

**Spektroskopische Strukturaufklärung der  
wasserstoffbrückengebundenen Cluster von  
Phenol mit Wasser, Ameisensäure und  
Essigsäure**

*Inaugural-Dissertation*

zur Erlangung des Doktorgrades der  
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von  
**Christoph Janzen**  
aus Northeim

Düsseldorf 2000

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

Referent: Prof. Dr. K. Kleinermanns

Koreferent: Prof. Dr. R. Weinkauf

Tag der mündlichen Prüfung: 28. 06. 2000

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Wintersemester 96/97 bis zum Sommersemester 2000 am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie I der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf unter der Leitung von Herrn Professor Dr. Karl Kleinermanns angefertigt.

Ich danke Herrn Professor Dr. Karl Kleinermanns für seine beständige Diskussionsbereitschaft und sein stetes Interesse am Fortgang der Arbeit.

Herrn Professor Dr. Rainer Weinkauff möchte ich für die Übernahme des Zweitgutachtens danken.

Petra Imhof und Wolfgang Roth gilt mein Dank für das Zurverfügungstellen von berechneten Strukturen und Schwingungen der hier untersuchten Phenolcluster.

Holger Möltgen und Arnim Westphal haben immer zu einer entspannten Büroatmosphäre beigetragen, ebenso danke ich allen anderen Arbeitskollegen für das angenehme Institutsklima.

Mein besonderer Dank gilt meinem Kollegen Daniel Spangenberg, mit dem ich den größten Teil der Messungen zusammen durchgeführt habe und der durch seinen Einsatz und seine Hilfsbereitschaft viel zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

Auch von Herrn Büttgenbach und den Mitarbeitern der Feinmechanik habe ich oft Unterstützung erhalten.

Nicht zuletzt möchte ich mich bei der Universität Düsseldorf für die Gewährung eines Graduiertenförderungsstipendiums und beim Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung in Form eines Doktorandenstipendiums sehr herzlich bedanken.

Ich versichere hiermit, daß ich diese Arbeit selbständig angefertigt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt sowie Zitate kenntlich gemacht habe.

Düsseldorf im Mai 2000

Christoph Janzen

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>DAS EXPERIMENT</b> .....	<b>6</b>
2.1	SPEKTROSKOPISCHE TECHNIKEN .....	6
2.2	SPEKTROSKOPIE IM MOLEKULARSTRAHL.....	10
2.3	ERZEUGUNG VON GEPULSTEM INFRAROTLICHT .....	12
2.4	DER EXPERIMENTELLE AUFBAU.....	14
2.4.1	<i>Die Molekularstrahlapparatur</i> .....	14
2.4.2	<i>Die Lasersysteme</i> .....	17
2.4.3	<i>Spektrale Eichung von UV und IR Laser</i> .....	23
<b>3</b>	<b>UNTERSUCHUNGEN AN PHENOL-WASSERCLUSTERN</b> .....	<b>27</b>
3.1	ZWEIFARBEN-REMPEI MESSUNGEN AN PHENOL(H <sub>2</sub> O) <sub>1-12</sub> .....	29
3.2	UV-UV-DOPPELRESONANZSPEKTROSKOPIE AN PHENOL(H <sub>2</sub> O) <sub>7,8</sub> .....	34
3.3	MOLEKULARE SOLVATOCHROMIE IM PHENOL-WASSER SYSTEM .....	39
3.4	VERGLEICH DER SIGNALINTENSITÄTEN DER PHENOL-WASSERCLUSTER .....	43
3.5	IR-UV-DOPPELRESONANZSPEKTREN DER PHENOL-WASSERCLUSTER.....	45
3.5.1	<i>Die Cluster Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>0-4</sub></i> .....	46
3.5.2	<i>Die Cluster Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>5,6</sub></i> .....	49
3.5.3	<i>Der Cluster Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>7</sub></i> .....	51
3.5.4	<i>Der Cluster Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub></i> .....	52
3.6	DISKUSSION DER ERGEBNISSE.....	55
3.6.1	<i>Theoretische Beschreibung der Schwingungsbewegungen</i> .....	56
3.6.2	<i>Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub></i> .....	59
3.6.3	<i>Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub></i> .....	62
3.6.4	<i>Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub></i> .....	64
3.6.5	<i>Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub></i> .....	67
3.6.6	<i>Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub></i> .....	71
3.6.7	<i>Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub></i> .....	77
3.6.8	<i>Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>7</sub></i> .....	81
3.6.9	<i>Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub></i> .....	86

3.6.10	<i>Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>9, 12</sub></i> .....	90
3.7	VERGLEICH DER ERGEBNISSE MIT WASSER IN KONDENSIRTER PHASE .....	91
<b>4</b>	<b>UNTERSUCHUNGEN AN PHENOL-AMEISENSÄURECLUSTERN .....</b>	<b>96</b>
4.1	THEORETISCHE STRUKTUREN DER PHENOL-AMEISENSÄURECLUSTER .....	97
4.1.1	<i>Phenol(HCOOH)<sub>1</sub></i> .....	98
4.1.2	<i>Phenol(HCOOH)<sub>2</sub></i> .....	100
4.2	REMPI UND IR-UV-DOPPELRESONANZMESSUNGEN DER PHENOL- AMEISENSÄURECLUSTER .....	102
4.2.1	<i>Phenol(HCOOH)<sub>1</sub></i> .....	104
4.2.2	<i>Phenol(HCOOH)<sub>2</sub></i> .....	106
<b>5</b>	<b>UNTERSUCHUNGEN AN PHENOL-ESSIGSÄURECLUSTERN.....</b>	<b>110</b>
5.1	THEORETISCHE STRUKTUREN DER PHENOL-ESSIGSÄURECLUSTER .....	111
5.2	REMPI-SPEKTREN DER PHENOL ESSIGSÄURECLUSTER .....	113
5.3	IR-UV-DOPPELRESONANZMESSUNGEN DER PHENOL ESSIGSÄURECLUSTER .....	117
<b>6</b>	<b>LITERATURANGABEN.....</b>	<b>122</b>

## Zusammenfassung

Mit Hilfe der Zweifarben-REMPI-Spektroskopie, der UV-UV- sowie der IR-UV-Doppelresonanzspektroskopie wurden die Cluster Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1-9, 12</sub>, Phenol(HCOOH)<sub>1, 2</sub> und Phenol(CH<sub>3</sub>COOH)<sub>2-4</sub> untersucht. Auf der Basis von spektroskopischen Ergebnissen und *ab initio* Rechnungen wurden Strukturzuordnungen getroffen. Als besonders wertvoll für die Ermittlung der Clustergeometrien haben sich dabei die Verschiebungen der elektronischen Ursprünge der Cluster gegenüber dem elektronischen Ursprung des Phenols und die mit der IR-UV-Doppelresonanzspektroskopie ermittelten OH-Streckschwingungsfrequenzen erwiesen.

Durch eine langwellige Ionisationsfarbe (355nm) in den Zweifarben-REMPI Messungen an Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1-9, 12</sub> konnten fragmentierungsarme Spektren auf den jeweiligen Muttermassen erhalten werden, aus denen die elektronischen Ursprünge dieser Cluster bestimmt wurden.

An Clustern mit sieben und acht Wassermolekülen wurden UV-UV-Doppelresonanzmessungen („spektrales Lochbrennen“) durchgeführt, es konnte so jeweils die Existenz von drei verschiedenen Isomeren nachgewiesen werden.

Ein Vergleich der Signal / Rauschen Verhältnisse der verschiedenen Ursprünge deutet auf eine besondere Stabilität von Clustern mit sieben und acht Wassermolekülen hin.

Für die Cluster Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1-8</sub> konnten IR-UV-Doppelresonanzspektren zwischen 3100 und 3800cm<sup>-1</sup> erhalten werden, in den Systemen mit sieben und acht Wassermolekülen wurden jeweils die Spektren der beiden stärksten Isomere aufgenommen.

Vergleiche der experimentellen OH-Streckschwingungsfrequenzen mit berechneten Schwingungsfrequenzen, die aus geometrieoptimierten *ab initio* Strukturen erhalten wurden, ermöglichen eine Bestimmung der Struktur. Cluster mit bis zu vier Wassermolekülen zeigen zyklische Strukturen, in denen alle Monomere zweifach koordiniert sind. Cluster mit fünf und sechs Wassermolekülen weisen schwache Verbrückungen auf, die zu dreifach koordinierten Wassermolekülen führen, die mit beiden Wasserstoffatomen Wasserstoffbrücken eingehen („double Donor“ Wassermoleküle). Cluster mit sieben und acht Wassermolekülen sind aus kubischen Strukturen aufgebaut, ihre IR-Spektren werden von den dreifach koordinierten double Donor Wassermolekülen dominiert. Vergleiche mit Messungen an Wasser- und Eisoberflächen zeigen, daß auch dort dreifach koordinierte Wassermoleküle eine wichtige Rolle spielen.

Durch eine Kombination von Einfarben-REMPI und IR-UV-Doppelresonanzspektroskopie konnte gezeigt werden, daß die Phenol(Ameisensäure)<sub>1, 2</sub> Cluster zyklisch sind. In beiden Fällen ist das Phenolmolekül gleichzeitig Donor und Akzeptor, im Cluster mit zwei Ameisensäuremolekülen ist das in der Gasphase vorliegende Dimer aufgebrochen und Phenol in den Ring eingebunden. Im System Phenol-Essigsäure konnte kein 1:1 Cluster beobachtet werden. Die IR- und die REMPI-Spektren deuten für den 1:2 Cluster auf ein Essigsäuredimer mit einem außen angehängtem Phenolmolekül hin. Die Struktur des 1:3 Clusters ist ähnlich aufgebaut.

## **1 Einleitung**

Wasserstoffbrücken besitzen für eine große Zahl von Phänomenen aus den Bereichen der Physik wie der Chemie eine fundamentale Bedeutung. Durch sie können so unterschiedliche Vorgänge wie die Kondensation und das Gefrieren von Wasser, katalytische Oberflächeneffekte, die Faltung und strukturelle Organisation von Proteinen oder die Replikation der DNA erklärt werden.

Unter einer Wasserstoffbrücke versteht man eine Bindung, die sich zwischen einem an ein elektronegatives Element (Protonendonator, im Folgenden auch nur Donor genannt) kovalent gebundenes Wasserstoffatom und dem einsamen Elektronenpaar eines anderen elektronegativen Atoms (Protonenakzeptor, im Folgenden auch Akzeptor genannt) ausbildet. Für Donor und Akzeptor kommen vor allem Sauerstoff und Stickstoff, seltener auch Schwefel, Halogene und Kohlenstoff in Frage.

Die Bindungsenergie einer typischen Wasserstoffbrückenbindung läßt sich näherungsweise in verschiedene Beiträge aufteilen: Zu den langreichweitigen Wechselwirkungen zählen die elektrostatische Wechselwirkung zwischen den permanenten elektrischen Momenten der Monomere, wobei im allgemeinen die Dipol-Dipol-Wechselwirkung am größten ist, die Induktions-Wechselwirkung (gegenseitige Polarisierung der Monomere) und die Dispersions-Wechselwirkung (quantenmechanische Korrelation der Ladungsdichtefluktuationen in den benachbarten Molekülen). Hinzutretende kurzreichweitige Resonanzeffekte haben vor allem in sehr starken Wasserstoffbrückenbindungen wie z.B. im  $(\text{HF}_2)^-$  Anion eine größere Bedeutung.

Gerade die relativ geringen Bindungsenergien von ca. 12-20kJ/mol für Bindungen vom Typ  $\text{OH} \leftrightarrow \text{O}$  bzw. von 12-16kJ/mol für Bindungen vom Typ  $\text{NH} \leftrightarrow \text{O}$  machen diese Bindung für biologische Systeme wertvoll, da sie unter physiologischen Bedingungen leicht geknüpft und gebrochen werden können. Allgemeine Einführungen zum Thema Wasserstoffbrücken finden sich in [1], [2] und [3].

Eine besonders detaillierte Untersuchung dieser Bindung wird durch das Studium von wasserstoffbrückengebundenen Komplexen, im Folgenden Cluster genannt, ermöglicht. Werden diese Cluster durch Expansion der in einem Edelgas verdünnten Monomere durch eine Düse ins Vakuum erzeugt, so erhält man sie in einem isolierten, stoß- und wechselwirkungsfreien Zustand, der die genaue Untersuchung struktureller Eigenschaften ermöglicht. Darüber hinaus eröffnet sich so die Möglichkeit, experimentelle Ergebnisse mit

*ab initio* Rechnungen auf hohem Niveau, die für kleine, isolierte Cluster, nicht aber für kondensierte Phasen möglich sind, zu vergleichen.

Durch Stöße mit dem Trägergas während der Expansion werden die Cluster stark abgekühlt und ihre Populationsverteilung auf wenige Rotations- und Vibrationszustände eingegrenzt. Dies bietet ideale Voraussetzungen für die spektroskopische Untersuchung, da Schwingungs- oder sogar Rotationsauflösung der Spektren möglich wird und gleichzeitig die Interpretation der Übergänge stark erleichtert wenn nicht erst ermöglicht wird.

Die geringe Teilchenkonzentration in einem Molekularstrahl macht den Einsatz großer Lichtintensitäten für solche Untersuchungen nötig, oft verwendet man gepulste Lasersysteme. Die bevorzugte spektroskopische Methode zur Untersuchung von Wasserstoffbrücken ist sicherlich die Infrarotspektroskopie, da die OH-Streckschwingungsfrequenz [ $\nu_s(\text{OH})$ ] eine sensible Sonde für Charakter und Bindungsstärke z. B. einer  $\text{OH} \leftrightarrow \text{O}$  Bindung darstellt. So läßt sich die Frequenz  $\nu_s(\text{OH})$  beispielsweise gut mit dem O-O Abstand in vielen wasserstoffbrückengebundenen Festkörpern korrelieren<sup>3</sup>. Je stärker die Wasserstoffbrücke wird, um so weiter ist die OH Streckschwingungsfrequenz nach Rot verschoben. Gleichzeitig nehmen die Intensität und die Halbwertsbreite der Bande durch die Wasserstoffbindung stark zu. Eine quantitative Beziehung zwischen der OH Streckschwingungsfrequenz von Phenol und einer Serie von verschieden stark basischen Akzeptormolekülen wurde vor kurzem von Mikami et al. gefunden<sup>4</sup>. So steigt die Protonenaffinität von Wasser (696kJ/mol) über Methanol, Ammoniak, Trimethylamin, Diethylamin bis hin zu Triethylamin (971kJ/mol) kontinuierlich an. Gleichzeitig wächst der Rotshift der phenolischen OH-Streckschwingung in den jeweiligen wasserstoffbrückengebundenen Clustern von  $133\text{cm}^{-1}$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ) über  $363\text{cm}^{-1}$  ( $\text{NH}_3$ ) bis auf  $672\text{cm}^{-1}$  (Triethylamin) an. Ein ähnlich großer Rotshift ist auch in den elektronischen Ursprüngen der entsprechenden Cluster zu beobachten.

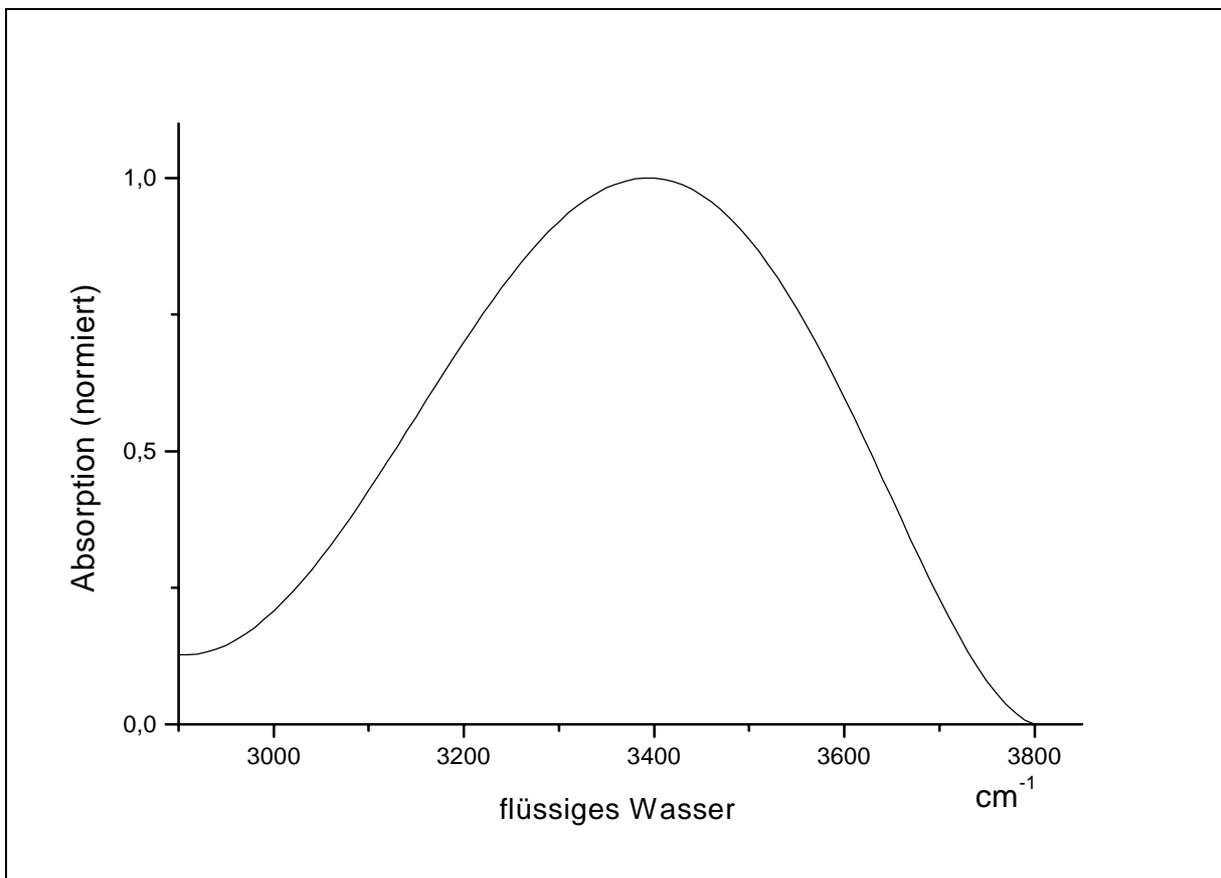
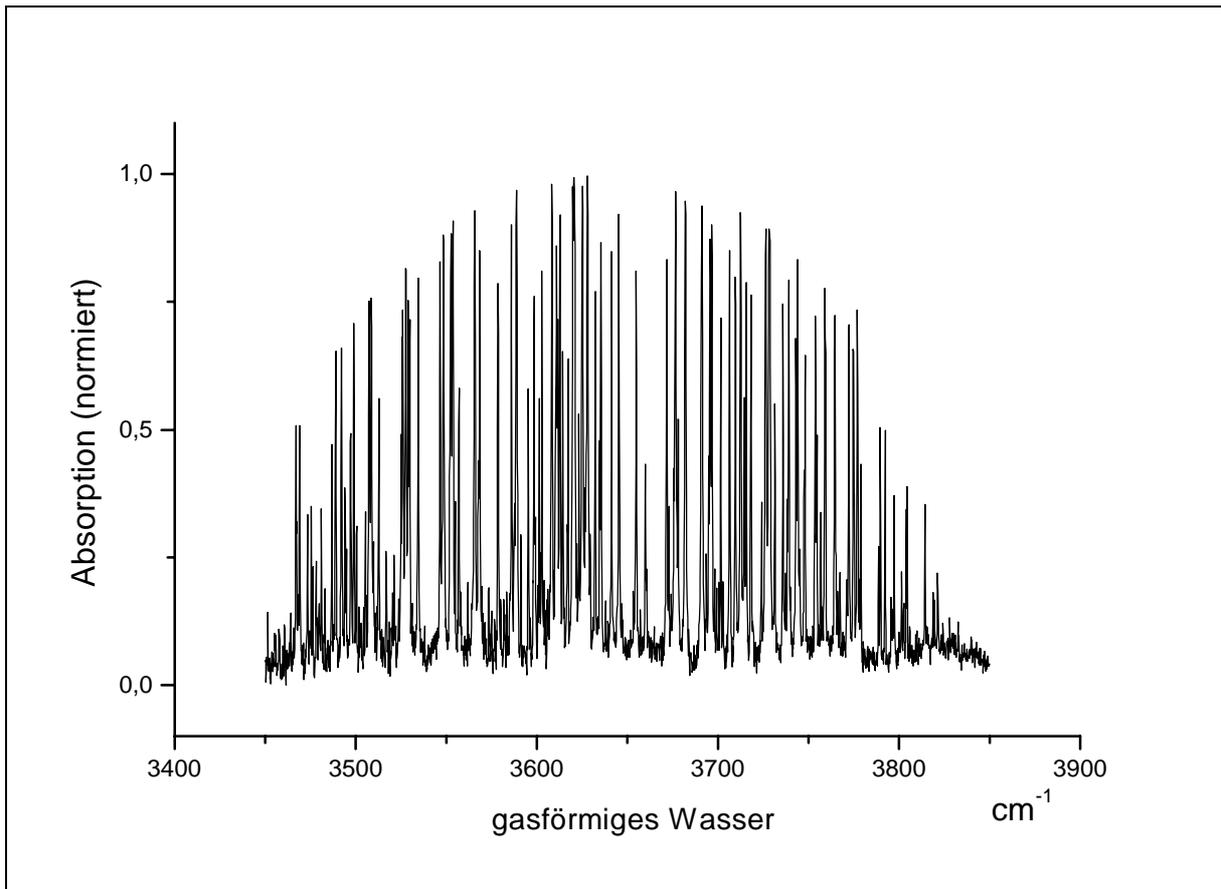
Diese experimentellen Befunde zeigen die direkte Verbindung zwischen der OH-Streckschwingungsfrequenz und der Stärke der Wasserstoffbrücke. Ein theoretisches Modell, das diese Verschiebungen der Streckschwingungsfrequenzen durch eine Überlagerung des anharmonischen H-Oszillator Potentials mit einem aus der Wechselwirkung mit dem Akzeptor resultierenden linearen elektrostatischen Potential erklärt, wird in [5] beschrieben. Durch diese Überlagerung wird die kovalente OH Bindung aufgeweitet und die Anharmonizität des Potentials der OH-Streckschwingung führt zu einer geringeren Kraftkonstante und so zu einer kleineren Schwingungsfrequenz.

Um also Aussagen über Art und Stärke der verschiedenen Wasserstoffbrücken eines Clusters machen zu können, muß man dessen OH-(bzw. NH-, SH- etc.) Streckschwingungsfrequenzen mit Hilfe der IR-Spektroskopie vermessen.

Von besonderem Interesse sind dabei die Eigenschaften von Wasserclustern.

Wasser ist zweifellos einer der wichtigsten Stoffe unseres Planeten, dessen innere Struktur noch Heute kontrovers diskutiert wird und ein aktuelles Forschungsfeld darstellt. Der Aufbau von flüssigem Wasser wird schon seit dem 17. Jahrhundert untersucht, so konnte Röntgen 1892 einige der offensichtlich anormalen Eigenschaften des Wassers qualitativ erklären<sup>6</sup>. Das erste plausible Modell des flüssigen Wassers lieferten Bernal und Fowler 1933, das in Teilen noch heute Bestand hat<sup>138</sup>. Später in den 30'er Jahren wurden die ersten Röntgen-<sup>7</sup> und IR-Messungen<sup>8</sup> an Wasser durchgeführt. Frühe theoretische Studien zur Wasserstoffbrücke durch Pople<sup>9</sup> hatten ebenfalls die Erklärung verschiedener Eigenschaften des Wassers zum Ziel. 1957 prägte Frank<sup>10</sup> den Begriff der „flickering Clusters“, womit kurzlebige Clusterstrukturen im flüssigen Wasser gemeint waren. Statistische Mechanik zur Beschreibung von Wasser und wäßrigen Lösungen wurde von Nemethy<sup>11</sup> angewandt. In den 60'er Jahren wurden die mit Hilfe der Raman-<sup>12</sup> und der IR<sup>13</sup>- Spektroskopie erhaltenen Konturen der zugrundeliegenden Schwingungsübergänge sorgfältig analysiert, ein tiefer Einblick in die Struktur konnte jedoch nicht erhalten werden.

Das in Abbildung 1 gezeigte IR-Spektrum des flüssigen Wassers<sup>14</sup> macht deutlich, daß aus Messungen in kondensierter Phase keine strukturellen Einzelheiten zu entnehmen sind, es ist lediglich eine breite Absorption zwischen  $3000$  und  $3800\text{cm}^{-1}$  mit Maximum bei  $3400\text{cm}^{-1}$  zu sehen. Zu Vergleichszwecken ist daneben ein IR-Spektrum von Wassermolekülen in der Gasphase, in dem einzelne Rotations-Schwingungsübergänge zu erkennen sind, angegeben. Indem man kleine Wassercluster spektroskopiert und sukzessiv einzelne Wassermoleküle hinzufügt, simuliert man gewissermaßen den Übergang von der Gasphase zur kondensierten Phase.



**Abbildung 1** Vergleich der IR-Spektren von gasförmigem und flüssigem Wasser. Wassercluster bilden einen Übergang zwischen dem gasförmigen und dem kondensierten Zustand.

Um IR-Spektren der Wassercluster im Molekularstrahl aufnehmen zu können, müssen jedoch einige wichtige Punkte berücksichtigt werden. Bei der Expansion bilden sich immer Cluster verschiedener Größe, es ist also eine Massenseparation vorzunehmen. Da außerdem die Teilchenkonzentration im Strahl sehr gering ist, kann keine Absorptionstechnik wie in der herkömmlichen IR-Spektroskopie angewendet werden. Statt dessen wählt man einen indirekten Nachweis der IR-Absorption über eine Lochbrenntechnik in Verbindung mit einer Ionisation der Teilchen. Die Ionen werden nach ihren Massen separiert und empfindlich nachgewiesen (Einzelheiten siehe Kapitel 2). Reine Wassercluster lassen sich nur mit sehr energiereichen Photonen ionisieren, dabei geht jedoch jegliche Strukturinformation durch die weitgehende Fragmentation verloren. Um Wassercluster auch nach der Ionisation nach ihren Massen getrennt detektieren zu können, muß man einen Chromophor in das System einbringen. Man ersetzt daher ein Wasserstoffatom durch einen aromatischen Ring, in dem leicht eine elektronische  $\pi$ - $\pi^*$  Anregung und anschließend eine Ionisation durchgeführt werden kann. Die Phenol-Wassercluster, die in dieser Arbeit untersucht werden, stellen somit Modellsysteme für reine Wassercluster dar, daher werden alle Messungen mit Messungen an reinen Wasserclustern verglichen.

Die Eigenschaften von flüssigem Wasser werden üblicherweise durch geeignete Modellpotentiale simuliert. Um eine sehr große Zahl von Wassermolekülen und ihren Einfluß in Solvatationsprozessen, auf physiologische Reaktionen, die Wirksamkeit pharmakologischer Wirkstoffe oder die Wechselwirkung mit biologischen Makromolekülen zu berechnen, benötigt man möglichst genaue Wechselwirkungspotentiale der beteiligten Teilchen. Analytische Modellpotentialfunktionen, die an genau vermessenen und bekannten kleinen Wasseraggregaten geeicht und „trainiert“ werden, erfüllen diesen Zweck. Unter anderem werden auch die in dieser Arbeit vorgestellten IR-Spektren der Phenol-Wassercluster zur Erstellung eines solchen Wasserpotentials in unserem Institut verwendet<sup>15</sup>.

Die REMPI-Messungen an Phenol-Wasserclustern (Kapitel 3.1 bis 3.4) sind in [63] und in [16] veröffentlicht. Die IR-UV-Doppelresonanzmessungen (Kapitel 3.5 bis 3.6) an Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>7, 8</sub> sind in [17] veröffentlicht. Die Untersuchungen zu Phenol-Ameisensäureclustern (Kapitel 4) und zu Phenol-Essigsäureclustern (Kapitel 5) sind in [161] und in [162] veröffentlicht.

Von uns wurden ebenfalls Messungen zu Ionisations- und Fragmentationsprozessen in Phenol-Wasserclustern durchgeführt, ebenso wurden die Schwingungen der Phenol-Wasserionen untersucht<sup>36</sup>. Die Kinetik des Zerfallsvorgangs der Phenol-Wasserionen wurde

in [18] gemessen und mit Rechnungen verglichen. Im System Phenol-Ethanol konnten mit Hilfe der IR-UV-Doppelresonanzspektroskopie zwei Rotamere unterschieden werden<sup>19</sup>. Die Untersuchungen an Phenol-Wasserionen sowie an Phenol-Ethanolclustern werden in [39] eingehend besprochen.

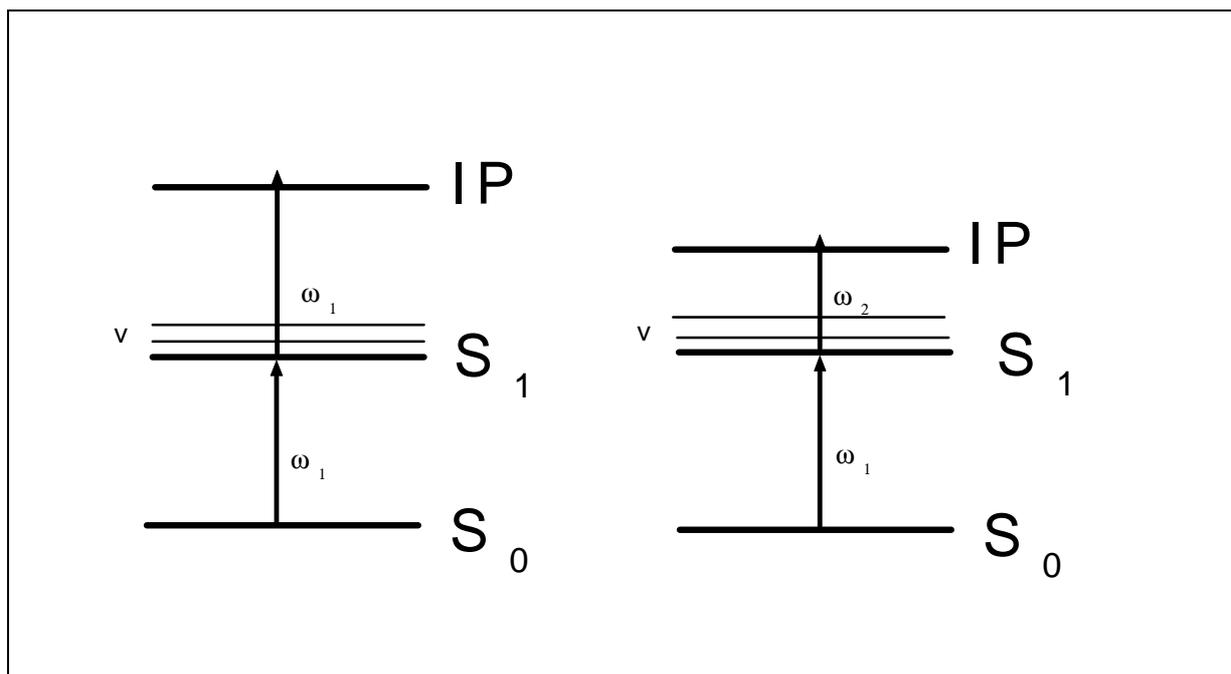
## **2 Das Experiment**

### **2.1 Spektroskopische Techniken**

Bei den zur Untersuchung der wasserstoffbrückengebundenen Cluster angewandten spektroskopischen Techniken handelt es sich um die resonanzverstärkte Mehrphotonenionisation<sup>20</sup> (REMPI, resonance enhanced multiphoton ionisation), die UV-UV-Doppelresonanz- sowie die IR-UV-Doppelresonanzspektroskopie. Die beiden letzten Methoden werden auch als spektrales Lochbrennen (SHB, spectral hole burning) bzw. als resonante Ionensenke IR-Spektroskopie (RIDIRS, resonant ion dip infrared spectroscopy) bezeichnet<sup>21</sup>. Alle Methoden verwenden gepulste Farbstofflaser und eine Molekularstrahlapparatur mit Flugzeitmassenspektrometer.

#### *REMPI-Spektroskopie*

Die REMPI-Spektroskopie ermöglicht einen Zugang zu den Schwingungen elektronisch angeregter Teilchen. In einem (n+m) REMPI Prozeß wird ein Teilchen durch n Photonen in einen elektronisch angeregten Zustand überführt und anschließend durch m Photonen ionisiert. Die Ionen werden nach ihren Massen getrennt detektiert. Abbildung 2.1 zeigt die in dieser Arbeit verwendeten Einfarben (1+1) und Zweifarben (1+1') REMPI Techniken.



**Abbildung 2.1** Einfarben- und Zweifarben-REMPI Prozesse.

Im Zweifarben Experiment werden für die  $S_1 \leftarrow S_0$  Anregung und die Ionisation zwei verschiedene Laserpulse verwendet. Dies ist nötig, wenn der  $S_1$ -IP (Ionisationspotential) Abstand größer ist als der  $S_0$ - $S_1$  Übergang, da dann keine Ionisation erfolgen kann. Auch bei einem kleinen  $S_1$ -IP Abstand ist die Zweifarben-REMPI-Spektroskopie oft von Vorteil, da das Ion durch den Einfarben Prozeß sehr viel Überschußenergie erhalten würde. Gerade die Untersuchung von Clustern mit nur schwachen intermolekularen Bindungen wird in diesem Fall durch das Auftreten von Fragmentationen (den Verlust von einem oder mehreren Monomeren) stark erschwert oder sogar unmöglich gemacht.

Scant man den  $S_1 \leftarrow S_0$  Anregungslaser und beobachtet dabei die nach ihren Massen getrennten Ionensignale, erhält man für jede Masse ein eigenes Spektrum, das aus dem elektronischen Ursprung und sich darauf aufbauenden Schwingungszuständen des elektronisch angeregten Teilchens besteht. Natürlich sind nur die nach dem Franck-Condon Prinzip erlaubten Übergänge zu sehen. Bei der Untersuchung von Clustern, die aus einem elektronisch leicht anzuregenden Chromophor und einem oder mehreren Solvensmolekülen bestehen, sind daher vor allem die niederfrequenten intermolekularen Schwingungen und die intramolekularen Schwingungen des Chromophors via REMPI-Spektroskopie zugänglich. Gerade die für wasserstoffbrückengebundene Systeme besonders strukturelevanten intramolekularen Moden der Solvensmoleküle (z.B. O-H Schwingungen in Wassereinheiten) lassen sich mit dieser Technik nicht beobachten.

Ein weiterer Nachteil der Methode besteht darin, daß zwar zwischen verschiedenen Massen, nicht aber zwischen verschiedenen Isomeren unterschieden werden kann.

#### *UV-UV-Doppelresonanzspektroskopie*

Die UV-UV-Doppelresonanzspektroskopie (spektrales Lochbrennen) vermag auch die Spektren verschiedener Isomere gleicher Masse voneinander zu trennen. Ein durchstimmbarer, starker Laser („Brennlaser“) depopuliert den Grundzustand einer Spezies, deren Absorptionsbande er trifft. Wenige 100ns später fragt ein zweiter, schwacher Laserpuls („Analyaselaser“) die Grundzustandspopulation einer ausgewählten Spezies ab. Der Analyaselaser steht dabei festfrequent auf einem Übergang der zu untersuchenden Spezies und erzeugt ein herkömmliches REMPI Signal. Die Abnahme des Analysesignales (ein „Loch“) während des Durchfahrens des Brennlasers zeigt, daß der Brennlaser einen Übergang der untersuchten Spezies getroffen hat. Trifft der Brennlaser Resonanzen anderer Isomere, ändert sich das Analysesignal nicht. Man erhält also ein REMPI-Spektrum des mit dem Analyaselaser ausgewählten Isomers. Die Methode ist aber nicht nur spezies- sondern sogar zustandsselektiv, da eine Signalabnahme nur beobachtet wird, wenn Analyse- und Brennlaserübergang ein gemeinsames Ausgangsniveau teilen. So können beispielsweise Übergänge aus schwingungsangeregten Zuständen (heiße Banden) von denen aus Grundzuständen getrennt werden.

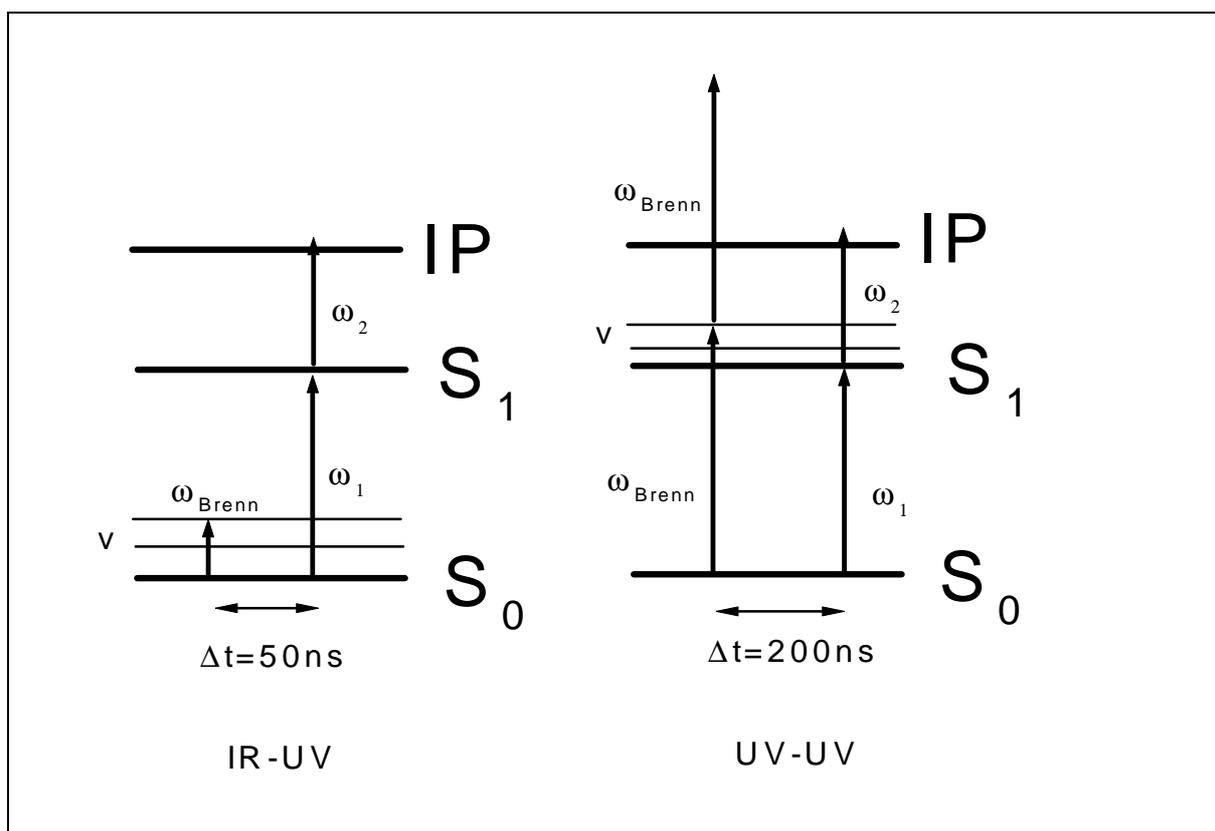
Die Notwendigkeit einer exakten zeitlichen Abfolge beider Laserpulse sowie ihre räumliche Überlappung miteinander und mit dem Molekularstrahl machen diese Technik anspruchsvoller als die einfachere REMPI-Spektroskopie. Ein Problem stellen unter anderem die vom starken Brennlaser erzeugten Ionen dar, da sie den Detektor überlasten können. Daher polt man das Beschleunigungsfeld des Flugzeitmassenspektrometers für die Dauer des Brennlaserpulses mit einem schnellen Hochspannungsschalter um und zieht so die Ionen auf die Repellerplatte, wo sie entladen werden. Wenn der Analyaselaser den Molekularstrahl kreuzt, ist bereits wieder ein positives Potential an der Repellerplatte angelegt, das die Ionen in die Flugstrecke hineinbeschleunigt.

Die Kombination aus REMPI und SHB Spektroskopie ermöglicht die Aufnahme isomerenreiner REMPI-Spektren von massenselektierten Clustern. Will man jedoch auch Grundzustandsschwingungen untersuchen, ist eine weitere Technik anzuwenden, die IR-UV-Doppelresonanzspektroskopie.

*IR-UV-Doppelresonanzspektroskopie*

Auch dies ist eine Lochbrenntechnik, die sich lediglich durch einen anderen Spektralbereich des Brennlasers von der zuvor besprochenen Methode unterscheidet. Man verwendet einen gepulsten Infrarotlaser, mit dem man intermolekulare Schwingungen der Monomere anregt und dadurch den mit dem Analyselaser abgefragten Grundzustand depopuliert. Der Einsatz des Hochspannungsschalters ist nicht mehr notwendig, da der Brennlaser keine Ionen erzeugt. Man erhält nun massenselektierte und isomerenreine Infrarotspektren der im Molekularstrahl vorhandenen Cluster. Für die beobachtbaren Übergänge gelten jetzt andere Auswahlregeln, da der Brennlaser keinen Franck-Condon limitierten vibronischen Übergang, sondern eine reine Schwingungsanregung verursacht. Daher sind die für die Struktur der Solvensmoleküle besonders aussagekräftigen O-H Schwingungen jetzt gut zugänglich.

Abbildung 2.2 zeigt die beiden Lochbrenntechniken schematisch.

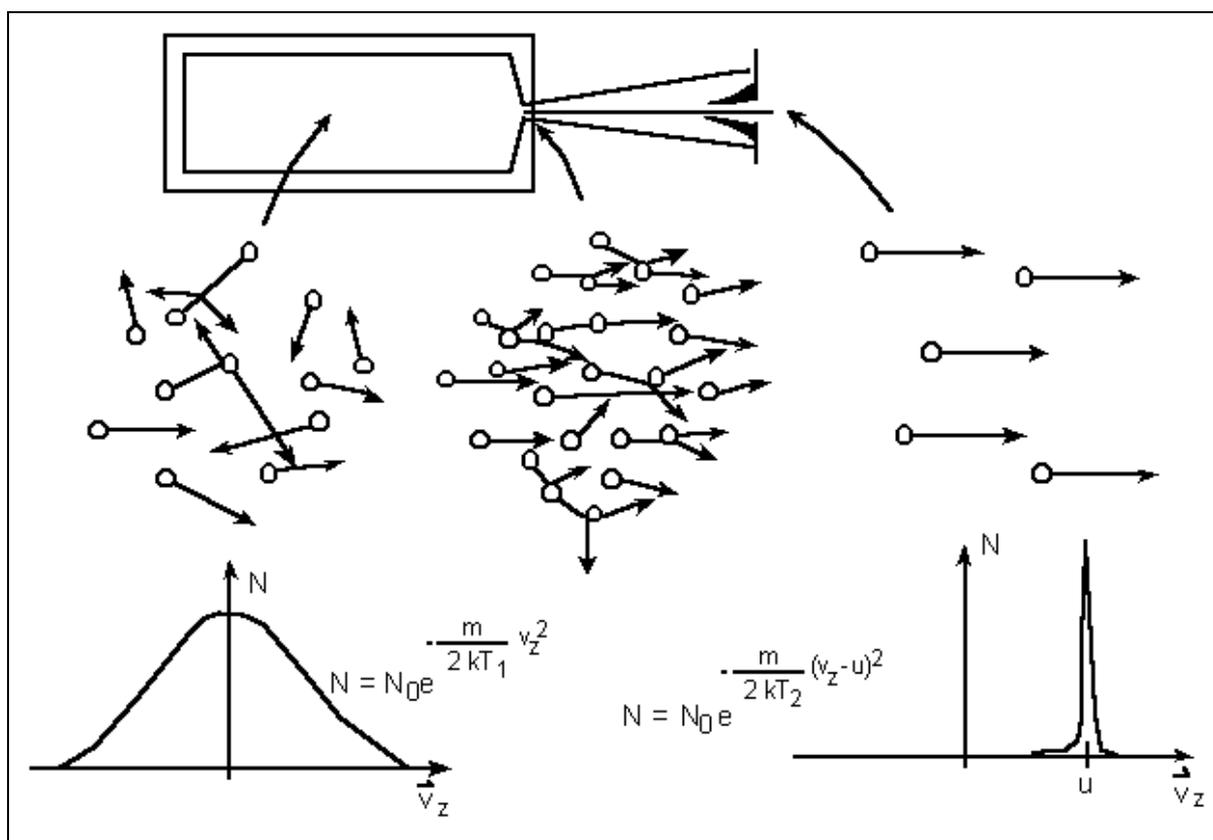


**Abbildung 2.2** IR-UV- und UV-UV-Doppelresonanzspektroskopie.

## 2.2 Spektroskopie im Molekularstrahl

Expandiert man ein Gas durch eine kleine Düsenöffnung ins Vakuum, so wird die innere Energie der Moleküle zum größten Teil in Translationsenergie umgewandelt. Es kommt zu einer erheblichen Abkühlung bis auf wenige Kelvin, wenn die mittlere freie Weglänge des Gases vor der Düse erheblich kleiner ist als der Düsendurchmesser. Besonders effektiv werden die Translationsfreiheitsgrade senkrecht zur Strahlrichtung abgekühlt. Da der Laser den Teilchenstrahl in dieser Richtung kreuzt, resultiert daraus eine starke Verringerung der Dopplerbreite. Mit Hilfe eines Skimmers wird der kalte Kern des freien Strahles herausgeschält und zum Kreuzungspunkt mit dem Laser weitergeleitet, die wärmeren Ränder werden zurückgehalten. In dem so präparierten Molekularstrahl<sup>22, 23</sup> ereignen sich unter optimalen Bedingungen praktisch keine Stöße der Teilchen untereinander mehr.

Abbildung 2.3<sup>24</sup> zeigt diesen Vorgang schematisch, die Geschwindigkeitsverteilungen vor und nach der Expansion sind ebenfalls angegeben.



**Abbildung 2.3** Die vor der Expansion ungeordnete kinetische Energie wird durch Stöße während der Expansion in eine gerichtete Translation mit einer schmalen Geschwindigkeitsverteilung um die mittlere Geschwindigkeit  $u$  umgewandelt.

Die Güte des Strahles wird natürlich durch ein unzureichendes Vakuum reduziert. Um die Anforderungen an die Pumpkapazität zu reduzieren, verwendet man häufig gepulste Düsen, die auf die gepulsten Lasersysteme zeitlich abgestimmt sind.

Expandiert man die zu untersuchenden Teilchen in einem hohen Überschuss an Edelgas, so wird auch die Rotations- und die Schwingungsenergie effektiv in Translationsenergie umgewandelt. Da die Wirkungsquerschnitte für die Übertragung von Rotations- und Schwingungsenergie in Translationsenergie viel kleiner sind als elastische Stoßquerschnitte (Translationsenergieübertragung), ergibt sich beim Verlassen der Expansionszone für die Teilchen ein thermisches Ungleichgewicht zwischen Translations-, Rotations- und Schwingungstemperatur:  $T_{\text{Translation}} < T_{\text{Rotation}} < T_{\text{Schwingung}}$ .

Die Verwendung schwerer Edelgase als Trägergas verstärkt die Abkühlung, vergrößert aber aufgrund der leichteren Polarisierbarkeit auch die Gefahr der Bildung von Clustern aus Edelgasatomen und den untersuchten Teilchen. Daher wurde in dieser Arbeit vor allem Helium als Trägergas verwendet.

Da sich fast alle Teilchen in den tiefsten Schwingungs- und Rotationsniveaus befinden, vereinfachen sich die Spektren deutlich. Eine Auflösung einzelner vibronischer Übergänge ist für Moleküle der Größe von Phenol in Gasphasen-UV Spektren aufgrund der Vielzahl der möglichen Übergänge kaum noch möglich. In einem Molekularstrahl wird jedoch die Auflösung einzelner vibronischer Übergänge erreicht, unter Umständen können sogar einzelne Rotationslinien aufgelöst werden.

Während der Expansion gleicht sich die Geschwindigkeit der Teilchen immer mehr aneinander an, so daß es zu vielen Stößen mit kleinen Relativgeschwindigkeiten kommt. Dies sind ideale Bedingungen für die Bildung von Clustern mit kleiner Bindungsenergie, da nur wenig Stoßenergie an einen dritten Stoßpartner abgeführt werden muß. Durch die Menge der im Stahl vorhandenen Monomere sowie die Wahl von Temperatur, Druck und Art des Trägergases, außerdem durch die Länge des expandierenden Gaspulses und den Zeitpunkt der Ionisation durch den Laserpuls läßt sich die Clusterverteilung im Molekularstrahl weitgehend beeinflussen und optimieren. Auch die Form der Düse, insbesondere des Expansionskanales und der zur Erzeugung des Gaspulses benutzte Stößel beeinflussen die Clusterbildung erheblich.

### 2.3 Erzeugung von gepulstem Infrarotlicht

Für die geschilderten spektroskopischen Techniken benötigt man eine IR-Lichtquelle, die genügend intensiv ist, um selbst bei wenigen zu untersuchenden Teilchen im Molekularstrahl eine sichtbare Reduktion der Population des analysierten Zustandes hervorzurufen. Die IR-Leistungen, die dafür nötig sind, bewegen sich in der Größenordnung von einigen  $10^5$  Watt.

Somit ist die Verwendung eines gepulsten Systems zwingend erforderlich, cw-Halbleiterlaser oder die in FTIR-Spektrometern zum Einsatz kommende Technik sind ungeeignet. Einen Überblick über die Infrarot Spektroskopie in Molekularstrahlen gibt [25], Beispiele für eine indirekte Detektion von IR-Übergängen mit Hilfe der Massenspektroskopie sind in [26] zu finden.

Die Methode der Wahl zur Erzeugung von Infrarotem Licht das unseren Ansprüchen genügt, ist die Differenzfrequenzmischung<sup>27</sup>, die die nichtlinearen optischen Eigenschaften geeigneter Kristalle ausnutzt.

Durchstrahlt eine Elektromagnetische Welle  $E = E_0 \cos(\omega t - kz)$  mit der Winkelgeschwindigkeit  $\omega$  und dem Wellenvektor  $k$  ein dielektrisches Medium, so induziert sie eine dielektrische Polarisation  $P(E)$ , die sich als eine Potenzreihe der elektrischen Feldstärke  $E$  auffassen läßt:

$$P(E) = \sum_{i=1}^{\infty} P^i(E) = \epsilon_0 \sum_{i=0}^{\infty} \chi^i E^i$$

mit  $\epsilon_0 =$  Dielektrizitätskonstante des Vakuums,  $\chi^n =$  Suszeptibilität n-ter Ordnung.

Da die Suszeptibilitäten mit steigender Ordnung in der Regel schnell kleiner werden, können die höheren Terme der Polarisation für kleine Feldstärken vernachlässigt werden und die Polarisation ist in erster Näherung proportional zur elektrischen Feldstärke des Lichtes. Dies ist die Domäne der linearen Optik, das Superpositionsprinzip kann auf elektromagnetische Wellen angewendet werden. Da aber mit gepulsten Lasern sehr intensives Licht und sehr starke elektrische Felder zur Verfügung steht, können die nichtlinearen Polarisationen einen merklichen Anteil der Gesamtpolarisation ausmachen und nichtlineare optische Effekte hervorrufen.

Werden beispielsweise in dem dielektrischen Medium (normalerweise ein geeigneter Kristall ohne Inversionssymmetrie) zwei intensive Lichtwellen verschiedener Frequenz überlagert, so entspricht die wirkende elektrische Gesamtfeldstärke der Summe der Feldstärken der Einzelwellen:

$$E = E_1 \cos(2\omega_1 t - k_1 z) + E_2 \cos(2\omega_2 t - k_2 z).$$

Für die Polarisation zweiter Ordnung hingegen gilt aufgrund der quadratischen Abhängigkeit von der Feldstärke diese Linearität nicht mehr, wir erhalten statt dessen unter Verwendung des Kosinusproduktsatzes:

$$P^{(2)}(t) = \frac{1}{2} E_0 \chi^{(2)} \left\{ [E_1^2 + E_2^2] + E_1^2 \cos(2\omega_1 t) + E_2^2 \cos(2\omega_2 t) + \right. \\ \left. 2E_1 E_2 \cos([\omega_1 + \omega_2]t) + 2E_1 E_2 \cos([\omega_1 - \omega_2]t) \right\}.$$

Es treten also sowohl die verdoppelten Frequenzen beider eingestrahler Wellen (dieser Effekt wird bei der Frequenzverdopplung ausgenutzt), als auch die Summen und Differenzfrequenzen auf.

Damit Licht mit der Differenzfrequenz auch als makroskopisch sichtbare Strahlung aus dem Kristall austreten kann, müssen alle Elementardipole des Kristalls in Phase schwingen und ihre mikroskopischen Beiträge zu einer aus dem Kristall austretenden Differenzfrequenzwelle addieren. Diese Bedingung nennt man auch Phasenanpassung („phase matching“), sie läßt sich auch mit  $k$  als Wellenvektor in Form des Impulserhaltungssatzes schreiben:

$$\vec{k}(\omega_1 - \omega_2) = \vec{k}(\omega_1) - \vec{k}(\omega_2).$$

Bei einem kollinearen Strahlverlauf der Erregerfrequenzen kann man die Beträge der Wellenvektoren verwenden und mit

$$k_i = \frac{\omega_i n_i}{c_0}$$

( $n_i$  = Brechungsindex,  $c_0$  = Vakuumlichtgeschwindigkeit) erhält man:

$$\omega_D n_D = \omega_1 n_1 - \omega_2 n_2$$

(der Index D steht für die Differenzfrequenz).

In anisotropen Kristallen läßt sich diese Bedingung durch Einstellung des richtigen Winkels zwischen der optischen Achse des Kristalls und den eingestrahlenen Erregerfrequenzen erfüllen, da der Brechungsindex sich mit diesem Winkel ändert. Alternativ kann auch eine Abstimmung des Kristalls über die Temperatur erfolgen.

