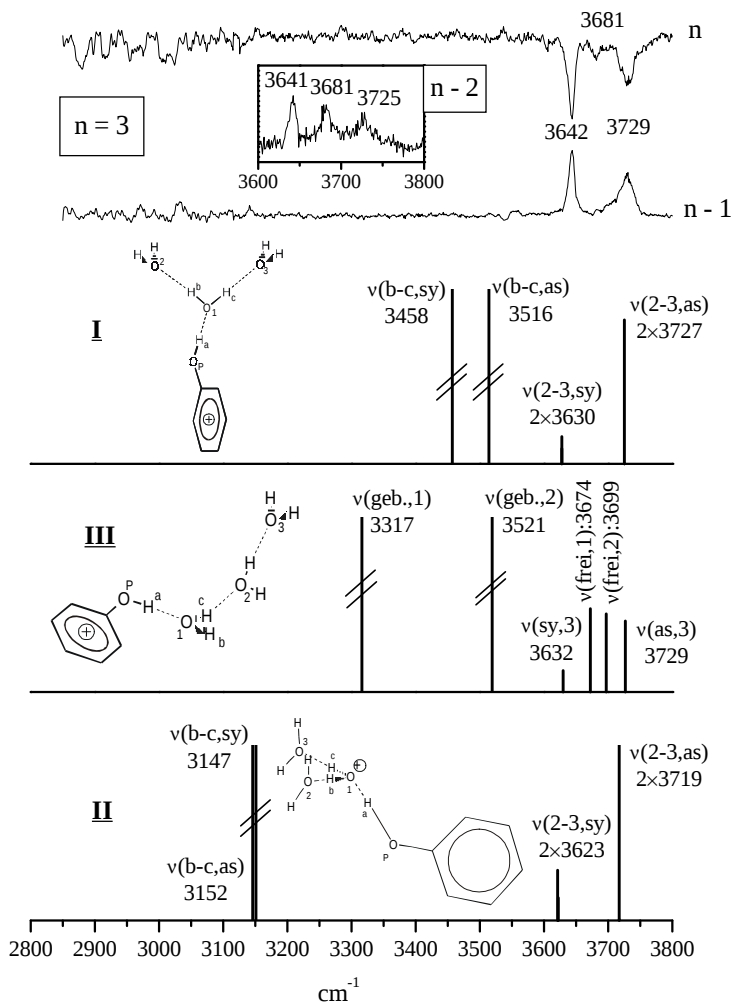


Abbildung 6.15: $(1+1)$ -IR-PARI-Spektrum (oben) und Normalschwingungsfrequenzen der Strukturen **I**, **II** und **III** (mit 0.876 skaliert) des $[\text{Phenol}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ -Clusters. Die Kürzel bedeuten: sy = symmetrisch, as = antisymmetrisch, geb. = gebunden. Der Bildeinsatz zeigt das Signal der $n - 2$ -Massenspur.

lich hoch ist, scheint allerdings die *non-PT*-Form **I** wahrscheinlicher als die *PT*-Struktur **II**. Die Hypothese, dass die 3681 cm^{-1} -Bande durch eine lineare Geometrie hervorgerufen wird, wird weiter unterstützt durch die Signaturen auf der $n - 2$ -Fragmentspur (Bildeinsatz in Abbildung 6.15). Hier sind drei Banden bei 3641 , 3681 und bei 3725 cm^{-1} zu sehen. Zumindest die 3641 und die 3725 cm^{-1} -Banden können *nicht* von Fragmenten des Mutterions erzeugt werden, da diese dort nicht absorbieren. Offensichtlich wurden *zwei* Wassereinheiten auf einmal entfernt, und zwar auch beim Zweifarbenexperiment des $n = 3$ -Clusters mit 355 nm . In diesem Fall kann der Muttercluster maximal 64430 cm^{-1} aufnehmen (die Größe des Signals spricht gegen die Möglichkeit eines Mehrphotonenprozesses). Unter Berücksichtigung von 3640 cm^{-1} IR-Strahlung und der Ionisationsenergie des 1:1-Clusters von 64027 cm^{-1} (siehe Tabelle 6.1) resultieren etwa 4040 cm^{-1} zum Abtrennen der beiden Wassereinheiten. Dies ist lediglich etwas mehr als *eine* typische H-Brückenbindungsenergie von $\sim 3000\text{ cm}^{-1}$, daher spricht diese Beobachtung für die Dissoziation eines Wasserdimers nach *einem* OH-Bindungsbruch aus der linearen Struktur des $n = 3$ -Mutterions heraus.

Die Messung des IR-PD-Spektrums vom $n = 4$ -Clusterion ist bei uns ohne weitere Einflüsse größerer Cluster durch Anwendung der Zweifarbenionisation möglich gewesen, im Gegensatz zu den Arbeiten in [47, 62]. Abbildung 6.16 zeigt die Messung sowie die berechneten Linienspektren der drei stabilsten Isomere, vergleiche mit Tabelle 6.3. Entsprechend unseren *ab initio*-Rechnungen sollte die verzweigte *PT*-Form **II** unter Berücksichtigung von Nullpunktsenergiedifferenz und BSSE-Korrektur nach dem Verfahren von Boys und Bernardi [88] um etwa 120 cm^{-1} stabiler sein als die analoge *non-PT*-Form **I**⁴, im Unterschied zum $\text{Phenol}(\text{H}_2\text{O})_3^+$ ist die lineare Geometrie **III** eher unwahrscheinlich. Im Gegensatz zu unseren Rechnungen kommen Re und Samura zu dem Schluss, dass die zyklische Struktur **IV** die stabilste sein sollte [150]. Die experimentell gefundenen Banden bei 3643 und 3725 cm^{-1} sind wie zuvor am ehesten der symmetrischen und antisymmetrischen OH-Streckschwingung freier Wassereinheiten zuzuordnen und passen am besten zu den solvatisierten Strukturen **I** und **II**, die 3698 cm^{-1} -Bande entspricht der freien OH-Gruppe der dritten Wassereinheit. Auch die berechneten $I_{\nu(\text{sy})}:I_{\nu(\text{as})}$ -Intensitätsverhältnisse von etwa 1:1 stimmen für diese Isomere gut mit dem Experiment überein. Dahingegen sollte bei einer zyklischen Form **IV** eher ein System aus zwei Banden in diesem Bereich beobach-

⁴Im Kapitel 8 wird noch einmal detailliert auf die $n = 3,4$ -Strukturumwandlungen eingegangen.

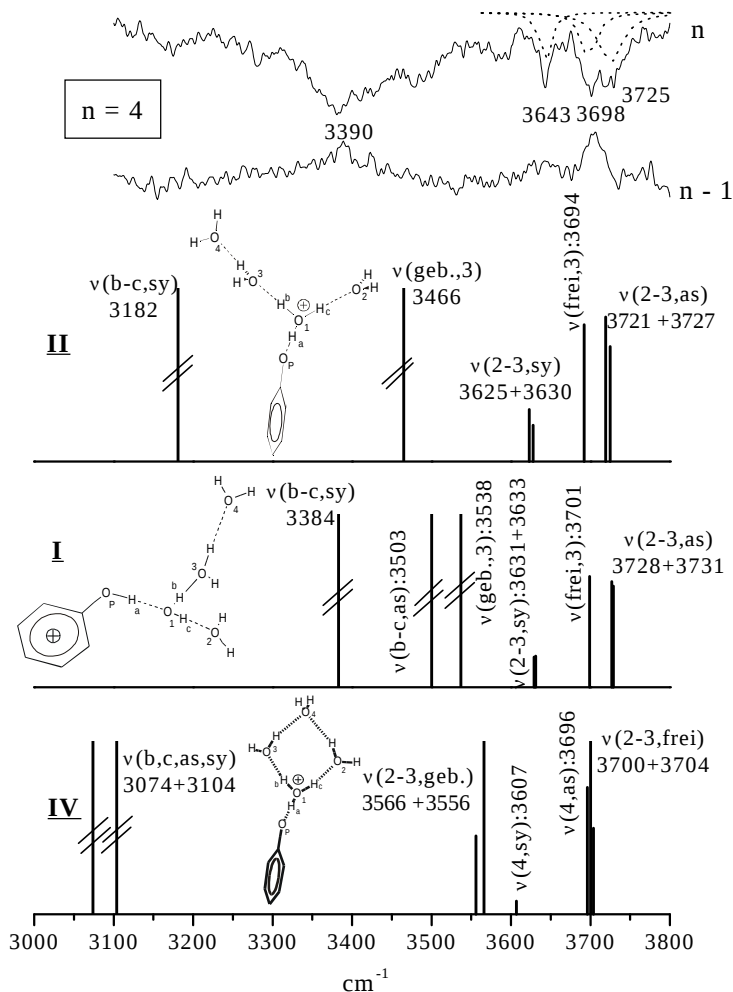


Abbildung 6.16: (1+1')-IR-PARI-Spektrum (oben) und Normalschwingungsfrequenzen der Strukturen **I**, **II** und **IV** (mit 0.876 skaliert) des $[\text{Phenol}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ -Clusters. Die Kürzel bedeuten: sy = symmetrisch, as = antisymmetrisch, geb. = gebunden.

tet werden, und die ν_{sy} -Intensität sollte etwa 10mal kleiner sein als die der ν_{as} .

Neu ist die sehr breite Bande bei etwa 3390 cm^{-1} ; sie weist darauf hin, dass bei diesem Cluster die zweite Solvathülle gebildet wird. Die Lage der entsprechenden berechneten Bande wird am besten von der *PT*-Form **II** beschrieben, allerdings ist anhand der spektralen Signaturen alleine keine eindeutige Unterscheidung der beiden solvatisierten Strukturen möglich, während das IR-Spektrum der zyklischen Struktur deutlich weniger Übereinstimmung bietet. Die S_0 -Struktur des Clusters ist zyklisch [44, 121], dies gilt mit großer Wahrscheinlichkeit auch für die S_1 -Geometrie, da die schwingungslose Ursprungsbande im REMPI-Spektrum dominiert (Abb. 2.7). Dagegen steht die Vorstellung, dass im Ion beim Übergang von der $n = 3$ - zur $n = 4$ -Geometrie eine grundlegende Änderung der stabilsten Gleichgewichtsstruktur eintritt, was durch die ungewöhnlich kleine effektive Bindungsenergie $FE - IE$ (siehe Tabelle 6.1) des $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ -Clusters gegenüber seinen beiden Vorgängern ($\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ im Vergleich zu 2400 cm^{-1}) deutlich wird. Diese Beobachtung steht daher sowohl gegen die Annahme einer zyklischen wie die einer *non-PT*-Struktur des $n = 4$ -Clusters. Zwei weitere experimentelle Hinweise dafür, dass lediglich die solvatisierte *PT*-Struktur **II** beim $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ -Cluster in signifikanten Mengen vorliegt, sind einerseits die UV-Photodissoziationsmessungen von Sato und Mikami [152], die im Gegensatz zu den kleineren Clustern beim $n = 4$ -Cluster lediglich die Präsenz einer *Phenoxyradikal*-Struktur nachweisen konnten. Andererseits wurde genau das gleiche Ergebnis für den reinen $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_5$ -Cluster durch Jiang et al. [5] erhalten. Die *ion trap*-IR-PD-Spektren dieses reinen Wasserclusters wurden besonders gründlich nach Hinweisen auf andere Isomere überprüft, es konnten allerdings keine gefunden werden. In diesem Ion übernimmt eine Wassereinheit die Rolle des Phenoxy-Radikals. Eine solcher Vergleich ist zulässig, da das Phenoxy-Radikal bei dieser Clustergröße eine den Wassermolekülen vergleichbare Protonenaffinität aufweist [152, 164, 165]. Daher ist es auch nicht sehr erstaunlich, dass das beobachtete $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_5$ -IR-Spektrum nahezu mit dem des hier untersuchten $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ -Clusters übereinstimmt [5, 168]. In Tabelle 6.4 wird eine Korrelation der jeweiligen IR-Banden im OH-Streckschwingungsbereich präsentiert.

Die IR-Spektren der $[\text{Phenol}(\text{H}_2\text{O})_{7,8}]^+$ -Cluster sind in Abbildung 6.17 zu sehen. Insgesamt wurden drei Grundzustandsisomere durch Wahl des jeweiligen $S_1 \leftarrow S_0$ -Ursprungs untersucht, d.h. bei 36370 und 36372 cm^{-1}

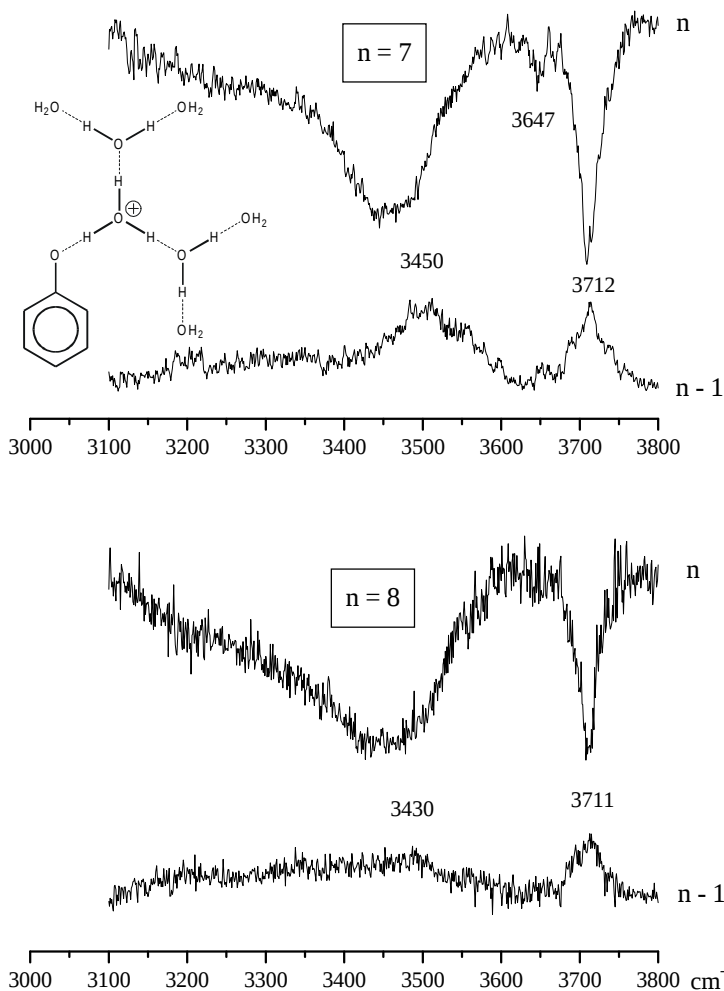


Abbildung 6.17: (1+1')-IR-PARI-Spektren der [Phenol(H₂O)_{7,8}]⁺-Cluster (oben bzw. unten). Die Cluster wurden über das resonante S_1 -Zwischenniveau selektiert. Die Ursprünge der $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergänge liegen bei 36370 cm⁻¹ ($n = 7$) und bei 36156 cm⁻¹ ($n = 8$). Die abgebildete $n = 7$ -Struktur soll das Auffüllen der zweiten Solvationshülle verdeutlichen.

$\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_5^a$	Zuordnung für $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_5^b$	$[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$
3817	freie OH-Kombinationsbande	^c
3736	antisymmetrische freie OH an 1,2	3725
3709	freie OH an 1	3698
3647	symmetrische freie OH an 1,2	3643
3208	gebundene OH an 1	3390 (?)
2967	antisymmetrische gebundene OH am H_3O^+	^c
2879	symmetrische gebundene OH am H_3O^+	^c

Tabelle 6.4: Vergleich der experimentell beobachteten IR-Banden (cm^{-1}) des $[\text{Phenol}(\text{H}_2\text{O})]_4^+$ - und des $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_5^+$ -Clusters (aus [5]). Die Zuordnung der Banden bezieht sich auf die des reinen ionischen Wasserclusters.

^a Aus [5].

^b Vergleiche dazu [5].

^c Außerhalb unseres Messbereiches.

($n = 7$) sowie bei 36156 cm^{-1} ($n = 8$). In Abb. 6.17 ist allerdings nur das Spektrum des bei 36370 cm^{-1} angeregten $\text{Phenol}(\text{H}_2\text{O})_7$ -Clusters dargestellt, da das andere Isomer keine signifikanten Unterschiede im untersuchten Spektralbereich aufweist (Die Banden stimmen bis auf etwa 2 cm^{-1} überein). Analog zu den kleineren Clustern sieht man zwei Bandensysteme bei 3647 und bei 3712 cm^{-1} , die vermutlich den symmetrischen und antisymmetrischen OH-Streckschwingungen entsprechen. Zusätzlich tritt die schon beim $n = 4$ -Cluster gefundene breite Bande um $3400\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ intensiver hervor. Zieht man die Ergebnisse von entsprechenden Untersuchungen an reinen ionischen Wasserclustern heran [58, 167, 173], so sollte sukzessive die zweite Solvationshülle aufgefüllt werden, es treten abhängig von der Clustergröße auch *Zundel*-Strukturen (H_5O_2^+ -Abkömmlinge) auf [5]. Es ist allerdings zu beachten, dass bei schwingungswarmen Clustern von $100\text{--}200\text{ K}$ energetisch höher liegende Isomere einen deutlich größeren Anteil im Experiment aufweisen können [5, 170]. Die in Abbildung 6.17 dargestellte $n = 7$ -Struktur soll daher lediglich ein Beispiel für einen möglichen Cluster sein. Nach den Ergebnissen neuester theoretischer und experimenteller Studien an $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ -Clustern zu schließen [5], besteht durchaus die Möglichkeit, dass die ionischen Wassercluster im Gegensatz zum Verhalten neutraler Wassereinheiten [33, 34, 85, 86, 174] bei den kleinen Clustergrößen $n = 4\text{--}8$ noch nicht zur Ausbildung stabiler Vierereinheiten neigen. Zusammen betrachtet bedeutet dies, dass wahrscheinlich auch die von uns untersuchten $n = 7,8$ -Cluster bei der Ionisation einem deutlichen Strukturwandel

unterliegen, wobei unterschiedliche ionische Isomere sehr ähnlicher Stabilität entstehen können. Diese Annahme wird durch die breiten Ionisations- und Fragmentationsschwellen bestärkt (Abbildungen 6.7 und 6.9). Die breite Bande um 3450 cm^{-1} lässt sich im Vergleich zu den reinen Wasserclusterionen den OH-Streckschwingungen einfach gebundener Wassereinheiten zuordnen, aufgrund der wenig differenzierten spektralen Signatur gerade im Bereich um 3700 cm^{-1} ist aber keine eindeutige Zuordnung mit den entsprechenden $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ -Clustern möglich [5]. Es fällt allerdings auf, dass die Intensität der symmetrischen OH-Streckschwingung mit steigender Clustergröße stark gegenüber der antisymmetrischen ν_{OH} abnimmt, dieses Verhältnis nähert sich also langsam wieder dem der neutralen Wassercluster, da mit steigender Entfernung zur positiven Ladung ihr störender Einfluss abnimmt.

6.3 Fragmentation von $[\text{Phenol}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ und $[\text{Phenol}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$

6.3.1 FLUGZEIT-SIGNALVERBREITERUNG

Die Messung von Fragmentations- und Ionisationsschwellenenergien sowie die IR-Spektren ionischer Cluster liefern *primär* Informationen über Gleichgewichtsstrukturen und statische Energierelationen. In den vorhergehenden Abschnitten zeigte sich allerdings auch, dass beim Übergang vom Neutralcluster zum Ion erhebliche strukturelle *Veränderungen* eintreten. Da der Ionisationsvorgang selbst sehr schnell abläuft, führt dies zu einer Nichtgleichgewichtssituation, die das betrachtete System über einen *dynamischen* Prozess dazu zwingt, einen stabilen Zustand einzunehmen. Der folgende Abschnitt ist daher der wichtigen Fragestellung gewidmet, wie *schnell* diese Veränderungen in ionischen, wasserstoffbrückengebundenen Clustern ablaufen.

Grundsätzlich ist die kinetische Untersuchung von Ionen vorteilhaft, da sie sich sehr leicht selektieren und nachweisen lassen. Zusätzlich kann durch Verwendung eines resonanten Zwischenschrittes (S_1 -Zustand) dafür gesorgt werden, dass aus einer Verteilung heraus, wie sie üblicherweise in einem Molekularstrahl vorliegt, nur die gewünschte Spezies ionisiert wird. Von Nachteil ist allerdings, dass es nicht leicht ist, Ionen in einem monoenergetischen Zustand zu erzeugen, da bei einer Photoionisation die erhaltene Überschussenergie *kontinuierlich* zwischen dem Photoelektron und Photoion aufgeteilt werden kann (siehe Abschnitt 6.1.1). Wie dort dargelegt wurde, besteht eine Möglichkeit darin, dass man Photoelektron und Photoion

in Koinzidenz misst (PEPICO). Diese Methode wurde beispielsweise von Baer und Mitarbeitern bei der Photodissoziation von Halogenbenzolen verwendet [175]. Eine zweite Technik ist die zusätzliche Auswertung von PES-Spektren, die eine Messung der kinetischen Energie der Photoelektronen darstellt. Mit der bekannten Photoelektronenenergie ist dann der Schluss auf den Energieinhalt der zu untersuchenden Ionen möglich. Auf diese Weise wurde von Durant und Mitarbeitern der unimolekulare Zerfall des Chlorbenzolkations in C_6H_5^+ und Cl untersucht [176]. Des Weiteren kann ein 3-Photonen-Experiment verwendet werden, bei dem die einzelnen Schritte von S_1 -Anregung, Ionisation und Ionenfragmentation getrennt sind. Diese Art von Experiment, bei dem der zweite Laser Ionen in einem spezifischen Energiezustand erzeugen muss, wurde zum Beispiel von Kühlewind et al. [177, 178] und von Lemaire, Dimicoli und Botter [179] verwendet.

In der vorliegenden Arbeit wurden kinetische Untersuchungen zum unimolekularen Zerfall der $\text{Phenol}(\text{H}_2\text{O})_{3,4}^+$ -Cluster durch Verwendung eines Zweifarbenexperimentes durchgeführt [180], die auf einer Analyse des Fragmentation-Flugzeitsignals beruhen. Das Anregungsschema des Versuches ist in Abbildung 6.18 dargestellt. Die $S_1 \leftarrow S_0$ -Anregung von $\text{Phenol}(\text{H}_2\text{O})_4$ mit $\nu_1 = 36169 \text{ cm}^{-1}$ und von $\text{Phenol}(\text{H}_2\text{O})_3$ mit $\nu_1 = 36259 \text{ cm}^{-1}$ wird durch einen excimergepumpten (*Lambda Physik* EMG102, 100–120 mJ pro Puls), frequenzverdoppelten Farbstofflaser der Firma *Lambda Physik* (FL 2002, 50–100 μJ pro Puls) mit methanolischer Coumarin 153-Lösung als aktivem Medium durchgeführt. Zur Ionisation mit der Frequenz ν_2 wird ein weiterer frequenzverdoppelter Farbstofflaser (*LAS* LDL205, 1–2 mJ pro Puls) mit Pyridin 1 verwendet, der mit der zweiten harmonischen Frequenz (532 nm) eines Nd:YAG-Lasers (*Spectra Physics*, GCR 170) angeregt wird. Im Gegensatz zu den sonstigen Experimenten, deren prinzipieller Ablauf in Abschnitt 2.1 beschrieben wurde, werden die beiden Laser nach Einstellung der gewünschten $S_1 \leftarrow S_0$ -Frequenz ν_1 und der zweiten Farbe ν_2 auf ihren spektralen Positionen fix gehalten und nicht durchgestimmt. Die eingestellte Oszilloskopmittelungsrate beträgt typischerweise 100 Datenpunkte. Durch Verwendung eines Unterprogramms des Messprogramms *Almess* wird nach Ablauf der zur Datenmittelung notwendigen Zeitspanne das gesamte im Oszilloskop vorliegende Flugzeitsignal vom Steuercomputer angefordert und dort in einer Datei abgespeichert. Jede Messung wird sofort unter gleichen Bedingungen wiederholt, wobei diesmal der zweite Laserstrahl (ν_2) abgeschirmt wird. Dadurch wird das Flugzeitsignal zusätzlich unter Einfarbenbedingungen registriert. Diese zweite Datenkurve wird von der ersten sub-

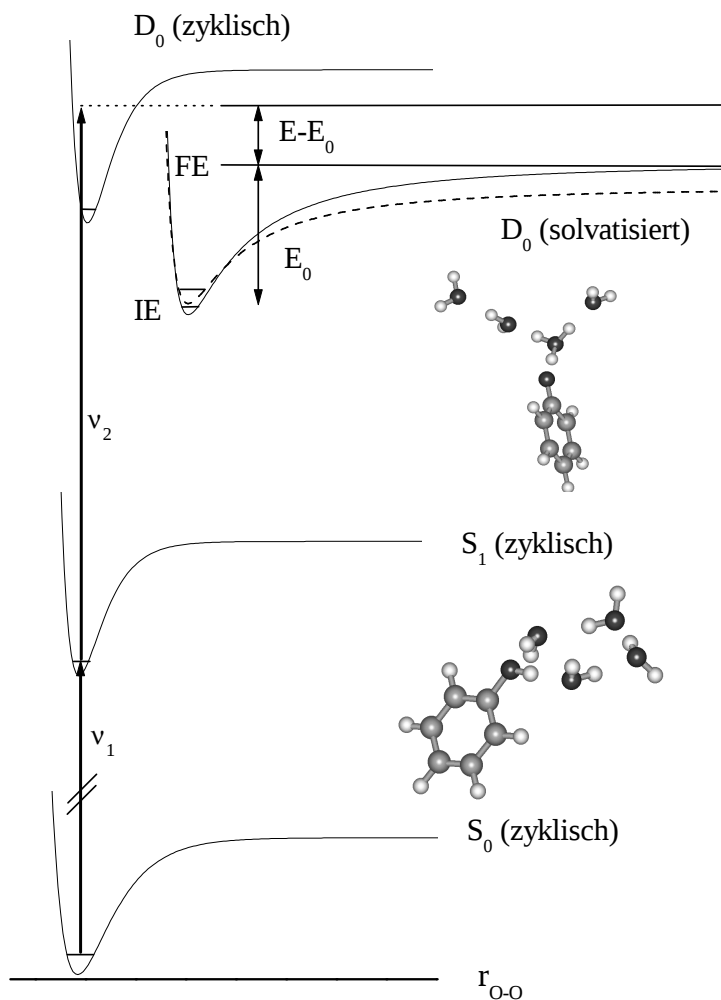


Abbildung 6.18: Anregungsschema und Umlagerungen des $\text{Phenol}(\text{H}_2\text{O})_4^+$ -Clusters bei der Untersuchung des unimolekularen Zerfalls im Ion nach einer selektiver Anregung über den S_1 -Zustand. Die berechneten Minimumenergiestrukturen für die jeweiligen Zustände sind ebenfalls angegeben.

trahiert, um den relativ kleinen Beitrag der Einfarbenionisation aus dem Gesamtsignal zu eliminieren.

Wenn mit einer gegenüber der jeweiligen Fragmentationsenergie FE des Mutterions $\text{Phenol}(\text{H}_2\text{O})_n^+$ höheren Photoenergie eingestrahlt wird, beobachtet man einen deutlichen Signalanstieg auf dem $n - 1$ -Massensignal (Tochterion), während die Signale auf den leichteren $n - k$ -Massenkanälen ($k > 1$) im hier systematisch untersuchten Überschussenergiebereich bis etwa 1000 cm^{-1} oberhalb der FE des Mutterions davon nur wenig beeinflusst werden⁵. Interessanterweise beobachtet man bei nicht zu hohen Überschussenergien gegenüber der FE eine *asymmetrische* Verbreiterung des Flugzeitsignals des Tochterions zu längeren Flugzeiten hin. Das Mutterion zeigt diese Verbreiterung nicht.

In den Abbildungen 6.19 und 6.20 ist eine solche Serie von Messungen im Bereich des $n - 1$ -Tochterionflugzeitsignals des $n = 3$ -Mutterclusters bei unterschiedlichen Überschussenergien von $FE - 230 \text{ cm}^{-1}$ bis $FE + 970 \text{ cm}^{-1}$ dargestellt. Die jeweils angegebene Überschussenergie bezieht sich auf die experimentell bestimmte Fragmentationsenergie von $FE = 65740 \text{ cm}^{-1}$ einschließlich der Feldverschiebung von -58 cm^{-1} (Abschnitt 6.1.2). Offensichtlich entwickelt sich das Signal mit zunehmender Überschussenergie von einem zu längeren Flugzeiten hin stark verbreiterten Tochtersignal zu einem symmetrischen und zeitlich sehr scharfem Peak, was anhand des Einflusses des reinen Einfarbenflugzeitsignals (Abb. 6.20 ganz unten rechts) deutlich wird. Unterhalb von etwa $FE + 300 \text{ cm}^{-1}$ ist zusätzlich ein relativ scharfes Signal bei $15.27 \mu\text{s}$ zu erkennen (besonders deutlich ist dieses Signal bei 230 cm^{-1} *unterhalb* der Fragmentationsenergie in Abb. 6.19 oben links). Dieses Signal nimmt mit steigender *Energie* der zweiten Farbe bei *gleichbleibender Breite* ebenfalls zu, allerdings überwiegt einige 100 cm^{-1} oberhalb der FE der Einfluss der energieabhängigen asymmetrischen Verbreiterung. Es ist anzunehmen, dass es sich bei dem einigermaßen konstant breiten Signal um eine Fragmentation des Mutterions handelt, die durch einen Mehrphotonenprozess der intensiven zweiten Farbe ν_2 hervorgerufen wird. Es wird dadurch auch verständlich, dass dieses Signal nicht durch die Subtraktion der ν_1 -Einfarbenmessung kompensiert werden kann.

Die Beobachtung einer starken asymmetrischen Flugzeitverbreiterung auf der Fragmentmasse lässt sich auf einfache Weise dadurch erklären, dass

⁵Die im Abschnitt 6.2 beschriebene IR-Photodissoziation des $n = 3$ -Mutterions unter Abspaltung von *zwei* Wassereinheiten wurde bei einer Energie von etwa $FE + 2400 \text{ cm}^{-1}$ durchgeführt.

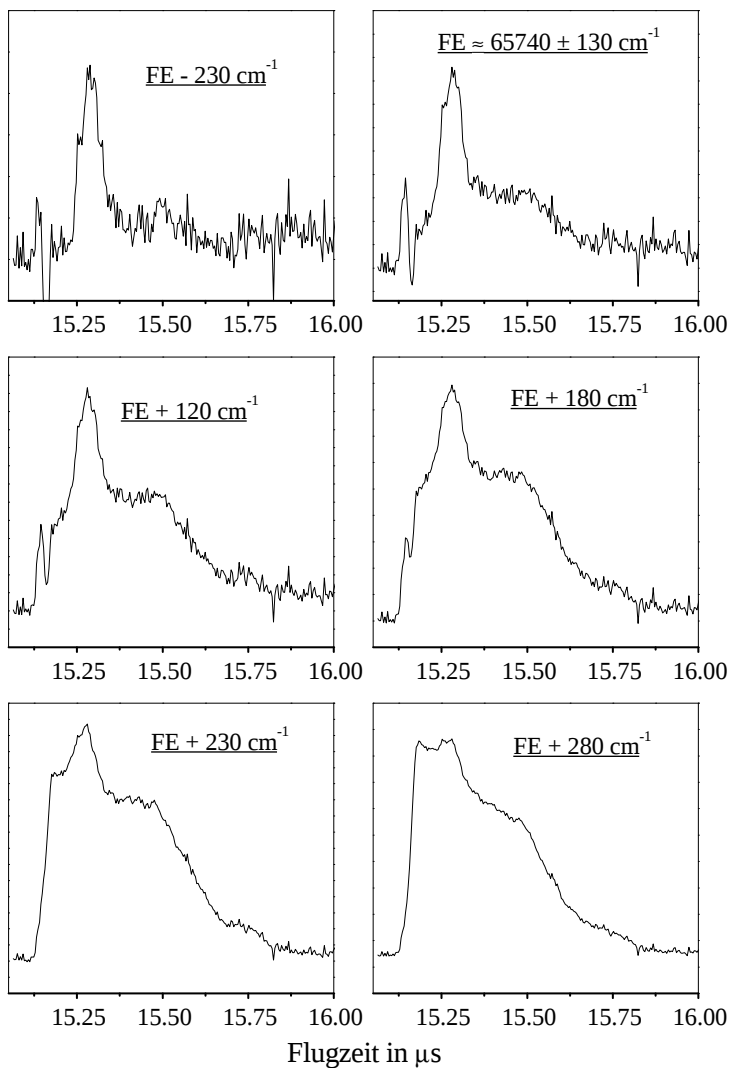


Abbildung 6.19: Flugzeitsignale des $n = 2$ -Tochterions bei der resonanten UV-Photodissoziation von $\text{Phenol}(\text{H}_2\text{O})_3^+$ in Abhängigkeit von der maximalen Überschussenergie oberhalb der Fragmentationsenergie FE .

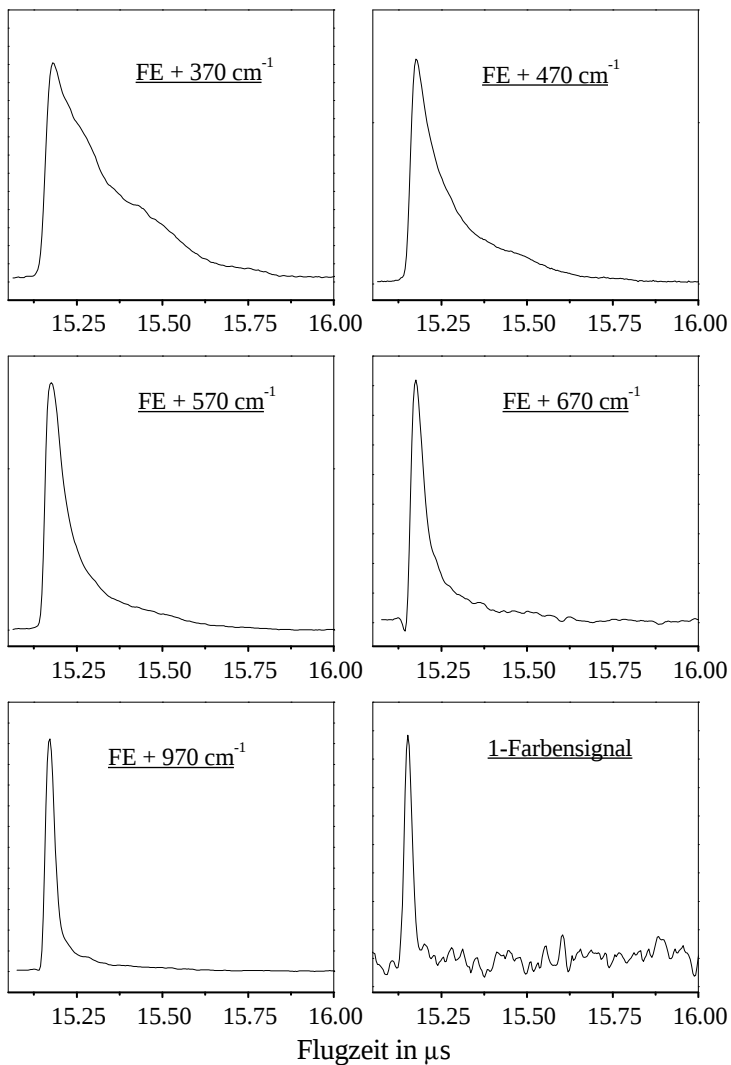


Abbildung 6.20: Flugzeitsignale des $n = 2$ -Tochterions bei der resonanten UV-Photodissoziation von $\text{Phenol}(\text{H}_2\text{O})_3^+$ in Abhängigkeit von der maximalen Überschussenergie oberhalb der Fragmentationsenergie FE . Das Flugzeitprofil ganz unten rechts resultiert aus einer Einfarbenionisation.

im Verlaufe des Experimentes *metastabile* Mutterionen erzeugt werden, die einen gewissen Zeitraum nach der Ionisation, aber noch innerhalb einer der Beschleunigungsstrecken des Massenspektrometers, fragmentieren. Um die metastabilen Ionen zu erzeugen, muss die innere Energie des Clusterions seine Fragmentationsenergie übersteigen. Bei sehr hohen Überschussenergien gegenüber der Fragmentationsenergie des Mutterions zerfällt dieses sofort am Ionisationsort durch Abgabe einer Wassereinheit, und man beobachtet ein scharfes Signal auf der korrespondierenden Masse des $n - 1$ -Tochterions (siehe das Einfarbensignal in Abb. 6.20 unten rechts). Offensichtlich weisen bei moderaten Überschussenergie die Mutterionen eine gewisse endliche Lebensdauer auf, bevor sie zerfallen. In diesem Fall entsteht an einem Ort niedrigeren Potentials gegenüber dem ursprünglichen Ionisationsort des Mutterions ein Fragment-Ion durch die Abgabe einer Wassereinheit und wird von diesem Ort aus im elektrischen Feld des Massenspektrometers weiter beschleunigt. Zum Zeitpunkt der Entstehung hat dieses Fragment die Geschwindigkeit des Mutterions, und da die weitere Beschleunigung nun an dem leichteren Tochterion erfolgt, wird die beobachtete Flugzeit zwischen der eines sofort gebildeten Mutterions und der eines sofort gebildeten Tochterions liegen. Ein sehr später Zerfall innerhalb der Driftstrecke des TOF-MS führt zu Tochterionen, die nicht vom Muttersignal zu unterscheiden sind, da in diesem Bereich keine weitere Massentrennung möglich ist. Der quantitativ zu erwartende Zusammenhang zwischen der Zeit bis zur Fragmentierung und der Gesamtflugzeit wird im nachfolgenden Abschnitt hergeleitet.

