

# Doppelresonanzspektroskopie an biologisch relevanten Systemen



# Doppelresonanzspektroskopie an biologisch relevanten Systemen

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DES DOKTORGRADES (DR. RER. NAT.).

Von Dipl.-Chem. Christian Plützer aus Mönchengladbach an der  
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der  
Heinrich-Heine-Universität vorgelegt.

Düsseldorf, Dezember 2002

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Oktober 1998 bis November 2002 im Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie I der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf unter der Anleitung von Prof. Dr. Karl Kleinermanns angefertigt.

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

Referent: Prof. Dr. K. Kleinermanns

Koreferent: Priv. Doz. Dr. M. Schmitt

Tag der mündlichen Prüfung: 27.01.2003

Diese Dissertation ist elektronisch veröffentlicht und unter <http://www.ulb.uni-duesseldorf.de/diss/Mathematisch-Naturwissenschaftliche/2003/Plützer.pdf> archiviert.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Tabellenverzeichnis</b> . . . . .	<b>VII</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b> . . . . .	<b>IX</b>
<b>1 Einleitung</b> . . . . .	<b>1</b>
<b>2 Grundlagen</b> . . . . .	<b>3</b>
2.1 Spektroskopische Methoden . . . . .	3
2.2 Molekularstrahlen . . . . .	7
2.3 Nichtlineare Optik . . . . .	13
2.4 Experimenteller Aufbau . . . . .	15
2.5 Die theoretischen Methoden . . . . .	22
<b>I Ergebnisse</b> . . . . .	<b>25</b>
<b>3 Der Phenol-Methanol Cluster</b> . . . . .	<b>27</b>
3.1 Untersuchungen an den verschiedenen Isotopomeren . . . . .	29
3.2 Untersuchung der Torsion . . . . .	32
3.3 Die intermolekularen Schwingungsübergänge . . . . .	36
3.4 DF-Spektren und intermolekulare Grundzustandsschwingungen . . . . .	44
<b>4 Die Benzotriazol-Wasser Cluster</b> . . . . .	<b>47</b>
4.1 Das Benzotriazolmonomer . . . . .	48
4.2 Der Benzotriazol(H <sub>2</sub> O) <sub>1</sub> Cluster . . . . .	51
4.3 Der Benzotriazol(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> Cluster . . . . .	60
4.4 Die Übergangszustände der Tautomerie . . . . .	65
4.5 Diskussion der Ergebnisse . . . . .	70

---

<b>5 Die DNA-Base Adenin</b> . . . . .	<b>75</b>
5.1 Die REMPI-Spektren . . . . .	77
5.2 Die IR-UV-Doppelresonanzspektren . . . . .	79
5.3 Die Isotomere des Adenins . . . . .	86
5.4 Das Ionisationspotential von Adenin . . . . .	92
<b>6 Das Adeninbasenpaar und seine Derivate</b> . . . . .	<b>95</b>
6.1 Das Massenspektrum . . . . .	95
6.2 Das Adenindimer . . . . .	97
6.3 Der 7-Methyladenin-Adenin Cluster . . . . .	103
6.4 Das 9-Methyladenindimer . . . . .	111
<b>7 Das Adenin-Thymin Basenpaar und seine Derivate</b> . . . . .	<b>113</b>
7.1 Der Adenin-Thymin Cluster . . . . .	113
7.2 Die Cluster der methylierten Derivate . . . . .	118
7.3 Der 9-Methyladenin-Thymin Cluster . . . . .	118
<b>8 Zusammenfassung</b> . . . . .	<b>123</b>
<b>Literaturverzeichnis</b> . . . . .	<b>127</b>
<b>9 Danksagung</b> . . . . .	<b>135</b>