## 2.4 Der experimentelle Aufbau

Alle REMPI- und Doppelresonanzexperimente wurden in einer Molekularstrahlapparatur mit Flugzeitmassenspektrometer durchgeführt. Für die Doppelresonanzexperimente benötigt man zwei festkörperlasergepumpte Farbstofflasersysteme. Die Synchronisation der Gas- und Laserpulse erfolgt mit Hilfe eines kommerziellen Pulsgenerators (Stanford Research DG535) sowie eines im Institut entwickelten Triggergenerators. Im Folgenden werden zunächst die Molekularstrahlapparatur und anschließend die benötigten Lasersysteme beschrieben.

### 2.4.1 Die Molekularstrahlapparatur

Das Flugzeitmassenspektrometer besteht aus drei getrennt evakuierten Kammern: Der Vorkammer mit Pulsdüse und Skimmer, der Ionisationskammer mit der Ionenoptik und der Flugstrecke mit einer Nachbeschleunigungszone und dem Detektor.

Die erste Kammer wird durch eine Öldiffusionspumpe (Alcatel, 1000l/s) mit einer dreistufigen Öldrehschieberpumpe (Leybold Trivak) als Vorpumpe auf  $10^{-5}$  mbar (ohne Gasballast) bzw.  $10^{-4}$  bis  $5 \cdot 10^{-4}$  mbar (mit Gasballast) evakuiert. Hier befindet sich die Pulsdüse (General Valve, Iota One, Düsendurchmesser 500  $\mu$ m, Repetitionsrate 10Hz, Öffnungszeit 300-400  $\mu$ s), durch die das Trägergas (Helium 5.0) mit geringen Anteilen der Monomere ins Vakuum expandiert wird. Das Trägergas wird bei einem Stagnationsdruck von 2,5 bis 3,0bar zunächst über ein mit einem Peltier-Element gekühltes Reservoir mit Wasser, Essig- oder Ameisensäure geleitet. Ein Teil des Trägergases kann um dieses Reservoir herumgeleitet werden, was zusätzlich zur Temperatur des Reservoirs eine weitere Möglichkeit zur Beeinflussung der Monomerenkonzentration im Trägergas gibt. Je nach gewünschter Clusterverteilung stellt man so einen Partialdruck von 3-20mbar des jeweiligen Monomers ein. Kurz vor der Düse befindet sich ein Gefäß mit Phenol bei Raumtemperatur (ca. 0,5mbar Partialdruck). Das Heizen dieses Gefäßes hat sich in der Regel als unnötig erwiesen, zudem fördert es die unerwünschte Bildung von Phenoldimeren.

In einer Entfernung von 2,5cm vor der Düse befindet sich der Skimmer (Beam Dynamics, 1mm Öffnungsdurchmesser), der die Düsenkammer von der Ionenkammer trennt. In dieser wird mit einer Turbomolekularpumpe (Leybold, 150l/s) und einer zweiten Öldrehschieberpumpe (Leybold Trivak) ein Vakuum von  $10^{-6}$  mbar erzeugt. Der durch einen zweiten Skimmer (Beam Dynamics, 3mm Öffnungsdurchmesser) weiter kollimierte Molekularstrahl wird im Ionisationsort des Massenspektrometers von einem (Einfarben-

REMPI) oder mehreren (Zweifarb-REMPI oder Doppelresonanzexperimente) Laserstrahlen im rechten Winkel gekreuzt.

Das Massenspektrometer<sup>28</sup> besitzt eine spezialisierte Wiley McLaren Anordnung<sup>29, 30</sup>, die ohne Gitter auskommt und daher eine hohe Ionentransmissionsrate aufweist und die außerdem eine Kompensation der Geschwindigkeitskomponente der Ionen in Richtung des Molekularstrahles zuläßt. Eine unter dem Ionisationsort liegende Repellerplatte auf einem Potential von +2,2kV beschleunigt die Ionen senkrecht nach oben und zwischen zwei halbzylinderförmige Platten, die zu Beginn beide auf einem Potential von +1,7kV liegen. Das Potential der Platte, die der Pulsdüse zugewandt ist, wird nun um 200V abgesenkt, die in Flugrichtung des Molekularstrahles liegende Platte wird im gleichen Maße auf ein um 200V höher liegendes Potential gefahren. Dadurch entsteht ein elektrischer Feldgradient, der die Horizontalkomponente der Geschwindigkeit der Ionen, die natürlich der Geschwindigkeit des Molekularstrahles entspricht, bei korrekter Wahl von Startzeitpunkt und Steilheit der Spannungsrampe gerade ausgleicht. Alle Ionen mit statistischer Geschwindigkeitsverteilung, die nicht aus dem Molekularstrahl stammen und die das Hintergrundsignal des Detektors im wesentlichen ausmachen, werden so effektiv unterdrückt. Die nun nur noch eine Vertikalkomponente aufweisenden Ionen treten in die feldfreie Flugstrecke ein, werden anschließend durch ein weiteres Hochspannungsfeld nachbeschleunigt (-6kV) und treffen dann auf den Detektor, zwei hintereinandergesetzte Mikrokanalplatten (MCPs = Micro Channel Plates, Galileo) in Chevron Anordnung. Abbildung 2.4 verdeutlicht den Aufbau.

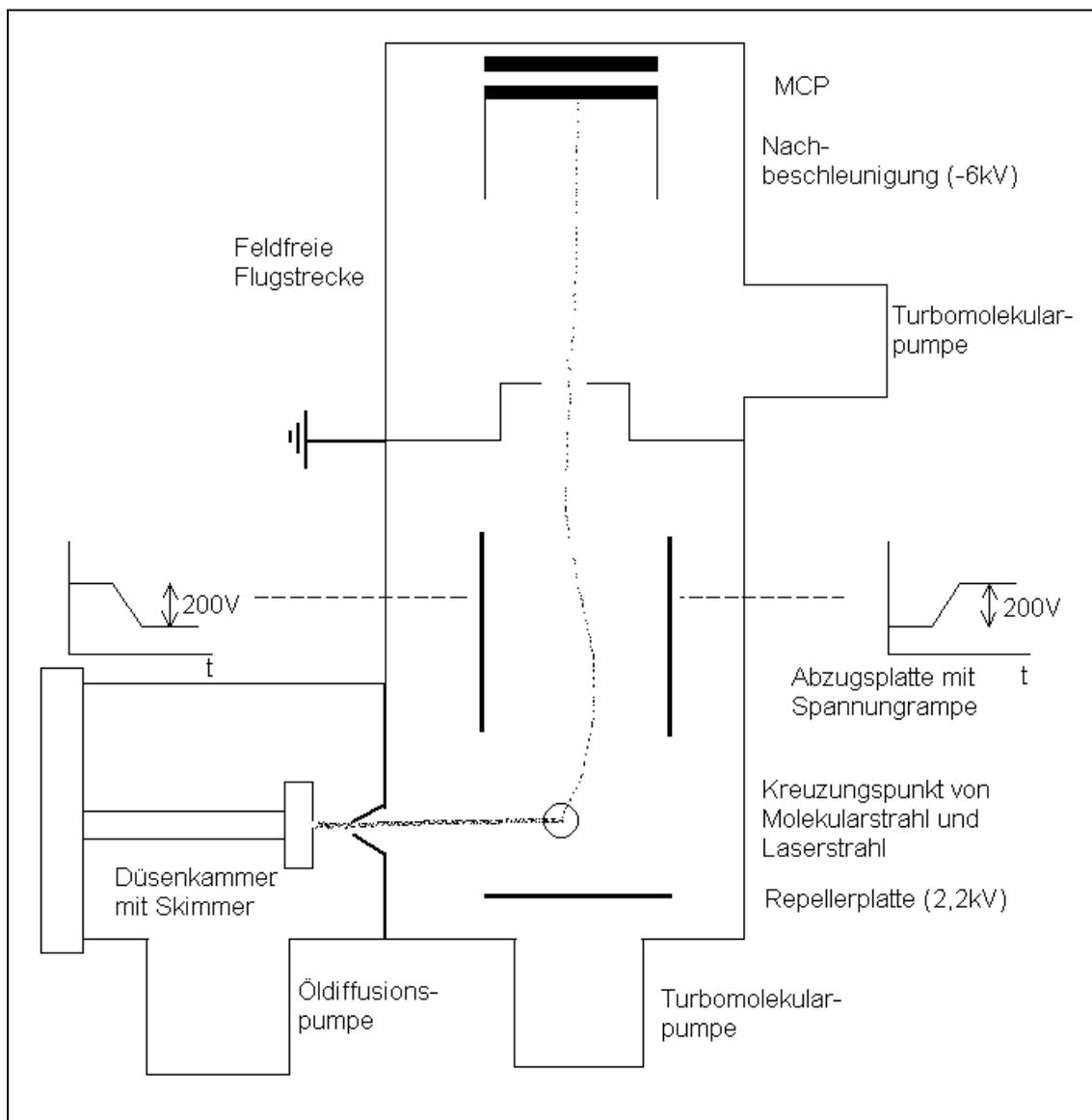


Abbildung 2.4 Aufbau des Flugzeitmassenspektrometers

Bei der Durchführung von UV-UV-Doppelresonanzexperimenten wird die Repellerplatte für die Dauer des Brennlaserpulses durch einen Hochspannungsschalter (Behlke GHTS60) auf ein negatives Potential von  $-250\text{V}$  gesetzt, damit die Ionen des Brennlaserpulses nicht auf den Detektor gelangen.

Die Flugstrecke wird mit einer Turbomolekularpumpe (Leybold,  $150\text{l/s}$ ) und einer Öldrehschieberpumpe (Leybold Trivak) auf  $10^{-7}\text{mbar}$  evakuiert.

Das Design des Massenspektrometers ermöglicht eine hohe Empfindlichkeit bei ausreichender Massenauflösung (ca. 500), gleichzeitig wird ein relativ großes Ionisationsvolumen (ca.  $50\text{mm}^3$ ) auf den Detektor abgebildet. Die Nachbeschleunigung stellt sicher, daß auch große und damit relativ langsame Cluster beim Auftreffen auf den MCP ausreichend viele Elektronen freisetzen.

Die Signale des Detektors werden über einen 250MHz Vorverstärker um den Faktor 10 verstärkt und dann mit einem 500MHz Digitaloszilloskop (Tektroniks) dargestellt. Für jeden Laserpuls erhält man ein komplettes Flugzeitmassenspektrum, in dem sich verschiedene Cluster durch unterschiedliche Flugzeiten leicht unterscheiden lassen. Das Oszilloskop ist über eine GPIB-Schnittstelle (488.2) mit einem Computer verbunden, mit dem die Aufnahme und Auswertung der Daten erfolgt. Das in der graphischen Programmiersprache LabVIEW geschriebene Meßprogramm erlaubt die parallele Aufnahme mehrerer Massensignale während eines Laserscans. So können in einer Messung gleichzeitig verschiedene Cluster oder auch Mutter- und Fragmentionen aufgezeichnet werden. Eine detaillierte Beschreibung des Meßprogrammes sowie weitere Einzelheiten zur Steuerung des Experimentes befinden sich in [31] und [32].

## **2.4.2 Die Lasersysteme**

### *Der UV Laser*

Für die **REMPI** Experimente wird ein von einem Nd-YAG Laser (Spectra Physics, GCR170) gepumpter Farbstofflaser (LAS, LDL205) verwendet. Die Fundamente des Festkörperlaser (1064nm) wird hierzu in einem KDP Kristall (Kaliumdihydrogenphosphat) verdoppelt (532nm), der eingesetzte Laserfarbstoff Fluorescein 27 (gelöst in basischem Methanol) macht anschließend einen spektralen Bereich zwischen 570 und 540nm zugänglich.

Der Farbstofflaser arbeitet nach dem „grazing incidence“ Prinzip<sup>33</sup>, d. h. das Strahlungsrückkopplungssystem besteht aus einem unter streifendem Einfall beleuchteten Gitter und einem drehbar gelagerten Spiegel zur Abstimmung. Dem Oszillator folgen zwei Verstärkerstufen, mit dem sehr effizienten Farbstoff Fluorescein 27 können so in Bezug auf den Pumplaser Konversionsraten von mehr als 20% erreicht werden.

Um elektronische Anregungen im Phenol Chromophor durchführen zu können, wird die Wellenlänge des Farbstofflasers in einem zweiten nichtlinearen optischen Prozeß in einem BBO ( $\beta$ -Bariumborat) Kristall nochmals verdoppelt und erreicht so den ultravioletten Spektralbereich zwischen 35000 und 37000cm<sup>-1</sup>. Die Verdopplungseffizienz beträgt dabei üblicherweise etwa 10%.

Die Abstimmung des Kristalls auf die Laserwellenlänge während eines Scanvorgangs erfolgt durch eine vom Meßrechner gesteuerte Drehung des Kristalls gemäß einer separat aufzunehmenden Kalibrationskurve.

Um die Fundamentalfrequenz vom frequenzverdoppelten UV-Strahl abzukoppeln, wird entweder ein auf die Laserfrequenz abstimmbarer Prismenseparator oder ein Fundamentalfilter (UG5 oder UG11, Firma Schott Glas) verwendet. Für die Aufnahme von REMPI-Spektren wird üblicherweise eine Pulsenergie zwischen 0,5 und 1mJ/Puls gewählt.

Vor den Messungen wird der Farbstofflaser durch Aufnahme eines Jod-Spektrums und Vergleich der Linien mit Literaturwerten kalibriert. Zum Einsatz kommt hierfür das Programm „Answer 42“<sup>34</sup>, mit dem eine Faltung der Strichspektren des Jodatlas<sup>35</sup> und anschließend eine Korrelation von gefaltetem Literaturspektrum und gemessenem Jodspektrum durchgeführt wurde. Die Abweichung der absoluten spektralen Positionen der Übergänge zwischen experimentellem Jodspektrum und dem Referenzspektrum beträgt weniger als  $0,5\text{cm}^{-1}$ , die Halbwertsbreite des verdoppelten Farbstofflasers beträgt ca.  $0,1\text{cm}^{-1}$ . Einzelheiten zur Kalibration sind in Kapitel 2.4.3 aufgeführt.

Leider zeigen gerade größere Phenol-Wassercluster unter Einfarben-REMPI Bedingungen sehr starke Fragmentationen, so daß mit dieser Technik nur Cluster mit bis zu vier Wassermolekülen zweifelsfrei vermessen werden konnten. Der energetische Abstand zwischen dem  $S_1$  Niveau und dem niedrigsten Ionenzustand  $D_0$  der verschiedenen Phenol-Wassercluster mit einem bis zu 12 Wassermolekülen liegt zwischen  $26000$  und  $28150\text{cm}^{-1}$ <sup>36</sup>. Dies ist zufälligerweise sehr nahe an einer durch den verwendeten Nd-YAG Laser leicht zugänglichen Wellenlänge. Durch einen zweiten in den Fundamentalstrahl und den ersten Oberton des Nd-YAG Lasers gesetzten KDP Kristall erfolgt eine Frequenzmischung, die als Summenfrequenz die verdreifachte YAG-Fundamentale (355nm) liefert. Dies entspricht  $28195\text{cm}^{-1}$  und ist damit zusammen mit einem UV-Photon des Farbstofflasers gerade etwas mehr Energie als für die Ionisation der verschiedenen Cluster benötigt wird. So wird eine sehr „sanfte“ Zweifarben Ionisation möglich, die Fragmentierungen weitgehend unterdrückt.

Durch dichroitische Spiegel werden der erste und der zweite Oberton der YAG-Fundamentalen getrennt, der letztere wird durch eine längere Wegstrecke so weit verzögert, daß er zeitgleich mit dem Farbstofflaserpuls den Molekularstrahl erreicht. Das richtige Intensitätsverhältnis zwischen der ersten und der zweiten Farbe ist für die Aufnahme fragmentierungsfreier REMPI-Spektren entscheidend. Eine sehr schwache erste Farbe (50-100 $\mu\text{J}$ /Puls) und eine sehr starke zweite Farbe (15-20mJ/Puls) haben sich als günstig für die Phenol-Wassercluster erwiesen. Die Strahldurchmesser beider Laser werden durch Teleskope aneinander angepaßt.

Für die **UV-UV-Doppelresonanz** Messungen wird zusätzlich zu dem bereits beschriebenen ein zweites Farbstofflasersystem als Brennlaser benötigt. Es kommt ein zu dem ersten System identischer Farbstofflaser (LAS, LDL205, Farbstoff: Fluorescein 27, BBO-Kristall zur Verdopplung) zum Einsatz, der von einem Spectra Physics GCR-3 YAG Laser gepumpt wird. Typische Pulsenergien liegen zwischen 1,5 und 2mJ/Puls.

#### *Der IR-Laser*

Erheblich aufwendiger als die Generierung des UV Lichtes ist die Erzeugung der IR-Pulse für die **IR-UV-Doppelresonanz** Experimente. Wie bereits geschildert überlagert man in einem nichtlinearen optischen Kristall zwei Laserstrahlen verschiedener Frequenz, damit durch die Wechselwirkung mit der nichtlinearen Suszeptibilität zweiter Ordnung die Differenzfrequenz der Erregerwellen entsteht<sup>37</sup>.

Licht eines Nd-YAG gepumpten Farbstofflasers im Bereich von 820 bis 746nm und ein Teil der YAG-Fundamentalen (1064nm), die ausgekoppelt und weglängenverzögert wird, bilden die beiden Erregerwellen. Sie werden nach einer Größen- und Polarisationsanpassung in einem mit Magnesiumoxid dotierten Lithiumniobat Kristall ( $\text{MgO}:\text{LiNbO}_3$ ) überlagert und erzeugen als Differenzfrequenz Laserlicht zwischen  $2800$  und  $4000\text{cm}^{-1}$ . Die ununterbrochene Phasen Anpassung während eines Laserscans wird über die Drehung des Kristalls erreicht.

Die Trennung der erzeugten Differenzfrequenz von den beiden Erregerwellen erfolgt über zwei für 1064nm bzw. für 680 bis 1100nm hochreflektierend beschichtete  $\text{CaF}_2$  Plättchen. Bei geeigneter Justage verlaufen die Erregerwellen und die Differenzfrequenzwelle nicht exakt kollinear, so daß eine Trennung auch mit einer schmalen Blende erfolgen kann. In diesem Fall treten für den IR-Strahl keine Absorptions- und Reflexionsverluste an den beiden Spiegeln auf.

Wie für die Dopplerkristalle der UV-Laser ist auch für den Lithiumniobat Kristall die Aufnahme einer Kalibrationskurve vor einem Scan des IR-Lasers unerlässlich. Eine zusätzliche Schwierigkeit für die optimale Phasen Anpassung des Kristalls besteht in der relativ großen Temperaturabhängigkeit des Phasen Anpassungswinkels, die im Falle von  $\text{LiNbO}_3$  bei  $8\text{cm}^{-1}/^\circ\text{C}$  liegt<sup>38</sup>. Eine Temperaturänderung des Kristalls um  $1^\circ\text{C}$  muß zum Wiederherstellen der Phasen Anpassung durch einen Versatz des Lasers um  $8\text{cm}^{-1}$  ausgeglichen werden. Eine Temperaturänderung um nur  $0,5^\circ\text{C}$  reicht bereits aus, um die Intensität des IR-Lichtes auf wenige Prozent des optimalen Wertes absinken zu lassen. Eine aktiv gesteuerte Heizung für den Kristall, die für gleichbleibende Temperaturen (typischerweise  $40\text{-}50^\circ\text{C}$ ) sorgt, wurde daher im Institut gebaut und verwendet.

Als Laserfarbstoff kommt eine Mischung (50:50) aus Styryl 8 und Styryl 9 in Methanol zum Einsatz und macht einen spektralen Bereich zwischen 820 und 746nm zugänglich. Für das Vermessen von Schwingungen unterhalb von  $3000\text{cm}^{-1}$  ist reines Styryl 9 zu bevorzugen.

Erste Versuche, die IR-Differenzfrequenzmischung mit dem ersten YAG-Oberton (532nm) und einem Farbstofflaser im roten Bereich zu betreiben, scheiterten an der zu geringen Zerstörschwelle des Kristalls gegenüber dem YAG-Oberton. So beträgt die Zerstörschwelle für 532nm ca.  $120\text{MW}/\text{cm}^2$ , für 1064nm jedoch  $500\text{MW}/\text{cm}^2$ . Umgerechnet auf 4mm Strahldurchmesser und 8ns Pulsdauer entspricht dies 120 bzw. 500mJ/Puls. Für diese hohen Werte ist vor allem der MgO Zusatz im Kristall verantwortlich. Typischerweise wurden 50mJ/Puls der YAG Fundamentalen und 15-20mJ/Puls des Farbstofflasers im Kristall überlappt. Im Bereich 4000 bis  $3200\text{cm}^{-1}$  konnten IR-Intensitäten von bis zu 3mJ/Puls, zwischen 2850 und  $3200\text{cm}^{-1}$  von 1-2mJ/Puls erreicht werden. Absorption des IR Lichtes durch Kristallwasser zwischen  $3520$  und  $3550\text{cm}^{-1}$  verhindert hier eine effektive Differenzfrequenzgenerierung und läßt die Leistung auf unter 1mJ/Puls absinken. Die Abbildung 2.5 zeigt eine Leistungskurve der Differenzfrequenzeinheit.

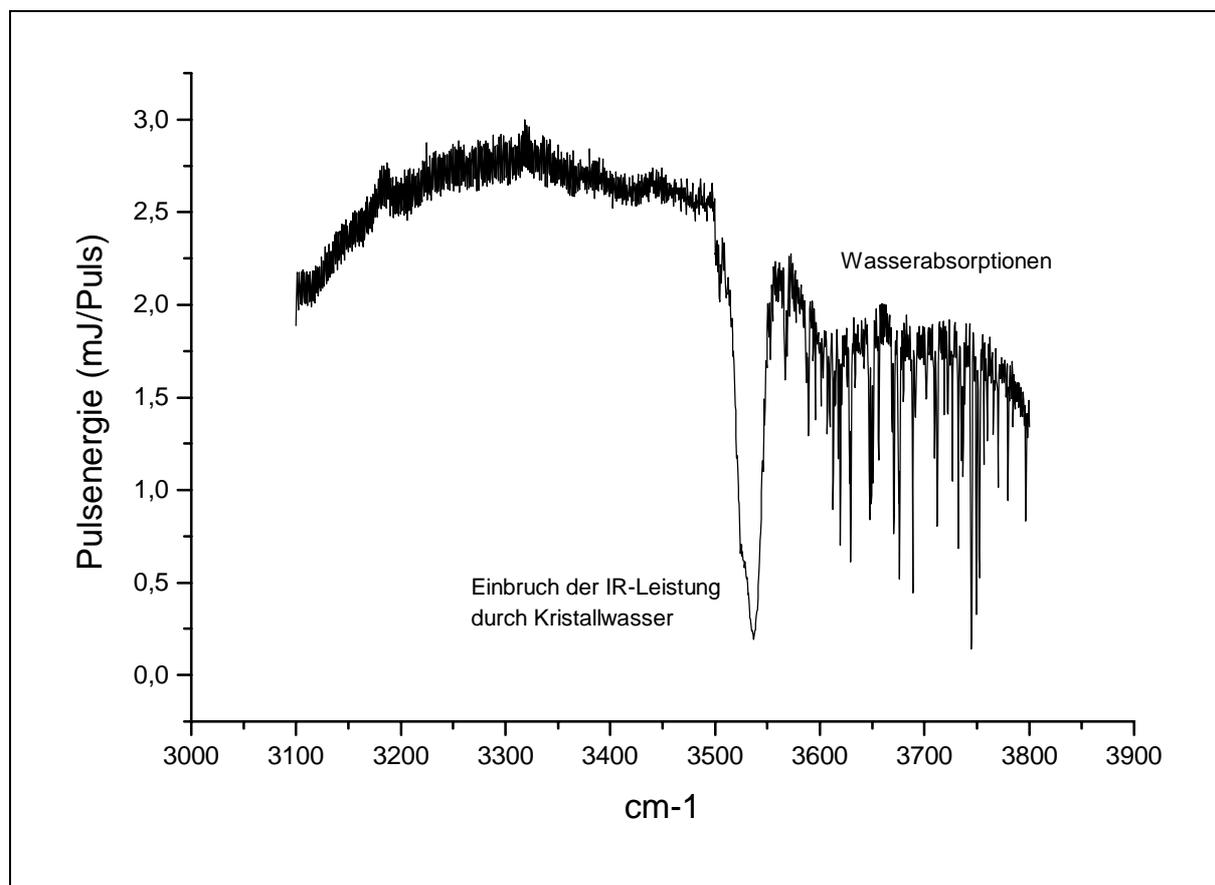


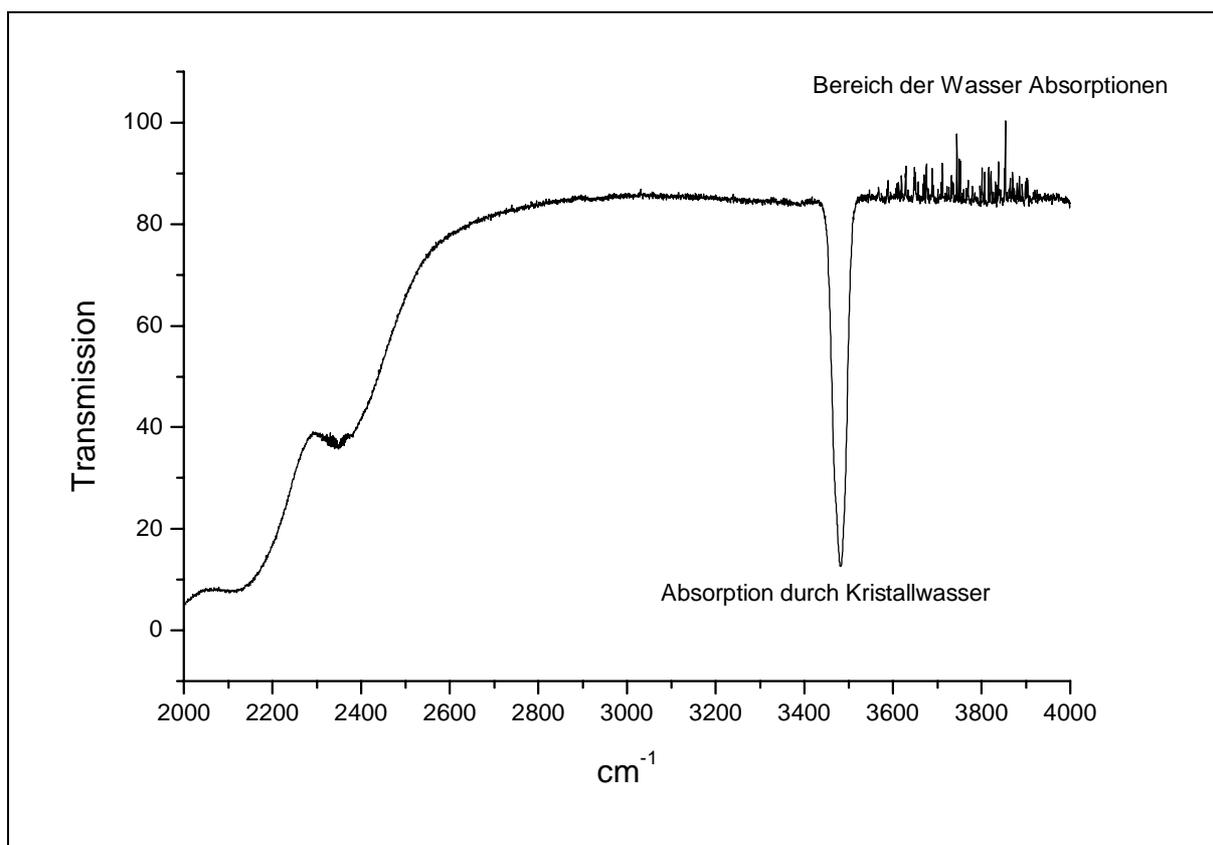
Abbildung 2.5 Leistungskurve des IR-Lasers zwischen  $3100$  und  $3800\text{cm}^{-1}$ .

Deutlich zu sehen sind starke Wasserabsorptionen, die durch atmosphärischen Wasserdampf hervorgerufen werden. Während einer Messung ist daher die Spülung des gesamten IR-Strahlweges mit trockenem Stickstoff notwendig. Zu diesem Zweck wurde ein System aus Plexiglasrohren angefertigt, das an einen Vorratsbehälter mit flüssigem Stickstoff angeschlossen ist. Aus diesem verdampft kontinuierlich sehr trockener Stickstoff, da Wasserspuren als Eis zurückgehalten werden.

Für die spektroskopische Anwendung des IR-Lasers ist eine genaue Justage des Strahlverlaufes (Überlappung mit dem UV-Puls) sehr wichtig. Als Hilfsmittel zur visuellen Verfolgung des Strahles hat sich Graphit bewährt, da der IR-Puls ab einer Mindestintensität (ca. 1mJ/Puls) auf diesem ein leuchtendes Plasma erzeugt.

Unterhalb von  $2600\text{cm}^{-1}$  verliert der Kristall seine Transparenz und eine Erzeugung von IR-Licht wird unmöglich. Abbildung 2.4 zeigt das FTIR-Spektrum des  $\text{MgO}:\text{LiNbO}_3$  Kristalls.

Die Signalschwankungen im Bereich der Wasserabsorptionen sind auf Subtraktionsfehler zwischen Meß- und Hintergrundspektrum zurückzuführen.

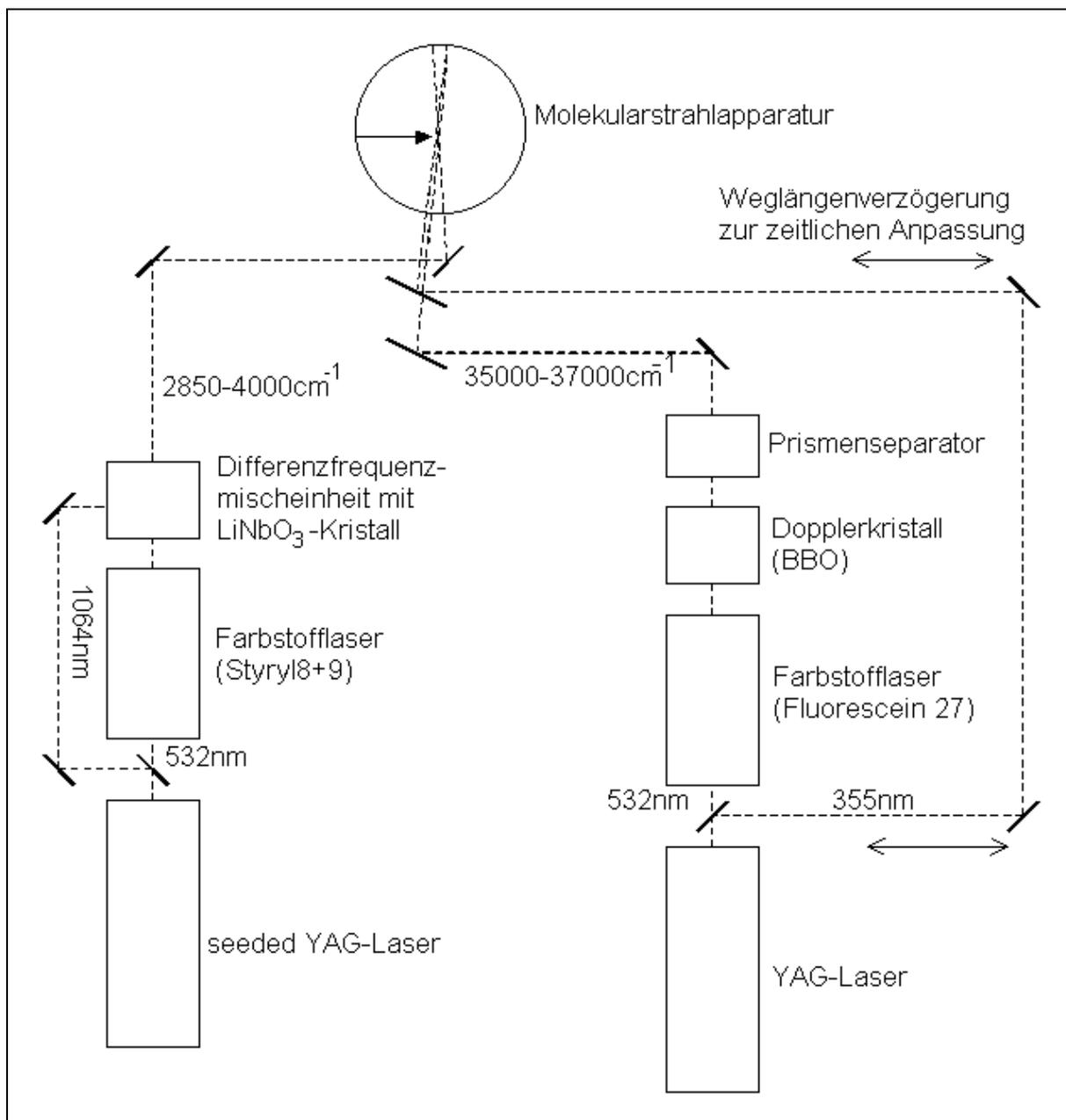


**Abbildung 2.6** FTIR-Spektrum des Mischkristalls. Zu sehen ist die Absorptionsbande des Kristallwassers. Unterhalb von  $2600\text{cm}^{-1}$  ist der Kristall nicht mehr transparent. FTIR-Spektrometer: Paragon 1000, Firma Perkin Elmer.

Da die spektrale Bandbreite des IR-Strahles sich als Faltung der Bandbreiten der beiden Erregerwellen berechnet, ist die Verwendung eines „seeded-YAG“ Lasers notwendig. Durch einen schmalbandigen cw-Festkörperlaser („Seeder“), der das aktive Medium des YAG Lasers durchstrahlt und nach Zündung der Blitzlampen einen schmalbandigen Laserpuls injiziert und das Anschwingen von Konkurrenzmoden unterdrückt, läßt sich die Gaußbreite des YAG Lasers auf  $< 0.003\text{cm}^{-1}$  herabsenken. Die spektrale Bandbreite des IR-Lasers wird dann im wesentlichen durch den Farbstofflaser bestimmt ( $0,1$  bis  $0,2\text{cm}^{-1}$ ).

Der IR-Laser wurde durch Aufnahme eines Wasserspektrums (Wasserdampf aus der Raumluft) und anschließenden Vergleich mit Literaturwerten kalibriert (siehe auch Kapitel 2.4.3). Seine spektrale Bandbreite läßt sich auch aus der Breite der Banden des Wasserspektrums auf  $0,1$  bis  $0,2\text{cm}^{-1}$  abschätzen.

Abbildung 2.5 zeigt schematisch die Anordnung der Lasersysteme für das IR-UV-Experiment. Für die Aufnahme von UV-UV-Doppelresonanzspektren wird der IR-Farbstoff Styryl 8/9 gegen Fluorescein 27 und die Frequenzmischeinheit durch eine Dopplereinheit mit einem BBO Kristall ausgetauscht. Die Aufnahme von REMPI-Spektren erfordert lediglich das rechts abgebildete Lasersystem.



**Abbildung 2.7** Anordnung der Lasersysteme für IR-UV-Doppelresonanzmessungen. Links steht der IR-Brenn-, rechts der Analyselaser. Für UV-UV-Doppelresonanzmessungen wird der Brennlaser auch als UV-Laser betrieben, für REMPI Messungen kommt nur der rechte Laser zum Einsatz.

### 2.4.3 Spektrale Eichung von UV und IR Laser

Die für diese Arbeit verwendeten UV-Laser werden durch Aufnahme eines Jodspektrums kalibriert. Dazu wird ein durch Graufilter abgeschwächter, unverdoppelter Strahl des Farbstofflasers an einer Quarzplatte geteilt und ein Teilstrahl direkt auf eine Photodiode geleitet (Referenzstrahl). Der andere Teilstrahl fällt durch eine mit etwas festem Jod gefüllte Zelle, in der durch leichtes Erwärmen (ca. 35°C) ein genügend großer Partialdruck des Jods aufgebaut wird. Auch die Intensität dieses Meßstrahles wird mit einer zweiten Photodiode

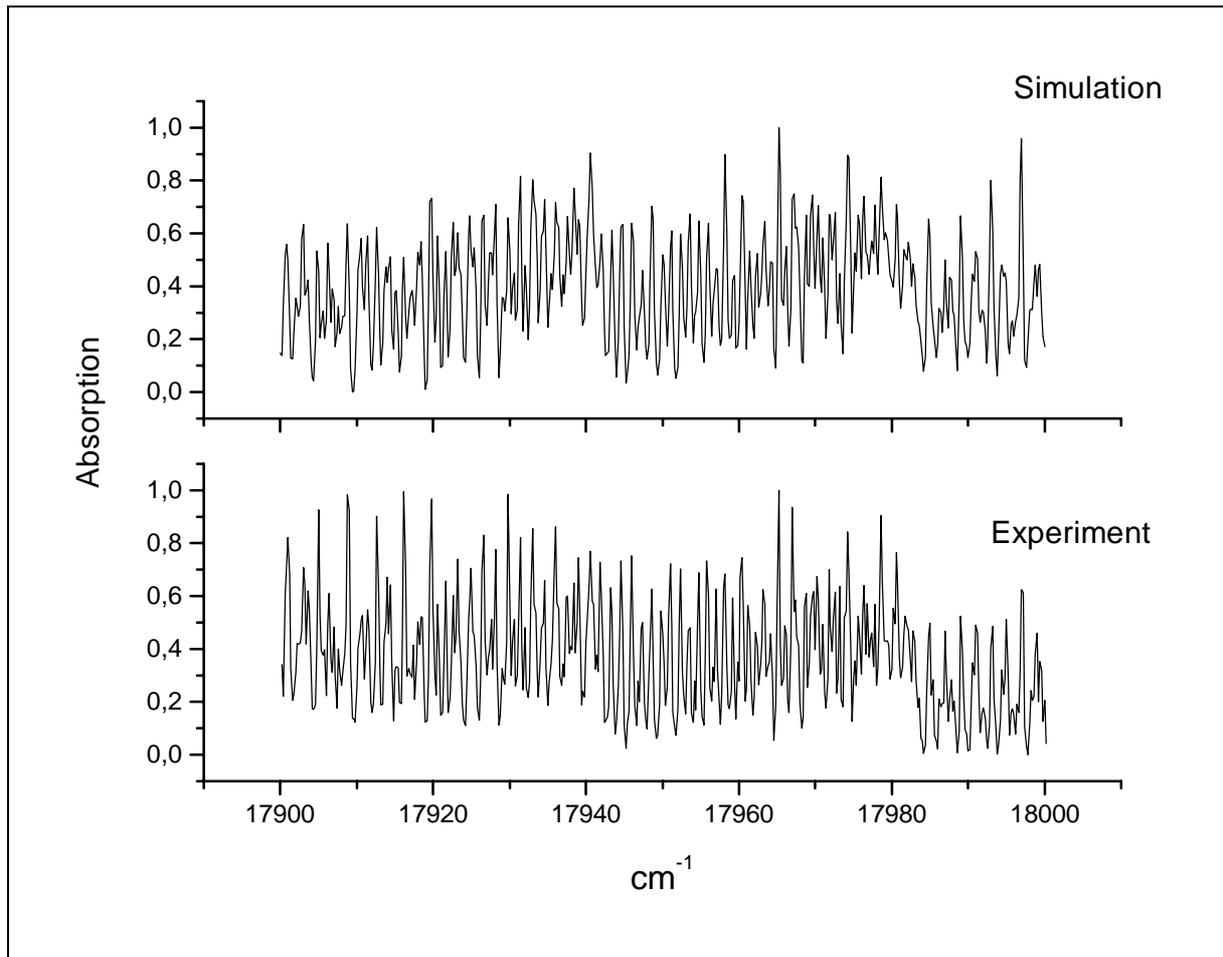
erfaßt. Man scant den Farbstofflaser, zeichnet dabei mit einem Digitaloszilloskop die Signale beider Photodioden simultan auf und dividiert anschließend Meß- durch Referenzsignal.

Jod ist ein idealer sekundärer Frequenzstandard für Farbstofflaser, da das Spektrum des Jods über den sehr breiten Bereich von  $14800$  bis  $20000\text{cm}^{-1}$  mit hoher Präzision (absolute Positionsgenauigkeit kleiner als  $0,002\text{cm}^{-1}$ ) von Luc und Gerstenkorn<sup>35</sup> vermessen und in einem sogenannten „Jodatlas“ zusammengestellt wurde. Jod zeigt in diesem Spektralbereich eine große Zahl von Rovibronischen Übergängen, die typische Dichte von sichtbaren Übergängen beträgt ca.  $8,7$  pro  $\text{cm}^{-1}$  (mittlerer Linienabstand ca.  $0,11\text{cm}^{-1}$ ).

Die hohe Liniendichte führt dazu, daß in der Regel keine Einzelübergänge aufgelöst werden können, eine systematische visuelle Zuordnung von gemessenen Linien zu den entsprechenden Positionen des Jodatlas ist daher praktisch unmöglich.

Um dennoch eine Kalibration durchführen zu können, wird aus den im Jodatlas<sup>35</sup> in Form von Zahlenpaaren aus Linienposition und Linienintensität angegebenen Übergängen zunächst durch Faltung mit Gauß-Funktionen ein theoretisches Spektrum berechnet. Die Halbwertsbreite der Gauß-Funktionen wird dabei so angepaßt, daß eine ähnlich gute Auflösung wie im experimentellen Spektrum erreicht wird.

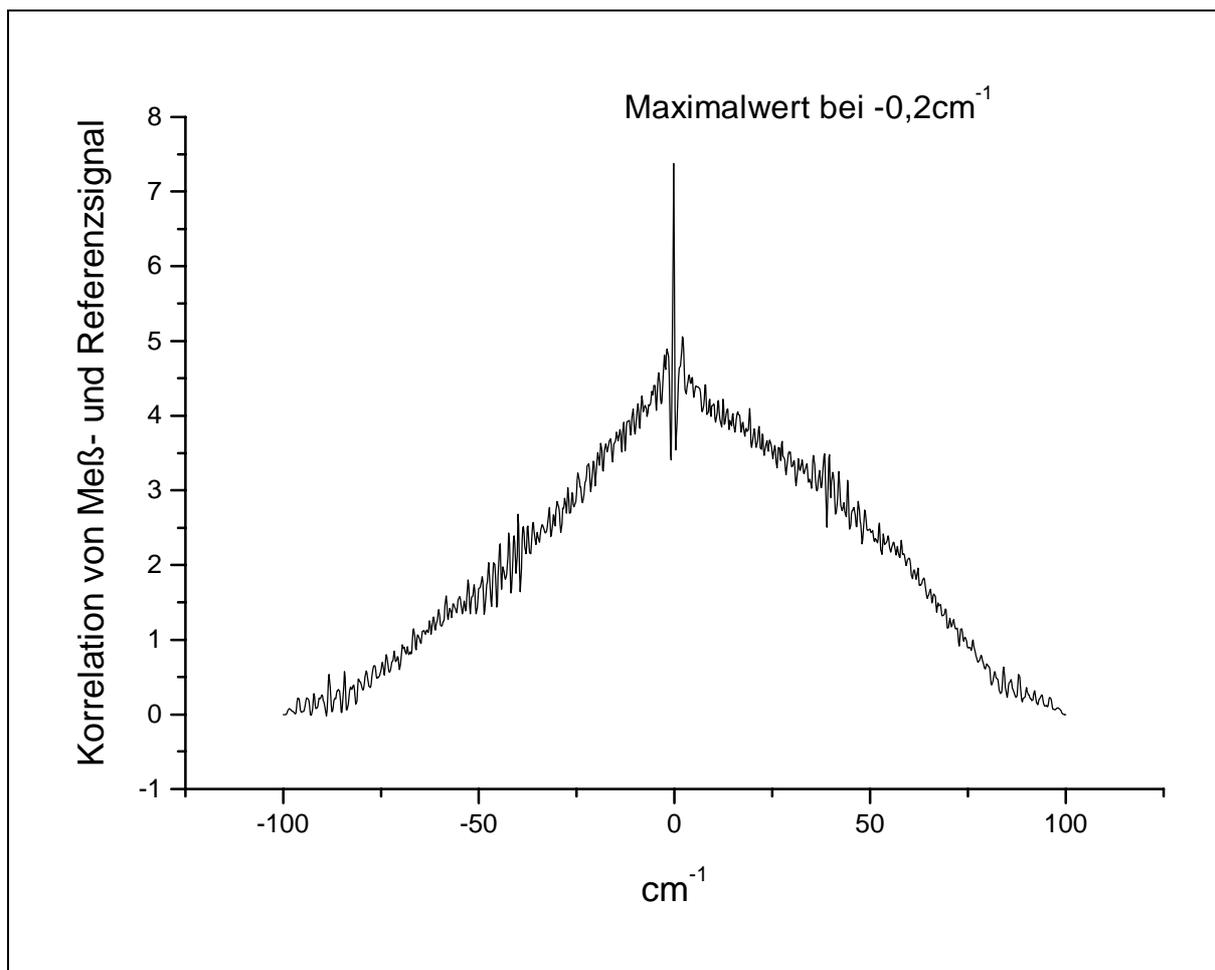
Abbildung 2.7 zeigt den Vergleich eines gemessenen und eines simulierten Spektrums aus dem gleichen Spektralbereich.



**Abbildung 2.8** Vergleich eines experimentellen und eines simuliertem Jodspektrums. Die Werte sind zwecks besserer Vergleichbarkeit auf eins normiert.

Die Übergänge zeigen eine gewisse Periodizität und Selbstähnlichkeit, was Fehlinterpretationen in der Zuordnung wahrscheinlich macht.

Der häufigste Fall einer Fehlkalibration eines Farbstofflasers besteht in einem linearen Versatz zwischen vermeintlicher und tatsächlicher Position des Lasers. Um einen solchen Versatz zu finden, wird das Verfahren der Korrelation angewendet. Man schiebt dabei gewissermaßen ein Spektrum an dem anderen vorbei und erhält bei maximaler Deckungsgleichheit ein maximales Korrelationssignal. Eine genauere Beschreibung des Vorgehens ist in [39] enthalten. Abbildung 2.8 zeigt die Korrelation der in Abbildung 2.7 gezeigten Spektren.



**Abbildung 2.9** Korrelation von experimentellem und simuliertem Spektrum. Das Maximum der Korrelationsfunktion gibt an, wie groß der lineare spektrale Versatz des Farbstofflasers ist.

Durch das beschriebene Verfahren ist es möglich, im gesamten für die hier vorgestellten Messungen relevanten Spektralbereich eine Absolutgenauigkeit der Laserposition von weniger als  $0,5\text{cm}^{-1}$  zu erreichen.

Der Infrarotlaser wird auf eine analoge Weise kalibriert, hier dient in der Atmosphäre vorhandenes Wasser als Referenzsubstanz. Man strahlt mit dem IR-Laser auf einen pyroelektrischen Meßkopf und gibt dessen Signal auf ein Digitaloszilloskop. Die Absorptionen des atmosphärischen Wassers sind vollkommen ausreichend für genügend große Signalschwankungen. Zur Simulation wurden Übergänge von Wasserdampf im OH-Streckschwingungsbereich aus einem IR-Kalibrationsatlas<sup>40</sup> der IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) verwendet. Es stehen 425 Übergänge mit einer Genauigkeit von  $0,001\text{cm}^{-1}$  zur Verfügung, so daß auch für den IR-Laser eine Absolutgenauigkeit von mindestens  $0,5\text{cm}^{-1}$  erreicht werden kann.

### **3 Untersuchungen an Phenol-Wasserclustern**

Im Folgenden wird zunächst ein Überblick über die bisher veröffentlichten REMPI- und SHB-Messungen der Phenol-Wassercluster gegeben. In der Literatur finden sich Untersuchungen zu Phenol-Wasserclustern mit bis zu fünf Wassermolekülen. Durch unsere Messungen konnten erstmals Zweifarben-REMPI-Spektren von Phenolclustern mit bis zu 12 Wassermolekülen erhalten werden<sup>16</sup>.

Die Zweifarben-REMPI-Spektren von Phenol-Wasserclustern mit bis zu 12 Wassermolekülen werden in Kapitel 3.1 gezeigt, und der große Vorteil der geringeren Fragmentation gegenüber Einfarben-REMPI-Spektren wird demonstriert.

UV-UV-Lochbrennspektren der Cluster mit sieben und acht Wassermolekülen beweisen, daß es für diese Clustergrößen mindestens jeweils drei verschiedene Isomere gibt (siehe Kapitel 3.2).

Die für verschiedene Isomere unterschiedliche Verschiebung des elektronischen Ursprungs relativ zum Ursprung des Phenols gibt bereits erste Hinweise auf die Bindung zwischen den Wassereinheiten und dem Chromophor (siehe Kapitel 3.3).

Abschließend werden IR-UV-Doppelresonanzmessungen (Kapitel 3.5) diskutiert, die in Verbindung mit den REMPI-Spektren und *ab initio* Rechnungen Strukturzuordnungen der verschiedenen Cluster erlauben (Kapitel 3.6).

Kleine Phenol-Wassercluster wurden zuerst von Lipert und Colson<sup>41,42</sup> REMPI-spektroskopisch untersucht. Stanley und Castleman erweiterten diese Untersuchungen um Zweifarben-REMPI Messungen an Clustern mit bis zu vier Wassermolekülen<sup>43</sup>. Der **Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>** Cluster mit elektronischem Ursprung bei 35996cm<sup>-1</sup> ist bereits sehr gut durch REMPI<sup>44,45</sup>, DF<sup>46</sup> (Dispergierte Fluoreszenz), Mikrowellenspektroskopie<sup>47</sup> und sogar rotationsaufgelöste LIF (Laserinduzierte Fluoreszenz)<sup>48</sup> Messungen in Grund- und angeregtem Zustand charakterisiert. In Übereinstimmung mit *ab initio* Rechnungen<sup>49,50,51</sup> zeigen die Messungen, daß Phenol in dem Cluster als Protonendonator auftritt. Der Schwerpunkt des Wassermoleküls liegt in der Ringebene, die beiden Wasserstoffatome befinden sich darüber und darunter. Eine umfangreiche Studie aller teil- sowie vollständig deuterierter Isotopomere mittels REMPI und SHB Spektroskopie ist in unserem Arbeitskreis entstanden<sup>32</sup>.

Der nächst höhere Cluster **Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>** zeigt einen sehr breiten Ursprung (FWHM ca. 20cm<sup>-1</sup>) bei 36228cm<sup>-1</sup>. Ähnlich breite Übergänge konnten auch für *p*-Kresol(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub><sup>52</sup> und 2-Naphtol(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub><sup>53</sup> beobachtet werden. Lipert und Colson konnten in einem UV-UV-Lochbrennexperiment zeigen, daß im Fall des Phenol-Wasserclusters die Existenz mehrerer Isomere bzw. Konformere, die die breite Struktur hätten erklären können, ausgeschlossen werden kann<sup>54</sup>. *Ab initio*<sup>53,55</sup> Rechnungen sagen für den Grundzustand in Übereinstimmung mit IR-UV-Doppelresonanzmessungen<sup>56, 57, 58, 59</sup> eine zyklische Struktur voraus.

Die elektronische Anregung läßt Elektronendichte vom Sauerstoff in den aromatischen Ring fließen und verändert die Donor- und Akzeptoreigenschaften des Phenols. Möglicherweise öffnet sich die zyklische Struktur im S<sub>1</sub> Zustand, wofür die schlechtere Protonenakzeptor- sowie die bessere Protonendonorfähigkeit des phenolischen Sauerstoffes im angeregten Zustand verantwortlich sein könnte. Dies würde bei vertikaler Anregung in eine zyklische S<sub>1</sub> Struktur zu einer starken Kopplung an die niederfrequenten Moden der linearen Struktur führen, die eine Verbreiterung der Absorptionsbande bewirkt. Für das *p*-Kresol(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub><sup>52</sup> kann von einem ähnlichen Mechanismus ausgegangen werden, der auch die stark rotverschobene, breitbandige Fluoreszenz erklären kann, da die lineare Form im S<sub>0</sub> Zustand im Vergleich zur zyklischen Form relativ energiereich ist. Eine ausführlichere Diskussion befindet sich in [32] und [60].

Der Cluster **Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>** ist bereits durch Ein- und Zweifarben-REMPI-Spektroskopie untersucht worden<sup>44, 41, 43, 61</sup>. Lochbrennexperimente mit Signaldetektion über LIF<sup>62</sup>- und REMPI<sup>63</sup>-Prozesse zeigen lediglich ein Isomer, das nach *ab initio* Rechnungen<sup>61</sup> zyklisch ist. IR-UV-Doppelresonanzmessungen bestätigen dies<sup>59</sup>. Die drei freien H-Atome der Wassermoleküle und der Phenylring sind abwechselnd ober- und unterhalb der durch die vier Sauerstoffatome in erster Näherung gebildeten Ebene.

Der Cluster zeigt im REMPI-Spektrum wie der 1:1 Cluster schmale Banden (2-3cm<sup>-1</sup>), es findet im S<sub>1</sub>-Zustand also keine Ringöffnung statt.

**Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>** wurde ebenfalls bereits durch Zweifarben-REMPI-Spektroskopie untersucht.