Ein analoges Experiment wurde auch am $n = 4$ -Muttercluster durchgeführt. Die entsprechenden Ergebnisse bei Überschussenergien zwischen $FE + 260 \text{ cm}^{-1}$ bis $FE + 860 \text{ cm}^{-1}$ sind in den Abbildungen 6.21 und 6.22 zu sehen. Es wird ein qualitativ gleiches Verhalten wie beim $n = 3$ -Cluster beobachtet. Sollte die vorgeschlagene Erklärung des Zerfalls metastabiler Mutterionen zutreffen, kann man aus der Energieabhängigkeit der Signalformen schließen, dass es einen positiv monotonen Zusammenhang zwischen der inneren Energie des Ions und seiner Lebensdauer geben muss. Dieser Zusammenhang wird auch von statistischen Modellen über den unimolekularen Zerfall vorhergesagt (Kapitel 7).

6.3.2 SIMULATION DES FLUGZEITMASSENSPEKTROMETERS

Das im vorhergehenden Abschnitt vorgestellte Experiment misst die Verbreiterung des *Gesamtflugzeitsignals* t_Z eines Tochtersignals, welches durch

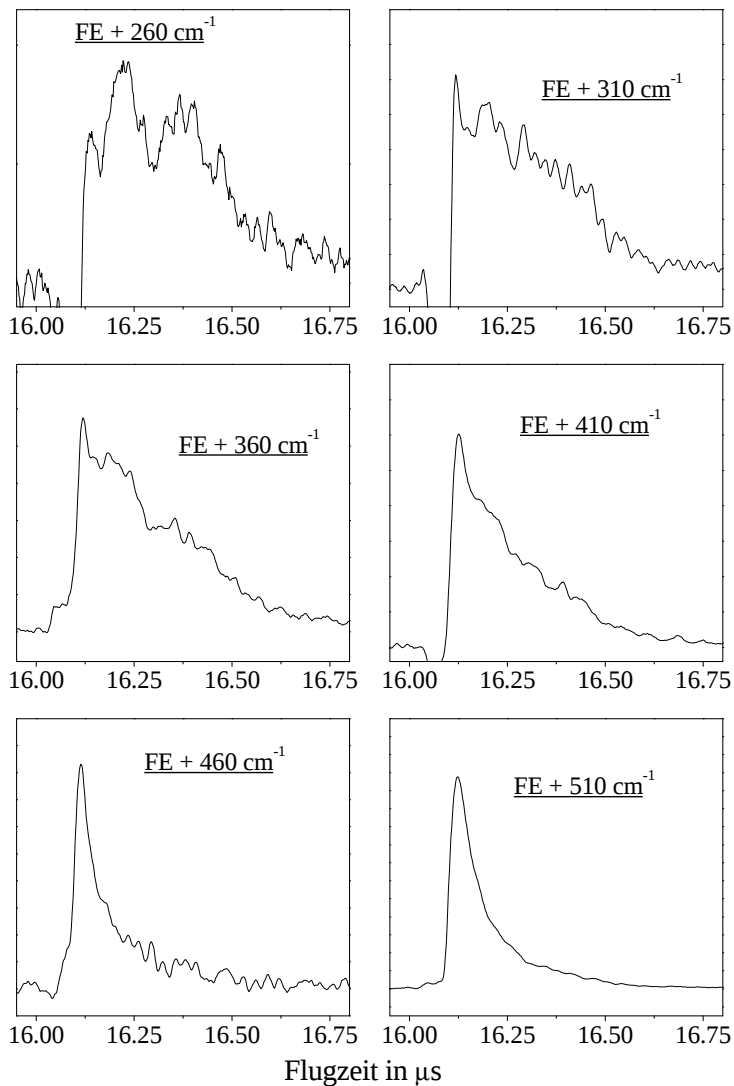


Abbildung 6.21: Flugzeitsignale des $n = 3$ -Tochterions bei der resonanten UV-Photodissoziation von $\text{Phenol}(\text{H}_2\text{O})_4^+$ in Abhängigkeit von der maximalen Überschussenergie oberhalb der Fragmentationsenergie FE .

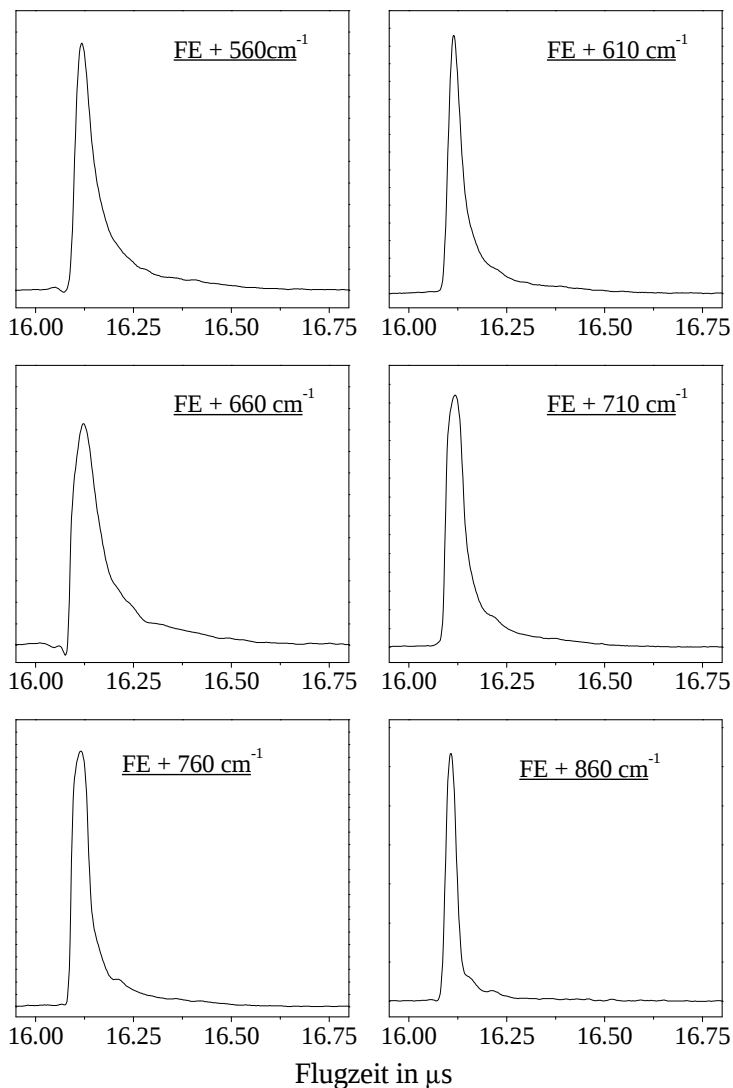


Abbildung 6.22: Flugzeitsignale des $n = 3$ -Tochterions bei der resonanten UV-Photodissoziation von $\text{Phenol}(\text{H}_2\text{O})_4^+$ in Abhängigkeit von der maximalen Überschussenergie oberhalb der Fragmentationsenergie FE .

	s_0	s_1	s_2	s_3	s_4	s_5	U	U_2	U_4
			mm					V	
<i>Original</i>	61	40	45	525	60	30	2237.5	1730	6000
<i>Fit</i>	<u>60.151</u>	<u>37.935</u>	45	525	60	30	<u>2244.58</u>	<u>1716.68</u>	6000
	(18)	(47)					(16)	(32)	

Tabelle 6.5: Streckenlängen (s) und Spannungen (U) in der modifizierten Wiley-McLaren-Anordnung (siehe Abb. 6.23 und Text) vor und nach der Anpassung an Flugzeitdaten der $\text{Phenol}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Cluster ($n = 0-6$). Die beim Fit angepassten Parameter sind unterstrichen. Die Standardabweichung der variablen Parameter ist in Klammern angegeben und bezieht sich auf die letzten beiden Dezimalstellen des jeweils angegebenen Werts.

den metastabilen Zerfall des Mutterions in einer der Beschleunigungsstrecken des Massenspektrometers gebildet wurde. Die physikalisch wesentlich grundlegendere Größe ist die energieabhängige *Fragmentationszeit* τ des Mutterions. Aus einer Analyse der Funktionsweise des verwendeten modifizierten Wiley-McLaren-Flugzeitmassenspektrometers sollte es möglich sein, diesen Zusammenhang herzuleiten.

Abbildung 6.23 zeigt einen Schnitt entlang der Zentralachse des Massenspektrometers. Die Teilstrecken s_{0-5} in den einzelnen Zonen des Massenspektrometers unterteilen sich in die zwei Beschleunigungsstrecken s_0 und s_2 und die Nachbeschleunigungsstrecke s_4 und in die zwei feldfreien Driftstrecken s_3 und s_5 . In den Beschleunigungsstrecken liegt jeweils ein konstantes elektrisches Feld F_1 , F_2 und F_4 an. Die Gesamtlänge der ersten Beschleunigungsstrecke beträgt s_0 , davon wird die Teilstrecke s_1 von den Ionen durchquert. Die drei elektrischen Felder $F_{1,2,4}$ werden durch drei Spannungen U_i eingestellt. Dies sind die Gesamtspannung U entlang der Gesamtstrecke $s_0 + s_2$ zwischen Repellerplatte und dem Eintritt in die erste Driftstrecke, sowie die Spannungen U_2 und U_4 entlang der beiden Beschleunigungsstrecken s_2 und s_4 . Tabelle 6.5 gibt in der mit *Original* bezeichneten Zeile die Grundwerte des Massenspektrometers wieder, wie sie vom Hersteller [11] angegeben werden. Aus diesen Daten ergibt sich das elektrische Feld in der ersten Beschleunigungszone zu $F_1 = \frac{U-U_2}{s_0} = 83 \text{ V cm}^{-1}$. Im Laufe der weiteren Modellierung des TOF-MS wird der Einfluss der im Abschnitt 2.2.1 beschriebenen *Spannungsrampe*, die senkrecht zur Beschleunigungsrichtung der Ionen wirkt, in erster Näherung vernachlässigt. Es wird allerdings weiter unten gezeigt, dass diese Vereinfachung zu einem kontrollierbaren Störeinfluss wird.

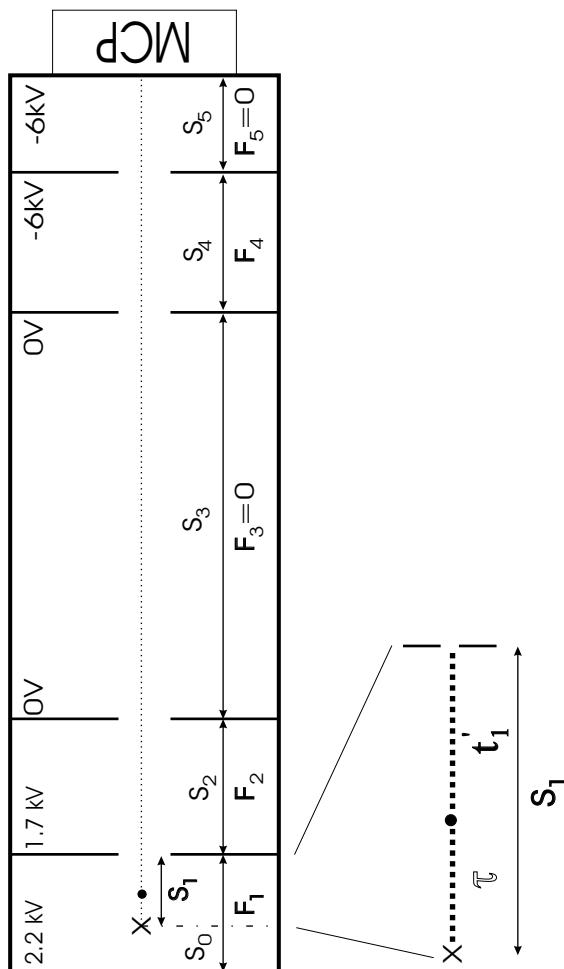


Abbildung 6.23: Schnittbild des modifizierten Wiley-McLaren-TOF-MS entlang der Flugstrecke der Ionen. Das Kreuz $\times$ markiert den Ionisationslaser ($\perp$ zur Bildebene) und damit den Ionisationsort. Der Punkt $\bullet$ gibt einen möglichen Fragmentationsort des Mutterions an. Rechts im Bild ist der Bereich der ersten Beschleunigungszone vergrößert dargestellt. Weitere Erläuterung siehe Text.

n	Molmasse g mol^{-1}	t_{exp}	t_{calc}
		μs	
0	94.042	12.84	12.841
1	112.052	14.02	14.017
2	130.063	15.10	15.102
3	148.074	16.11	16.113
4	166.084	17.06	17.065
5	184.094	17.98	17.967
6	202.105	18.82	18.825

Tabelle 6.6: Vergleich von gemessenen und simulierten Flugzeiten für verschiedene $\text{Phenol}(\text{H}_2\text{O})_n^+$ -Cluster im modifizierten Wiley-McLaren-Flugzeitmassenspektrometer.

Die Bruttoflugzeit eines Ions im beschriebenen Massenspektrometer ist durch die Summe der Teilflugzeiten t_i in den einzelnen fünf Strecken gegeben:

$$t_{\Sigma} = \sum_{i=1}^5 t_i \quad (6-16)$$

Im Anhang C wird ausführlich beschrieben, wie man einen analytisch exakten Zusammenhang zwischen den Teilflugzeiten t_{1-5} und den Gerätegrößen sowie der Ionenmasse und -ladung erhält (Gleichungen C-23).

Aufgrund der Unkenntnis der genauen Länge der ersten Strecke s_0 [181], der endlichen Einstellungsgenauigkeit der Position des Ionisationslasers (s_1) und der relevanten Spannungen U und U_2 wurden diese vier Parameter an eine Messserie von $\text{Phenol}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Flugzeiten t_{exp} angepasst. Die Flugzeiten wurden aus einem Flugzeitspektrum unter nichtresonanten Mehrphotonenionisationsbedingungen mit 270 nm gewonnen (Abbildung 6.24)⁶. Der nichtlineare Fit der Gesamtfunktion wurde mit dem Programm *Answer 42* durchgeführt. Die angepassten Parameter sind in der mit *Fit* bezeichneten Zeile in Tabelle 6.5 wiedergegeben, und man erkennt, dass innerhalb der Einstellungsgenauigkeit dieser Größen keine unerwartet großen Änderungen der Zahlenwerte eingetreten sind.

Die ausgezeichnete Qualität der Simulation wird bei Betrachtung von Tabelle 6.6 deutlich, hier werden die experimentellen und angepassten Flugzei-

⁶Bei dieser Ionisationsenergie von wenigstens 74100 cm^{-1} sind die Flugzeitsignale aller untersuchten Cluster genügend schmal.

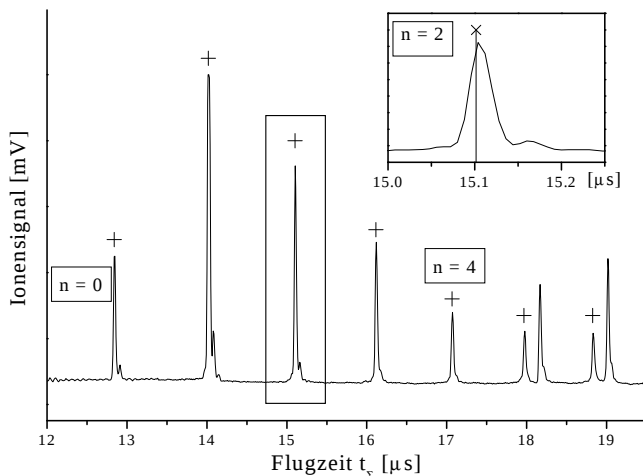


Abbildung 6.24: Flugzeitmassenspektrum eines Phenol-Wassergemisches aus einem Molekularstrahl heraus mit 270 nm ionisiert. Die Peaks geben die experimentellen Bruttoflugzeiten der gebildeten $\text{Phenol}(\text{H}_2\text{O})_n^+$ -Cluster beginnend bei Phenol ($n = 0$) an, die Kreuze markieren die simulierten Flugzeiten. Der Bildeinsatz zeigt das einzelne Flugzeitsignal des $n = 2$ -Clusters. Die ab dem $n = 5$ -Cluster zu beobachtenden zusätzlichen Signale sind auf das Phenoldimer und seinen Wassercluster zurückzuführen.

ten t_{exp} bzw. t_{calc} verglichen. Die Abweichung der Werte bleibt immer unter 10 ns. Der Bildeinsatz in Abbildung 6.24 zeigt, dass diese Messunsicherheit (für $n = 0$ ergibt sich $m/\Delta m = 12.84/0.01 \approx 1300$) immer noch klein gegenüber der Massenauflösung des TOF-MS ist ($m/\Delta m = 500$).

Durch eine Fragmentation des Mutterions innerhalb einer der zwei ersten Beschleunigungsstrecken des TOF-MS werden die Flugzeitgleichungen komplizierter. Im Anhang C wird abgeleitet, welchen genauen Einfluss eine Fragmentation des Mutterions nach dem Zeitpunkt τ nach der Entstehung des Mutterions in der ersten oder zweiten Beschleunigungsstrecke auf die Bruttoflugzeit t_z hat. Auch hier ist eine analytische Lösung möglich (Anhang C), die eine explizite Gleichung $t_z = f(\tau)$ liefert. Die Gleichung wurde in dem symbolischen Mathematikprogramm *Maple* [182] implementiert. Prinzipiell existiert auch eine analytische Umkehrfunktion $\tau = f^{-1}(t_z)$ (der Zusammenhang ist streng monoton), doch hat es sich als praktischer erwie-

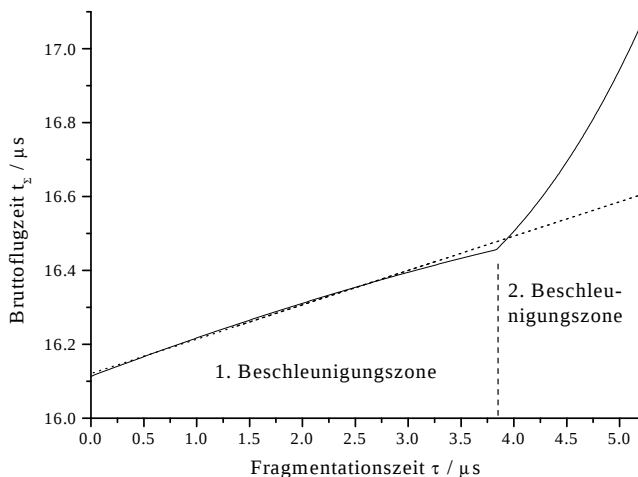


Abbildung 6.25: Abhängigkeit der Bruttoflugzeit von der Fragmentationszeit des $\text{Phenol}(\text{H}_2\text{O})_4^+$ -Clusters in den beiden Beschleunigungszone (83 bzw. 384 V cm^{-1}) des Flugzeitmassenspektrometers. Die nahezu lineare Beziehung in der ersten Zone ist als gepunktet Gerade wiedergegeben.

sen, die Gleichung numerisch zu lösen.

Abbildung 6.25 stellt die so erhaltene Beziehung für die Dissoziation des $\text{Phenol}(\text{H}_2\text{O})_4^+$ -Clusters dar, man beachte, dass die erhaltenen Werte innerhalb der beiden Grenzwerte, nämlich den Flugzeiten der stabilen $n = 3$ - und $n = 4$ -Cluster liegen (16.11 bzw. $17.06 \mu\text{s}$). Mit diesen Daten ist es möglich, die (Bruttoflugzeit-)Abszissenachsen t_z der experimentellen Flugzeitkurven in den Abbildungen 6.19 bis 6.22 durch die korrespondierenden Fragmentationszeiten τ zu ersetzen. Es wurde überprüft, welchen Einfluss physikalisch sinnvolle Variationen der Parameter des Massenspektrometers (Tabelle 6.5) auf die oben dargestellte Beziehung $\tau = f^{-1}(t_z)$ haben. Dabei zeigte sich, dass bei Streckenvariationen im mm-Bereich und Spannungsvariationen im 10 V -Bereich die resultierenden Variationen in der Fragmentationszeitskala unter 1% bleiben.

Ein Vergleich von Abbildung 6.25 mit den beobachteten Flugzeiten in den Abbildungen 6.19 bis 6.22 zeigt, dass für beide Clustertypen der relevante Fragmentationsbereich auf die erste Beschleunigungsstrecke beschränkt

bleibt. In diesem Bereich ist der Zusammenhang zwischen τ und t_Σ praktisch linear und kann durch die Gerade

$$\tau = at_\Sigma + b \quad (6-17)$$

beschrieben werden. Eine Ausgleichsgerade liefert für den untersuchten Messbereich von -0.5 bis 4 μs die Parameter

$$a = 10.757 \pm 0.042$$

$$b = -173.43 \pm 0.68 \mu\text{s}$$

bei einem Regressionskoeffizienten von $r = 0.9988$. Die Steigung $a = \frac{d\tau}{dt_\Sigma}$ wird, wie es in der Gerätetechnik und Metrologie üblich ist, auch als *Empfindlichkeit* oder *Sensitivität* bezeichnet [31]. Zwar weicht die tatsächliche Kurve kurz vor dem Wechsel in die zweite Beschleunigungsstrecke etwas stärker von der Linearität ab, doch sind in diesem Bereich die gemessenen Signale vernachlässigbar klein. Daher beschreiben die experimentell bestimmten Flugzeitkurven (Abbildungen 6.19 bis 6.22) bis auf eine Abszissenspreizung die Energieabhängigkeit des zeitlichen Verlaufs der Fragmentation.

Bis hierher wurden *Verbreiterungseffekte* vernachlässigt, die neben der Fragmentation ebenfalls für eine Signalverbreiterung verantwortlich sind. Für die im nächsten Abschnitt erfolgende Auswertung der Daten müssen diese Verbreiterungseinflüsse bekannt sein. Als solche sind zu nennen:

1. Die Pulslänge des Nd:YAG-Ionisationslasers beträgt typischerweise 10 ns (FWHM). Die Annahme eines Gaußprofils ist eine gute Näherung, somit resultiert eine Standardabweichung $\sigma_{PL,1}$ von etwa 5 ns⁷.
2. Beim Zweifarbenexperiment ist in analoger Weise die Pulslänge des Excimer-Lasers von 12–15 ns (FWHM) zu berücksichtigen, damit ergibt sich $\sigma_{PL,2}$ zu 6–8 ns.
3. Die Ortsunsicherheit des Ionenentstehungsortes σ_{s_1} kann man zwischen 0.5–1 mm ansetzen. Da die Bruttoflugzeit t_Σ eine Funktion von s_1 ist, gilt unter Anwendung des Unsicherheitsfortpflanzungsgesetzes [16] $\sigma_{ort} = \left| \frac{\partial t_\Sigma}{\partial s_1} \right| \sigma_{s_1}$. Durch Ableiten des Zusammenhangs $t_\Sigma(s_1)$ mit dem Maple-Programm ergibt sich $\sigma_{ort} \approx 10$ ns.

⁷Der Zusammenhang zwischen der Standardabweichung σ einer Gaußfunktion und ihrer vollen Breite auf halber Höhe FWHM ist gegeben durch $\text{FWHM} = 2\sigma\sqrt{2\ln(2)} \approx 2.355\sigma$.

4. Der geskimmte Molekularstrahl hat eine bestimmte Geschwindigkeitskomponente $v_{\perp}$ senkrecht zur Flugrichtung, die durch den Effekt der *geometrischen Kühlung* (Abschnitt 2.1) berechnet werden kann [22, S. 348]: $v_{\perp} \approx v_{\parallel} \frac{d}{2L}$. In dieser Gleichung ist d der Skimmerdurchmesser (1 mm), L der Abstand von Düse und Skimmer (18 mm) und $v_{\parallel} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$. (R : Universelle Gaskonstante, M : Molmasse des Gases und T die thermodynamische Temperatur). Unter der Annahme, dass das He-Trägergas und der gebildete Cluster etwa die gleiche Translationstemperatur erreichen, erhält man $v_{\parallel}(\text{He}) \approx 1600 \text{ m s}^{-1}$ ($T = 298 \text{ K}$, siehe [22, S.348]) bzw. $v_{\perp}(\text{He}) \approx 45 \text{ m s}^{-1}$ und $v_{\perp}(\text{Phenol}(\text{H}_2\text{O})_{3,4}) \approx 5\text{--}10 \text{ m s}^{-1}$, dies entspricht einer Senkrechttemperatur von 0.3 K. Unter Verwendung der erweiterten Flugzeitgleichungen C-17 und C-18 (oder bei einer Betrachtung analog zu Punkt 3 mit $\sigma_{therm} = \left| \frac{\partial t_{\Sigma}}{\partial v} \right| \sigma_v$) ergibt sich $\sigma_{therm} \approx 1\text{--}2 \text{ ns}$.
5. Sowohl beim Ein- als auch beim Zweifarbenexperiment erhalten die Fragmente eine gewisse Überschussenergie E_{exc} , die sich auf die inneren Freiheitsgrade des Moleküls verteilen. Ein sehr einfaches Modell zur Abschätzung des Energiebetrags $\bar{\epsilon}_t$, der für die Translation verbleibt, ist von Harland et al. abgeleitet worden [183]. Die flächennormierte Verteilungsfunktion für v aktive Oszillatoren im Mutterion ist durch

$$P(E_{exc}, \epsilon_t) = (v-1) \frac{(E_{exc} - \epsilon_t)^{v-1}}{E_{exc}^{v-1}} \quad (6-18)$$

gegeben, d.h. die mittlere Translationsenergie $\bar{\epsilon}_t$ berechnet sich durch das folgende Integral zu

$$\bar{\epsilon}_t = \int_0^{E_{exc}} \epsilon_t P(E_{exc}, \epsilon_t) d\epsilon_t = \frac{E_{exc}}{v}. \quad (6-19)$$

Für den $n = 4$ -Cluster ergibt sich bei einer Einfarbenionisation eine maximale Überschussenergie von $2 \cdot v_1 - FE = 8200 \text{ cm}^{-1}$ und bei $v = 69$ Schwingungsmoden ($\text{Phenol}(\text{H}_2\text{O})_4$) eine kinetische Energie von 119 cm^{-1} , was einer Geschwindigkeit von 46 m s^{-1} entspricht. Analog zu Punkt 4 berechnet sich σ_{exc} zu $\sim 10 \text{ ns}$. Interessanterweise führt die Anwendung der Formel 6-19 beim Zweifarbenexperiment dazu, dass

sich im Bereich von $E_{exc} = FE + (500..1000 \text{ cm}^{-1})$ die zunehmende Anzahl der aktiven Oszillatoren und die steigende Überschussenergie etwa die Waage halten (um das festzustellen, wurden die berechneten Normalschwingungen der Ionen aus Abschnitt 6.2 ausgewertet), und man erhält $\sigma_{exc} \approx 4 \text{ ns}$.

6. Es ist zu überprüfen, ob das zeitliche Jittern der Laser einen Einfluss hat. Dazu wurde mit einer schnellen Photodiode sowohl der Nd-YAG-Jitter als auch der des Excimer-Lasers gemessen. Als Mittelwert aus jeweils 20 Einzelschussexperimenten wurde für den YAG-Laser $\sigma_{jitter,einzel} = 0.66 \text{ ns}$ und beim Excimer $\sigma_{jitter,einzel} = 9.3 \text{ ns}$ erhalten. Hier muss aber berücksichtigt werden, dass sich bei einer Mittelungsrate von $N = 100$ Messwerten die mittlere Schwankungsbreite zu $\sigma_{jitter,mittel} = \frac{\sigma_{jitter,einzel}}{\sqrt{N}} = \frac{\sigma_{jitter,einzel}}{10}$ ergibt. Dies ergibt selbst beim Excimerlaser einen vernachlässigbaren Gesamteinfluss von $< 1 \text{ ns}$.

Das experimentelle Ionenflugzeitsignal ist näherungsweise durch die *Faltung* des ungestörten Signals f mit einer Faltungsfunktion w gegeben, also $f * w$ (siehe Gleichung 2-1). Bei einer exakten Behandlung des Problems werden einige Näherungsfehler offenbar, da zum Beispiel die nicht zu vernachlässigende Ortsunsicherheit σ_{s_1} eine Funktion des Ortes ist (ansonsten gäbe es keinen Wiley-McLaren-Ortsfokus [12]). Die exakte Lösung dieses Problem ist einerseits keine lineare Faltung mehr, sondern eine verallgemeinerte *Fredholmsche Integralgleichung der ersten Art* [18] und zusätzlich wahrscheinlich nicht symmetrisch. Da aber eine relative grosse Anzahl voneinander unabhängiger Einflüsse wirksam ist, kann man zur Rechtfertigung der Verwendung einer symmetrischen Faltungsfunktion das *Zentrale Grenzwert-Theorem* heranziehen, dass besagt, dass die Faltung einer großen Zahl *beliebiger* (auch unsymmetrischer !) Verteilungsfunktionen eine effektive Gaußverteilung ergibt [14]. Unter dieser Annahme kann man entsprechend dem Unsicherheitsfortpflanzungsgesetz die Standardabweichungen der einzelnen Faktoren quadratisch addieren und erhält für den $n = 4$ -Cluster $\text{FWHM}_{t_{\Sigma},1} = 39 \pm 8 \text{ ns}$ (Einfarben) bzw. $\text{FWHM}_{t_{\Sigma},2} = 35 \pm 10 \text{ ns}$ (Zweifarbigen). Für die Auswertung der Messdaten ist aber nicht die Flugzeit- sondern die Fragmentationsdomäne relevant. Da oben gezeigt wurde, dass der Zusammenhang praktisch linear ist, gilt $\text{FWHM}_{\tau} = \left| \frac{\partial \tau}{\partial t_{\Sigma}} \right| \text{FWHM}_{t_{\Sigma}} = 10.8 \cdot \text{FWHM}_{t_{\Sigma}}$. Damit ergibt sich für das Einfarbenexperiment $\text{FWHM}_{\tau,1} = 0.42 \pm 0.09 \mu\text{s}$ und $\text{FWHM}_{\tau,2} = 0.32 \pm 0.11 \mu\text{s}$ für das

Zweifarbensexperiment. Diese Werte kann man direkt mit experimentellen Werten vergleichen. Dazu wurde das symmetrische Einfarbensignal durch einen Gaußfit ausgewertet und $\text{FWHM}_{t_{x,1}} = 34.88 \pm 0.43 \text{ ns}$ (Rechnung: $39 \pm 8 \text{ ns}$) bzw. $\text{FWHM}_{\tau,1} = 0.376 \pm 0.013 \mu\text{s}$ (Rechnung: $0.42 \pm 0.09 \mu\text{s}$) erhalten. Beim Zweifarbenexperiment wurde die schlanke, zeitlich frühere Schulter der höchsten Überschussenergien an eine Gaußfunktion angepasst und im Vergleich die symmetrische Flugzeitsignalfunktion des Mutterions ausgewertet. Hier wurde in beiden Fällen die Werte $\text{FWHM}_{t_{x,2}} = 20 \pm 5 \text{ ns}$ bzw. $\text{FWHM}_{\tau,2} = 0.21 \pm 0.05 \mu\text{s}$ (Rechnung: $0.32 \pm 0.11 \mu\text{s}$) erhalten. Eine entsprechende Bestimmung beim $n = 3$ -Cluster ergibt den experimentellen Wert $\text{FWHM}_{\tau,2} = 0.19 \pm 0.05 \mu\text{s}$. Auch wenn die Berechnung nur eine grobe Abschätzung erlaubt, scheint das Experiment kontrolliert zu sein. Damit ist einerseits die Annahme einer gleichbleibenden Faltungsfunktion im gesamten Messbereich der untersuchten Überschussenergien und andererseits die Vernachlässigung des Spannungsrampeneinflusses (siehe Abschnitt 2.2.1) gerechtfertigt.

6.3.3 EXPERIMENTELLE ZERFALLSKONSTANTEN

Die zu längeren Flugzeiten hin asymmetrisch verbreiterten Signale der $\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_n^+$ -Cluster lassen sich aufgrund des Zeitfensters im Mikrosekundenbereich auf naheliegende Weise durch die Annahme eines unimolekularen Zerfalls der $n = 3,4$ -Mutterionen erklären. Ein solcher Zerfall kann nicht durch direkte Anregung in eine abstossende, d.h. dissoziative Potentialkurve erfolgen, da dies eine sofortige Dissoziation innerhalb der Dauer einer Schwingungsperiode von typischerweise 10^{-13} – 10^{-15} s hervorrufen würde [184].

Der naheliegende Mechanismus für solche Reaktionen sind daher Prädissoziationsvorgänge. Betrachtet man ein Mutterion, das eine bestimmte Gesamtenergie E aufweist, die oberhalb einer Fragmentierungsenergieschwelle E_0 liegt, so kann man eine Zerfallsreaktion vom Typ



mit einer (überschuss)energieabhängigen Zerfallskonstanten $k = k(E)$ erwarten. Bezeichnet man mit M_0 die Anfangsmenge an Mutterionen und mit $M = M(\tau)$ und $N = N(\tau)$ die aktuelle Anzahl an Mutter- bzw. Tochterionen zum Zeitpunkt τ , die zu jedem Zeitpunkt die Beziehung $M_0 = M + N$

erfüllen, so gilt unter den Bedingungen eines unimolekularen Zerfalls

$$\frac{dM}{d\tau} = -kM \quad (6-20)$$

oder nach Integration

$$M = M_0 e^{-k\tau}. \quad (6-21)$$

Für die Anzahl an Tochterionen gilt entsprechend

$$N = M_0 \left(1 - e^{-k\tau}\right). \quad (6-22)$$

Nun wird im Massenspektrometer aber nicht die zur Fragmentationszeit τ existierende Gesamtanzahl an Fragmenten $N(\tau)$ gemessen, vielmehr beobachtet man im Zeitintervall von τ bis $\tau + d\tau$ eine Anzahl dN produzierter Fragmenten, die dem allgemeinen zeitlichen Verlauf

$$dN = f(\tau, E) d\tau \quad (6-23)$$

folgen sollte. Die gesuchte Funktion $f(\tau, E)$ ergibt sich demnach aus der Ableitung von Gleichung 6-22 zu

$$f(\tau, E) = \frac{dN}{d\tau} = kM_0 e^{-k\tau}. \quad (6-24)$$

Somit sollten die mit der Zerfallskonstante $k(E)$ zerfallenden Mutterionen ein Tochterionensignal nach der einfachen exponentiellen Beziehung $f(\tau, E)$ entsprechend Gleichung 6-24 erzeugen.