# Tabellenverzeichnis

2.1	Energien der Laserpulse . . . . .	16
2.2	Steuerpulszeiten des Experiments . . . . .	22
3.1	Elektronische Ursprünge und relative Schwingungsfrequenzen der $d_n$ -Phenol-Methanol Cluster . . . . .	33
3.2	Intermolekularen $S_1$ -Schwingungsfrequenzen . . . . .	36
3.3	Berechnete $S_1$ -Schwingungsfrequenzen . . . . .	38
3.4	Relative Schwingungsfrequenzen des elektronischen Grundzu- stands des Phenol-Methanols . . . . .	39
3.5	$S_0$ -Schwingungsfrequenzen auf HF//6-31G(d,p)-Niveau . . . . .	42
3.6	$S_0$ -Schwingungsfrequenzen auf MP2//6-31G(d,p)-Niveau . . . . .	42
3.7	$S_1$ -Schwingungsfrequenzen für fünf Isotopomere . . . . .	43
4.1	Elektronische Ursprünge der Benzotriazol-Wasser Cluster . . . . .	49
4.2	Stabilisierungsenergien der Benzotriazol( $H_2O$ ) <sub>1</sub> Cluster . . . . .	51
4.3	Experimentelle IR-Frequenzen von Benzotriazol( $H_2O$ ) <sub>1</sub> . . . . .	53
4.4	Absolute und relative Stabilisierungsenergien . . . . .	56
4.5	Experimentelle IR-Frequenzen von Benzotriazol( $H_2O$ ) <sub>2</sub> . . . . .	63
4.6	Charakteristische Punkte auf der Benzotriazol Potentialfläche . . . . .	64
4.7	Charakteristische Punkte auf der Benzotriazol( $H_2O$ ) <sub>1</sub> Potential- fläche . . . . .	65
4.8	Charakteristische Punkte auf der Benzotriazol( $H_2O$ ) <sub>2</sub> Potential- fläche . . . . .	68
4.9	Enthalpie und Gibbs'sche Aktivierungsenergie . . . . .	69
4.10	Intermolekulare Schwingungen der beiden Bandensysteme des $2H$ -Benzotriazol( $H_2O$ ) <sub>1</sub> . . . . .	71
4.11	Intermolekulare Schwingungen der beiden Bandensysteme des $2H$ -Benzotriazol( $H_2O$ ) <sub>2</sub> . . . . .	73

5.1	Stabilisierungsenergien der verschiedenen Tautomere des Adenins . . . . .	77
5.2	Vergleich der experimentellen IR-Frequenzen mit den berechneten Frequenzen . . . . .	87
5.3	IR-Schwingungsfrequenzen der analysierten Banden . . . . .	91



# Abbildungsverzeichnis

2.1	Termschema für den REMPI-Prozeß . . . . .	3
2.2	Termschema für die UV-UV- und IR-UV-SHB . . . . .	5
2.3	Termschema für LIF- und DF-Spektroskopie . . . . .	7
2.4	Atomares Modell der adiabatischen Abkühlung . . . . .	9
2.5	Fluoreszenzspektrum von $NO_2$ . . . . .	12
2.6	Die IR-UV-Doppelresonanzapparatur . . . . .	17
2.7	Probengefäße und Pulsdüse . . . . .	19
2.8	Flugzeitmassenspektrometer . . . . .	20
3.1	R2PI-Spektren von $d_{0-5}$ -Phenol-Methanol . . . . .	28
3.2	UV-UV-SHB der $d_1$ -Isotopomere des Phenol-Methanols . . . . .	30
3.3	UV-UV-SHB der $d_4$ -Isotopomere des Phenol-Methanols . . . . .	31
3.4	Rotations- und Translationsachsen des Phenol-Methanols . . . . .	32
3.5	UV-UV-SHB der Torsionskomponente des Phenol-Methanol Clusters . . . . .	35
3.6	Librationsbewegung $\beta_2$ und Methyلتorsionsbewegung . . . . .	37
3.7	Intermolekulare Potentialfläche . . . . .	40
3.8	Dispergierte Fluorezenzspektren . . . . .	45
4.1	Tautomere Strukturen des Benzotriazols . . . . .	48
4.2	IR-UV-SHB von 2H-Benzotriazol( $H_2O$ ) $_{0-2}$ . . . . .	50
4.3	Optimierte Strukturen des Benzotriazol( $H_2O$ ) $_1$ Clusters . . . . .	52
4.4	REMPI-Spektrum der 2H-Benzotriazol( $H_2O$ ) $_{1,2}$ Cluster . . . . .	54
4.5	REMPI-Spektrum des einfach deuterierten Benzotriazol(Wasser) $_1$ Clusters . . . . .	57
4.6	UV-IR-SHB von 2H-Benzotriazol( $H_2O$ ) $_1$ . . . . .	59
4.7	IR-UV-SHB der verschiedenen $d_1$ -Isotopomere . . . . .	61
4.8	Startgeometrien zur Berechnung des Benzotriazol( $H_2O$ ) $_2$ Clus- ters . . . . .	62