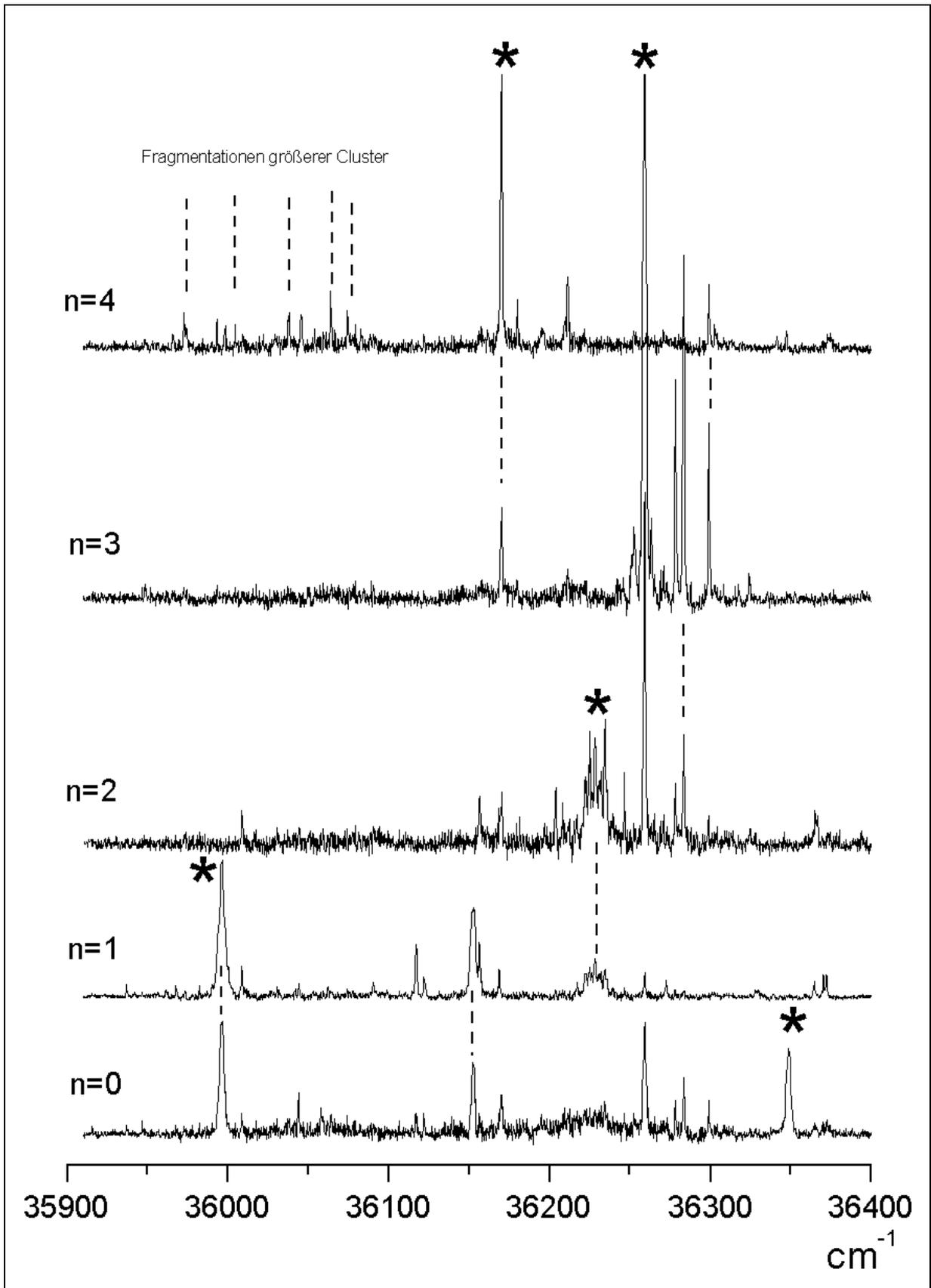
Stanley und Castleman schlossen aus ihren Ergebnissen<sup>43</sup>, daß zwei Isomere des Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub> Clusters existieren, deren elektronische Ursprünge um 180 bzw. 50cm<sup>-1</sup> gegenüber dem Phenol Ursprung nach Rot verschoben sind. Zur Ionisation wurde ein verdoppelter Farbstofflaser bei 347,5nm verwendet. Mikami *et al.* untersuchten beide Isomere mit IR-UV-Doppelresonanzspektroskopie<sup>59</sup> und fanden für das Isomer mit um 180cm<sup>-1</sup> verschobenem Ursprung ein auf eine zyklische Struktur hinweisendes IR-Spektrum. Das

andere Isomer hat ein für zyklische Phenol-Wassercluster untypisches Spektrum. Dazu kommt, daß 11 verschiedene OH-Streckschwingungen entdeckt wurden, so daß vermutlich ein Cluster mit fünf Wassermolekülen vorliegt. Man findet in den IR-Spektren der Cluster für gewöhnlich zwei OH-Streckschwingungen pro Wassereinheit plus die phenolische OH-Schwingung.

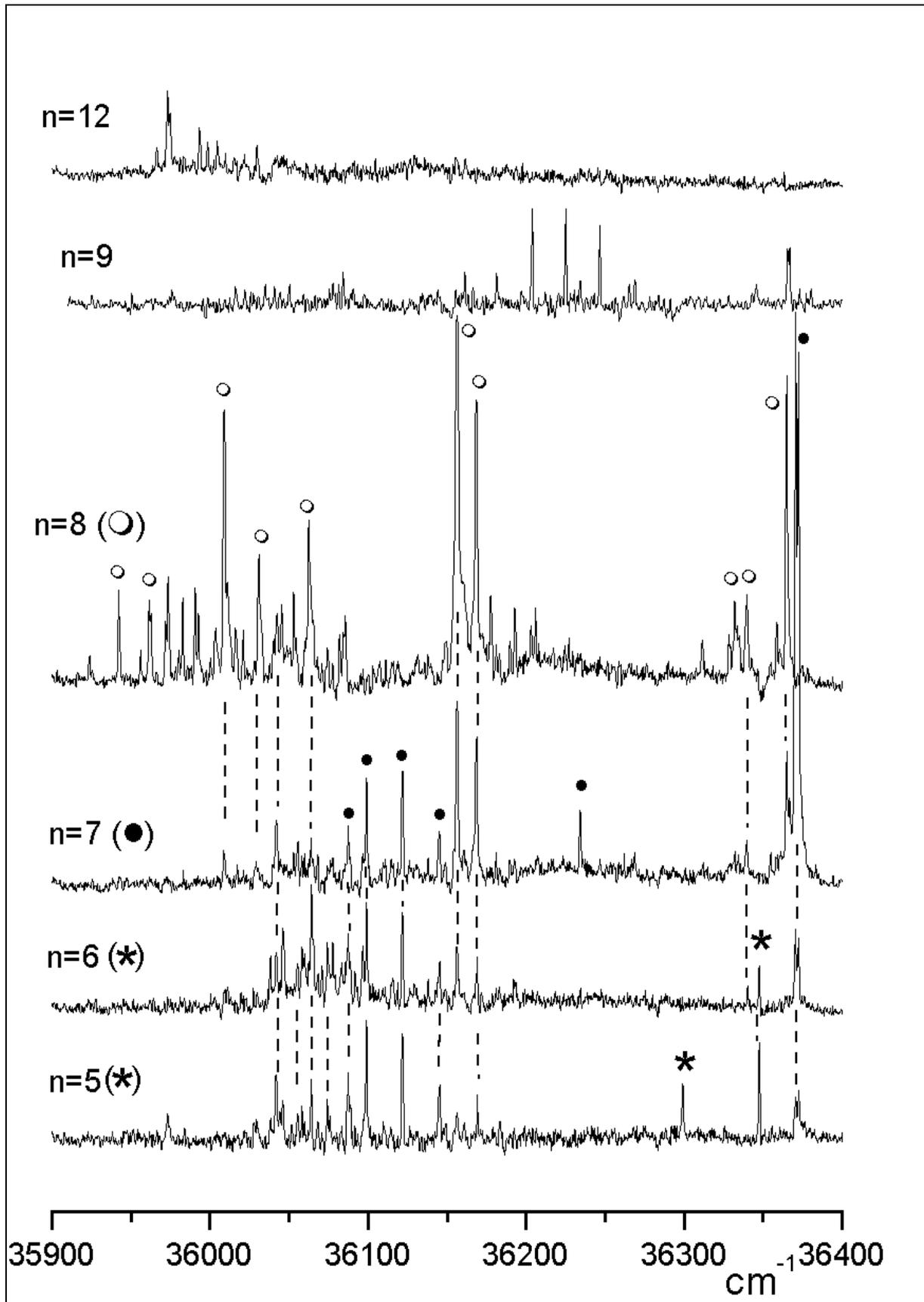
Den eindeutigen Nachweis der Zugehörigkeit der Signale des zweiten Isomers zu einem **Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>** Cluster konnten erst unsere Zweifarben-REMPI Messungen erbringen<sup>63</sup>. Anders als Stanley und Castleman benutzten wir 355nm für die zweite Farbe, die Überschußenergie der Ionen ist in unserem Experiment also um 600cm<sup>-1</sup> kleiner. Durch die geringere Fragmentation läßt sich in unseren Messungen der Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub> Cluster auf seiner Muttermasse untersuchen. Dies ist in Abbildung 3.3 demonstriert.

### **3.1 Zweifarben-REMPI Messungen an Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1-12</sub>**

Die Abbildungen 3.1 und 3.2 zeigen Zweifarben-REMPI-Spektren ( $\lambda_1+355\text{nm}$ ) der Cluster Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1-12</sub>. Ursprünge sind mit einem Stern gekennzeichnet, Fragmentationen sind durch gestrichelte Linien angedeutet. Die Signale auf den Massenspuren von Phenol mit sieben und acht Wassermolekülen, die nicht durch Fragmentationen zustande kommen, sind durch weiße und schwarze Kreise gekennzeichnet.



**Abbildung 3.1** Zweifarb-REMPI-Spektren von Phenol( $\text{H}_2\text{O}$ ) $_n$ . Ursprünge sind mit einem Stern markiert, Fragmentationen sind durch gestrichelte Linien angedeutet. Die Spuren  $n=0$  und  $n=1$  sind um den Faktor 3 verkleinert.

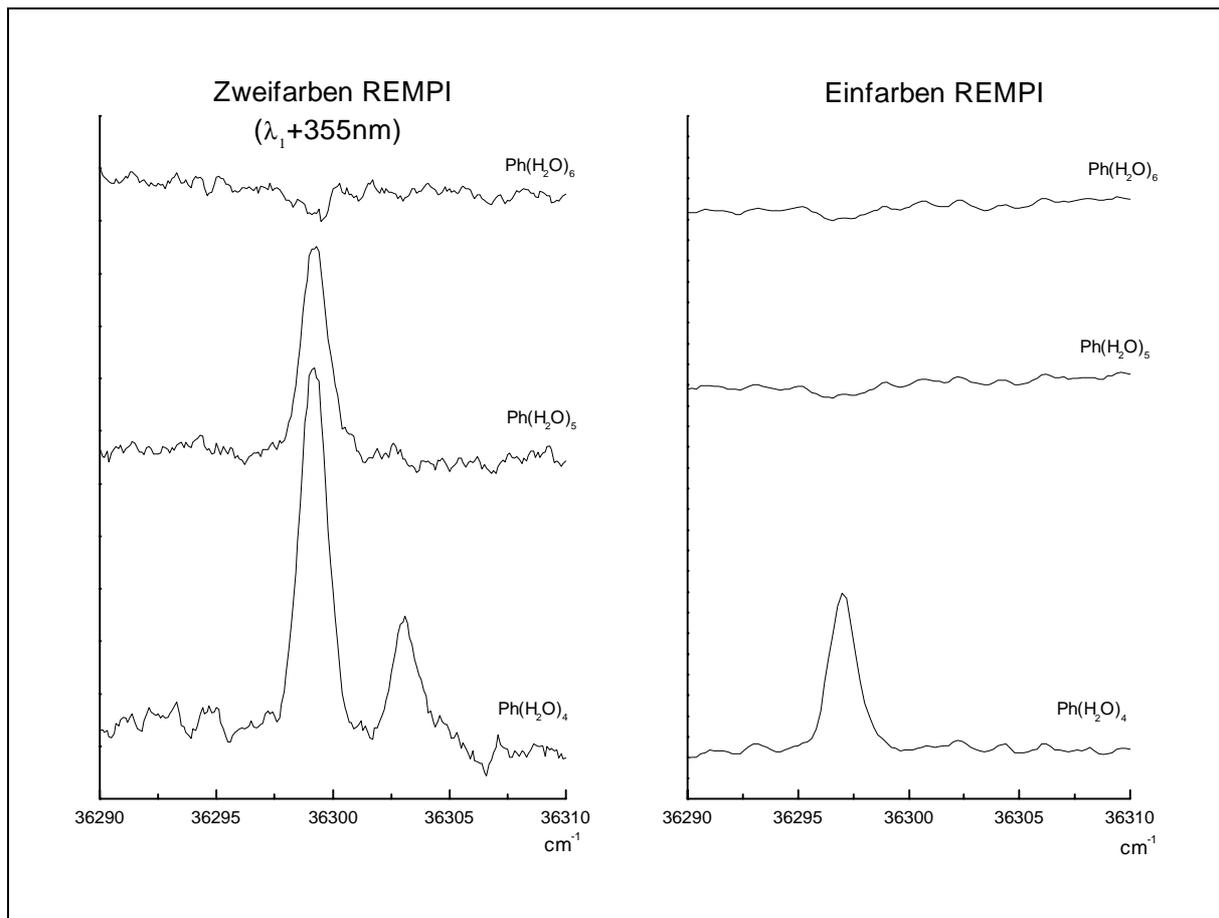


**Abbildung 3.2** Zweifarbige REMPI-Spektren von Phenol( $\text{H}_2\text{O}$ ) $_n$ . Ursprünge sind mit einem Stern markiert, Fragmentationen sind durch gestrichelte Linien angedeutet. Die eindeutig zu Phenol( $\text{H}_2\text{O}$ ) $_{7,8}$  gehörenden Peaks sind entsprechend gekennzeichnet. Die Signale der Spur  $n=12$  sind um den Faktor 2 vergrößert.

Die Massenspuren von Phenol und Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> in Abbildung 3.1 wurden durch drei geteilt, die Signale von Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>12</sub> in Abbildung 3.2 wurden mit zwei multipliziert, die anderen Massenspuren sind unskaliert. Die Massen von Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>10,11</sub> sind nicht gezeigt, da auf ihnen keine resonanten Signale gefunden werden konnten.

Alle Ursprünge sind auf ihren jeweiligen Muttermassen zu sehen, obwohl selbst unter den „sanften“ Ionisationsbedingungen Fragmentationen auftreten. So ist der breite Ursprung von Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> bei 36228cm<sup>-1</sup> auch auf der Massenspur von Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> zu sehen, ebenso finden sich die Ursprünge von Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>3-6</sub> auf den jeweils eine Wassereinheit kleineren Massenspuren. Die stärksten Übergänge von Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>7-8</sub> bei 36370 und 36156cm<sup>-1</sup> fragmentieren nur relativ schwach in die darunter liegenden Massenkanäle.

Die folgende Abbildung 3.3 zeigt einen Vergleich der Fragmentation unter Ein- und Zweifarben Bedingungen am Beispiel des Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub> Ursprungs.



**Abbildung 3.2** Vergleich der Fragmentation unter Ein- und Zweifarben Bedingungen am Beispiel der Ursprünge von Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>

Es sind jeweils die Cluster Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>4-6</sub> gezeigt. Der Ursprung des Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub> Clusters (36299cm<sup>-1</sup>) kann nur unter Zweifarben Bedingungen richtig zugeordnet werden, die hohe Überschussenergie des Einfarben Prozesses läßt die gebildeten Ionen vollständig fragmentieren. Man beachte, daß der Einfarben Prozeß (36299cm<sup>-1</sup> + 36299cm<sup>-1</sup>) eine um 8100cm<sup>-1</sup> größere Überschussenergie im Ion deponiert als der Zweifarben Prozeß (36299cm<sup>-1</sup> + 28195cm<sup>-1</sup>).

Da die REMPI-Spektren der Cluster Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1-4</sub> bereits sehr gut untersucht sind, wird auf eine genauere Analyse hier verzichtet.

Die Cluster von Phenol mit fünf und sechs Wassermolekülen zeigen eine dichte Serie von Übergängen zwischen 36000 und 36200cm<sup>-1</sup>. Im Falle von Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub> lassen sich mit Ausnahme des sehr schwachen am weitesten Rot liegenden Übergangs (35973cm<sup>-1</sup>) alle Signale durch Fragmentationen von Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub> und Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>7</sub> erklären. Ob es sich bei diesem Signal um ein zusätzliches Isomer zu dem stärkeren, bereits von Stanley und Castleman<sup>43</sup> detektierten Übergang bei 36299cm<sup>-1</sup> handelt, bleibt unklar, da sich das Signal als zu schwach für eine Lochbrennanalyse erwies.

Die starke Fragmentation des Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>7</sub> Clusters in diesem Bereich macht auch die Analyse der Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub> Massenspur sehr schwierig. Es kann nicht mit Sicherheit gesagt werden, ob alle auftretenden Signale auf Fragmentationen zurückzuführen sind oder ob sich auch Übergänge des Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub> Clusters darunter befinden. Ein einzelner Peak bei 36347,6cm<sup>-1</sup> ist jedoch zweifelsfrei dem Cluster mit sechs Wassereinheiten zuzuordnen.

Die Signale der Cluster mit fünf und sechs Wassermonomeren sind erheblich schwächer als die der kleineren wie auch als die der größeren Cluster. Besonders die Cluster mit sieben und acht Wassermolekülen zeigen ausgeprägte, schmalbandige (FWHM typischerweise um 1cm<sup>-1</sup>) vibronische Bandensysteme mit gutem Signal/Rauschen Abstand.

Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>7</sub> zeigt mindestens vier Übergänge im roten Bereich des Spektrums zwischen 36087 und 36145cm<sup>-1</sup>, die nicht durch Fragmentationen von Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub> erklärt werden können. Ein einzelner schwacher Peak liegt bei 36234cm<sup>-1</sup>. Dominiert wird das Spektrum von zwei sehr starken Übergängen, die dicht beieinander und noch jenseits des Phenol Ursprungs (36349cm<sup>-1</sup>) bei 36370,3 und 36372,3cm<sup>-1</sup> liegen. Es scheint sich bei diesen Banden nicht um intermolekulare Schwingungen zu handeln, die zu einem weiter im Roten liegenden Ursprung gehören. In allen bisher untersuchten REMPI-Spektren von Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1-5</sub> ist der Ursprung gleichzeitig auch der stärkste Übergang. Sollte es sich auch in diesem Spektrum bei dem stärksten Signal bei 36370,3cm<sup>-1</sup> um einen elektronischen Ursprung handeln, so gehört der

benachbarte,  $2\text{cm}^{-1}$  nach Blau verschobene Übergang vermutlich zu einem weiteren, sehr ähnlichen Isomer. In den untersuchten Phenol-Wasser Systemen liegen die niedrigsten intermolekularen Schwingungen üblicherweise zwischen  $10$  und  $20\text{cm}^{-1}$ , daher erscheint der geringe spektrale Abstand zu klein für eine intermolekulare Schwingung. Das Spektrum legt die Vermutung nahe, daß mindestens drei Isomere, von denen zwei dominant und einander sehr ähnlich sind, im System Phenol( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>7</sub> existieren. Einen genauen Aufschluß vermag erst ein Lochbrennspektrum zu geben.

Das Phenol( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>8</sub> Spektrum weist drei spektral voneinander getrennte Gruppen von Übergängen auf. Auf der roten Seite des Phenol( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>1</sub> Ursprungs ( $35966,0\text{cm}^{-1}$ ) beginnt eine dichte Folge von Übergängen bei  $35942\text{cm}^{-1}$ , der stärkste Übergang dieser Gruppe liegt bei  $36009\text{cm}^{-1}$ . In der Nähe des Phenol( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>4</sub> Ursprungs ( $36170,2\text{cm}^{-1}$ ) liegen zwei starke Übergänge bei  $35156,4\text{cm}^{-1}$  und  $36168\text{cm}^{-1}$ . Schließlich findet sich eine dritte Gruppe von Signalen bei  $36332\text{cm}^{-1}$  und  $36364\text{cm}^{-1}$ . Auch hier weist das REMPI-Spektrum auf das Vorhandensein mehrerer Isomere hin, deren Spektren nur durch Lochbrenntechniken voneinander getrennt werden können.

Phenol( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>9</sub> zeigt nur schwache Signale, eine Dreiergruppe von Peaks zwischen  $36204$  und  $36247\text{cm}^{-1}$  sowie ein einzelner Übergang bei  $36365\text{cm}^{-1}$ . Ob diese Signale zu einem oder zu mehreren Isomeren gehören, kann nicht zweifelsfrei entschieden werden.

Phenol( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>12</sub> zeigt ebenfalls nur sehr schwache Signale, auf einen Übergang bei  $35972\text{cm}^{-1}$  baut sich vermutlich eine Folge mehrerer Schwingungsübergänge auf.

Weder auf den Massenspuren Phenol( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>10,11</sub> noch auf Massenspuren mit 13-25 Wassereinheiten konnten weitere resonante Signale aufgezeichnet werden.

### 3.2 UV-UV-Doppelresonanzspektroskopie an Phenol( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>7,8</sub>

Die Cluster mit ein bis fünf Wassermolekülen sind bereits durch Lochbrennanalysen untersucht worden<sup>32, 63</sup>, eine Reihe von intermolekularen Schwingungen konnte zugeordnet werden.

Die Signale des Cluster mit sechs Wassermonomeren erwiesen sich als zu schwach für eine Lochbrennanalyse. Sobald der analysierte Übergang selbst im Lochbrennspektrum nicht mehr klar zu erkennen ist, werden andere, vom gleichen Grundzustand ausgehende Übergänge in der Regel auch nicht erkannt und die Messung scheitert. Da bei dieser Methode lediglich die Änderung eines REMPI Signals als Meßsignal dient, sind die Ansprüche in Bezug auf das

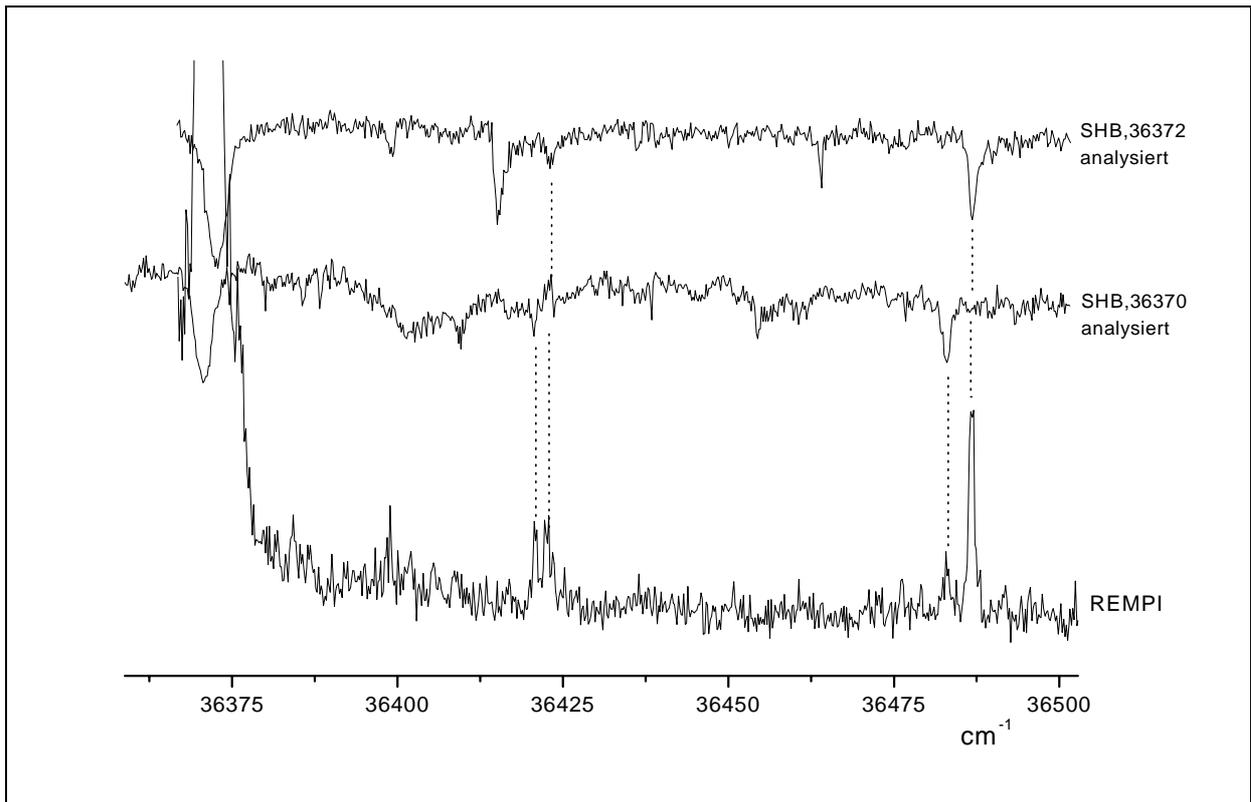
Signal zu Rauschen Verhältnis der Übergänge größer als bei der einfachen REMPI-Spektroskopie, die Absolutsignale mißt. Daher versagt die Lochbrenntechnik oft bei schwachen Signalen, die im REMPI-Spektrum noch reproduzierbar sind.

Für den Cluster Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub> kann nur ein Isomer zweifelsfrei nachgewiesen werden, der vermutete Ursprung liegt bei 36347,6cm<sup>-1</sup>.

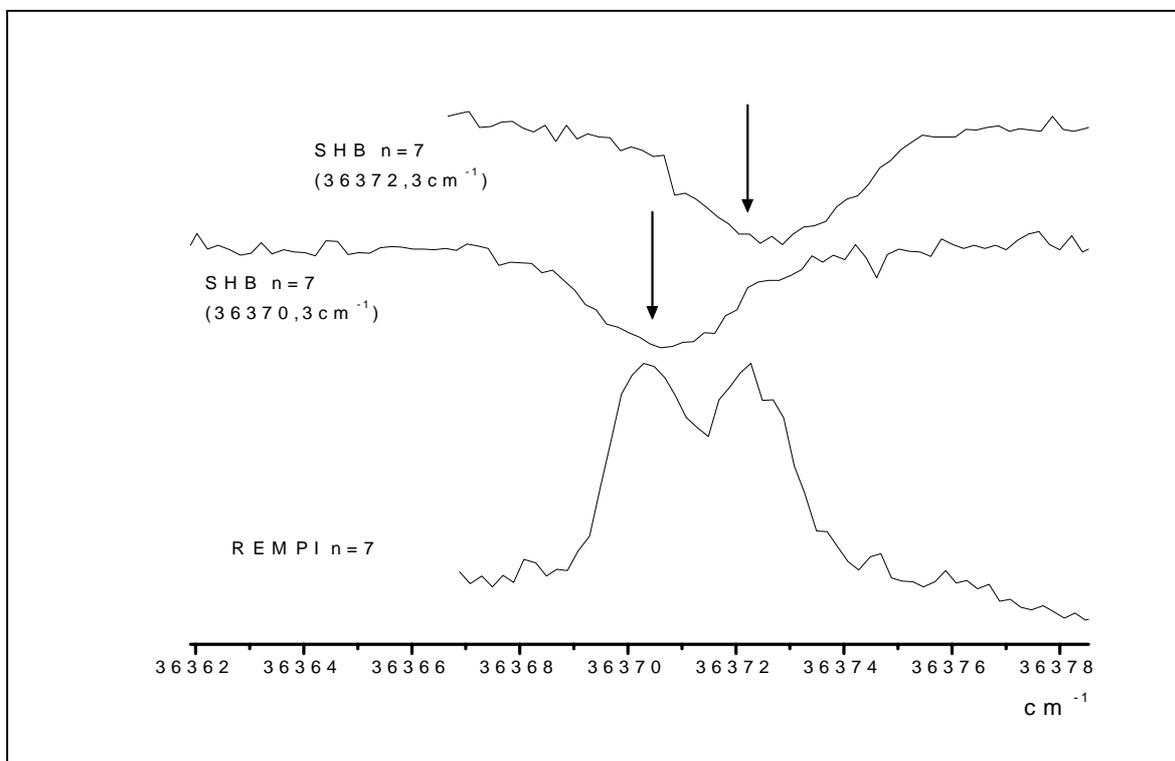
Die beiden stärksten Übergänge des Clusters Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>7</sub> bei 36370,3 und 36372,3cm<sup>-1</sup> wurden in je einem UV-UV-Doppelresonanzexperiment analysiert. In Abbildung 3.4a sind die beiden Lochbrennspektren oben und zum Vergleich das REMPI-Spektrum darunter aufgetragen. Die gestrichelten Linien verbinden Signale im REMPI-Spektrum mit den korrespondierenden Übergängen im Lochbrennspektrum. Abbildung 3.4b zeigt als Vergrößerung nur den spektralen Bereich der beiden elektronischen Ursprünge. Die Pfeile markieren die jeweilige Position des Analyselasers.

Die Lochbrennspektren zeigen, daß zwei verschiedene Isomere vorliegen, von denen jeweils ein sehr starker Ursprung und zwei intermolekulare Schwingungen beobachtet werden können. Die intermolekularen Schwingungen sind sehr ähnlich und liegen bei 51 und 115cm<sup>-1</sup> für das bei 36372cm<sup>-1</sup> absorbierende Isomer bzw. bei 50 und 112cm<sup>-1</sup> für das bei 36370cm<sup>-1</sup> absorbierende Isomer.

Die anderen Übergänge des Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>7</sub> Clusters zwischen 36089 und 36145cm<sup>-1</sup> waren für eine Lochbrennanalyse zu schwach, vermutlich gehören sie aber nicht zu den beiden im Blauen absorbierenden Isomeren.



**Abbildung 3.4a** UV-UV-Doppelresonanzspektren der beiden Phenol( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>7</sub> Isomere, zum Vergleich darunter das REMPI-Spektrum; die gestrichelten Linien verbinden korrespondierende Lochbrenn- und REMPI-Übergänge.



**Abbildung 3.4b** UV-UV-Doppelresonanzspektren der Ursprünge der beiden Phenol( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>7</sub> Isomere, zum Vergleich darunter das REMPI-Spektrum; die Pfeile geben die Position des Analyselasers an.

Die drei stärksten Übergänge von Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub> bei 36009, 36156 und 36169cm<sup>-1</sup> wurden ebenfalls analysiert.

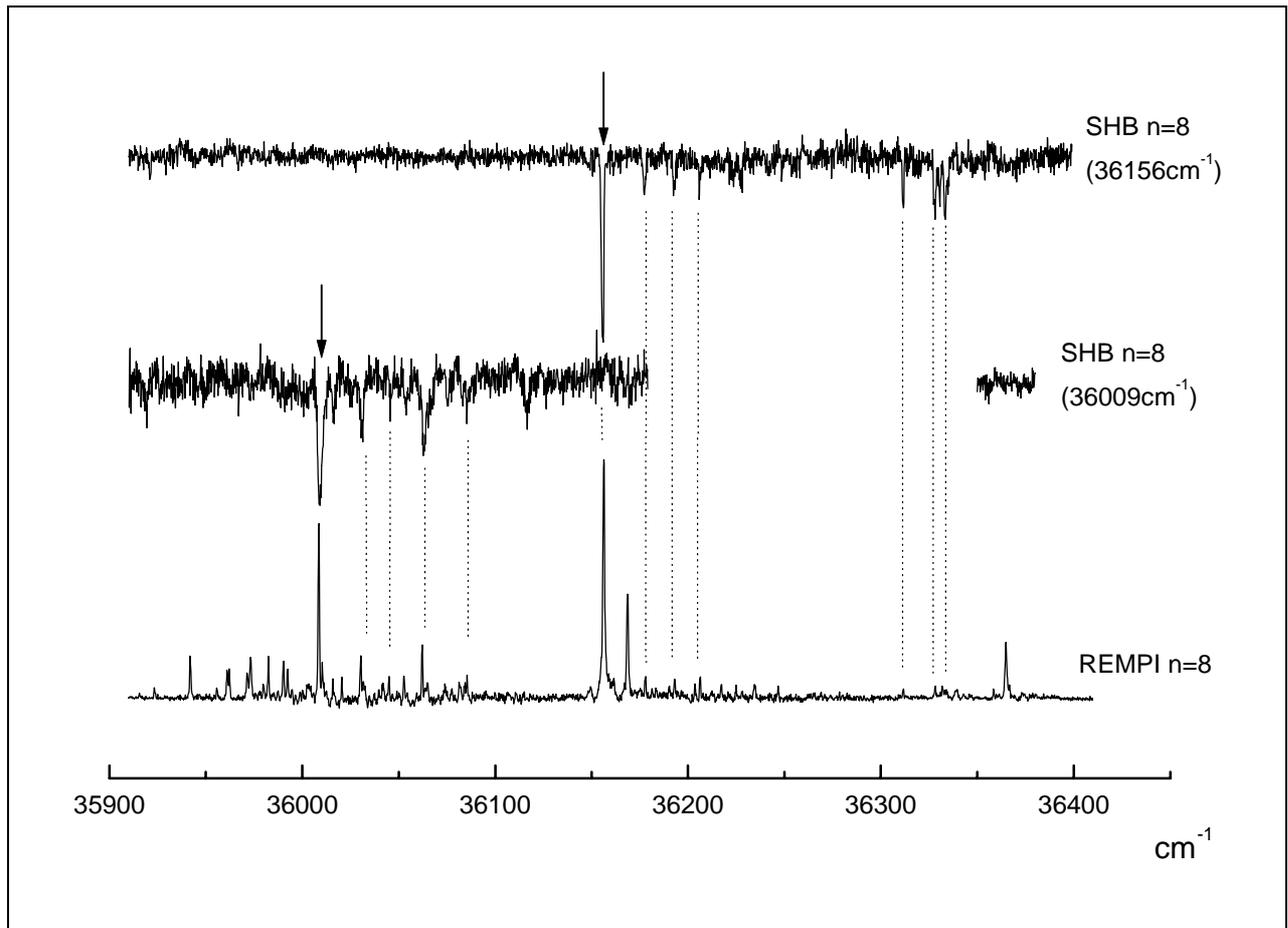
Das Lochbrennspektrum des Übergangs bei 36009cm<sup>-1</sup> zeigt eine Reihe von Signalen im roten Spektralbereich zwischen 36000 und 36085cm<sup>-1</sup>, die beiden anderen analysierten Banden sind nicht zu sehen. Die im REMPI-Spektrum auf der roten Seite des analysierten Übergangs bis hinunter zu 35942cm<sup>-1</sup> zu beobachtenden Signale tauchen ebenfalls nicht auf. Die Vermutung, es könnte sich bei ihnen um heiße Banden handeln, die zu dem bei 36009cm<sup>-1</sup> absorbierenden Isomer gehören, ließ sich nicht bestätigen. Variationen des Stagnationsdruckes zu kleineren oder größeren Werten sollten die Düsenstrahltemperatur und damit das Verhältnis einer heißen Bande zu dem zugehörigen Ursprung verändern, dies ließ sich jedoch nicht beobachten. Möglicherweise sind die Signale zu schwach, um im Lochbrennspektrum gesehen zu werden, ebensogut kann es sich aber auch um ein weiteres, noch weiter im Roten absorbierendes Isomer handeln.

Das Lochbrennspektrum des Übergangs bei 36156cm<sup>-1</sup> zeigt einige Signale im blauen Spektralbereich, die auch im REMPI-Spektrum auftauchen. Die entsprechenden intermolekulare Schwingungen haben die folgenden Wellenzahlen: 21,2 36,4 49,8 155,6 172 und 177,2cm<sup>-1</sup>.

Die Signale im roten Spektralbereich (vor allem der Übergang bei 36009cm<sup>-1</sup>) und der Peak bei 36169cm<sup>-1</sup> fehlen.

Das Lochbrennspektrum des schwächeren Übergangs bei 36169cm<sup>-1</sup> zeigt lediglich die analysierte Bande, nicht aber einen der beiden starken anderen Übergänge.

Somit gibt es im Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub> System mindestens drei verschiedene Isomere, deren Ursprünge (oder zumindest stärkste Übergänge) bei 36009, 36156 und 36169cm<sup>-1</sup> liegen.



**Abbildung 3.5** UV-UV-Doppelresonanzspektren von zwei Phenol( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>8</sub> Isomeren, zum Vergleich darunter das REMPI-Spektrum; die Pfeile geben die Position des Analyselasers an. Die gestrichelten Linien verbinden korrespondierende SHB und REMPI Übergänge.

Die Signale der Phenol Cluster mit neun bzw. zwölf Wassereinheiten waren zu schwach für eine Lochbrennanalyse.

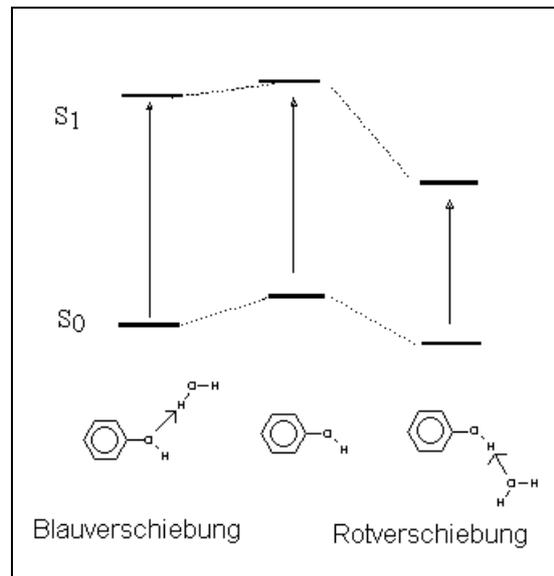
### 3.3 Molekulare Solvatochromie im Phenol-Wasser System

Als Solvatochromie bezeichnet man im Allgemeinen die Abhängigkeit der Bandenlage eines elektronischen Übergangs vom Lösungsmittel, in dem sich die untersuchte Substanz befindet.

Für Phenol und andere Aromaten ist eine Vielzahl solcher Untersuchungen mit dem Schluß durchgeführt worden, daß  $\pi-\pi^*$  Übergänge bathochrom verschoben werden, wenn sich der Brechungsindex des Lösungsmittels erhöht<sup>64, 65, 66, 67</sup>.

Die hier vorgestellten Techniken erlauben es, den Einfluß einzelner Solvatmoleküle auf den Chromophor zu beobachten. Insbesondere kann eine sukzessive Anlagerung mehrerer Wassermoleküle an das Phenol den Solvatationsvorgang auf molekularer Ebene wiedergeben.

Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Phenol und Solvatmolekülen haben einen starken Effekt auf die Lage des  $\pi-\pi^*$  Übergangs, da sich die Acidität von Phenol bei Anregung in den  $S_1$  Zustand um sechs Größenordnungen von  $pK_s=10$  ( $S_0$ ) auf  $pK_s=4$  ( $S_1$ ) vergrößert<sup>68</sup>. Phenol ist im angeregten Zustand also ein wesentlich besserer Protonendonator und entsprechend schlechterer Protonenakzeptor. Die Bindung eines Wasserteilchens als Protonendonator bzw. Protonenakzeptor würde sich entsprechend in einer Verschiebung des Ursprungs zu größeren bzw. zu kleineren Wellenzahlen äußern. Abbildung 3.6 macht dies deutlich.

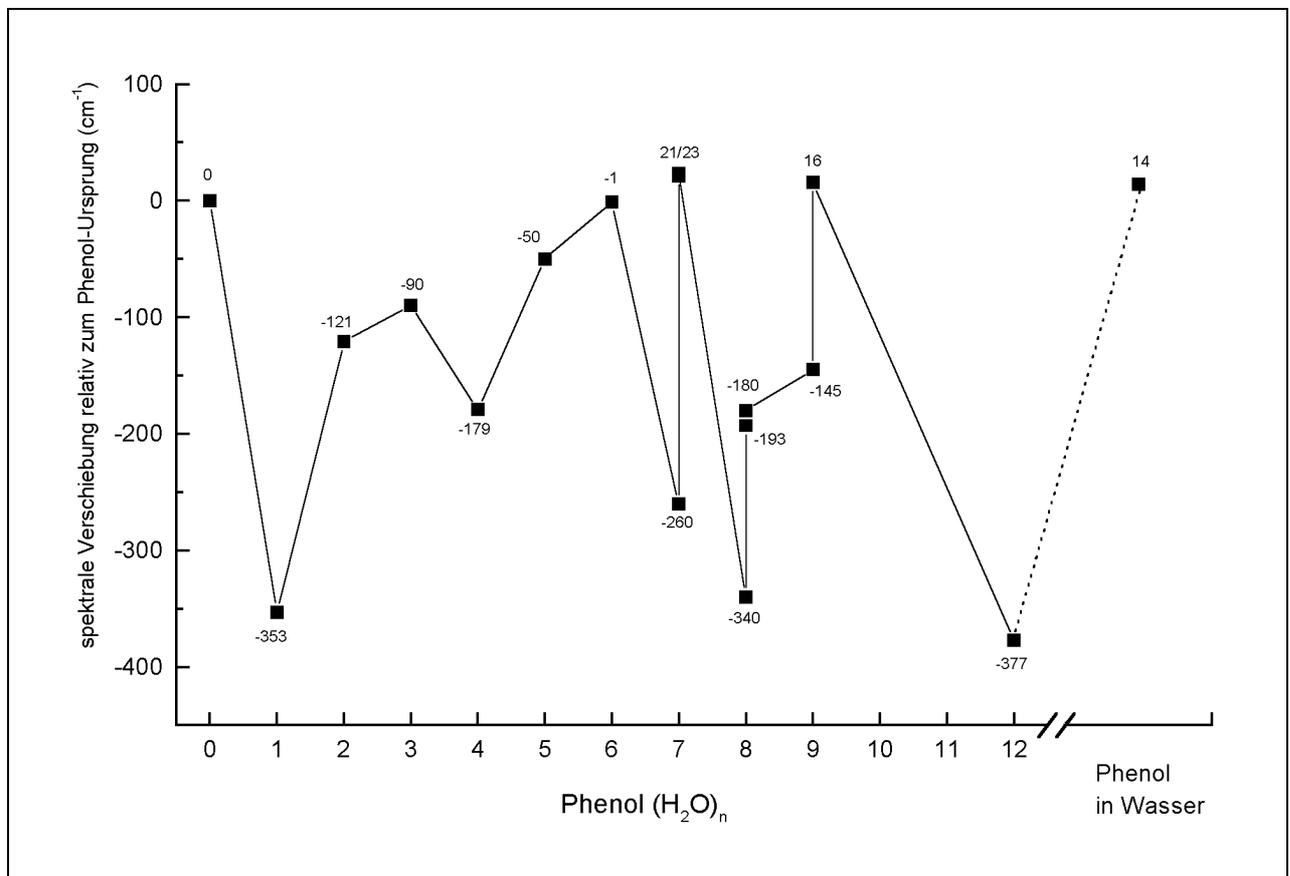


**Abbildung 3.6** Einfluß eines Protonenakzeptors und eines Protonendonors auf den elektronischen Ursprung des Phenols. Die Pfeile deuten die Verschiebung von Elektronendichte vom Phenol auf das Wasser bzw. umgekehrt an. Der Übergang von Phenol( $H_2O$ )<sub>1</sub> ist nach Rot verschoben.

Begründen läßt sich dieses Verhalten damit, daß bei der elektronischen Anregung Ladung vom phenolischen Sauerstoff in den aromatischen Ring verschoben wird. Alle Strukturen, die dies unterstützen und die Ladungsdichte am Sauerstoff vergrößern sind daher im  $S_1$  Zustand relativ zum  $S_0$  Zustand begünstigt<sup>52, 69</sup>.

Die Lage des elektronischen Ursprungs eines Clusterisomers ist damit also eine wichtige strukturelle Information, da sie Hinweise auf die Art der Bindung zwischen Phenol und den Wassermolekülen gibt.

Abbildung 3.7 zeigt die spektralen Verschiebungen der untersuchten Phenol-Wassercluster relativ zum Phenol Ursprung. Negative Zahlenwerte entsprechen einer Rotverschiebung.



**Abbildung 3.7** Spektrale Verschiebung der verschiedenen Phenol-Wassercluster relativ zu Phenol Ursprung. Angegeben sind jeweils die vermuteten Ursprünge.

Der starke Rotshift des Clusters Phenol( $H_2O$ )<sub>1</sub> zeigt, daß Phenol in der Wasserstoffbrücke als Protonendonator agiert und somit Elektronendichte vom Wasser erhält.

Der elektronische Ursprung des Phenol( $H_2O$ )<sub>2</sub> Clusters ist wesentlich schwächer nach Rot verschoben, was mit der angenommenen zyklischen Struktur zwanglos erklärt werden kann.

Das erste Wassermolekül bindet als Protonenakzeptor an das Phenol, ähnlich wie im Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> Cluster. Vom zweiten Wassermolekül geht nun aber eine Rückbindung zum phenolischen Sauerstoffatom aus, die Elektronendichte vom phenolischen Sauerstoffatom abzieht und so den Einfluß des ersten Wassermoleküls zum Teil kompensiert.

Im Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> Cluster ist dies noch stärker ausgeprägt, da der Ring spannungsfreier gebaut werden kann und die Wechselwirkungen über die Wasserstoffbrücken stärker werden.

Es bleibt unklar, wieso dieser Trend im Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub> Cluster nicht weiter fortgesetzt wird, da auch dieser Cluster zyklisch ist.

Die Cluster mit fünf und sechs Wassermolekülen entsprechen jedoch wieder dem in den Clustern Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1-3</sub> begonnenen Verlauf und ihre Ursprünge sind jeweils noch etwas weiter nach Blau verschoben. Damit liegt der Ursprung von Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub> praktisch an der gleichen Stelle wie der reine Phenol Ursprung, elektronenschiebende und elektronenziehende Effekte der Wassereinheiten scheinen sich also gerade auszugleichen.

Die beiden stärksten Isomere des Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>7</sub> Clusters sind zum ersten mal deutlich nach Blau verschoben. In unserem Modell deutet dies einen effektiven Ladungstransfer vom phenolischen Sauerstoff in die Wassereinheit an. Es ist fraglich, ob dies mit einer zyklischen Struktur erklärt werden kann. Die Blauverschiebung gibt einen ersten Hinweis darauf, daß Phenol hier als zweifacher Protonenakzeptor und einfacher Protonendonator in die Wassereinheit eingebunden sein könnte.

Die im Roten ab 36089cm<sup>-1</sup> auftretenden Signale von Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>7</sub> (Verschiebung: -260cm<sup>-1</sup>) müssen zu einem Cluster gehören, in dem die Protonendonoreigenschaften des Phenols dominieren.

In noch stärkerem Maße gilt dies für das bei 36009cm<sup>-1</sup> absorbierende Isomer des Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub> Clusters, das um 340cm<sup>-1</sup> nach rot verschoben ist. Die spektrale Nähe zum Ursprung des Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> Clusters deutet eine Geometrie ganz ohne oder nur mit einer sehr schwachen Rückbindung von der Wassereinheit zum Phenol an.

Die um 193 bzw. 180cm<sup>-1</sup> verschobenen Isomere liegen dagegen spektral sehr nahe bei dem Ursprung des Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub> Clusters. Vermutlich ist das Phenol hier ähnlich in die Wassereinheiten eingebaut und formt mit vier Wassermolekülen einen Ring. Es ist denkbar, daß die vier restlichen Wassermoleküle einen zweiten Ring bilden, der dann auf einer Seite des ersten Ringes angelagert wird, so daß sich ein dreidimensionales Wassernetzwerk bildet.

Obwohl dies durch Lochbrennmessungen aufgrund zu geringer Signalintensitäten noch nicht bestätigt werden konnte, gibt es vermutlich auch im Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>9</sub> System zwei verschieden stark verschobene Isomere. Eines absorbiert in der Nähe der starken Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>7</sub> Isomere (Verschiebung 16cm<sup>-1</sup>), das andere nahe bei dem Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub> Cluster (Verschiebung – 145cm<sup>-1</sup>). Daher kann für das erste Isomer eine Struktur mit einer Bindung vom Phenol zu einem Wassermolekül und zwei Rückbindungen von zwei Wassermolekülen zum phenolischen Sauerstoff angenommen werden. Im zweiten Isomer ist das Phenolmolekül vermutlich wieder in einen Ring aus vier oder fünf Wassermolekülen eingebaut, an dem ein zweiter Ring mit den restlichen Wassermolekülen gebunden ist.

Der Cluster Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>12</sub> zeigt die stärkste aller bisher beobachteten Rotverschiebungen, daher kann davon ausgegangen werden, daß auch hier die Bindung vom Phenol zu einem Wassermolekül dominiert und praktisch keine oder nur eine sehr schwache Rückbindung erfolgt.

Der letzte Wert in Abbildung 3.7 entspricht einer UV-Absorptionsmessung von in Wasser gelöstem Phenol ( $c = 5,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ )<sup>67</sup>. Die Absorptionsbande ist leicht ins Blaue verschoben, so daß auch hier von einer Dominanz der Protonenakzeptoreigenschaften des Phenols ausgegangen werden kann. Man sollte jedoch beachten, daß die Verschiebung aus einer sehr breiten Absorptionsbande bestimmt wurde und daher mit einer wesentlich größeren Unsicherheit behaftet ist als die Molekularstrahlungsmessungen. Dazu kommt die direkte Wechselwirkung zwischen Wassermolekülen und dem  $\pi$ -System des Aromaten, die in den untersuchten Clustern zumindest in den kleinen zyklischen Clustern ( $n < 5$ ) nicht vorhanden ist.

### 3.4 Vergleich der Signalintensitäten der Phenol-Wassercluster

In Tabelle 3.1 sind alle beobachteten Ursprünge, die relativen Verschiebungen zum Phenol Ursprung sowie die Signal / Rauschen Verhältnisse der Übergänge zusammengestellt.

Da in allen Clustern der gleiche Chromophor enthalten ist, kann man in erster Näherung von der Signalintensität bzw. dem Signal / Rauschen Verhältnis einer Clusterspezies auf die tatsächlich im Strahl vorhandene Menge dieser Spezies schließen. Dies sollte zumindest einen Anhaltspunkt für die Stabilität des entsprechenden Clusters geben.

Clustergröße	elektronischer Übergang / $\text{cm}^{-1}$	Verschiebung zum Phenol Ursprung / $\text{cm}^{-1}$	Signal / Rauschen
n=0	36349.0	0	>50
n=1	35996.0	-353	>40
n=2	36228	-121	5
n=3	36259.2	-89.8	32
n=4	36170.2	-178.8	21
n=5	36299.0	-50	4
n=6	36347.6	-1.4	4
n=7	36098.8*	-250.2	5
n=7	36370.3	21.3	35
n=7	36372.3	23.3	33
n=8	36156.4	-192.6	34
n=8	36168.6	-180.4	14
n=8	36008.6*	-340.4	22
n=9	36204	-145	6
n=9	36365.5	16.5	5
n=10, 11	keine Übergänge beobachtet	-	-
n=12	35972.4*	-376.6	5
n>12	keine Übergänge beobachtet	-	-

**Tabelle 3.1** Vergleich der Ursprünge und der Verschiebungen verschiedener Clusterisomere relativ zum Phenol Ursprung. Bei den mit \* gekennzeichneten Übergängen handelt es sich jeweils um das stärkste Signal eines Clusterisomers, nicht notwendigerweise um den elektronischen Ursprung. Die Signal / Rauschen Verhältnisse wurden aus einer Messung ermittelt, das Rauschen auf den verschiedenen Massenspuren ist vergleichbar.

Die Signal / Rauschen Verhältnisse wurden aus einer Messung ermittelt, so daß die gleichen experimentellen Parameter (Laserintensität, Molekularstrahlqualität, Detektorempfindlichkeit, Justage etc.) für alle beobachteten Spezies gelten. Obwohl es möglich ist, durch unterschiedlich hohe Wasseranteile im Molekularstrahl die Clusterverteilung zu größeren oder kleineren Clustern zu verschieben, sind dennoch die folgenden Charakteristika in allen Messungen zu beobachten: Das Phenol Monomer sowie der Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> Cluster sind immer die dominanten Spezies im Molekularstrahl. Dies läßt sich vermutlich rein statistisch und über die Wahrscheinlichkeit energieärmerer Stöße in der Expansionszone erklären. Diese Statistik kann aber nicht alleine ausschlaggebend sein, sonst würden wir, solange die Menge an Wasser im Expansionsgas klein ist gegen die Menge an Helium, für größer werdende Cluster eine monoton abnehmende Verteilung erwarten.

Man findet im Strahl jedoch eine deutliche höhere Wahrscheinlichkeit für die Bildung von Clustern mit drei und vier bzw. sieben und acht sowie mit zwölf Wassermolekülen. Dies läßt sich nur mit den zugrundeliegenden Strukturen erklären. Wie später noch gezeigt wird, handelt es sich um eine Bevorzugung der Bildung von besonders stabilen Ringen aus jeweils vier Wassermolekülen, aus denen dreidimensionale Netzwerke aufgebaut werden können.

### 3.5 IR-UV-Doppelresonanzspektren der Phenol-Wassercluster

Die symmetrische ( $\nu_1$ ) Streckschwingung des Wassers liegt bei  $3652\text{cm}^{-1}$ , die antisymmetrische ( $\nu_3$ ) Streckschwingung liegt etwas höher bei  $3756\text{cm}^{-1}$ . Die Biegeschwingung ( $\nu_2$ ) ist mit  $1595\text{cm}^{-1}$  zu niederfrequent, um von uns beobachtet zu werden<sup>70</sup>. Reines Phenol zeigt eine OH-Streckschwingung bei  $3656\text{cm}^{-1}$ .

Die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen verschiebt die Frequenzen der Streckschwingungen zu deutlich kleineren Werten. Bildet eines der beiden Wasserstoffatome des Wassermoleküls eine Wasserstoffbrücke aus, ändert sich darüber hinaus die Form der Normalschwingungen völlig. Im freien Wasser bewegen sich in den Streckschwingungen beide Wasserstoffatome gleich stark, die symmetrische und die asymmetrische Schwingung unterscheiden sich lediglich durch die Phasendifferenz zwischen den Auslenkungen der beiden Wasserstoffatome. In der symmetrischen Schwingung sind beide Auslenkungen der Wasserstoffatome in Phase, in der asymmetrischen Schwingung ist die Auslenkung des einen Wasserstoffatoms gegenüber der des anderen um eine halbe Schwingungsperiode verzögert. In Wassermolekülen, die eine Wasserstoffbrücke als Protonendonator ausbilden („single Donor“, SD) kann man klar zwischen einer freien (F) und einer gebundenen OH-Schwingung (SD) unterscheiden, die Bewegung ist im wesentlichen auf ein Wasserstoffatom konzentriert. Der Bereich in dem gebundene OH-Schwingungen auftauchen können geht bis  $3150\text{cm}^{-1}$  hinab, zusätzlich sind sie gegenüber den freien Schwingungen stark verbreitert. Noch niederfrequenter sind lediglich CH-Schwingungen, die für Phenol zwischen  $3000$  und  $3100\text{cm}^{-1}$  liegen. Da aus ihnen aber keine für die Geometrie der Wassereinheit der Cluster relevanten Informationen zu erhalten sind, wurden alle Spektren nur bis  $3100\text{cm}^{-1}$  aufgezeichnet. Als obere Grenze wurden  $3800\text{cm}^{-1}$  gewählt, da oberhalb dieses Wertes ebenfalls keine OH Schwingungen zu erwarten sind.