Die obige Ableitung ist nur bei einer *monoenergetischen* Photoionenerzeugung gerechtfertigt. Bei dem hier durchgeführten 2-Farbenexperiment mit einem resonanten Zwischenschritt im elektronisch angeregten Neutralcluster (S_1) wird der Energieerhaltungssatz für ein kontinuierliches Energiespektrum erfüllt, so dass man tatsächlich eine *Überlagerung* einer großen Zahl von Exponentialfunktionen mit individuellen $k(E)$ -Werten im Energieintervall von der Fragmentationsenergie FE bis zur maximal möglichen Photoenergie $E = h\nu_1 + h\nu_2$ erhält:

$$f(\tau, E) = \int_{FE}^E P(E') k(E') e^{-k(E')\tau} dE'. \quad (6-25)$$

$P(E')$ ist die energieabhängige Absorptionswahrscheinlichkeit des Mutterions, Details zu dieser Gleichung sind im Anhang E beschrieben. Ein grober

Ansatz wäre sicherlich, dass man eine *effektive* Exponentialfunktion an die Messwerte anpasst und diese auf eine *mittlere* Energie $\bar{E}$ bezieht. Ein solcher Weg wurde zum Beispiel von Durant und Mitarbeitern bei einer sehr ähnlichen Analyse des unimolekularen Zerfalls von Chlorbenzolkationen beschrieben [176].

In dieser Arbeit wurde ein zweiter Ansatz gewählt, der die in Gleichung 6-25 beschriebene Überlagerung von Zerfallsfunktionen berücksichtigt. Es handelt sich um ein *iteratives* Verfahren und wird im Einzelnen im Anhang E beschrieben. Als Startwerte der Iteration dieser Auswertemethode werden aber zunächst die *effektiven* $k_{av}(E)$ -Werte benötigt, die man erhält, wenn man die oben hergeleitete Beziehung für $f(\tau, E)$ in Gleichung 6-24 mit der im vorhergehenden Abschnitt hergeleiteten Gauß-Apparatfunktion w mit einer vollen Halbwertsbreite von $0.19 \pm 0.05 \mu\text{s}$ ($n = 3$) bzw. $0.21 \pm 0.05 \mu\text{s}$ ($n = 4$) in der Fragmentationszeitdomäne faltet. Dazu wurde das Auswerteprogramm *Answer 42* [20] so erweitert, dass es möglich ist, eine beliebige Faltung $f * w$ bei konstantem Faltungskern w und einer Funktion f mit variablen Parametern an einen Datensatz anzupassen (*folded fit*). In einem nächsten Schritt wird dann die im Anhang E hergeleitete Beziehung

$$f(\tau, E) = \begin{cases} \frac{1 - e^{-k(E)\tau}}{k(E)\tau^2} - \frac{e^{-k(E)\tau}}{\tau} & (\tau \neq 0) \\ \frac{1}{2}k(E) & (\tau = 0) \end{cases} \quad (6-26)$$

an die Daten in der Fragmentationszeitdomäne angepasst, um die gesuchte Größe $k(E)$ zu erhalten.

In Abbildung 6.26 wird die soeben beschriebene Auswertung am Beispiel der Fragmentation des $\text{Phenol}(\text{H}_2\text{O})_4^+$ -Clusters bei einer maximalen Überschussenergie von 560 cm^{-1} demonstriert. Offensichtlich erfüllt der erhaltene Zusammenhang $k(E) = 1.86 \cdot k_{av}(E)$ die im Anhang E vorhergesagte Relation $k(E) \leq 2 \cdot k_{av}(E)$.

Die so erhaltenen unimolekularen Zerfallskonstanten $k(E)$ für die dissoziative Wasserabspaltung der $\text{Phenol}(\text{H}_2\text{O})_{3,4}^+$ -Cluster sind in den beiden Abbildungen 6.27 und 6.28 dargestellt. Ausgewertet wurden die Flugzeit-signale beginnend bei einer Überschussenergie von etwa $FE + 300 \text{ cm}^{-1}$, da unterhalb dieser Werte das Rauschen und das oben erwähnte 1-Farbensignal dominiert. Es sind zusätzlich die Messunsicherheiten angegeben, die sich aus 1) der Fitstandardabweichung, 2) der Wiederholungsmessunsicherheit und 3) aus der Unsicherheit der Kernelbreiten von $\pm 0.05 \mu\text{s}$ ergeben (dazu wurden alle Anpassungsrechnungen dreimal wiederholt, für den $n = 4$ -

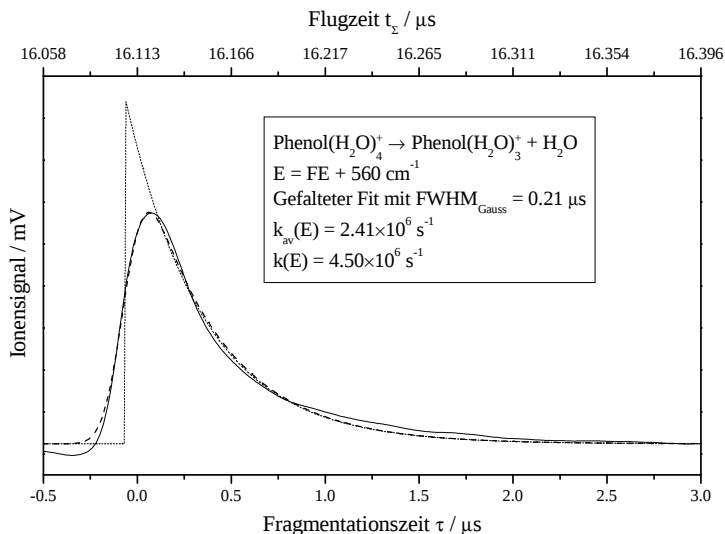


Abbildung 6.26: Ein Beispiel für die im Text beschriebene nichtlineare Regression mit gleichzeitiger Gaußfaltung. Die Auswertung wurde für die Fragmentation eines $\text{Phenol}(\text{H}_2\text{O})_4^+$ -Clusters im modifizierten Wiley-McLaren-TOF-MS bei einer maximalen Photoenergie von 560 cm^{-1} oberhalb der Fragmentationsenergie FE durchgeführt. Zur Bedeutung von $k(E)$ und $k_{av}(E)$ siehe Text. Man beachte den praktisch linearen Zusammenhang zwischen der Fragmentationszeit (untere Abszisse) und der Gesamtflugzeit (obere Abszisse). Angegeben sind die experimentellen Werte (—), die berechnete gefaltete (---) und ungefaltete ($\cdots$) Exponentialfunktion.

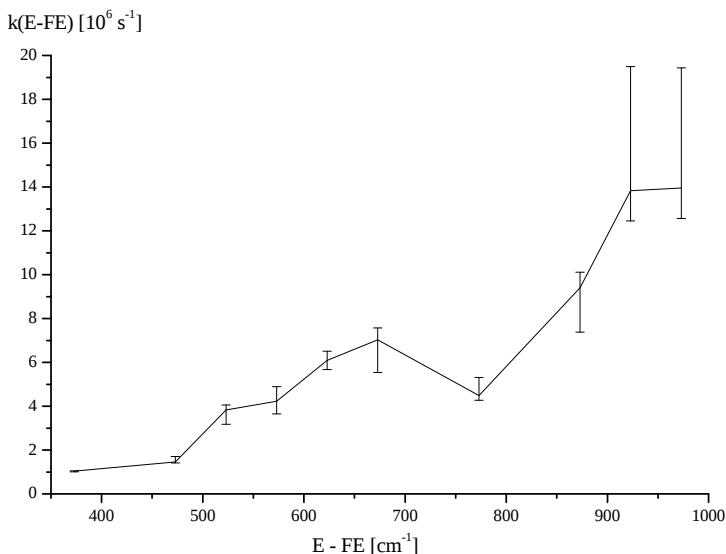


Abbildung 6.27: Experimentell bestimmte unimolekulare Zerfallskonstanten $k(E)$ des $\text{Phenol}(\text{H}_2\text{O})_3^+$ -Clusters in Abhängigkeit von der Überschussenergie $E - FE$.

Cluster beispielsweise einmal mit 0.21, mit 0.16 und mit 0.26 μs). Die Regressionskoeffizienten der Anpassungsrechnungen betragen etwa 0.99 für Gleichung 6-24 und etwa 0.999 für Gleichung 6-26. Dies ist ein deutlicher Hinweis darauf, dass die abgeleitete Modellfunktion 6-26 die Messwerte besser beschreibt als eine einzelne Exponentialfunktion, obwohl beide Funktionen die gleiche Parameteranzahl aufweisen. Die erhaltenen $k(E)$ -Werte sind für beide Cluster ähnlich groß und die korrespondierenden Lebensdauern $k(E)^{-1}$ liegen im Mikrosekundenbereich. Im Allgemeinen scheint die $k(E)$ -Abhängigkeit monoton zu sein.

Es wurde auch getestet, ob ein biexponentieller Abfall die Daten besser beschreibt, doch wurde keine Konvergenz bei den Anpassungsrechnungen erzielt. Es wurde außerdem überprüft, ob es "Untergrundprozesse" gibt, die für die teilweise beobachteten, tieffrequenten Signalstörungen, die bei einer genauen Betrachtung der Flugzeitsignale in den Abbildungen 6.19 bis 6.22 auffallen, verantwortlich sind. So bestünde die Möglichkeit, dass es sich

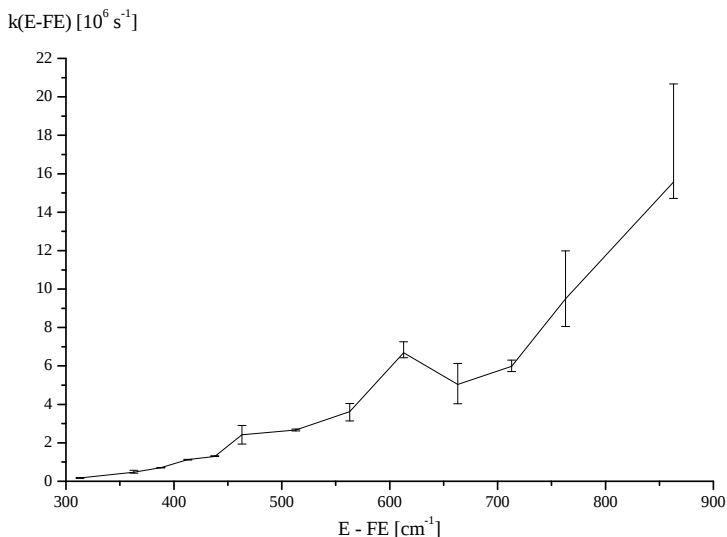


Abbildung 6.28: Experimentell bestimmte unimolekulare Zerfallskonstanten $k(E)$ des $\text{Phenol}(\text{H}_2\text{O})_4^+$ -Clusters in Abhängigkeit von der Überschussenergie $E - FE$.

um einen Zerfall handelt, der durch die Absorption von Schwarzkörperstrahlung hervorgerufen wird. Entsprechend dem *Planckschen Strahlungsgesetz* [142] steht jeder Körper in thermischer Wechselwirkung mit seiner Umgebung. Es kann sich daher zwischen der Aufheizung eines Clusters durch die Absorption von Schwarzkörperstrahlung aus der Umgebung und einer entgegenwirkenden Abkühlung durch Abdampfung von Monomereinheiten ein Gleichgewicht einstellen. Dieser grundlegende Gedanke wurde schon 1919 geäußert [185] und ist als *Perrin-Hypothese* bekannt. Da unsere Messapparatur Raumtemperatur aufweist, kann ein solcher Einfluss daher nicht grundsätzlich ausgeschlossen werden. Es ist zwar unmittelbar einsichtig, dass diese Zerfälle keine Abhängigkeit von der eingestrahlteten Lichtenergie aufweisen sollten, wie sie in unserem Experiment beobachtet wurden, dennoch muss abgeklärt werden, ob sie einen signifikanten konstanten Beitrag zum Gesamtsignal haben. Denn entsprechend dem *Wien'schen Verschiebungsgesetz* sollten bei Raumtemperatur insbesondere IR-Absorber von die-

sem Effekt betroffen sein, was für die hier untersuchten ionischen Wassercluster in hohem Maße zutrifft, siehe Abschnitt 6.2. Diese Art von Zerfallsreaktionen an ionischen Wasserclustern wurden intensiv in der Arbeitsgruppe von Bondybey untersucht [186–189] (Zur Messung derartig langsamer Zerfälle sind insbesondere Ionenzyklotron-Massenspektrometer ideal geeignet). Die Zerfallsrate hängt linear von der Zahl der IR-Absorber ab und reagiert insbesondere bei größeren Clustern wenig empfindlich auf individuelle molekulare Eigenschaften. Daher ist für unsere phenolischen Wasserclusterionen eine Abschätzung zulässig, die auf den Ergebnissen an $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ -Clustern beruht. Unter Verwendung einer solchen empirischen linearen Beziehung aus [189] ergibt sich, dass für den $\text{Phenol}(\text{H}_2\text{O})_4^+$ -Cluster eine Zerfallskonstante von $0.5\text{--}1.0\text{ s}^{-1}$ resultieren würde. Dieser Wert liegt, wie oben gezeigt wurde, 4–5 Größenordnungen unterhalb des langsamsten gemessenen Zerfalls und kann als vernachlässigbar betrachtet werden.

Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass die in diesem Abschnitt beschriebene Methode der Analyse asymmetrisch verbreiteter Flugzeitsignale zum Beispiel von Lemaire [179] et al. und Durant et al. [176] verwendet wurde, um den unimolekularen Zerfall von (kovalent gebundenen) Ionen zu untersuchen. Die in der vorliegenden Arbeit hergeleiteten Gleichungen, die die Bruttoflugzeit t_Σ mit der Fragmentationszeit τ verbinden, stellen durch die Berücksichtigung der Nachbeschleunigung eine geringfügige Erweiterung dar. Die qualitative gute Übereinstimmung des in Abb. 6.25 abgebildeten $t_\Sigma = f(\tau)$ -Zusammenhangs mit Abb. 7 in Literaturstelle [179] weist auf die Güte unserer TOF-Simulationen. Völlig neu ist die hier vorgeschlagene Auswertung zur Bestimmung ungemittelter $k(E)$ -Werte aus einem Ensemble von Zerfallsfunktionen. Es gibt derzeit keine experimentellen Referenzwerte, an der unsere Zerfallskonstanten der ionischen Phenol-Wasser-Cluster gemessen werden können. Es wird aber im Kapitel 7 gezeigt, dass sich die erhaltenen Werte mit statistischen Theorien über den unimolekularen Zerfall gut beschreiben lassen. Obwohl die IR-PD-Spektren auf die gleichzeitige Anwesenheit eines linearen $\text{Phenol}(\text{H}_2\text{O})_3^+$ -Isomers neben einer solvatisierten Form deuten, während beim $n = 4$ -Cluster bisher nur eine ionische Spezies sicher identifiziert wurde (Abschnitt 6.2), konnte durch die kinetische Analyse der Ionenfragmentation beim $n = 3$ -Cluster kein prinzipieller Unterschied im Zerfallsverhalten beobachtet werden, allerdings besteht die Möglichkeit, dass die beiden Zerfallskanäle der beiden Isomere so ähnlich sind, dass kein experimenteller Unterschied messbar ist.

III THEORIE

Theorie des unimolekularen Zerfalls

7.1 Allgemeine Grundlagen

In den vorhergehenden Abschnitten wurde dargelegt, wie man wichtige energetische und strukturelle Informationen über neutrale und kationische Phenol-Solvens-Cluster aus spektroskopischen Experimenten erhält. Neben diesen quasistatischen Charakteristika eines Moleküls M ist ein Verständnis über die Dynamik von *Umlagerungs*- und *Zerfalls*prozessen von grundlegender Bedeutung. Auf molekularem Niveau handelt es sich bei diesen Reaktionstypen um *unimolekulare* Reaktionen des allgemeine Typs:



wobei k eine noch zu spezifizierende Geschwindigkeitskonstante darstellt. Von thermodynamischer Sicht her sind uns diese beiden Typen schon begegnet, so wurden nach der speziesselktiven Auswahl des Phenol(H_2O)₃-Clusters über eine $S_1 \leftarrow S_0$ -Anregung deutliche Hinweise auf die Bildung unterschiedlicher Isomere nach dem primären Ionisationsschritt gefunden (Abschnitt 6.2) und die breiten Ionisationsschwellen der höheren Phenol-Wasser-Cluster deuten auf drastische Geometrieänderungen im Ion. Des Weiteren wurden abhängig von der Clustergröße ungewöhnlich kleine *effektive Bindungsenergien* in den ionischen Clustern beobachtet (Abschnitt 6.1.3), die man dadurch erklären kann, dass dem eigentlichen Ionenzerfall eine Isomerisierung vorausgeht, bei der zusätzliche innere Energie frei wird. Diese Experimente geben allerdings keinen unmittelbaren Hinweis auf die *Geschwindigkeit*, mit dieser Prozesse stattfinden. So sind die Barrieren für die einzelnen Reaktionsschritte in Betracht zu ziehen und es muss die Frage gestellt werden, auf welche Weise die Energie, die in einem primären Anregungsschritt (zum Beispiel durch eine Photoionisation) auf das Chromophor übertragen wird, zur eigentlichen Reaktionskoordinate gelangt. Durch Molekularstrahlexperimente ist man in der Lage, diese grundlegenden Fragen zur Reaktionsdynamik an praktisch isolierten Molekülen zu untersuchen. Prinzipiell kann an solchen Systemen untersucht werden, *mit welcher*

Geschwindigkeitskonstante $k_{i,j}$ ein Molekül aus einem ausgezeichneten Quantenzustand i (Anfangszustand) heraus zu Produkten reagiert, die sich in einem Quantenzustand j befinden (Endzustand) [190]. Diese abstrakte Vorstellung kann in der Praxis allerdings nicht wirklich umgesetzt werden, da jedes reaktive System *metastabil* ist, und aufgrund der Unschärfebeziehung von Energie und Lebensdauer muss jeder dieser metastabilen Zustände verbreitert sein und ist damit nicht mehr eindeutig und scharf zu charakterisieren. Zudem wird jeder Anfangszustand i zu eine Summe aller möglichen Produktkanäle j zerfallen, so dass man die effektive Ratenkonstante

$$k_{i,eff} = \sum_j k_{i,j} \quad (7-1)$$

erhält. Ein möglicher Kompromiss in dieser Problematik ist der, dass man stattdessen das Molekül M mit einem gewissen *Bereich von gebundenen Zuständen* präpariert, der durch einen bestimmten physikalischen Parameter X beschrieben wird. Eine übliche Wahl für diesen Parameter stellt die Energie E dar und die dazugehörige elementare Geschwindigkeitskonstante $k(E)$ ergibt sich damit aus einer Summe der einzelnen $k_{i,j}$ -Werte, die mit einer Verteilungsfunktion $P(i)$ der Anfangszustände i gewichtet sind:

$$k(E) = \sum_i P(i) k_{i,eff} = \sum_i P(i) \left(\sum_j k_{i,j} \right). \quad (7-2)$$

Entsprechend dem statistischem Zerfall (oder Umlagerungen) einer großen Anzahl von Molekülen M mit einem Energieinhalt E wird die zeitliche Entwicklung der Konzentration $[M]$ von M durch die Differentialgleichung

$$-\frac{d[M]}{dt} = k(E)[M] \quad (7-3)$$

beschrieben und eine Integration ergibt das bekannte *exponentielle Zerfallsgesetz*

$$[M] = [M]_0 e^{-k(E)t}. \quad (7-4)$$

Die Geschwindigkeitskonstante $k(E)$ wird auch als *mikrokanonische Geschwindigkeitskonstante* bezeichnet, da die Definition einer mikrokanonischen Gesamtheit eine bestimmte Zahl *isolierter* Systeme betrachtet, die jeweils die gleiche Teilchenzahl, das gleiche Volumen und die gleiche Energie E aufweisen [142]. Untersucht man hingegen ein System, dass sich in

einem thermischen Gleichgewicht befindet, so lässt sich zu dessen Beschreibung eine *kanonische* Gesamtheit heranziehen, die sich dadurch auszeichnet, dass neben der gleichen Teilchenzahl und dem Volumen alle Systeme die gleiche Temperatur T aufweisen, es ist also ein Energieaustausch zwischen den Systemen möglich. Jedes kanonische System wird durch eine thermische Verteilungsfunktion $P(E, T)$ charakterisiert (dies kann, muss aber nicht eine Boltzmann-Verteilung sein). Ist die mikrokanonische Geschwindigkeitskonstante $k(E)$ erst einmal bekannt, lässt sich für jede Verteilungsfunktion $P(E, T)$ die entsprechende kanonische Geschwindigkeitskonstante $k(T)$ offensichtlich als Überlagerung der entsprechend gewichteten $k(E)$ -Werte berechnen

$$k(T) = \int_{E_0}^{\infty} P(E, T) k(E) dE. \quad (7-5)$$

Die untere Integralgrenze ist durch die *Schwellenenergie* (oder *kritische Energie*) E_0 gegeben. Es handelt sich hierbei um die Mindestenergie, die das Molekül M aufweisen muss, um überhaupt reagieren zu können. Die Schwellenenergie E_0 ist das mikroskopische Analogon zur *Aktivierungsenergie* E_A , diese thermische Größe ist durch die Beziehung

$$E_A = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln k(T)}{\partial T} \right)_V \quad (7-6)$$

definiert (k_B ist die Boltzmannkonstante) [142, 191].

Da die mikrokanonische Geschwindigkeitskonstante, wie oben dargelegt, von grundsätzlicher Bedeutung ist, hat es nicht an Versuchen gefehlt $k(E)$ zu berechnen bzw. zu messen. Während in den 20er und 30er Jahren die Untersuchung thermischer Systeme überwog, und durch Anwendung von Beziehung 7-5 nur eine indirekte Bestimmung von $k(E)$ möglich war, wurden ab den 70er Jahren die Anstrengungen intensiviert, $k(E)$ -Werte direkt zu messen. Die ersten experimentell bestimmten $k(E)$ -Werte stammen von Andlauer und Ottinger [192], sie konnten die absoluten Ratenkonstante für den HCN-Verlust aus $C_6H_5CN^+$ und die Dissoziation von H- und C_2H_2 -Einheiten aus dem Benzolkation $C_6H_6^+$ bestimmen.

7.2 RRKM-Theorie

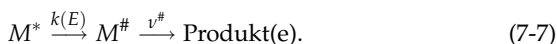
Das RRKM-Modell (von: **R**ice-**R**amsperger-**K**assel-**M**arcus) ist eine *statistische* Theorie zur Berechnung der unimolekularen Geschwindigkeitskon-

stante $k(E)$. Es handelt sich um eine Weiterentwicklung des RRK-Modells, dass Ende der 20er Jahre unabhängig und praktisch zeitgleich von Rice und Ramsperger [193] sowie von Kassel [194] entwickelt wurde. Es gibt eine ganze Reihe ausgezeichnete Bücher über statistische Theorien des unimolekularen Zerfalls, so von Forst [190], Robinson und Holbrook [191, 195], Gilbert und Smith [196], Steinfeld et al. [71] oder von Baer und Hase [184], daher werden die folgenden Ausführungen lediglich eine straffe Beschreibung des RRKM-Modells geben. Die Grundlage ist ein *klassisch-mechanischer* Ansatz, das Grundkonzept ist die Beschreibung einer unimolekularen Reaktion durch die Annahme, dass ein Molekül M auf eine nicht näher festgelegte Weise in einen angeregten Zustand M^* gebracht wird, der oberhalb einer *kritischen Energieschwelle* E_0 (siehe vorherigen Abschnitt) liegt und damit prinzipiell die Möglichkeit hat, in einen Produktkanal zu zerfallen. Der Zerfall oder die Isomerisierung¹ kann aber nicht sofort stattfinden, da die ursprünglich in das Molekül transferierte Energie mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit nicht in der reaktiven Reaktionskoordinate verfügbar ist, sondern in anderen Freiheitsgraden lokalisiert ist. Das Molekül weist daher eine gewisse Lebensdauer $\tau(E) = k^{-1}(E)$ auf, bevor es in den Produktkanal eintritt.

Das oben beschriebene Problem kann man klassisch dadurch behandeln, dass man von einem gewissen Anfangszustand des Moleküls ausgehend die zeitliche Entwicklung aller Atomkoordinaten und deren -impulse verfolgt, bis dieses in die Produkte übergegangen ist. Diese dynamische Entwicklung lässt sich mit Hilfe von verallgemeinerten Koordinaten als Trajektorien im sog. *Phasenraum* beschreiben. Jede Trajektorie, die in den Produktkanal übergeht, wird als reaktive Trajektorie bezeichnet. Die Gesamtheit aller zu einem bestimmten Zeitpunkt vorliegenden reaktiven Trajektorien wird als *reaktiver Fluss* bezeichnet. Hat man eine genügend grosse Anzahl solcher Trajektorien verfolgt, kann man eine Aussage, über die durchschnittliche Lebensdauer des Moleküls machen (*Monte Carlo-Simulation*), weil das Verhältnis des reaktiven Trajektorienflusses zum Gesamtfluss ein Maß für die Zerfallshäufigkeit darstellt.

Diese gerade beschriebene Methode ist allerdings aufwendig und daher nur für kleinere Systeme durchzuführen. Daher hilft man sich mit folgenden zwei Grundannahmen anhand des folgenden Reaktionsschemas:

¹Im folgenden wird die Isomerisierung nicht mehr explizit erwähnt.



- **Ergodizitätshypothese²:** Es wird davon ausgegangen, dass die im Molekül befindliche Energie zu jedem Zeitpunkt im Verlaufe der Dissoziation oder Isomerisierung statistisch auf alle Bereiche des Phasenraums verteilt bleibt. Dieses *quasistationäre* Gleichgewicht ist das Äquivalent zu einem klassischen *mikrokanonischen* Ensemble (siehe vorherigen Abschnitt). Sollte das Molekül anfänglich mit einer nichtzufälligen Energieverteilung erzeugt werden (dies ist z.B. bei einer schmalbandigen, elektromagnetischen Anregung eines lokalen Oszillators der Fall), so wird angenommen, dass es einen schnellen Energieumverteilungsprozess gibt, der dafür sorgt, dass die vorausgesetzte Energiegleichverteilung deutlich schneller erreicht wird als die Zeitdauer $\tau(E) = k^{-1}(E)$ der chemischen Reaktion ist. Diesen Umverteilungsprozess bezeichnet man auch als *intramolekulare Schwingungsenergieumverteilung* oder IVR (Intramolecular vibrational redistribution), da die Schwingungsfreiheitsgrade in der Regel den Hauptbeitrag zu dieser Umverteilung leisten. Durch die Annahme einer schnellen IVR-Rate reduziert man das schwieriger zu behandelnde Problem individueller Pfade im Phasenraum auf die Betrachtung einer einzigen *statistischen Verteilung*.
- **Hypothese des Übergangszustandes:** Es wird angenommen, dass es eine *kritische Konfiguration* $M^\#$ (auch *Übergangszustand* oder *aktivierten Komplex*) des Moleküls gibt, welche die internen Zustände des energetisierten Moleküls M^* von denen der Produkte trennt. Dies entspricht in der klassischen Mechanik einer Fläche, die den Phasenraum in eine Edukt- und eine Produktseite aufteilt (*dividing surface*). Es wird vorausgesetzt, dass jede Trajektorie, die diesen *Übergangszustand* (TS) erreicht, *ohne Wiederkehr* auf die Produktseite überwechselt (*point of no return*). Dieser TS hat einen Freiheitsgrad weniger als das Reaktandenmolekül, dies ist der Translationsfreiheitsgrad senkrecht zur *dividing surface*, der über eine ausgewählte *Reaktionskoordinate* (RK) zu den Produkten führt. Der TS hat keine chemisch relevante Lebensdauer, sondern zerfällt innerhalb der Dauer einer Schwingungsfrequenz $\nu^\#$, so dass $k(E)$ im Schema 7-7 der *geschwindigkeitsbestimmende Schritt* ist. Man geht davon aus,

²ergodisch: *ergon* (gr.) = Arbeit, *hodos* (gr.) = Weg. Ein ergodischer Prozess bedeutet, dass jeder möglicher Zustand eines Systems erreichbar ist.

dass die restlichen Freiheitsgrade des *TS* von denen des Reaktanden abseparierbar sind. Wenn eine Reaktion eine ausgezeichnete Energiebarriere aufweist, kann deren Maximum in guter Näherung mit dem *TS* identifiziert werden. Die Näherung des Übergangszustandes erlaubt es, den reaktiven Fluss im gesamten Phasenraum durch einen *lokalen Fluss* zu ersetzen.

Beide Punkte bedürfen einiger Anmerkungen: So stehen von allen *inneren* Freiheitsgraden des Moleküls nur einige zur Energieumverteilung zu Verfügung, die man im Gegensatz zu den sog. *inaktiven* oder *adiabatischen* Freiheitsgraden als *aktive* Freiheitsgrade bezeichnet. Zu den inaktiven Freiheitsgraden gehören prinzipiell die potentielle Gesamtenergie, die *externe* Translation des Gesamtmoleküls (da ansonsten der Impulserhaltungssatz verletzt würde) und die Nullpunktsenergie. Des Weiteren ist aus Gründen der Drehimpulserhaltung die Umverteilung auf *externe* Rotationen des Moleküls nicht möglich, eine Ausnahme stellt allerdings die Möglichkeit von rovibratorischer Kopplung dar, wie sie bei internen Rotationen und solchen entlang der Hauptträgheitsachse mit dem kleinsten oder größten Trägheitsmoment auftreten können [190, 191, 196]. Tritt eine solche Situation ein, so spricht man von einem *aktiven K-Rotor*, da bei symmetrischen Kreiseln die *K*-Quantenzahl die Projektion auf die entsprechende Achse angibt.

Ein Näherung bei den vorausgesetzten Eigenschaften des *TS* ist die Annahme, dass es keine zurückkehrenden Trajektorien gibt. Die Vernachlässigung dieser reflektierenden oder rücklaufenden Trajektorien führt dazu, dass das RRKM-Modell eine *Obergrenze* der wahren Zerfallskonstante liefert. Diese Überschätzung der wahren Geschwindigkeitskonstante kann man dadurch minimieren, indem man die Lage des Übergangszustandes an dem *Minimum* des berechneten $k(E)$ -Wertes bezüglich der Reaktionskoordinate festmacht. Verfahren, die unmittelbar dieses Minimum des Phasenraums suchen, nennt man Variations-Übergangszustandstheorien (VTST, Variational Transition State Theory) [71, 184]. Durch die Anwendung derartiger Ansätze lassen sich auch barrierenfreie Potentialverläufe konsequent behandeln. Im Abschnitt 9.1 wird eine alternative und deutlich einfachere Methode vorgestellt, solche Reaktionen zu behandeln.

Eine wichtige Voraussetzung für die Gültigkeit des RRKM-Modells ist die *Ergodizitäts*-Annahme, das heisst die Annahme, dass die (Schwingungs-) Energieumverteilung deutlich schneller abläuft als die eigentliche Zerfallsreaktion ($k_{IVR} \gg k(E)$). Es liegen diesbezüglich zwar keine genauen Da-

ten über die IVR-Rate bei den in dieser Arbeit untersuchten $n = 3,4$ -Clustern vor, jedoch konnten Ebata und Mitarbeiter die IVR-Rate des binären Phenol-Wasser-Clusters im S_0 -Zustand durch die Auswertung von SEID-Spektren (Stimulated-Emission Ion Dip) bestimmen [197]. Es wurden abhängig vom Schwingungsniveau des Clusters Umverteilungskonstanten von $k_{IVR} = 1..10 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ erhalten. Diese Werte liegen etwa drei Größenordnungen oberhalb der von uns gemessenen Zerfallskonstanten (siehe Abschnitt 6.3.3). Da im Allgemeinen mit zunehmender Molekülkomplexität diese Rate eher noch zunimmt, ist es als sehr wahrscheinlich anzusehen, dass die *Ergodizitäts*-Hypothese auch für die höheren Cluster zutrifft. Diese Annahme wird durch IVR-Messungen von Schmitt [198] an Kresol-Wasser-Clustern unterstützt. In seiner Dissertationsarbeit wurde aus dem Verhältnis von relaxierter (breitbandiger) zu resonanter Fluoreszenz die IVR-Rate des p -Kresol(H_2O)₁-Clusters zu $2.5 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ ($6a_0^1$) bzw. $9 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ ($12a_0^1$) bestimmt. Für den $n = 3$ -Cluster konnte keine breitbandige Fluoreszenz detektiert werden, so dass man von einer wesentlich größeren IVR-Rate ausgehen kann.

Die obigen Betrachtungen führen zu dem Schluss, dass die Anzahl der reaktiven Trajektorien proportional ist zu der Anzahl der möglichen Energieverteilungen auf die Translationsenergie (ϵ_t) entlang der Reaktionskoordinate und die inneren Freiheitsgrade ($E - E_0 - \epsilon_t$) des Übergangszustandes. Jede dieser Trajektorien lässt sich durch eine *differentielle mikrokkanonische Geschwindigkeitskonstante* $k(E, \epsilon_t)$ charakterisieren. Eine solche Energieaufteilung an einem Übergangszustand, der auf einer Energiebarriere lokalisiert ist, ist in Abbildung 7.1 eingezeichnet. Die Gesamtanzahl der Zustände des Übergangszustandes bei einer verfügbaren Energie von $E - E_0$ wird mit $W^\#(E - E_0)$ bezeichnet. Hingegen ist die Grösse des gesamten Flusses proportional zur Zustandsdichte $\rho(E)$ des Reaktanden. Eine ausführliche Ableitung der Berechnung (siehe die oben angegebenen Literaturstellen) des obengenannten Flussverhältnisses führt zu dem Ergebnis, dass sich die unimolekulare *mikrokkanonische Geschwindigkeitskonstante* durch den Ausdruck

$$k(E) = \int_0^{E-E_0} k(E, \epsilon_t) d\epsilon_t = W^\#(E - E_0) h \cdot \rho(E) \quad (7-8)$$

berechnen lässt. Zur Durchführung einer RRKM-Rechnung sind also die Zustandsdichte $\rho(E)$ des Eduktes und die Zahl aller Zustände $W^\#(E - E_0)$ des

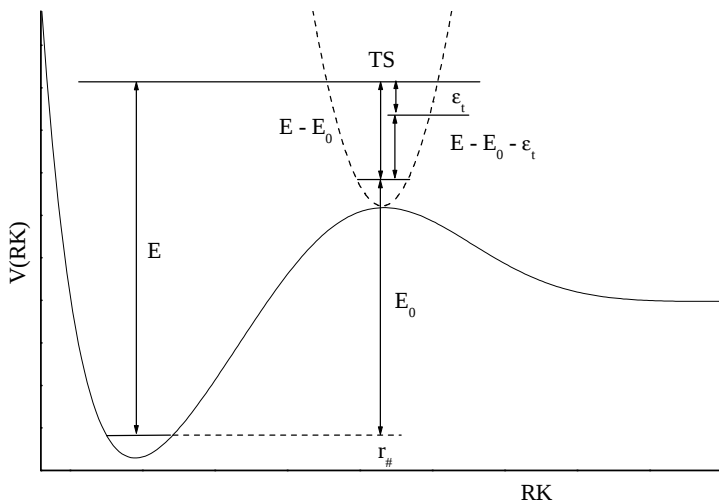


Abbildung 7.1: Energiediagramm der RRKM-Theorie bei einem Übergangszustand TS mit ausgezeichnetener Energiebarriere am Punkte $r_{\#}$ entlang der Reaktionskoordinate RK . Zusätzlich eingezeichnet ist eine mögliche Aufteilung der Gesamtenergie $E - E_0$ des TS auf die Translationsenergie ε_t entlang der RK und innere Energiefreiheitsgrade. Die gestrichelte Potentialkurve steht für die Gesamtheit aller senkrecht zur RK befindlichen Schwingungspotentialverläufe des TS .

TS im frei verteilbaren Energiebereich von 0 bis $E - E_0$ zu berechnen.