In dreidimensional verbrückten Wasserclustern tritt neben freien und einfach gebundenen eine dritte Sorte von Wassermolekülen auf, die mit beiden Wasserstoffatomen eine Wasserstoffbrückenbindung eingehen. Sie werden „double Donor“ (DD) Wassermoleküle genannt. Hier ist die starke Lokalisierung der OH-Schwingungen auf jeweils ein Wasserstoffatom wieder aufgehoben. Anstelle von einer sehr schnellen und einer sehr langsamen Schwingung wie bei den Single Donor Molekülen, weisen sie zwei Schwingungen mit ähnlichen Frequenzen auf, die typischerweise zwischen  $3450$  und  $3600\text{cm}^{-1}$  liegen. Vergleichbar mit dem freien Wasser schwingen hier beide Wasserstoffatome in Phase

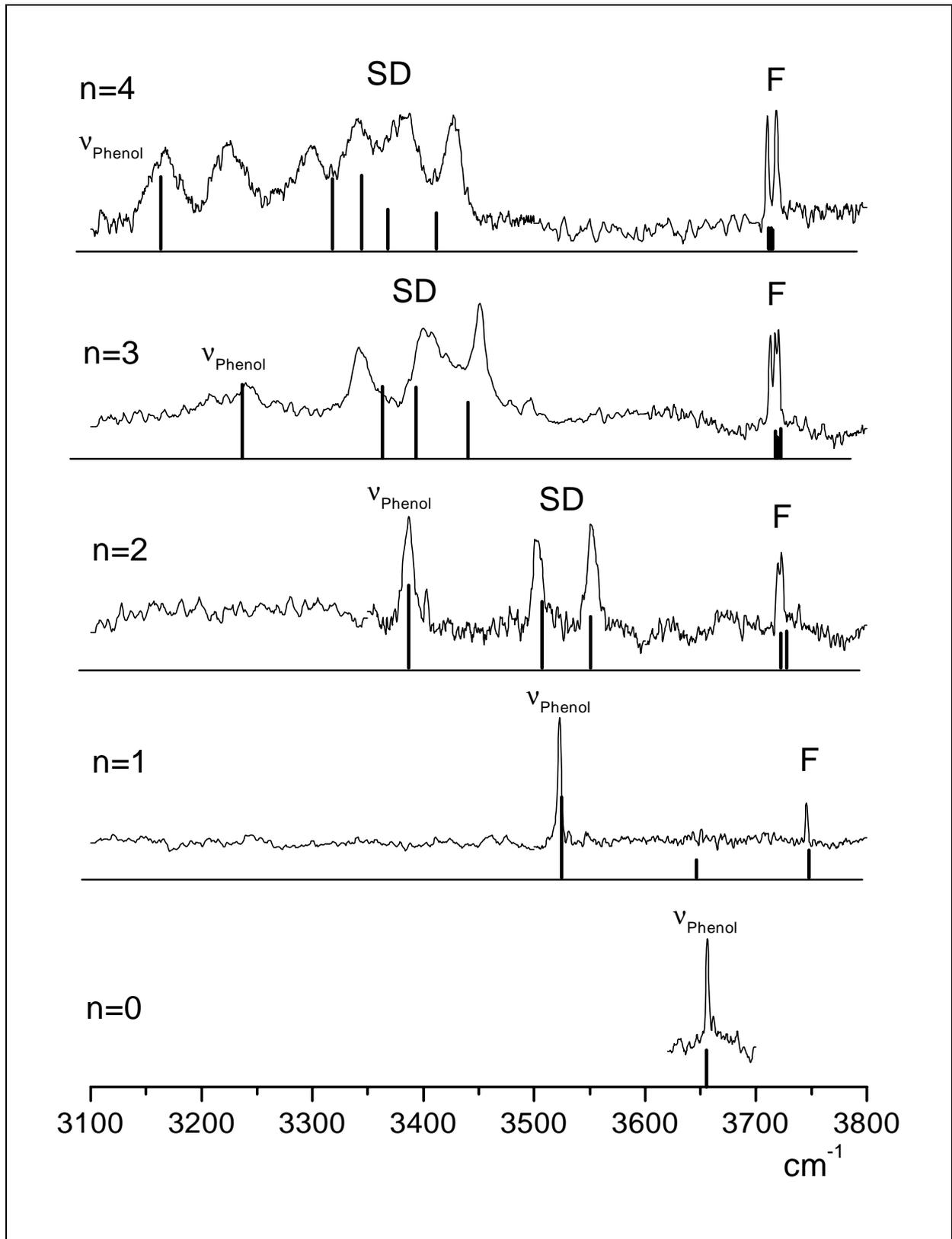
(symmetrische oder  $\nu_1^{\text{DD}}$  Schwingung) oder gegenphasig (asymmetrische oder  $\nu_3^{\text{DD}}$  Schwingung). Die asymmetrischen Schwingungen sind auch hier etwas höherfrequent. Eine genauere Analyse der Schwingungsbewegungen wird im Zusammenhang mit *ab initio* Rechnungen in Kapitel 3.6 gegeben.

### 3.5.1 Die Cluster Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>0-4</sub>

IR-UV-Doppelresonanzspektren von Phenol-Wasserclustern mit bis zu vier Wassermolekülen wurden erstmals von Mikami et. al.<sup>56, 59, 71,72</sup> aufgenommen. Sie konnten in Übereinstimmung mit der Theorie<sup>73</sup> experimentell die zyklischen Strukturen der Cluster mit bis zu vier Wassermolekülen nachweisen.

Abbildung 3.8 zeigt die IR-UV-Doppelresonanzspektren der Cluster Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>0-4</sub>, die anschließende Tabelle 3.2 faßt die Schwingungsfrequenzen geordnet nach freien und gebundenen OH-Gruppen zusammen. Zur Aufnahme der Spektren wird der Analyselaser jeweils auf den Ursprung des entsprechenden Clusters abgestimmt (siehe Tabelle 3.1) und der Infrarotlaser über den Meßbereich gescant. Für die Cluster mit drei und vier Wassermolekülen wird ein Zweifarben-REMPI Prozeß zur Analyse verwendet, zusätzlich zu dem auf den elektronischen Ursprung abgestimmten Laser wird als zweite Farbe die verdreifachte YAG-Fundamentale (355nm) mit dem Molekularstrahl gekreuzt. Durch die geringe Fragmentation können die Spektren so auf ihren Muttermassen aufgenommen werden. Für die sehr starken Signale von Phenol und Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1,2</sub> ist dies nicht notwendig, ein Einfarben-REMPI Prozeß zur Analyse reicht aus.

Zusätzlich sind in der Abbildung berechnete Schwingungsfrequenzen der Cluster als Strichspektren angegeben. Näheres wird in Kapitel 3.6 erläutert.



**Abbildung 3.8** IR-UV-Doppelresonanzspektren der Cluster Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>. Deutlich zu erkennen ist die mit der Clustergröße wachsende „Fensterregion“ ohne Schwingungsübergänge zwischen den freien (F) und den gebundenen OH-Streckschwingungen (SD). Phenol selbst besitzt nur eine OH-Schwingung, daher wurde nur über einen kurzen Bereich gescannt. Die Strichspektren entsprechen berechneten Schwingungsfrequenzen (Skalierungsfaktoren siehe Kapitel 3.6.1).

Typ	n = 0	n = 1	N = 2	n = 3	n = 4
<b>F</b> (frei)	-	3745,5	3723	3720,5	3718,5
	-	-	3719,5	3717	3718,5
	-	-	-	3713	3710
	-	-	-	-	3710
<b>SD</b> (gebunden)	-	-	3551	3451	3427,5
	-	-	3502	3400	3383
	-	-	-	3341	3339,5
	-	-	-	-	3298,5
	-	-	-	-	3222,5
<b>V<sub>Ph</sub></b> (phenolisch)	3656	3523	3387	3238	3167,5

**Tabelle 3.2** Experimentelle Schwingungsfrequenzen der Cluster Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> mit n = 0-4.

Die Spektren zeigen zwei Gruppen von Schwingungen. Die freien OH-Schwingungen haben Frequenzen oberhalb von 3700cm<sup>-1</sup>, die sich mit der Clustergröße nur wenig ändern. Die gebundenen OH-Schwingungen liegen unterhalb von 3550cm<sup>-1</sup>, so daß sich zwischen den gebundenen und den freien Schwingungen ein mit steigender Clustergröße wachsender Bereich ohne Schwingungen entwickelt. Dieser Bereich kann als für die zyklischen Cluster typische „Fensterregion“ bezeichnet werden.

Die Zahl der zu erwartenden freien und gebundenen Schwingungen läßt sich für diese Cluster einfach abzählen. Die phenolische OH-Gruppe ist mit Ausnahme des Monomers immer gebunden. Sie liefert in der Regel die Schwingung mit der niedrigsten Frequenz.

Im Cluster mit einem Wassermolekül ist von den beiden Wasserschwingungen nur die asymmetrische zu sehen, da die symmetrische ein zu geringes Übergangsdipolmoment aufweist. Sie ist jedoch in ionisationsdetektierten stimulierten Raman Spektren (IDSR) zu 3650cm<sup>-1</sup> bestimmt worden<sup>74</sup>.

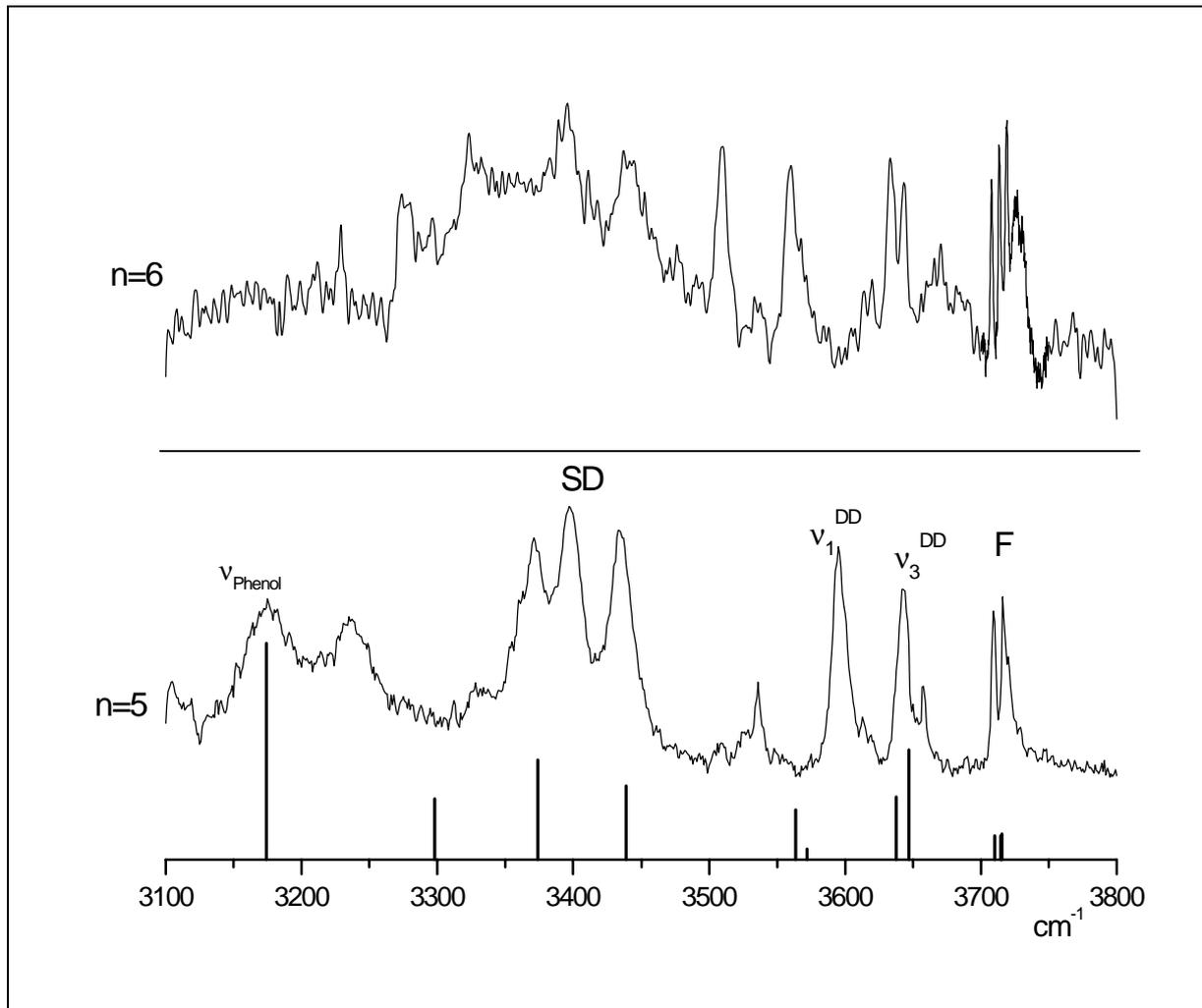
Der Cluster mit zwei Wassermolekülen besitzt zusammen mit der phenolischen OH-Schwingung drei gebundene und zwei freie Schwingungen. Solange zyklische Strukturen vorliegen, kommt mit jedem weiteren Wassermolekül eine freie und eine gebundene Schwingung hinzu. So besitzt der Cluster mit n=3 vier gebundene und drei freie Schwingungen.

Da die freien Schwingungen sehr eng beieinander liegen, werden sie für den  $n = 4$  Cluster nicht mehr aufgelöst und je zwei Schwingungen fallen zusammen. In diesem Cluster finden wir in Übereinstimmung mit den Messungen von Mikami et. al.<sup>59</sup> scheinbar eine gebundene Schwingung zuviel (neben der phenolischen Schwingung fünf weitere anstelle von vier). Die Herkunft dieser Bande bleibt bis auf weiteres unklar.

### 3.5.2 Die Cluster Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>5,6</sub>

Abbildung 3.9 zeigt die IR-UV-Doppelresonanzspektren der Phenol Cluster mit fünf und sechs Wassermolekülen, der Analyselaser wurde auf den jeweiligen Ursprung (36299 bzw. 36347,6cm<sup>-1</sup>) abgestimmt. Zusätzlich wurde auch hier die verdreifachte YAG-Fundamentale (355nm) eingestrahlt. Das Spektrum des Clusters mit fünf Wassermolekülen ist ebenfalls bereits durch Mikami et. al.<sup>59</sup> vermessen worden, die Zuordnung zu dem richtigen Cluster war jedoch noch unklar. Da dort ein Einfarben-REMPI Prozeß zur Analyse verwendet wurde, konnte aufgrund der starken Fragmentationen das Spektrum nicht auf der Muttermasse registriert werden. Dank unserer zweifelsfreien Massenzuordnung der bei 36299cm<sup>-1</sup> absorbierenden Spezies zu dem Cluster Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub> besteht über die Herkunft des Spektrums kein Zweifel mehr.

Der Cluster Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub> mit Absorption bei 36347,6cm<sup>-1</sup> fragmentiert noch stärker als der um ein Wassermolekül kleinere Cluster, das Flugzeitmassensignal auf seiner Muttermasse ist selbst unter Zweifarben Bedingungen entsprechend klein. Die Aufnahme des in Abbildung 3.9 gezeigten IR-Spektrums gelang durch Beobachtung der Änderung des Massensignales des um eine Wassereinheit kleineren Fragmentclusters während des Durchstimmens des IR-Lasers. Trifft der IR-Laser eine Schwingungsmode des betrachteten Clusters, depopuliert er den Grundzustand des Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub> Teilchens. Somit können vom Analyselaser weniger Teilchen angeregt werden, was auch zu entsprechend weniger Fragmentationen führt. Sofern der Ursprung des Fragmentions aus einem REMPI Experiment eindeutig bekannt ist, kann das IR-UV-Doppelresonanzspektrum also auch auf einer Fragmentmasse aufgenommen werden.



**Abbildung 3.9** IR-UV-Doppelresonanzspektren der Cluster Phenol( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>5,6</sub>. Für Phenol( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>5</sub> sind skalierte Schwingungsfrequenzen aus *ab initio* Rechnungen als Strichspektrum eingefügt, die Skalierungsfaktoren sind in Kapitel 3.6.1 gegeben. Deutlich zu erkennen sind die starken Übergänge in der „Fenster Region“ zwischen 3700 und 3550 $\text{cm}^{-1}$ , die den double Donor Wassermolekülen zuzuordnen sind.

Die IR-Spektren der beiden Cluster unterscheiden sich dramatisch von denen der kleineren Cluster. In der „Fenster Region“ zwischen 3700 und 3550 $\text{cm}^{-1}$ , die in allen zyklischen Clustern frei von Signalen war, sind nun starke Schwingungsbanden zu sehen. Sie sind auf die Existenz von Wassermolekülen, die zwei Wasserstoffbrücken ausbilden, zurückzuführen. Symmetrische Schwingungen dieser Wassermoleküle sind mit  $\nu_1^{\text{DD}}$ , asymmetrische sind mit  $\nu_3^{\text{DD}}$  gekennzeichnet. Die freien OH-Schwingungen liegen wie in den kleineren Clustern knapp oberhalb von 3700 $\text{cm}^{-1}$ , die gebundenen OH-Schwingungen sind stark verbreitert und unterhalb von 3500 $\text{cm}^{-1}$  zu finden. Die drastisch veränderten IR-Spektren sind Ausdruck einer signifikanten Geometrieänderung gegenüber den zyklischen Clustern. Erstmals tauchen in

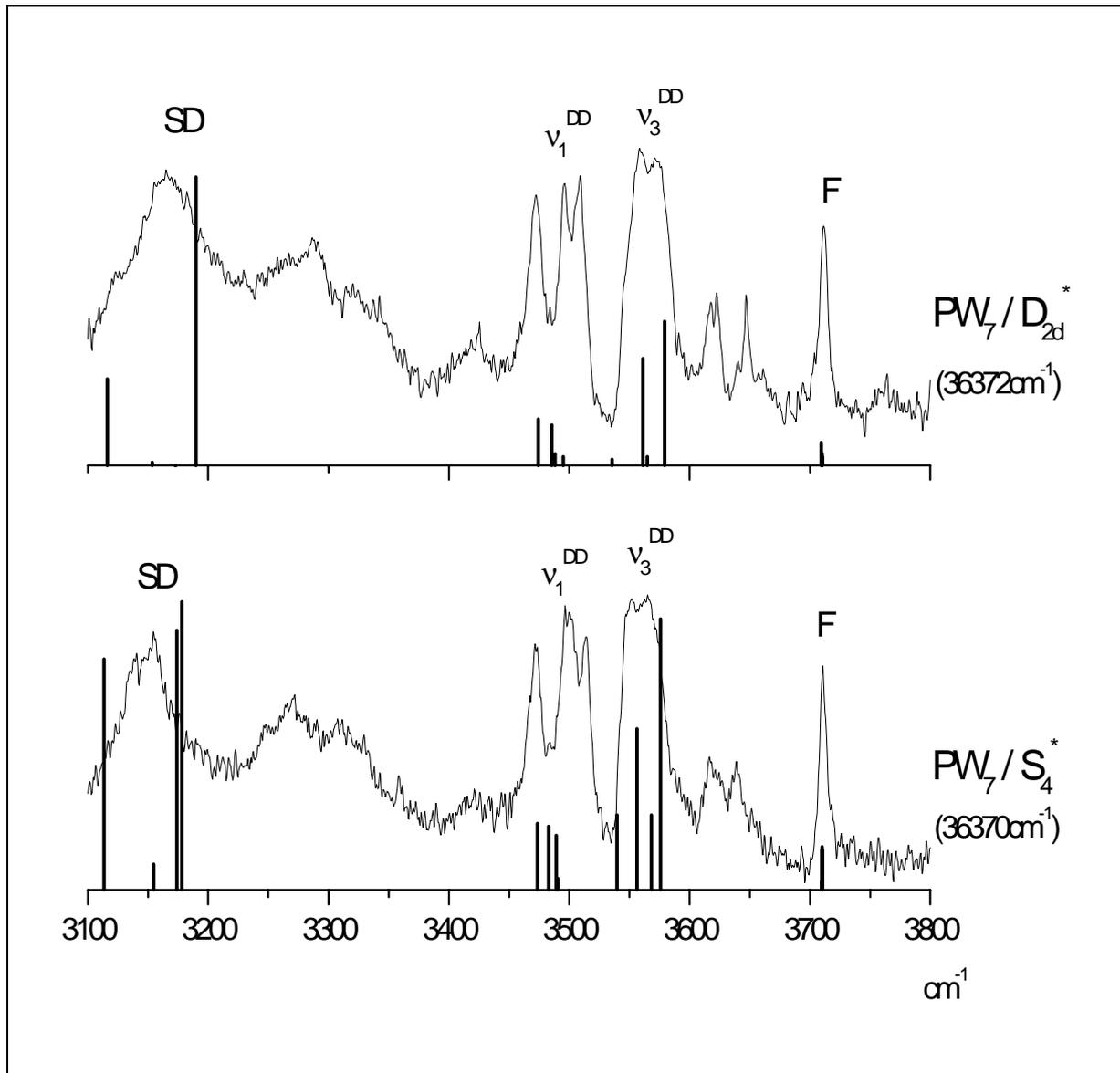
den Clustern double Donor Wassermoleküle auf, die auf dreidimensionale Verbrückungen hinweisen. Näheres wird in Kapitel 3.6 besprochen.

### **3.5.3 Der Cluster Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>7</sub>**

IR-UV-Doppelresonanzspektren der beiden starken Ursprünge bei 36370 und 36372cm<sup>-1</sup> sind in Abbildung 3.10 gezeigt. Die REMPI Signale des dritten Isomers bei ca. 36100cm<sup>-1</sup> waren zu schwach, um ein IR-Spektrum zu erhalten. Diese Messungen sind in [17] veröffentlicht.

Die beiden Isomere zeigen sehr ähnliche IR-Spektren. In beiden Fällen sind drei Gruppen von Übergängen zu unterscheiden, die zu freien, einfach sowie zweifach gebundenen OH-Schwingungen gehören. Jeweils zwei schwache Schwingungen zwischen den freien und den  $\nu_3^{\text{DD}}$  Schwingungen können zunächst nicht zugeordnet werden und gehören vermutlich zu Kombinationsschwingungen oder Obertönen.

Im Vergleich zu den Spektren der Cluster Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>5,6</sub> sind die double Donor Schwingungen jetzt noch stärker ausgeprägt, dies deutet auf eine größere Zahl an verbrückten Wassermolekülen hin. Es ist nur noch eine freie Schwingung zu erkennen, vermutlich besitzt der Cluster eine Symmetrie, welche die freien OH-Schwingungen zusammenfallen läßt. Die Bezeichnungen  $D_{2d}^*$  und  $S_4^*$  beziehen sich auf die Symmetrie der Wassereinheit und werden in Kapitel 3.6 besprochen.



**Abbildung 3.10** IR-UV-Doppelresonanzspektren von zwei Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>7</sub> Isomeren. Freie (F), einfach gebundene (SD) und doppel Donor Schwingungen (DD) sind gekennzeichnet. Als Strichspektren angegeben sind skalierte Frequenzen aus *ab initio* Rechnungen, die Skalierungsfaktoren sind in Kapitel 3.6.1 angegeben. Die Bezeichnung D<sub>2d</sub><sup>\*</sup> und S<sub>4</sub><sup>\*</sup> bezieht sich auf die Geometrie der Wassereinheit, siehe Kapitel 3.6.

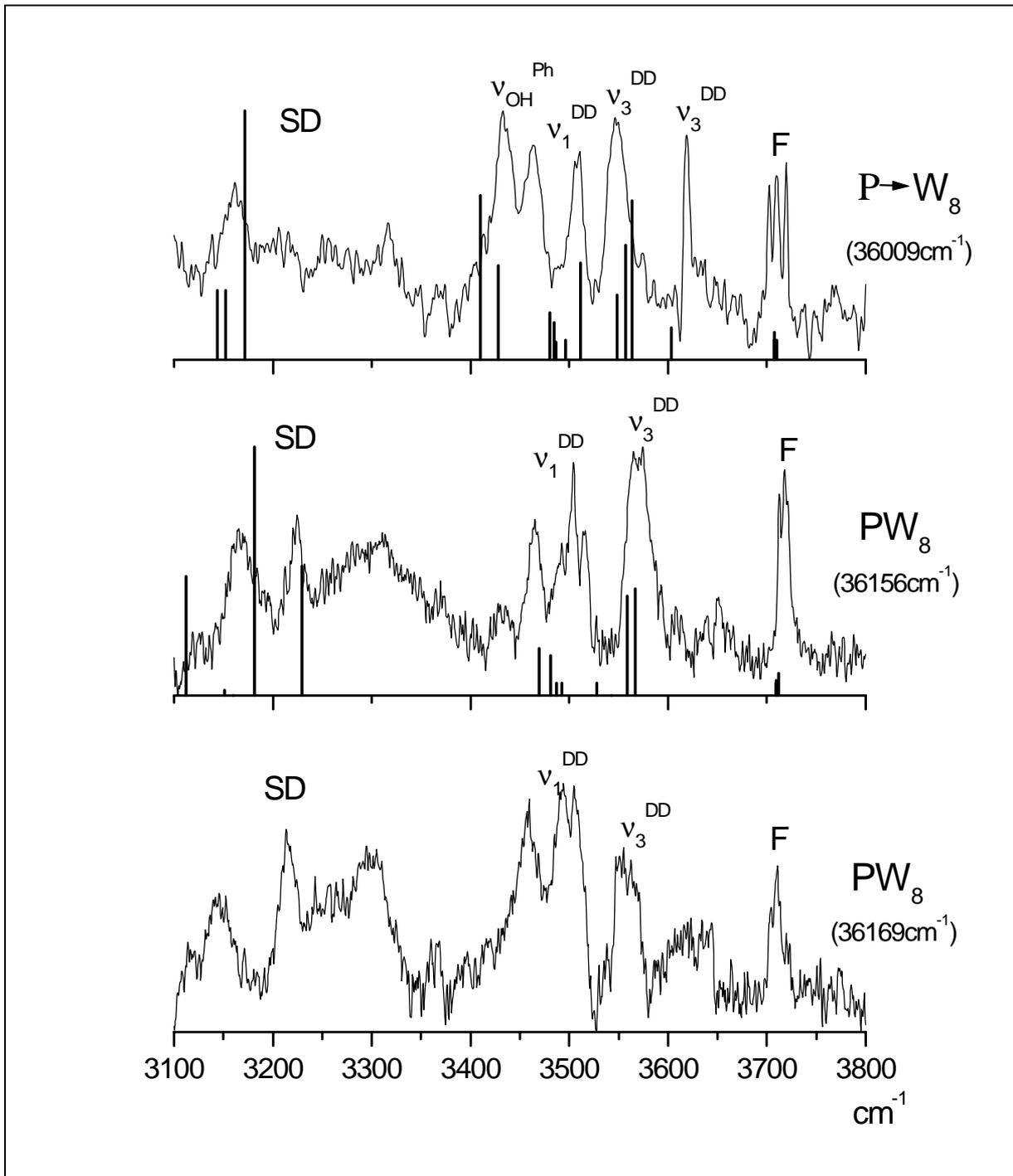
### 3.5.4 Der Cluster Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub>

Von den drei bei 36009, 36156 und 36169cm<sup>-1</sup> absorbierenden Isomeren des Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub> Clusters konnten IR-UV-Doppelresonanzspektren<sup>17</sup> erhalten werden, die in Abbildung 3.11 gezeigt sind. Auch ihre Spektren werden von den Schwingungen der double Donor Wassermoleküle dominiert. Anders als bei den Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>7</sub> Clustern fallen die freien OH-Schwingungen jetzt aber nicht mehr zu einer einzigen Bande zusammen, besonders im Spektrum des bei 36009cm<sup>-1</sup> absorbierenden Clusters kann man mehrere freie Schwingungen

unterscheiden. Dies deutet auf eine gegenüber dem Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>7</sub> Cluster niedrigere Symmetrie hin.

Die beiden elektronisch nahe beieinander absorbierenden Cluster mit ihren Ursprüngen bei 36169cm<sup>-1</sup> und 36156cm<sup>-1</sup> haben auch sehr ähnliche IR-Spektren.

Der bei 36009cm<sup>-1</sup> absorbierende Cluster zeigt jedoch einige markante Unterschiede sowohl zu den beiden anderen Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub> Isomeren als auch zu den Spektren der Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>7</sub> Cluster. Bei 3619cm<sup>-1</sup> liegt eine starke Schwingung in einem Gebiet, in dem kein anderer Phenol Cluster mit sieben oder acht Wassermolekülen eine Absorption zeigt. Die Frequenz scheint für eine freie Schwingung zu niedrig und für eine  $\nu_3^{\text{DD}}$  Schwingung zu hoch zu sein. Zusätzlich taucht eine starke Schwingung bei 3433cm<sup>-1</sup> auf, die in den anderen Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub> Clustern nicht zu sehen ist. Wie in Kapitel 3.6 gezeigt wird, lassen sich diese Besonderheiten mit der vermuteten Geometrie des Clusters gut in Übereinstimmung bringen. Ein Wassermolekül bildet eine sehr schwache Wasserstoffbrücke aus, die Frequenz der gebundenen OH Schwingung ist entsprechend nur sehr schwach verschoben.



**Abbildung 3.11** IR-UV-Doppelresonanzspektren der drei Phenol( $\text{H}_2\text{O}$ ) $_8$  Isomere. Die Bezeichnung der Cluster als  $PW_8$  bzw.  $P \rightarrow W_8$  wird in Kapitel 3.6 erläutert. Für zwei Isomere wurden Schwingungsfrequenzen aus *ab initio* Rechnungen bestimmt und als skalierte Strichspektren eingefügt. Die Skalierungsfaktoren sind in Kapitel 3.6.1 angegeben.

### 3.6 Diskussion der Ergebnisse

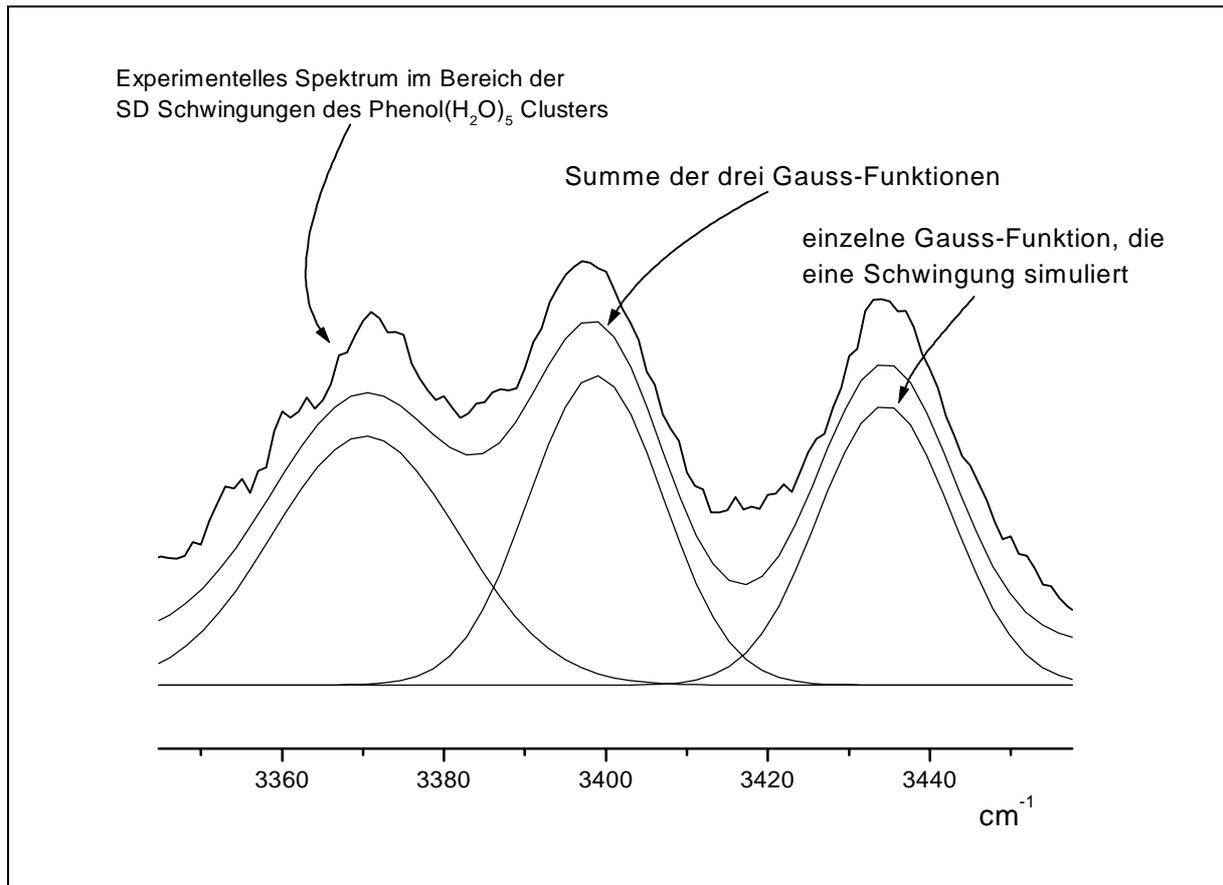
Im folgenden Kapitel werden die spektroskopischen Ergebnisse mit Strukturvorschlägen und Schwingungsfrequenzen aus *ab initio* Rechnungen<sup>75</sup> verglichen. Es ist bekannt, daß die Frequenzen der OH-Streckschwingungen sehr sensibel auf Wasserstoffbrückenbindungen reagieren und einen detaillierten Einblick in die Bindungsstärken und Strukturen der Cluster geben<sup>76,77</sup>.

Daher werden die Clustergeometrien in erster Linie mit Hilfe der IR-UV-Doppelresonanzspektren diskutiert.

Hinzu kommen Vergleiche mit sehr ähnlichen Untersuchungen an 2-Naphtol- und Benzol-Wasserclustern sowie an reinen Wasserclustern.

Um aus den experimentellen Messungen die Intensitäten, die genauen Lagen und die Halbwertsbreiten der Übergänge zu erhalten, werden die Spektren durch Summen von Gauß-Funktionen simuliert. Die Parameter der Gaußkurve (Fläche, Halbwertsbreite und Zentralfrequenz) werden jeweils für mehrere Peaks gleichzeitig nach einem least-Square Verfahren angefitet, bis eine optimale Anpassung an das Experiment erreicht ist.

Die Abbildung 3.12 zeigt dies am Beispiel von drei single Donor Schwingungen des Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub> Clusters. Es sind das experimentelle Spektrum und die Summe sowie die drei einzelnen Gauß-Funktionen untereinander angegeben. Um die Darstellung deutlicher zu machen, wurde jeweils ein konstanter Betrag zu den beiden obere Spektren hinzu addiert.



**Abbildung 3.12** Ermittlung von genauer Lage, Intensität und Halbwertsbreite der Schwingungsübergänge am Beispiel der single Donor Schwingungen des Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>.

### 3.6.1 Theoretische Beschreibung der Schwingungsbewegungen

Für die *ab initio* Rechnungen kam das Programmpaket Gaussian 94<sup>78</sup> zum Einsatz. Die im Folgenden gezeigten Strukturen und Schwingungsfrequenzen wurden mit der Hartree-Fock Methode unter Verwendung des Basissatzes 6-31G(*d,p*) erhalten. In einem ersten Schritt wurden die Strukturen der reinen Wassercluster optimiert. Dann wurde ein Wasserstoffatom gegen eine Phenylgruppe ausgetauscht und anschließend eine erneute Geometrieoptimierung unter Einbeziehung aller Freiheitsgrade des Clusters durchgeführt.

In tabellarischer Form werden die berechneten Schwingungsfrequenzen mit den Werten der Messungen verglichen. Theoretische und experimentelle Intensitäten sind ebenfalls zusammengefasst, die stärkste Bande erhält jeweils den Wert 100. Zusätzlich sind auch die Bewegungen der Schwingungen angegeben.

Die Benennung der einzelnen Schwingungstypen als freie (F), single Donor (SD), symmetrische double Donor ( $\nu_1^{\text{DD}}$ ) und asymmetrische double Donor ( $\nu_3^{\text{DD}}$ ) OH-

Streckschwingung ist von den Schwingungen des Wassermonomers abgeleitet. Abbildung 3.13 zeigt schematisch die zugehörigen Bewegungen und die spektralen Regionen, in denen die Schwingungen zu beobachten sind. Die Bewegung der Wasserstoffatome in den double Donor Wassermolekülen entspricht weitgehend der Schwingungsbewegung des freien Wassermonomers. Weisen beide Auslenkungspfeile vom Sauerstoffatom weg, schwingen die Wasserstoffatome in Phase, d.h. die Schwingung ist symmetrisch. Ist ein Pfeil zum Sauerstoffatom hin und ein Pfeil von ihm weg gerichtet, schwingen die beiden Wasserstoffatome mit einer Phasendifferenz von einer halben Schwingungsperiode und die Schwingung ist asymmetrisch. Nur in den einfach gebundenen Wassermolekülen sind die OH-Streckschwingungen auf ein Wasserstoffatom lokalisiert, es schwingt entweder das freie (F) oder das gebundene (SD) Wasserstoffatom.

Um ein komplettes Bild einer Normalschwingung eines Clusters zu erhalten, reicht die Betrachtung eines einzelnen Wassermoleküls nicht aus, da die Schwingungen in der Regel nicht an einem Monomer lokalisiert sind. Bei einer Normalschwingung handelt sich vielmehr oft um Überlagerungen der in Abbildung 3.12 gezeigten „Elementarschwingungen“ mit fester Phasenbeziehung. In den folgenden Tabellen sind zur Beschreibung der Schwingungsbewegungen jeweils die beteiligten Wassermomere und ein Plus bzw. ein Minus angegeben.

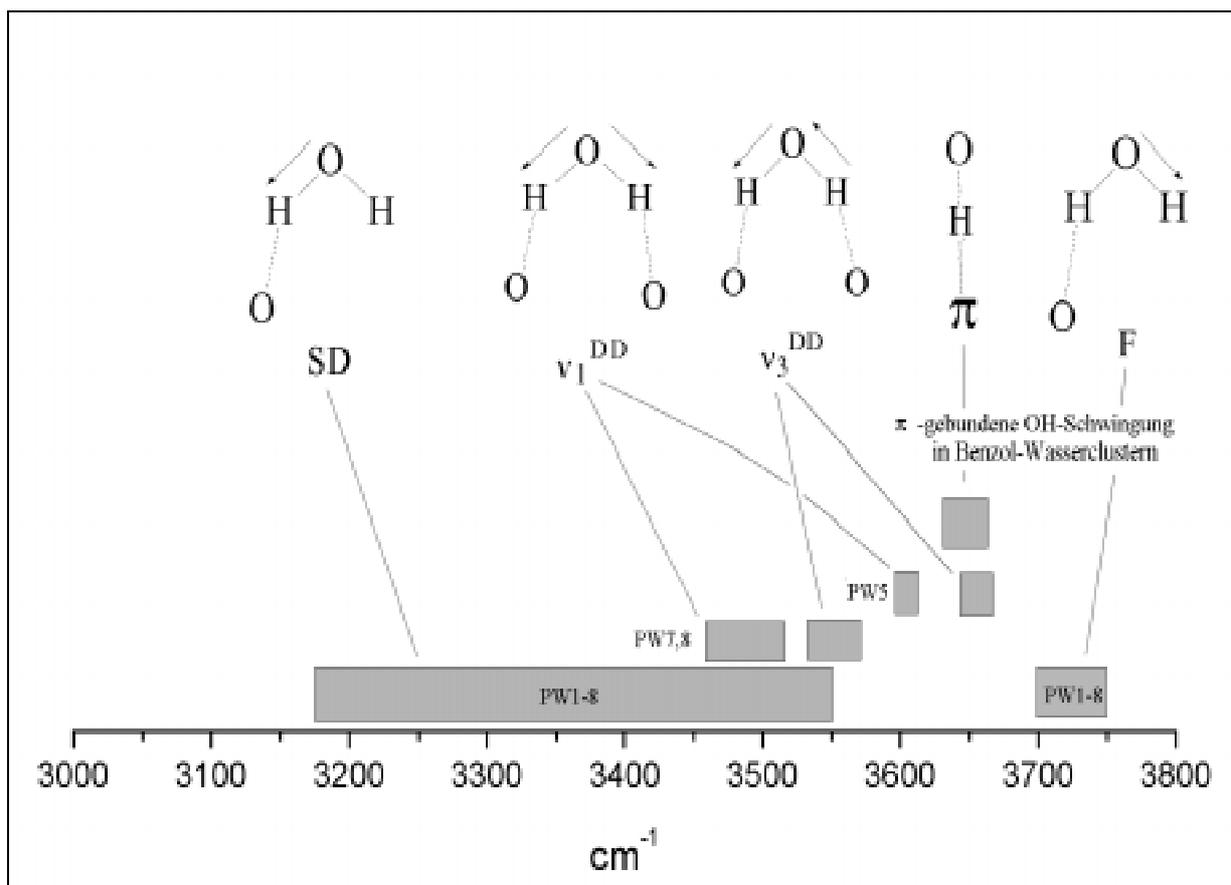
Alle Wassermomere mit positivem Vorzeichen schwingen in Phase, erreichen also den Zustand maximaler Schwingungsauslenkung gleichzeitig. Monomere mit negativem Vorzeichen bewegen sich relativ zu den zuerst genannten mit einer Phasendifferenz von einer halben Schwingungsperiode. Nur bei den aus asymmetrischen Schwingungen der double Donor Moleküle ( $\nu_3^{DD}$ ) zusammengesetzten Normalschwingungen reicht die Angabe eines Vorzeichens nicht zur vollständigen Beschreibung der Phasenbeziehungen zwischen den Elementarschwingungen aus. Da beide Wasserstoffatome schwingen, muß hier noch angegeben werden, auf welche der beiden Bindungen sich die Phasenangabe bezieht. Dies geschieht durch eine hochgestellte Zahl, die angibt, auf welches Nachbarmolekül die betrachtete Bindung weist.

Da die nach der gewählten *ab initio* Methode berechneten intramolekularen Frequenzen bekanntermaßen<sup>79, 46</sup> höher als die experimentellen Werte sind, werden zur Anpassung Skalierungsfaktoren verwendet. Für die unterschiedlichen Schwingungstypen (F, SD, DD, phenolisch) kommen verschiedene Skalierungsfaktoren zum Einsatz. Nur für die freien OH-Streckschwingungen ist der Skalierungsfaktor unabhängig von der Clustergröße und liegt

immer bei 0,88. Die Skalierungsfaktoren der anderen Schwingungstypen ändern sich leicht mit der Clustergröße. Die folgende Aufstellung gibt eine Übersicht über alle Skalierungsfaktoren:

Cluster	F	DD	SD	phenolisch
Phenol				0,87
Phenol(H <sub>2</sub> O) <sub>1</sub>	0,88			0,86
Phenol(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	0,88		0,867	0,849
Phenol(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub>	0,88		0,849	0,83
Phenol(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub>	0,88		0,844	0,817
Phenol(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub>	0,88	0,877	0,853	0,811
Phenol(H <sub>2</sub> O) <sub>7</sub>	0,88	0,86	0,82	0,82
Phenol(H <sub>2</sub> O) <sub>8</sub>	0,88	0,86	0,82	0,82

Die Werte sind [75] entnommen. Durch die Skalierungsfaktoren kommt zum Ausdruck, daß die Rechnungen die Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen unterschätzen.



**Abbildung 3.13** Schematische Bewegungen und spektrale Regionen der OH-Streckschwingungen in Phenol-Wasserclustern. Die DD Schwingungen in Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub> sind etwas höherfrequent als in Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>7,8</sub>. Zusätzlich ist der Bereich der π-gebundenen OH-Schwingungen der Benzol-Wassercluster angegeben.

Die  $\pi$ -gebundenen OH-Schwingungen sind aus Messungen an Benzol-Wasserclustern<sup>90, 91</sup> gut bekannt, sie liegen in diesen Clustern in dem schmalen Bereich zwischen 3660 und 3636 $\text{cm}^{-1}$ . In einer Arbeit von Brutschy et. al.<sup>80</sup> wurden  $\pi$ -gebundene OH-Schwingungen in Clustern aus Wasser und verschiedenen substituierten Benzolen untersucht. Man fand für verschiedene 1 : 1 Cluster Schwingungen zwischen 3643 $\text{cm}^{-1}$  (*p*-Difluorbenzol) und 3591 $\text{cm}^{-1}$  (Anisol) und konnte die Verschiebung durch die  $\pi$ -Bindung mit der Ladungsdichte im aromatischen Ring korrelieren.

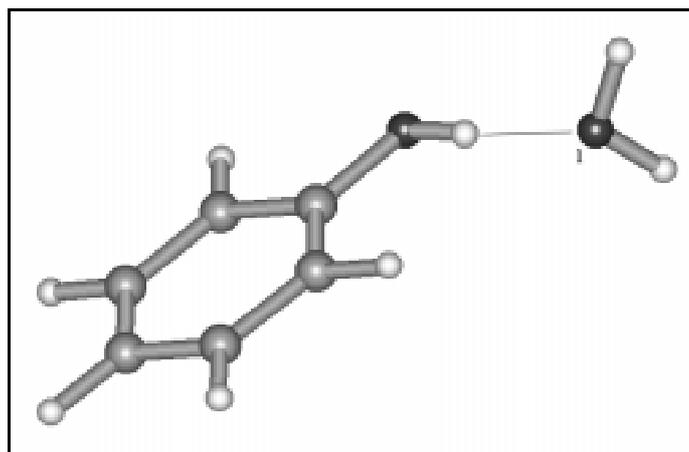
### 3.6.2 Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>

Die folgende Tabelle 3.3 vergleicht experimentelle und berechnete Frequenzen sowie deren Intensitäten für den Cluster Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>.

PW1	Experiment			<i>ab initio</i> Rechnung		
Typ	Frequenz / $\text{cm}^{-1}$	Intensität	FWHM / $\text{cm}^{-1}$	Frequenz / $\text{cm}^{-1}$	Intensität	Bewegung
F	3745,6	18	2,1	3748	19	1
	nicht beobachtet			3647	4	1
$\nu_{\text{Ph}}$	3552,8	100	4,0	3525	100	Ph

**Tabelle 3.3** Experimentelle und berechnete Daten für Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>. FWHM = full width at half maximum bzw. volle Halbwertsbreite; Ph = Phenol.

Da nur zwei Schwingungen beobachtet werden, ist eine Struktur, in der Phenol als Protonenakzeptor eine Wasserstoffbrücke eingeht, ausgeschlossen. Nur die symmetrische Anlagerung der Wassereinheit als Protonenakzeptor läßt die Schwingungen des Wassers weitgehend unverändert, die symmetrische Streckschwingung bleibt so schwach, daß sie nicht zu sehen ist. Wäre Wasser als single Donor an das Phenol gebunden, müßte man beide Schwingungen des Wassers, eine Schwingung stark niederfrequent verschoben, deutlich sehen. Auch die Verschiebung des elektronischen Ursprungs des Phenols durch die Clusterbildung zu kleineren Wellenzahlen schließt eine solche Struktur aus. Somit befindet sich die berechnete und auch schon aus einer Vielzahl anderer Untersuchungen (unter anderem hochauflösende laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie<sup>81</sup> oder dispergierte Fluoreszenzspektroskopie<sup>50</sup>) bekannte Struktur in Abbildung 3.13 in Übereinstimmung mit unseren experimentellen Daten.



**Abbildung 3.13** Struktur von Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>. Die Zahlen beziehen sich auf die Beschreibung der Normalschwingungen in Tabelle 3.3.

Vergleicht man Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> mit dem Wasserdimer, zeigt sich, daß eine große Ähnlichkeit in Bezug auf die Wasserstoffbrückenbindung und die OH-Streckschwingungsfrequenzen besteht. Nach einer Vielzahl theoretischer Berechnungen<sup>82, 83, 84</sup> sowie gemäß mikrowellenspektroskopischen Untersuchungen<sup>85,86</sup> ist die Wasserstoffbrücke im Wasserdimer nahezu linear, die Abweichung beträgt nur ca. 6°. Mit Hilfe einer Kombination aus Infrarot-Lochbrennspektroskopie im Molekularstrahl und einer Massenselektion durch Impulsübertragung in Form von Stößen mit Edelgasatomen und winkelabhängiger Signaldetektion wurden drei verschiedene OH-Streckschwingungsfrequenzen für das Wasserdimer gemessen<sup>87, 88</sup>. Die beiden Schwingungen des Protonendonormoleküls liegen bei 3601cm<sup>-1</sup> für die gebundene und bei 3735cm<sup>-1</sup> für die freie OH Schwingung. Für die Akzeptor Wassereinheit wurde genau wie in unserem Experiment nur eine Schwingung gefunden, die bei 3745,5cm<sup>-1</sup> liegt und der ν<sub>3</sub> Schwingung des freien Wassers entspricht. Da diese Frequenz im Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> praktisch identisch ist (3745,6cm<sup>-1</sup>, siehe Tabelle 3.3), kann man auf einen nur sehr geringen Einfluß des Phenytringes auf die Eigenschaften des gebundenen Wassermoleküls schließen. Die Annahme, daß sich Phenol-Wassercluster als Modellsysteme für reine Wassercluster eignen, wird damit unterstützt.

2-Naphthol-Wassercluster wurden ebenfalls mit der von uns verwendeten Methode untersucht<sup>89</sup>, sie zeigen ein ähnliches Verhalten wie die von uns untersuchten Cluster, da auch hier die Bindung der Wassermoleküle über eine aromatische OH-Gruppe erfolgt. Anders als in unseren Messungen wurden für 2-Naphthol jedoch zwei verschiedene Rotamere, die sich durch eine 180° Drehung um die C-O Achse des Naphtols voneinander unterscheiden,

gefunden. Im *cis*-Rotamer steht die OH-Bindung senkrecht zu einer durch die Mittelpunkte der beiden aromatischen Ringe laufenden Hilfslinie. *Cis*- und *trans*-Rotamer haben leicht verschiedene OH Schwingungsfrequenzen ( $3654$  bzw.  $3661\text{cm}^{-1}$ ) und bilden jeweils eigene Wassercluster. Die Frequenzen der Wassereinheiten in den beiden 2-Naphthol( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>1</sub> Clustern sind jedoch fast gleich:  $3749\text{cm}^{-1}$  (*cis*) und  $3748\text{cm}^{-1}$  (*trans*).

Die Schwingungsfrequenzen des mit Hilfe der IR-UV-Doppelresonanzspektroskopie vermessenen Benzol-Wasserclusters lassen sich hingegen weniger gut mit unseren Ergebnissen vergleichen. So weist Benzol( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>1</sub> im Bereich der freien OH-Schwingungen sechs Schwingungen zwischen  $3634$  und  $3774\text{cm}^{-1}$  auf, die mit der Wechselwirkung zwischen der internen Rotation der an das  $\pi$ -System des Benzols gebundenen Wassereinheit mit den beiden Wasserschwingungen erklärt werden<sup>90, 91</sup>.

Benzol nimmt anders als Phenol nicht selber am Aufbau einer wasserstoffbrückengebundenen Struktur teil, sondern ist lediglich ein über das  $\pi$ -System an ein freies Wasserstoffatom gebundener "Beobachter". Daher ist es sinnvoll, den Cluster Benzol( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>2</sub> mit dem Phenol Cluster mit nur einem Wassermolekül zu vergleichen. Die an das  $\pi$ -System gebundene OH-Gruppe nimmt dabei natürlich eine Sonderstellung ein, da in den Phenol-Wasserclustern bisher keine äquivalente Bindung nachgewiesen werden konnte.

Benzol( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>2</sub> besitzt vier OH-Streckschwingungen, von denen zwei frei sind, eine über eine Wasserstoffbrücke und eine über das  $\pi$ -System gebunden ist. Die beiden freien Schwingungen liegen bei  $3722$  und  $3708\text{cm}^{-1}$ , die  $\pi$ -gebundene Schwingung liegt bei  $3608\text{cm}^{-1}$  und die wasserstoffbrückengebundene Schwingung liegt bei  $3550\text{cm}^{-1}$ . Die im Folgenden besprochenen Messungen an größeren Clustern bestätigen, daß  $\pi$ -gebundene OH-Schwingungen spektral zwischen den freien und den über die stärkeren Wasserstoffbrücken gebundenen OH-Schwingungen liegen.  $\pi$ -gebundene OH-Gruppen sind auch unter hohen Drücken (100bar) in kondensierten Phasen beobachtet worden, die Verschiebung der OH-Streckschwingungsfrequenz konnte mit der Ionisationsenergie des Aromaten korreliert werden<sup>92</sup>.

### 3.6.3 Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>

Das IR-Spektrum zeigt bereits für diesen Cluster die für eine ringförmige Geometrie typische Struktur. Die freien Schwingungen liegen dicht beieinander und sind schmalbandig, die gebundenen OH-Gruppen beginnen erst bei 3550cm<sup>-1</sup> und weisen Halbwertsbreiten auf, die um mehr als den Faktor 10 größer sind. Die deutlich abzählbaren freien und gebundenen Schwingungen lassen nur eine zyklische Struktur zu.

PW2	Experiment			<i>ab initio</i> Rechnung		
Typ	Frequenz /cm <sup>-1</sup>	Intensität	FWHM /cm <sup>-1</sup>	Frequenz /cm <sup>-1</sup>	Intensität	Bewegung
F	3723,0	6	4	3727,5	34	1
	3719,1	5	2	3722	30	2
SD	3552,2	100	10	3550,7	55	1
	3503,3	92	10	3507	76	2+; Ph-
v <sub>Ph</sub>	3386,5	93	9	3387	100	Ph+; 2+

**Tabelle 3.4** Experimentelle und berechnete Daten für Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>. FWHM = full width at half maximum bzw. volle Halbwertsbreite; Ph = Phenol.

Messungen an dem korrespondierenden (H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> Cluster im Molekularstrahl zeigen eine gebundene OH-Streckschwingung bei 3533cm<sup>-1</sup> und eine freie OH-Streckschwingung bei 3726cm<sup>-1</sup><sup>87</sup>. Bereits in früheren Messungen war die gebundene (breite) Schwingung registriert worden, man ordnete sie jedoch irrtümlich der gebundenen OH-Schwingung des Wasserdimers zu<sup>93</sup>.