Wenn man mit g_i die Zahl der Zustände des i -ten Energieniveaus E_i bezeichnet, ergibt sich die Summe aller Zustände $W(E)$ als

$$W(E) = \sum_{i=1}^{E_i \leq E} g_i = \sum_{\text{alle Niveaus } i} g_i H(E - E_i) \quad (7-9)$$

($H(x)$ ist die schon besprochene *Heaviside*-Funktion). Da die Zustandsdichte $\rho(E)$ die Anzahl der Zustände pro Energieintervall beschreibt, ist $\rho(E)dE = dW(E)$ die Zahl der Zustände im Energieintervall von E bis $E + dE$:

$$\rho(E)dE = \sum_i^{E \leq E_i \leq E+dE} g_i = dW(E). \quad (7-10)$$

Daher ist die Zustandsdichte durch die *Ableitung* der Anzahl aller Zustände $W(E)$ gegeben:

$$\rho(E) = \frac{dW(E)}{dE} = \frac{d}{dE} \sum_i^{\text{alle Niveaus}} g_i H(E - E_i) \quad (7-11)$$

$$= \sum_i^{\text{alle Niveaus}} g_i \delta(E - E_i). \quad (7-12)$$

In Abschnitt 6.1.1 wurde schon gezeigt, dass man die *Dirac'sche Delta-Funktion* $\delta(x)$ als Ableitung der Einheitsschrittfunktion $H(x)$ auffassen kann. Praktisch alle realen angeregten physikalischen Systeme haben eine endliche Lebensdauer τ , die durch die *Heisenberg'sche Unschärferelation*³

$$\Delta E \tau = \hbar \quad (7-13)$$

eine Energieunschärfe ΔE bedingt. Da die $\delta(x)$ -Funktion über jedes endliche Intervall achsensymmetrisch integriert Eins ergibt [14], ist die Zustandsdichte für gebundene Systeme in der Regel eine endliche Größe und lässt sich durch den Differenzenausdruck

$$\rho(E) = \frac{W(E + \Delta E) - W(E)}{\Delta E} \quad (7-14)$$

berechnen. Eine wichtige Beziehung der Zustandsdichte $\rho(E)$ mit der Zustandssumme

$$Q = \sum_{i=1}^{\infty} g_i e^{-E_i/k_B T} \quad (7-15)$$

kann durch die integrale Darstellung

$$Q = \int_0^{\infty} \rho(E) e^{-E/k_B T} dE \quad (7-16)$$

erhalten werden (man setze dazu Gl. 7-10 in den Ausdruck 7-15 ein). Durch Einführung der Abkürzung $\beta = 1/k_B T$ erkennt man, dass 7-16 die *Laplace-transformation* $\mathcal{L}$ der Zustandsdichte ist, es gilt also [14, 199]:

$$Q(\beta) = \mathcal{L}\{\rho(E)\}. \quad (7-17)$$

³Die Unschärferelation findet man in verschiedenen Formen, wie z.B. $\Delta E \tau = \hbar/2$. Der Grund liegt in der unzureichenden Definition der zugehörigen Verteilungsfunktion. Die in Gl. 7-13 angegebene Form bezieht sich auf die volle Lorentzbreite auf halber Höhe ΔE und die $1/e$ -Lebensdauer τ .

Für die Laplacetransformation gilt analog zur *Fouriertransformation* das *Faltungstheorem* (siehe Abschnitt 2.3). Das bedeutet, dass die Laplacetransformation der Faltung $f_1 * f_2$ zweier unabhängiger Funktionen f_1 und f_2 durch das Produkt $\mathcal{L}\{f_1\}\mathcal{L}\{f_2\}$ der einzelnen Transformaten gegeben ist. Daraus folgt der *Faltungssatz* zweier Zustandsdichten $\rho_1(E)$ und $\rho_2(E)$

$$\rho_{1,2}(E) = \rho_1(E) * \rho_2(E), \quad (7-18)$$

wenn die Freiheitsgrade 1 und 2 voneinander separierbar sind. In diesem Fall kann die gemeinsame Zustandssumme $Q_{1,2}$ durch das Produkt $Q_1 Q_2$ ausgedrückt werden [142]. Diese Beziehung ist die Basis zur Berechnung von Zustandsdichten und -summen nach dem Beyer-Swinehart-(BS)- [200] und dem erweiterten Beyer-Swinehart-Stein-Rabinovitch-(BSSR)-Verfahren [201, 202]. In beiden Fällen werden in einem ersten Schritt die Energiezustände *eines* aktiven Freiheitsgrades berechnet. Anschließend werden alle weiteren zu berücksichtigenden Freiheitsgrade sukzessive in das zuvor berechnete Feld von Zuständen numerisch "hineingefaltet". In der vorliegenden Arbeit wurde zusätzlich ein echtes Zählen der Energiezustände [203] durchgeführt, um die Zustandsdichte des Eduktmoleküls bei einer gegebenen Energie E und die Zustandszahl $W^\#(E - E_0)$ bei der Energie $E - E_0$ berechnen. Bei diesem Verfahren werden auf rekursive Weise systematisch alle möglichen Zustandskombinationen berechnet, deren Energie kleiner oder gleich der maximal zur Verfügung stehende Energie ist.

Die Berechnung der Zustände verwendet harmonische Frequenzen ν_i mit der Quantenzahl v_i , damit ergibt sich für den i -ten ungekoppelten Oszillator

$$E_i = h\nu_i v_i. \quad (7-19)$$

Man beachte, dass die Energie E_i *nicht* die Nullpunktsenergie $\frac{1}{2}h\nu_i$ enthält, da diese Energie nicht zur Schwingungsenergieumverteilung beiträgt.

Das Problem der Rotationszustandsberechnung vereinfacht sich dadurch, dass man jeden dreidimensionalen Rotor in eine geeignete Zahl von eindimensionalen und zweidimensionalen starren Rotoren zerlegt, deren Zustände ohne Beschränkung von Quantenzahlrelationen separat berechnet und dann entsprechend Gl. 7-18 gefaltet werden können. Für einen 1D- oder einfach entarteten Rotor mit der Quantenzahl K gilt dann

$$E_K = hcB_K K^2 \quad (K = 0, 1, 2, \dots). \quad (7-20)$$

Hier sind alle Zustände bis auf $K = 0$ zweifach entartet. Entsprechend gilt für einen 2D- oder zweifach entarteten Rotor mit der Quantenzahl J

$$E_K = hcB_J J(J+1) \quad (J = 0, 1, 2, \dots), \quad (7-21)$$

bei dem das J -te Niveau $(2J+1)$ -fach entartet ist. Eine sinnvolle Zerlegung für einen prolaten symmetrischen Kreisel mit den Rotationskonstanten A und B ist die Zerlegung in einen 1-D-Rotor nach Gl. 7-20 mit $B_K = A$ und einen 2-D-Rotor nach Gl. 7-21 mit $B_J = B$, während man einen stark asymmetrischen Rotor wie das Wassermolekül mit den drei unterschiedlichen Rotationskonstanten A, B und C in drei 1-D-Rotoren mit $B_K = A, B, C$ zerlegt. Es hat sich gezeigt, dass diese Näherungen in den meisten Fällen zu vernachlässigbaren Fehlern im unteren Prozentbereich bei der Berechnung der Zustandszahlen führt [191, 204], insbesondere, wenn die Anregungsenergie nicht zu klein ist. Bei den in dieser Arbeit untersuchten Phenol(H_2O) $_{3,4}^+$ -Clustern handelt es sich um nahezu prolate, symmetrische Kreisel (siehe Tabelle 9.2 und 9.1), daher wurde bei diesen Molekülen die obige Zerlegung in einen 1-D-Rotor und einen 2-D-Rotor durchgeführt, für die effektive Rotationskonstante B_J des 2-D-Rotors ist das *arithmetische Mittel* der beiden Rotationskonstanten B und C verwendet worden.

Ein wichtiger Punkt, der von der Herleitung der RRRKM-Theorie her nicht berührt wird, ist die *Symmetrie* der Potentialhyperfläche. Es ist aufgrund solcher Symmetriebeziehungen möglich, dass es mehrere nicht-identische, aber energetisch äquivalente Reaktionswege gibt, man spricht dann von der *Reaktionspfadentartung*. Eine exakte Angabe dieser Reaktionspfadentartung ist über die Anwendung *molekularer Symmetriegruppen* möglich [205, 206], allerdings kann in vielen Fällen eine vereinfachte Betrachtung durchgeführt werden, welche die Ursache für das Auftreten der Reaktionspfadentartung als zwei getrennte Probleme, nämlich die Berücksichtigung der Kernspinstatistik durch die Einführung von Symmetriezahlen σ [142] einerseits und die Berücksichtigung der Anzahl m optischer Isomere andererseits behandelt. Eine konsequente Betrachtung des Problems, wie zum Beispiel diejenige von Gilbert und Smith [196], führt zu dem Ergebnis, dass sich die Reaktionspfadentartung α ergibt zu:

$$\alpha = \frac{m^\# \sigma}{m \sigma^\#}. \quad (7-22)$$

In dieser Gleichung sind σ und $\sigma^\#$ die Symmetriezahlen des Reaktanden und des Übergangszustandes, m und $m^\#$ sind die jeweilige Anzahl optischer

Isomere. Ist der Übergangszustand produktorientiert (siehe Abschnitt 9.1), so gilt entsprechend [207]

$$\alpha = \frac{m_1 m_2 \sigma}{m \sigma_1 \sigma_2}, \quad (7-23)$$

wobei sich die Indizes 1 und 2 auf die beiden Fragmente beziehen. Damit erweitert sich Formel 7-8 zur Berechnung der unimolekularen Zerfallskonstanten zu

$$k(E) = \frac{\alpha}{h} \frac{W^\#(E - E_0)}{\rho(E)}. \quad (7-24)$$

Die Berechnung von α für die hier untersuchte Reaktion wird am Ende des Abschnitts 9.1 durchgeführt. Es sei angemerkt, dass auch Gl. 7-24 noch keine quantenmechanischen Tunneleffekte berücksichtigt, was man durch die Einführung eines zusätzlichen Transmissionskoeffizienten κ erreichen kann. Der Einfluss der Tunneleffekte ist dann groß, wenn es eine Barriere mit geringer Breite gibt und wenn die verfügbare Energie in der Nähe der Barrierenhöhe liegt. Dieser Fall kann allerdings in dem von uns untersuchten Problem ausgeschlossen werden (siehe Abschnitt 9.1).

Reaktionskoordinate des [Phenol(H₂O)₄]⁺-Clusters

8.1 Rechenmethode

Wie im vorhergehenden Abschnitt gezeigt wurde, werden bestimmte Daten benötigt, um eine RRKM-Rechnung durchzuführen. An erster Stelle steht die Lokalisierung eines Übergangszustandes und eine Normalschwingungsanalyse des reagierenden Moleküls und des Übergangszustandes. Aufgrund der experimentellen Ergebnisse der IR-PD-Spektren ist anzunehmen, dass der kationische Phenol(Wasser)₃-Cluster unter unseren experimentellen Bedingungen in wenigstens zwei relativ unterschiedlichen Isomerenformen gebildet werden kann (Abschnitt 6.2), daher wurde als Testmolekül für die statistische Berechnung des unimolekularen Zerfalls der Phenol(H₂O)₄⁺-Cluster verwendet, bei dem die vorrangige Existenz von nur einer Spezies wahrscheinlicher ist. Das energetisch nächstgelegene Isomer ist die nicht-protontransferierte Form (Abbildung 8.1), dessen Struktur bei weitem nicht so grundlegend unterschiedlich ist, wie die lineare Form beim $n = 3$ -Cluster.

Als erstes sollte der Übergangszustand der Dissoziation entlang einer geeigneten Reaktionskoordinate lokalisiert werden. Hier bietet sich natürlicherweise die O–O-Abstandscoordinate $r_{\text{O-O}}$ zwischen der externen Wassereinheit und dem nächstgelegenen, wasserstoffbrückengebundenen Wassereinheit an (Abbildung 8.1). Dabei zeigte sich, dass im Laufe der Dissoziationsreaktion eine nur geringfügige Barriere zwischen der protontransferierten (PT) und der nichtprotontransferierten (*non-PT*) Geometrie des Clusters existiert [208], daher wurde parallel auch die Protontransferkoordinate r_{PT} untersucht. Die Berechnungen wurden auf dem ROHF/6-31G(d,p)-Niveau unter Verwendung des *Gaussian 98*-Programmpaket [209] durchgeführt, dabei wurden die gleichen Konvergenzkriterien für die SCF-Energie sowie die gleichen strukturellen Konvergenzkriterien für Bindungslängen, Winkel und Diederwinkel wie bei den Rechnungen am binären Phenol-Ethanol-Cluster

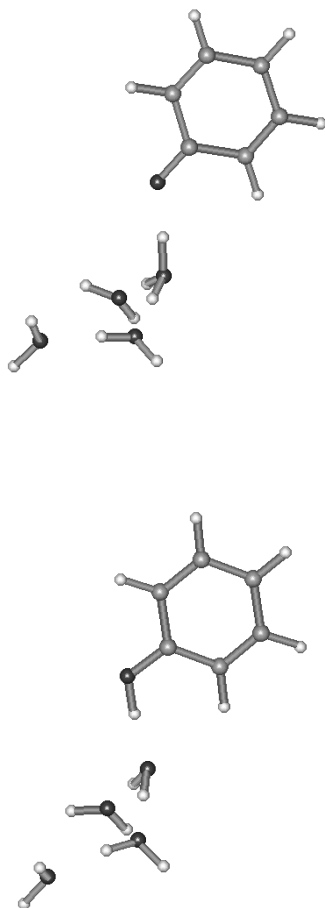


Abbildung 8.1: Die zwei stabilsten Minimumenergiestrukturen der untersuchten Phenol(H_2O) $_4^+$ -Cluster, die auf dem ROHF-6/G31(d,p)-Niveau berechnet wurden [64]. Im oberen Bild ist die *PT*-Form, im unteren Bild die *non-PT*-Form dargestellt. Die externe Wassereinheit ist jeweils vorne links zu sehen.

(siehe Kapitel 5) verwendet. Als Startgeometrien dienten die von Gerhards und Mitarbeitern berechneten Minimumenergiestrukturen [64].

Für alle geometrischen Punkte entlang der untersuchten Koordinaten wurden die Koordinaten aller anderen Atome optimiert und die primär aus der Rechnung erhaltene SCF-Energie E_{SCF} aufgrund des zu erwartenden Basissatzüberlagerungsfehlers (BSSE) nach dem *counterpoise*-Verfahren von Boys und Bernardi [88] korrigiert. Dabei wurde für alle Potentialminima und Wendepunkte eine in dem Sinne "vollständige" BSSE-Korrektur $E_e = E_{SCF} + \Delta E_{BSSE}$ durchgeführt, dass die $m = 5$ molekularen Monomereinheiten ($4 \times \text{H}_2\text{O}$, $1 \times \text{Phenol}$) X_i einzeln im Orbitalraum der anderen betrachtet wurden

$$\Delta E_{BSSE} = \left(\sum_{i=1}^m E_{SCF}(X_i) \right) - \left(\sum_{i=1}^m E_{SCF}(X_i[\text{ghost}]) \right). \quad (8-1)$$

Hier symbolisiert X_i die Gesamtheit aller Atome einer Monomereinheit i in der geometrischen Anordnung, die das Monomer im Gesamtcluster innehat, und $X_i[\text{ghost}]$ steht für die gleiche Anordnung, jedoch bei der gleichzeitigen Anwesenheit der *Orbitale* (Basisfunktionen) aller anderen Atome des Gesamtclusters. Bei der Analyse der $r_{\text{O-O}}$ -Koordinate wurde lediglich die BSSE-Korrektur bezüglich der abdissoziierenden Wassereinheit berechnet, dabei zeigte sich, dass bei O-O-Abständen oberhalb etwa $6 \text{ \AA}$ diese Korrektur vernachlässigbar klein ($< 0.1 \text{ cm}^{-1}$) wird, während im Bereich der beiden Minimumenergiestrukturen (siehe Abb. 8.1) die BSSE-Korrektur etwa 250 cm^{-1} beträgt. Für alle Potentialminima und Wendepunkte wurde zusätzlich eine Nullpunktsenergiekorrektur $E_0 = E_{SCF} + \Delta E_{BSSE} + E_{ZPE}$ durchgeführt (ZPE: Zero Potential Energy). Eine Potentialfläche, die sich aus der Summe von elektronischer und Nullpunktsenergie ergibt, wird auch als *schwingungsadiabatisches Grundzustandspotential* bezeichnet.

8.2 Verlauf der Dissoziationskoordinate

In Abbildung 8.2 ist der berechnete, BSSE-korrigierte Potentialverlauf des Phenol(H_2O) $_4^+$ -Clusters dargestellt. Es ist zu erkennen, dass über mehrere $\text{\AA}$ ein nahezu harmonischer Potentialverlauf vorliegt, das heißt entlang dieser Koordinate sind Normalmoden zur Schwingungsbeschreibung gut geeignet. Typisch für ein System, in dem Coulombkräfte die dominierenden Wechselwirkungen darstellen, ist der weitreichende r^{-1} -Verlauf für große Abstände

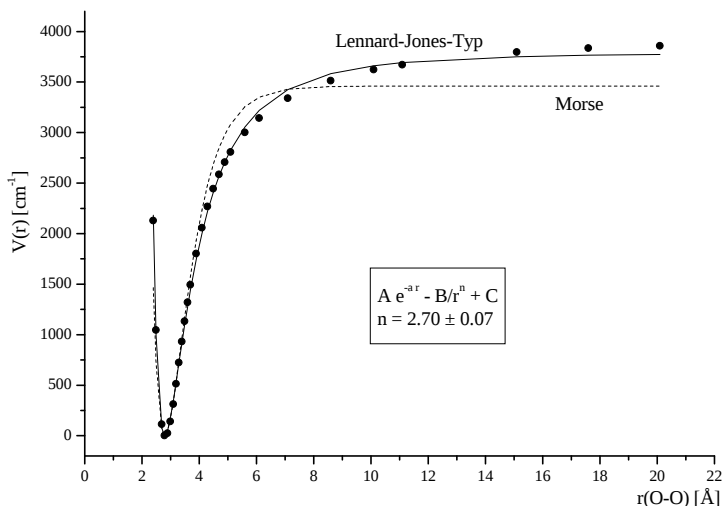


Abbildung 8.2: Berechnetes Dissoziationspotential für den Phenol(H_2O) $_4^+$ -Cluster auf dem ROHF/6-31G(d,p)-Niveau. Für jeden Punkt der Reaktionskoordinate $r_{\text{O-O}}$ wurden alle verbleibenden Koordinaten optimiert. Die angegebene elektronische Energie wurde bezüglich der austretenden Wassereinheit BSSE-korrigiert. Angegeben sind die Einzelpunkte (•), der Morse- (---) und der exponentielle Lennard-Jones-Typ-Fit (—).

r , denn selbst für Abstandswerte $> 10 \text{ Å}$ weicht die Energie noch deutlich von der des vollständig dissoziierten Systems ab. Zur Beschreibung des relativ einfachen Potentialverlaufes wurden mehrere einfache Modellfunktionen getestet, so eine Morsefunktion $D_e(1 - e^{(-ar)})^2$, ein 12- n -Lennard-Jones-Potential $A_{L1}r^{-12} - B_{L1}r^{-n}$ und ein exponentielles n -Lennard-Jones-Potential $A_{L2}e^{-gr} - B_{L2}r^{-n}$.

Wie Abb. 8.2 zeigt, versagt die Morsefunktion (gestrichelt dargestellt) bei der Charakterisierung des Potentialverlaufes völlig, da er nach diesem Modell für große Abstände deutlich schneller konvergieren müsste. Das Versagen scheint auf dem ersten Blick unerwartet, da zum Beispiel neutrale Kresol-Wasser-Cluster sehr gut durch diese Potentialform beschrieben werden können [210], doch muss bedacht werden, dass das Morsepotential entwickelt wurde, um kovalent gebundene Neutalmoleküle zu beschreiben [211]. In unserem Fall überwiegt deutlich der Einfluss des Coulomb-

terms, und als beste Fitfunktion (Regressionskoeffizient $r = 0.9996$) hat sich die exponentielle Lennard-Jones-Funktion erwiesen, die in Abb. 8.2 ebenfalls dargestellt ist (durchgezogene Linie). Für den Exponenten des weitreichenden Anziehungsterms wurde der Wert $n = 2.70 \pm 0.07$ erhalten. Für das 12- n -Lennard-Jones-Potential ergibt sich $n = 2.41 \pm 0.07$. Obwohl die $r_{\text{O-O}}$ -Koordinate nicht exakt parallel zur Verbindungsachse zwischen der sich entfernenden Wassereinheit und dem Ladungsschwerpunkt verläuft, so ist doch auffällig, dass diese Beziehung relativ nahe an die theoretisch zu erwartende r^{-2} -Abhängigkeit des Potentials zwischen einer Punktladung und einem permanenten Dipol entlang ihres Abstandes in einem Zentralkraftkoordinatensystem kommt [190] [71, Seite 210 f.]. Es ist außerdem festzustellen, dass jegliche Potentialbarriere fehlt, so dass eine Lokalisierung des Übergangszustandes zunächst nicht möglich ist. Tatsächlich ist die Abwesenheit einer Potentialbarriere entlang einer derartigen "natürlichen" Dissoziationskoordinate nicht ungewöhnlich, das klassische Beispiel für ein solches System ist die Fragmentation von Ethan in zwei Methylradikale [190]. Die Lokalisierung des Übergangszustandes wird im Abschnitt 9.1 durchgeführt.

Im Laufe der Berechnung der Einzelpunkte des Potentialverlaufs $E(r_{\text{O-O}})$ in Abbildung 8.2 zeigte sich, dass trotz der vollständigen Relaxation aller anderen Atomkoordinaten im dissoziierenden $\text{PhO} \cdot \text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_4$ -Cluster das lokale PT -Minimum nicht verlassen wurde, obwohl der non - PT - $n = 3$ -Cluster etwa $500\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ stabiler sein sollte (rein elektronisch sogar etwa 900 cm^{-1}). Es handelt sich hier um ein Problem des lokalen Optimierungsalgorithmus', der nichts über die tatsächlich vorliegende Barrierenhöhe aussagt. Aufgrund dieser Eigenschaft des Optimierers konnte eine unabhängige Potentialkurve für die Dissoziation non - PT - $\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_4^+ \rightarrow non$ - PT - $\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_3^+ + \text{H}_2\text{O}$ berechnet werden.

Abbildung 8.3 stellt die beiden Potentialverläufe dar, zusammen mit den Energiedifferenzen $\Delta E_0^{(k)}$ ($k = 0..4$), die die BSSE- und die Nullpunktsenergiekorrektur enthalten. In Tabelle 8.1 sind die einzelnen Energiedifferenzen aufgeführt, die Bedeutung der Zahlen $k = 0..4$ wird in Bezug auf Abb. 8.3 deutlich. Die harmonischen Frequenzen und die resultierenden Nullpunktsenergien aus der Normalschwingungsanalyse der ionischen Cluster wurden alle mit dem gleichen Faktor von 0.876 skaliert, der aus dem Vergleich mit den experimentell bestimmten OH-Streckschwingungsfrequenzen erhalten wurde (siehe Abschnitt 6.2 bzw. [64]). Die Schwingungsfrequenzen der frei-

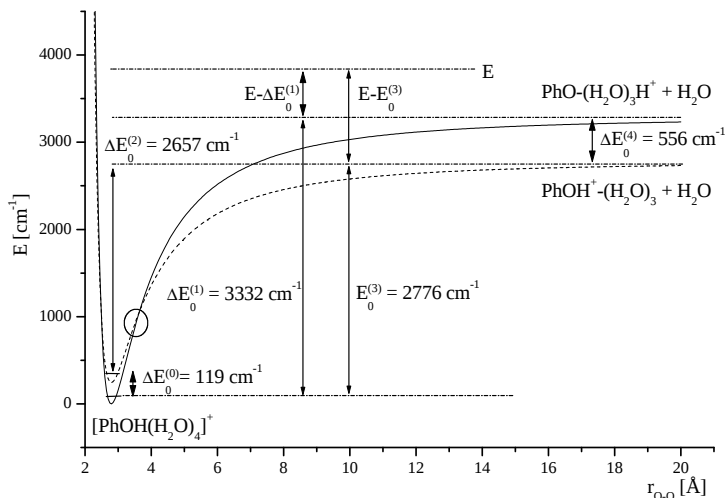


Abbildung 8.3: Berechnete Dissoziationspotentiale von *PT*- (—) und *non-PT*- $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ (- - -). Für jeden Punkt der Reaktionskoordinate $r_{\text{O-O}}$ wurden alle verbleibenden Koordinaten optimiert. Die eingezeichneten Asymptoten geben die Energielagen der Produkte an. Die angegebenen Energiewerte schließen die BSSE- und die ZPE-Korrektur ein.

en Wassereinheit wurden mit dem Faktor 0.888 skaliert, der sich aus dem Vergleich zu Gasphasenwerten ergibt [142]. Die geringfügige Diskrepanz zwischen Tabelle 8.1 und Tabelle 6.3 ist darauf zurückzuführen, dass in letzterer die unskalierten Normalschwingungsfrequenzen verwendet wurden. Die Zahlenwerte für die Dissoziationsenergien der *PT*-Form und der *non-PT*-Form ($\Delta E_0^{(1)}$ und $\Delta E_0^{(2)}$) sind in der Größenordnung von 3000 cm^{-1} und liegen damit im Vergleich zu typischen Werten einer Wasserstoffbrückenbindung zwischen $2000\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$ in einem realistischen Bereich.

Eine Betrachtung von Abb. 8.3 zeigt, dass sich entlang der $r_{\text{O-O}}$ -Koordinate beide Potentialkurven schon etwa $1 \text{ \AA}$ vom jeweiligen Potentialminimum entfernt kreuzen (Der Kreis in der Abbildung 8.3 markiert diesen Kreuzungspunkt). Dies gibt daher Anlass zu der Vermutung, dass während der realen Dissoziationsreaktion ein Wechsel zur zweiten *non-PT*-Potentialkurve möglich ist. Auf den relativ geringen Energieunterschied der beiden Isomere weist auch der Vorzeichenwechsel von -118 bis $+119 \text{ cm}^{-1}$

	k				
	0	1	2	3	4
$\Delta E_{SCF}^{(k)}$	-118	4235	3448	3331	905
$\Delta E_e^{(k)}$	-13	3950	3145	3132	819
$\Delta E_0^{(k)}$	119	3332	2657	2776	556

Tabelle 8.1: Berechnete Energiedifferenzen (cm^{-1}) im $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ -System. Der Index k entspricht $E^{(k)}$ aus Abb. 8.3 deutlich. Angegeben sind die reinen ROHF- (SCF), die BSSE-korrigierten (e) und die nullpunktskorrigierten Energiedifferenzen (0). Die harmonischen Normalschwingungsfrequenzen der Cluster sind mit 0.876, die der freien Wassereinheit mit 0.888 skaliert.

beim Übergang von der reinen SCF-Energie zur Nullpunktsenergiedifferenz. Da entlang der hier betrachteten Dissoziationskoordinate keine Aussage über die mögliche Barriere dieses Reaktionspfades gemacht werden kann, ist es nötig, die Protontransferkoordinate r_{PT} selbst zu untersuchen. Die Ergebnisse dieser Analyse werden im folgenden Abschnitt dargelegt.

8.3 Verlauf der Protontransferkoordinate

Im vorherigen Abschnitt wurde gezeigt, dass zur Vervollständigung der für die Wasserdissoziation im Phenol(Wasser) $_4^+$ -Komplex relevanten Koordinaten die Berücksichtigung der Protontransferkoordinate r_{PT} nötig ist. Diese Koordinate r_{PT} wird durch den phenolischen OH-Abstand definiert (zur Verdeutlichung siehe Abbildung 8.1). Daher wurde für einige ausgewählte Abstände der Dissoziationskoordinate r_{O-O} der Verlauf der Protontransferkoordinate des phenolischen H-Atoms zur wasserstoffbrückenbindenden Wassereinheit unter vollrelaxierten Bedingungen untersucht [208] (Abb. 8.4).

Hier ist der reine SCF-Potentialenergieverlauf dargestellt. Zwischen beiden Potentialminima konnte, im Gegensatz zum ionischen Phenol(Wasser) $_1$ -Cluster [212], ein Übergangszustand TS mit einer ausgezeichneten imaginären Schwingungsfrequenz mit einem Betrag von 834 cm^{-1} (unskaliert) lokalisiert werden. Diese ungewöhnlich hohe Frequenz führt dazu, dass die Nullpunktsenergiekorrektur zwischen den beiden Minima und dem Übergangszustand das absurde Ergebnis liefert, dass nach der Korrektur der Übergangszustand energetisch *unterhalb* der beiden Minima liegt. Der Grund für dieses Ergebnis ist auf das Versagen der harmonischen Näherung in dem relativ flachen PT -Potential zurückzuführen. Eine weitere theoretische Pro-

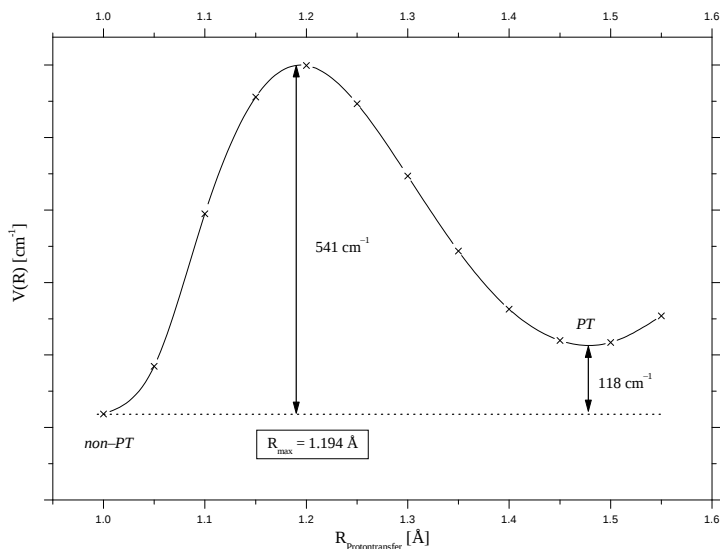


Abbildung 8.4: SCF-Potentialverlauf des $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ -Systems entlang der Protontransferkoordinate unter vollrelaxierten Bedingungen, berechnet auf dem ROH/6-31G(d,p)-Niveau [208].

blematik taucht bei der Anwendung der BSSE-Korrektur auf, da in der Umgebung des Übergangszustandes keine eindeutige Festlegung von Monomereinheiten möglich ist. Als Ausweg aus diesem Dilemma wurde daher die BSSE-Korrektur als Linearkombination der beiden Grenzfälle (*PT*- bzw. *non-PT*-Form) gebildet

$$\Delta E_{BSSE} = (1 - \alpha)\Delta E_{BSSE, non-PT} + \alpha\Delta E_{BSSE, PT}, \quad (8-2)$$

wobei der Kombinationskoeffizient definiert ist zu $\alpha \equiv \frac{\Delta r_{PT}}{\Delta r_{PT}(\max)}$. Mit dieser Wichtung erhält man die in Tabelle 8.2 angegebenen Energiedifferenzen.

Aus diesen Zahlen kann man schließen, dass im Laufe der Wasserabspaltung die relativ geringe Barriere zwischen den beiden Isomeren überbrückt werden kann, da das reagierende Eduktmolekül ohnehin eine hohe Überschussenergie aufgrund der UV-Anregung erhalten sollte. Abbildung 8.5 verbildlicht diesen Tatsache und stellt das elektronische Potential in Abhängigkeit von der Dissoziations- und der Protontransferkoordinate dar,

	ΔE_{SCF}	ΔE_e	ΔE_0
$PT \rightarrow TS$	423	580	-134
$non-PT \rightarrow TS$	541	593	-254

Tabelle 8.2: Berechnete Energiedifferenzen (cm^{-1}) im $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ -System zwischen den Potentialminima PT und $non-PT$ und dem Übergangszustand TS . Angegeben sind die reinen ROHF- (SCF), die BSSE-korrigierten (e) und die nullpunktskorrigierten Energiedifferenzen.

dass sich durch die zweidimensionale Interpolation einer Serie von *ab initio*-Stützpunkten ergibt. Offensichtlich gibt es keine signifikante Barriere im Laufe der Dissoziation und es kann davon ausgegangen werden, dass der dominierende Produktkanal des PT -Phenol(H_2O) $_4^+$ -Clusters zum thermodynamisch stabileren $non-PT$ - $n = 3$ -Tochterion führt. Trotz der relativ hohen Energien von $2000\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ oberhalb der Nullpunktsenergie des betrachteten Eduktes, die in den Photodissoziationsexperimenten aufgebracht wurden (siehe Abschnitt 6.3.3), ist dennoch eine isolierte Betrachtung der beiden Eduktisomere, die durch eine relativ geringe Energiebarriere getrennt sind, zulässig, da die *pro aktiver Mode* verfügbare Energie von $40\text{--}60\text{ cm}^{-1}$ sehr niedrig ist (In diesem Energiebereich steigt die Zahl der aktiven Moden von 55 auf 69).

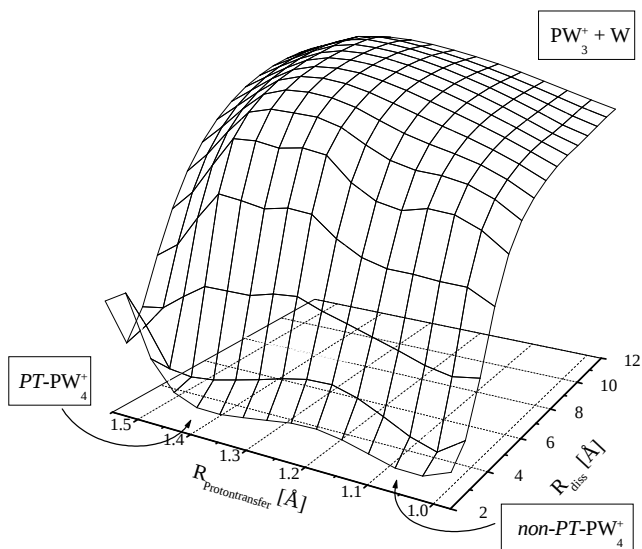


Abbildung 8.5: Interpoliertes SCF-Potential des $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ -Systems (PW_4^+) in Abhängigkeit der Protontransfer-(PT) und der Dissoziationskoordinate der externen Wassereinheit unter vollrelaxierten Bedingungen [208]. Die Pfeile markieren die beiden Potentialminima bezüglich der PT-Koordinate.