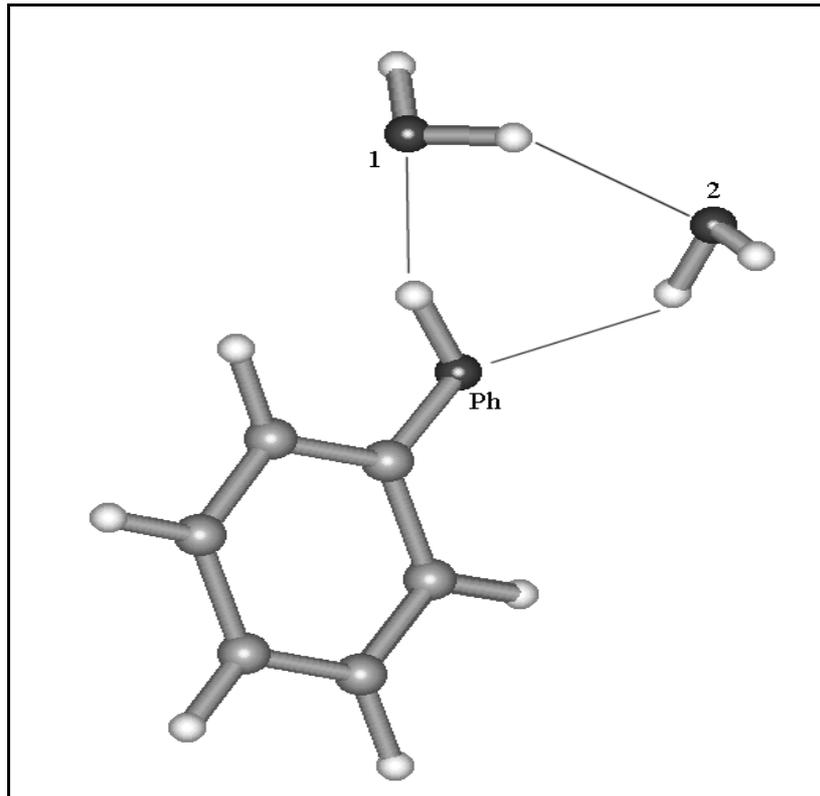
Diese Fehlinterpretation war auf eine unzureichende Massenselektionstechnik zurückzuführen. Ein Molekularstrahl wurde nach Bestrahlung mit einem durchstimmbaren Infrarotlaser in die Elektronenstoßionisationsquelle eines Quadrupolmassenspektrometers geleitet. Signalabnahmen auf der H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> Masse in Abhängigkeit von dem IR-Laser wurden als Nachweis für eine der IR-Absorption folgende Prädissoziation des (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> Clusters angesehen. Da aber auch der (H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> Cluster nach einer Elektronenstoßionisation in den H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> Massenkanal hineinfragmentiert, wurde das Spektrum durch Anteile des höheren Clusters verfälscht.

In neueren Messungen<sup>94, 87, 95</sup> erfolgt die Massenseparation nach einer von Buck und Meyer eingeführten Methode<sup>96</sup>. Der Molekularstrahl wird (nach Bestrahlung mit durchstimmbarem IR-Laserlicht) mit einem Edelgasstrahl gekreuzt. Verschieden schwere Cluster werden durch einen Stoß verschieden stark abgelenkt und können über eine winkelsensitive Detektoreinheit einzeln erfaßt werden. Ein Spektrum erhält man als Signalabnahme in Abhängigkeit der IR-Laserposition, die wie zuvor auf Prädissoziationsvorgänge zurückgeführt wird. Geringe Transmissionsraten machen jedoch lange Summationszeiten für die Aufnahme eines einzelnen Meßpunktes notwendig, so daß die Spektren üblicherweise nur aus wenigen Punkten mit Abständen von bis zu  $20\text{cm}^{-1}$  bestehen. Daher sind in den veröffentlichten Spektren der Wassercluster nicht alle gebundenen und freien OH Streckschwingungen aufgelöst.

Die beiden veröffentlichten Frequenzen für die freie und die gebundene OH-Schwingung weisen aber durchaus eine gute Übereinstimmung mit unseren Messungen auf, die gebundene OH-Schwingungsfrequenz des Wassertrimers läßt sich als Mittelwert der bei uns aufgelösten single Donor Schwingungen auffassen.

Die in Abbildung 3.14 wiedergegebene zyklische Struktur ist ebenfalls durch die hochaufgelöste Vermessung einer niederfrequenten Pseudorotationsbande (eine Vibrations-Rotations-Tunnelbewegung) im Tatraherzbereich ( $40\text{-}50\text{cm}^{-1}$ ) bestätigt<sup>97, 98</sup>.

Auch verschiedene *ab initio* Rechnungen sagen sowohl für den Phenol( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>2</sub> Cluster<sup>55</sup> als auch für das Wassertrimer<sup>99, 82, 83, 84</sup> zyklische Strukturen voraus.



**Abbildung 3.14** Struktur von Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>. Die Zahlen beziehen sich auf die Beschreibung der Normalschwingungen in Tabelle 3.4.

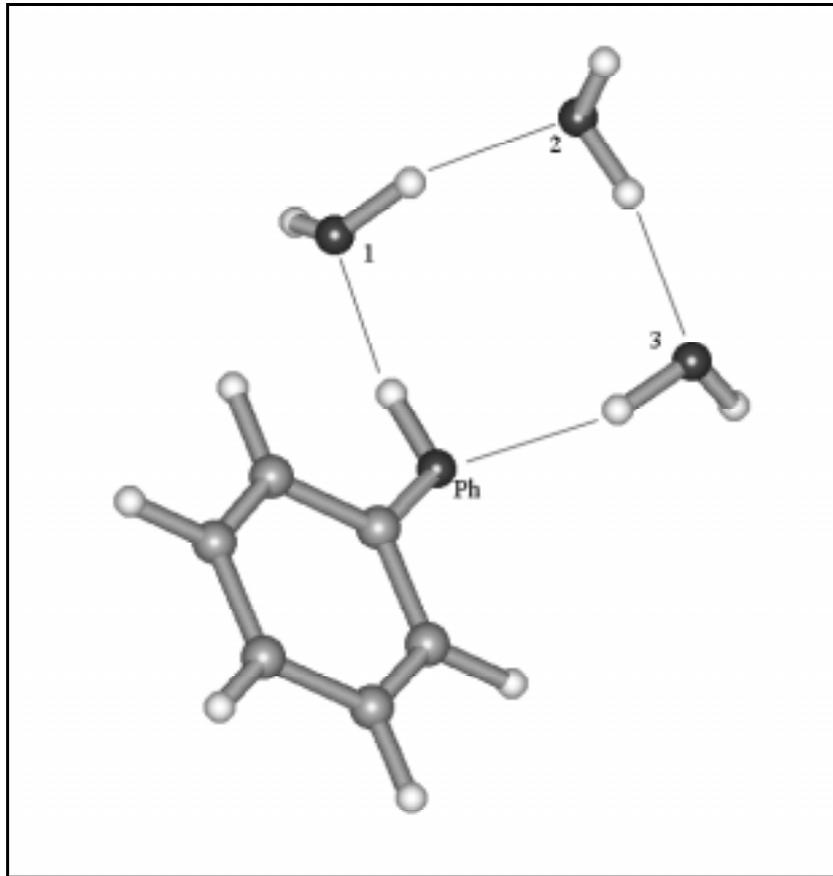
Im ebenfalls zyklischen Benzol(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> findet man fünf verschiedene OH-Schwingungen<sup>90</sup>. Den freien OH-Schwingungen wird ein Übergang bei 3716cm<sup>-1</sup> zugeordnet, drei gebundene Schwingungen liegen zwischen 3550 und 3423cm<sup>-1</sup>. Eine Schwingung bei 3657cm<sup>-1</sup> läßt sich nicht mit Schwingungen aus dem Phenol-Wasser System vergleichen, es handelt sich um eine  $\pi$ -gebundene OH-Gruppe. Mit Ausnahme dieser Schwingung ist das Spektrum sehr ähnlich zu dem Phenol-Wasser Spektrum, auch hier zeichnet sich der typische freie Bereich zwischen den freien und den gebundenen OH-Streckschwingungen deutlich ab.

Die Spektren der beiden *cis*- und *trans*- 2-Naphthol(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> Cluster<sup>89</sup> sind weitgehend mit dem Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> Spektrum identisch, die Abweichungen betragen nur wenige Wellenzahlen.

### 3.6.4 Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>

Auffällige Unterschiede des Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> IR-Spektrums zu dem vorher besprochenen Spektrum sind das Hinzukommen von zwei neuen Schwingungen, einer freien und einer gebundenen. Während die freien Schwingungen ihre spektrale Position praktisch unverändert beibehalten, sind die gebundenen Schwingungen alle zu niedrigeren Frequenzen verschoben,

siehe auch Tabelle 3.5. Wie zuvor läßt sich das Spektrum nur durch eine zyklische Struktur erklären. Die berechnete Struktur ist in Abbildung 3.15 angegeben.



**Abbildung 3.14** Struktur von Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>. Die Zahlen beziehen sich auf die Beschreibung der Normalschwingungen in Tabelle 3.5.

Man kann die starke Verschiebung der gebundenen Schwingungen zu kleineren Frequenzen als Indikator für eine optimierte Wasserstoffbrückenbindungsstärke der den Ring bildenden Wassermoleküle ansehen, da bekanntermaßen die Frequenz einer gebundenen OH-Gruppe mit steigender Stärke der Wasserstoffbrücke abnimmt. Die in dem aus nur drei Einheiten zusammengesetzten Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> Ring noch relativ starke sterische Spannung verhindert eine optimale Ausrichtung der Wassermoleküle zueinander. So beträgt die durchschnittliche Auslenkung des Wasserstoffbrückenatoms aus der O-O Verbindungslinie (d.h. der O<sup>\*</sup>-O<sup>\*\*</sup>-H Winkel, wobei das Wasserstoffatom an O<sup>\*\*</sup> gebunden ist) im Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> 20,8°, die mittlere Länge der Wasserstoffbrücke (O...H Abstand) liegt bei 2,02Ångström. In dem Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> Cluster lauten die entsprechenden Werte 9,4° und 1,9Ångström.

Nimmt man den entsprechenden Winkel des Wasserdimers, in dem keine sterische Spannung auftaucht, als Maß für eine optimierte Wasserstoffbrücke, erhält man eine gute Abschätzung für den Grad der Verzerrung in den beiden Phenol-Wasserclustern. Experimentell<sup>100, 101, 102, 103</sup> wie auch theoretisch<sup>84, 83, 82</sup> ist dieser Winkel für das Wasserdimer zu ca.  $6^\circ$  bestimmt worden. Der Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> Cluster weicht im Durchschnitt von diesem Wert nur um  $3,4^\circ$ , der Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> Cluster jedoch um fast  $15^\circ$  ab.

Die Verschiebung des elektronischen Ursprungs des Phenols durch die Clusterbildung lieferte bereits erste Hinweise auf die Stärke der Rückbindung zum Phenol in den verschiedenen Clustern. In Kapitel 3.3 wurden die gegenüber dem Ursprung des Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> Clusters nach Blau verschobenen Ursprünge der zyklischen Cluster mit der Verringerung der Elektronendichte am phenolischen Sauerstoffatom durch Protonendonor-Rückbindung zum Phenol erklärt. Diese Blauverschiebung gegenüber dem Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> Cluster beträgt für Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>  $232\text{cm}^{-1}$  und für Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>  $263\text{cm}^{-1}$ , ist also in letzterem stärker. Dieser Hinweis auf eine stärkere Rückbindung steht in guter Übereinstimmung mit den kleineren single Donor Schwingungsfrequenzen im Cluster Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>.

Sowohl die Benzol(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub><sup>90</sup> als auch die *cis*- bzw. *trans*-2-Naphthol(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> Cluster<sup>89</sup> zeigen ein analoges Verhalten.

Für den reinen Wassercluster mit vier Monomeren konnte jeweils nur eine freie und eine gebundene OH-Schwingung gemessen werden<sup>87</sup>, die entsprechenden Frequenzen liegen bei  $3714$  und  $3416\text{cm}^{-1}$ . Dies entspricht einem guten Mittelwert unserer single Donor Schwingungen. Aus der hochaufgelösten Messung einer Schwingungs-Rotationsbande bei  $67,9\text{cm}^{-1}$  ist die zyklische Struktur ebenfalls bekannt<sup>104, 105</sup>. Da in der Gleichgewichtsstruktur die freien Wasserstoffatome abwechselnd nach oben und nach unten gerichtet sind, weist der Cluster S<sub>4</sub> Symmetrie auf. Auch Rechnungen sagen eine Ringstruktur voraus<sup>84, 83, 82</sup>.

PW3	Experiment			<i>ab initio</i> Rechnung		
Typ	Frequenz /cm <sup>-1</sup>	Intensität	FWHM /cm <sup>-1</sup>	Frequenz /cm <sup>-1</sup>	Intensität	Bewegung
F	3720,2	8	2,5	3722	28	3
	3717,1	6	2	3719	13	2+; (1+)
	3712,9	8	3	3717	24	1+; (2-)
SD	3450,6	53	17	3440	70	3+; (2-)
	3407,7	100	35	3393	95	2+; (1-)
	3344,4	45	21	3363	97	2+; (3+; Ph-)
v <sub>Ph</sub>	3235,6	35	50	3237	100	Ph+; (2+)

**Tabelle 3.5** Experimentelle und berechnete Daten für Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> FWHM = full width at half maximum bzw. volle Halbwertsbreite; Ph = Phenol

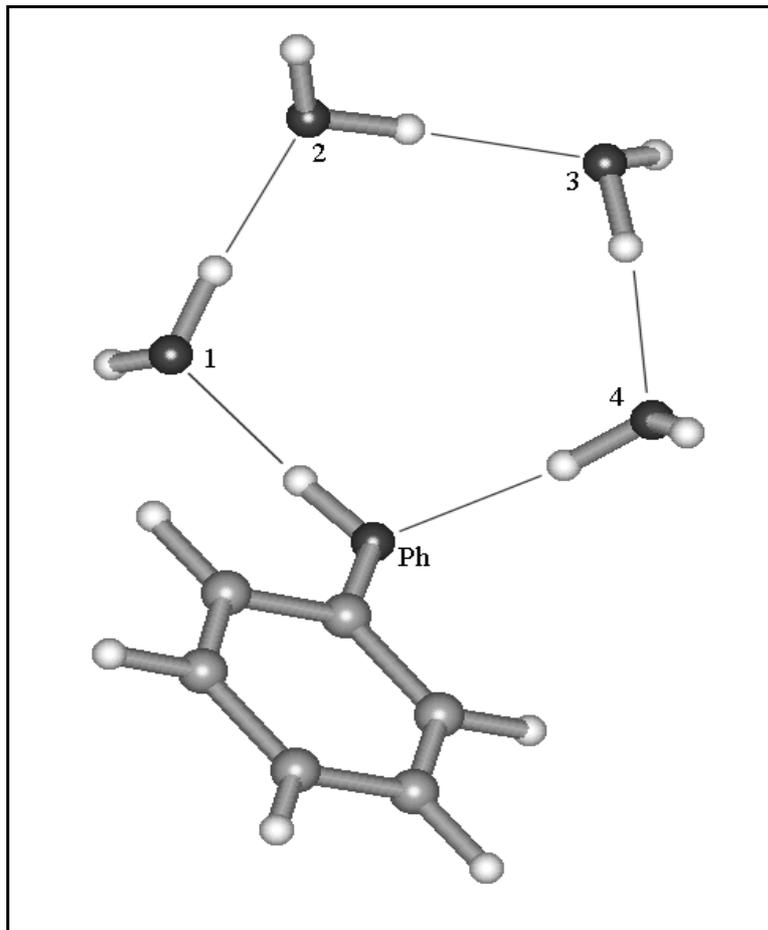
### 3.6.5 Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>

Auch dieser Cluster zeigt die für zyklische Strukturen typische „Fenster-Region“ ohne Schwingungen, die gegenüber Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> nochmals etwas größer geworden ist. Die single Donor Schwingungen beginnen jetzt erst bei 3427cm<sup>-1</sup> und enden mit der phenolischen Streckschwingung bei 3165cm<sup>-1</sup>. Die freien Schwingungen sind wieder nahezu unverschoben, je zwei der vier Übergänge fallen zusammen und sind nicht einzeln aufgelöst. In Tabelle 3.6 sind die Übergänge zusammengefaßt.

Prinzipiell gelten zur Verschiebung der single Donor Schwingungen die gleichen Überlegungen, die schon für den Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> Cluster aufgestellt wurden. Da die Verschiebung der Frequenzen beim Übergang von Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> nach Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub> aber weniger dramatisch ist als beim Übergang von Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> nach Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>, ist vermutlich auch der Stabilitätsgewinn durch eine nochmals verbesserte Wasserstoffbrückengeometrie nur noch gering. Die geometrischen Parameter des berechneten Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub> Clusters untermauern dies.

So hat sich die mittlere Wasserstoffbrückenbindungslänge beim Übergang von Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> zu Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub> um 1,4% auf 1,87Å verringert. Diese Abnahme beträgt jedoch beim Übergang von Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> zu Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> etwa 6%.

Das Wasserstoffbrückenatom ist im Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub> Cluster im Mittel um 4,3° aus der O-O Verbindungslinie herausgedreht, die Abweichung vom als ideal angenommenen Wert des Wasserdimeren (6°) ist mit 1,7° geringer als die entsprechende Abweichung im Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> Cluster, die 3,4° beträgt. Im Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> Cluster ist diese Abweichung jedoch mit 14,8° soviel größer, daß der Stabilitätsgewinn durch Nachlassen der sterischen Ringspannung und Optimierung der Wasserstoffbrückengeometrie im Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> Cluster als weitgehend abgeschlossen angesehen werden kann.



**Abbildung 3.15** Struktur von Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>. Die Zahlen beziehen sich auf die Beschreibung der Normalschwingungen in Tabelle 3.6.

Das Spektrum von Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub> zeigt scheinbar eine single Donor Schwingung zuviel, da sechs anstelle von fünf Übergängen zu sehen sind.

Es ist denkbar, daß verschiedene ringförmige Isomere existieren, die sich nur in der Konformation der Wassermonomere voneinander unterscheiden. Von Watanabe et. al. sind verschiedene Isomere des Clusters berechnet worden, unter anderem auch zwei

Ringstrukturen mit sehr ähnlichen Energien<sup>73</sup>. Sofern beide Strukturen den gleichen elektronischen Ursprung besitzen und im Molekularstrahl koexistieren, ließe sich die überzählige Schwingungsbande leicht erklären. Da aber der elektronische Ursprung des Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub> Clusters eine Halbwertsbreite von lediglich 1,3cm<sup>-1</sup> aufweist, scheint die exakte Koinzidenz der elektronischen Ursprünge bei gleichzeitiger deutlicher Verschiedenheit mindestens einer OH-Streckschwingung eher unwahrscheinlich.

Auf eine weitere Möglichkeit, das Auftauchen der zusätzlichen Bande zu erklären, weisen die Arbeiten von Schiöberg und Luck von 1979 hin<sup>106</sup>, die das Auftreten von Fermi-Resonanzen in Clustern aus Wasser und verschieden starken Basen in Tetrachlorkohlenstoff untersuchten. Die Schwingungsfrequenz der an verschieden starke Basen gebundenen OH-Gruppen nimmt mit wachsender Basenstärke ab. So verschiebt sich ihre Frequenz in den jeweiligen Clustern mit Acetonitril, Dioxan, Dimethylsulfoxid, Pyridin und schließlich Triethylamin von 3545cm<sup>-1</sup> (Phenol-Acetonitril) bis hinunter zu ca. 3340cm<sup>-1</sup> (Phenol-Triethylamin). Gleichzeitig nimmt die Frequenz der Biegeschwingung des Wassers ( $\nu_2$ ) leicht zu. Beides führt dazu, daß ab einer OH-Schwingungsfrequenz von unter 3400cm<sup>-1</sup> der Oberton der Biegeschwingung ( $2*\nu_2 = 3190\text{cm}^{-1}$ ) in Fermi-Resonanz zu der stark verschobenen gebundenen Streckschwingung tritt und von dieser Intensität erhält. Auch Messungen des Obertones der Wasser-Biegeschwingung an Eisoberflächen unterstützen diese Interpretation<sup>107</sup>.

Obwohl diese Untersuchungen in Tetrachlorkohlenstoff durchgeführt wurden, lassen sie sich vermutlich auch auf unsere Messungen übertragen, da die Verschiebungen der single Donor OH-Schwingungen in den Phenol-Wasserclustern ähnliche Werte erreichen. So liegt die niedrigste single Donor Schwingung der Wassereinheit im Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub> Cluster unterhalb von 3300cm<sup>-1</sup> und kann vermutlich in Fermi-Resonanz mit dem Oberton der Wasser-Biegeschwingung treten. Gestützt wird diese Hypothese dadurch, daß auch im Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub> Cluster eine überzählige Schwingung an fast der gleichen Position (3235cm<sup>-1</sup> gegenüber 3225cm<sup>-1</sup> im Cluster mit vier Wassermolekülen) auftaucht.

Messungen am analogen Benzol(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub> liefern ein sehr ähnliches IR-Spektrum<sup>90</sup>, das sich durch die  $\pi$ -gebundene OH Schwingung (3646cm<sup>-1</sup>) deutlich, mit den restlichen Schwingungen aber nur unwesentlich von dem hier gezeigten Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub> Spektrum unterscheidet. Auch für Benzol(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub> wird eine zyklische Struktur angenommen. Ob auch in diesem System eine Fermi-Resonanz zu beobachten ist, bleibt unklar, da das veröffentlichte Spektrum ein schlechteres Signal/Rauschen Verhältnis aufweist als unsere Messung und eine

eindeutige Aussage zur Anzahl der single Donor Schwingungen (fünf oder sechs) nicht zulässt.

Lediglich zwei OH-Streckschwingungsfrequenzen des  $(\text{H}_2\text{O})_5$  Clusters sind veröffentlicht<sup>87</sup>, es handelt sich um die freie OH-Schwingung bei  $3714\text{cm}^{-1}$  und um die single Donor Schwingung bei  $3360\text{cm}^{-1}$ . Damit zeichnet sich auch bei den reinen Wasserclustern derselbe Trend ab, den wir zuvor bei den Phenol-Wasserclustern beobachten konnten: Die Verschiebung der single Donor OH-Schwingungsfrequenzen beim Übergang vom Wassercluster mit drei Monomeren zum Wassercluster mit vier Monomeren beträgt  $117\text{cm}^{-1}$ , beim darauf folgenden Übergang von  $(\text{H}_2\text{O})_4$  nach  $(\text{H}_2\text{O})_5$  verringert sich die entsprechende OH-Schwingungsfrequenz nur noch um ca. die Hälfte dieses Wertes, um  $56\text{cm}^{-1}$ .

Die hochaufgelöste Analyse einer Absorptionsbande des Wasserpentamers bei  $81,2\text{cm}^{-1}$ , die einer Schwingungs-Rotations-Tunnelbewegung entspricht, erbrachte den eindeutigen Nachweis der zyklischen Struktur dieses Clusters<sup>108, 109</sup>. Der Ring kann im zeitlichen Mittel als quasiplanar ( $\text{C}_{5h}$  Symmetrie) angesehen werden, da eine Schwingungsbewegung die freien Wasserstoffatome jeweils abwechselnd über oder unter die Ringebene weisen lässt. Eine analoge Bewegung gibt es auch im Wassertrimer, nicht jedoch im Wassertetramer.

*Ab initio* Rechnungen favorisieren ebenfalls die Ringstruktur<sup>84, 99, 82</sup>, obwohl dies der erste Wassercluster ist, der gemäß Rechnungen nicht ringförmige Strukturen mit nur geringfügig höheren Energien aufweist<sup>110, 111</sup>.

PW4	Experiment			<i>ab initio</i> Rechnung		
Typ	Frequenz /cm <sup>-1</sup>	Intensität	FWHM /cm <sup>-1</sup>	Frequenz /cm <sup>-1</sup>	Intensität	Bewegung
F	3719	6	9	3715	12	4
	3718,2	6	3	3714	14	2
	3710,1	3	2	3714	14	1
	3710	3	2	3712	11	3
SD	3427,3	47	19	3436	39	4
	3380,9	100	37	3392	44	2+; 3-
	3341,4	44	22	3343	100	1+; 2-; 3-
	3298	91	49	3302	94	Ph+; 1-; 2-
	3225,4	70	34	vermutlicher Oberton der $\nu_2$ des Wassers		
$\nu_{Ph}$	3165	60	32	3163	97	Ph+; 1+

**Tabelle 3.6** Experimentelle und berechnete Daten für Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>. FWHM = full width at half maximum bzw. volle Halbwertsbreite; Ph = Phenol.

### 3.6.6 Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>

Die dramatische Änderung des IR-Spektrums des Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub> Clusters im Vergleich zu den kleineren Clustern in Form des Auftretens zweier Gruppen von je zwei starken Signalen in der „Fenster-Region“ bei ca. 3650cm<sup>-1</sup> und ca. 3600cm<sup>-1</sup> wird mit dem erstmaligen Auftreten einer vernetzten Struktur in der Wassereinheit des Clusters begründet.

In dem Versuch, eine möglichst optimale Struktur der Wassereinheit mit maximaler Stabilisierungsenergie zu finden, müssen vor allem zwei Aspekte beachtet werden. Zum einen muß die Bindungsenergie jeder einzelnen Wasserstoffbrückenbindung maximiert werden. Das bedeutet, daß eine optimale, fast lineare Geometrie eingenommen werden muß. Zwingt man die Wassermonomere in zueinander ungünstigere Positionen (z.B. eine deutliche Abweichung von der geforderten Linearität der H-Brücke), so wird die Wechselwirkung schwächer und der Beitrag zur Stabilisierung der gesamten Struktur nimmt ab.

Zum anderen muß aber auch die Zahl der H-Brücken maximiert werden, da jede einzelne zur Stabilisierung beiträgt. Die beiden Optimierungsparameter (Zahl und Stabilität der

Wasserstoffbrücken) müssen in der Regel sorgfältig gegeneinander abgewogen werden, da eine Verbesserung des einen Parameters meist auf Kosten des anderen Parameters geht. Erhöht man die Zahl der Wasserstoffbrückenbindungen, indem man in eine zyklische Struktur Quervernetzungen einbaut, muß man die Wassermonomere aus ihren zuvor optimalen Lagen herausbewegen, um die neuen Bindungen zu knüpfen. Ein Nettogewinn ist dabei nur dann zu erzielen, wenn die neu hinzugewonnenen H-Brücken den Verlust an Bindungsenergie in den alten H-Brücken mehr als ausgleichen können.

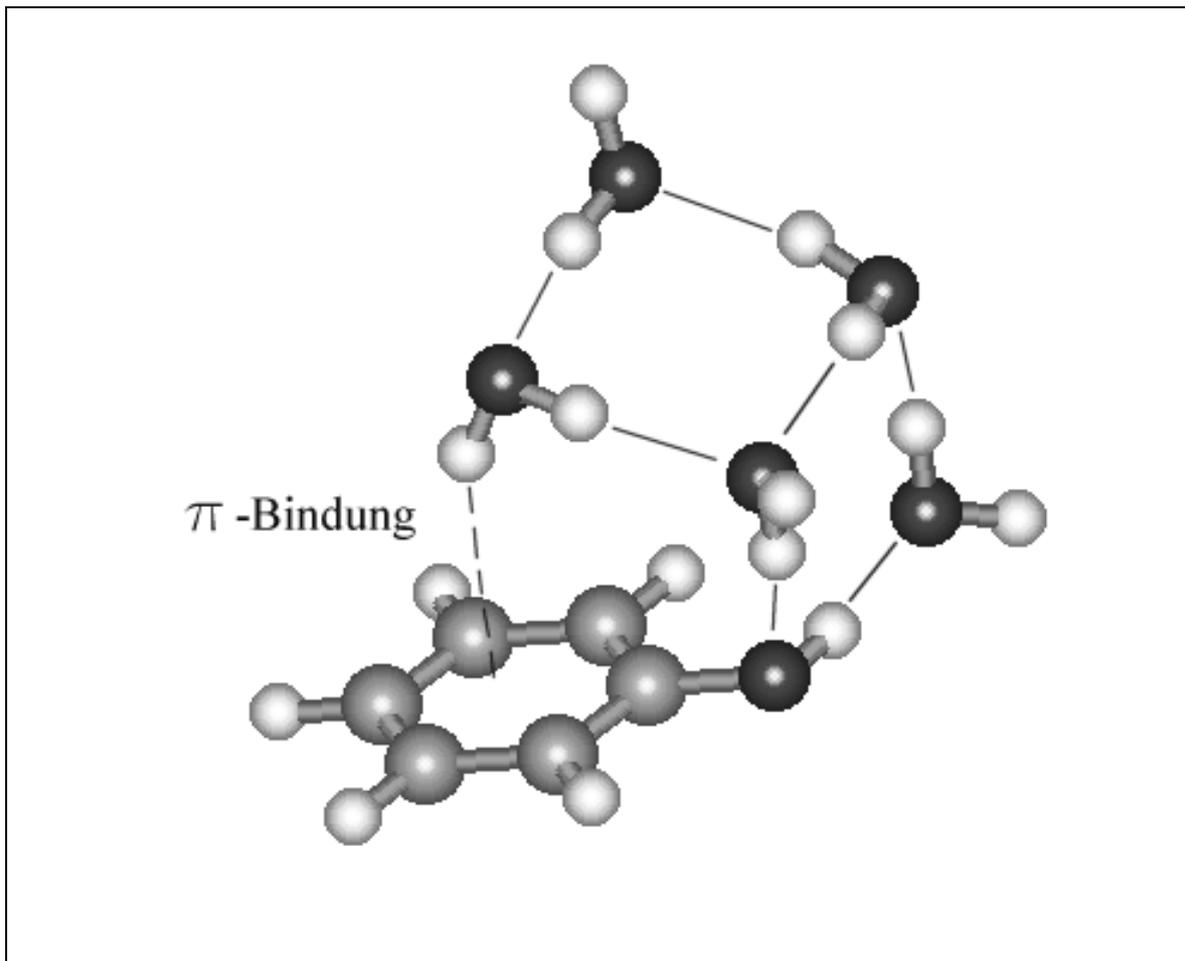
Obwohl sowohl auf MP2-Niveau korrelierte Hartree-Fock Rechnungen<sup>112</sup> als auch DFT Rechnungen<sup>113, 114</sup> für den Wassercluster mit sechs Monomeren eine Ringstruktur als stabilstes Isomer angeben, gibt es eine Vielzahl theoretischer Arbeiten, die für diesen Wassercluster das erstmalige Auftreten dreidimensionaler Netzwerke vorhersagen<sup>111, 82, 115, 116, 117, 118</sup>. Man kann verschiedene und energetisch nahe beieinander liegende Strukturen in Käfig, Prismen und Buchstrukturen einordnen. Gemäß einer Diffusions-Quanten Monte Carlo Simulation<sup>120</sup> sind die Prismen sowie die Käfigstruktur am stabilsten. Ohne Berücksichtigung der Nullpunktsschwingungsenergie ist die Prismenstruktur am stabilsten, mit Berücksichtigung dieser Energie kehrt sich die Stabilitätsreihenfolge um und die Käfigstruktur wird um  $62\text{cm}^{-1}$  stabiler als die Prismenstruktur.

Auch in den Phenol-Wasserclustern findet ab einer Größe von sechs Monomeren der Übergang zu dreidimensionalen Strukturen statt.

Die verschiedenen in [75] berechneten Strukturen dieses Clusters kann man in Ringe, „Käfige“ und „Buchstrukturen“ einteilen. Sie haben ähnlicher Energien, die günstigste Buchstruktur ist gemäß der Rechnung vor der Ringstruktur und der Käfigstruktur am stabilsten.

Aufgrund des IR-Spektrums kann die Ringstruktur ausgeschlossen werden, da hier keine Schwingungen zwischen  $3550$  und  $3650\text{cm}^{-1}$  zu erwarten wären.

Die energetisch günstigste Buchstruktur ist in Abbildung 3.16 gezeigt.



**Abbildung 3.16** „Buchstruktur“ des Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub> Clusters. Die  $\pi$ -Bindung ist gestrichelt eingezeichnet.

Es gibt in dieser Struktur zwei Wassermoleküle, die sich durch ihre besondere Umgebung von allen Wassermonomeren in den bisher besprochenen zyklischen Clustern unterscheiden. Ein Wassermolekül bildet eine Wasserstoffbrücke zum  $\pi$ -System des aromatischen Rings aus (gestrichelte Bindung) und ein Wassermolekül bindet mit beiden Wasserstoffatomen zwei benachbarte Wassermolekülen. Somit sollte man im IR-Spektrum drei freie, eine  $\pi$ -gebundene, zwei double Donor, vier single Donor und die phenolische OH-Schwingung finden. Die nur schwach nach rot verschobene OH-Schwingung bei  $3657\text{cm}^{-1}$  könnte mit der  $\pi$ -gebundenen Schwingung erklärt werden, sie liegt bei einer ähnlichen Frequenz wie die  $\pi$ -gebundenen Schwingungen der Benzol-Wasser Cluster, die zwischen  $3660$  und  $3636\text{cm}^{-1}$  zu finden sind<sup>90, 91</sup>. Andere Eigenschaften des Spektrums stimmen hingegen weniger gut mit dieser Struktur überein. Im Bereich der single Donor Schwingungen finden wir, sofern man wie im Fall des Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub> Clusters die Schwingung bei  $3235\text{cm}^{-1}$  dem durch

Fermiresonanz verstärkten Oberton der Wasser-Biegeschwingung zuordnet, neben der phenolischen Schwingung drei starke Übergänge vergleichbarer Intensität und Halbwertsbreite. Die Buchstruktur sollte vier single Donor Schwingungen aufweisen.

Ein weiteres Argument gegen diese Struktur läßt sich durch einen vorgreifenden Vergleich mit den double Donor Molekülen der Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>7</sub> Cluster finden. Die dreifach koordinierten double Donor Moleküle der kubischen Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>7</sub> Cluster besetzen die Ecken eines Würfels, ihre Schwingungsfrequenzen liegen zwischen 3471 und 3514cm<sup>-1</sup> ( $\nu_1^{DD}$ ) bzw. zwischen 3552 und 3571cm<sup>-1</sup> ( $\nu_3^{DD}$ ). Sie sind damit erheblich weiter nach rot verschoben als die double Donor Schwingungen im Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub> Cluster. Daher sollte man hier entsprechend schwächere double Donor Bindungen erwarten als im kubischen Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>7</sub> Cluster. Das double Donor Molekül der Buchstruktur befindet sich aber in einer Umgebung, die der Eckposition eines Würfels relativ nahe kommt und daher keine so hoch liegenden Schwingungsfrequenzen erwarten läßt.

Die „cage“-Struktur (Abbildung 3.16) entspricht am ehesten dem experimentellen IR-Spektrum, da hier zwei double Donor Wassermonomere vorhanden sind, die aufgrund der im Vergleich zum Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>7</sub> Cluster weniger guten Ausrichtung zueinander größere  $\nu_1^{DD}$  bzw.  $\nu_3^{DD}$  Frequenzen aufweisen sollten (Moleküle 1 und 5 in Abbildung 3.17). In Tabelle 3.7 sind die experimentellen und die theoretischen Frequenzen sowie die Schwingungsbewegungen der „cage“-Struktur gegenübergestellt.

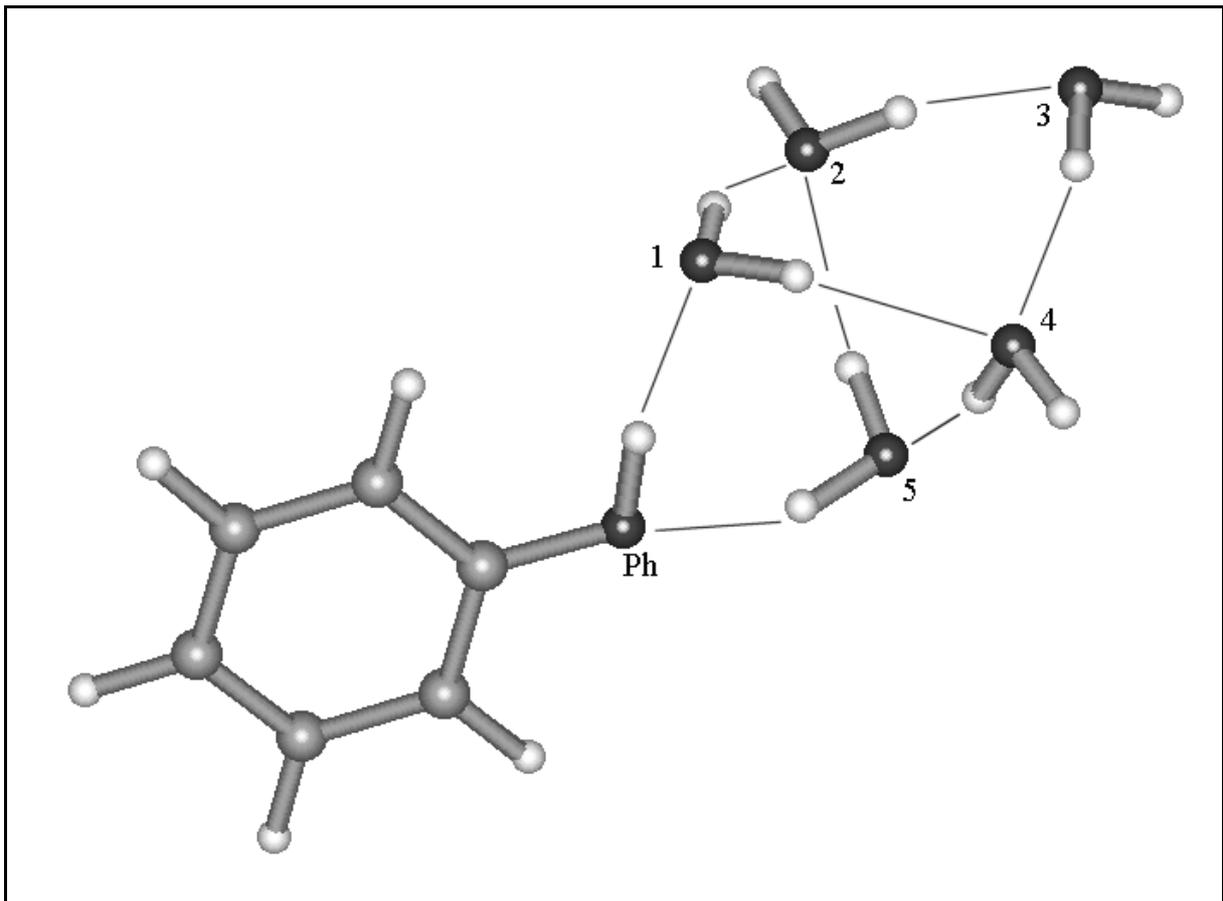
Watanabe<sup>73</sup> trifft für das von Mikami<sup>59</sup> gemessene IR-Spektrum des Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub> die gleiche Zuordnung, die Struktur wird hier „Eis-I“ genannt.

Diese „Käfigstruktur“ kann man sich als einen aufgebogenen Ring aus sechs Einheiten vorstellen, in dem zwei Wassermonomere eine Brücke quer durch den Ring zu dem jeweils diagonal gegenüberliegenden Wassermolekül bilden. Die Struktur wird von vier single Donor und von weiteren vier double Donor Bindungen zusammengehalten, in der Summe sind dies zwei Wasserstoffbrücken mehr als in einer hypothetischen zyklischen Struktur. Ein zyklischer Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub> Cluster würde sechs single Donor Wasserstoffbrücken (inklusive einer phenolischen H-Brücke) ausbilden.

Im Infrarotspektrum erwartet man demnach drei freie, je zwei symmetrische und antisymmetrische double Donor sowie inklusive der phenolischen vier single Donor Schwingungen. Genau dies findet man, zusätzlich ist eine niederfrequente Schwingung bei 3235cm<sup>-1</sup> zu finden. Vermutlich ist dies die auch schon im Cluster mit vier Wassermolekülen

beobachtete Fermiresonanz zwischen einer niederfrequenten OH-Streckschwingung und dem ersten Oberton der Wasser-Biegeschwingung ( $\nu_2$ )

Die gebundenen OH-Schwingungen im Phenol( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>5</sub> Cluster liegen im Durchschnitt bei höheren Frequenzen als im Phenol( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>4</sub> Cluster. Für den kleineren Ring liegt dieser Durchschnitt bei  $3306\text{cm}^{-1}$ , für die größere „Käfigstruktur“ liegt der entsprechende Wert bei  $3456\text{cm}^{-1}$ .



**Abbildung 3.17** Struktur von Phenol( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>5</sub>. Die Zahlen beziehen sich auf die Beschreibung der Normalschwingungen in Tabelle 3.7.

Es ist bemerkenswert, daß sich die vernetzte Struktur auch aus mehreren Ringen aus jeweils vier Einheiten zusammensetzen läßt. Kleinere Ringe kommen nicht vor. Wollte man bereits in dem Cluster Phenol( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>4</sub> eine analoge Quervernetzung einfügen, ergäbe sich ein stark gespannter Ring aus nur drei Monomeren. Diese starke Ringspannung verhindert das Zustandekommen einer Vernetzung in dem kleineren Cluster und läßt ihn die zyklische Struktur beibehalten. Wie bereits bei der Diskussion des Phenol( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>3</sub> Clusters angemerkt, läßt die Ringspannung in aus vier Einheiten aufgebauten Ringen gegenüber kleineren Ringen

stark nach. Netzwerkstrukturen, die aus Vierringen aufgebaut sind, sind daher zyklischen Strukturen in puncto Stabilität überlegen. Die besondere Rolle der Einheiten aus vier Wassermolekulen wird auch in den hochsymmetrischen Strukturen mit sieben und acht Wassermolekulen deutlich werden.

Auch im System Benzol(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub> konnten die double Donor Wassermoleküle identifiziert werden<sup>90</sup>. Mit Ausnahme der  $\pi$ -gebundenen OH-Schwingung entsprechen sich die Spektren weitgehend. Durch einen Vergleich des Spektrums mit auf MP2 Niveau berechneten theoretischen Spektren konnte für die Wassereinheit auch in diesem Cluster eine „cage“ Struktur gefunden werden<sup>116</sup>.

Von 2-Naphthol(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub> konnte ebenfalls ein IR-Spektrum aufgenommen werden<sup>89</sup>, das double Donor Schwingungen zeigt und einer „Käfigstruktur“ zugeordnet wird.

Die OH-Streckschwingungen des reinen Wasserclusters mit sechs Monomeren sind bisher nicht veröffentlicht, die bereits beschriebene Problematik der Massenseparation in Verbindung mit nur geringen Konzentrationen dieses Clusters im Molekularstrahl sind vermutlich hierfür verantwortlich. Dennoch besteht über die Struktur des (H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub> kein Zweifel, da wie auch schon für die Wassercluster mit drei, vier und fünf Monomeren eine Vibrations-Rotations-Tunnelabsorption hochaufgelöst vermessen werden konnte<sup>119, 120</sup>. Aus den ermittelten Rotationskonstanten wurde eine „Käfigstruktur“, die der Struktur der Wassereinheit in Abbildung 3.17 entspricht, ermittelt.

PW5	Experiment			<i>ab initio</i> Rechnung		
Typ	Frequenz /cm <sup>-1</sup>	Intensität	FWHM /cm <sup>-1</sup>	Frequenz /cm <sup>-1</sup>	Intensität	Bewegung
F	3720,3	28	9	3715	11	2
	3716,3	7	2	3715	12	2+, 3-
	3709	14	3	3710	11	4
v <sub>3</sub> <sup>DD</sup>	3657,5	8	5	3647	51	1 <sup>2+</sup> , 5 <sup>2+</sup>
	3642,8	37	9	3638	29	1 <sup>2+</sup> , 5 <sup>2-</sup>
v <sub>1</sub> <sup>DD</sup>	3607,2	16	16	3572	5	1+, 5+
	3595,2	54	10	3564	23	1+, 5-
SD	3434,5	83	18	3439	34	3
	3399	83	17	3374	46	2
	3370	100	25	3298	28	4
	3234,6	67	32	vermutlicher Oberton der v <sub>2</sub> des Wassers		
v <sub>Ph</sub>	3176	83	34	3174	100	Ph+, 2+

**Tabelle 3.7** Experimentelle und berechnete Daten für Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>. FWHM = full width at half maximum bzw. volle Halbwertsbreite; Ph = Phenol.

### 3.6.7 Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>

Das IR-Spektrum des Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub> Clusters zeigt wie das des zuvor besprochenen Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub> Clusters die für dreidimensionale Wasser-Netzwerke typischen double Donor Schwingungen, weist aber darüber hinaus einige ungewöhnliche Merkmale auf.

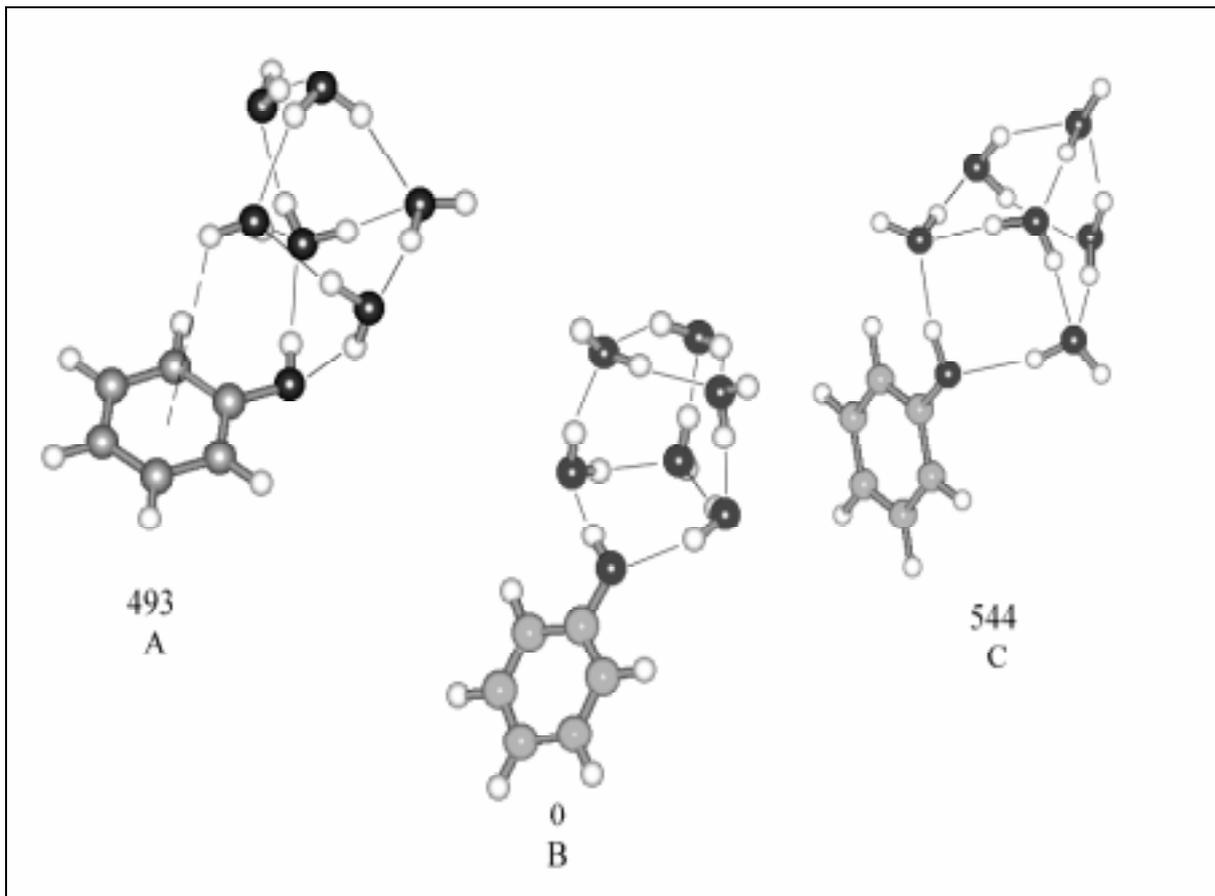
So finden sich vier freie OH-Streckschwingungen, von denen die höchstfrequente bei 3726cm<sup>-1</sup> eine Halbwertsbreite von 27cm<sup>-1</sup> aufweist. Üblicherweise haben aber nur die single Donor Schwingungen so große Halbwertsbreiten, die freien OH-Schwingungen weisen meist Halbwertsbreiten zwischen drei und fünf Wellenzahlen auf. Die hohe Frequenz der Schwingung erfordert aber die Zuordnung zu einer freien Schwingung. Es ist denkbar, daß mehrere freie Schwingungen unter der breiten Bande bei 3726cm<sup>-1</sup> liegen, doch müßte der Cluster in diesem Fall mindestens fünf freie OH-Gruppen besitzen. Gleichzeitig finden wir mindestens vier Übergänge im Bereich der double Donor Schwingungen, die zum Teil nahe

bei den entsprechenden Schwingungen des Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub> Clusters (3643cm<sup>-1</sup> und 3634cm<sup>-1</sup>), zum Teil aber auch etwas niederfrequenter (3561cm<sup>-1</sup> und 3509cm<sup>-1</sup>) und nahe bei den entsprechenden Übergängen der Cluster mit sieben und acht Wassermolekülen liegen. Es ist schwierig, diese Vielzahl von Schwingungen mit den vorhandenen sechs Wassermolekülen zu erklären. Es kann daher vermutet werden, daß mindestens zwei Isomere des Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub> Clusters bei 36347,6cm<sup>-1</sup> ihren elektronischen Ursprung haben und somit im IR-UV-Doppelresonanzspektrum Übergänge beider Spezies zu sehen sind. Eindeutig gegen diese These spricht allerdings, daß der Ursprung des analysierten Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub> Clusters lediglich eine Halbwertsbreite von ca. 1,1cm<sup>-1</sup> und keine Anzeichen einer Verbreiterung aufweist.

Es ist ebenfalls denkbar, daß ein Wassermolekül von seiner Umgebung so gebunden ist, daß eine intermolekulare Bewegung (z.B. eine gehinderte Rotation mit niedriger Barriere) möglich wird, die zu einer Verbreiterung einer freien OH-Schwingung führt. Allein aus dem vorliegenden IR-Spektrum kann die Struktur jedoch nicht ermittelt werden.

Hinweise auf eine sehr große Zahl ähnlich stabiler Strukturen geben *ab initio* Rechnungen, die am Wasserheptamer durchgeführt wurden. So fanden Jensen et al. sieben verschiedene Strukturen ähnlicher Stabilität<sup>121</sup>, in einer neueren Studie wurden von Kim et al. sogar zwölf Strukturen untersucht<sup>122</sup>. Darunter befinden sich sowohl ringförmige als auch verschiedenartig verbrückte Strukturen. Auch das sehr schwache REMPI-Signal kann ein Hinweis darauf sein, daß sich die Gesamtzahl der Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub> Cluster auf mehrere verschiedene Isomere verteilt.

Die Abbildung 3.18 zeigt exemplarisch drei verschiedene Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub> Strukturen zusammen mit den jeweiligen relativen Stabilisierungsenergien.



**Abbildung 3.18** Drei verschiedene Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub> Cluster. Relative Stabilisierungsenergien in cm<sup>-1</sup> sind angegeben.

In Isomer B und C finden sich Dreiringe, die starke Ringspannungen und entsprechend schwache Wasserstoffbrücken erwarten lassen. Da in beiden Fällen double Donor Moleküle an der Ausbildung dieser Ringe beteiligt sind, sollte man double Donor Schwingungen mit relativ hohen Frequenzen erwarten. Gleichzeitig gibt es aber auch double Donor Moleküle, die in Vierringen und damit vermutlich fester eingebunden sind und zu double Donor Schwingungen mit kleineren Schwingungsfrequenzen Anlaß geben sollten. Beide Isomere zeigen je drei freie OH-Gruppen.

Isomer A besitzt eine  $\pi$ -gebundene OH-Schwingung und verschiedene double Donor Wassermoleküle, jedoch nur zwei freie OH-Gruppen.

Da das Spektrum noch nicht wirklich verstanden wird, sind in Tabelle 3.8 lediglich die experimentellen Daten angegeben.

Das vermutete Auftreten mehrerer Isomere steht in guter Übereinstimmung mit experimentellen Untersuchungen am Wasserheptamer. In einer Studie von Buck et al.<sup>123</sup> wurden mindestens sieben OH-Streckschwingungsfrequenzen gefunden, die sich nahezu gleichmäßig über einen breiten Spektralbereich zwischen  $3720\text{cm}^{-1}$  und  $2950\text{cm}^{-1}$  erstrecken. Mit Hilfe von *ab initio* Rechnungen zur Simulation der IR-Spektren wurde auf die Existenz von zwei verschiedenen Isomeren im Molekularstrahl geschlossen, deren Strukturen sich durch Entfernen eines single Donor bzw. eines double Donor Wassermoleküls aus einem würfelförmigen  $(\text{H}_2\text{O})_8$  Cluster herleiten lassen.

Benzol $(\text{H}_2\text{O})_7$  zeigt ein IR-Spektrum, das im wesentlichen dem Benzol $(\text{H}_2\text{O})_6$  Spektrum gleicht. Der Bereich der freien sowie der double Donor Schwingungen ist nahezu identisch, lediglich zwischen  $3250$  und  $3000\text{cm}^{-1}$  kommen einige neue Übergänge hinzu.

PW6	Experiment		
Typ	Frequenz /cm <sup>-1</sup>	Intensität	FWHM /cm <sup>-1</sup>
F	3726	27	13
	3718,7	4	2
	3713,8	5	2
	3707,9	5	2
v <sub>1/3</sub> <sup>DD</sup>	3668	9	16
	3643	6	4
	3634	12	6
	3561	18	11
	3509	18	9
SD	3442	48	32
	3395	45	26
	3339	100	61
	3276	12	10
v <sub>Ph</sub>	3229	3	4

**Tabelle 3.8** Experimentelle Daten für Phenol $(\text{H}_2\text{O})_6$ . FWHM = full width at half maximum bzw. volle Halbwertsbreite; Ph = Phenol.

### 3.6.8 Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>7</sub>

Die IR-Spektren der beiden Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>7</sub> Cluster werden von den double Donor Schwingungen dominiert. Die freien Schwingungen sind einander so ähnlich, daß sie praktisch zusammenfallen und nur eine Bande bei 3711,5cm<sup>-1</sup> beobachtet wird. Dies deutet bereits auf eine hohe Symmetrie der Cluster hin. Im Vergleich zum Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub> Cluster liegen die double Donor Schwingungen etwa 90cm<sup>-1</sup> weiter im Roten, was auf eine deutlich stabilere Eingliederung der double Donor Moleküle in die Netzwerkstruktur hinweist. Auch die single Donor Schwingungen sind extrem breit und zu sehr tiefen Frequenzen verschoben.

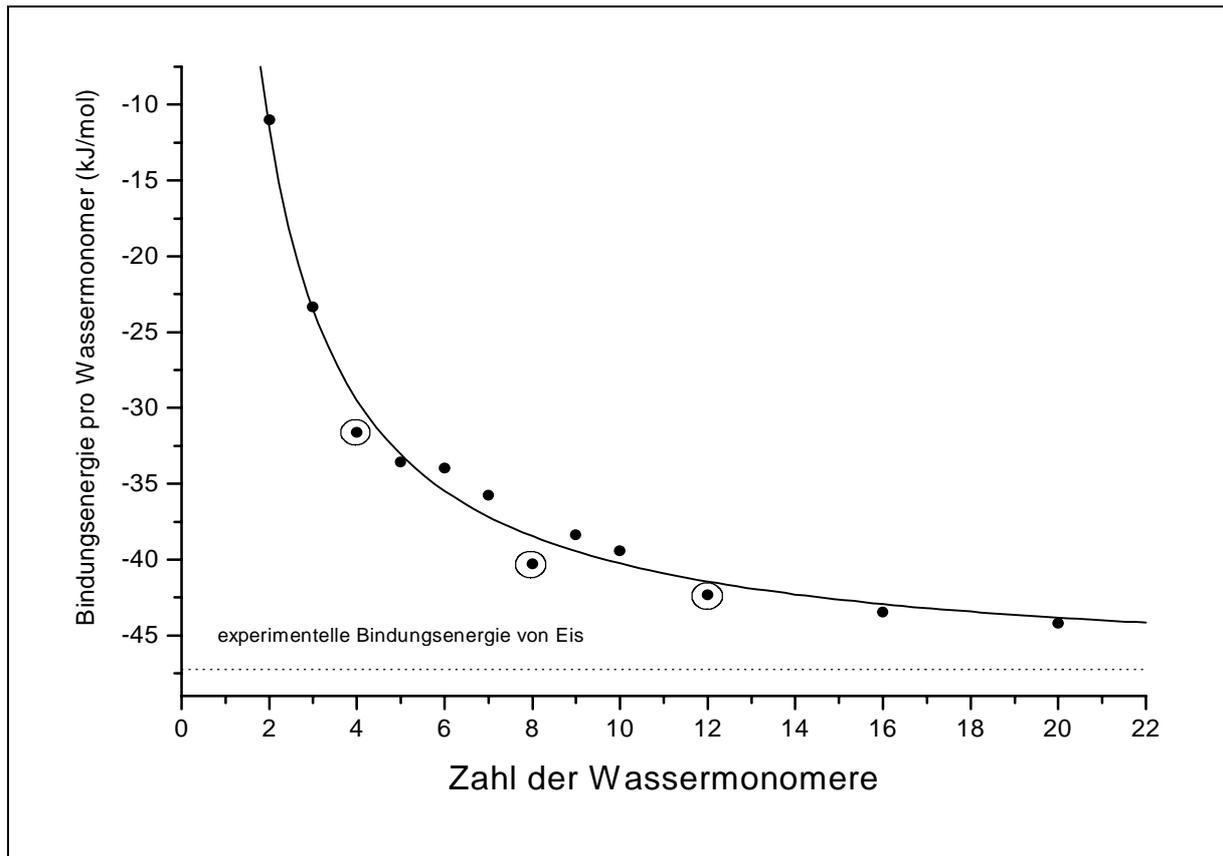
Was bereits durch die großen Signalintensitäten im REMPI-Spektrum bekannt war, wird durch die Verschiebungen der OH-Streckschwingungsfrequenzen bestätigt. Der Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>7</sub> Cluster ist ein besonders stabiler Cluster, der im Molekularstrahl bevorzugt gebildet wird.

Es ist für reine Wassercluster auf der Grundlage von Dichtefunktionalrechnungen theoretisch vorhergesagt worden, daß Strukturen mit einer maximalen Anzahl von Ringen aus vier Wassermolekülen eine besonders große Stabilisierungsenergie aufweisen<sup>99</sup>. Der Beitrag jedes einzelnen Wassermoleküls zur gesamten Bindungsenergie des Clusters steigt nach diesen Rechnungen mit der Clustergröße erst schnell und dann immer langsamer an, bis er sich einem Grenzwert für die kondensierte Phase nähert. In Abbildung 3.19 ist dies graphisch dargestellt, die Punkte entsprechen Bindungsenergien aus nichtlokalen DFT-Rechnungen, in denen das Becke/Lee-Yang-Parr Funktional (BLYP)<sup>124</sup> verwendet wurde.

Zusätzlich wurde eine Funktion der Form

$$E_b(n) = A + \frac{B}{n}$$

(A, B = Fitparameter, n = Zahl der Wassermonomere, E<sub>b</sub>(n) = Bindungsenergie pro Wassermonomer) an die berechneten Werte bestmöglich angepaßt. Die Konstanten ergeben sich zu A = -47,42kJ/mol und B = 71,67kJ/mol. Dabei entspricht A, der Wert, gegen den die Funktion für große n konvergiert, sehr gut der experimentellen Bindungsenergie von Eis bei 0K<sup>125, 126</sup>, -47,23kJ/mol.



**Abbildung 3.19** Bindungsenergie pro Wassermolekül in Wasserclustern gemäß DFT-Rechnungen aus [99]. Die Cluster mit 4, 8, 12 und 16 Wassermolekülen sind besonders stabil. Einzelheiten siehe Text.

Die graphische Auftragung zeigt deutlich, was auch schon bei der Verschiebung der OH-Streckschwingungsfrequenzen beim Übergang vom Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> zum Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub> Cluster beobachtet werden konnte. Die Bindungsenergie fällt vom Drei- zum Vierring dramatisch, ändert sich beim Übergang zum Fünfring jedoch nur noch geringfügig.

Darüber hinaus ist zu beobachten, daß die Wassercluster, die aus ganzzahligen Vielfachen von vier Wassereinheiten bestehen (4, 8, 12), gegenüber dem Durchschnitt eine besonders große Bindungsenergie aufweisen. Die entsprechenden Cluster sind in der Abbildung durch Kreise markiert. Es ist einleuchtend, daß in diesen Clustern eine besonders große Zahl der bevorzugten Vierringe gebildet werden kann. So sagen viele *ab initio* Rechnungen<sup>127, 82</sup> wie auch molekulardynamische Simulationen<sup>128, 129</sup> übereinstimmend für den (H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub> Cluster eine hochsymmetrische würfelförmige Struktur voraus. Es ist die weitergehende These aufgestellt worden, daß Würfelstrukturen auch am Aufbau von Clustern mit 12, 16 und 20 Wassermolekülen beteiligt sind (sog. „Fused Cubes“)<sup>130, 131, 132</sup>.

Es gibt zwei verschiedene Möglichkeiten, aus acht Wassermolekülen einen Kubus zu bilden. Folgt man den vier Wasserstoffbrücken, die eine Seite des Würfels bilden, wird durch sie eine

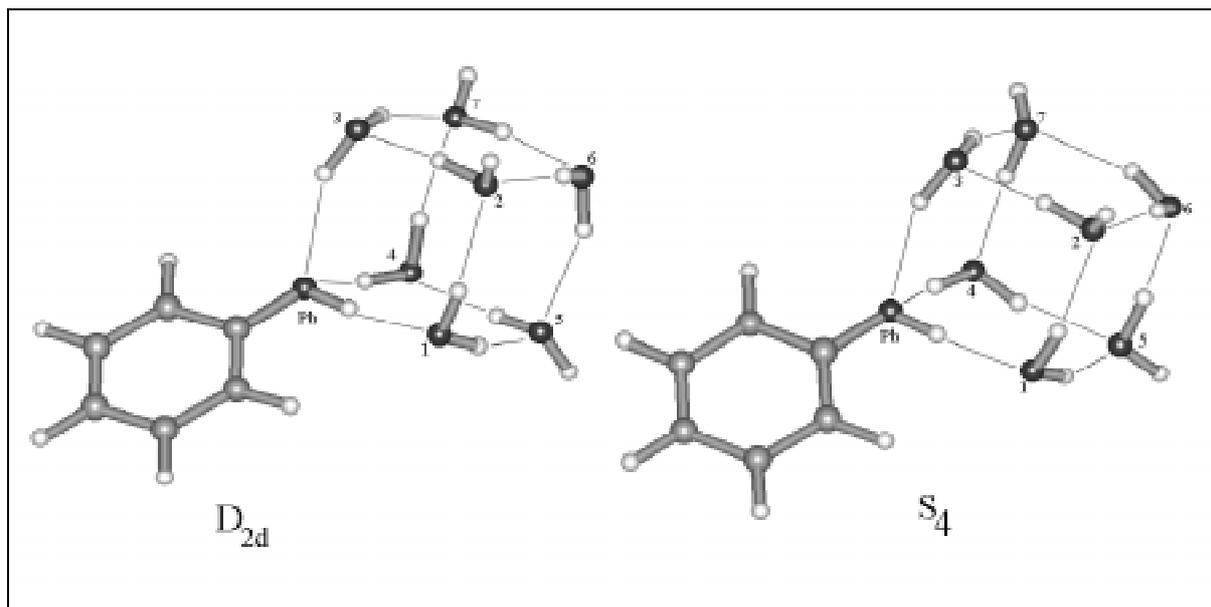
Drehrichtung (im oder gegen den Uhrzeigersinn) vorgegeben. Sobald dieser Drehsinn in der gegenüberliegenden Seite des Würfels entgegengerichtet ist, hat der Würfel  $D_{2d}$  Symmetrie, ist der Drehsinn in beiden Seiten gleichgerichtet, besitzt der Würfel hingegen  $S_4$  Symmetrie.

Die berechneten Energien sowie die Schwingungsspektren beider Formen sind erwartungsgemäß sehr ähnlich.

Das OH-Streckschwingungsspektrum des  $(H_2O)_8$  Clusters konnte von Buck et al. aufgenommen werden<sup>95</sup>. Man beobachtet drei Gruppen von Schwingungen (freie, einfach und doppelt gebundene), die sich sehr gut mit der Würfelstruktur erklären lassen.

Messungen an Benzol $(H_2O)_8$  zeigen ebenfalls die für kubische Strukturen typischen Merkmale<sup>133, 134</sup>. Es gelang sogar, zwei verschiedene und sehr ähnliche Isomere, die den beiden Wasserclustern mit  $D_{2d}$  und  $S_4$  Symmetrie entsprechen, spektroskopisch zu unterscheiden. Die untersuchten vibronischen Übergänge der beiden Isomere liegen lediglich  $2,7\text{cm}^{-1}$  auseinander.

Auch in unseren Messungen an Phenol-Wasserclustern konnten wir zwei Isomere des Phenol $(H_2O)_7$  Clusters unterscheiden, deren elektronische Anregungsfrequenzen nur  $2\text{cm}^{-1}$  auseinander liegen. Es ist nach dem bisher gesagten naheliegend, auch für diese Cluster würfelförmige Strukturen anzunehmen, in denen die acht Ecken von den acht im System vorhandenen Sauerstoffatomen besetzt werden. *Ab initio* Rechnungen bestätigen diese Strukturen, sie sind in Abbildung 3.20 wiedergegeben. Die beiden unterschiedlichen Symmetrien des korrespondierenden Wasserclusters wurden auch im Phenol-Wasser System gefunden, die Symmetrie ist lediglich durch die Phenylgruppe gestört. Daher werden die beiden Formen als  $D_{2d}^*$  und  $S_4^*$  bezeichnet.



**Abbildung 3.20** Berechnete Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>7</sub> Strukturen, links das D<sub>2d</sub><sup>\*</sup>, rechts das S<sub>4</sub><sup>\*</sup> Isomer. Die Zahlen beziehen sich auf die Beschreibung der Normalschwingungen in der Tabelle 3.9.

Die berechneten und die gemessenen Schwingungsfrequenzen stimmen für die freien sowie für die double Donor Schwingungen gut überein, größere Diskrepanzen ergeben sich lediglich für die single Donor Schwingungen (siehe Tabelle 3.9). Eine Zuordnung der einzelnen Banden zu berechneten Normalkoordinaten ist hier nicht mehr möglich.

Weder die sehr ähnlichen elektronischen Ursprünge noch die beiden IR-Spektren machen eine eindeutige Zuordnung zu einem der beiden Isomere möglich. Da das bei 36372cm<sup>-1</sup> absorbierende Isomer geringfügig höhere single Donor Frequenzen aufweist, wird es versuchsweise der D<sub>2d</sub> Struktur zugeordnet, da die berechneten single Donor Frequenzen dieser Struktur hier eine etwas bessere Übereinstimmung zeigen.

Für beide Isomere gilt, daß sich die Lage des elektronischen Ursprungs gut mit der Einbindung des Phenolmoleküls in die Wasserstruktur als doppel-Akzeptormolekül erklären läßt. In Kapitel 3.3 wurde darauf hingewiesen, daß eine starke Rückbindung aus dem Wasserverbund zum Phenol (Phenol agiert als Protonenakzeptor) den elektronischen Ursprung des Phenols nach Blau verschiebt. Tatsächlich ist Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>7</sub> der erste Cluster, dessen Ursprung gegenüber dem Phenol deutlich nach Blau verschoben ist.

PW7	Experiment			ab initio Rechnung		
Typ	Frequenz /cm <sup>-1</sup>	Intensität	FWHM /cm <sup>-1</sup>	Frequenz /cm <sup>-1</sup>	Intensität	Bewegung
<b>Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>7</sub>, (36372cm<sup>-1</sup>), D<sub>2d</sub><sup>*</sup>-Isomer</b>						
<b>F</b>	3711.5	12	8	3710	3	2+, 5+, 7+
				3710	4	2+, 5-
				3709	8	(2-), (5-), 7+
Kombinations- schwingungen oder Obertöne	3647	2.9	4.7			
	3622.5	2.9	5			
	3617	7.1	11			
<b>v<sub>3</sub><sup>DD</sup></b>	3571	43	24	3579	50	3 <sup>7+</sup> , 4 <sup>7+</sup>
				3565	3	3 <sup>7+</sup> , 4 <sup>7-</sup>
	3558.5	31	19	3561	37	1 <sup>2+</sup> , 6 <sup>2+</sup> , 4 <sup>Ph+</sup>
				3536	2	1 <sup>2+</sup> , 6 <sup>2-</sup> , 4 <sup>Ph-</sup>
<b>v<sub>1</sub><sup>DD</sup></b>	3509	16	10.5	3495	3	3+, 4+
				3488	4	1+, 6+, 4-
	3496	12	9	3486	14	3+, 4-
	3472.5	22	15	3474	16	1+, 6-, 4-
<b>SD</b>	3321 3288 3166	6.4 97 100	27 95 76	3190	100	2+, (0-), 5+, 7-
				3173	0	2+, 5+
				3154	1	(2-), (5-), 7-
<b>v<sub>Ph</sub></b>	wahrscheinlich nicht beobachtet			3116	30	0+
<b>Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>7</sub>, (36370cm<sup>-1</sup>), S<sub>4</sub><sup>*</sup>-Isomer</b>						
<b>F</b>	3710.5	16	7.2	3710	3	2+, 5+, 7+
				3710	14	2+, 5-
				3710	15	2+, 5+, 7-
Kombinations- schwingungen oder Obertöne	3638	7	11			
	3616	13	17			
<b>v<sub>3</sub><sup>DD</sup></b>	3565	98	33	3576	94	3 <sup>Ph+</sup> , 4 <sup>Ph+</sup>
				3568	26	3 <sup>Ph+</sup> , 4 <sup>Ph-</sup>
	3552	18	11	3556	56	1 <sup>2+</sup> , 6 <sup>2+</sup> , 4 <sup>Ph+</sup>
				3540	26	1 <sup>2+</sup> , 6 <sup>2-</sup> , 4 <sup>Ph-</sup>
<b>v<sub>1</sub><sup>DD</sup></b>	3514	12	7.6	3491	4	3+, 1+, 6+, 4+
				3489	19	3+, 1-, 6+, 4-
	3500	60	22.6	3483	22	3+, (1-), 6-, (4-)
	3471.5	14	9.8	3474	23	1+, (4-)
<b>SD</b>	3307 3272 3154	36 100 74	48 77 46	3178	100	2+, 5+, 7-
				3174	90	2+, 5-, 7+
				3155	9	(2+), 5+, 7+
<b>v<sub>Ph</sub></b>	wahrscheinlich nicht beobachtet			3114	80	0+

**Tabelle 3.9** Experimentelle und berechnete Daten für Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>7</sub>. FWHM = full width at half maximum bzw. volle Halbwertsbreite; Ph = Phenol.

### 3.6.9 Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub>

Drei verschiedene Isomere des Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub> Clusters wurden untersucht. Die IR-Spektren des bei 36156cm<sup>-1</sup> und des bei 36169cm<sup>-1</sup> absorbierenden Isomers sind untereinander sehr ähnlich, das dritte bei 36009cm<sup>-1</sup> absorbierende Isomer zeigt hingegen ein IR-Spektrum mit prägnanten Unterschieden.

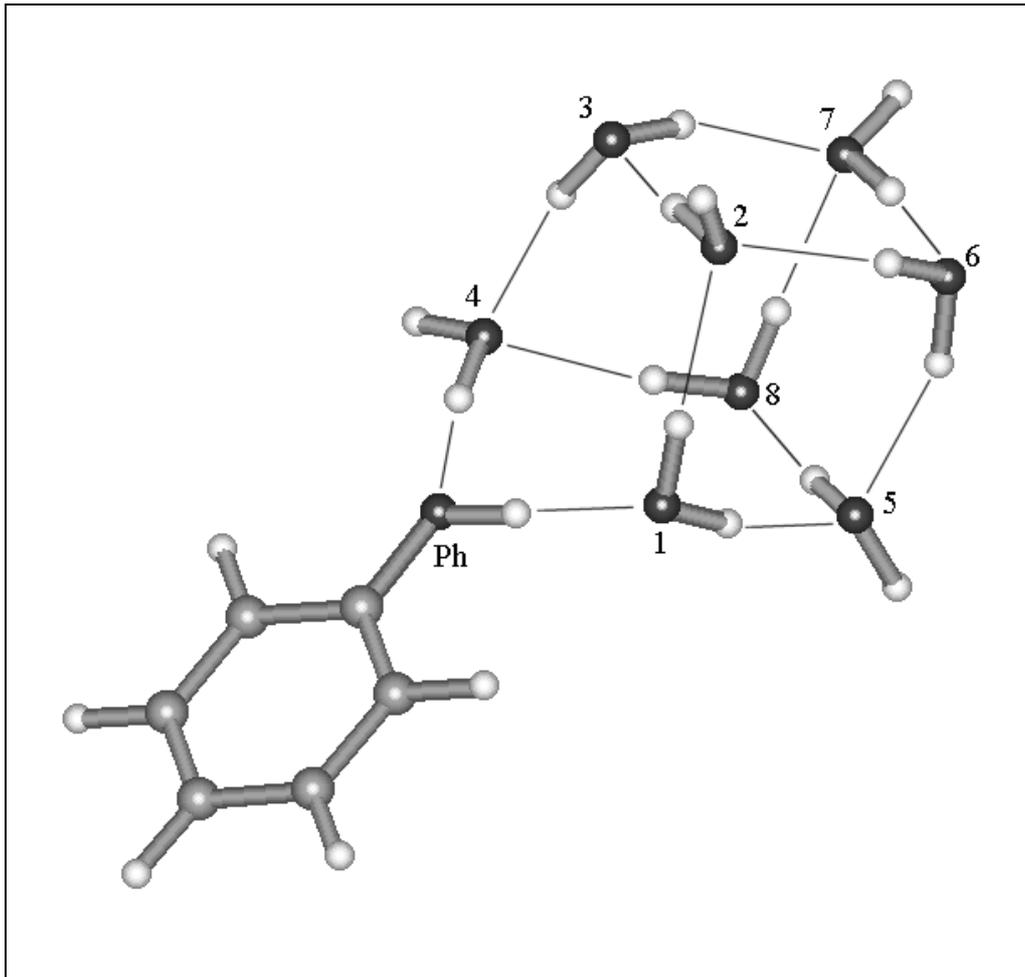
Wie die Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>7</sub> Cluster haben die beiden zuerst genannten Isomere IR-Spektren mit drei deutlich getrennten Gruppen von Übergängen für die freien, die double Donor und die single Donor Schwingungen. Die Aufspaltung der freien Schwingungen deutet auf eine gegenüber dem Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>7</sub> Cluster geringere Symmetrie hin. Gleichzeitig liegt der elektronische Ursprung der beiden Isomere spektral sehr dicht am Ursprung des Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub> Clusters. Es ist also zu erwarten, daß das Phenolmolekül sich in einer ähnlichen Umgebung wie im Cluster mit vier Wassermolekülen befindet.

In der stabilsten berechneten Geometrie des Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub> Clusters (siehe Abbildung 3.21) liegt ein Ring aus Phenol mit vier Wassermolekülen vor, an den über vier Wasserstoffbrücken ein zweiter Ring aus vier Wassermolekülen gebunden ist. Man kann diese Struktur leicht aus dem Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>7</sub> Kubus mit D<sub>2d</sub><sup>\*</sup> Symmetrie durch Einfügen eines weiteren Wassermoleküls in eine Kante des Würfels ableiten. Diese Struktur entspricht vermutlich dem Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub> Isomer mit Absorption bei 36156cm<sup>-1</sup>, das im REMPI-Spektrum die stärksten Signale aufweist. Die berechneten und die gemessenen Schwingungen stimmen, wie zuvor beim Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>7</sub> Cluster, für die freien und die double Donor Schwingungen gut, für die single Donor Schwingungen weniger gut überein (siehe Tabelle 3.10).

Bei dem bei 36169cm<sup>-1</sup> absorbierenden Isomer handelt es sich vermutlich um eine nur geringfügige Variation dieser Struktur, denkbar ist zum Beispiel die Ableitung aus dem Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>7</sub> Cluster mit S<sub>4</sub><sup>\*</sup> Symmetrie

Für (H<sub>2</sub>O)<sub>9</sub> Cluster wurden von Jensen et al. insgesamt 44 verschiedene Strukturen mit dem Hartree-Fock SCF Verfahren unter Verwendung eines 6-31G\*\*<sup>-</sup>-Basissatzes berechnet, als am stabilsten erwies sich eine dem Phenol-Wassercluster in Abbildung 3.21 analoge Struktur<sup>135</sup>.

Messungen der OH-Streckschwingungen des (H<sub>2</sub>O)<sub>9</sub> Clusters durch Buck et al.<sup>95</sup> wurden mit Rechnungen auf der Basis eines empirischen polarisierbaren Wasserpotentials verglichen und man schloß auf eine Struktur, die wiederum der auch von uns für den Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub> Cluster angenommenen Kombination eines Vierringes mit einem Fünfring entspricht.



**Abbildung 3.21** Struktur von Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub>. (Absorption Die Zahlen beziehen sich auf die Beschreibung der Normalschwingungen in Tabelle 3.10.

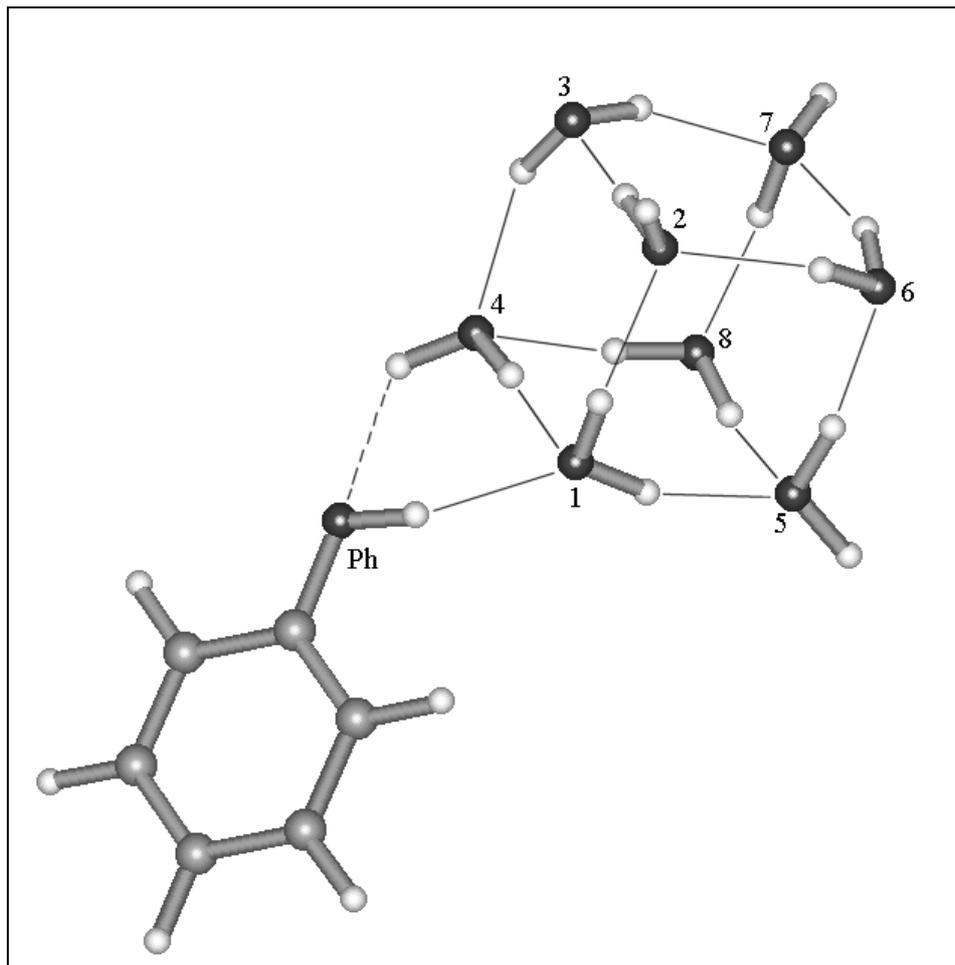
Das dritte Isomer des Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub> Clusters mit elektronischer Absorption bei 36009cm<sup>-1</sup> zeigt zusätzlich zu den in den beiden anderen Isomeren beobachteten Schwingungen zwei charakteristische Banden bei 3433 und 3619cm<sup>-1</sup>. Die elektronische Absorption dieser Spezies liegt spektral nahe bei dem Ursprung des Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> Clusters, die Verschiebung beträgt nur 13cm<sup>-1</sup>. Daher ist anzunehmen, daß Phenol im wesentlichen als Protonendonor (wie im Cluster mit nur einem Wassermolekül) agiert und keine oder nur eine sehr schwache Rückbindung erfährt. Bedenkt man die besondere Stabilität des (H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub> Würfels, so erscheint eine Anlagerung des Phenols an einen solchen Kubus denkbar.

Es wurde eine stabile Struktur berechnet, welche die spektroskopischen Befunde erklären kann. In Abbildung 3.22 ist zu erkennen, daß sich im Gegensatz zu dem bei 36156cm<sup>-1</sup> absorbierenden Isomer, zwischen den Wassermolekülen 1 und 4 eine Wasserstoffbrücke befindet. Dadurch wird das Wassermolekül 4 in eine ungünstige Position für die Rückbindung zum phenolischen Sauerstoffatom gezwungen. Der Abstand vom bindenden Wasserstoffatom

des Wassermoleküls 4 zum phenolischen Sauerstoffatom beträgt 2,5Ångström, das Wasserstoffatom ist dabei um  $46^\circ$  aus der Verbindungslinie der beiden Sauerstoffatome heraus gedreht. Die entsprechenden Werte für die starke Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Wassermolekül 1 und dem Phenol sind 1,94Ångström und  $14^\circ$ .

Die Berechnung des Schwingungsspektrums dieses als  $P \rightarrow W_8$  abgekürzten Clusters (siehe Tabelle 3.10) bestätigt die Zuordnung dieser Struktur zu dem von uns gefundenen dritten Isomer mit Absorption bei  $36009\text{cm}^{-1}$ .

So besitzt das Wassermolekül 4 eine OH-Gruppe, die sehr schwach gebunden ist und daher eine Streckschwingung zwischen den double Donor und den freien OH-Schwingungen aufweisen sollte. Die Schwingung bei  $3619\text{cm}^{-1}$  ist dieser Bewegung zugeordnet (siehe Tabelle 3.10). Die zweite neue Schwingung bei  $3433\text{cm}^{-1}$  korrespondiert mit der phenolischen Streckschwingung und liegt zwischen den entsprechenden Schwingungen im  $\text{Phenol}(\text{H}_2\text{O})_1$  und im  $\text{Phenol}(\text{H}_2\text{O})_2$  Cluster ( $3523\text{cm}^{-1}$  und  $3388\text{cm}^{-1}$ ).



**Abbildung 3.22** Struktur von  $\text{Phenol}(\text{H}_2\text{O})_8$ . (Absorption bei  $36009\text{cm}^{-1}$ ) Die Zahlen beziehen sich auf die Beschreibung der Normalschwingungen in Tabelle 3.10.

PW8	Experiment			ab initio Rechnung		
Typ	Frequenz /cm <sup>-1</sup>	Intensität	FWHM /cm <sup>-1</sup>	Frequenz /cm <sup>-1</sup>	Intensität	Bewegung
<b>Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub>, (36009cm<sup>-1</sup>), P→W<sub>8</sub> Isomer</b>						
F	3719	16	3.5	3710	8	7+
	3710	28	6.3	3707	8	2+, 5+
	3702	17	4.7	3707	11	2+, 5-
(F/v <sub>3</sub> <sup>DD</sup> )*	3619	28	6.1	3603	13	4+
v <sub>3</sub> <sup>DD</sup>	3546	100	20	3564	64	3 <sup>4+</sup> , 8 <sup>4+</sup>
				3557	46	3 <sup>7+</sup> , 6 <sup>7+</sup> , 8 <sup>4+</sup>
				3548	26	3 <sup>7-</sup> , 6 <sup>7+</sup>
	3507.5	89	18.2	3511	39	1
v <sub>1</sub> <sup>DD</sup>	3463,5	65	17.5	3496	8	(3-), 4+, 1-, (8-), Ph+
				3486	7	(3+), (1-), (6+), 8+, Ph+
				3485	15	3+, 6+, 8-
				3480	19	3+, 6+
	3433	93	20.6	3428	38	4+, 1+
v <sub>Ph</sub>				3410**	66	4-, (1+), Ph+
SD	3161.5	91	31	3172	100	5+, 7-
				3152	28	2+, 5-, 7-
				3144	28	2+, 5+, 7+
<b>Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub>, (36156cm<sup>-1</sup>), PW<sub>8</sub> Isomer</b>						
F	3721	9	6.5	3712	9	2+, 4+
				3711	4	7+
	3718	7	4.6	3709	6	2+, 5+
	3712.5	5	3.1	3709	5	2+, 5-
v <sub>3</sub> <sup>DD</sup>	3574.5	84	30	3566	43	3 <sup>7+</sup> , 8 <sup>7+</sup>
				3559	40	1 <sup>5+</sup> , 6 <sup>5+</sup>
	3565	13	12	3542	0	3 <sup>7+</sup> , 8 <sup>7-</sup>
				3528	5	1 <sup>5+</sup> , 6 <sup>5-</sup>
v <sub>1</sub> <sup>DD</sup>	3516	3	4	3493	5	3+, 8+
	3503	16	11	3487	5	(1+), 6+
				3481	16	3+, 8-
3465	36	19	3469	19	1+, (6-)	
SD	3313	98	93	3229	52	4+
	3224	12	11	3182	100	2+, 5+, 7-
	3165	100	51	3160	0	2+, 5-
				3151	2	(2+), (5+), 7+
v <sub>Ph</sub>	wahrscheinlich nicht beobachtet			3112	48	0+

\* Wassermolekül 4 hat eine starke Wasserstoffbrückenbindung zu Molekül 1 und eine sehr schwache Wasserstoffbrückenbindung zu Phenol. Seine Schwingung ist daher weder eine reine F- noch eine reine v<sub>3</sub><sup>DD</sup> Schwingung, siehe Text.

\*\* Der Skalierungsfaktor für v<sub>Ph</sub> wurde aus Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> Rechnungen und Messungen erhalten: f<sub>skal</sub>=0,849

**Tabelle 3.10** Experimentelle und berechnete Daten für Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub>. FWHM = full width at half maximum bzw. volle Halbwertsbreite; Ph = Phenol.

Die Schwingung bei  $3619\text{cm}^{-1}$  könnte in einem ersten Ansatz auch als  $\pi$ -gebundene OH-Schwingung aufgefaßt werden. Diese aus Messungen an Benzol-Wasserclustern<sup>90, 91</sup> gut bekannten Schwingungen liegen typischerweise bei ca.  $3650\text{cm}^{-1}$ . Alle veröffentlichten Benzol-Wasser Ursprünge sind jedoch relativ zum verbotenen Benzol Ursprung nach Blau verschoben, der hier betrachtete Phenol( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>8</sub> Cluster weist hingegen einen starken Rotshift auf. Dies spricht gegen eine  $\pi$ -Wechselwirkung zwischen dem Aromaten und der Wassereinheit.

Eine dem P→W<sub>8</sub> Cluster analoge reine Wasserstruktur (ein Würfel aus acht Wassermolekülen mit einem weiteren außen angefügten Wassermolekül) konnte bisher weder theoretisch vorhergesagt noch experimentell gefunden werden. Vermutlich handelt es sich um den Einfluß des Phenylringes, der die Struktur ermöglicht.

### 3.6.10 Phenol( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>9, 12</sub>

Leider konnten aufgrund zu geringer Signalintensitäten keine IR-Spektren dieser Cluster aufgenommen werden, so daß sich eine Zuordnung von Strukturen lediglich auf die REMPI-Messungen stützen kann.

Der stärkste Übergang des Phenol( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>9</sub> Clusters liegt bei  $36365\text{cm}^{-1}$  und damit nahe bei den beiden Phenol( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>7</sub> Isomeren. Vermutlich ist das Phenolmolekül auch hier als ein doppelter Protonenakzeptor in die Wasserstruktur eingebaut.

*Ab initio* Rechnungen dieses Clusters führen zu den in Abbildung 3.21 gezeigten Strukturen, in denen zwei Ringe aus je fünf Molekülen einmal symmetrisch und einmal verdreht übereinander gesetzt sind (Prisma und Antiprisma).

Beide Strukturen wurden auch für ( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>10</sub> Cluster berechnet, die Prismenstruktur ist nach DFT-Rechnungen<sup>99</sup>, nach *ab initio* Rechnungen auf MP2-Niveau<sup>94</sup> und auch unter Verwendung des empirischen TIP4P-Potentials<sup>136</sup> die stabilste Struktur.

Aus IR-Messungen an ( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>10</sub> Clustern folgerten Buck et al. jedoch, daß die Antiprismastruktur, die dort „Butterfly Structure“ genannt wird, besser die experimentellen Schwingungen wiedergibt.

Die Lage der Absorption des Phenol( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>9</sub> Clusters im REMPI-Spektrum leistet keine Hilfe im Hinblick auf die Unterscheidung zwischen den beiden Strukturen in Abbildung 3.23, da in beiden Fällen Phenol als doppelter Protonenakzeptor agiert.

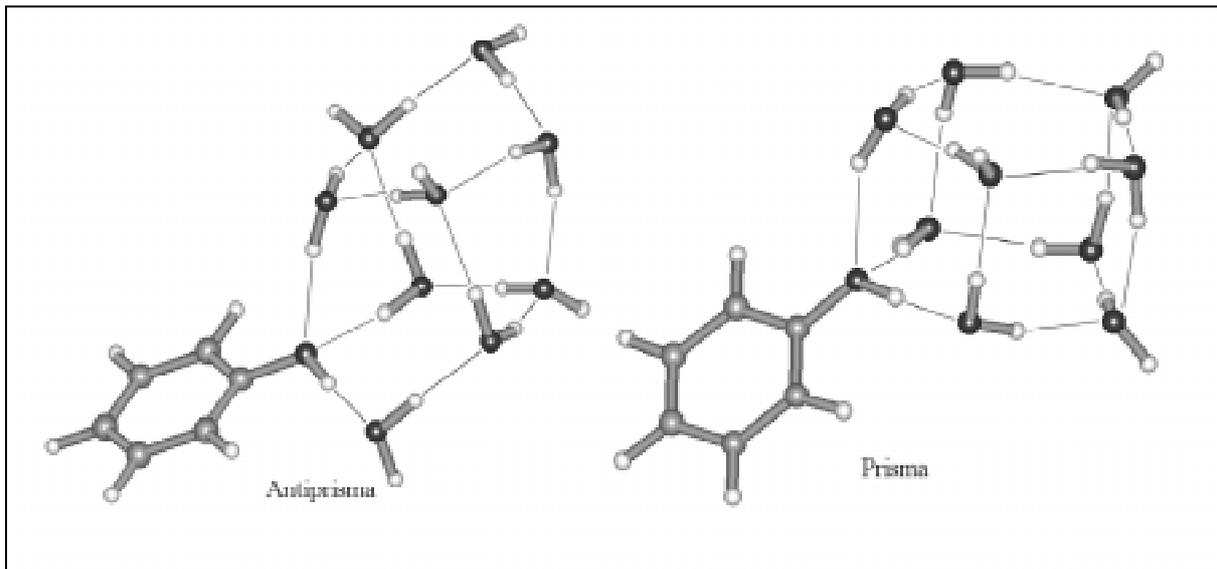


Abbildung 3.23 Berechnete Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>9</sub> Strukturen, rechts die Prisma-, links die Antiprismastruktur

Die Lage der elektronischen Absorption des Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>12</sub> Clusters bei 35972cm<sup>-1</sup> deutet auf eine Struktur hin, in der Phenol außen an einen (H<sub>2</sub>O)<sub>12</sub> Cluster angehängt ist und wie im P→W<sub>8</sub> Cluster nur eine sehr schwache Rückbindung erfährt.

Es gibt bisher noch keine IR-Spektren des (H<sub>2</sub>O)<sub>12</sub> Clusters.

DFT-Rechnungen<sup>99</sup> sowie molekulardynamische Simulationen unter Verwendung verschiedener empirischer Potentiale<sup>130, 131, 132</sup> sagen eine Struktur aus zwei Würfeln, die mit einer Fläche verbunden sind, voraus.

### 3.7 Vergleich der Ergebnisse mit Wasser in kondensierter Phase

#### *Phenol-Wassercluster als Modellsysteme für reine Wassercluster*

Eines der Motive, sich mit der Spektroskopie der Phenol-Wassercluster zu beschäftigen, besteht darin, etwas über das Verhalten und die Strukturen von kleinen Wasser Aggregaten zu lernen. Die Phenylgruppe dient lediglich als ein Chromophor, der die ionische Spektroskopie mit ihrer leichten Massenseparation möglich macht, die Strukturen der Wassereinheit aber nicht wesentlich verändert. Die in den letzten Kapiteln gegebenen Gegenüberstellungen von Schwingungsfrequenzen und Strukturen der reinen Wassercluster mit denen der Phenol-Wassercluster rechtfertigen angesichts der weitgehenden Analogien den Modellcharakter der von uns untersuchten Systeme für reine Wassercluster. Die IR-Messungen an reinen Wasserclustern werden durch unsere Arbeiten nicht nur erheblich erweitert (insbesondere in Bezug auf die Entdeckung verschiedener Isomere) sondern gleichzeitig auch auf eine fundamentalere spektroskopische Basis gestellt. So bestehen die IR-Spektren von nach ihren

Größen selektierten Wasserclustern zwischen 2800 und 3800cm<sup>-1</sup> aus der Arbeitsgruppe Buck et al.<sup>z.B. 95, 96</sup> (die zurzeit einzigen verfügbaren Spektren dieser Art) typischerweise aus 50 bis 70 einzelnen Meßpunkten. Unsere Messungen hingegen bestehen aus 2-3000 Einzelpunkten und weisen darüber hinaus den Vorteil der mit großer Sicherheit fehlerfreien Massenzuordnung auf. Somit können unsere Messungen auch als eine Bestätigung der richtigen Massenzuordnung der Messungen an reinen Wasserclustern aufgefaßt werden.

### *Die Struktur des flüssigen Wassers*

Welche Relevanz aber haben die in der Gasphase vorliegenden Cluster für die Struktur und die Eigenschaften von kondensiertem Wasser?

Wasser ist eine ungewöhnliche, „nichtreguläre“ Flüssigkeit, deren Eigenschaften stark von den gerichteten Kräften der Wasserstoffbrücken abhängen. Daher befolgt Wasser nicht wie sog. „reguläre“ Flüssigkeiten die Pictet-Trouton'sche Regel oder läßt sich nur schlecht durch zwei-Parameter Zustandsgleichungen wie die Berthelot Gleichung beschreiben. Nichtstrukturierte Flüssigkeiten, deren Moleküle vor allem durch nur schwach gerichtete van der Waals Kräfte zusammengehalten werden, lassen sich gut durch dichteste Packungen von Teilchen beschreiben und haben in der Regel 10-11 nächste Nachbarn. Wasser hingegen besitzt im Mittel nur 4,5 nächste Nachbarn, wie durch Röntgenbeugungsexperimente erhaltene Paarverteilungsfunktionen zeigen<sup>137</sup>. Darüber hinaus weisen die Dichteanomalie (Dichtemaximum bei 4°C) und die ungewöhnlich große Wärmekapazität ebenfalls auf eine ausgeprägte innere Struktur des Wassers hin. Seit den ersten fundierten Modellen zur Beschreibung dieser Struktur von Bernal und Fowler<sup>138</sup> hat es zwar eine Vielzahl von theoretischen wie experimentellen Untersuchungen zu dieser Problematik gegeben, ein einheitliches und akzeptiertes Modell, mit dem die wesentlichen thermodynamischen Eigenschaften des Wassers zufriedenstellend erklärt werden können, steht jedoch noch aus.

Eine Reihe von einfachen energetischen Betrachtungen deutet bereits strukturelle Eigenschaften des Wassers an. Struktur und Enthalpie des Eises sind gut bekannt, die Sublimationsenthalpie bei 0°C, die im wesentlichen durch Wasserstoffbrücken bestimmt ist, beträgt 48,9kJ/mol<sup>126</sup>. Da in Eis von jedem Wassermolekül zwei Wasserstoffbrücken ausgebildet werden, beträgt die mittlere Energie je Bindung 24,45kJ/mol.

Die Schmelzenthalpie bei 0°C beträgt für Eis nur 5,85kJ/mol<sup>126</sup>, umgerechnet entspricht dies dem Bruch von ca. 0,25 Wasserstoffbrücken je Wassermolekül, es sollte also durch den Schmelzvorgang nur jede vierte Bindung gebrochen werden. Die Verdampfungsenthalpie von

flüssigem Wasser (41,4kJ/mol bei 27°C<sup>126</sup>) sagt ebenfalls voraus, daß in der flüssigen Phase noch etwa 1,7 Wasserstoffbindungen pro Wassermolekül vorhanden sind.

Eine Theorie zur Beschreibung des flüssigen Wassers geht von einem kontinuierlichen, zufallsbestimmten und gestörten H-Brücken Netzwerk aus (Random Network Model, RNM)<sup>139</sup>. Durch Molekulardynamische Rechnungen unter Verwendung von verschiedenen empirischen Wasserpotentialen (z.B. TIP4P, TIPS-2) lassen sich diese Netzwerkstrukturen berechnen und im Hinblick auf ihre Topologie untersuchen. Vor allem Fünf- und Sechsringe als Teil der Netzwerkstruktur weisen dabei eine besondere Dominanz auf<sup>140, 141</sup>.

Neben diesen „Kontinuums-Modellen“ gibt es auch diskrete Modelle der Struktur des Wassers. Nach diesen lassen sich die Eigenschaften von Wasser als Flüssigkeit durch kleine, diskrete Einheiten, die untereinander nur schwach verbunden und daher beweglich sind, besser erklären. In ersten Ansätzen<sup>142</sup> sah man in diesen beweglichen Aggregaten vor allem lineare polymere Ketten oder kleine Ringe, die jedoch nur eine Wasserstoffbrücke pro Wassermolekül aufweisen und somit nur einen kleinen Beitrag zur Struktur leisten dürften.

Eine wesentlich bessere Beschreibung bietet ein diskretes Model von Benson und Siebert<sup>143</sup>, die in Wasser die Existenz eines Gleichgewichtes zwischen zyklischen Tetrameren und kubischen Oktameren postulieren. In einem Oktamer liegen 1,5 Wasserstoffbrücken pro Wassermolekül vor, was erheblich dichter an dem experimentellen Wert von 1,7 Bindungen liegt als jede zyklische Struktur. Aus empirischen Daten wurden Werte für Enthalpie und Entropie des Gleichgewichts erhalten und daraus die Wärmekapazität des Wassers zwischen 0 und 100°C berechnet, die bis auf eine Abweichung von weniger als 2% mit experimentellen Daten übereinstimmt. Weiter wurde die Verdampfungsenthalpie einer nur aus (H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub> Aggregaten bestehenden Flüssigkeit berechnet, sie stimmt bis auf eine Abweichung von nur einem Prozent mit dem experimentellen Wert des Wassers überein.

Dabei wurde in dem Modell lediglich auf experimentelle Daten des Eises und des Wasserdimers und nicht auf skalierbare Fitparameter zurückgegriffen.

Es ist jedoch nicht davon auszugehen, daß in flüssigem Wasser ausschließlich Tetramere und Oktamere vorliegen, weitere Gleichgewichte (z. B. zwischen Wasserpentameren und Dekameren) sowie untereinander verbundene Oligomere werden ebenfalls diskutiert.

Die dominante Rolle, die in den von uns untersuchten Clustern die Kubusstruktur einnimmt, unterstützt das Modell von Benson und Siebert. Es scheint, als ob nicht nur in der Gasphase sondern auch in flüssigem Wasser die hochsymmetrischen Würfel aus acht Wassermolekülen eine entscheidende Rolle spielen.

### Die Struktur der Oberfläche von Eis

Wassermoleküle liegen in hexagonalem Eis (Tridymitstruktur<sup>144</sup>) stets vierfachkoordiniert vor und weisen damit eine fundamentale Struktur zu den zwei- und dreifachkoordinierten Wassermolekülen in den Clustern der Gasphase auf. Eis zeigt im IR-Spektrum nur eine sehr breite, unstrukturierte Absorption mit einem Maximum bei  $3200\text{cm}^{-1}$ <sup>145</sup>. Verglichen mit den double Donor Molekülen der Gasphasencluster, die in den kubischen Strukturen typischerweise Banden zwischen  $3450$  und  $3600\text{cm}^{-1}$  aufweisen, sind dies ungewöhnlich niederfrequente Schwingungen, da alle Wassermoleküle in Eis auch als double Donor Moleküle gebunden sind. Die tetraedrische Koordination mit ihren nahezu linearen Wasserstoffbrücken ermöglicht jedoch besonders stabile Bindungen, zusätzlich treten vermutlich noch weitere koordinative Effekte des Kristallgitters auf. So ist der O-H $\leftrightarrow$ O Abstand in Eis kleiner als im Dimer in der Gasphase, die Bindungsenergie pro Wasserstoffbrücke beträgt für Eis  $24,45\text{kJ/mol}$ , für das Wasserdimer wurde aus der Temperaturabhängigkeit des zweiten Virialkoeffizienten eine Bindungsenergie von  $20,5\text{kJ/mol}$  ( $100^\circ\text{C}$ ) ermittelt<sup>126</sup>. Neuere Messungen<sup>146</sup> ergaben sogar in Übereinstimmung mit *ab initio* Rechnungen<sup>147</sup> einen Wert von nur  $15 \pm 2\text{kJ/mol}$ . Daher lassen sich Umgebung und Eigenschaften eines Wassermoleküls in einem Eiskristall nur sehr bedingt mit den in den Gasphasenclustern vorliegenden Bedingungen vergleichen.

An der Oberfläche des Eises treten jedoch auch dreifachkoordinierte Wassermoleküle auf, die freie OH-Gruppen besitzen. Diese spielen eine wichtige Rolle als Bindungsstellen und Katalysatoren für Adsorbate und beeinflussen die an der Oberfläche ablaufende Chemie maßgeblich. Die Rolle der Eispartikel in der Atmosphärenchemie<sup>148</sup> macht die Eisoberfläche zu einem interessanten Forschungsobjekt. Besonders geeignet zur Untersuchung von Oberflächen ist „amorphes Eis“, das bei der Kondensation von Wasser bei Temperaturen unterhalb von  $90\text{K}$  als mikroporöses Material mit einer Oberfläche von ca.  $400\text{m}^2/\text{g}$  und Porengrößen von weniger als  $2\text{nm}$  erhalten wird<sup>149, 150</sup>. „Amorphes Eis“ ist ebenfalls ein typischer Zustand des Wassers im interstellaren Raum und kann dort aufgrund seiner Oberflächenwirksamkeit als Katalysator und Initiator für die Bildung von Molekülen dienen<sup>151, 152</sup>. Das Verhältnis von Oberflächenmolekülen zu Molekülen im Inneren der Phase ist in dieser Modifikation so groß, daß IR-Spektren von Oberflächenmolekülen von Devlin, Buch et al. erhalten werden konnten<sup>153</sup>.

Anhand ihrer OH-Streckschwingungsfrequenzen konnten Oberflächenmoleküle mit freien OH Gruppen (sog. „dangling OH-Groups“) in Wasser, das bei  $15\text{K}$  kondensiert wurde,

identifiziert werden. Devlin und Buch fanden zwei verschiedene OH-Streckschwingungsfrequenzen bei  $3720$  und  $3696\text{cm}^{-1}$ , die zwei- bzw. dreifachkoordinierten Oberflächenmolekülen mit je einer freien OH-Gruppe zugeordnet werden<sup>154, 155</sup>. Durch Erwärmen der Probe auf  $60\text{K}$  verschwindet die höherfrequente Absorption, die zweifachkoordinierten Wassermoleküle relaxieren in stabilere Positionen mit dreifacher Koordinierung. Für die gebundene OH-Gruppe dieser Oberflächenmoleküle findet man eine Schwingung bei  $3100\text{cm}^{-1}$ . Es gibt auch dreifachkoordinierte Oberflächenmoleküle, die als zweifacher Donor und als einfacher Akzeptor gebunden sind, die antisymmetrische und die symmetrische Schwingungsfrequenz liegt in diesem Fall bei  $3560$  und  $3330\text{cm}^{-1}$ <sup>153</sup>.

Die entsprechenden Schwingungen des Phenol( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>7</sub> Clusters, der sich nur aus dreifachkoordinierten Molekülen zusammensetzt, liegen bei  $3710\text{cm}^{-1}$  für die freien und  $3150\text{-}3160\text{cm}^{-1}$  für die niedrigsten gebundenen OH-Streckschwingungen. Die double Donor Schwingungen liegen bei  $3565\text{-}3570\text{cm}^{-1}$  für die asymmetrischen und  $3510$  bis  $3470\text{cm}^{-1}$  für die symmetrischen Schwingungen. Die gute Übereinstimmung (besonders für die asymmetrischen double Donor Schwingungen) läßt darauf schließen, daß ein dreifachkoordiniertes Wassermolekül in der Oberfläche von amorphem Eis eine ähnliche Umgebung besitzt wie ein Wassermolekül in einem kubischen Wassercluster.

Die Oberfläche von flüssigem Wasser wurde von Shen et al. mit Hilfe der IR-VIS Summenfrequenzbildung untersucht. Die Methode basiert darauf, daß die Suszeptibilität zweiter Ordnung in dem als isotrop angenommenen Wasser gleich Null ist. Die Anisotropie der Oberfläche läßt jedoch eine von Null verschiedene „effektive Oberflächensuszeptibilität“ zu, die sich im Falle einer IR-Absorption ändert. Ein sichtbarer festfrequenter und ein durchstimmbarer IR-Laserpuls werden auf eine Wasseroberfläche gelenkt, die in der Oberfläche entstehende Summenfrequenz stellt das Meßsignal dar<sup>156</sup>.

Das so erhaltene Spektrum der Wasseroberfläche zeigt eine starke, relativ scharfe Absorption bei  $3690\text{cm}^{-1}$ , die auf freie OH-Gruppen zurückzuführen ist und eine breite Absorption mit einem Maximum bei  $3400\text{cm}^{-1}$ <sup>157</sup>. Mehr als 20% der Wassermoleküle der Oberfläche besitzen eine freie OH-Gruppe, die von der Oberfläche weg weist. Es konnten keine der Eisoberfläche analogen dreifachkoordinierten double Donor Wassermoleküle anhand ihrer Schwingungen identifiziert werden. Die Gasphasenwassercluster haben sehr ähnliche freie OH-Streckschwingungsfrequenzen.

## **4 Untersuchungen an Phenol-Ameisensäureclustern**

Die im letzten Kapitel behandelte Wechselwirkung des Phenols mit Wasser wurde durch starke Wasserstoffbrücken, in denen Phenol als Donor und Wasser als Akzeptor auftrat, charakterisiert. Je nach Struktur des betrachteten Clusters kamen verschieden starke Rückbindungen aus der Wassereinheit zum Phenol, in denen Phenol als Akzeptor und ein Wassermolekül als Donor agierte, hinzu. Die Stärke der Donor- und Akzeptoreigenschaften des Phenols läßt sich über die Verschiebung des elektronischen Ursprungs abschätzen.

Dieses Verhalten läßt sich mit den jeweiligen Säurestärken der beteiligten Monomere gut erklären. So ist Phenol mit einem  $pK_s$  Wert von 10 eine stärkere Säure als Wasser ( $pK_s = 14$ ).

Ammoniak ist eine erheblich stärkere Base als Wasser und sollte in unserem Modell einen entsprechend größeren Rotshift als Wasser zeigen. Man findet für Phenol(NH<sub>3</sub>)<sub>1</sub> in der Tat eine Verschiebung des elektronischen Ursprungs gegenüber dem Phenolmonomer von  $-634,7\text{cm}^{-1}$ , dies ist fast doppelt soviel wie die entsprechende Verschiebung im Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> Cluster ( $-353\text{cm}^{-1}$ )<sup>158, 159</sup>.