RRKM-Berechnung der Dissoziation von [Phenol(H₂O)₄]⁺

9.1 Der produktorientierte Ansatz

In den beiden vorhergehenden Abschnitten wurde gezeigt, dass die hier untersuchte Potentialfläche entlang der Dissoziationskoordinate kein lokales Maximum, d.h. keine dominante Barriere aufweist. Derartige Übergangszustände *TS* ohne Aktivierungsenergie der Rückreaktion bezeichnet man auch als *lose* (loose complex) im Gegensatz zu solchen mit ausgeprägten Reaktionsbarrieren, die meistens noch relativ eduktähnlich sind (tight complex). Oft findet man auch die Bezeichnung *Rotator*typ für lose Komplexe und *Vibrator*typ für einen starren *TS*. Wie schon im Abschnitt 7.2 beschrieben, ist der Übergangszustand *TS* nicht an die Existenz einer solchen Barrieren gebunden, sondern könnte entsprechend eines Variationsverfahrens (VTST) lokalisiert werden. Es gibt allerdings gerade bei extrem losen Übergangszuständen, wie sie insbesondere bei ionischen Dissoziationen auftreten, eine einfache Methode, doch einen barrierenbezogenen *TS* zu definieren. Das Prinzip der Methode basiert auf der Bestimmung der *Rotationsbarriere* eines Moleküls [190]. Dies folgt aus der Überlegung, dass die meisten Moleküle genügend innere Energie aufweisen, um zu rotieren. Reduzieren wir das betrachtete fragmentierende Molekül auf ein *lineares* Pseudo-Diatom AB, bei dem A und B mit den beiden Fragmenten identifiziert werden, lässt sich diese Rotation durch die Energie V_{rot} der Form

$$V_{rot} = hcBJ(J+1) = \frac{I(J+1)h^2}{8\pi^2\mu r^2} = \frac{C}{r^2} \quad (9-1)$$

ausdrücken und ist eine bezüglich der Abstandskoordinate *monoton sinkende* Funktion. In dieser Gleichung ist J die Rotationsquantenzahl, B die Rotationskonstante und μ die reduzierte Masse des Diatoms. Die Koordinate r ist der *Schwerpunktsabstand* der beiden Molekülfragmente A und B. Das Gesamtpotential dieses Diatoms ergibt sich aus der Summe von V_{rot} mit

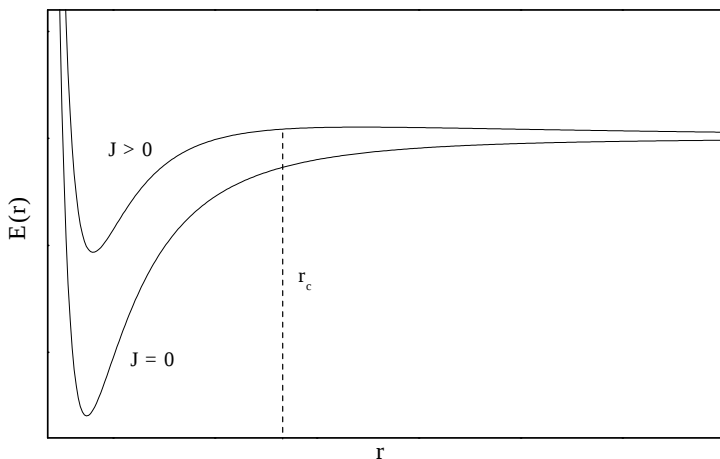


Abbildung 9.1: Schematische Darstellung einer Rotationsbarriere bei einem losen Übergangszustand. r_c gibt die Lage des Maximums des effektiven Potentials an.

dem elektronischen Potential, d.h. unser oben bestimmtes Lennard-Jones-Potential

$$V_{eff} = V_{rot} + A_{L2}e^{-gr} - B_{L2}r^{-n}. \quad (9-2)$$

Da der *TS* voraussichtlich weit außen lokalisiert ist, kann man sich näherungsweise auf die weitreichende Anziehungswechselwirkung $-B_{L2}r^{-n}$ des elektronischen Potentials beschränken, die eine *monoton steigende* Funktion darstellt. Da die Summe

$$\frac{C}{r^2} - B_{L2}r^{-n} \quad (9-3)$$

einer monoton steigenden und fallenden Funktion ein Maximum aufweist, ist damit die Existenz einer solchen Rotationsbarriere bewiesen.

In Abbildung 9.1 ist dargestellt, wie eine solche Rotationsbarriere zustande kommt, wenn das Molekül rotiert ($J > 0$). Der kritische Abstand der Barriere wird durch Ableiten von Gleichung 9-3 und Auflösen nach $r = r_c$ erhalten

$$r_c = \left(\frac{nB_{L2}}{2C} \right)^{\frac{1}{n-2}} \quad (9-4)$$

Die Größen B_{L2} und n werden aus dem Lennard-Jones-Fit erhalten, C enthält hauptsächlich Naturkonstanten sowie die reduzierte Masse μ der beiden Fragmente ($16.057 \text{ g mol}^{-1}$ bei $\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_3^+$ und H_2O) und die Rotationsquantenzahl J . Wie an Gleichung 9-1 gesehen werden kann, ist die Rotationskonstante B über die Beziehung $B = h/(8\pi^2 c \mu r^2)$ bestimmt. Mit dem Schwerpunktsabstand der beiden Fragmente von $r = 6.1925 \text{ \AA}$, der aus den *ab initio*-Atompositionen des Clusters berechnet werden kann, erhält man $B = 0.02738 \text{ cm}^{-1}$. Die Rotationsquantenzahl J kann wie folgt bestimmt werden: Aus einer Rotationskonturanalyse des $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergangs vom $\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_4$ -Cluster wurde die Rotationstemperatur zu $2 \pm 1 \text{ K}$ bestimmt [213]. Unter Annahme der Boltzmannverteilung

$$f(J) = (2J + 1)e^{-hcB/kT} \quad (9-5)$$

ergibt sich der Erwartungswert $\bar{J}$ entsprechend den Grundgesetzen der Statistik (siehe z.B. [16]) zu

$$\bar{J} = \frac{\int_0^\infty J f(J) dJ}{\int_0^\infty f(J) dJ} \quad (9-6)$$

Die Lösung der beiden Integrale ist analytisch möglich und man erhält

$$\bar{J} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi kT}{hcB}} e^{hcB/4kT} \left[1 - \text{erf} \left(\frac{1}{2} \sqrt{\frac{hcB}{kT}} \right) \right], \quad (9-7)$$

wobei $\text{erf}(x)$ die sogenannte *Fehlerfunktion* ist [199]. Da T und B bekannt sind, ergibt sich $\bar{J} = 5.8 \pm 3.6$. Nun wird angenommen, dass bei der Ionisation des Clusters aus dem S_1 -Zustand heraus die Rotationsquantenzahl erhalten bleibt. Es gibt experimentelle Hinweise dafür, dass diese Annahme in vielen Fällen gültig ist, siehe zum Beispiel [214]. Da über Gleichung 9-1 C mit B verknüpft ist, sind alle nötigen Daten vorhanden, um über Gl. 9-4 den Abstand r_c zu berechnen. Der erhaltene Wert ($\sim 10^{10} \text{ \AA}$) ist so hoch, dass man den Übergangszustand durch die Reaktionsprodukte selbst beschreiben kann (*produktorientierter Ansatz*). Mit Hilfe des korrekteren VTST-Verfahrens kann man beweisen, dass die Lage der Rotationsbarriere eine obere Grenze für den tatsächlichen Übergangszustands darstellt [196, S. 99 ff.]. Für hohe Anregungsenergien des Reaktanden wird die Lage des wahren TS bei deutlich verkürzten Abständen der Reaktionskoordinate lokalisiert sein und im Grenzfall sogar zu einem scheinbar starren Komplex mit Edukteigenschaften führen. Allerdings ist in unseren Experimenten die höchste Überschussenergie $< 1000 \text{ cm}^{-1}$ (12 kJ mol^{-1}), daher dürfte diese Verfälschung nur eine unwesentlichere Rolle spielen.

Edukt-Schwingungsfrequenzen						
8.4	152.3	361.5	767.6	1085.4	1553.9	2972.3
9.5	165.1	435.8	774.6	1110.4	1566.5	2978.1
22.0	173.4	437.6	792.6	1161.6	1576.0	3180.8
27.8	179.5	454.4	845.5	1218.8	1607.7	3465.3
37.8	186.6	506.3	881.6	1276.1	1635.9	3623.9
47.0	211.4	544.5	906.2	1355.5	2440.6	3628.4
70.0	225.1	608.3	931.8	1368.1	2841.8	3692.3
78.7	238.3	621.3	981.5	1468.0	2950.1	3719.7
80.3	299.3	652.8	983.9	1489.0	2955.6	3725.0
90.5	315.6	759.4	1007.1	1552.9	2964.6	
Edukt-Rotationskonstanten						
A	3.494×10^{-2}					
B	9.954×10^{-3}					
C	8.807×10^{-3}					

Tabelle 9.1: Berechnete Normalschwingungen (skaliert mit 0.876) und Rotationskonstanten (beide in cm^{-1}) des Eduktmoleküls $PT\text{-Phenol}(\text{H}_2\text{O})_4^+$.

Nach der Identifizierung des Eduktes mit dem $PT\text{-}[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ -Cluster und des TS mit den beiden Reaktionsprodukten Wasser und dem $non\text{-}PT\text{-}[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ -Cluster, kann $k(E)$ prinzipiell über Gleichung 7-24 berechnet werden. Die kritische Schwellenenergie E_0 kann nun mit der Dissoziationsenergie des $PT\text{-}n = 4$ -Clusters von $\Delta E_0^{(3)} = 2776 \text{ cm}^{-1}$ gleichgesetzt werden (vergl. Tabelle 8.1). Aus der *ab initio*-Rechnung werden sowohl die harmonischen Schwingungsfrequenzen als auch die Rotationskonstanten entnommen, die Eduktdaten sind in Tabelle 9.1 angegeben, und die Daten der beiden Produkte in Tabelle 9.2. Wie im Abschnitt 7.2 beschrieben, wird für die Rotationszustandsberechnung der beiden ionischen Cluster eine Zerlegung in einen 1-D-Rotor mit der Rotationskonstante A und in einen 2-D-Rotor mit der Rotationskonstanten $\frac{1}{2}(B + C)$ gewählt.

Betrachtet man beide Tabellen genauer, so fällt auf, dass offensichtlich *sechs* Schwingungsfreiheitsgrade des Eduktmoleküls (69) beim Fragmentationsvorgang ($60 + 3 = 63$) "verloren" gegangen sind. Es handelt sich hierbei um Schwingungsmoden, die im Laufe der Dissoziation in *eine* Translation und *fünf* Rotationen übergehen, siehe zum Beispiel [184, 196, 207]. Diese

Produkt-Schwingungsfrequenzen						
15.4	165.6	441.3	787.6	1168.4	1553.9	3456.5
24.9	178.2	490.8	856.6	1201.1	1566.5	3513.7
33.6	208.8	535.6	904.1	1293.3	1592.1	3628.6
36.2	214.1	537.0	937.3	1344.1	2551.4	3628.7
74.6	233.9	607.7	986.6	1358.5	2960.6	3724.7
76.1	249.0	655.1	995.2	1440.9	2967.6	3725.0
88.9	284.5	736.7	1017.2	1469.2	2975.5	1551.0
94.5	357.8	765.5	1097.5	1485.8	2983.5	3631.9
142.2	425.0	775.8	1127.8	1553.6	2985.0	3734.0
Produkt-Rotationskonstanten						
$A_{PW_3^+}$	5.253×10^{-2}			A_{H_2O}	29.172	
$B_{PW_3^+}$	1.402×10^{-2}			B_{H_2O}	14.756	
$C_{PW_3^+}$	1.312×10^{-2}			C_{H_2O}	9.799	

Tabelle 9.2: Berechnete Normalschwingungen (skaliert mit 0.876) und Rotationskonstanten (beide in cm^{-1}) des produktorientierten Übergangszustandes *non-PT*-Phenol(H_2O) $_3^+ + \text{H}_2\text{O}$.

Schwingungen werden auch als *verschwindende* Moden bezeichnet, im Gegensatz zu den restlichen anderen, die weitgehend ihre Frequenzen beibehalten und daher als *konservative* Moden bezeichnet werden. Der gebildete Translationsfreiheitsgrad ist die Reaktionskoordinate selbst. Da diese bei der Ableitung der $k(E)$ -Formel 7-24 schon explizit berücksichtigt wurde, ist sie für die weitere Betrachtung uninteressant. Die Natur der restlichen fünf verschwindenden Schwingungen muss etwas detaillierter betrachtet werden. Dazu ist es hilfreich, sich zu vergegenwärtigen, dass die sowohl der Edukt- wie auch der Fragmentcluster in guter Näherung als prolate, symmetrische Kreisel betrachtet werden können (siehe die Rotationskonstanten in den Tabellen 9.1 und 9.2), in Abbildung 9.2 sind die drei Trägheitsachsen des betrachteten $n = 4$ -Clusters eingezeichnet.

In Analogie zum entsprechenden Problem bei der Dissoziation des Ethans in zwei Methylfragmente [184, 196, 207] erkennt man, dass eine der drei hinzukommenden Rotationen der Wassereinheit aus einer ehemaligen Torsionsschwingung entstanden sein muss (die Rotation um die Symmetrieachse des Wassers, also die *B*-Achse), und dass die zwei anderen Wasserro-

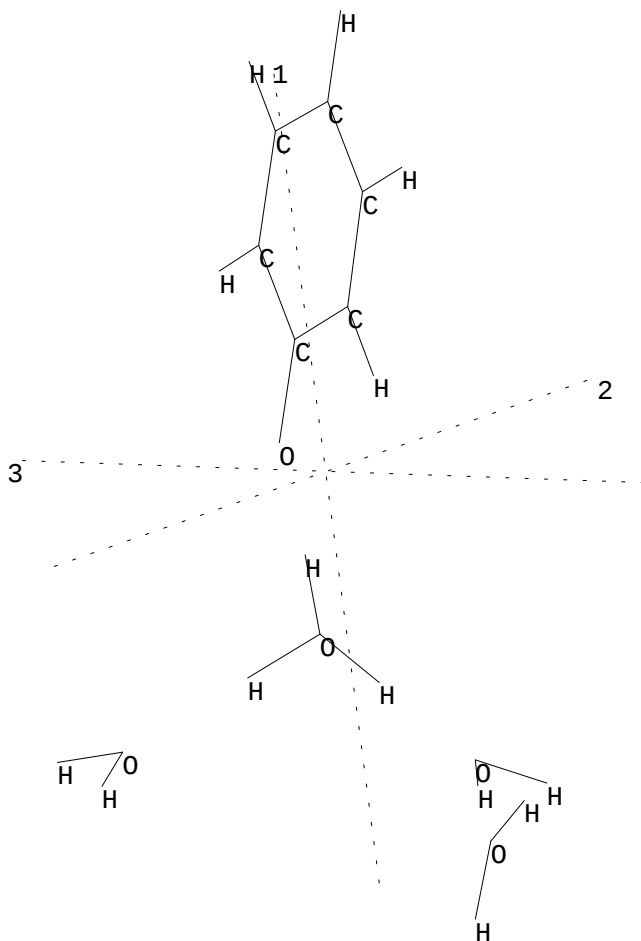


Abbildung 9.2: Trägheitsachsensystem im $PT\text{-}[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ -Cluster. Die Zahlen 1, 2 und 3 kennzeichnen die a -, b - und c -Achse. Die dissoziierende Wassereinheit ist im Bildvordergrund rechts unten zu sehen.

Eduktmoden	Produktmoden
$\nu_{\text{O-O}}$ (RK)	Translation
Torsionsschwingung	$R_b(\text{H}_2\text{O})$
Pendelschwingung H_2O 1	$R_a(\text{H}_2\text{O})$
Pendelschwingung H_2O 2	$R_c(\text{H}_2\text{O})$
Pendelschwingung PW_3^+ 1	$R_b(\text{PW}_3^+)$
Pendelschwingung PW_3^+ 2	$R_c(\text{PW}_3^+)$
$R_a(\text{PW}_4^+)$	$R_a(\text{PW}_3^+)$

Tabelle 9.3: Korrelation von Edukt- und Produktmoden bei der Dissoziation von Phenol(H_2O) $_4^+ \rightarrow$ Phenol(H_2O) $_3^+ + \text{H}_2\text{O}$ entlang der Reaktionskorrdinate RK. R_x bedeutet eine Rotation entlang der Achse $x = a, b, c$.

tationen (R_a und R_c) aus zwei ehemaligen Pendelschwingungen dieses Monomers im Cluster gebildet werden. Die folgende Tabelle 9.3 gibt diese und die weiteren *Korrelationen* zwischen verschwindenden Schwingungsmoden und Rotationen wieder.

Die genaue Natur der beschriebenen Eduktmoden ist unerheblich für die Betrachtung, es können auch Linearkombinationen von Normalschwingungen sein, wichtig ist alleine, dass man bei der Berechnung der Summe über alle *TS*-Zustände diese fünf Rotationsfreiheitsgrade mit berücksichtigen *muss*. Aufgrund des Übergangs der jeweiligen Schwingungs- in die Rotationsmoden ist automatisch die Kopplung dieser Freiheitsgrade gegeben und ein Energietransfer gewährleistet. Der Drehimpulserhaltungssatz wird nicht verletzt, wenn die Gleichung

$$\mathbf{J} = \mathbf{j}_1 + \mathbf{j}_2 + \ell \quad (9-8)$$

erfüllt wird. Diese Vektorsumme verknüpft den Gesamtdrehimpuls $\mathbf{J}$ des Eduktmoleküls mit den Rotationsdrehimpulsen $\mathbf{j}_1$ und $\mathbf{j}_2$ der beiden Produkte und dem Bahndrehimpuls $\ell = \mu \mathbf{v} b$, der durch die Relativbewegung der beiden Produktteilchen entsteht (b ist der Stoßparameter, $\mathbf{v}$ ist die Geschwindigkeit). In der untersten Zeile von Tabelle 9.3 ist zusätzlich noch die Korrelation zwischen dem *K*-Rotor (R_a) des Edukt- und des Produktclusters angegeben, falls man eine starke Kopplung dieser Rotation mit den Schwingungen annimmt, was zu einer Schwingungsenergieumverteilung in auch diese Mode führen kann.

Durch die Wahl des Übergangszustandes ist jetzt nach Gl. 7-23 die Berechnung der Reaktionspfadentartung α möglich. Durch eine Betrachtung

der Clustergeometrien in Abbildung 8.1 wird klar, dass die Symmetriezahl von Mutter- und Tochtercluster ¹ $\sigma = \sigma_1 = 1$ und die der Wassereinheit $\sigma_2 = 2$ beträgt (die Symmetriezahl ergibt sich aus der Anzahl der rotatorischen Symmetrieelemente). Dazu kommt, dass das Mutterion eine Spiegelbildisomerie aufweist, somit ist $m = 2$ und $m_1 = m_2 = 1$. Damit ergibt sich mit Gleichung 7-23 eine Reaktionspfadentartung von $\alpha = \frac{1}{4}$.

9.2 Das einfache Modell - Faltung von Rotations- und Schwingungszustandsdichte

Im vorangegangenen Abschnitt wurde dargelegt, dass die Annahme eines produktorientierten Ansatzes gerechtfertigt ist. Dieser Ansatz hat zur Folge, dass neben den Schwingungsmoden zusätzlich noch fünf Rotationen und möglicherweise ein weiterer aktiver K-Rotor bei der Berechnung der Summe der Produktzustände $W^\#(E - E_0)$ berücksichtigt werden muss. Entsprechend muss bei der Berechnung der Eduktzustandsdichte $\rho(E)$ eventuell ein aktiver K-Rotor angenommen werden. Da die Lage der Rotationsbarriere und damit des Übergangszustandes einen großen Produktteilchenabstand impliziert, kann man näherungsweise davon ausgehen, dass die fünf Produktrotationen nahezu ungehindert sind. Für eine derartige Konstellation des Übergangszustandes wurde daher von Gorin der Vorschlag gemacht [215], dass man alle Rotationen in einem Separationsansatz von den anderen Schwingungen entkoppelt und die gesamte zur Verfügung stehende Energie auf diese Freiheitsgrade ohne Beschränkungen durch den Impulserhaltungssatz verteilt. Wie in Gleichung 7-18 beschrieben, folgt für die Zustandsdichte der Produkte eine *Faltung* mit den Dichten der k Rotationen

$$\rho^\#(E) = \rho_v^\#(E) * \rho_{r,1}^\#(E) * \dots * \rho_{r,k}^\#(E). \quad (9-9)$$

Die nach diesem *Gorin-Modell* berechnete Zustandsdichte, und die daraus folgende Summe aller Zustände $W^\#(E)$, stellt zumindest eine obere Grenze dar, da sie auch Zustände berücksichtigt, die durch Gleichung 9-8 nicht erfüllt werden können. Da die Zustandsdichte des Reaktanden dadurch nicht beeinflusst wird, stellt daher die nach Gleichung 7-24 berechnete unimolekulare Zerfallskonstante $k(E)$ ebenfalls eine obere Grenze dar. Das *Gorin-Modell* hat den grossen Vorteil, dass es mit den klassischen Methoden zur Berechnung der Summe der Zustände berechnet werden kann.

¹Die Geometrie des Tochterclusters entspricht etwa der des *non-PT-n* = 4-Cluster in Abb. 8.1 nach Abspaltung der externen Wassereinheit.

9.3 Das Phasenraummodell

Eine Verbesserung des Gorinmodells berücksichtigt die Drehimpulserhaltung, die in Gleichung 9-8 formuliert ist, explizit. Ein derartiger Ansatz, der speziell für lose Komplexe mit vernachlässigbarer Aktivierungsenergie bei der Rückreaktion entwickelt wurde, ist die sogenannte *Phasenraumtheorie* (phase space theory, PST). Das PST-Modell wurde von Nikitin [216], Pechukas und Light [217, 218] sowie von Klots [219, 220] ausgearbeitet. Der Name PST resultiert aus dem Konzept, dass der Zerfall des Eduktmoleküls AB durch den unter Berücksichtigung von Energie- und Impulserhaltungssatz verfügbaren Phasenraum der Produkte A und B bestimmt wird. Zur Herleitung des daraus folgenden $k(E)$ -Ausdrucks betrachtet man das *mikroskopische Gleichgewicht*



das über einen gemeinsamen Übergangszustand abläuft. Für die beiden mikrokanonischen Geschwindigkeitskonstanten $k_+(E)$ und $k_-(E)$ bei der Gesamtenergie E kann man schreiben

$$k_+(E) = \frac{W^\#(E - E_0)}{h\rho_{AB}(E)} \quad (9-11)$$

$$k_-(E) = \frac{W^\#(E - E_0)}{h\rho'_{A,B}(E - E_0)}. \quad (9-12)$$

In dieser Gleichung ist $\rho'_{A,B}(E - E_0) = \rho_{A,B}(E - E_0)/V$ die volumenbezogene Zustandsdichte der beiden Produkte A und B bei der Energie $E - E_0$, da die beiden Produkte das gleiche Energieniveau wie der Übergangszustand aufweisen. Es ist zu beachten, dass $\rho_{A,B}(E)$ so berechnet wird, als wären die beiden Fragmente ein einziges Molekül. Im Gegensatz zur unimolekularen Zerfallskonstante 9-11 (Einheit: s^{-1}) muss man bei der bimolekularen Konstante 9-12 (Einheit: $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$) die volumenbezogene Zustandsdichte verwenden, da die beiden Produkte drei Translationsfreiheitsgrade aufweisen und im Prinzip jeden beliebigen Abstand haben können. Das bedeutet, ihre Zustandsdichte $\rho(E)$ ist unendlich hoch (aber nicht die volumenbezogene Zustandsdichte) und muss auf ein Einheitsvolumen bezogen werden [196]. Durch Gleichsetzen des gemeinsamen Faktors $W^\#(E - E_0)/h$ erhält man

$$k_+(E) = k_-(E) \frac{\rho'_{A,B}(E - E_0)}{\rho_{AB}(E)}$$

Für die weitere Betrachtung muss man die *differentiellen* mikrokkanonischen Geschwindigkeitskonstanten $k(E, \varepsilon_t)$ heranziehen (siehe Gleichung 7-8)

$$k_+(E, \varepsilon_t) d\varepsilon_t = \sigma(E, \varepsilon_t) v(\varepsilon_t) \frac{\rho'_{A,B}(E - E_0 - \varepsilon_t)}{\rho_{AB}(E)}. \quad (9-13)$$

In dieser Gleichung ist $k_-(E, \varepsilon_t) d\varepsilon_t = \sigma(E, \varepsilon_t) v(\varepsilon_t)$ gesetzt worden. $\sigma(E, \varepsilon_t)$ ist der differentielle Stoßquerschnitt der beiden Produktteilchen bei der Gesamtenergie E und der Translationsenergie ε_t , $v(\varepsilon_t) = \left(\frac{2\varepsilon_t}{\mu}\right)^{\frac{1}{2}}$ ist die Relativgeschwindigkeit der Teilchen A und B mit der reduzierten Masse μ . Die Zustandsdichte $\rho_{A,B}(E - E_0 - \varepsilon_t)$ kann man zerlegen in die Zahl der Translationszustände $\rho_t(\varepsilon_t) d\varepsilon_t$ bei der Energie ε_t und den rovibratorischen Anteil $\rho_{A,B,vr}(E - E_0 - \varepsilon_t)$ [184]

$$\rho'_{A,B}(E - E_0 - \varepsilon_t) = \frac{1}{V} \rho_t(\varepsilon_t) \rho_{A,B,vr}(E - E_0 - \varepsilon_t) d\varepsilon_t \quad (9-14)$$

Die klassische, volumenbezogene Translationszustandsdichte ergibt sich aus den Energieeigenwerten eines Teilchens im 3-D-Kasten [142] mit der Quantenzahl n durch Ableiten

$$\rho'(\varepsilon_t) = \frac{1}{V} \frac{dn}{d\varepsilon_t} = \frac{\pi \mu^{3/2} 2^{5/2} \varepsilon_t^{\frac{1}{2}}}{h^3} \quad (9-15)$$

Einsetzen von 9-15 in 9-14 und dann in 9-13 ergibt nach anschließender Integration über alle Translationsenergien $k(E)$

$$k(E) = \int_0^{E-E_0} k_+(E, \varepsilon_t) d\varepsilon_t \quad (9-16)$$

$$= \frac{8\pi\mu}{h^2} \frac{\int_0^{E-E_0} \sigma(E, \varepsilon_t) \rho_{A,B,vr}(E - E_0 - \varepsilon_t) \varepsilon_t d\varepsilon_t}{h \rho_{AB}(E)}. \quad (9-17)$$

Der differentielle Stoßquerschnitt $\sigma(E, \varepsilon_t)$ ist eine Funktion der beteiligten Drehimpulse $\mathbf{j}_1$, $\mathbf{j}_2$ und ℓ und hängt daher davon ab, welche Kreiseltypen das Edukt- und die Produktteilchen darstellen. In den Artikeln von Klots [219, 220] und bei Baer [184] sind diverse Spezialfälle geschlossen gelöst.

Geht man zum Beispiel davon aus, dass ein sphärischer Kreisel in zwei sphärische Kreisel zerfällt, so ergibt sich [220]

$$k(E) = \frac{\alpha}{h} \frac{\int_0^{E-E_0} \rho_{A,B}(\varepsilon_t) \Gamma(E - E_0 - \varepsilon_t) d\varepsilon_t}{\rho_{AB}(E)} \quad (9-18)$$

mit

$$\Gamma(E) = \frac{8}{15} \frac{E^{5/2}}{B_{s,A} B_{s,B} \sqrt{B_{s,A} + B_{s,B}}} \quad (9-19)$$

In dieser Gleichung sind $B_{s,A}$ und $B_{s,B}$ die sphärischen Rotationskonstanten der Produkte A und B. Aufgrund der Arbeiten von Chesnavich und Bowers wurde gezeigt [221], dass die Näherung, einen beliebigen Kreisel durch einen sphärischen Kreisel zu ersetzen, nur einen kleinen Fehler von wenigen Prozent verursacht, wenn man das geometrische Mittel $(A_i B_i C_i)^{1/3}$ für die beiden Fragmentmoleküle $i = A, B$ als Rotationskonstante $B_{s,i}$ der beiden sphärischen Kreisel verwendet. Gleichung 9-18 ist prinzipiell sehr ähnlich zur klassischen $k(E)$ -Formel nach dem Gorinmodell, bei dem die Funktion $\Gamma(E) = 1$ gesetzt ist.

9.4 Vergleich von Theorie und Experiment

In Abbildung 9.3 sind die experimentell bestimmten Geschwindigkeitskonstanten (siehe auch Abb. 6.28) des $n = 4$ -Clusters den theoretisch vorhergesagten Zerfallskonstanten gegenübergestellt. Für das Gorin-Modell wurde die Berechnung der Zustandsdichten $\rho(E)$ und -gesamtanzahlen $W^\#(E - E_0)$ einmal mit und einmal ohne aktiven K-Rotor durchgeführt. Sowohl die Gorin-Modelle wie auch das PSP-Modell beschreiben im Rahmen der zu erwartenden Modellfehlern, die allen drei zugrundeliegen (Vernachlässigung harmonischer Effekte, korrekte Berechnung der Rotationszustände mit flexiblen, asymmetrischen Rotoren), die Messwerte ähnlich gut. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass der produktorientierte Ansatz den hauptsächlichen Charakter des tatsächlichen Übergangszustandes recht gut wiedergibt. Die Abweichungen gegenüber den experimentellen Werten sind jedenfalls deutlich kleiner, als wenn man annimmt, dass der Schwellenenergiewert von $E_0 = 2776 \text{ cm}^{-1}$ aus der *ab initio*-Rechnung um $\pm 500 \text{ cm}^{-1}$

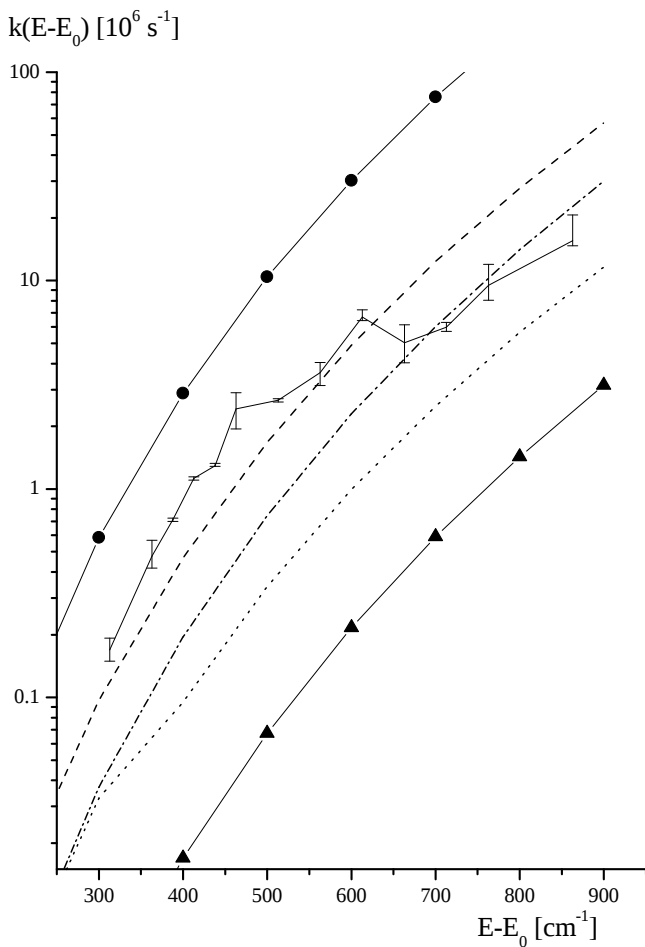


Abbildung 9.3: Vergleich der experimentellen und berechneten Ratenkonstanten $k(E)$. Neben der Rechnung nach dem RRKM-Modell ohne K-Rotor (---), mit K-Rotor (-.-) und dem Gorin-Modell (···) sind zwei weitere RRKM-Modellrechnungen angegeben, bei denen die kritische Energie E_0 jeweils 500 cm^{-1} kleiner (●) bzw. 500 cm^{-1} größer (▲) als der berechnete Wert von 2776 cm^{-1} angenommen wurden.

($\sim 6 \text{ kJ mol}^{-1}$) variiert wird. Eine solche Fehlerschranke ist bei Rechnungen auf dem ROHF-Niveau nicht ungewöhnlich hoch. Die Variationen der Schwellenenergie können allerdings nicht die unterschiedlich starke Krümmung der berechneten und experimentellen $k(E)$ -Verläufe erklären. Eine wesentliche Fehlerursache wird sicherlich in der Annahme harmonischer Schwingungsfrequenzen zu suchen sein. Der untersuchte Energiebereich ist auf relativ kleine Überschussenergien beschränkt, was man daran erkennt, dass die höchsten 5 bis 10 Schwingungsfrequenzen (hauptsächlich die CH- und die OH-Streckschwingungen) in allen Fällen inaktiv sind. Daher ist nicht auszuschließen, dass die Vernachlässigung der anharmonischen Effekte, die sich erst bei größeren Überschussenergien ausgleichen sollten [184], einen Einfluss haben. Des Weiteren sind sicherlich einige der sehr niederfrequenten Schwingungen ($15\text{--}25 \text{ cm}^{-1}$, siehe Tabellen 9.2 und 9.1) eher als Torsionen mit den entsprechenden Energieeigenwerten zu betrachten [184]. Als weitere mögliche Ursache für die Abweichung von der berechneten Steigung des $k(E)$ -Verlaufes ist aber auch eine parallel verlaufende Isomerisierung von A nach B denkbar (k_2 und k_3), die erst ab einer gewissen Überschussenergie möglich ist:



In diesem Reaktionsschema sind P_1 und P_2 zwei (möglicherweise gleiche) Produktkanäle der Isomere A und B. Nimmt man an, dass die Isomerisierungsgeschwindigkeit deutlich höher ist als die Zerfallsgeschwindigkeit im untersuchten Energieintervall ($k_2, k_3 \gg k_1, k_4$)², so stehen A und B immer im *mikrokanonischen Gleichgewicht*, also

$$k_2[A] = k_3[B]. \quad (9-21)$$

Bezeichnet man mit $W_{iso}^\#$ die Summe der Zustände des Übergangszustandes bei der Isomerisierung, so gilt unter Vernachlässigung der Reaktionspfadentartung für die Konstanten $k_2 = W_{iso}^\#(E - E'_0)/(h \cdot \rho_A(E_A))$ und $k_3 = W_{iso}^\#(E - E''_0)/(h \cdot \rho_B(E_B))$. Daraus ergibt sich die mikrokanonische Gleichgewichtskonstante K_{iso} zu

$$K_{iso} = \frac{k_2}{k_3} = \frac{[B]}{[A]} = \frac{\rho_B(E_B)}{\rho_A(E_A)}. \quad (9-22)$$

²Diese Annahme ist sehr wahrscheinlich, siehe die folgende Diskussion.

Sollte nur eines der Isomere, z.B. B reaktionsfähig sein (z.B. $k_1 = 0$), so ergibt sich mit der Massenerhaltung $[N]_0 = [A] + [B]$

$$[B] = \frac{\rho_B(E_B)}{\rho_A(E_A) + \rho_B(E_B)} [N]_0, \quad (9-23)$$

und damit

$$\text{Zerfallsrate} = \frac{d[P_2]}{dt} = k_4[B] \quad (9-24)$$

$$= \frac{W^\#(E - E_0)}{h \cdot (\rho_A(E_A) + \rho_B(E_B))} [N]_0. \quad (9-25)$$

D.h. mit dem Einsetzen der Isomerisierung steigt die Zustandsdichte der Edukte und die Zerfallsgeschwindigkeit nimmt ab. Sollten beide Edukte in den gleichen Fragmentationskanal zerfallen ($P = P_1 = P_2$), so gilt

$$[A] = \frac{\rho_A(E_A)}{\rho_A(E_A) + \rho_B(E_B)} [N]_0 \quad (9-26)$$

$$[B] = \frac{\rho_B(E_B)}{\rho_A(E_A) + \rho_B(E_B)} [N]_0, \quad (9-27)$$

und damit für die Gesamtzerfallsrate

$$\text{Zerfallsrate} = \frac{d[P]}{dt} = k_1[A] + k_4[B] \quad (9-28)$$

$$= \frac{W_1^\#(E - E_0''') + W_4^\#(E - E_0)}{h \cdot (\rho_A(E_A) + \rho_B(E_B))} [N]_0. \quad (9-29)$$

In diesem Fall wird für geringere Überschussenergien der Term $W_1^\#(E - E_0''')$ noch verhältnismässig klein sein und der dominante Einfluss des Nenners ebenfalls die Zerfallsgeschwindigkeit senken, mit zunehmender Energie E kann dies allerdings durch eine hohe Summe von Zuständen wieder kompensiert werden. Vergleicht man das Einsetzen der Steigungsabweichung bei etwa $FE + 550 \text{ cm}^{-1}$ mit der relativen Energielage der beiden Isomere **III** (linear, $\sim 1050 \text{ cm}^{-1}$) und **IV** (zyklisch, $\sim 400 \text{ cm}^{-1}$) gegenüber der solvatisierten *PT*-Form **II** aus Tabelle 6.3, so wäre mit einer angenommenen Reaktionsbarriere von einigen 100 cm^{-1} für die Form **IV** und vielleicht 1000 cm^{-1} für Form **III** der beobachtete Eintrittspunkt durchaus zugänglich.

Es gibt nur wenige Ergebnisse anderer Arbeitsgruppen, um die erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten zu vergleichen. Von Mafuné und Mitarbeitern [222] gibt es Rechnungen über die Zerfallskonstante von Phenol(H_2O) $_n^+$ -Clustern basierend auf dem RRK-Modell

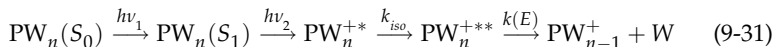
$$k(E) = \nu \left(\frac{E - E_0}{E} \right)^{s-1} \quad (9-30)$$

(siehe auch Gleichung E-5 und weitere Ausführungen in Anhang E). Diese Berechnungen wurden unter der Annahme durchgeführt, dass lediglich die $6n - 1$ intermolekularen Schwingungen bei der Energieumverteilung relevant sind. So wurde bei einer Überschussenergie von $\sim 1300 \text{ cm}^{-1}$ eine Zerfallskonstante von 3.7 s^{-1} für den $n = 4$ -Cluster erhalten. Diese Abweichung von mindestens 6 Größenordnungen von unseren gemessenen wie berechneten Zerfallskonstanten muss durch das Versagen der RRK-Theorie bedingt sein. Eine Anpassung der von uns experimentell bestimmten $k(E)$ -Werte an den obigen RRK-Ausdruck liefert nämlich eine Oszillatorzahl von $s = 5.3$ bzw. 5.2 und einen Frequenzfaktor $\nu = 0.26 \text{ cm}^{-1}$ ($7.7 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$) bzw. von 0.40 cm^{-1} ($1.2 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$) bei einem angenommenen E_0 -Wert von 2776 cm^{-1} (unsere *ab initio* Rechnung) bzw. 3400 cm^{-1} (der in [222] verwendete Energiewert, es wurde dort die Verdampfungsenthalpie von flüssigem Wasser verwendet). Offensichtlich ist der Frequenzfaktor im Wesentlichen durch eine geringe Anzahl niederfrequenter Rotationen im 1 cm^{-1} -Bereich bedingt, die unsere RRM-Berechnungen durch das Berücksichtigen aktiver Rotationen enthalten, während Mafuné et al. von $6n - 1 = 23$ intermolekularen Oszillatoren mit einer durchschnittlichen Oszillatorfrequenz von $\nu = 130 \text{ cm}^{-1}$ ($4 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$) ausgegangen sind.

Die von uns untersuchten Phenol(H_2O) $_n^+$ -Systeme zeigen eine relativ lange Lebensdauer im Bereich von $0.1\text{--}1 \mu\text{s}$. Prinzipiell können zwei Zerfallswege der entsprechenden Cluster diskutiert werden. So wäre eine direkte Prädissoziation aus der Geometrie des S_1 -Zustandes heraus (Abbildung 6.18 mit einer zyklischen D_0 -Struktur) oder eine Umlagerung des Ions in die vorgeschlagene solvatisierte Struktur **II** entsprechend Abbildung 6.16 (Abbildung 6.18: D_0 solvatisiert), gefolgt von einer Dissoziation oder Fluoreszenz möglich. Im Verlaufe des zweiten Mechanismus sollte ein beträchtlicher Energiebetrag freiwerden. Zusammen mit der Photonenenergie könnte das Überschreiten der Dissoziationsenergie des Clusters zu einer spontanen Abdampfung der Monomereinheit führen [223–225]. Im Experiment konnte

weder diese Art von Dissoziation noch eine schnelle Schwingungsprädissoziation des gerade gebildeten Ions beobachtet werden, da die Zerfallsgeschwindigkeiten zu klein sind.

Prinzipiell kann man sich daher folgenden Mechanismus vorstellen, nach dem der ionische Cluster PW_n^+ fragmentiert (siehe auch Abbildung 9.4):



Nach einer resonanten 2-Photonenionisation über den S_1 -Zustand wird ein in angeregtes und in der gegebenen Geometrie instabiles Ion PW_n^{+*} gebildet. Bei der folgenden Umlagerung mit der Geschwindigkeitskonstante k_{iso} in die stabile Form des Ions wird innere Energie freigesetzt, die zu dem heissen PW_n^{+**} -Ion führt. Dieses wiederum zerfällt in einem unimolekularen Zerfall mit der Geschwindigkeitskonstante $k(E)$ in ein PW_{n-1}^+ -Tochterion und das Solvatmolekül W . In diesem Reaktionsschema sind die zwei IVR-Prozesse, die wahrscheinlich den beiden ionischen Reaktionen vorgelagert sind, nicht eingezeichnet, sie dürften beide genügend schnell ablaufen. Grundsätzlich stellt sich aber die Frage, ob entweder k_{iso} oder $k(E)$ der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, also letztendlich für die beobachtete asymmetrische Flugzeitsignalverbreiterung verantwortlich ist. Diese Frage läßt sich relativ sicher beantworten, wenn man Untersuchungen anderer Moleküle heranzieht. So wurden von Pliego und Riveros *ab initio*-Rechnungen einer Isomerisierungsreaktion des $HO^-(H_2O)_4$ -Clusters auf dem HF/6-31+G(d,p)-Niveau durchgeführt, bei dem sich der zyklische Cluster mit einem zentralem OH^- -Ion nach dem Bruch der $H-O^- \cdots H-OH$ Wasserstoffbrückenbindung umlagert [226]. Es wurde eine Aktivierungsbarriere von 640 cm^{-1} und eine Geschwindigkeitskonstante im ps-Bereich berechnet. Hier handelt es sich allerdings um eine eher geringfügige Geometrieänderung. Des Weiteren gibt es eine experimentelle Studie von Foltin und Mitarbeitern, bei denen ein langsamer metastabiler Zerfallsprozess im μs -Bereich von $(C_3H_7^+)(C_3H_8)_n$ unter gleichzeitiger Abgabe von vier Monomeren beobachtet wurde [227]. Die Ergebnisse lassen sich dadurch erklären, dass in diesem Fall die Isomerisierung vom n -Propyl-Ion in das etwa 6600 cm^{-1} stabilere *iso*-Propyl-Ion geschwindigkeitsbestimmend ist. Dieses Beispiel repräsentiert allerdings eine drastische Umlagerung mit kovalentem Bindungsbruch, im Gegensatz zu den Dipol-gebundenen Wasserclustern bei unseren Experimenten. Es kann daher als weitgehend sicher gelten, dass $k_{iso} \gg k(E)$ ist, was auch durch an-

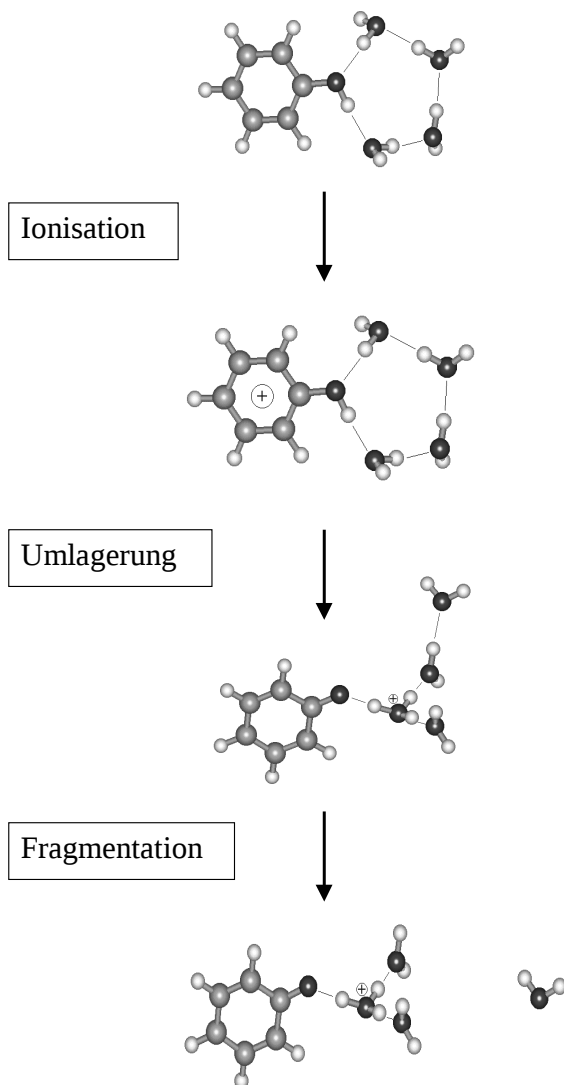


Abbildung 9.4: Vorgeschlagener Reaktionsmechanismus bei der Photodissoziation des ionischen Phenol(H₂O)₄⁺-Clusters. Der Ionisationsprozess ist zur Vereinfachung ohne den resonanten Zwischenschritt über den S_1 -Zustand dargestellt. Weitere Erläuterungen siehe Text.

dere Arbeiten [228, sowie Zitate], [229] bestätigt wird, aus deren Ergebnissen Umlagerungslebensdauern unterhalb von 100 ns folgen.

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden durch Anwendung laserspektroskopischer Techniken die kationischen Phenol(Wasser) $_n$ -Cluster im Grössenbereich von $n = 1-8, 12$ und der neutrale Phenol(Ethanol) $_1$ -Cluster in Molekularstrahlexperimenten untersucht.

Beim binären Phenol-Ethanol-Cluster wurde erstmalig eine Aufspaltung des elektronischen Ursprungs festgestellt. Mit Hilfe der IR-UV-Lochbrennspektroskopie konnte gezeigt werden, dass es sich bei den beiden nur etwa 2 cm^{-1} auseinanderliegenden Banden um die Ursprünge zweier Rotamere der Ethanoleinheit handelt. Die Spezies mit dem etwas niedrigerfrequenten $S_1 \leftarrow S_0$ -Ursprung weist eine Blauverschiebung der ethanolischen OH-Streckschwingung und eine Rotverschiebung der ethanolischen CH-Streckschwingung gegenüber der anderen Spezies auf, wie sie auch vom reinen Ethanol her bekannt sind. Anhand von *ab initio*-Rechnungen wurde gezeigt, dass diese Schwingungsfrequenzen dem *anti*- und dem *gauche*-Rotamer der Ethanoleinheit zugeordnet werden können. Aufgrund des symmetrisch nicht äquivalenten Einflusses der Phenoleinheit sollten in diesem Cluster zwei unterschiedliche, wenn auch energetisch quasi-entartete *gauche*-Formen existieren, die sich den Rechnungen nach insbesondere im Bereich der intermolekularen Schwingungen unterscheiden sollten. Eine Analyse der DF-Spektren erbrachte interessanterweise, dass lediglich die *gauche*(2)-Form anhand ihrer charakteristischen intermolekularen Streckschwingung erkannt werden konnte, während die nach den Rechnungen ebenfalls charakteristische Frequenz der *gauche*(1)-Form nicht gesehen wurde. Es ist anzunehmen, dass diese Form entweder in ungenügender Menge im Molekularstrahl vorliegt, oder dass bisher der entsprechende $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergang noch nicht gefunden wurde. Der Vergleich der *ab initio*-Rechnungen mit den DF- und den IR-UV-Spektren erlaubte eine vollständige Zuordnung aller intramolekularen CH- und OH-Streckschwingungen sowie der jeweils sechs intermolekularen Streck- und Biegeschwingungen des *anti*- und *gauche*(2)-Konformers im elektronischen Grundzustand.

Durch die Auswertung von UV-IR-SHB-Messungen konnte gezeigt wer-

den, dass außer der höherfrequenten Ursprungsbande des $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergangs noch wenigstens zwei Schwingungszustände des S_1 -Zustandes dem *gauche*-Rotamer zugeordnet werden können, während die anderen schon länger bekannten Schwingungszustände hauptsächlich von der *anti*-Form ausgehen. Zudem konnte durch die Anwendung dieser Technik erst die Analyse der komplizierten S_0 -Schwingungsspektren aus den DF-Messungen vervollständigt werden.

Die Beobachtbarkeit dieser sehr energieähnlichen Konformere ist sensitiv abhängig von den Düsenstrahlbedingungen, da eine geringfügig andere Seedgasmischung die *gauche*-Form nahezu völlig unterdrückt, was unter Anderem ein Grund dafür sein dürfte, dass die etwa 18 Jahre lang währende Suche nach einer Bestätigung der Existenz dieser Konformere seit der Vermutung von Abe et al. [77] bisher immer negativ ausfiel. Zudem beweist die in dieser Arbeit durchgeführte Analyse, dass die Kombination verschiedener spektroskopischer Techniken zusammen mit den Aussagen von *ab initio*-Rechnungen eine empfindliche Sonde auch für äußerst schwache, zwischenmolekularer Kräfte darstellen.

Im Falle der ionischen Wassercluster wurden die Ionisationsschwellenenergien der Neutralcluster und die Fragmentationsschwellenenergien der Ionen durch resonante $(1+1')$ -Ionisation über die bekannten $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergänge bestimmt. Als Differenz dieser beiden Größen wurde die effektive Bindungsenergie der Clusterionen ermittelt. Die sehr flachen, breiten Schwellenverläufe machten die Entwicklung einer speziellen Erkennungsmethode in Form eines statistischen Tests nötig. Anhand der beobachteten deutlichen Clustergrößenabhängigkeit des Schwellenverlaufs kann der Schluss gezogen werden, dass ab dem $n = 2$ -Cluster eine starke Änderung der Gleichgewichtsgeometrie gegenüber dem Neutralcluster eintritt, die nicht alleine auf eine Bindungskontraktion wie beim binären Phenol-Wasser-Cluster zurückgeführt werden kann. Die effektiven Bindungsenergien nehmen für die Cluster oberhalb $n = 3$ stark ab, was nur dadurch erklärt werden kann, dass eine erhebliche Umstrukturierung des Clusters bei der Ionisation stattfindet, bei der eine signifikante Isomerisierungsenergie frei wird. Die Messergebnisse deuten schwach auf unterschiedliche Schwellenwerte für die drei untersuchten $n = 7$ und drei $n = 8$ -Cluster hin.

Durch Anwendung der IR-Photodissoziationsspektroskopie über einen resonanten neutralen Zwischenzustand (IR-PARI) konnten die IR-Spektren der ionischen Phenol(H_2O) $_{1-3}$ -Cluster in deutlich besserer Qualität gegenüber älteren Ionenfallen-Messungen gemessen werden. Die Cluster der Grö-

ße $n = 4, 7, 8$ konnten erstmalig in ihren jeweiligen Masskanälen gemessen werden. Gemeinsam mit *ab initio*-Rechnungen war es möglich, relativ eindeutige Strukturvorschläge zu machen, die sich ab dem $n = 3$ -Cluster von den Ergebnissen früherer Untersuchungen unterscheiden. Es wurden erstmalig eindeutige Hinweise auf die Existenz einer linearen $n = 3$ -Geometrie neben der wahrscheinlich stabileren verzweigten Struktur ohne Protontransfer (*non-PT*-Form) festgestellt. Die IR-PARI-Messungen lassen den Schluss zu, dass der $n = 4$ -Cluster ebenfalls solvatisiert vorliegt, allerdings höchstwahrscheinlich in der Protontransfer-Form (*PT*), die schon aus der spektralen Signatur älterer UV-Photodissoziationsspektren angenommen wurde und konform ist mit jüngsten IR-Spektren an den reinen ionischen Wasserclustern von Jiang und Mitarbeitern [5]. Diese deutlichen Strukturunterschiede gegenüber den zyklischen Neutralclustern stehen im Einklang mit den Ergebnissen aus den Schwellenenergiemessungen. Ab dem $n = 4$ -Cluster beobachtet man zudem das Auftreten von rotverschobenen, breiten OH-Streckschwingungen, die sich durch das Auffüllen der zweiten Solvathülle erklären lassen. Außerdem sinkt das bei den kleineren ionischen Clustern ungewöhnlich hohe Intensitätsverhältnis von der symmetrischen zur antisymmetrischen OH-Streckschwingung wieder in Richtung der Werte für neutrales Wasser, vermutlich, weil die zunehmende Entfernung der betroffenen Wassereinheit(en) zur positiven Ladung deren Einflussstärke reduziert.

Im letzten Teil der Arbeit wurden kinetische Untersuchungen des unimolekularen Zerfalls der $[\text{Phenol}(\text{H}_2\text{O})_{3,4}]^+$ -Cluster entsprechend dem Mechanismus



untersucht. Die Photodissoziation wurde durch einen resonanten Zweiphotonenprozess in angeregte ionische Zustände induziert. Durch eine eindimensionale Simulation des Flugzeitmassenspektrometers war eine Analyse der asymmetrischen Flugzeitverbreiterung des Tochtersignals möglich, die den Rückschluss auf die Fragmentationszeitdomäne erlaubte. Obwohl ein derartiger Anregungsprozess keine Erzeugung monoenergetischer Photoionen zulässt, konnte durch eine mathematische Analyse der überlagerten Zerfallskurven von unterschiedlichen $k(E_i)$ -Werten (Fragmentationsenergie $\leq E_i \leq h\nu$) die Geschwindigkeitskonstante $k(E = h\nu)$ extrahiert werden. Die beobachteten Lebensdauern der ionischen Cluster liegen bei Überschussenergien von $300\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ im $0.1\text{--}1$ Mikrosekundenbereich. Um die Na-

tur der Änderung von Struktur und Energie im angeregten Ion zu studieren, wurden Rechnungen unter Verwendung des RRKM-Modells am $n = 4$ -Cluster durchgeführt. Dazu wurde im ersten Schritt auf dem Hartree-Fock-Niveau das elektronische Potential entlang der Dissoziations- und Protonentransferkoordinate studiert. Es zeigt sich, dass es keinen Übergangszustand im Sinne der Lokalisierung einer Energiebarriere gibt, vielmehr wird das weitreichende Potential entlang der Dissoziationskoordinate weitgehend durch Coulombwechselwirkungen bestimmt. Die Untersuchung der Protonentransferkoordinate ergab, dass die Barriere zwischen *PT*- und *non-PT*-Form im Laufe der Reaktion so klein wird, dass ein Strukturwechsel zum erwarteten *non-PT*- $n = 3$ -Cluster möglich sein sollte. Eine Berechnung der Zentrifugalbarriere des Clusters zur Lokalisierung des Übergangszustandes führte zu dem Schluss, dass dieser sehr lose sein muss und daher mit produktorientierten Modellen berechnet werden kann. Basis der statistischen Ansätze waren die inter- und intramolekularen, harmonischen Frequenzen der Normalmodenanalyse und entkoppelte, starre 1-D- und 2-D-Rotoren aus den vorhergehenden *ab initio*-Rechnungen. Die RRKM-Modellrechnungen ergaben eine befriedigend gute Übereinstimmung zum Experiment und eine relativ übersichtliche Modellvorstellung über den Ablauf der Reaktion. Es ist anzunehmen, dass sowohl die Umlagerung der Geometrie des primär gebildeten Ions, als auch der IVR-Prozess deutlich schneller ablaufen als die Zerfallsreaktion selbst. Das führt zu dem Ergebnis, dass dem dissoziierenden Ion neben der elektromagnetischen Anregungsenergie zusätzlich die bei der Isomerisierung freiwerdende Energie zur Verfügung steht.

ANHANG

Exponentielle Glättung im Oszilloskop

Der Glättungsmodus des *Tektronix*-Digitaloszilloskopes der 500er-Serie ist wie folgt definiert:

„Bei einem *Average* von N Datenpunkten werden die ersten N Messkurven wie folgt akkumuliert:

$$\mathbf{AV}_i = \mathbf{AV}_{i-1} + (\mathbf{x}_i - \mathbf{AV}_{i-1})/i \quad i = 1, \dots, N \quad (\text{A-1})$$

für die i -te Messkurve (Messpunkt) $\mathbf{x}_i$. Nach Erreichen des N -ten Messpunktes werden alle weiteren gemittelten Werte wie folgt ermittelt:

$$\mathbf{AV}_i = \mathbf{AV}_{i-1} + (\mathbf{x}_i - \mathbf{AV}_{i-1})/N.” \quad (\text{A-2})$$

Es muss beachtet werden, dass sowohl $\mathbf{x}_i$ als auch $\mathbf{AV}_i$ jeweils Vektoren sind; jeder dieser Vektoren repräsentiert ein komplettes Zeitfenster des Oszilloskopes. Außerdem muss das Feld $\mathbf{AV}_0$ mit Nullen initialisiert sein, damit der Rekursionsanfang festgelegt ist. Wie man durch einfaches Umstellen der normalen arithmetischen Mittelwertformel

$$\mathbf{AV}_N = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \mathbf{x}_i \quad (\text{A-3})$$

feststellen kann, ist Gleichung **A-1** nichts anderes als die *rekursive* Definition von Gl. **A-3** (Dies macht man sich am besten klar, indem man beide Versionen als Algorithmus schreibt und dann ineinander überführt). Das Problem muss also mit dem weiteren Operieren mit Gl. **A-2** verknüpft sein. Wie man sieht, beginnt die Mittelwertbildung nicht von neuem, was man dadurch erreichen hätte, dass das $\mathbf{AV}$ -Feld wieder mit Nullen initialisiert wird, sondern alle neuen Datensätze $\mathbf{x}_i$ werden mit den früheren Mittelwerten $\mathbf{AV}_{i-1}$ kombiniert. Wendet man, wie die Anweisung beschriebt, die rekursive Formel

A-2 auf den $N + 1$ -ten und $N + 2$ -ten Mittelwert an, so ergibt sich:

$$\mathbf{AV}_{N+1} = \mathbf{AV}_N + (\mathbf{x}_{N+1} - \mathbf{AV}_N)/N \quad (\text{A-4})$$

$$= \left(1 - \frac{1}{N}\right) \mathbf{AV}_N + \frac{1}{N} \mathbf{x}_{N+1} \quad (\text{A-5})$$

$$\mathbf{AV}_{N+2} = \left(1 - \frac{1}{N}\right)^2 \mathbf{AV}_N + \frac{\left(1 - \frac{1}{N}\right)}{N} \mathbf{x}_{N+1} + \frac{1}{N} \mathbf{x}_{N+2}. \quad (\text{A-6})$$

Durch einfachen *Induktionsschluss* kann man leicht zeigen, dass für den $N + r$ -ten Mittelwert gelten muss

$$\mathbf{AV}_{N+r} = \left(1 - \frac{1}{N}\right)^r \mathbf{AV}_N + \frac{1}{N} \sum_{i=1}^r \left(1 - \frac{1}{N}\right)^{r-i} \mathbf{x}_{N+i}. \quad (\text{A-7})$$

Diese Formeln lassen sich weiter vereinfachen, wenn man sich auf ein große Zahl von Mittelwerten, also $r \gg 1$ beschränkt. Da der Ausdruck $\left(1 - \frac{1}{N}\right)^r$ für $N > 1$ immer *kleiner* als 1 ist, wird mit steigendem r der Term $\left(1 - \frac{1}{N}\right)^r \mathbf{AV}_N$ gegenüber der restlichen Summe vernachlässigbar klein (da $\mathbf{AV}_N$ eine Konstante ist), also

$$\mathbf{AV}_{N+r} \approx \frac{1}{N} \sum_{i=1}^r \left(1 - \frac{1}{N}\right)^{r-i} \mathbf{x}_{N+i}. \quad (\text{A-8})$$

Da die Berücksichtigung des ersten kurzen Mittelungszeitraums ($r = 1 - N, \dots, 0$) mit arithmetischer Mittelung (Gleichung **A-1**) an dieser Stelle nicht interessiert, kann man den Index $N + r$ durch einen bei eins beginnenden Index n ersetzen und man erhält

$$\mathbf{AV}_n \approx \frac{1}{N} \sum_{i=1}^n \left(1 - \frac{1}{N}\right)^{n-i} \mathbf{x}_i \quad ; n = 1, 2, \dots \quad (\text{A-9})$$

Vergleicht man nun die Reihenentwicklung einer allgemeinen Potenzfunktion

$$(1 - \alpha)^m = \sum_{i=0}^m (-1)^i \binom{m}{i} \alpha^i \quad ; \alpha \in \mathbb{R}_0^+ \quad (\text{A-10})$$

$$= \sum_{i=0}^m (-1)^i \frac{m(m-1) \dots (m-i+1)}{i!} \alpha^i \quad (\text{A-11})$$

mit der einer negativen Exponentialfunktion

$$e^{-\alpha m} = \sum_{i=0}^m (-1)^i \frac{m^i}{i!} \alpha^i \quad (\text{A-12})$$

so erkennt man, dass für nicht zu kleine Werte von m beide Reihen relativ schnell konvergieren und praktisch identisch sind, weil $m^i \approx m(m-1) \dots (m-i+1)$. Auf unser betrachtetes Problem übertragen kann man daher schreiben $\left(1 - \frac{1}{N}\right)^m \approx e^{-m/N}$ oder

$$\mathbf{AV}_n \approx \frac{1}{N} \sum_{i=1}^n e^{(n-i)/N} \mathbf{x}_i. \quad (\text{A-13})$$

Nach einer Indexverschiebung in der Summe ergibt sich damit für nicht zu kleine Mittelungsraten ($n \gg 1$)

$$\mathbf{AV}_n = \frac{1}{N} \sum_{i=0}^{n-1} e^{-i/N} \mathbf{x}_{n-i} \approx \frac{1}{N} \sum_{i=0}^{\infty} e^{-i/N} \mathbf{x}_{n-i} \quad (\text{A-14})$$

$$= \frac{1}{N} \sum_{i=-\infty}^{\infty} H_i e^{-i/N} \mathbf{x}_{n-i}, \quad (\text{A-15})$$

mit H_i als die *Heaviside*-Funktion, die 0 ist für $i < 0$ und 1 für $i \geq 0$. Wie man leicht durch einen Vergleich mit Gl. 2-2 erkennt, entspricht Gleichung A-15 einfach einer diskreten *Faltung* der Daten $\mathbf{x}$ mit dem *exponentiellen* Faltungskern

$$w_i = H_i \frac{1}{N} e^{-i/N}. \quad (\text{A-16})$$

Im Verlaufe der Messung eines Spektrums wird nach N Mittelungen *ein* Datenpunkt abgespeichert, das bedeutet für die Faltungsfunktion, die auf dass eigentliche Messspektrum angewendet werden soll, dass die Zahl N in Gleichung A-16 *einem* spektralen Messintervall $\Delta\nu$ entspricht, also lautet der Faltungskern für das gemessene Spektrum

$$w(\nu_i) = H(\nu_i) \frac{1}{\Delta\nu} e^{-\nu_i/\Delta\nu}. \quad (\text{A-17})$$

Da dieser Kern nicht symmetrisch zur Ordinatenachse ist, ist das Erscheinungsbild einer Messung davon abhängig, in welcher Richtung gemessen wurde (*Hysterese*). So kann man an der rot- oder blauverschobenen Lage der Verbreiterungsflanke von symmetrischen spektralen Übergängen feststellen, ob man in aufsteigender oder absteigender Wellenlängenrichtung gemessen hat.

Entfaltungs-Algorithmus

Der hier beschriebene Algorithmus der *punktsimultanen Überrelaxation* ist eine Verbesserung eines von van Cittert und Burger entwickelten Verfahrens zur iterativen Entfaltung [230, 231]. Die Methode basiert auf der Integral-Formulierung 2-1 der Faltung und nicht auf der Verwendung des *Faltungstheorems* 2-4 im Fourier- oder Frequenzraum. Bei der Herleitung geht man von einer Faltung $F = F(t)$ eines Signals $f = f(t)$ mit dem Kern w entsprechend der Formulierung in Gleichung 2-1 aus

$$F = f * w, \quad (\text{B-1})$$

und nimmt an, dass man einen Schätzwert nullter Ordnung für das gesuchte Signal f_0 hat, F und w sind bekannt. Ein solcher Schätzwert kann im einfachsten Fall das gefaltete Signal F selbst sein. Nun definiert man das *Residuum* i -ter Ordnung Δ_i

$$\Delta_i = F - f_i * w, \quad (\text{B-2})$$

wobei f_i der i -te Iterationswert des Signals f ist. Soll die Iteration erfolgreich sein, wird der Erwartungswert $E\{\lim_{i \rightarrow \infty} \Delta_i\} = 0$ sein und man kann unter der Annahme eines konvergierenden Verfahrens schreiben:

$$f_{i+1} = f_i + \Delta_i = f_i + (F - f_i * w) \begin{cases} i = 0, 1, \dots \\ f_0 = F \end{cases}. \quad (\text{B-3})$$

Diese *punktsimultane Relaxation* entspricht der ursprünglichen Formulierung von van Cittert. Da gerade zu Beginn der Iteration der i -te Schätzwert von f noch nicht so gut ist, neigen die anfänglichen Fehler dazu sich zu verstärken, was zu Konvergenzproblemen führt. Dies tritt besonders dann auf, wenn die gemessenen Faltungssignale F selbst unsicher sind (Rauschen), das ist der Grund dafür, dass man die Entfaltung mathematisch als schlecht *konditioniertes* Problem bezeichnet. In diesem Fall sollte man die Größe der Korrekturen Δ_i mit einer sog. *Relaxationsfunktion* $\kappa = \kappa_i(t)$ dämpfen

$$f_{i+1}(t) = f_i(t) + \kappa_i(t) (F(t) - [f_i * w](t)). \quad (\text{B-4})$$

Diese Form wird als *punktsimultane Überrelaxation* bezeichnet. Man kann sich κ selbst wie eine Art Faltungskern vorstellen, der übermäßige Korrekturversuche glättet. Jansson zeigt, dass man bei Auswahl bestimmter Relaxationsfunktionen physikalische Randbedingungen für den möglichen Lösungsraum schafft [18], daher bezeichnet man Gleichung B-4 auch als *Entfaltung mit Randbedingungen* (*constrained deconvolution*). Eine einfache Relaxationsfunktion ist zum Beispiel der Ausdruck $\kappa_i(t) = C \cdot f_i(t) [1 - f_i(t)]$. bei Daten, die physikalisch auf den Bereich zwischen 0 und 1 beschränkt sind (z.B. eine spektrale Transmission). In der Literatur gibt es Beispiele für erprobte Relaxationsfunktionen, so in [18, 232, 233]. Interessanterweise findet man das Verfahren B-4 auch in einer Variante, bei der die Signale F und w ersetzt werden durch die Korrelationen $F \star w$ und $w \star w$ [23]. Der Vorteil dieser *Reblurring*-Technik besteht darin, dass man gleichzeitig das Problem der Destabilisierung durch Rauschen reduziert, da die Korrelation auch eine Art der Faltung ist, vergleiche Abschnitt 2.3.

Neben dem oben beschriebenen Verfahren wurden auch weitere aus der Literatur bekannte Algorithmen im Programm *Answer 42* implementiert, so die *punktsukzessive (Über-)Relaxation* [234], die Allen-Methode [235] und eine vielversprechende Kombination des Burger-van Cittert-Verfahrens mit der von Allen [236]. Neben den hier angegebenen Literaturziten findet man weitere nützliche Informationen im Buch *Deconvolution* von Peter Jansson [18].

Ionenfragmentierung im Wiley-McLaren-TOF-MS

C.1 Allgemeingültige Gleichungen

In diesem Abschnitt werden die Formeln hergeleitet, die zur Simulation der Gesamtflugzeit t_Σ eines Ions bzw. eines nach einer gewissen Flugzeit τ fragmentierenden Ions in einem verallgemeinerten Wiley-McLaren-TOF-MS nötig sind. Hierbei wird das Problem als eindimensional angenommen, d.h. alle Einflüsse, die senkrecht zu der ideellen Achse zwischen Ionenbildungsort (Laserfokus) und dem Detektor wirksam sind, wie z.B. die Rampe (die im Abschnitt 2.2.1 beschrieben wurde), werden vernachlässigt. Diese Einflüsse sollten in erster Ordnung auch keinen Effekt auf die *mittlere* Flugzeit haben, sondern lediglich auf die *Form* (genauer: die Verteilungsfunktion) der Flugzeitsignale. Diese Flugzeitverteilung wird im nachhinein als eine Faltung $f * w$ des Flugzeitsignals f mit der Apparatfunktion w behandelt.