Fügt man nun eine Säure mit Phenol zu einem Cluster zusammen, sollte man nach unserem Modell erwarten, daß die Protonenakzeptoreigenschaften des Phenols überwiegen und dementsprechend ein Blaushift des elektronischen Ursprungs gefunden wird. Aus diesem Grund wurden die Cluster von Phenol mit den einfachsten Carbonsäuren, Ameisensäure ( $pK_s = 3,77$ <sup>160</sup>) und Essigsäure ( $pK_s = 4,76$ <sup>160</sup>, siehe Kapitel fünf) untersucht. Diese Untersuchungen sind in [161] und [162] veröffentlicht.

Mehrere Aspekte der Wasserstoffbrückenbindung zwischen Phenol und den Carbonsäuren sind von Interesse. Über ihre Carbonylfunktion können Carbonsäuren auch als Protonenakzeptor Wasserstoffbrücken eingehen, so daß schon für den 1:1 Cluster Ringstrukturen möglich werden.

Carbonsäuren zeigen eine große strukturelle Vielfalt, die auf die verschiedenen Wasserstoffbrückenbindungen zurückzuführen ist. So findet man in der Gasphase vor allem Dimere<sup>163, 164, 165</sup>, im Kristallverband werden hingegen lange Ketten ausgebildet<sup>165</sup>, die aus einer anderen Form von Dimeren aufgebaut sind (siehe auch Abbildung 4.2). Die in dieser Dimerform frei bleibende OH-Gruppe wird zum Aufbau langer Ketten verwendet.

Von Zhang und Lifshitz wurden verschieden große protonierte Cluster von Carbonsäuren der Form (RCOOH)<sub>n</sub>, (R = H; CH<sub>3</sub>) experimentell und theoretisch untersucht<sup>166</sup>. Vergleiche zwischen Experiment und *ab initio* Rechnungen auf verschiedenen Niveaus zeigen, daß die

Carbonsäuren je nach Clustergröße Ketten mit einer Monomer- oder einer Dimereinheit als Endglied bilden.

Zyklische und nicht-zyklische Cluster im System Formamid-Ameisensäure wurden von Neuheuser theoretisch untersucht<sup>167</sup>, die Ergebnisse wurden mit dem Ameisensäuredimer verglichen.

Die Kinetik der Bildung des Dimers der Ameisensäure wurde von Winkler et al. mit Hilfe der Photoakustischen Spektroskopie untersucht<sup>168</sup>. Man fand für die Dissoziation des Dimers eine Aktivierungsenergie von 33kJ/mol sowie ein sukzessives Aufbrechen der beiden Wasserstoffbrücken.

Der größte Teil der Ameisensäure liegt im gasförmigen Zustand als Dimer vor. Für den Vorgang der Clusterbildung ist damit vorstellbar, daß Phenol an ein intaktes Ameisensäuredimer außen angehängt wird, als Alternative könnte jedoch eine Wasserstoffbrückenbindung auch aufgebrochen und Phenol in den Ring insertiert werden.

Mögliche Strukturen der Phenol-Ameisensäurecluster sind in unserem Institut<sup>169</sup> mit *ab initio* Methoden berechnet worden und werden in Kapitel 4.1 vorgestellt.

Anschließend wird in Kapitel 4.2 auf der Grundlage von REMPI Messungen und der IR-UV-Doppelresonanzspektroskopie eine Strukturzuordnung getroffen.

#### 4.1 Theoretische Strukturen der Phenol-Ameisensäurecluster

Die Rechnungen wurden auf dem Hartree-Fock Niveau (6-31G(*d*, *p*) Basissatz) mit dem Programm Gaussian 94 durchgeführt. Zunächst wurde eine Geometrieoptimierung, anschließend eine Normalkoordinatenanalyse unter Verwendung analytischer Gradienten durchgeführt.

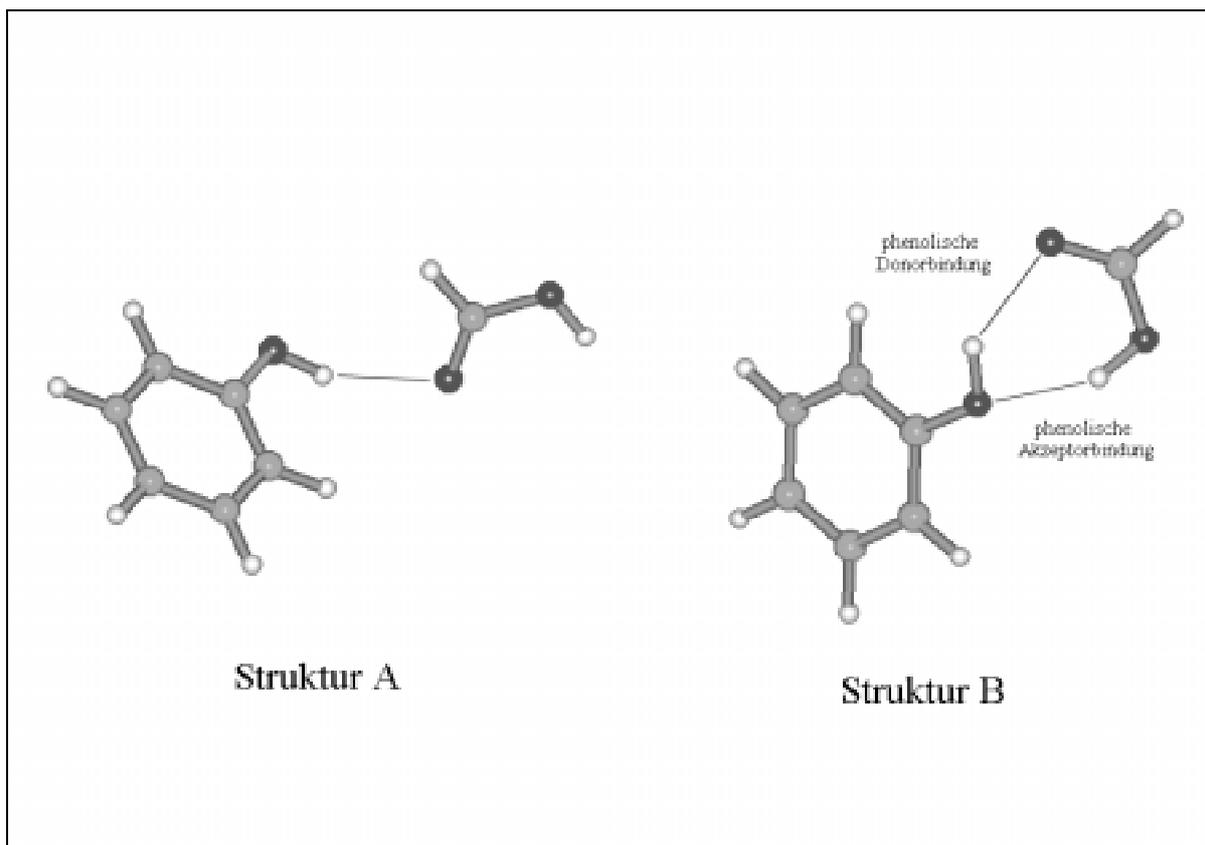
Als Bindungsenergie wird die Differenz zwischen der Hartree Fock Energie des Clusters und der Summe der Hartree-Fock Energien der Monomere bezeichnet. Um Stabilisierungsenergien verschiedener Isomere vergleichen zu können, wurde der Basissatzüberlagerungsfehler nach der Methode von Boys und Bernardi<sup>170</sup> korrigiert, die Nullpunktsschwingungsenergie wurde ebenfalls berücksichtigt. Genauere Einzelheiten zu den Rechnungen befinden sich in [161] und in [171].

Abhängig von der relativen Stellung der Carbonylgruppe und der Hydroxigruppe zueinander liegt Ameisensäure in der *cis* oder der *trans* Form vor. Da die *trans* Form aufgrund einer ungünstigen intramolekularen Dipolwechselwirkung um 17,1kJ/mol instabiler ist als die *cis*

Form<sup>172</sup>, werden nur auf der *cis* Form basierende Strukturen gezeigt. Die in der Gasphase dominierenden Dimere der Ameisensäure sind ebenfalls aus *cis* Monomeren aufgebaut<sup>173</sup>.

#### 4.1.1 Phenol(HCOOH)<sub>1</sub>

Die beiden stabilsten Isomere des Clusters mit einem Ameisensäuremoleküls sind in Abbildung 4.1 wiedergegeben.



**Abbildung 4.1** Berechnete Strukturen der Phenol(HCOOH)<sub>1</sub> Cluster. Struktur B ist um 836cm<sup>-1</sup> stabiler als Struktur A.

Wie man intuitiv erwarten würde, ist die Struktur B aufgrund von zwei Wasserstoffbrückenbindungen anstelle von nur einer die stabilere. Unter Berücksichtigung des Basissatzüberlagerungsfehlers sowie der Nullpunktsschwingungsenergie ergibt sich für die Struktur A eine Bindungsenergie von -1108cm<sup>-1</sup> und für die Struktur B eine Bindungsenergie von -1944cm<sup>-1</sup>. Der Unterschied von nur 836cm<sup>-1</sup> scheint für eine Wasserstoffbrücke wenig zu sein, beträgt doch die experimentelle Bindungsenergie des Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> -1549cm<sup>-1</sup><sup>50</sup>.

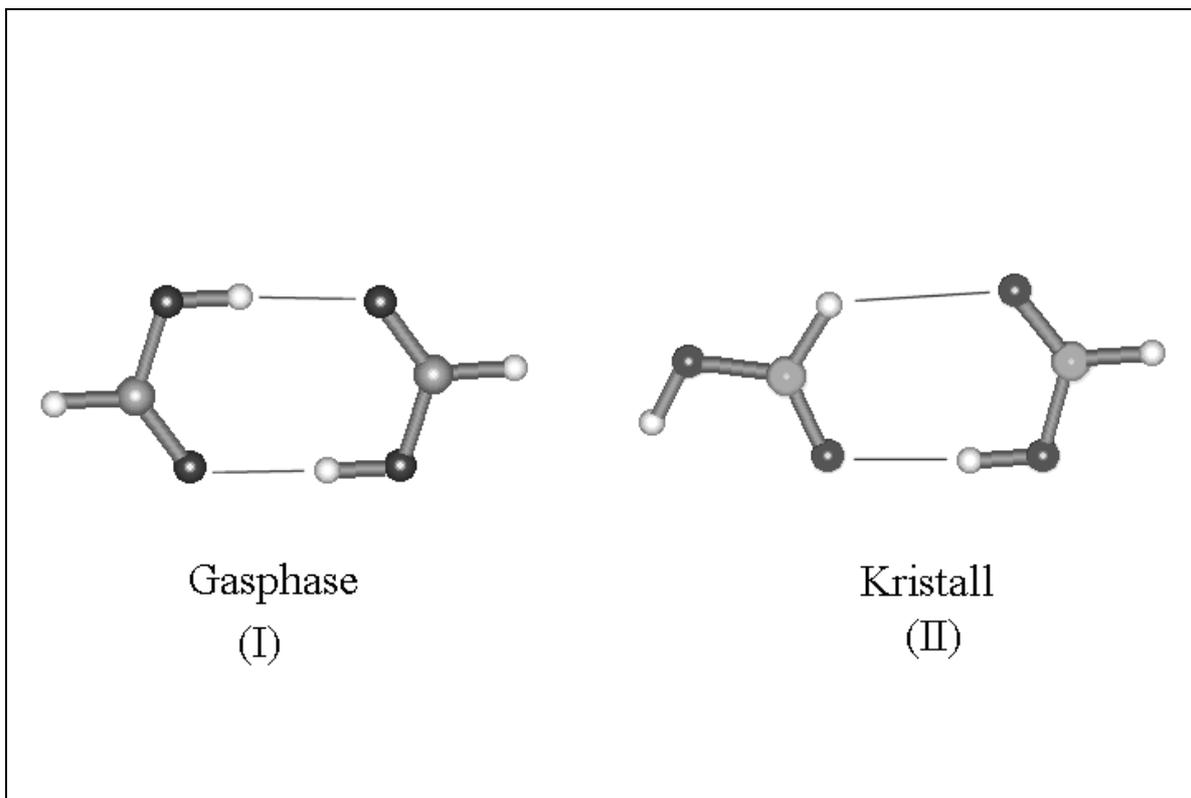
Verantwortlich für die relativ geringe Bindungsenergie ist die große Ringspannung, die eine optimale Ausrichtung beider Wasserstoffbrücken verhindert. Anders als in den kleinen Phenol-Wasserclustern ist jetzt jedoch die phenolische Akzeptorbindung stark und die phenolische Donorbindung schwach. Dies äußert sich in den Bindungslängen und Bindungswinkeln, die Akzeptorbindung hat einen O-H $\leftrightarrow$ O Abstand von 1,99Å und das Brückenwasserstoffatom ist um 19° aus der O-O Verbindungslinie herausgedreht. Für die schwächere Donorbindung lauten die entsprechenden Werte 2,06Å und 30°. Da somit die Akzeptoreigenschaften des Phenols überwiegen, sollte man mit einer Blauverschiebung des elektronischen Ursprungs rechnen.

Struktur A hingegen sollte einen nach Rot verschobenen elektronischen Ursprung aufweisen, da hier Phenol nur als Protonendonator wirkt.

Auch mit Hilfe der OH-Streckschwingungen ist eine Unterscheidung der Isomere möglich, da Struktur B eine gebundene und entsprechend niederfrequent verschobene Schwingungsfrequenz der Säure OH-Gruppe aufweisen sollte, während für Struktur A eine relativ ungestörte, der freien Ameisensäure entsprechende OH-Schwingung erwartet wird.

#### 4.1.2 Phenol(HCOOH)<sub>2</sub>

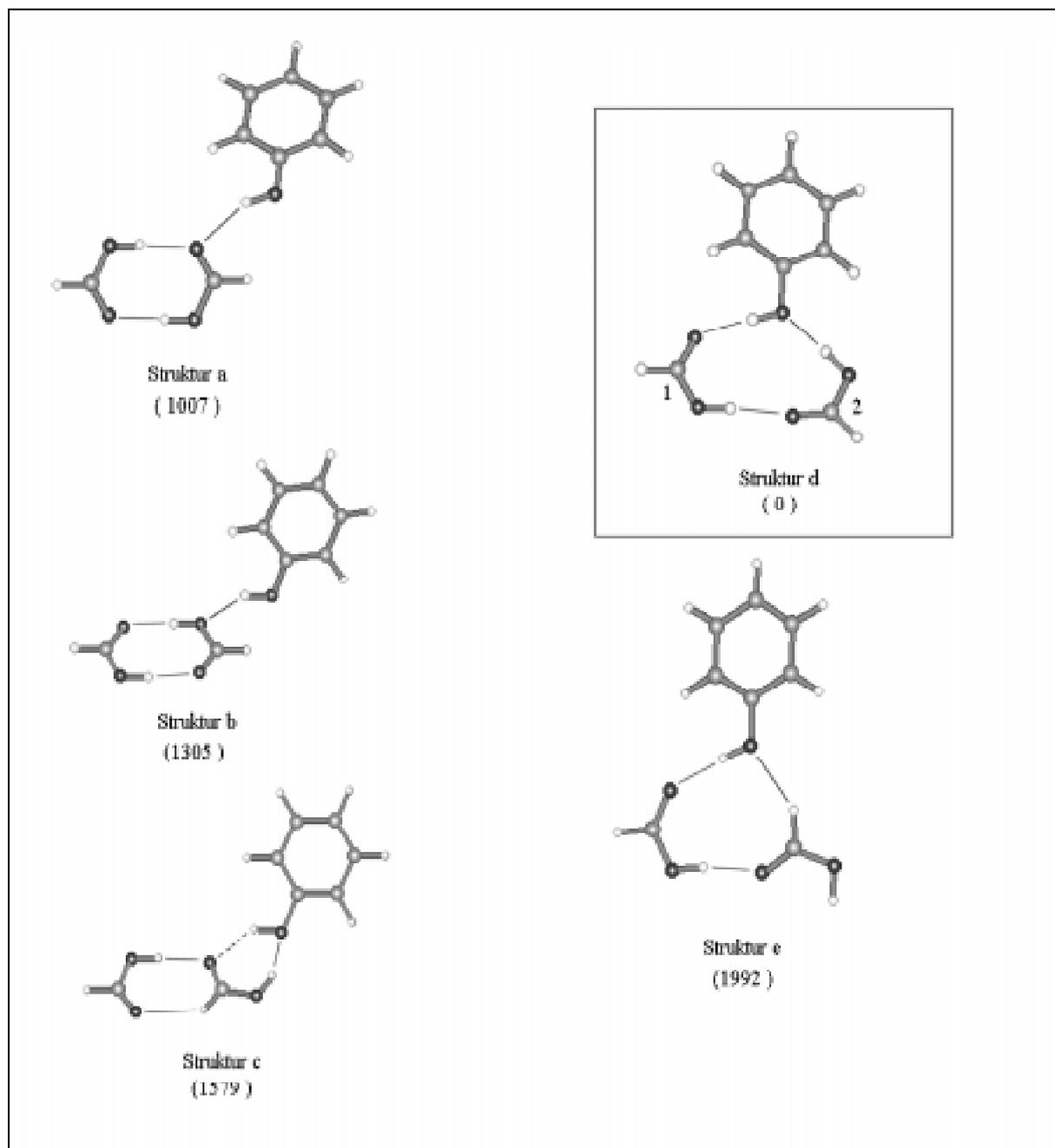
Fünf verschiedene Isomere des Phenol(HCOOH)<sub>2</sub> Clusters wurden berechnet. Sie lassen sich auf zwei verschiedene Formen von Ameisensäuredimeren zurückführen, die zum einen in der Gasphase und zum anderen als Baustein des Kristalls gefunden werden. Die beiden Dimere sind in Abbildung 4.2 gezeigt. Synergieeffekte sowie eine fast lineare Anordnung der beiden gleich starken Wasserstoffbrücken im Gasphasen Dimer sorgen für die ungewöhnlich große Bindungsenergie von  $-5174\text{cm}^{-1}$  <sup>168</sup>.



**Abbildung 4.2** Strukturen des Ameisensäuredimers in der Gasphase und die Baueinheit des Kristalls.

Man kann die fünf berechneten Phenol(HCOOH)<sub>2</sub> Strukturen in zwei Gruppen einteilen, je nachdem ob ein Einbau des Phenols in ein Dimer erfolgt oder ob Phenol nur außen an ein Dimer angehängt ist. In Abbildung 4.3 sind alle fünf Strukturen gezeigt. Die Strukturen a bis c beinhalten je ein im wesentlichen intaktes Ameisensäuredimer, in a und b entspricht die Dimerstruktur dem Gasphasendimer (I), in c hingegen dem Dimer (II). Die Strukturen d und e zeigen einen Einbau des Phenols in einen Ring. Phenol bildet jeweils eine Donor Wasserstoffbrücke zu einer Carbonylgruppe aus und erfährt eine Rückbindung, die in Struktur d von einer Hydroxigruppe, in Struktur e jedoch von dem kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatom eines Ameisensäuremoleküls ausgeht.

Nach den Rechnungen ist Struktur d als das stabilste Isomer, gefolgt von Struktur a, die  $1007\text{cm}^{-1}$  weniger stabil ist. Die relativen Stabilitäten aller Isomere sind in Abbildung 4.3 ebenfalls angegeben, die Werte beinhalten die Korrektur des Basissatz-Überlagerungsfehlers sowie die Nullpunktsschwingungsenergie.



**Abbildung 4.3** Berechnete Strukturen der Phenol(HCOOH)<sub>2</sub> Cluster. In Klammern sind die Stabilisierungsenergien in  $\text{cm}^{-1}$  relativ zum stabilsten Isomer (d, mit Kasten markiert) angegeben.

Die erwarteten elektronischen Verschiebungen der berechneten Strukturen sind sehr unterschiedlich. In den Isomeren a und b agiert Phenol lediglich als Wasserstoffdonor, die Ursprünge dieser Cluster sollten entsprechend nach Rot verschoben sein.

In den Isomeren c und d liegt eine starke, von einem aciden Hydroxi-Wasserstoffatom ausgehende Bindung zum Phenolmolekül vor, gleichzeitig ist Phenol an einer zweiten, schwächeren Wasserstoffbrücke als Donor beteiligt. Die unterschiedlich starken Donor und Akzeptoreigenschaften des Phenols sollten sich zu einer Blauverschiebung summieren. In Isomer e schließlich liegt eine Donorbindung des Phenols zu einer Carbonylgruppe und eine Akzeptorbindung zu einem kohlenstoffgebundenem Wasserstoffatom vor. Die letztgenannte Bindung ist vermutlich die schwächere, so daß vermutlich eine schwache Rotverschiebung resultiert.

## 4.2 REMPI und IR-UV-Doppelresonanzmessungen der Phenol-Ameisensäurecluster

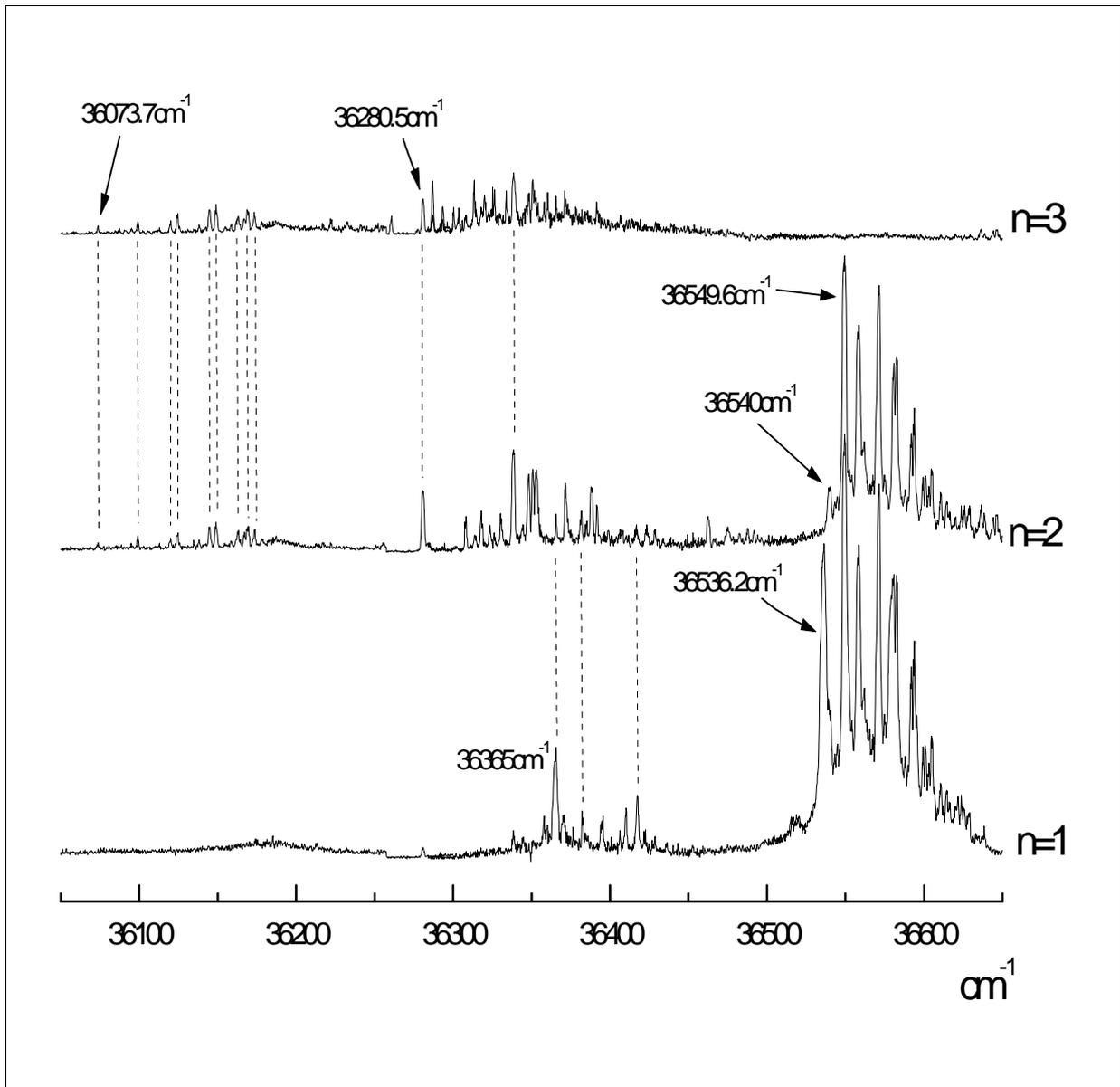
Der experimentelle Aufbau wurde gegenüber den Phenol-Wasser Messungen nicht geändert, Wasser wurde lediglich gegen Ameisensäure ausgetauscht, die in einem Probenbehälter auf ca. 1°C gekühlt wird. Das Trägergas (Helium) wird zunächst über die Carbonsäure und anschließend durch ein Probengefäß mit Phenol (bei Raumtemperatur) geleitet, bevor es durch eine Pulsdüse ins Vakuum expandiert wird.

Die Abbildung 4.4 zeigt die Einfarben-REMPI-Spektren der Phenol-Ameisensäurecluster mit bis zu drei Ameisensäuremolekülen im spektralen Bereich zwischen 36050 und 36650cm<sup>-1</sup>.

Auf der n = 3 Massenspur sind zwei Gruppen von Signalen zwischen 36074 und 36200cm<sup>-1</sup> sowie zwischen 36280 und 36400cm<sup>-1</sup> zu sehen. Die Signale weisen ein relativ schlechtes Signal / Rauschen Verhältnis auf und sind vor allem in der zuletzt genannten Gruppe nur zum Teil aufgelöst. Die Lücke zwischen beiden Signalgruppen könnte ein Hinweis auf das Vorliegen von zwei Isomeren mit elektronischen Ursprüngen bei 36074 bzw. 36281cm<sup>-1</sup> sein.

Die Massenspur des n = 2 Clusters zeigt intensive Fragmentationensignale des n = 3 Clusters. Es kann nicht ausgeschlossen werden, daß einige dieser Signale nicht durch Fragmentationen sondern durch ein Phenol(HCOOH)<sub>2</sub> Isomer hervorgerufen werden, z. B. das auch auf der n = 1 Massenspur auftauchende Signal bei 36365cm<sup>-1</sup>. Sehr starke Signale, die eindeutig dem Phenol(HCOOH)<sub>2</sub> Cluster zuzuordnen sind findet man als Sequenz, die sich auf den Übergang bei 36550cm<sup>-1</sup> aufbaut. Dies ist wahrscheinlich der Ursprung des stabilsten

Phenol(HCOOH)<sub>2</sub> Isomers, bei dem schwachen Übergang bei 36540cm<sup>-1</sup> handelt es sich vermutlich um eine heiße Bande.



**Abbildung 4.4** REMPI-Spektren der Phenol(HCOOH)<sub>n</sub> Cluster mit n = 1 bis 3. Fragmentationen sind durch gestrichelte Linien markiert, vermutete Ursprünge sind mit Pfeilen gekennzeichnet.

Im gleichen Spektralbereich findet man auf der Massenspur des Clusters mit einem Säuremolekül ebenfalls eine Vielzahl von Signalen, die sich nur zum Teil durch Fragmentationen des Phenol(HCOOH)<sub>2</sub> Clusters erklären lassen. Den Übergang bei 36536cm<sup>-1</sup> ordnen wir dem Ursprung des Phenol(HCOOH)<sub>1</sub> Clusters zu.

Tabelle 4.1 gibt einen Überblick über die gefundenen Ursprünge sowie ihre Verschiebungen relativ zum Phenol Ursprung.

Phenol(HCOOH) <sub>n</sub>	S <sub>1</sub> ←S <sub>0</sub> Übergang (/cm <sup>-1</sup> )	Verschiebung relativ zu Phenol (/cm <sup>-1</sup> )
n = 0	36349	0
n = 1	36536	187
n = 2	36550	201
n = 3	36074	-275
n = 3	36281	-68

**Tabelle 4.1** Elektronische Ursprünge der Phenol(HCOOH)<sub>n</sub> Cluster und ihre Verschiebungen relativ zum Phenol Ursprung.

#### 4.2.1 Phenol(HCOOH)<sub>1</sub>

Durch die Analyse des elektronischen Ursprungs des Phenol(HCOOH)<sub>1</sub> Clusters bei 36536cm<sup>-1</sup> konnte das in Abbildung 4.5 gezeigte IR-UV-Doppelresonanzspektrum erhalten werden.

Im Spektrum sind zwei starke, breite Absorptionen bei 3418,5 und bei 3273cm<sup>-1</sup> sowie drei schwächere und schmale Absorptionen bei 3064, 3059 und 2947,5cm<sup>-1</sup> zu erkennen. Die beiden starken Banden sind auf OH-Schwingungen zurückzuführen, die schwächeren Banden gehören zu CH-Schwingungen.

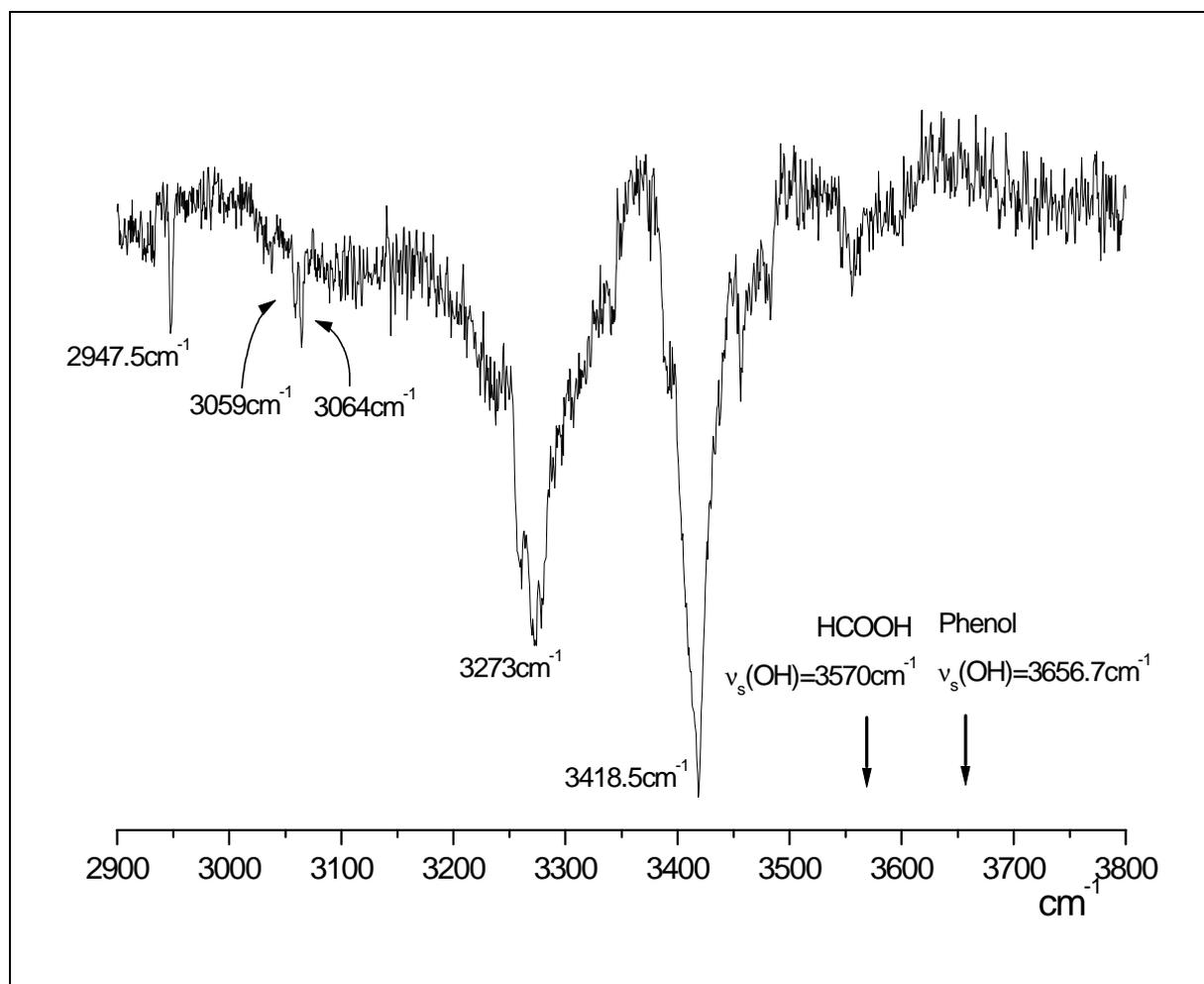
Die OH-Streckschwingungsfrequenzen der ungebundenen Monomere sind als Pfeile in die Abbildung 4.5 eingezeichnet. Ein Vergleich mit den beiden gefundenen OH-Schwingungen macht deutlich, daß beide OH-Gruppen im Cluster gebunden sein müssen. In einem der beiden berechneten Isomere (Struktur A) liegt jedoch die OH-Gruppe der Ameisensäure in ungebundenem Zustand vor. Dementsprechend hätte man hier eine Frequenz nahe der Schwingungsfrequenz des ungestörten Monomers bei 3570cm<sup>-1</sup> erwartet.

Ein weiterer Aspekt spricht gegen das Vorliegen der Struktur A. Der elektronische Ursprung des Phenol(HCOOH)<sub>1</sub> Clusters ist um 187cm<sup>-1</sup> nach Blau verschoben. Wie bereits beschrieben läßt lediglich die Struktur B einen nach Blau verschobenen Ursprung erwarten.

Der Vergleich mit den theoretisch berechneten Schwingungsfrequenzen läßt erkennen, daß die Reihenfolge der OH-Schwingungen sich in den freien Monomeren und im Cluster nicht geändert hat, die höherfrequente Schwingung ist dem Phenol zuzuordnen.

In freiem Phenol liegen die fünf CH-Streckschwingungen zwischen 3030 und 3091cm<sup>-1</sup> <sup>174</sup>, im Ameisensäure Monomer ist die CH-Streckschwingung bei 2943cm<sup>-1</sup> <sup>165</sup> zu finden. Damit ist die Zuordnung leicht, da keine der Schwingungen durch die Clusterbildung merklich

verändert wird. Eine Zuordnung aller gemessener Frequenzen zu den berechneten Schwingungen befindet sich in Tabelle 4.2.



**Abbildung 4.5** IR-UV-Doppelresonanzspektrum des Phenol(HCOOH)<sub>1</sub> Clusters (Analyse bei 36536 cm<sup>-1</sup>). Zusätzlich eingezeichnet sind die OH-Streckschwingungsfrequenzen der Monomere.

Experiment	<i>ab initio</i> Rechnung	Schwingung
2948	2994	CH (Säure)
3059	3055	CH (Phenol)
3064	3067	CH (Phenol)
3273	3296	OH (Säure)
3419	3386	OH (Phenol)

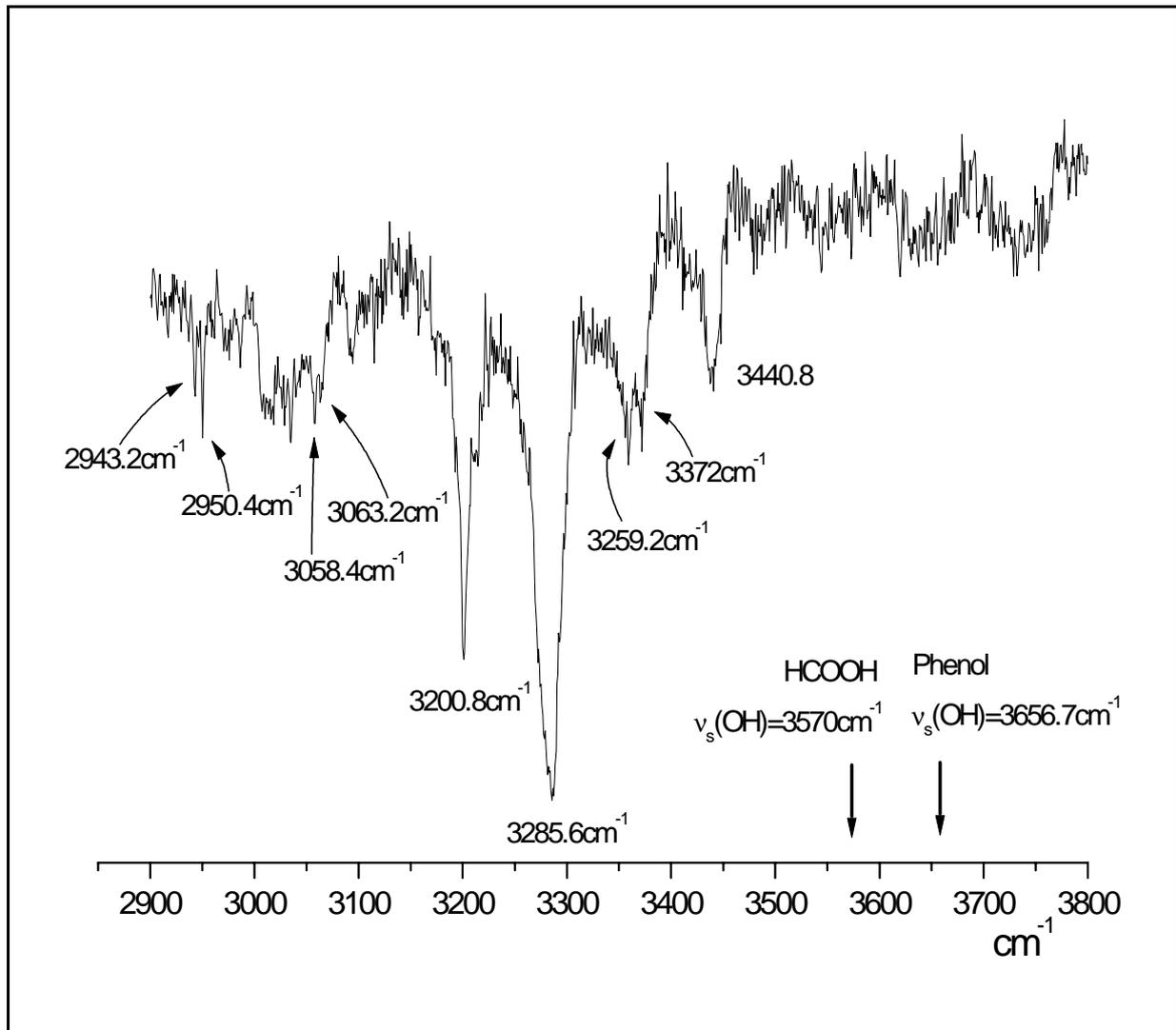
**Tabelle 4.2** Vergleich der experimentellen und der berechneten Schwingungen des Phenol(HCOOH)<sub>1</sub> Clusters (Struktur B). Die berechneten Frequenzen sind mit dem Faktor 0,91 (CH Schwingungen) bzw. 0,83 (OH Schwingungen) skaliert.

#### **4.2.2 Phenol(HCOOH)<sub>2</sub>**

Die Analyse des Ursprungs des Phenol(HCOOH)<sub>2</sub> Clusters bei 36550cm<sup>-1</sup> lieferte das in Abbildung 4.6 gezeigte IR-UV-Doppelresonanzspektrum, das sich in wesentlichen Punkten vom zuvor besprochenen Spektrum unterscheidet.

So finden wir nun im Bereich der OH Schwingungen nicht weniger als fünf Übergänge, zwei starke bei 3201 und 3286cm<sup>-1</sup>, zwei schwache nah beieinander liegende bei 3259 und 3372cm<sup>-1</sup> und schließlich einen Übergang bei 3441cm<sup>-1</sup>. Zusätzlich sind jetzt zwei CH-Schwingungen der beiden Ameisensäuremoleküle bei 2943 und 2950cm<sup>-1</sup> und die zuvor schon beobachteten CH-Schwingungen des Phenylringes bei 3058 und 3063cm<sup>-1</sup> zu sehen.

Da jedes Ameisensäuremolekül nur eine OH-Gruppe aufweist, sollten zusammen mit der phenolischen OH-Gruppe drei verschiedene OH-Streckschwingungen zu beobachten sein. Bei zwei der fünf Schwingungen muß es sich also um Obertöne oder Kombinationsschwingungen handeln, was die Zuordnung der richtigen berechneten Struktur zu der spektroskopierten Spezies erschwert.



**Abbildung 4.6** IR-UV-Doppelresonanzspektrum des Phenol(HCOOH)<sub>2</sub> Clusters (Analyse bei 36550 cm<sup>-1</sup>). Zusätzlich eingezeichnet sind die OH-Streckschwingungsfrequenzen der Monomere.

Man kann die in Frage kommenden theoretischen Strukturen durch Einbeziehung der Lage des elektronischen Ursprungs des Clusters reduzieren. Der Ursprung des Phenol(HCOOH)<sub>2</sub> Clusters ist um 201 cm<sup>-1</sup> nach Blau verschoben, noch weiter als der Phenol(HCOOH)<sub>1</sub> Cluster. Damit kommen die Strukturen a und b für eine Zuordnung nicht mehr in Frage, da sie eine Rotverschiebung erwarten lassen würden. Ein weiteres Argument spricht gegen diese Strukturen, da sie beide das in der Gasphase vorliegende Dimer der Ameisensäure enthalten. Die IR-aktive OH-Streckschwingung des Ameisensäuredimers liegt bei 3110 cm<sup>-1</sup> <sup>165</sup>, also wesentlich tiefer als die in Abbildung 4.6 gezeigten Schwingungen. Es ist daher nicht davon auszugehen, daß ein intaktes Ameisensäuredimer vorliegt.

Da im IR-Spektrum beide CH-Schwingungen der beiden Ameisensäuremoleküle bei relativ ungestörten Frequenzen gefunden werden (Frequenz der CH-Schwingung der freien

Ameisensäure:  $2943\text{cm}^{-1}$ ), kann man davon ausgehen, daß keines der beiden Wasserstoffatome in eine Wasserstoffbrücke eingebunden ist.

Dadurch reduziert sich die Zahl der möglichen Strukturen nochmals und es bleibt nur noch das Isomer d übrig. Dies ist das von der Rechnung als am stabilsten angegebene Isomer.

In Tabelle 4.3 sind die für Isomer d berechneten Schwingungsfrequenzen mit dem Experiment verglichen. Die Rechnung legt nahe, die beiden starken Schwingungen bei  $3201$  und  $3286\text{cm}^{-1}$  den beiden Ameisensäuremolekülen zuzuordnen. Die phenolische OH-Schwingung entspräche dann der relativ schwachen Bande bei  $3359\text{cm}^{-1}$ . Aus dispergierten Fluoreszenzmessungen<sup>161</sup> ist bekannt, daß der Phenol(HCOOH)<sub>2</sub> Cluster eine niederfrequente intermolekulare Schwingung bei  $11\text{cm}^{-1}$  besitzt. Es ist vorstellbar, daß der Übergang bei  $3372\text{cm}^{-1}$  eine Kombinationsbande aus dieser intermolekularen Schwingung und der phenolischen OH-Streckschwingung ist.

Ameisensäure besitzt eine Carbonylschwingung bei  $1770\text{cm}^{-1}$ , im Dimer liegt diese Schwingung bei  $1754\text{cm}^{-1}$ ,<sup>165</sup>. Damit könnte es sich bei dem Übergang bei  $3441\text{cm}^{-1}$  um den ersten Oberton der C=O Schwingung der Ameisensäure handeln. Man findet auch im Phenol(HCOOH)<sub>1</sub> Cluster eine schwache Bande bei einer ähnlichen Frequenz ( $3457\text{cm}^{-1}$ ).

Experiment /cm <sup>-1</sup>	<i>ab initio</i> Rechnung /cm <sup>-1</sup>	Schwingung
2943	2990	CH (Säure 2)
2950	2993	CH (Säure 1)
3058	3061	CH (Phenol)
3063	3066	CH (Phenol)
3201	3253	OH (Säure 1)
3286	3319	OH (Säure 2)
3359	3319	OH (Phenol)
3372		OH (Phenol) + 11cm <sup>-1</sup>
3441		2 * C=O (Säure)

**Tabelle 4.3** Vergleich der experimentellen und der berechneten Schwingungen des Phenol(HCOOH)<sub>2</sub> Clusters (Struktur d). Die berechneten Frequenzen sind mit dem Faktor 0,91 (CH Schwingungen) bzw. 0,83 (OH Schwingungen) skaliert.

Gegen die hier getroffene Zuordnung spricht lediglich die Tatsache, daß die phenolische OH-Schwingung in fast allen bisher von uns untersuchten Clustern immer eine der am stärksten ausgeprägten Banden war. Ordnet man nun die stärkste Schwingung bei 3286cm<sup>-1</sup> der phenolischen OH-Gruppe zu, so fehlt entweder eine der beiden Säure OH-Schwingungen oder sie hat eine höhere Frequenz als die phenolische OH-Gruppe. Sowohl das Spektrum des Phenol(HCOOH)<sub>1</sub> Clusters als auch die *ab initio* Rechnungen lassen diese Zuordnung daher weniger wahrscheinlich werden.

Die Kombination elektronischer und infrarotspektroskopischer Argumente deutet also zweifelsfrei auf eine Struktur hin, in der das Phenolmolekül in das zunächst in der Gasphase vorliegende Ameisensäuredimer eingebaut wird.

## **5 Untersuchungen an Phenol-Essigsäureclustern**

Man sollte erwarten, daß sich die Cluster von Phenol mit Ameisensäure und Essigsäure in ihrem chemischen und spektroskopischen Verhalten weitgehend entsprechen. Der einzige Unterschied zwischen den Carbonsäuren besteht in einer Methylgruppe anstelle eines Wasserstoffatoms. Die Methylgruppe wirkt jedoch elektronenschiebend (positiver induktiver Effekt) und vergrößert die Elektronendichte der funktionellen Carboxylgruppe. Dadurch wird die deprotonierte, anionische Form gegenüber der Ameisensäure destabilisiert und der  $pK_S$  Wert wird von 3,77 (Ameisensäure) auf 4,76 (Essigsäure) angehoben<sup>160</sup>.

Beide Carbonsäuren liegen in der Gasphase hauptsächlich als Dimere<sup>163</sup> vor, im Kristall jedoch bilden sie lange Ketten<sup>175</sup>, die aus einer zweiten Dimerform aufgebaut sind (siehe Abbildung 4.2). Die experimentellen Bindungsenergien der gasförmigen Dimere sind untereinander vergleichbar:  $-59,5\text{kJ/mol}$  für Essigsäure<sup>176</sup> und  $-61,8\text{kJ/mol}$  für Ameisensäure<sup>168</sup>.

Nach Untersuchungen von Hofstadter<sup>163</sup> liegen in der Gasphase bei Raumtemperatur ( $24^\circ\text{C}$ ) fast ausschließlich (91%) Essigsäuredimere vor, was mit den großen Bindungsenergien erklärt wird. Untersuchungen von Maréchal<sup>177</sup> bei Drücken zwischen 0,1 bis 27 hPa und Temperaturen zwischen  $20^\circ\text{C}$  und  $100^\circ\text{C}$  zeigen, daß bei einer Detektionsempfindlichkeit von 1% noch keine Monomere beobachtet werden können.

Das Essigsäuredimer ist theoretisch wie experimentell unter verschiedenen Aspekten untersucht worden.

Turi und Dannenberg<sup>178</sup> berechneten Strukturen und Frequenzen verschiedener Essigsäuredimere und verglichen ihre Ergebnisse mit den experimentellen Schwingungsfrequenzen von Bertie und Michelian<sup>179</sup>, Haurie und Novak<sup>180</sup> sowie von Maréchal<sup>177</sup>.

Die niederfrequenten intermolekularen Schwingungen des Essigsäuredimers wurden von Zelsman et al. mittels FIR-Spektroskopie im Bereich zwischen  $20$  und  $230\text{cm}^{-1}$  vermessen<sup>181</sup>.

Mikrowellenspektren zeigen, daß die Barriere der internen Rotation der Methylgruppe bei  $169 \pm 9\text{ J/mol}$  liegt<sup>182</sup>, was eine Aufspaltung intermolekularer Schwingungen aufgrund von verschiedenen Torsionszuständen möglich macht.

## 5.1 Theoretische Strukturen der Phenol-Essigsäurecluster

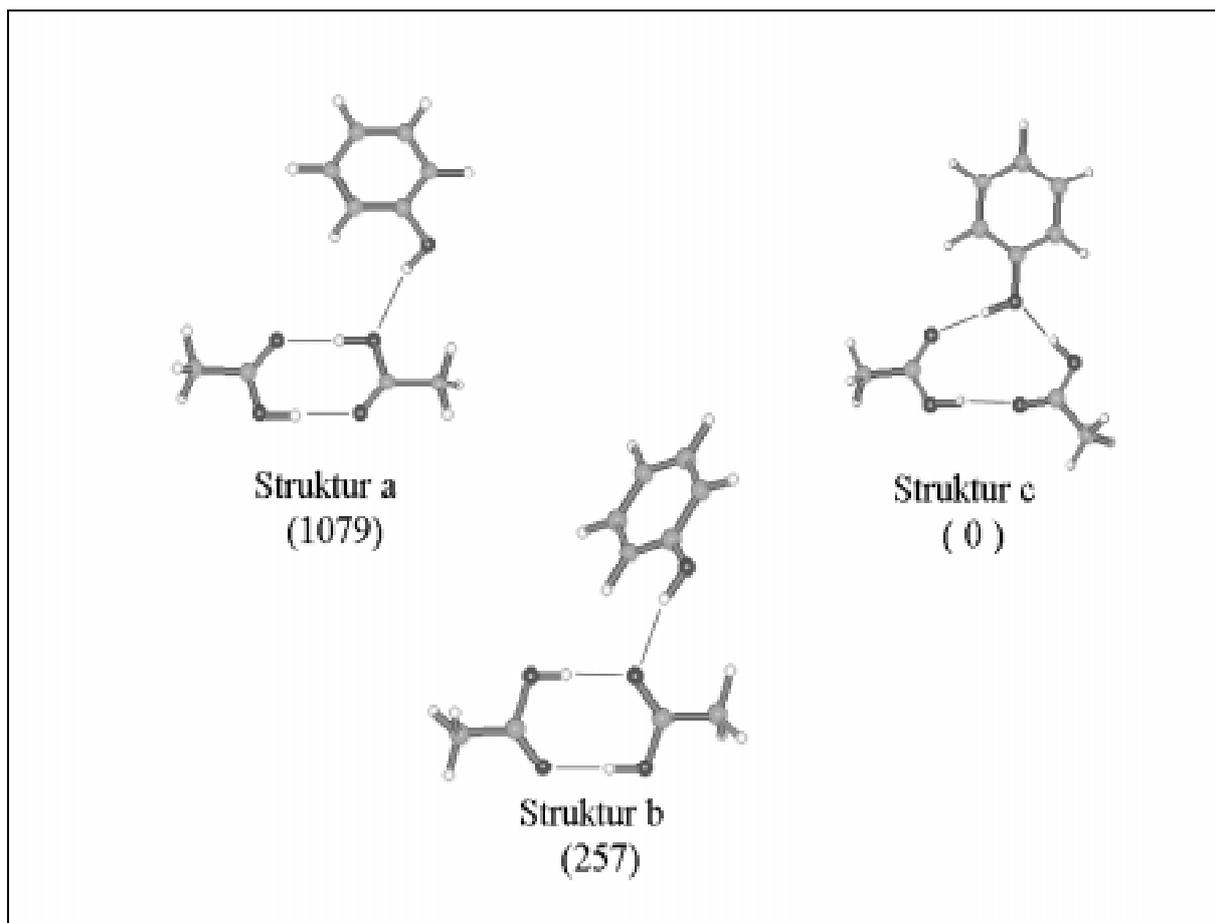
Zur Berechnung der Strukturen wie der Schwingungen der Phenol-Essigsäurecluster gilt das bereits in Kapitel 4.1 gesagte.

Die berechneten Strukturen der Cluster von Phenol mit Essigsäure entsprechen im wesentlichen den im vorangegangenen Kapitel vorgestellten Phenol Ameisensäureclustern.

So entspricht die stabilste Struktur des Phenol(CH<sub>3</sub>COOH)<sub>1</sub> Clusters einem Zyklus, in dem das Phenolmolekül eine Donor Wasserstoffbrücke zu der Carbonylgruppe der Essigsäure und eine Akzeptor Wasserstoffbrücke zum aciden Hydroxi-Wasserstoffatom ausbildet (siehe Abbildung 4.1, Struktur B). Die berechnete Bindungsenergie ist mit  $-2171\text{cm}^{-1}$  (inklusive Korrektur des Basissatz-Überlagerungsfehlers und der Nullpunktsschwingungsenergie) um  $227\text{cm}^{-1}$  stabiler als im Cluster mit Ameisensäure.

Der Cluster von Phenol mit zwei Essigsäuremolekülen weist in der Rechnung die gleichen stabilen Strukturen auf wie der Phenol(HCOOH)<sub>2</sub> Cluster, es gibt jedoch einen signifikanten Unterschied. Im Fall des Phenol(HCOOH)<sub>2</sub> Clusters existiert eine Struktur, deren Bindungsenergie wesentlich größer ist als die Bindungsenergien aller konkurrierender Strukturen. So ist die nach der Struktur d zweitstabilste Struktur a bereits um  $1007\text{cm}^{-1}$  weniger stabil. Auch im Phenol(CH<sub>3</sub>COOH)<sub>2</sub> Cluster gibt es Strukturen, die auf einem Einbau des Phenolmoleküls in einen Zyklus basieren und solche, bei denen Phenol außen an ein intaktes Essigsäuredimer angehängt wird.

Die Abbildung 5.1 zeigt die drei berechneten Isomere niedrigster Energie. In Klammern ist jeweils die Bindungsenergie in  $\text{cm}^{-1}$  angegeben.



**Abbildung 5.1** Berechnete Strukturen der Phenol(CH<sub>3</sub>COOH)<sub>2</sub> Cluster. In Klammern sind die Stabilisierungsenergien in cm<sup>-1</sup> relativ zum stabilsten Isomer angegeben.

Wie anhand der Stabilisierungsenergien zu sehen ist, gibt es nun zwei Isomere mit vergleichbaren Bindungsenergien. Die Struktur, in der Phenol an die Carbonylgruppe eines intakten Essigsäuredimeres angehängt ist (b), liegt energetisch sehr dicht bei dem Zyklus (c), der bereits im System Phenol-Ameisensäure als das stabilste Isomer berechnet wurde.