Das Problem der Berechnung von t_Σ als Folge des Durchflugs durch n Teilstrecken kann in so viele Teilprobleme zerlegt werden, wie es Änderungen der Beschleunigung gibt:

$$t_\Sigma = \sum_{i=1}^n t_i \quad (\text{C-1})$$

In der verwendeten Apparatur (siehe Abbildungen 6.23 und 2.2) sind dies bei nichtfragmentierenden Ionen die fünf Teilzeiten t_1 bis t_5 , von denen zwei freie Driftstrecken (t_3 und t_5) sind. Alle Teilzeiten t_i stehen mit ihren jeweiligen Abschnittslängen s_i , den Abschnittsendgeschwindigkeiten v_i und den Abschnittsbeschleunigungen a_i wie folgt in Beziehung:

$$s_i = \frac{1}{2} a_i t_i^2 + v_{i-1} t_i \quad (\text{C-2})$$

$$v_i = a_i t_i + v_{i-1} \quad (\text{C-3})$$

$$\Leftrightarrow a_i = \frac{v_i - v_{i-1}}{t_i} \quad (\text{C-4})$$

$$\Rightarrow s_i = \frac{1}{2} (v_i - v_{i-1}) t_i + v_{i-1} t_i = \frac{1}{2} (v_i - v_{i-1} + 2 v_{i-1}) t_i \quad (\text{C-5})$$

$$\Leftrightarrow s_i = \frac{1}{2} (v_i + v_{i-1}) t_i \quad (\text{C-6})$$

$$\Rightarrow t_i = \frac{2 s_i}{v_i + v_{i-1}} \quad (\text{C-7})$$

Eine Fragmentierung bedingt in den hier betrachteten Fällen einen Massenverlust bei gleichbleibender elektrischer Ladung und entspricht somit einer zusätzlichen Beschleunigung. Die Ionengeschwindigkeiten v_i und v_{i-1} sind durch die kinetische Energie T_i der Teilchen der Masse M in jeder Beschleunigungsphase im jeweiligen elektrischen Feld der Stärke F_i festgelegt:

$$T_i = \frac{1}{2} M v_i^2 = \sum_{k=1}^i e F_k s_k + T_0 \quad (\text{C-8})$$

$$v_i = \sqrt{\frac{2}{M} \sum_{k=1}^i e F_k s_k + T_0} \quad (\text{C-9})$$

Dabei gibt T_0 die kinetische Energie zum Zeitpunkt der ersten Beschleunigung an und die i Terme $e F_i s_i$ entsprechen der elektrischen Energie W_{el} in einem konstanten elektrischen Feld F_i der Länge s_i bei einer positiven Ladung $q = +e$. Diese Energie $W_{el} = q U = q F s = e F s$ führt zu einer elektrischen Beschleunigung $a_i = \frac{e F_i}{M}$. Damit erhält man also für alle Beschleunigungsstrecken die jeweils benötigte Teilflugzeit t_i :

$$t_i = \frac{2 s_i}{v_i + v_{i-1}} = \frac{\sqrt{2 M s_i}}{\sqrt{\sum_{k=1}^i e F_k s_k + T_0} + \sqrt{\sum_{k=1}^{i-1} e F_k s_k + T_0}} \quad (\text{C-10})$$

Mit Hilfe der *dritten binomischen Formel* $a^2 - b^2 = (a + b)(a - b)$ lässt sich der Nenner vereinfachen:

$$\frac{1}{a + b} = \frac{a - b}{a^2 - b^2} \quad (\text{C-11})$$

$$t_i = \sqrt{2M} s_i \frac{\left(\sqrt{\sum_{k=1}^i e F_k s_k + T_0} - \sqrt{\sum_{k=1}^{i-1} e F_k s_k + T_0} \right)}{\sum_{k=1}^i e F_k s_k + T_0 - \sum_{k=1}^{i-1} e F_k s_k - T_0} \quad (\text{C-12})$$

$$= \sqrt{2M} s_i \frac{\left(\sqrt{\sum_{k=1}^i e F_k s_k + T_0} - \sqrt{\sum_{k=1}^{i-1} e F_k s_k + T_0} \right)}{e F_i s_i} \quad (\text{C-13})$$

$$= \frac{\sqrt{2M}}{e F_i} \left(\sqrt{\sum_{k=1}^i e F_k s_k + T_0} - \sqrt{\sum_{k=1}^{i-1} e F_k s_k + T_0} \right) \quad (\text{C-14})$$

Da sich die Geschwindigkeiten der Teilchen in der Driftphase im Idealfall (also bei völliger Abwesenheit von Wechselwirkungen) nicht mehr ändern, gilt somit für die dortige konstante Geschwindigkeit und Flugzeit:

$$v_D = \frac{s_D}{t_D} = \sqrt{\frac{2}{M}} \sqrt{\sum_{k=1}^{D-1} e F_k s_k + T_0} \quad (\text{C-15})$$

$$\Leftrightarrow t_D = \frac{\sqrt{M/2} s_D}{\sqrt{\sum_{k=1}^{D-1} e F_k s_k + T_0}} \quad (\text{C-16})$$

C.2 Flugzeitgleichungen ohne Fragmentation

Nach den obigen Ausführungen ist die Bruttoflugzeit t_Σ eines *nicht fragmentierenden* Ions gegeben durch die Summe aller Teilflugzeiten t_i . Ersetzt man die anfängliche kinetische Energie T_0 durch die entsprechende Geschwindigkeitsbeziehung $\frac{1}{2} M v_0^2$, so erhält man für t_1

$$t_1 = \frac{\sqrt{2M}}{e F_1} \left(\sqrt{e F_1 s_1 + \frac{1}{2} M v_0^2} \mp \sqrt{\frac{1}{2} M v_0^2} \right) \quad (\text{C-17})$$

Das Vorzeichen des zweiten Terms innerhalb der Klammer gibt an, ob die Anfangsgeschwindigkeit v_0 parallel (-) oder antiparallel (+) zur Beschleunigungsrichtung weist. In den weiteren Teilzeiten t_2 bis t_5 entfällt diese Abhängigkeit von dem Vorzeichen, da die entsprechenden Wurzelausdrücke,

bedingt durch die Summierung mit den Potentialenergien, immer *positiv* sein müssen (ansonsten wäre das Ion gar nicht in die Flugstrecke hineinbeschleunigt worden):

$$t_2 = \frac{\sqrt{2M}}{eF_2} \left(\sqrt{eF_1 s_1 + eF_2 s_2 + \frac{1}{2}Mv_0^2} - \sqrt{eF_1 s_1 + \frac{1}{2}Mv_0^2} \right) \quad (\text{C-18})$$

$$t_3 = \sqrt{\frac{M}{2}} \frac{s_3}{\sqrt{eF_1 s_1 + eF_2 s_2 + \frac{1}{2}Mv_0^2}} \quad (\text{C-19})$$

$$t_4 = \frac{\sqrt{2M}}{eF_4} \left(\sqrt{eF_1 s_1 + eF_2 s_2 + eF_4 s_4 + \frac{1}{2}Mv_0^2} - \right. \quad (\text{C-20})$$

$$\left. \sqrt{eF_1 s_1 + eF_2 s_2 + \frac{1}{2}Mv_0^2} \right) \quad (\text{C-21})$$

$$t_5 = \sqrt{\frac{M}{2}} \frac{s_5}{\sqrt{eF_1 s_1 + eF_2 s_2 + eF_4 s_4 + \frac{1}{2}Mv_0^2}} \quad (\text{C-22})$$

Für den Spezialfall einer anfänglichen kinetischen Energie $T_0 = 0$ vereinfachen sich die Gleichungen zu:

$$t_1 = \sqrt{\frac{2Ms_1}{eF_1}} \quad (\text{C-23})$$

$$t_2 = \frac{\sqrt{2M}}{eF_2} \left(\sqrt{eF_1 s_1 + eF_2 s_2} - \sqrt{eF_1 s_1} \right) \quad (\text{C-24})$$

$$t_3 = \sqrt{\frac{M}{2}} \frac{s_3}{\sqrt{eF_1 s_1 + eF_2 s_2}} \quad (\text{C-25})$$

$$t_4 = \frac{\sqrt{2M}}{eF_4} \left(\sqrt{eF_1 s_1 + eF_2 s_2 + eF_4 s_4} - \sqrt{eF_1 s_1 + eF_2 s_2} \right) \quad (\text{C-26})$$

$$t_5 = \sqrt{\frac{M}{2}} \frac{s_5}{\sqrt{eF_1 s_1 + eF_2 s_2 + eF_4 s_4}}. \quad (\text{C-27})$$

C.3 Flugzeitgleichungen bei Fragmentation

Im Falle einer Fragmentation des Mutterions der Masse M in ein Tochterion der Masse m und gleicher Ladung sowie in einen neutralen Fragmentrest der

Masse Δm , also: $M \rightarrow m + \Delta m$, können folgende Möglichkeiten unterschieden werden:

Fall A: Fragmentierung in der ersten Beschleunigungsphase

Fall B: Fragmentierung in der zweiten Beschleunigungsphase

Fall C: Fragmentierung in der ersten Driftphase

Es ist das Ziel, eine Gleichung abzuleiten, die die Bruttoflugzeit t_Σ mit der Fragmentationszeit τ (Zeitdauer vom Ionenbildungszeitpunkt bis zu dessen Fragmentation) verknüpft. Wenn das Mutterion innerhalb eines beliebigen Abschnittes $j = 1-5$ fragmentiert, lässt sich in C-1 die betreffende Teilflugzeit t_j in die zwei Flugzeiten $t_{j,M}$ und $t_{j,m}$ als Mutterion M bzw. als Tochterion m zerlegen. Dabei gilt die folgende Beziehung zur Fragmentationszeit τ

$$\tau = \sum_{i=1}^j t_{i,M} \quad (\text{C-28})$$

Um die Ableitung übersichtlicher zu halten, werden die folgenden Gleichungen ohne Verlust an Allgemeingültigkeit für eine anfängliche kinetische Energie von $T_0 = 0$ betrachtet.

C.3.1 FALL A: FRAGMENTATION IN DER ERSTEN BESCHLEUNIGUNGSPHASE

In diesem Fall lässt sich die erste Beschleunigungsstrecke s_1 aufteilen in die zwei Abschnitte $s_{1,M}$ und $s_{1,m}$. Dabei ist $s_{1,M}$ die als Mutterion M zurückgelegte Strecke bis zur Fragmentation innerhalb der Zeit τ und $s_{1,m}$ die Strecke, die das Tochterion m in der ersten Beschleunigungsphase innerhalb der Zeit $t_{1,m}$ zurückgelegt hat. Dann gilt analog zur Zeit t_1 im nichtfragmentierten Fall (Gl. C-23 oben):

$$\tau = \sqrt{\frac{2M s_{1,M}}{e F_1}} \Leftrightarrow s_{1,M} = \frac{e F_1 \tau^2}{2M} \quad (\text{C-29})$$

Die Geschwindigkeit des Ions nach dieser Zeit bei einer konstanten Beschleunigung im elektrischen Feld $a = \frac{e F_1}{M}$ ist $v_{1,\tau} = a \tau$ und damit

berechnet sich die aktuelle kinetische Energie des gerade zerfallenden Ions zu

$$T_{1,M} = \frac{1}{2} M v_{1,\tau}^2 = \frac{1}{2} M \left(\frac{e F_1}{M} \tau \right)^2 = \frac{e^2 F_1^2 \tau^2}{2 M} \quad (\text{C-30})$$

Diese kinetische Energie $T_{1,M}$ ist nun unter den beiden Fragmenten so aufzuteilen, dass Impuls- und Energieerhaltung gelten:

$$\begin{aligned} M v_{1,\tau} &= m v_{1,\tau} + \Delta m v_{1,\tau} \quad \text{und} \\ \frac{1}{2} M v_{1,\tau}^2 &= \frac{1}{2} (m + \Delta m) v_{1,\tau}^2 = \frac{1}{2} m v_{1,\tau}^2 + \frac{1}{2} \Delta m v_{1,\tau}^2 \end{aligned} \quad (\text{C-31})$$

Neben dieser *externen* Geschwindigkeitskomponente $v_{1,\tau}$ muss zusätzlich die bei der Fragmentation freiwerdende *interne* Energie berücksichtigt werden, die in Translationsenergie (unter Erhaltung des Impulses), Rotationsenergie (unter Erhaltung des Drehimpulses) und Schwingungsenergie der Fragmente umgesetzt wird. Da diese Zerfälle aber zufällig über alle Raumwinkel verteilt sind, wird ihr Beitrag lediglich zu einer weiteren Verbreiterung des Ionensignals führen. Die Größenordnung dieser Verbreiterung wird im Abschnitt 6.3.2 abgeschätzt und soll an dieser Stelle nicht weiter berücksichtigt werden. Unter diesen Einschränkungen erhält man dann für die kinetische Energie $T_{1,m}$ des Tochterions zum Zeitpunkt der Fragmentation

$$T_{1,m} = \frac{1}{2} m v_{1,\tau}^2 = \frac{1}{2} m \left(\frac{e F_1}{M} \tau \right)^2 = \frac{e^2 F_1^2 \tau^2}{2 M} \left(\frac{m}{M} \right) \quad (\text{C-32})$$

Das Tochterion wird nun noch über die restliche Strecke $s_{1,m} = s_1 - s_{1,M}$ innerhalb der ersten Teilstrecke beschleunigt, wofür es die Zeit $t_{1,m}$ benötigt. Diese Zeit lässt sich durch Verwendung der allgemeinen Flugzeitformel C-17

berechnen:

$$t_{1,m} = \frac{\sqrt{2m}}{eF_1} \left(\sqrt{eF_1 s_{1,m} + T_{1,m}} - \sqrt{T_{1,m}} \right) \quad (\text{C-33})$$

$$= \frac{\sqrt{2m}}{eF_1} \left(\sqrt{eF_1 \left(s_1 - s_{1,M} \right) + \frac{e^2 F_1^2 \tau^2}{2M} \left(\frac{m}{M} \right)} - \sqrt{\frac{e^2 F_1^2 \tau^2}{2M} \left(\frac{m}{M} \right)} \right) \quad (\text{C-34})$$

$$= \frac{\sqrt{2m}}{eF_1} \left(\sqrt{eF_1 \left(s_1 - \frac{eF_1 \tau^2}{2M} \right) + \frac{e^2 F_1^2 \tau^2}{2M} \left(\frac{m}{M} \right)} - \right. \quad (\text{C-35})$$

$$\left. \sqrt{\frac{e^2 F_1^2 \tau^2}{2M} \left(\frac{m}{M} \right)} \right) \quad (\text{C-36})$$

$$t_{1,m} = \tau \frac{m}{M} \left(\sqrt{\frac{2s_1 M^2}{e m F_1 \tau^2} + 1 - \frac{M}{m}} - 1 \right) \quad (\text{C-37})$$

Damit ergibt sich die Gesamtflugzeit $t_1 = \tau + t_{1,m}$ in der ersten Beschleunigungsphase zu

$$t_1 = \tau + \tau \frac{m}{M} \left(\sqrt{\frac{2s_1 M^2}{e m F_1 \tau^2} + 1 - \frac{M}{m}} - 1 \right) \quad (\text{C-38})$$

und die kinetische Energie nach Verlassen dieser ersten Phase beträgt

$$T_1 = T_{1,m} + eF_1 s_{1,m} = \frac{e^2 F_1^2 \tau^2}{2M} \left(\frac{m}{M} \right) + eF_1 \left(s_1 - s_{1,M} \right) \quad (\text{C-39})$$

$$= eF_1 s_1 - \frac{e^2 F_1^2 \tau^2}{2M} \left(1 - \frac{m}{M} \right) \quad (\text{C-40})$$

Für die weitere Flugzeit des Fragmentes können nun die allgemeinen Formeln C-23 verwendet werden, in die man die abgeleitete kinetische Energie T_1 anstelle des Ausdrucks $eF_1 s_1$ für die erste Beschleunigungsphase ohne Fragmentation einsetzt und das M durch m ersetzt. Dann ist die gesuchte Beziehung zwischen t_Σ und τ gegeben durch:

$$t_\Sigma = \tau + \tau \frac{m}{M} \left(\sqrt{\frac{2s_1 M^2}{e m F_1 \tau^2} + 1 - \frac{M}{m}} - 1 \right) + \sum_{i=2}^5 t_{i,m} \quad (\text{C-41})$$

C.3.2 FALL B: FRAGMENTATION IN DER ZWEITEN BESCHLEUNIGUNGS-PHASE

Da das Ion erst in der zweiten Beschleunigungsstrecke zerfällt, kann die Flugdauer t_1 und die kinetische Energie T_1 unverändert aus den allgemeinen Gleichungen (Gleichung C-23 oben und Gleichung C-8 für $i = 1$ und $T_0 = 0$) übernommen werden:

$$t_1 = \sqrt{\frac{2 M s_1}{e F_1}} \text{ und } T_1 = e F_1 s_1 \quad (\text{C-42})$$

Analog zu Fall A lässt sich auch die zweite Beschleunigungsstrecke s_2 aufteilen in die zwei Abschnitte $s_{2,M}$ und $s_{2,m'}$ für die die entsprechenden zwei Flugzeiten $t_{2,M}$ und $t_{2,m'}$ benötigt werden. Im Gegensatz zu Fall A ist die Fragmentationszeit τ durch die Gleichung $\tau = t_1 + t_{2,M}$ gegeben ($t_1 \equiv t_{1,M}$). Damit lässt sich $t_{2,M}$ direkt angeben zu:

$$t_{2,M} = \tau - t_1 = \tau - \sqrt{\frac{2 M s_1}{e F_1}} \quad (\text{C-43})$$

und die Strecke $s_{2,M}$ ergibt sich mit $v_1 = a_1 t_1 = \frac{e F_1}{M} \sqrt{\frac{2 M s_1}{e F_1}} = \sqrt{\frac{2 e F_1 s_1}{M}}$ zu

$$s_{2,M} = \frac{1}{2} a_{2,\tau} t_{2,M}^2 + v_1 t_{2,M} = \frac{1}{2} \frac{e F_2}{M} t_{2,M}^2 + \sqrt{\frac{2 e F_1 s_1}{M}} t_{2,M} \quad (\text{C-44})$$

$$= \frac{1}{2} \frac{e F_2}{M} \left(\tau - \sqrt{\frac{2 M s_1}{e F_1}} \right)^2 + \sqrt{\frac{2 e F_1 s_1}{M}} \left(\tau - \sqrt{\frac{2 M s_1}{e F_1}} \right) \quad (\text{C-45})$$

$$= \frac{1}{2} \frac{e F_2}{M} \tau^2 + \sqrt{\frac{2 e F_1 s_1}{M}} \left(1 - \frac{F_2}{F_1} \right) \tau + s_1 \left(\frac{F_2}{F_1} - 2 \right) \quad (\text{C-46})$$

Die Geschwindigkeit $v_{2,\tau}$ und die kinetische Energie $T_{M,\tau}$ des Mutterions nach dieser Zeit ist dann

$$v_{2,\tau} = a_2 t_{2,M} + v_1 = \frac{e F_2}{M} \left(\tau - \sqrt{\frac{2 M s_1}{e F_1}} \right) + \sqrt{\frac{2 e F_1 s_1}{M}} \quad (\text{C-47})$$

$$T_{2,M} = \frac{1}{2} M v_{2,\tau}^2 = \frac{1}{2} M \left(\frac{e F_2}{M} \left(\tau - \sqrt{\frac{2 M s_1}{e F_1}} \right) + \sqrt{\frac{2 e F_1 s_1}{M}} \right)^2 \quad (\text{C-48})$$

Wie im Fall A muss diese *externe* Energie nun auf die Fragmente aufgeteilt werden (es gelten die gleichen Argumente für die freiwerdende *interne* Energie, die auch hier nicht berücksichtigt wird), so dass das Tochterion der Masse m die Energie

$$T_{2,m} = \frac{1}{2} m v_{2,\tau}^2 = \frac{1}{2} m \left(\frac{e F_2}{M} \left(\tau - \sqrt{\frac{2 M s_1}{e F_1}} \right) + \sqrt{\frac{2 e F_1 s_1}{M}} \right)^2 \quad (\text{C-49})$$

aufweist. Die noch zurückzulegende Teilstrecke $s_{2,m}$ des Tochterions innerhalb der Zeit $t_{2,m}$ und dessen finale kinetische Energie T_2 am Ende vom zweiten Abschnitt lassen sich wie folgt ausdrücken:

$$s_{2,m} = s_2 - s_{2,M} = s_2 - \left(\frac{1}{2} \frac{e F_2}{M} t_{2,M}^2 + \sqrt{\frac{2 e F_1 s_1}{M}} t_{2,M} \right) \quad (\text{C-50})$$

$$= s_2 - \frac{1}{2} \frac{e F_2}{M} \tau^2 - \sqrt{\frac{2 e F_1 s_1}{M}} \left(1 - \frac{F_2}{F_1} \right) \tau - s_1 \left(\frac{F_2}{F_1} - 2 \right) \quad (\text{C-51})$$

$$\Rightarrow t_{2,m} = \frac{\sqrt{2 m}}{e F_2} \left(\sqrt{e F_2 s_{2,m} + T_{2,m}} - \sqrt{T_{2,m}} \right) \quad (\text{C-52})$$

$$\Rightarrow T_2 = T_{2,m} + e F_2 s_{2,m} \quad (\text{C-53})$$

Durch Einsetzen der abgeleiteten Ausdrücke für $T_{2,m}$ und $s_{2,m}$ erhält man die expliziten Formeln für $t_{2,m}$ und T_2 , und analog zu Fall A mit den Beziehungen C-23 die entsprechend benötigten Teilzeiten t_3 bis t_5 , innerhalb derer man den Ausdruck $e F_2 s_2$ durch die hier erhaltene Formel für T_2 ersetzt. Dann gilt:

$$t_{\Sigma} = \tau + \sum_{i=2}^5 t_{i,m} \quad (\text{C-54})$$

C.3.3 FALL C: FRAGMENTATION IN DER ERSTEN DRIFTPHASE

Für ein normales Wiley-McLaren-Flugzeitmassenspektrometer lässt sich eine Fragmentierung in der Driftphase praktisch nicht als Flugzeitunterschied messen, da Mutter- wie Tochterion mit der gleichen, konstanten Geschwindigkeit weiterfliegen. Dies trifft zumindest theoretisch nicht für die erste Driftphase des hier beschriebenen modifizierten Wiley-McLaren-TOF zu, da die folgende Nachbeschleunigung eine erneute massenabhängige Ionenbeschleunigung und damit -separation hervorruft. Es ist daher prinzipiell mög-

lich, analog zu den zwei vorhergehenden Fällen die entsprechenden Flugzeitgleichungen als Funktion der Fragmentationszeit herzuleiten. Diese Berechnung ist allerdings erst für eine Fragmentation in der Nachbeschleunigungszone sinnvoll, da im anderen Falle lediglich festzustellen wäre, dass das Mutterion *irgendwann* innerhalb der ersten Driftphase zerfallen wäre. Da die gemessenen Ionenzerfälle in dieser Arbeit alle in der ersten Beschleunigungsphase stattfanden, wird von einer Herleitung der entsprechenden Gleichungen abgesehen.

Statistischer Test zum Vergleich zweier Mittelwerte

In diesem Abschnitt wird dargelegt, wie ein statistischer Standardtest [160] zu modifizieren ist, wenn eine der zu vergleichenden Populationen entsprechend der Vorgehensweise in Abschnitt 6.1.3 mit einem *Binomialfilter* über $M = 2L + 1$ Datenpunkte geglättet wurde. Die *Einzelwert-Standardabweichung* s_y , die aus einem Fit über N_1 Datenpunkte an eine Gerade $y = ax + b$ unter Verwendung von Gleichung 6-14 erhalten wurde, charakterisiert das Einzelwertstreuverhalten *aller* Messpunkte. Nun werden aber nicht *Einzelwerte* miteinander verglichen, sondern zwei *Mittelwerte*; der eine ist nach Abzug der Basisliniengerade der konstante Wert 0, der zweite ist der sich von Punkt zu Punkt ändernde Wert der geglätteten (gefilterten) Daten. Bei beiden Populationen muss aber berücksichtigt werden, dass durch die jeweilige Glättung (durch die lineare Regression einerseits, durch den Binomialfilter andererseits) auch ihre Mittelwerts-Standardabweichung zu $\bar{s}_1$ und $\bar{s}_2$ reduziert wird. Diese beiden Mittelwerts-Standardabweichung unterscheiden sich, da sie auf unterschiedliche Weise erhalten wurden. Da die Untergrunddaten nach Abzug der Geraden konstant um den Mittelwert 0 schwanken, ergibt sich dessen *Mittelwerts-Standardabweichung* $\bar{s}_1$ nach der bekannten Formel [16, 237, 238]

$$\bar{s}_1 = \frac{s_y}{\sqrt{N_1}}. \quad (\text{D-1})$$

Die Herleitung der *Mittelwerts-Standardabweichung* $\bar{s}_2$ der gefilterten Daten ist nicht unmittelbar in der Literatur zu finden, aber wird hier auf analoge Weise wie die klassische Herleitung von D-1 durchgeführt: Entsprechend des allgemeingültigen *Fehlerfortpflanzungsgesetzes* [16] gilt für die Standardabweichung s_f einer Funktion $f = f(x_1, x_2, \dots, x_M)$ von M unabhängigen Varia-

blen x_i , die alle die gleiche Standardabweichung $s_x (= s_y)$ aufweisen

$$s_f = \sqrt{\sum_{k=1}^M \left(\frac{\partial f}{\partial x_k} \right)^2 s_{x_k}^2} = s_x \sqrt{\sum_{k=1}^M \left(\frac{\partial f}{\partial x_k} \right)^2}. \quad (\text{D-2})$$

Da jeder gefilterte Datenpunkt $\hat{y}_i$ durch die Linearkombination

$$\hat{y}_i = f(y_{i-L}, \dots, y_i, \dots, y_{i+L}) = \sum_{k=-L}^L w_k y_{i-k} \quad (\text{D-3})$$

(siehe Gleichung 6-15) berechnet wird, sind die Variablen x_i in diesem Fall die y_i -Werte, die Funktion $f = \hat{y}_i$ ist die obige Linearkombination und die Ableitungen aus Gleichung D-2 entsprechen einfach den *Filterkoeffizienten*, also $\frac{\partial \hat{y}_i}{\partial y_{i-k}} = w_k$. Damit ergibt sich der gesuchte Wert von $\bar{s}_2$ zu

$$\bar{s}_2 = s_y \sqrt{\sum_{k=-L}^{+L} w_k^2} = s_y C_L. \quad (\text{D-4})$$

Beispielsweise berechnet sich der Wert von $C_{L=2}$ mit den Filterkoeffizienten $\frac{1}{16}, \frac{4}{16}, \frac{6}{16}, \frac{4}{16}, \frac{1}{16}$ zu $\sqrt{\frac{35}{128}} \approx 0.523$. Mit den so gefundenen Standardabweichungen der beiden Populationen der Größe N_1 und $N_2 = 2L + 1$ wird die Hilfsgröße

$$\bar{s}_{1-2} = \sqrt{\bar{s}_1^2 + \bar{s}_2^2} \quad (\text{D-5})$$

gebildet, und entsprechend [160] ist die eigentliche Testgröße

$$T(\hat{y}_i) = \frac{\hat{y}_i}{\bar{s}_{1-2}} \quad (\text{D-6})$$

dann *Student-t*-verteilt mit

$$d = \frac{\bar{s}_{1-2}^2}{\frac{\bar{s}_1^2}{N_1 - 1} + \frac{\bar{s}_2^2}{N_2 - 1}} \quad (\text{D-7})$$

statistischen Freiheitsgeraden. Diese scheinbar komplizierte Vorgehensweise ist tatsächlich sehr einfach zu verwirklichen:

1. s_y wird aus der Anpassung an die Basisliniengerade über N_1 Datenpunkte erhalten. Mit Formel D-1 ergibt sich daraus $\bar{s}_1$.

2. $N_2 = M = 2L + 1$ ist nach dem Glätten bekannt, und mit Hilfe von D-4 kann via C_L der Wert $\bar{s}_2$ leicht berechnet werden.
3. Mit Gleichung D-7 wird unter Verwendung der in Gl. D-5 definierten effektiven Standardabweichung $\bar{s}_{1-2}$ die effektive Anzahl der statistischen Freiheitsgrade d berechnet.
4. Aus einer statistischen Tabelle (z.B. aus [16, 160, 238]) wird der *zweiseitige Student-t-Wert* $t(P, d)$ bei d Freiheitsgraden und einer statistischen Sicherheit von $P = 95\%$ entnommen. So findet man zum Beispiel für $d = 10$ und $P = 95\%$ den Wert $t = 2.228$.
5. Ist der i -te Mittelwert $\hat{y}_i$ größer als der Wert von $t(P, d)\bar{s}_{1-2}$ (Umstellen von Gleichung D-6 nach $\hat{y}_i$), so ist entsprechend einer 95%-Sicherheit die obere Grenze E_U der Energieschwelle erkannt. Da der Grenzwert $t(P, d)\bar{s}_{1-2}$ für alle Datenpunkte einer Messung gleich ist, muss er nur einmal berechnet werden.
6. Die untere Grenze E_L der Energieschwelle ist erreicht, wenn der t -Test in den Punkten 4 und 5 für $P = 5\%$ durchgeführt wird, wobei nun von der oberen Grenze E_U aus zu kleineren Energiewerten hin getestet wird.
7. Bei einem Modell maximaler Unkenntnis über die Verteilung der wahren Energieschwelle innerhalb der beiden Grenzwerte E_L und E_U ist die Annahme einer *Rechtecks- oder Gleichverteilung* angemessen [238]. Der *Erwartungswert* dieser Verteilung ist der Mittelwert $\bar{E} = \frac{E_L + E_U}{2}$ der beiden Energiegrenzen und damit der gesuchte *Schätzwert* für die jeweilige Schwellenenergie.
8. Man erhält ein Maß für die Streubreite des so erhaltenen Schätzwertes durch Berechnung der Standardabweichung $s_{\bar{E}}$ der Rechtecksfunktion. Mit $\Delta = E_U - E_L$ ergibt sich $s_{\bar{E}} = \Delta/\sqrt{12}$, siehe [16, 237, 238]. In Abbildung 6.10 ist die Größe Δ neben den 5%- und 95%-Grenzlinien ebenfalls eingezeichnet.

Die Abfolge der einzelnen Rechenschritte kann sehr einfach in einem kleinen Computerprogramm implementiert werden.

Berechnung der $k(E)$ -Werte

Bei der Ionenanregung aus dem S_1 -Zustand mit der Energie $h\nu_2$ wird kein isolierter Ionenzustand mit der Gesamtenergie E angeregt, der anschließend gemäß einem Zeitgesetz erster Ordnung

$$f_0(t, E) = k(E)e^{-k(E)t} \quad (\text{E-1})$$

zerfällt, vielmehr existiert eine Mannigfaltigkeit von Ionen mit inneren Energien zwischen der (ersten) Ionisierungsenergie IE und maximal der Energie E , wobei jeweils der fehlende Betrag in die kinetische Energie von Photoion und Photoelektron fließt (Gleichung E-1 wird durch den Faktor $k(E)$ zwischen $t = 0$ und $t = \infty$ flächennormiert). Aufgrund des Impulserhaltungssatzes übernimmt dabei das Elektron nahezu die gesamte kinetische Energie. Im Falle einer anschließenden Fragmentation des Ions muss die untere Energiegrenze der Fragmentierungsenergie FE entsprechen. Daher beobachtet man eine Summe von allen möglichen Zerfallsfunktionen des Fragmentions mit den dazugehörigen Geschwindigkeitskonstanten $k(FE)$ bis $k(E)$, die jeweils gewichtet sind mit der entsprechenden Absorptionswahrscheinlichkeit $P(E)$ bei der jeweiligen Energie:

$$f(t, E) = \int_{FE}^E P(E') k(E') e^{-k(E')t} dE'. \quad (\text{E-2})$$

Die Funktion $P(E)$ entspricht dem Franck-Condon-Faktor des Muttermoleküls für die Anregung $D_0 \leftarrow S_1$ bei der Anregungsenergie E . Sowohl $P(E)$ als auch $k(E)$ sind *a priori* unbekannt. Deren Kenntnis vorausgesetzt, lässt sich das Integral über die Energie E in ein solches über k transformieren¹:

$$f(t, E) = \int_{k(FE)}^{k(E)} P(E(k')) \left(\frac{dE(k)}{dk} \right)_{k'} k' e^{-k't} dk' \quad (\text{E-3})$$

¹bei der Variablensubstitution ersetzt man $dE = dk \frac{dE(k)}{dk}$.

Da der Zusammenhang $k(E)$ streng monoton ist, lässt sich in jedem Fall eine eindeutige Umkehrfunktion $E(k)$ finden. Der Wert von $k(FE)$ ist nach den RRKM-Modellrechnungen (siehe Kapitel 9) sehr klein gegenüber den gemessenen Werten ($< 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ im Vergleich zum kleinsten Messwert von etwa $1 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$) und kann daher in guter Näherung gleich null gesetzt werden, also

$$f(t, E) = \int_0^{k(E)} P(E(k')) \left(\frac{dE(k)}{dk} \right)_{k'} k' e^{-k't} dk' \quad (\text{E-4})$$

Zur Abschätzung des $P(E)$ -Verlaufs kann man in genähernt die erste Ableitung des Photoioneneffizienz-(PIE)spektrums des Fragmentionensignals verwenden, da dies von zusätzlichen Effekten abgesehen (wie dem Zerfall von Rydbergzuständen), die Absorptionswahrscheinlichkeit des Muttermoleküls repräsentiert [203]. Die Funktion $k(E)$ ist zwar unbekannt, aber als Näherung erster Ordnung kann man einen funktionalen und analytisch beschreibbaren Zusammenhang aus der RRK-Theorie verwenden [184, 195]

$$k(E) = \nu \left(\frac{E - E_0}{E} \right)^{s-1}. \quad (\text{E-5})$$

An dieser Stelle ist es nötig, einen ersten Startwert für die zu bestimmenden $k(E)$ -Werte anzunehmen. Es bietet sich hier an, die $k_{av}(E)$ -Werte zu verwenden, die sich aus einem Fit einer einfachen Exponentialfunktion $k_{av}(E)e^{-k_{av}(E)t}$ an die gemessenen TOF-Verteilungen des Fragmentsignals ergeben. Gleichung E-5 wird nun an diese mittleren $k_{av}(E)$ -Werte angepasst, um die Parameter, also die Oszillatorfrequenz ν und die aktive Oszillatorzahl s , zu bestimmen. Für die Schwellenenergie E_0 wurde der Wert von 2776 cm^{-1} aus der *ab initio*-Rechnung verwendet (siehe Abschnitt 8.2). Unter Annahme dieser analytischen Funktion zur Beschreibung von $k(E)$ ergeben sich die Umkehrfunktion $E(k)$ sowie ihre Ableitung zu

$$E(k) = \frac{E_0}{1 - \left(\frac{k}{\nu} \right)^{\frac{1}{s-1}}} \quad (\text{E-6})$$

$$\frac{dE}{dk} = \frac{E_0 \left(\frac{k}{\nu} \right)^{\frac{1}{s-1}}}{k(s-1) \left[1 - \left(\frac{k}{\nu} \right)^{\frac{1}{s-1}} \right]^2}. \quad (\text{E-7})$$

Der Ausdruck $P(E(k)) \frac{dE}{dk} k$ wurde empirisch an ein Polynom von k angepasst. Dabei ergab sich, dass für die Fragmentation des $[\text{Phenol}(\text{H}_2\text{O})_4]$ -Kations der Zusammenhang linear in k war, also

$$P(E(k)) \frac{dE}{dk} = \text{const.} \quad (\text{E-8})$$

Damit lautet das Integral

$$f(t, E) = \text{const.} \int_0^{k(E)} k' e^{-k't} dk'. \quad (\text{E-9})$$

Das Integral lässt sich analytisch lösen zu

$$\int_0^{k(E)} k' e^{-k't} dk' = \begin{cases} \frac{1-e^{-k(E)t}}{t^2} - \frac{k(E)e^{-k(E)t}}{t} & (t \neq 0) \\ \frac{1}{2}k(E)^2 & (t = 0) \end{cases} \quad (\text{E-10})$$

und nach einer Flächennormierung zwischen $t = 0$ bis ∞ :

$$f(t, E) = \begin{cases} \frac{1-e^{-k(E)t}}{k(E)t^2} - \frac{e^{-k(E)t}}{t} & (t \neq 0) \\ \frac{1}{2}k(E) & (t = 0) \end{cases}. \quad (\text{E-11})$$

Der Zusammenhang zwischen den mittleren $k_{av}(E)$ -Werten und den verbesserten $k(E)$ -Werten kann man durch einen Koeffizientenvergleich der beiden folgenden McLaurin-Reihenentwicklungen von t erhalten:

$$k_{av} e^{-k_{av}t} = k_{av} - k_{av}^2 t + \frac{k_{av}^3}{2} t^2 - \frac{k_{av}^4}{6} t^3 + O(t^4) \quad (\text{E-12})$$

$$\frac{1 - e^{-kt}}{kt^2} - \frac{e^{-kt}}{t} = \frac{k}{2} - \frac{k^2}{3} t + \frac{k^3}{8} t^2 - \frac{k^4}{30} t^3 + O(t^4). \quad (\text{E-13})$$

Danach sollte der Zusammenhang zwischen k_{av} und k nahezu proportional sein mit $k \lesssim 2k_{av}$. Passt man den korrekteren Ausdruck $f(t, E)$ [E-11](#) anstelle der Näherungsgleichung $f_0(t, E)$ [E-1](#) an die Messdaten an, so erhält man einen mittleren Proportionalitätsfaktor von $k = (1.75 \pm 0.1) k_{av}$. An dieser Stelle steht nun eine bessere analytische Funktion zur Beschreibung der Fragmentationszeitverteilung zur Verfügung. Passt man die verbesserte Funktion [E-11](#) erneut an die Messwerte an, erhält man in zweiter Näherung verbesserte $k(E)$ -Werte, die in einem neuem Iterationsschritt wieder an die

RRK-Formel E-5 angepasst werden können, um verbesserte ν und s Werte zu erhalten, aus denen man neue Polynomkoeffizienten berechnet, usw. Es zeigte sich allerdings, dass die an diesem Punkte erhaltenen $k(E)$ -Werte schon so gut sind, dass sich die in 2. Ordnung verbesserten $k(E)$ -Werte nicht mehr merklich änderten.

Literaturverzeichnis

- [1] Pauling, L.: *Die Natur der chemischen Bindung*. 3. Auflage. Verlag Chemie, Weinheim, 1968.
- [2] Buddecke, E.: *Grundriss der Biochemie*. 2. Auflage. Walter de Gruyter, Berlin, 1971.
- [3] Narcisi, R. S. und Bailey, A. D., *J. Geophys. Res.* **70** (1965), 3687.
- [4] Smith, D. und Adams, N. G., *Top. Curr. Chem.* **89** (1980), 1.
- [5] Jiang, J.-C., Wang, Y.-S., Chang, H.-C., Lin, S. H., Lee, Y. T., Niedner-Schatteburg, G. und Chang, H.-C., *J. Am. Chem. Soc.* **122** (2000), 1398.
- [6] Ashkenas, H. und Sherman, F. S.: *Rarefied Gas Dynamics, 4th Symposium Vol. II*. Academic Press, 1966.
- [7] Wegener, P. W., Herausgeber. *Molecular Beams and Low Density Gasdynamics*, Band 4 von *Gasdynamics: A Series of Monographs*. Dekker, New York, 1974.
- [8] Scoles, G., Herausgeber. *Atomic and Molecular Beam Methods*, Band 1. Oxford University Press, New York, Oxford, 1988.
- [9] Schmitt, M. *Spektroskopische Untersuchungen an Wasserstoffbrückenbindungen*. Habilitation, Heinrich-Heine-Universität, Math. Nat. Fakultät, Düsseldorf, 2000.
- [10] Jacoby, C. *Doppelresonanz- und Protonentransferspektroskopie an wasserstoffbrückengebundenen Phenol- und Benzotriazolclustern*. Dissertation, Heinrich-Heine-Universität, Math. Nat. Fakultät, Düsseldorf, 1997.
- [11] Bergmann, T. *Bergmann Messgeräte Entwicklung (BME)*, Ohlstadt.
- [12] Wiley, W. C. und McLaren, I. H., *Rev. Sci. Inst.* **26** (1955), 1150.

- [13] Brigham, E. O.: *Schnelle Fourier-Transformation*. Oldenbourg, München, 1982.
- [14] Bracewell, R. N.: *The Fourier Transform and its Applications*. 2. Auflage. McGraw-Hill, New York, 1986.
- [15] Jansson, P. A.: *Deconvolution: with Applications in Spectroscopy*. Academic Press, Orlando u.a., 1984.
- [16] Brandt, S.: *Datenanalyse*. 4. Auflage. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, 1999.
- [17] Cowan, G.: *Statistical Data Analysis*. Oxford University Press, Oxford u.a., 1998.
- [18] Jansson, P. A.: *Deconvolution of images and spectra*. 2. Auflage. Academic Press, San Diego u.a., 1997.
- [19] Gerstenkorn, S. und Luc, P.: *Atlas du spectre d'absorption de la molécule d'iode 14800 - 20000 cm⁻¹*. CNRS, Paris, 1986.
- [20] Spangenberg, D. und Spangenberg, J. *Answer 42, Version 2.1* (2000). E-mail: a42@lycosmail.com.
- [21] Schmidt, W., *GIT Fachz. Lab.* **36** (1992), 45.
- [22] Demtröder, W.: *Laserspektroskopie*. 3. Auflage. Springer, Berlin, 1993.
- [23] Kawata, S. und Ichioka, Y., *J. Opt. Soc. Am.* **70** (1980), 768.
- [24] Haynam, C. A., Brumbaugh, D. V. und Levy, D. H., *J. Chem. Phys.* **81** (1984), 2282.
- [25] Neuhauser, R. G., Siglow, K. und Neusser, H. J., *J. Chem. Phys.* **106** (1997), 896.
- [26] Siglow, K., Neuhauser, R. und Neusser, H. J., *J. Chem. Phys.* **110** (1999), 5589.
- [27] Helm, R. M., Vogel, H.-P. und Neusser, H. J., *Chem. Phys. Lett.* **270** (1997), 285.
- [28] Helm, R. M. und Neusser, H. J., *Chem. Phys.* **239** (1998), 33.

- [29] Helm, R. M., Vogel, H. P. und Neusser, H. J., *J. Chem. Phys.* **108** (1998), 4496.
- [30] Vandeginste, B. G. M., Massart, D. L., Buydens, L. M. C., Jong, S. d., Lewi, P. J. und Smeyers-Verbeke, J.: *Handbook of Chemometrics and Qualimetrics: Part B*, Band 20B von *Data Handling in Science and Technology*. Elsevier, 1997.
- [31] Massart, D. L., Vandeginste, B. G. M., Buydens, L. M. C., Jong, S. d., Lewi, P. J. und Smeyers-Verbeke, J.: *Handbook of Chemometrics and Qualimetrics: Part A*, Band 20A von *Data Handling in Science and Technology*. Elsevier, 1997.
- [32] Gerhards, M. und Kleinermanns, K., *J. Chem. Phys.* **103** (1995), 7392.
- [33] Janzen, C., Spangenberg, D., Roth, W. und Kleinermanns, K., *J. Chem. Phys.* **110** (1999), 9898.
- [34] Janzen, C. *Spektroskopische Strukturaufklärung der wasserstoffbrückengebundenen Cluster von Phenol mit Wasser, Ameisensäure und Essigsäure*. Dissertation, Heinrich-Heine-Universität, Math. Nat. Fakultät, Düsseldorf, 2000.
- [35] Page, R. H., Shen, Y. R. und Lee, Y. T., *J. Chem. Phys.* **88** (1988), 5362.
- [36] Riehn, C., Lahmann, C., Wassermann, B. und Brutschy, B., *Chem. Phys. Lett.* **197** (1992), 443.
- [37] Brutschy, B., *Chem. Rev.* **92** (1992), 1567.
- [38] Zwier, T. S. In *Annual Review of Physical Chemistry*, herausgegeben von H. L. Strauss, G. T. Babcock und S. L. Leone, Band 47. Annual Reviews, Palo Alto, CA, 1996, Seite 205.
- [39] Spangenberg, D., Imhof, P., Roth, W., Janzen, C. und Kleinermanns, K., *J. Phys. Chem. A* **103** (1999), 5918.
- [40] Mitsuzuka, A., Fujii, A., Ebata, T. und Mikami, N., *J. Chem. Phys.* **105** (1996), 2618.
- [41] Kneubühl, F. und Sigrist, M.: *Laser*. B.G. Teubner, Stuttgart, 1989.

- [42] Bernath, P. F.: *Spectra of Atoms and Molecules*. Oxford University Press, New York, 1995.
- [43] Stanley, R. J. und Castleman, Jr., A. W., *J. Chem. Phys.* **94** (1991), 7744.
- [44] Watanabe, T., Ebata, T., Tanabe, S. und Mikami, N., *J. Chem. Phys.* **105** (1996), 408.
- [45] Suzuki, T., Mikami, N. und Ito, M., *J. Phys. Chem.* **90** (1986), 6431.
- [46] Ebata, T., Watanabe, T. und Mikami, N., *J. Phys. Chem.* **99** (1995), 5761.
- [47] Ebata, T., Fujii, A. und Mikami, N., *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **159** (1996), 111.
- [48] Cole, A. R. H.: *Tables of Wavenumbers for the Calibration of Infrared Spectrometers*. 2. Auflage. Pergamon Press, Oxford, 1977.
- [49] Fujii, A., Iwasaki, A., Ebata, T. und Mikami, N., *J. Phys. Chem. A* **101** (1997), 5963.
- [50] Fujii, A., Iwasaki, A. und Mikami, N., *Chem. Lett.* (1997), 1099.
- [51] Fujimaki, E., Fujii, A., Ebata, T. und Mikami, N., *J. Chem. Phys.* **110** (1999), 4238.
- [52] Taylor, D. P., Goode, J. G., LeClaire, J. E. und Johnson, P. M., *J. Chem. Phys.* **103** (1995), 6293.
- [53] Goode, J. G., LeClaire, J. E. und Johnson, P. M., *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **159** (1996), 49.
- [54] LeClaire, J. E., Anond, R. und Johnson, P. M., *J. Chem. Phys.* **106** (1997), 6785.
- [55] Gerhards, M., Schiwek, M., Unterberg, C. und Kleinermanns, K., *Chem. Phys. Lett.* **297** (1998), 515.
- [56] Gerhards, M., Unterberg, C. und Schumm, S., *J. Chem. Phys.* **111** (1999), 7966.
- [57] Vernon, M. F., Krajnovich, D. J., Kwok, H. S., Lisy, J. M., Shen, Y. R. und Lee, Y. T., *J. Chem. Phys.* **77** (1982), 47.

-
- [58] Yeh, L. I., Okumura, M., Myers, J. D., Price, J. M. und Lee, Y. T., *J. Chem. Phys.* **91** (1989), 7319.
- [59] Okumura, M., Yeh, L. I., Myers, J. D. und Lee, Y. T., *J. Phys. Chem.* **94** (1990), 3416.
- [60] Choi, J.-H., Kuwata, K. T., Haas, B.-M., Cao, Y., Johnson, M. S. und Okumura, M., *J. Chem. Phys.* **100** (1994), 7153.
- [61] Weinheimer, C. J. und Lisy, J. M., *J. Chem. Phys.* **105** (1996), 2938.
- [62] Sawamura, T., Fujii, A., Sato, S., Ebata, T. und Mikami, N., *J. Phys. Chem.* **100** (1996), 8131.
- [63] Fujii, A., Iwasaki, A., Yoshida, K., Ebata, T. und Mikami, N., *J. Phys. Chem. A* **101** (1997), 1798.
- [64] Kleineremanns, K., Janzen, C., Spangenberg, D. und Gerhards, M., *J. Phys. Chem. A* **103** (1999), 5232.
- [65] Fujii, A., Sawamura, T., Tanabe, S., Ebata, T. und Mikami, N., *Chem. Phys. Lett.* **225** (1994), 104.
- [66] Nakanaga, T., Ito, F., Miyawaki, J., Sugawara, K. und Takeo, H., *Chem. Phys. Lett.* **261** (1996), 414.
- [67] Nakanaga, T., Sugawara, K., Kawamata, K. und Ito, F., *Chem. Phys. Lett.* **267** (1997), 491.
- [68] Nakanaga, T., Kawamata, K. und Ito, F., *Chem. Phys. Lett.* **279** (1997), 309.
- [69] Nakamura, H., *Int. Rev. Phys. Chem.* **10** (1991), 123.
- [70] Draves, J. A., Luthey-Schulten, Z., Liu, W.-L. und Lisy, J. M., *J. Chem. Phys.* **93** (1990), 4589.
- [71] Steinfeld, J. I., Francisco, J. S. und Hase, W. L.: *Chemical Kinetics and Dynamics*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1989.
- [72] Ito, M., *J. Mol. Spec.* **4** (1960), 106.
- [73] Ito, M., *J. Mol. Spec.* **4** (1960), 125.

- [74] Yi, M. und Schreiner, S., *Chem. Phys. Lett.* **262** (1996), 567.
- [75] Schiefke, A., Deusen, C., Jacoby, C., Gerhards, M., Schmitt, M., Kleinermanns, K. und Hering, P., *J. Chem. Phys.* **102** (1995), 9197.
- [76] Iwasaki, A., Fujii, A., Watanabe, T., Ebata, T. und Mikami, N., *J. Phys. Chem.* **100** (1996), 16053.
- [77] Abe, H., Mikami, N. und Ito, M., *J. Phys. Chem.* **86** (1982), 1768.
- [78] Abe, H., Mikami, N., Ito, M. und Udagawa, Y., *J. Phys. Chem.* **86** (1982), 2567.
- [79] Gerhards, M., Beckmann, K. und Kleinermanns, K., *Z. f. Phys. D* **29** (1994), 223.
- [80] Jacoby, C., Roth, W., Schmitt, M., Janzen, C., Spangenberg, D. und Kleinermanns, K., *J. Phys. Chem. A* **102** (1998), 4471.
- [81] Imhof, P., Roth, W., Janzen, C., Spangenberg, D. und Kleinermanns, K., *Chem. Phys.* **242** (1999), 141.
- [82] Imhof, P., Roth, W., Janzen, C., Spangenberg, D. und Kleinermanns, K., *Chem. Phys.* **242** (1999), 153.
- [83] Gruenloh, C. J., Carney, J. R., Arrington, C. A., Zwier, T. S., Fredericks, S. Y. und Jordan, K. D., *Science* **276** (1997), 1678.
- [84] Gruenloh, C. J., Carney, J. R., Hagemeister, F. C., Arrington, C. A. und Zwier, T. S., *J. Chem. Phys.* **109** (1998), 6601.
- [85] Buck, U., Ettischer, I., Melzer, M., Buch, V. und Sadlej, J., *Phys. Rev. Lett.* **80** (1998), 2578.
- [86] Roth, W., Schmitt, M., Jacoby, C., Spangenberg, D., Janzen, C. und Kleinermanns, K., *Chem. Phys.* **239** (1998), 1.
- [87] Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Gill, P. M. W., Johnson, B. G., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Keith, T., Petersson, G. A., Montgomery, J. A., Raghavachari, K., Al-Laham, M. A., Zakrzewski, V. G., Ortiz, J. V., Foresman, J. B., Cioslowski, J., Stefanov, B. B., Nanayakkara, A., Challacombe, M., Peng, C. Y., Ayala, P. Y., Chen, W., Wong, M. W.,

- Andres, J. L., Replogle, E. S., Gomperts, R., Martin, R. L., Fox, D. J., Binkley, J. S., Defrees, D. J., Baker, J., Stewart, J. P., Head-Gordon, M., Gonzalez, C. und Pople, J. A. *Gaussian 94, Revision B.3* (1994).
- [88] Boys, S. F. und Bernardi, F., *Mol. Phys.* **19** (1970), 553.
- [89] Schütz, M., Bürgi, T., Leutwyler, S. und Fischer, T., *J. Chem. Phys.* **98** (1993), 3763.
- [90] Schütz, M., Bürgi, T., Leutwyler, S. und Fischer, T., *J. Chem. Phys.* **103** (1995), 6350.
- [91] Badger, R. M. und Bauer, S. H., *J. Chem. Phys.* **4** (1936), 711.
- [92] Eucken, A. und Franck, E. U., *Z. f. Elektroch.* **52** (1948), 195.
- [93] Halford, J. O., *J. Chem. Phys.* **17** (1949), 111.
- [94] Barrow, G. M., *J. Chem. Phys.* **20** (1952), 1739.
- [95] Perchard, J.-P. und Josien, M.-L., *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.* **65** (1968), 1834.
- [96] Michielsen-Effinger, J., *J. Mol. Spec.* **29** (1969), 489.
- [97] Kakar, R. K. und Seibt, P. J., *J. Chem. Phys.* **57** (1972), 4060.
- [98] Kakar, R. K. und Quade, C. R., *J. Chem. Phys.* **72** (1980), 4300.
- [99] Durig, J. R., Bucy, W. E., Wurrey, C. J. und Carreira, L. A., *J. Phys. Chem.* **79** (1975), 988.
- [100] Richter, W. und Schiel, D., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **85** (1981), 548.
- [101] Schiel, D. und Richter, W., *J. Chem. Phys.* **78** (1983), 6559.
- [102] Fang, H. L. und Swofford, R. L., *Chem. Phys. Lett.* **105** (1984), 5.
- [103] Belhekar, A. A., Agashe, M. S. und Jose, C. I., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **86** (1990), 1781.
- [104] Barnes, A. J. und Hallam, H. E., *Trans. Faraday Soc.* **66** (1970), 1932.

- [105] Coussan, S., Bouteiller, Y., Perchard, J. P. und Zheng, W. Q., *J. Phys. Chem. A* **102** (1998), 5789.
- [106] Barnes, A. J., *J. Mol. Struct.* **113** (1984), 161.
- [107] van der Veken, B. J. und Coppens, P., *J. Mol. Struct.* **142** (1986), 359.
- [108] Krueger, P. J., Jan, J. und Wieser, H., *J. Mol. Struct.* **5** (1970), 375.
- [109] Murto, J., Räsänen, M., Aspiala, A. und Lotta, T., *J. Mol. Struct.* **108** (1984), 99.
- [110] Caballero, J. C. und van der Maas, J. H., *J. Mol. Struct.* **127** (1985), 57.
- [111] Dothe, H., Lowe, M. A. und Alper, J. S., *J. Phys. Chem.* **93** (1989), 6632.
- [112] Shaw, R. A., Wieser, H., Dutler, R. und Rauk, A., *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990), 5401.
- [113] Bakke, J. M. und Bjerkeseth, L. H., *J. Mol. Struct.* **407** (1997), 27.
- [114] Ehbrecht, M. und Huiskens, F., *J. Phys. Chem. A* **101** (1997), 7768.
- [115] Coggeshall, N. D., *J. Am. Chem. Soc.* **69** (1947), 1620.
- [116] Lipert, R. J. und Colson, S. D., *J. Phys. Chem.* **93** (1989), 3894.
- [117] Hartland, G. V., Henson, B. F., Venturo, V. A. und Felker, P. M., *J. Phys. Chem.* **96** (1992), 1164.
- [118] Cordes, E., Dopfer, O., Wright, T. G. und Müller-Dethlefs, K., *J. Phys. Chem.* **97** (1993), 7471.
- [119] Imhof, P.: *Dispergierte Fluoreszenzspektroskopie an wasserstoffbrückenge-bundenen Clustern*. Diplomarbeit, Heinrich-Heine-Universität, Institut für Physikalische Chemie, Düsseldorf, 1998.
- [120] DeHaan, D. O., Holton, A. L. und Zwier, T. S., *J. Chem. Phys.* **90** (1989), 3952.
- [121] Tanabe, S., Ebata, T., Fujii, M. und Mikami, N., *Chem. Phys. Lett.* **215** (1993), 347.

- [122] Pribble, R. N. und Zwier, T. S., *Science* **265** (1994), 75.
- [123] Koopmans, T., *Physica* **1** (1934), 104.
- [124] Rabalais, J. W.: *Principles of Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*. Wiley, New York, 1977.
- [125] Guyon, P. M. und Berkowitz, J., *J. Chem. Phys.* **54** (1971), 1814.
- [126] Watanabe, K., *J. Chem. Phys.* **22** (1954), 1564.
- [127] Wigner, E. P., *Phys. Rev.* **73** (1948), 1002.
- [128] Geltman, S., *Phys. Rev.* **102** (1956), 171.
- [129] Bracewell, R. N.: *The Fourier Transform and its Applications*. McGraw Hill Book Company, New York, 1978.
- [130] Berden, G., Meerts, W. L., Schmitt, M. und Kleinermauns, K., *J. Chem. Phys.* **104** (1996), 972.
- [131] Gerhards, M., Jansen, A., Unterberg, C. und Kleinermauns, K., *Chem. Phys. Lett.* (2001). Zur Veröffentlichung eingereicht.
- [132] Küpper, J. *Rotationsauflösende Laserspektroskopie - Beziehung zwischen Struktur und interner Dynamik von Molekülen*. Dissertation, Heinrich-Heine-Universität, Math. Nat. Fakultät, Düsseldorf, 2000.
- [133] Westphal, A., Dissertation, Heinrich-Heine-Universität, Math. Nat. Fakultät, Düsseldorf. In Vorbereitung.
- [134] Lewis, J. D., Malloy, Jr., T. B., Chao, T. H. und Laane, J., *J. Mol. Struct.* **12** (1972), 427.
- [135] Hobza, P., Burcl, R., Špirko, V., Dopfer, O., Müller-Dethlefs, K. und Schlag, E. W., *J. Chem. Phys.* **101** (1994), 990.
- [136] Lipert, R. J., Bermudez, G. und Colson, S. D., *J. Phys. Chem.* **92** (1988), 3801.
- [137] Lipert, R. J. und Colson, S. D., *J. Chem. Phys.* **89** (1988), 4579.
- [138] Lipert, R. J. und Colson, S. D., *J. Chem. Phys.* **92** (1990), 3240.

- [139] Dopfer, O., Reiser, G., Müller-Dethlefs, K., Schlag, E. W. und Colson, S. D., *J. Chem. Phys.* **101** (1994), 974.
- [140] Dopfer, O. und Müller-Dethlefs, K., *J. Chem. Phys.* **101** (1994), 8508.
- [141] Fuke, K., Yoshiuchi, H., Kaya, K., Achiba, Y., Sato, K. und Kimura, K., *Chem. Phys. Lett.* **108** (1984), 179.
- [142] Atkins, P. W.: *Physikalische Chemie*. Verlag Chemie, Weinheim, 1990.
- [143] Gallagher, T. F.: *Rydberg Atoms*. Cambridge University Press, 1994.
- [144] Chupka, W. A., *J. Chem. Phys.* **98** (1993), 4520.
- [145] Duncan, M. A., Dietz, T. G. und Smalley, R. E., *J. Chem. Phys.* **75** (1981), 2118.
- [146] Chewter, L. A., Sander, M., Müller-Dethlefs, K. und Schlag, E. W., *J. Chem. Phys.* **86** (1987), 4737.
- [147] Lemaire, J., Dimicoli, I., Piuze, F. und Botter, R., *Chem. Phys.* **115** (1987), 119.
- [148] Schütz, M., Bürgi, T. und Leutwyler, S., *J. Mol. Struct.* **276** (1992), 117.
- [149] Watanabe, H. und Iwata, S., *J. Chem. Phys.* **105** (1996), 420.
- [150] Re, S. und Osamura, Y., *J. Phys. Chem. A* **102** (1998), 3798.
- [151] Mikami, N., Sato, S. und Ishigaki, M., *Chem. Phys. Lett.* **202** (1993), 431.
- [152] Sato, S. und Mikami, N., *J. Phys. Chem.* **100** (1996), 4765.
- [153] Lipert, R. J. und Colson, S. D., *J. Phys. Chem.* **93** (1989), 135.
- [154] Courty, A., Mons, M., Dimicoli, B., Piuze, F., Brenner, V. und Millié, P., *J. Phys. Chem. A* **102** (1998), 4890.
- [155] Müller-Dethlefs und Schlag, E. W., *Angew. Chem., Int.* **37** (1998), 1346.
- [156] Gonohe, N., Abe, H., Mikami, N. und Ito, M., *J. Phys. Chem.* **89** (1985), 3642.

- [157] Hager, J., Ivanco, M. I., Smith, M. A. und Wallace, S. C., *Chem. Phys.* **105** (1986), 397.
- [158] Tomoda, S. und Kimura, K., *Chem. Phys. Lett.* **111** (1984), 434.
- [159] Marchand, P. und Marmet, L., *Rev. Sci. Inst.* **54** (1983), 1034.
- [160] Bethea, R. M., Duran, B. S. und Boullion, T. L.: *Statistical methods for engineers and scientists*. Statistics : textbooks and monographs, 2. Auflage. Dekker, New York, 1985.
- [161] Wales, D. J. und Hodges, M. P., *Chem. Phys. Lett.* **286** (1998), 65.
- [162] Kebarle, P., Searles, S. K., Zolla, A., Scarborough, J. und Arshadi, M., *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967), 6393.
- [163] Cunningham, A. J., Payzant, J. D. und Kebarle, P., *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972), 7627.
- [164] DeFrees, D. J., McIver, Jr., R. T. und Hehre, W. J., *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980), 3334.
- [165] Gadosy, T. A., Shukla, D. und Johnston, L. J., *J. Phys. Chem. A* **103** (1999), 8834.
- [166] Schwarz, H. A., *J. Chem. Phys.* **67** (1977), 5525.
- [167] Newton, M. D., *J. Chem. Phys.* **67** (1977), 5535.
- [168] Crofton, M. W., Price, J. M. und Lee, Y. T. *IR Spectroscopy of Hydrogen Bonded Charged Clusters*, Band II von *Chemical Physics* 56. Springer, Berlin Heidelberg, 1994 Seite 44.
- [169] Chaban, G. M., Jong, J. O. und Gerber, R. B., *J. Phys. Chem. A* **104** (2000), 2772.
- [170] Chang, H.-C., Jiang, J.-C., Chang, H.-C., Wang, L. R. und Lee, Y. T., *Israel J. Chem.* **39** (1999), 231.
- [171] Leutwyler, S., Bürgi, T., Schütz, M. und Taylor, A., *Faraday Discuss.* **97** (1994), 285.

- [172] Wang, Y.-S., Chang, H.-C., Jiang, J.-C., Lin, S. H., Lee, Y. T. und Chang, H.-C., *J. Am. Chem. Soc.* **120** (1998), 8777.
- [173] Wei, D. und Salahub, D. R., *J. Chem. Phys.* **101** (1994), 7633.
- [174] Roth, W. *Laserspektroskopie der Schwingungen der niedrigsten elektronischen Zustände von Phenol, Phenol/Wasser-Clustern und Benzotriazol*. Dissertation, Heinrich-Heine-Universität, Math. Nat. Fakultät, Düsseldorf, 1998.
- [175] Baer, T., Tsai, B. P., Smith, D. und Murray, P. T., *J. Chem. Phys.* **64** (1976), 2460.
- [176] Durant, J. L., Rider, D. M., Anderson, S. L., Proch, F. D. und Zare, R. N., *J. Chem. Phys.* **80** (1984), 1817.
- [177] Kühlewind, H., Neusser, H. J. und Schlag, E. W., *J. Phys. Chem.* **88** (1984), 6104.
- [178] Kühlewind, H., Kiermeier, A. und Neusser, H. J., *J. Chem. Phys.* **85** (1986), 4427.
- [179] Lemaire, J., Dimicoli, I. und Botter, R., *Chem. Phys.* **115** (1987), 129.
- [180] Spangenberg, D., Janzen, C. und Kleineremanns, K., *Appl. Phys. B* **71** (2000), 635.
- [181] Bergmann, T. *Persönliche Mitteilung*.
- [182] Waterloo Maple Software. *Maple V, Release 3* (1994).
- [183] Harland, P. W., Franklin, J. L. und Carter, D. E., *J. Chem. Phys.* **58** (1972), 1430.
- [184] Baer, T. und Hase, W. L.: *Unimolecular Reaction Dynamics: Theory and Experiments*. Oxford University Press, New York, 1996.
- [185] Perrin, M. J., *Annales de Physique* **11** (1919), 1.
- [186] Schindler, T., Berg, C., Niedner-Schatteburg, G. und Bondybey, V. E., *Chem. Phys. Lett.* **250** (1996), 301.

- [187] Berg, C., Achatz, U., Beyer, M., Joos, S., Albert, G., Schindler, T., Niedner-Schatteburg, G. und Bondybey, V. E., *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **167** (1997), 723.
- [188] Beyer, M., Achatz, U., Berg, C., Joos, S., Niedner-Schatteburg, G. und Bondybey, V. E., *J. Phys. Chem. A* **103** (1999), 671.
- [189] Bondybey, V. E., Beyer, M., Achatz, U., Joos, S. und Niedner-Schatteburg, G., *Israel J. Chem.* **39** (1999), 213.
- [190] Forst, W.: *Theory of Unimolecular Reactions*. Academic Press, New York, 1973.
- [191] Holbrook, K. A., Pilling, M. J. und Robertson, S. H.: *Unimolecular Reactions*. 2. Auflage. Wiley, New York, 1990.
- [192] Andlauer, B. und Ottinger, C., *J. Chem. Phys.* **55** (1971), 1471.
- [193] Rice, O. K. und Ramsperger, H. C., *J. Am. Chem. Soc.* **50** (1928), 617.
- [194] Kassel, L. S., *J. Phys. Chem.* **32** (1928), 1065.
- [195] Robinson, P. J. und Holbrook, K. A.: *Unimolecular Reactions*. Wiley-Interscience, New York, 1972.
- [196] Gilbert, R. G. und Smith, S. C.: *Theory of Unimolecular and Recombination Reactions*. Blackwell Scientific, Oxford, 1990.
- [197] Ebata, T., Furukawa, M., Suzuki, T. und Ito, M., *J. Opt. Soc. Am. B* **7** (1990), 1890.
- [198] Schmitt, M. *Laserspektroskopie wasserstoffbrückengebundener Cluster im Überschalldüsenstrahl*. Dissertation, Ruprecht-Karl-Universität, Heidelberg, 1992.
- [199] Abramowitz, M. und Stegun, I. A.: *Handbook of Mathematical Functions*. 9. Auflage. Dover Publications, New York, 1970.
- [200] Beyer, T. und Swinehart, D. F., *Commun. Assoc. Comput. Machin.* **16** (1973), 379.
- [201] Stein, S. E. und Rabinovitch, B. S., *Chem. Phys. Lett.* **49** (1977), 183.

- [202] Stein, S. E. und Rabinovitch, B. S., *J. Chem. Phys.* **58** (1973), 2438.
- [203] Illenberger, E. und Momigny, J.: *Gaseous Molecular Ions: An Introduction to Elementary Processes Induced by Ionization*, Band 1 von *Topics in Physical Chemistry*. Steinkopff Verlag, Springer-Verlag, Darmstadt, New York, 1992.
- [204] Current, J. H. und Rabinovitch, B. S., *J. Chem. Phys.* **38** (1963), 783.
- [205] Longuet-Higgins, H. C., *Mol. Phys.* **6** (1963), 445.
- [206] Bunker, P. R. und Jensen, P.: *Molecular Symmetry and Spectroscopy*. 2. Auflage. NRC Research Press, Ottawa, Ontario, Canada, 1998.
- [207] Quack, M. und Troe, J., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **78** (1974), 240.
- [208] Roth, W. *Unveröffentlichte Ergebnisse*.
- [209] Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Zakrzewski, V. G., Montgomery, Jr., J. A., Stratmann, R. E., Burant, J. C., Dapprich, S., Millam, J. M., Daniels, A. D., Kudin, K. N., Strain, M. C., Farkas, O., Tomasi, J., Barone, V., Cossi, M., Cammi, R., Mennucci, B., Pomelli, C., Adamo, C., Clifford, S., Ochterski, J., Petersson, G. A., Ayala, P. Y., Cui, Q., Morokuma, K., Malick, D. K., Rabuck, A. D., Raghavachari, K., Foresman, J. B., Cioslowski, J., Ortiz, J. V., Baboul, A. G., Stefanov, B. B., Liu, G., Liashenko, A., Piskorz, P., Komaromi, I., Gomperts, R., Martin, R. L., Fox, D. J., Keith, T., Al-Laham, M. A., Peng, C. Y., Nanayakkara, A., Gonzalez, C., Challacombe, M., Gill, P. M. W., Johnson, B., Chen, W., Wong, M. W., Andres, J. L., Gonzalez, C., Head-Gordon, M., Replogle, E. S. und Pople, J. A. *Gaussian 98, Revision A.7*. Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA (1998).
- [210] Wolf, K., Kuge, H.-H., Schmitt, M. und Kleinermanns, K., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **96** (1992), 1309.
- [211] Townes, C. H. und Schawlow, A. L.: *Microwave Spectroscopy*. Dover Publications, New York, 1975.
- [212] Gerhards, M. *Persönliche Mitteilung*.

- [213] Schmitt, M. *Persönliche Mitteilung*.
- [214] Wilson, W. G., Viswanathan, K. S., Sekreta, E. und Reilly, J. P., *J. Phys. Chem.* **88** (1984), 672.
- [215] Gorin, E., *Acta Physicochimica U.R.S.S* **9** (1938), 681.
- [216] Nikitin, E. E., *Theor. Exp. Chem.* **1** (1965), 90.
- [217] Pechukas, P. und Light, J. C., *J. Chem. Phys.* **42** (1965), 3281.
- [218] Pechukas, P., Light, J. C. und Rankin, C., *J. Chem. Phys.* **44** (1966), 794.
- [219] Klots, C. E., *J. Phys. Chem.* **75** (1971), 1526.
- [220] Klots, C. E., *Z. Naturforsch. A* **27** (1972), 553.
- [221] Chesnavich, W. J. und Bowers, M. T., *J. Chem. Phys.* **66** (1977), 2306.
- [222] Mafuné, F., Hashimoto, Y. und Kondow, T., *Chem. Phys. Lett.* **274** (1997), 127.
- [223] Morgan, S., Keese, R. G. und Castleman, Jr., A. W., *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989), 3841.
- [224] Wei, S., Tzeng, W. B. und Castleman, Jr., A. W., *J. Chem. Phys.* **93** (1990), 2506.
- [225] Castleman, Jr., A. W., Tzeng, W. B., Wei, S. und Morgan, S., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **86** (1990), 2417.
- [226] Pliego, Jr., J. und Riveros, J. M., *J. Chem. Phys.* **112** (2000), 4045.
- [227] Foltin, M., Grill, V., Rauth, T., Herman, Z. und Märk, T. D., *Phys. Rev. Lett.* **68** (1992), 2019.
- [228] Echt, O., Kreisler, D., Knapp, M. und Recknagel, E., *Chem. Phys. Lett.* **108** (1984), 401.
- [229] Gerhards, M. und Unterberg, C., *Appl. Phys. A* **72** (2001), 273.
- [230] van Cittert, P. H., *Z. Physik* **69** (1931), 298.
- [231] Burger, H. C. und van Cittert, P. H., *Z. Physik* **79** (1932), 722.

- [232] Marchetti, A. A. und Mignerey, A. C., *Nucl. Inst. & Meth. in Phys. Res.* **A324** (1993), 288.
- [233] Wang, Q., Allred, D. D. und Knight, L. V., *J. Raman Spectr.* **26** (1995), 1039.
- [234] Jansson, P. A., *J. Opt. Soc. Am.* **60** (1970), 184.
- [235] Allen, L. C., Gladney, H. M. und Glarum, S. H., *J. Chem. Phys.* **40** (1964), 3135.
- [236] Flores-Llamas, H., *Rev. Sci. Inst.* **66** (1995), 3989.
- [237] Bartsch, H.-J.: *Taschenbuch mathematischer Formeln*. 14. Auflage. Fachbuchverlag Leipzig, Leipzig, 1991.
- [238] Barlow, R. J.: *Statistics: A Guide to the Use of Statistical Methods in the Physical Sciences*. John Wiley & Sons, Chichester, New York, 1989.

Danksagung

Professor Karl Kleinermanns möchte ich herzlich dafür danken, dass ich in seinem Arbeitskreis mitmachen durfte, für seine stetigen motivierenden Ideen, seinen Enthusiasmus an der Forschung und seinem Interesse an meiner Arbeit.

Professor Rainer Weinkauff möchte ich für seine spontane Bereitschaft danken, das Zweitgutachten trotz eigener terminlicher Schwierigkeiten zu übernehmen und mir dazu noch so manche hilfreiche Anregung zu geben.

Christoph Janzen danke ich für die tolle, kameradschaftliche Zusammenarbeit in den letzten Jahren. Sein Händchen fürs Laserjustieren hat so manche Messung doch noch ermöglicht. Dazu hat's dann auch am nötigen Spass nicht gefehlt, wenn zum zigten Mal alles schiefging.

Ich möchte Michael Schmitt herzlich danken für seine ständige Aufmerksamkeit und Geduld bei *allen* spektroskopischen und anderen Fragen, dafür dass er es irgendwie schaffte (wahrscheinlich relativistisch...), dem Tag etwa 36 Stunden abzuzwingen, um zig Korrekturen zu lesen und Diskussionen zu führen, während er dabei noch seine eigene Arbeit unter Dach und Fach kriegen musste.

Ohne Jochen Küpper's Linux- und L^AT_EX-Hilfen wäre diese Arbeit wahrscheinlich im nächsten Jahrtausend fertiggeworden. Ich danke Jochen für seine ausgezeichneten Ideen und Diskussionen beim Programmieren, "komputern", ++ für die Erkenntnis, wie wichtig manchmal eine *präzise* Formulierung eines Problems sein kann.

Arnim Westphal und Holger Möltgen danke ich für die tägliche richtige Dosis Humor, die den wissenschaftlichen Alltag erst erträglich machen. Auch möchte ich Holger für die wundervollen Billllllder danken, die er irgendwie aus dem Ärmel zauberte.

Klaus Kelbert möchte ich für seine Kunst danken, auch die defekteste Elektronik doch irgendwie zum Laufen zu bringen und Geräte zu basteln, die physikalisch gar nicht möglich sein dürften.

Klaus-Peter Werner danke ich herzlich für die technischen Zeichnungen, die er mit solcher Liebe fürs Detail hingekriegt hat.

Dank Wolfgang Roth's tollen Tipps bei theoretischen Fragen und seinen endlosen Rechnungen, die er mir freundlicherweise zur Verfügung stellte, konnte diese Arbeit *doch noch* vollbracht werden! Seine vielen nützlichen Tools, wie *G9xtab* und *IR2tab* haben so manchen Aufwand minimiert.

Petra Imhof danke ich für die vielen Tees und tollen Gespräche, für ihre Rechnungen am Phenol-Ethanol und ihr Engagement an der richtigen Mischung von Theorie und Experiment.

Markus Gerhards danke ich für seine *geladenen* Phenol-Wasser-Inputs und die konstruktiven Diskussionen, wie und warum man denn nun mit IR-Lasern am effektivsten kleine, unschuldige Cluster kaputtmacht.

Ulli Möller danke ich für so manche Pizza um Mitternacht und den Spass beim 8-Uhr-Brötchen-Frühstück.

Ich möchte Christoph Jacoby danken für die viele Hackerei an *Almess* und anderen Programmen, für den gemeinsamen Spass beim Messen, und für seine Fähigkeit, harte Nüsse durch Ausdauer zu knacken.

Meinem Bruder Johannes möchte ich für so manche durchgemachte Computernacht danken, die uns nach der Antwort auf alle, aber wirklich alle Fragen des Universum näher brachte. Ohne ihn wäre das Projekt *Answer 42* nicht in der Form verwirklicht worden. Auch möchte ich Douglas Adams für seine vielen Hinweise in seinen *Anhalter*-Büchern danken, wie man durch paradoxe Logik Erkenntnis gewinnen kann....

Diese Arbeit wäre ohne meine Familie nicht möglich gewesen! Ich möchte Ingrid und meiner Tochter Madita von Herzen dafür danken, dass sie die Bürde meiner Arbeit so tapfer ertragen und mir durch Liebe und Weisheit immer den existentiellen seelischen Rückhalt gegeben haben.