Das der Struktur (b) analoge Isomer des Phenol(HCOOH)<sub>2</sub> Clusters (Struktur a in Abbildung 4.3) ist um 1007cm<sup>-1</sup> weniger stabil als das stabilste zyklische Phenol-Ameisensäure Isomer.

Die erwarteten elektronischen Verschiebungen entsprechen den im letzten Kapitel besprochenen Gesetzmäßigkeiten. So sollten die Strukturen a und b nach Rot, Struktur c jedoch nach Blau verschoben sein. Da Essigsäure aber weniger sauer als Ameisensäure ist und sich dies vor allem auf die Stärke der mit der Hydroxigruppe ausgebildeten Wasserstoffbrückenbindung auswirkt, ist zu erwarten, daß die zyklischen Phenol Cluster mit Essigsäure weniger stark nach Blau verschoben sind als die entsprechenden Phenol Cluster mit Ameisensäure.

## 5.2 REMPI-Spektren der Phenol Essigsäurecluster

Der experimentelle Aufbau wurde gegenüber den Phenol-Ameisensäure Messungen nicht geändert, Essigsäure wird in einem Probengefäß bei 6-10°C vorgelegt.

Abbildung 5.2 (a + b) zeigt die Einfarben-REMPI-Spektren der Cluster Phenol(CH<sub>3</sub>COOH)<sub>n</sub> mit n = 1 bis 4 im spektralen Bereich von 35800cm<sup>-1</sup> bis 36550cm<sup>-1</sup>.

Auf den Massenspektren der Cluster mit einem bis vier Essigsäuremolekülen ist eine große Anzahl von vibronischen Banden zu sehen, die in der Regel stark ausgeprägte Fragmentierungen (Verlust von einem Essigsäuremolekül) zeigen.

### *Phenol(CH<sub>3</sub>COOH)<sub>1</sub>*

Sehr auffällig ist die Tatsache, daß auf der Massenspur des Phenol(CH<sub>3</sub>COOH)<sub>1</sub> Clusters nur Signale zu finden sind, die durch Fragmentationen zustande kommen. Im gesamten untersuchten Spektralbereich zwischen 35700 und 36700cm<sup>-1</sup> (hier ist nur ein Ausschnitt gezeigt) findet sich nicht ein einziges Signal, das nur auf der n = 1, nicht aber auf der n = 2 Masse zu finden ist. Entweder hat daher der Phenol(CH<sub>3</sub>COOH)<sub>1</sub> Cluster nur Signale, die mit Signalen von höheren Clustern zusammenfallen und von diesen überdeckt werden, oder der Ursprung und alle vibronischen Übergänge liegen außerhalb des von uns untersuchten Spektralbereiches. Als dritte Möglichkeit kommt in Betracht, daß die Signale zu klein sind, um von uns detektiert zu werden.

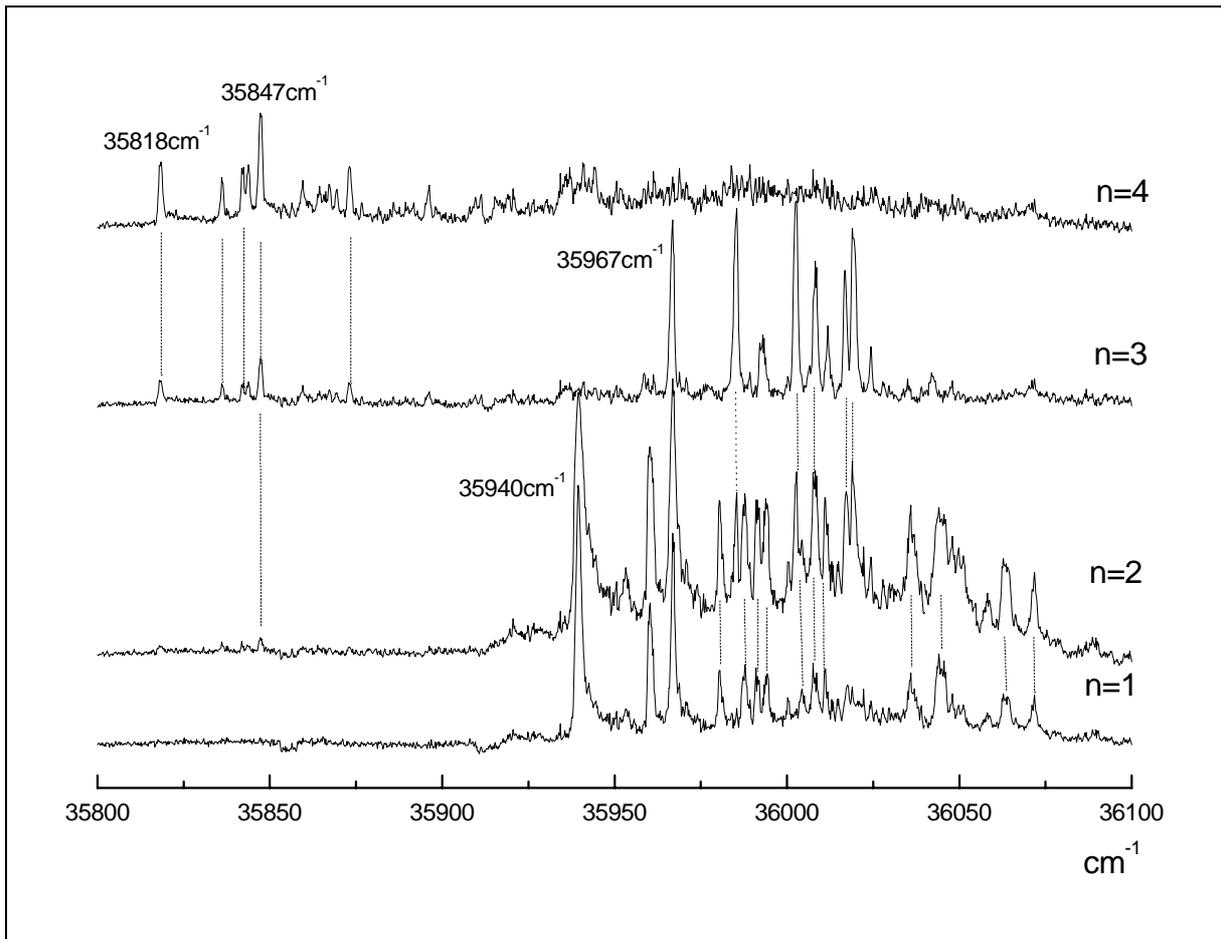


Abbildung 5.2a Einfarbigen-REMPI-Spektrum der Phenol( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )<sub>1-4</sub> Cluster zwischen  $35800$  und  $36100\text{cm}^{-1}$ .

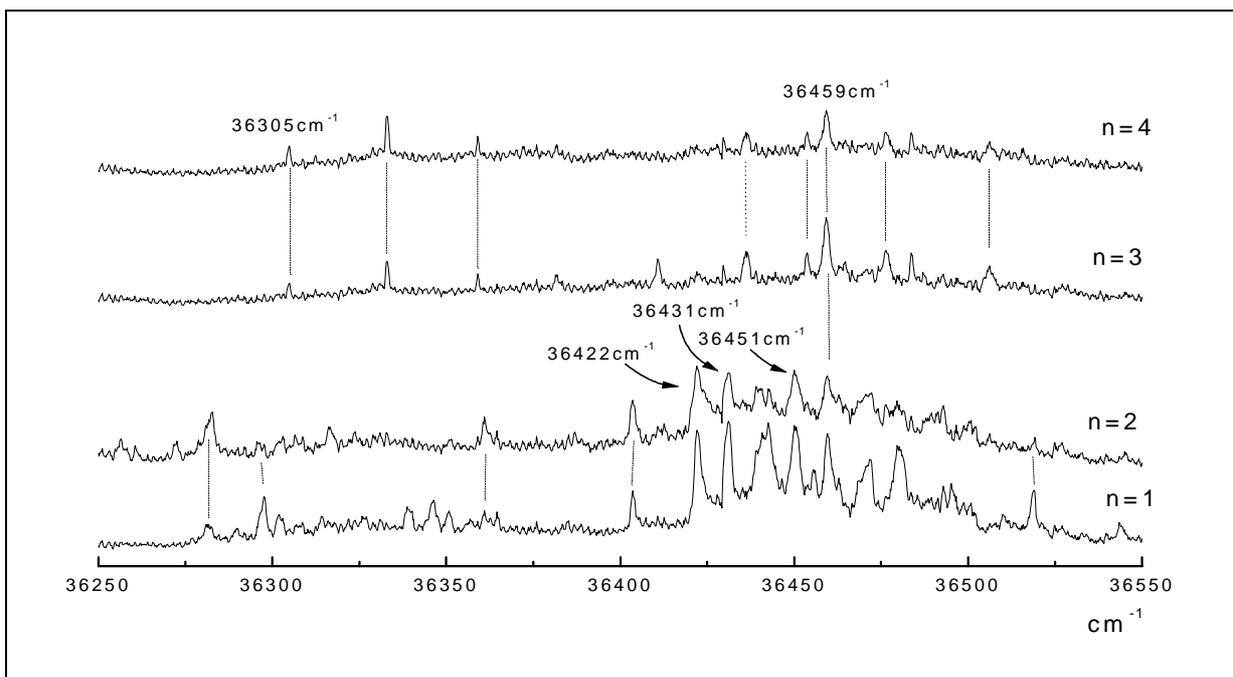


Abbildung 5.2b Einfarbigen-REMPI-Spektrum der Phenol( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )<sub>1-4</sub> Cluster zwischen  $36250$  und  $36550\text{cm}^{-1}$ .

Geht man davon aus, daß der Phenol(CH<sub>3</sub>COOH)<sub>1</sub> Cluster die von den Rechnungen vorausgesagte, dem Phenol(HCOOH)<sub>1</sub> Cluster analoge, zyklische Struktur hat, so sollte sich auch die Verschiebung des elektronischen Ursprungs in ähnlichen Größenordnungen bewegen. Damit ist es unwahrscheinlich, daß der elektronische Ursprung außerhalb des von uns untersuchten Bereiches liegt.

Um zu prüfen, ob starke Fragmentationen des Clusters mit zwei Essigsäuremolekülen die Signale des Phenol(CH<sub>3</sub>COOH)<sub>1</sub> Clusters überdecken, werden IR-UV-Doppelresonanzspektren mit der Analyseposition bei 35940cm<sup>-1</sup> und 35967cm<sup>-1</sup> (starke Signale auf den Massenspuren mit n = 1 und n = 2 bzw. 3) aufgenommen, bei denen die Massen aller drei Cluster aufgezeichnet werden. Sofern es sich bei dem Signal auf der Phenol(CH<sub>3</sub>COOH)<sub>1</sub> Masse ausschließlich um Fragmentationen handelt, sollte man auf beiden Massenspuren identische Spektren erhalten, da eine Depopulation des Grundzustandes des n = 2 Clusters durch den IR-Laser zu einem kleineren resonanten Phenol(CH<sub>3</sub>COOH)<sub>2</sub> Signal und damit gleichzeitig auch zu weniger Fragmentationen führt.

Setzt sich aber das Signal auf der n = 1 Massenspur aus einem Anteil Fragmentationen und einem Anteil eines zufällig an gleicher Position absorbierenden Phenol(CH<sub>3</sub>COOH)<sub>1</sub> Clusters zusammen, so sollte man auf dieser Massenspur gleichzeitig die IR-Spektren des n = 1 und des n = 2 Clusters mit verminderten Signaltiefen detektieren.

Obwohl die stärksten Signale der n = 1 Massenspur auf diese Art untersucht wurden, konnte kein Anzeichen auf einen resonant angeregten Phenol(CH<sub>3</sub>COOH)<sub>1</sub> Cluster gefunden werden. Wir müssen daher davon ausgehen, daß dieser Cluster in unserem Molekularstrahl nicht oder nur in sehr geringem Maße vorhanden ist. Die Struktur des Phenol(CH<sub>3</sub>COOH)<sub>2</sub> Clusters gibt jedoch Hinweise auf eine Mögliche Erklärung dieses Umstandes.

### *Phenol(CH<sub>3</sub>COOH)<sub>2</sub>*

Das REMPI-Spektrum des Phenol Clusters mit zwei Essigsäuremolekülen zeigt zwei Gruppen von Übergängen, die jeweils mit sehr starken Signalen bei 35940cm<sup>-1</sup> und bei 36422cm<sup>-1</sup> beginnen und denen eine Reihe vibronischer Übergänge nachfolgt. Da das Muster dieser Schwingungen in den beiden Gruppen von Übergängen sehr unterschiedlich ist, können die weiter im Blauen liegenden Übergänge nicht als eine Serie von Kombinationsbanden mit einer intramolekularen Schwingung des Phenols (z.B. die Mode 6a bei 475cm<sup>-1</sup> <sup>174</sup>, Nomenklatur nach Varsanyi<sup>183</sup>) aufgefaßt werden.

Da außerdem zwischen den beiden Gruppen von Übergängen ein Gebiet ohne nennenswerte Signale liegt, kann die Existenz zweier Isomere vermutet werden. Dispergierte

Fluoreszenzmessungen unterstützen diese These<sup>162</sup>. Ein Ursprung ist gegenüber dem Phenol Monomer nach Blau, der andere Ursprung ist nach Rot verschoben. Dies deckt sich gut mit den Ergebnissen der *ab initio* Rechnungen, welche die Existenz zweier Formen ähnlicher Energie mit genau diesen elektronischen Verschiebungen vorhersagen.

Nur von dem stärkeren Ursprung bei  $35940\text{cm}^{-1}$  konnte ein IR-UV-Spektrum erhalten werden, das in Abbildung 5.3 gezeigt ist.

#### *Phenol(CH<sub>3</sub>COOH)<sub>3,4</sub>*

Bei  $35967\text{cm}^{-1}$  befindet sich der stärkste Übergang der Clusters von Phenol mit drei Essigsäuremolekülen. Auf diesen Ursprung folgen mehrere vibronische Übergänge. Sowohl die weiter im Roten als auch die weiter im Blauen liegenden Signale lassen sich durch Fragmentationen des Clusters mit vier oder mehr Essigsäuremolekülen erklären. Die Nähe dieses Übergangs zum Ursprung des Phenol(CH<sub>3</sub>COOH)<sub>2</sub> Clusters läßt eine strukturelle Ähnlichkeit erwarten.

Der Phenol(CH<sub>3</sub>COOH)<sub>4</sub> Cluster weist eine bei  $35818\text{cm}^{-1}$  beginnende Serie von Übergängen auf, zeigt jedoch auch um  $36305$  und  $36459\text{cm}^{-1}$  herum weitere Übergänge. Es bleibt unklar, ob diese schwachen Signale von höheren, auf ihren Muttermassen nicht zu detektierenden Clustern stammen oder ob auch für den Cluster mit vier Essigsäuremolekülen mehrere Isomere vorliegen.

Lediglich der Ursprung des Phenol(CH<sub>3</sub>COOH)<sub>3</sub> Clusters erwies sich als intensiv genug für die Aufnahme eines IR-UV-Doppelresonanzspektrums (siehe Abbildung 5.3).

In Tabelle 5.1 sind nochmals alle beobachteten Ursprünge zusammengefaßt.

Phenol(CH <sub>3</sub> COOH) <sub>n</sub>	S <sub>1</sub> ←S <sub>0</sub> Übergang (/cm <sup>-1</sup> )	Verschiebung relativ zu Phenol (/cm <sup>-1</sup> )
n = 0	36349	0
n = 1	nicht beobachtet	-
n = 2	35940	-409
n = 2	36422	73
n = 3	35967	-382
n = 4	35818	-531

**Tabelle 5.1** Elektronische Ursprünge der Phenol(CH<sub>3</sub>COOH)<sub>n</sub> Cluster und ihre Verschiebungen relativ zum Phenol Ursprung.

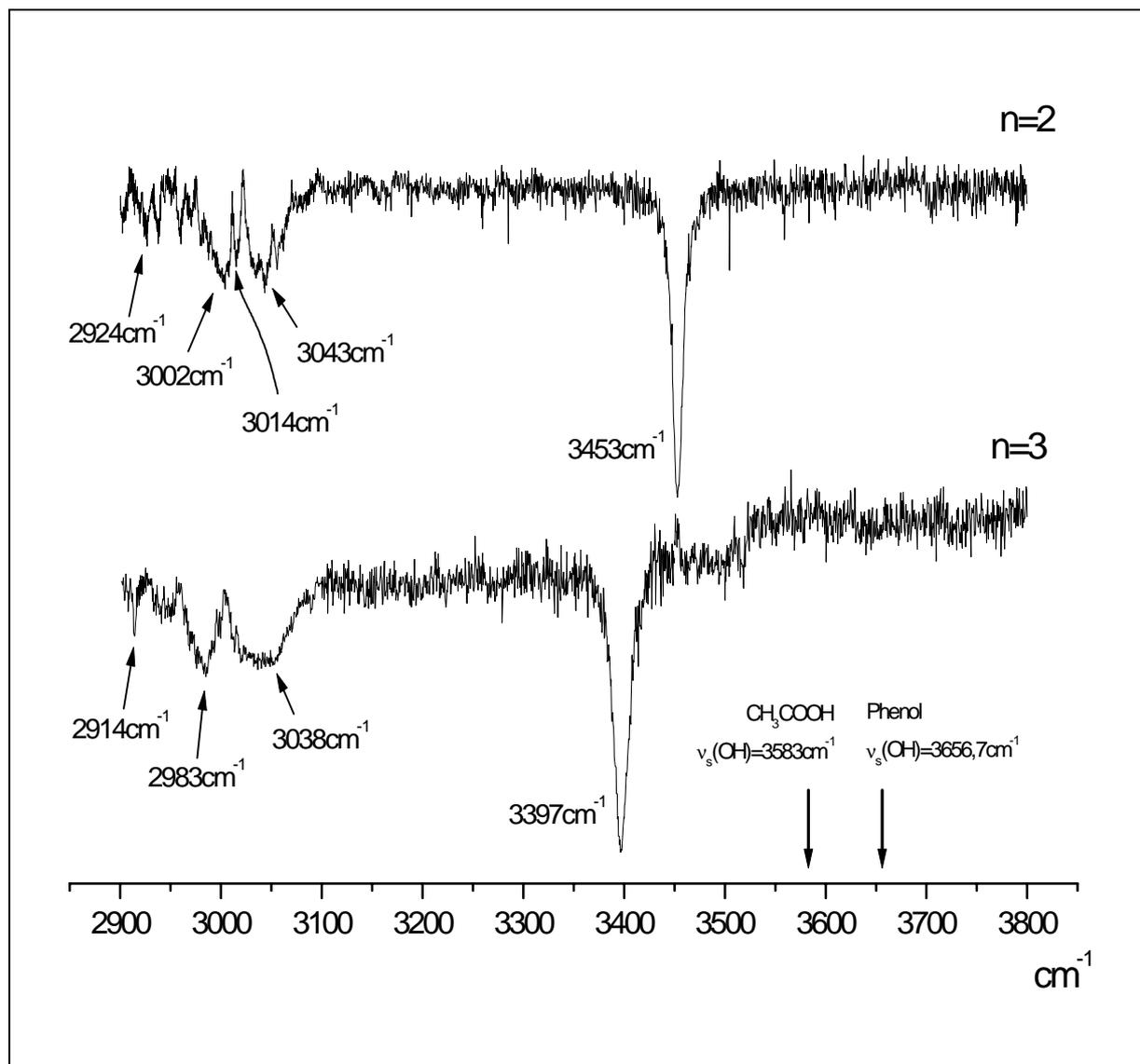
### 5.3 IR-UV-Doppelresonanzmessungen der Phenol Essigsäurecluster

Abbildung 5.3 zeigt die IR-UV-Doppelresonanzspektren der Phenol(CH<sub>3</sub>COOH)<sub>2, 3</sub> Cluster, die durch eine Analyse des jeweiligen Ursprungs bei 35940cm<sup>-1</sup> (n = 2) und bei 35967cm<sup>-1</sup> (n = 3) erhalten wurden.

Beide IR-Spektren sind untereinander sehr ähnlich, unterscheiden sich aber stark von den IR-Spektren der Phenol Cluster mit Ameisensäure. In jedem Spektrum ist nur eine einzige starke Schwingung zwischen 3100 und 3800cm<sup>-1</sup> zu erkennen, die im Cluster mit zwei Essigsäuremolekülen etwas höherfrequent bei 3453cm<sup>-1</sup> und im Cluster mit drei Essigsäuremolekülen bei geringfügig kleineren Frequenzen (3397cm<sup>-1</sup>) beobachtet wird.

Unterhalb von 3100cm<sup>-1</sup> befinden sich in beiden Spektren je zwei sehr breite, relativ schwache Absorptionen, zwischen denen im Fall des n = 2 Clusters eine viel schmalere Absorption bei 3014cm<sup>-1</sup> fast verdeckt wird.

Da wir in einem Fall drei, in dem anderen Fall vier OH-Schwingungen erwarten, muß es sich bei diesen verbreiterten Schwingungen um zu extrem kleinen Wellenzahlen verschobene OH-Schwingungen handeln. Damit müssen in den vorliegenden Clustern ungewöhnlich starke Wasserstoffbrückenbindungen vorliegen.



**Abbildung 5.3** IR-UV-Doppelresonanzspektrum der Phenol(CH<sub>3</sub>COOH)<sub>1,2</sub> Cluster. Analyse bei 35940cm<sup>-1</sup> (n = 2) bzw. 35967cm<sup>-1</sup> (n = 3). Zusätzlich eingezeichnet sind die OH-Streckschwingungsfrequenzen der Monomere.

### *Phenol(CH<sub>3</sub>COOH)<sub>2</sub>*

Die IR aktive OH-Schwingung des Essigsäuredimers liegt bei 2965cm<sup>-1</sup><sup>177</sup> und ist damit gegenüber dem Monomer um 618cm<sup>-1</sup> zu kleineren Werten verschoben. Die Symmetrie des Dimers sowie Synergieeffekte bei der Bildung der Wasserstoffbrücken führen zu besonders festen Bindungen und entsprechend niederfrequenten OH-Schwingungen.

Vermutlich liegen auch im Phenol(CH<sub>3</sub>COOH)<sub>2</sub> Cluster die beiden Essigsäuremoleküle in Form eines kompakten Dimers vor, an welches das Phenolmolekül außen angehängt ist. Dadurch wird die Symmetrie des Essigsäuredimers verringert und beide OH-Schwingungen werden IR aktiv (das Essigsäuredimer ist in erster Näherung inversionssymmetrisch, daher sind hier nur die ungeraden Schwingungen IR aktiv).

Auch die Lage der phenolischen OH Schwingung spricht gegen eine zyklische Anordnung. Sie ist mit  $3453\text{cm}^{-1}$  nur schwach gegenüber dem freien Phenol Monomer ( $3656\text{cm}^{-1}$ ) verschoben und kann daher eher mit der entsprechenden Schwingung im (nicht zyklischen) Phenol( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>1</sub> ( $3523\text{cm}^{-1}$ ) als mit den korrespondierenden Schwingungen im zyklischen Phenol( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>2</sub> ( $3387\text{cm}^{-1}$ ) oder im ebenfalls zyklischen Phenol( $\text{HCOOH}$ )<sub>2</sub> ( $3359\text{cm}^{-1}$ ) verglichen werden.

Diese Interpretation paßt sehr gut zu der Rotverschiebung des elektronischen Ursprungs, die bei einer solchen Geometrie zu erwarten ist und von uns im Experiment auch gefunden wird.

Von den berechneten Strukturen erfüllen zwei die bisherigen experimentellen Befunde, sowohl Struktur a als auch Struktur b (siehe Abbildung 5.1) sollten niederfrequente Säure OH-Schwingungen und einen nach Rot verschobenen elektronischen Ursprung aufweisen.

Die Carbonylgruppe ist für die phenolische Wasserstoffbrücke energetisch günstiger als die Hydroxigruppe, was sich in den stark unterschiedlichen Stabilisierungsenergien zeigt.

Daher ordnen wir dem Isomer des Phenol( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )<sub>2</sub> Clusters mit elektronischem Ursprung bei  $35940\text{cm}^{-1}$  die Struktur b zu. Ein Vergleich berechneter und gemessener Schwingungen befindet sich in Tabelle 5.2.

Experiment / $\text{cm}^{-1}$	<i>ab initio</i> Rechnung / $\text{cm}^{-1}$	Schwingung
3014	3036	CH (Phenol)
3002	3141	OH (Säure)
3043	3231	OH (Säure)
3453	3390	OH (Phenol)

**Tabelle 5.2** Vergleich der experimentellen und der berechneten Schwingungen des Phenol( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )<sub>2</sub> Clusters (Struktur b). Die berechneten Frequenzen sind mit dem Faktor 0,91 (CH Schwingungen) bzw. 0,83 (OH Schwingungen) skaliert.

Von dem zweiten, bei  $36422\text{cm}^{-1}$  absorbierenden Isomer des Phenol( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )<sub>2</sub> Clusters konnte wegen einer zu geringen REMPI-Signalintensität kein IR-UV-Doppelresonanzspektrum erhalten werden. Eine strukturelle Zuordnung dieses Isomers kann aber dennoch getroffen werden. Bei der als am stabilsten berechneten Form dieses Clusters handelt es sich um eine zyklische Struktur, in der Phenol in ein Essigsäuredimer eingebaut ist. Vergleicht man die Bindungsverhältnisse mit dem analogen, ebenfalls zyklischen Phenol( $\text{HCOOH}$ )<sub>2</sub> Cluster, sollte man für beide Cluster ähnliche Blauverschiebungen erwarten. Die Stärke der Säure-Donor / Phenol-Akzeptor Rückbindung ist von der Acidität

des Säure-Wasserstoffatoms abhängig, diese Bindung ist also im Cluster mit der Ameisensäure stärker. Daher sollte der zyklische Phenol(HCOOH)<sub>2</sub> Cluster einen etwas größeren Blaushift aufweisen als der entsprechende Phenol(CH<sub>3</sub>COOH)<sub>2</sub> Cluster.

Tatsächlich findet man für den zyklischen Phenol(HCOOH)<sub>2</sub> Cluster eine Blauverschiebung von 128cm<sup>-1</sup> gegenüber dem Phenol(CH<sub>3</sub>COOH)<sub>2</sub> Isomer mit Absorption bei 36422cm<sup>-1</sup>. Dies spricht dafür, diesem Phenol(CH<sub>3</sub>COOH)<sub>2</sub> Isomer die zyklische Struktur c in Abbildung 5.1 zuzuordnen. Natürlich ist der zyklische Phenol(CH<sub>3</sub>COOH)<sub>2</sub> Cluster gegenüber dem nicht zyklischen Isomer mit Absorption bei 35940cm<sup>-1</sup> deutlich nach Blau verschoben, da in diesem Cluster überhaupt keine Rückbindung zum Phenol vorliegt.

Die ungewöhnliche Struktur des nicht zyklischen Phenol(CH<sub>3</sub>COOH)<sub>2</sub> Clusters mit Absorption bei 35940cm<sup>-1</sup> gibt Hinweise auf die Frage, warum kein Phenol(CH<sub>3</sub>COOH)<sub>1</sub> Clusters von uns detektiert werden konnte.

Es ist bekannt, daß Essigsäure in der Gasphase vor allem als Dimer vorliegt<sup>163, 177</sup>. Anders als im Fall des Phenol(HCOOH)<sub>2</sub> Clusters wird dieses Dimer bei der Clusterbildung mit Phenol nur in einem kleinen Teil der Cluster aufgebrochen, man vergleiche hierzu die Signalintensität des zyklischen Clusters mit Ursprung bei 36422cm<sup>-1</sup> mit der des nicht zyklischen Cluster mit Ursprung bei 35940cm<sup>-1</sup>. Damit sich auch Cluster mit nur einem Essigsäuremolekül bilden können, müssen ebenfalls Dimere aufgebrochen werden. Im System Phenol-Ameisensäure ist dies scheinbar einfacher, wir finden dort sowohl 1 : 1 Cluster als auch die thermodynamisch stabilere zyklische Form des 1 : 2 Clusters. Die Ursache des „inerten“ Verhaltens des Essigsäuredimers bezüglich einer Insertion des Phenols bzw. des Aufbrechens und der Bildung von Monomeren könnte in der leichteren intramolekularen Verteilung von durch Stößen akkumulierter Energie auf eine größere Zahl von Freiheitsgraden (man denke nur an die interne Rotation der Methylgruppe) liegen.

### *Phenol(CH<sub>3</sub>COOH)<sub>3</sub>*

Das IR-UV-Doppelresonanzspektrum des Phenol(CH<sub>3</sub>COOH)<sub>3</sub> Clusters zeigt die gleichen Charakteristika wie das zuvor besprochene Spektrum des Clusters mit zwei Essigsäuremolekülen. Die elektronische Verschiebung des Ursprungs unterscheidet sich ebenfalls nur geringfügig.

Es muß daher davon ausgegangen werden, daß auch in diesem Cluster ein „innerer“ Cluster aus sehr fest aneinander gebundenen Essigsäuremolekülen vorliegt, an den das Phenolmolekül

außen angebunden ist. Dies ist insofern sonderbar, daß die besondere Symmetrie und Stabilität des Essigsäuredimers beim Essigsäuretrimer nicht mehr unbedingt vorhanden ist.

Dennoch konnten wir keinen zyklischen Phenol(CH<sub>3</sub>COOH)<sub>3</sub> Cluster detektieren.

Denkbare Ursachen hierfür sind beispielsweise kinetische Hemmungen beim Einbau des Phenolmoleküls in ein zyklisches Essigsäuretrimer. Es muß zunächst eine Wasserstoffbrücke des Ringes gebrochen werden, bevor sich ein zyklischer Phenol(CH<sub>3</sub>COOH)<sub>3</sub> Cluster bilden kann. Weitere theoretische wie experimentelle Arbeit ist zum vollständigen Verständnis dieses Clusters sicherlich noch notwendig.

## 6 Literaturangaben

---

- [1] G. C. Pimentel, A. L. McClellan, „*The Hydrogen Bond*“, Freeman, San Francisco (1960)
- [2] P. Scuser, G. Zundel, C. Sandorfy, „*The Hydrogen Bond*“, North Holland Publishing Company, Amsterdam (1976)
- [3] C. A. Coulson, „*Die Chemische Bindung*“, S. Hirzel Verlag, Stuttgart (1969)
- [4] A. Iwasaki, A. Fujii, T. Watanabe, T. Ebata, N. Mikami, *J. Phys. Chem.*, 100, 16053 (1996)
- [5] S. Liu, C. E. Dykstra, *J. Phys. Chem.*, 90, 3097 (1986)
- [6] W. K. Röntgen, *Ann. Phys.*, 45, 91 (1892)
- [7] J. Morgan, B. E. Warren, *J. Chem. Phys.*, 6, 666 (1938)
- [8] M. Magat, *Ann. Phys. (Paris)*, 6, 109 (1936)
- [9] J. A. Pople, *Proc. Roy. Soc.*, A205, 163 (1951)
- [10] H. S. Frank, W. Wen, *Disc. Faraday Soc.*, 24, 133 (1957)
- [11] G. Nemethy, H. A. Scheraga, *J. Phys. Chem.*, 66, 1773 (1962)
- [12] G. E. Walrafen, *J. Chem. Phys.*, 40, 3249 (1964)
- [13] W. A. Senior, R. E. Verrall, *J. Phys. Chem.*, 73, 4242 (1969);  
G. E. Walrafen, *J. Chem. Phys.*, 48, 244 (1968);  
G. E. Walrafen, *J. Chem. Phys.*, 50, 560 (1969)
- [14] E. Walrafen, *J. Chem. Phys.*, 47, 114 (1967)
- [15] Mit der Erstellung eines Wasserpotentials beschäftigt sich Arne Lüchow (Institut für Physikal. Chemie I der Universität Düsseldorf), in Kombination mit Quanten-Monte Carlo Methoden können auch Strukturen der Wassercluster berechnet werden.
- [16] W. Roth, M. Schmitt, Ch. Jacoby, D. Spangenberg, Ch. Janzen, K. Kleinermanns, *Chem. Phys.*, 239, 1 (1998)
- [17] Ch. Janzen, D. Spangenberg, W. Roth, K. Kleinermanns, *J. Chem. Phys.*, 110, 9898 (1999)
- [18] D. Spangenberg, Ch. Janzen, K. Kleinermanns, Veröffentlichung in *Appl. Phys. B* in Vorbereitung
- [19] D. Spangenberg, P. Imhof, W. Roth, Ch. Janzen, K. Kleinermanns, *J. Phys. Chem.*, 103, 5918 (1999)

- 
- [20] Eine ausführliche Darstellung der REMPI-Spektroskopie und ihrer Anwendung findet man in: G. S. Hurst, M. G. Payne, „*Principles and Applications of Resonance Ionisation Spectroscopy*“, Hilger, Bristol (1988)
- [21] Eine Übersicht zu Doppelresonanztechniken mit weiteren Querverweisen befindet sich in: W. Demtröder, „*Laserspektroskopie*“, 3. Auflage, Springer-Verlag, New York, (1993)
- [22] H. Ashkenas, F. S. Sherman, „*Rarefied Gas Dynamics*“, Vol. 2, ed. J. H. de Leeuw, Academic Press, New York (1966)
- [23] J. B. Anderson, „*Molecular Beams and low Density Gas Dynamics*“, ed. P. P. Wegener, Dekker, New York (1974)
- [24] Abbildung entnommen aus „*Römpp Chemie Lexikon*“, 9. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1995)
- [25] J. M. Hollas, „*Jet Spectroscopy and Molecular Dynamics*“, Blachie Academic and Professional, London (1995)
- [26] M. F. Vernon, J. Chem. Phys., 77, 47 (1982);  
J. Geraedis, Hel. Phys. Acta, 56, 529 (1983)
- [27] siehe Lehrbücher „Optik“, z. B. F. Pedrotti, L. Pedrotti, W. Bausch, H. Schmitt, „*Optik-Eine Einführung*“, Prentice Hall, München (1993);  
wesentlich weitergehend: R. L. Byer, „*Nonlinear infrared Generation*“, ed. Y. R. Shen, Springer-Verlag, Berlin (1977);  
Y. R. Shen, „*The Principles of Nonlinear Optics*“, John Wiley and Sons, New York (1984)
- [28] T. Bergmann, Meßgeräte Entwicklung (BME), Ohlstadt
- [29] Allgemeine Informationen zu dem Wiley McLaren Prinzip befinden sich z. B. in: E. Illenberger, J. Momigny, „*Gaseous Molecular Ions*“, Steinkopff Verlag Darmstadt, Springer-Verlag New York (1992)
- [30] W. C. Wiley, I. H. McLaren, Rev. Sci. Instrum., 26, 1150 (1955)
- [31] A. Schiefke, Dissertation , Universität Düsseldorf, 1995
- [32] Ch. Jacoby, Dissertation , Universität Düsseldorf, 1997
- [33] F. K. Kneubühl, M. W. Sigrist, „*Laser*“, Teubner Verlag, Stuttgart (1995)
- [34] Programiert von J. und D. Spangenberg, *Answer 42, Version 2.1 (2000)*, E-mail: a42@lycosmail.com

- 
- [35] S. Gerstenkorn, P. Luc, „Atlas du spectre d'absorption de la molécule d'iode 14800 – 20000 $cm^{-1}$ “, CNRS Paris (1986)
- [36] K. Kleinermanns, Ch. Janzen, D. Spangenberg, M. Gerhards, J. Phys. Chem A, 103, 5232 (1999)
- [37] Aufbau und Test der Differenzfrequenzeinheit erfolgten in enger Zusammenarbeit mit der Firma LAS (Laser Analytical Systems)
- [38] M. D. Diegelmann, H. P. Grieneisen, K. Hohla, X. J. Hu, J. Krasinski, K. L. Kompa, Appl. Phys. 23, 283 (1980)
- [39] D. Spangenberg, *Dissertation*, Düsseldorf, 2000
- [40] A. R. H. Cole, „Tables of Wavenumbers for the Calibration of IR-Spectrometers“, 2. Auflage, Pergamon Press, Oxford (1977)
- [41] R. J. Lipert, S. D. Colson, J. Chem. Phys., 89, 4579 (1988)
- [42] R. J. Lipert, S. D. Colson, J. Phys. Chem., 93, 3894 (1989)
- [43] R. J. Stanley, A. W. Castleman, J. Chem. Phys., 94, 7744 (1991)
- [44] K. Fuke, K. Kaya, Chem. Phys. Lett., 94, 97 (1983)
- [45] O. Dopfer, K. Müller-Dethlefs, J. Chem. Phys., 101, 8508 (1994)
- [46] M. Schütz, T. Bürgi, S. Leutwyler, J. Chem. Phys., 98, 3736 (1993)
- [47] M. Gerhards, M. Schmitt, K. Kleinermanns, W. Stahl, J. Chem. Phys., 104, 967 (1996)
- [48] G. Berden, W. L. Meerts, M. Schmitt, K. Kleinermanns, J. Chem. Phys., 104, 972 (1996)
- [49] M. Schütz, S. Leutwyler, T. Fischer, J. Mol. Struct. (Theochem.), 276, 117 (1992)
- [50] M. Schütz, T. Bürgi, S. Leutwyler, T. Fischer, J. Chem. Phys., 98, 3763 (1993)
- [51] D. Feller, M. W. Feyereisen, J. Comp. Chem., 14, 1027 (1993)
- [52] M. Phol, M. Schmitt, K. Kleinermanns, J. Chem. Phys., 94, 1717 (1991)
- [53] S. Leutwyler, T. Bürgi, M. Schütz, A. Taylor, Faraday Discuss., 97, 285 (1994)
- [54] R. J. Lipert, S. D. Colson, Chem. Phys. Lett., 161, 303 (1989)
- [55] M. Gerhards, K. Kleinermanns, J. Chem. Phys., 103, 7392 (1995)
- [56] S. Tanabe, T. Ebata, M. Fujii, N. Mikami, Chem. Phys. Lett., 215, 347 (1993)
- [57] N. Mikami, Bull. Chem. Soc. Jpn., 68, 683 (1995)
- [58] T. Ebata, N. Mizuochi, T. Watanabe, N. Mikami, J. Phys. Chem., 100, 546 (1996)
- [59] T. Watanabe, T. Ebata, S. Tanabe, N. Mikami, J. Chem. Phys., 105, 408 (1996)
- [60] K. Kleinermanns, M. Gerhards, M. Schmitt, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 101, 1785 (1997)

- 
- [61] T. Bürgi, M. Schütz, S. Leutwyler, *J. Chem. Phys.*, 103, 6350 (1995)
- [62] M. Schmitt, H. Müller, K. Kleinermanns, *Chem. Phys. Lett.*, 218, 246 (1994)
- [63] Ch. Jacoby, W. Roth, M. Schmitt, Ch. Janzen, D. Spangenberg, K. Kleinermanns, *J. Phys. Chem.*, 102, 4471 (1998)
- [64] F. A. Bovey, S. S. Yanari, *Nature*, 186, 1042 (1960)
- [65] C. N. R. Rao, „*Ultraviolet and Visible Spectroscopy, Chemical Applications*“, Plenum Press, New York (1967)
- [66] M. Ito, *J. Mol. Spectr.*, 4, 125 (1966)
- [67] G. Nemethy, A. Ray, *J. Phys. Chem.*, 77, 64 (1973)
- [68] E. L. Wehry, L. B. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 4234 (1965)
- [69] M. Gerhards, B. Kimpfel, M. Pohl, M. Schmitt, K. Kleinermanns, *J. Mol. Strukt.*, 270, 301 (1992)
- [70] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structures III*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1996
- [71] N. Mikami, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 68, 683 (1995)
- [72] T. Ebata, A. Fujii, N. Mikami, *Int. J. Mass Spectr. and Ion Processes*, 159, 111 (1996)
- [73] H. Watanabe, S. Iwata, *J. Chem. Phys.*, 105, 420 (1996)
- [74] G. V. Hartland, B. F. Henson, V. A. Ventura, P. M. Felker, *J. Phys. Chem.*, 96, 1164 (1992)
- [75] W. Roth, *Dissertation*, Düsseldorf (1998)
- [76] B. T. G. Lutz, J. H. van der Maas, *J. Mol. Struct.*, 213, 436 (1997)
- [77] M. Masella, J. P. Flament, *Chem. Phys. Lett.*, 286, 177 (1998)
- [78] Gaussian 94, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Steward, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, *Gaussian Inc.*, Pittsburgh PA, 1995
- [79] A. P. Scott, L. Radom, *J. Phys. Chem.*, 100, 16502 (1996)
- [80] H. D. Barth, K. Buchhold, S. Djafari, B. reimann, U. Lommatzsch, B. Brutschy, *Chem. Phys.*, 239, 49 (1998)
- [81] G. Berden, W. L. Meerts, M. Schmitt, K. Kleinermanns, *J. Chem. Phys.*, 104, 972 (1996)

- 
- [82] D. A. Estrin, L. Paglieri, G. Corongiu, E. Clementi, *J. Phys. Chem.*, 100, 8701 (1996)
- [83] E. Honegger, S. Leutwyler, *J. Chem. Phys.*, 88, 2582 (1988)
- [84] S. S. Xantheas, T. H. Dunning Jr., 99, 8774 (1993)
- [85] L. Fredin, B. Nolander, G. Ribbegard, *J. Chem. Phys.*, 66, 4065 (1977)
- [86] B. Nelander, *J. Chem. Phys.*, 69, 3870 (1978)
- [87] F. Huisken, M. Kaloudis, A. Klucke, *J. Chem. Phys.*, 104, 17 (1996)
- [88] Z. S. Huang, R. E. Miller, *J. Chem. Phys.*, 91, 6613 (1989)
- [89] Y. Matsumo, T. Ebata, N. Mikami, *J. Chem. Phys.*, 109, 6303 (1998)
- [90] R. N. Pribble, T. S. Zwier, *Faraday Discuss.*, 97, 229 (1994)
- [91] R. N. Pribble, T. S. Zwier, *Science*, 265, 75 (1994)
- [92] S. Furutaka, S. Ikawa, *J. Chem. Phys.*, 108, 5159 (1998)
- [93] R. H. Page, J. G. Frey, Y. R. Shen, Y. T. Lee, *Chem. Phys. Lett.*, 106, 373 (1984)
- [94] J. Sadlej, V. Buch, J. K. Kazimirski, U. Buck, *J. Phys. Chem. A*, 103, 4933 (1999)
- [95] U. Buck, I. Ettischer, M. Melzer, V. Buch, J. Sadlej, *Phys. Rev. Lett.*, 80, 2578 (1998)
- [96] U. Buck, H. Meyer, *Phys. Rev. Lett.*, 52, 109 (1984)
- [97] M. R. Viant, J. D. Cruzan, D. D. Lucas, M. G. Brown, K. Liu, R. J. Saykally, *J. Phys. Chem.*, 101, 9032 (1997)
- [98] N. Pugliano, R. J. Saykally, *Science*, 257, 1937 (1992)
- [99] C. Lee, H. Chen, G. Fitzgerald, *J. Chem. Phys.*, 102, 1266 (1995)
- [100] K. Kuchitsu, Y. Morino, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 38, 805 (1965)
- [101] T. R. Dyke, S. Muentner, *J. Chem. Phys.*, 57, 5011 (1972)
- [102] T. R. Dyke, K. M. Mack, J. S. Muentner, *J. Chem. Phys.*, 66, 498 (1977)
- [103] J. A. Ondutola, T. R. Dyke, *J. Chem. Phys.*, 72, 5062 (1980)
- [104] J. D. Cruzan, M. R. Viant, M. G. Brown, R. J. Saykally, *J. Phys. Chem.*, 101, 9022 (1997)
- [105] J. D. Cruzan, L. B. Braly, K. Liu, M. G. Brown, J. G. Loeser, R. J. Saykally, *Science*, 271, 59 (1996)
- [106] D. Schiöberg, W. A. P. Luck, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 75, 762 (1979)
- [107] J. Hernandez, N. Uras, J. P. Devlin, *J. Chem. Phys.*, 108, 4525 (1998)
- [108] K. Liu, M. G. Brown, J. D. Cruzan, R. J. Saykally, *J. Phys. Chem.*, 101, 9011 (1997)
- [109] K. Liu, M. G. Brown, J. D. Cruzan, R. J. Saykally, *Science*, 271, 62 (1996)
- [110] L. A. Burke, J. O. Jensen, J. L. Jensen, P. N. Krishnan, *Chem. Phys. Lett.*, 206, 293 (1993)

- 
- [111] K. S. Kim, M. Dupuis, G. C. Lie, C. Clementi, Chem. Phys. Lett., 131, 451 (1986)
- [112] B. J. Mhin, J. Kim, S. Lee, K. S. Kim, J. Chem. Phys., 100, 4484 (1994)
- [113] C. Lee, H. Chen, G. Fitzgerald, J. Chem. Phys., 101, 4474 (1994)
- [114] K. Laasonen, M. Parinello, R. Car, C. Lee, D. Vanderbilt, Chem. Phys. Lett., 207, 208 (1993)
- [115] K. Kim, K. S. Kim, J. Chem. Phys., 109, 5886 (1998)
- [116] K. Kim, K. D. Jordan, T. S. Zwier, J. Am. Chem. Soc., 116, 11568 (1994)
- [117] C. E. Dykstra, J. Chem. Phys., 91, 6472 (1989)
- [118] K. A. Franken, M. Jalaie, C. E. Dykstra, Chem. Phys. Lett., 198, 59 (1992)
- [119] K. Liu, M. G. Brown, R. J. Saykally, J. Phys. Chem., 101, 8995 (1997)
- [120] K. Liu, M. G. Brown, C. Carter, R. J. Saykally, J. K. Gregory, D. C. Clary, Nature, 381, 501 (1998)
- [121] J. O. Jensen, P. N. Krishnan, L. A. Burke, Chem. Phys. Lett., 241, 253 (1995)
- [122] J. Kim, D. Majumdar, H. M. Lee, K. S. Kim, J. Chem. Phys., 110, 9128 (1999)
- [123] J. Brudermann, M. Melzer, U. Buck, J. K. Kazimirski, J. Sadlej, V. Buch, J. Chem. Phys., 110, 10649 (1999)
- [124] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, Phys. Rev. B, 37, 178 (1988)
- [125] E. Whalley, „*The Hydrogen Bond*“, ed. P. Schuster, G. Zundel, C. Sandorfy, North Holland, Amsterdam, (1976)
- [126] D. Eisenberg, W. Kauzmann, „*The Structure and Properties of Water*“, Clarendon, Oxford (1969)
- [127] unter anderem: C. J. Tsai, K. D. Jordan, J. Chem. Phys., 95, 3850 (1991);  
J. Jensen, P. N. Krishnan, L. A. Burke, Chem. Phys. Lett., 246, 13 (1995);  
J. Sadlej, V. Buch, J. K. Kazimirski, U. Buck, J. Phys. Chem., 103, 4933 (1999);
- [128] S. C. Farantos, S. Kapetanakis, A. Verigi, J. Chem. Phys., 97, 12158 (1993)
- [129] D. J. Wales, I. Ohmine, J. Chem. Phys., 98, 7245 (1993);  
D. J. Wales, I. Ohmine, J. Chem. Phys., 98, 7257 (1993)
- [130] C. J. Tsai, K. D. Jordan, J. Phys. Chem., 97, 5208 (1993)
- [131] A. Khan, J. Phys. Chem. 99, 12450 (1995)
- [132] L. S. Sremaniak, L. Perera, M. L. Berkowitz, J. Chem. Phys., 105, 3715 (1996)
- [133] C. J. Gruenloh, J. R. Carney, F. C. Hagemeister, C. A. Arrington, J. Chem. Phys., 109, 6601 (1998)

- 
- [134] C. J. Gruenloh, J. R. Carney, C. A. Arrington, T. S. Zwier, S. Y. Fredericks, K. D. Jordan, *Science*, 276, 1678 (1997)
- [135] J. O. Jensen, P. N. Krishnan, L. A. Burke, *Chem. Phys. Lett.*, 260, 499 (1996)
- [136] D. J. Wales, M. P. Hodges, *Chem. Phys. Lett.*, 286, 65 (1998)
- [137] A. H. Narten, M. D. Danford, H. A. Levy, *Discuss. Faraday Soc.*, 43, 97 (1967)
- [138] J. D. Bernal, R. H. Fowler, *J. Chem. Phys.*, 1, 515 (1933)
- [139] M. G. Sceats, S. A. Rice, „*Water-A comprehensive Treatise*“, Vol.7, ed. F. Franks, Plenum Press, New York (1982)
- [140] A. C. Belch, S. A. Rice, *J. Chem. Phys.*, 86, 5676 (1987)
- [141] R. J. Speedy, J. D. Madura, W. L. Jorgensen, *J. Phys. Chem.*, 91, 909 (1987)
- [142] S. W. Benson, *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 5640 (1978)
- [143] S. W. Benson, E. D. Siebert, *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 4269 (1992)
- [144] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, „*Chemie der Elemente*“, Verlag Chemie, Weinheim (1990)
- [145] M. S. Bergren, D. Schuh, M. G. Sceats, S. A. Rice, *J. Chem. Phys.*, 69, 3477 (1978)
- [146] L. A. Curtiss, D. L. Frurips, M. Blander, *J. Chem. Phys.*, 71, 2703 (1979)
- [147] S. K. Kwang, B. J. Mhin, U. S. Choi, K. Lee, *J. Chem. Phys.*, 97, 6649 (1992)
- [148] S. Solomon, *Rev. Geophys.*, 26, 131 (1988);  
M. J. Molina, T. L. Tso, L. T. Molina, F. C. Y. Wang, *Science*, 238, 1253 (1987)
- [149] J. A. Ghormley, *J. Chem. Phys.*, 48, 503 (1968)
- [150] E. Mayer, R. Pletzer, *Nature*, 319, 298 (1986)
- [151] V. Buch, „*Molecular Astrophysics*“, ed. T. Harlquist, Cambridge University, Cambridge (1990)
- [152] A. G. G. M. Tielens, L. J. Allamandola, „*Physical Processes in Interstellar Clouds*“, ed. G. E. Morfill, M. Scholet, Reidel, Dordrecht (1987)
- [153] J. P. Devlin, *Int. Rev. Phys. Chem.*, 9, 29 (1990);  
B. Rowland, N. S. Kadagathur, J. P. Devlin, V. Buch, T. Feldman, M. J. Wojcik, *J. Chem. Phys.*, 102, 8328 (1995);  
V. Buch, L. Delzeit, C. Blackledge, J. P. Devlin, *J. Phys. Chem.*, 100, 3732 (1996);  
L. Delzeit, M. S. Devlin, B. Rowland, J. P. Devlin, *J. Phys. Chem.*, 100, 10076 (1996);  
L. Delzeit, J. P. Devlin, V. Buch, *J. Chem. Phys.*, 107, 3726 (1997)
- [154] V. Buch, J. P. Devlin, *J. Chem. Phys.*, 94, 4091 (1991)
- [155] B. Rowland, J. P. Devlin, *J. Chem. Phys.*, 94, 812 (1991)

- 
- [156] P. Guyot-Sionnest, J. H. Hunt, Y. R. Shen, Phys. Rev. Lett., 59, 1597 (1988)
- [157] Q. D. R. Superfine, E. Freysz, Y. R. Shen, Phys. Rev. Lett., 70, 2313 (1993)
- [158] C. Jacoby, P. Hering, M. Schmitt, W. Roth, K. Kleinermanns, Chem. Phys., 239, 23 (1998)
- [159] A. Schiefke, C. Deusen, C. Jacoby, M. Gerhards, M. Schmitt, K. Kleinermanns, J. Chem. Phys., 102, 9197 (1995)
- [160] Christen, Vögtle, „*Organische Chemie*“, Salle und Sauerländer, Frankfurt (1992)
- [161] P. Imhof, W. Roth, C. Janzen, D. Spangenberg, K. Kleinermanns, Chem. Phys., 242, 141 (1999)
- [162] P. Imhof, W. Roth, C. Janzen, D. Spangenberg, K. Kleinermanns, Chem. Phys., 242, 153 (1999)
- [163] H. Hofstadter, J. Chem. Phys., 6, 536 (1938)
- [164] H. Gillette, F. Daniels, J. Am. Chem. Soc., 58, 1139 (1936)
- [165] R. C. Millikan, K. S. Pitzer, J. Am. Chem. Soc., 80, 3515 (1958)
- [166] R. Zhang, Ch. Lifshitz, J. Phys. Chem., 100, 960 (1996)
- [167] Th. Neuheuser, B. A. Hess, Ch. Reutel, E. Weber, J. Phys. Chem., 98, 6459 (1994)
- [168] A. Winkler, J. B. Mehl, P. Hess, J. Chem. Phys., 100, 2717 (1994)
- [169] Durchführung der Rechnungen: P. Imhof, Universität Düsseldorf
- [170] S. F. Boys, F. Bernardi, Mol. Phys., 19, 553 (1970)
- [171] P. Imhof, *Dissertation*, Düsseldorf, in Vorbereitung
- [172] W. Hocking, Z. Naturforsch., 31a, 1113 (1976)
- [173] J. Karle, L. O. Brockway, J. Am. Chem. Soc., 66, 574 (1944)
- [174] H. D. Bist, J. C. D. Brand, D. R. Williams, J. Mol. Spect., 24, 402 (1967)
- [175] R. J. Jakobsen, Y. Mikawa, J. W. Brasch, Spectrochim. Acta A, 23 (7), 2199 (1967)
- [176] D. M. Mathews, R. W. Sheets, J. Chem. Soc. A, 2203 (1969)
- [177] Y. Maréchal, J. Chem. Phys., 87, 6344 (1987)
- [178] L. Turi, J. J. Dannenberg, J. Phys. Chem., 97, 12197 (1993)
- [179] J. E. Bertie, K. H. Michelian, J. Chem. Phys., 77, 5267 (1982)
- [180] M Haurie, A. Novak, J. Chem. Phys., 62, 137 (1965)
- [181] H. R. Zelsmann, Z. Mielke, Y. Maréchal, J. Mol. Struct., 237, 237 (1990)
- [182] W. J. Tabor, J. Chem. Phys., 27, 974 (1957)
- [183] G. Varsanyi, „*Assignments for vibrational Spectra of 700 Benzene Derivatives*“, Wiley, New York (1974)