---

4.9	1H- und 2H-Benzotriazol(H <sub>2</sub> O) <sub>0,1,2</sub> mit den dazugehörigen Übergangszuständen . . . . .	66
5.1	Strukturen der unterschiedlichen Tautomere des Adenins . . . . .	76
5.2	R2PI-Spektrum von Adenin und 9-Methyladenin . . . . .	78
5.3	IR-UV-Doppelresonanzspektren von Adenin . . . . .	80
5.4	Das N7H-Tautomer des Adenins im elektronischen Grundzustand . . . . .	82
5.5	IR-UV-Doppelresonanzspektren von 9-Methyladenin . . . . .	84
5.6	IR-Absorptionsspektrum von Adenin in einer Gaszelle . . . . .	85
5.7	R2PI-Spektren von d <sub>0</sub> - und d <sub>1</sub> -Adenin . . . . .	88
5.8	IR-UV-SHB Spektren der verschiedenen Isotopomerenbanden . . . . .	90
5.9	Zweifarbige REMPI-Spektrum von Adenin . . . . .	93
6.1	Flugzeitmassenspektrum von Adenin und Thymin . . . . .	96
6.2	REMPI-Spektren des Adenin-Adenin Clusters . . . . .	98
6.3	IR-UV-Doppelresonanzspektrum von Adenin-Adenin . . . . .	100
6.4	Vergleich des experimentellen Spektrums mit ab initio Rechnungen . . . . .	102
6.5	R2PI-Spektrum von 7-Methyladenin-Adenin . . . . .	104
6.6	IR-UV-Doppelresonanzspektrum von 7MA-A . . . . .	105
6.7	Vergleich des experimentellen Spektrums von 7MA-A mit ab initio Rechnungen . . . . .	107
6.8	R2PI-Spektrum von 9-Methyladenin-Adenin . . . . .	109
6.9	IR-UV-Doppelresonanzspektrum von 9MA-A . . . . .	110
7.1	R2PI-Spektrum vom Adenin-Thymin Basenpaar . . . . .	115
7.2	IR-UV-Doppelresonanzspektrum von Adenin-Thymin . . . . .	117
7.3	Vergleich des experimentellen Spektrums von Adenin-Thymin mit ab initio Rechnungen . . . . .	119
7.4	R2PI-Spektrum von 9-Methyladenin-Thymin . . . . .	120
7.5	IR-UV-Doppelresonanzspektrum von 9MA-T . . . . .	121

---

## Einleitung

Die intermolekularen Wechselwirkungen spielen bei der Betrachtung von biologischen Systemen eine entscheidende Rolle. Sie sind einer der strukturgebenden Parameter in der DNA-Helix und in der Faltblattstruktur der Proteine. Diese Wechselwirkungen sind hauptsächlich Wasserstoffbrückenbindungen und van der Waals Kräfte mit Bindungsenergien von weniger als  $40 \text{ kJmol}^{-1}$ . Die relativ geringe Bindungsenergie ist einer ihrer entscheidenden Vorteile gegenüber der chemischen Bindung. Sie gewährleisten ein großes Maß an Flexibilität in biologischen Makromolekülen. Dadurch können sie sich unter Einwirkung von äußeren Zwängen fast beliebig verformen, ohne irreversibel Bindungen brechen zu müssen. Das ist besonders wichtig bei der DNA, die die Erbinformation der Lebewesen speichert und sich so vor möglichen Mutationen oder Zerstörung schützt. Die Tautomerie und der Protonentransfer in Molekülen findet überwiegend entlang von Wasserstoffbrückenbindungen statt. Teilweise wird dieses Phänomen auch von den benachbarten Molekülen katalysiert. Um diese Mechanismen zu verstehen ist es notwendig die mikroskopischen Eigenschaften der Bausteine des "Lebens" zu erforschen. Dabei wird auf Modellsysteme zum allgemeinen Studium der unterschiedlichen intermolekularen Wechselwirkungen zurückgegriffen. Mit den dort gewonnenen Erkenntnissen können dann die wesentlich komplexeren biologischen Systeme, wie die DNA-Basenpaare, erforscht werden.

Eine sehr gute Methode zur Betrachtung isolierter Systeme ist die Spektroskopie in Molekularstrahlen. In ihr können die zu untersuchenden Moleküle oder Cluster ohne äußere Beeinflussung, wie durch das Lösungsmittel oder Edelgasmatrizen, studiert werden. Zur Untersuchung von Struktur und Photochemie hat sich die Laserspektroskopie, speziell Doppelresonanzexperimente, als sehr vorteilhaft erwiesen. Mit dieser Methode können die Systeme im elektronischen Grund- und angeregten Zustand untersucht werden. Dabei können je nach Wahl des Spektralbereichs die für die Struktur besonders charakteristischen Schwingungen gemessen und gestützt von Rechnungen auf ab initio Basis analysiert werden. Die Untersuchungen der isolierten Moleküle und Cluster sollen dazu beitragen ein tieferes Verständnis für die

Vorgänge in den makroskopischen Systemen zu gewinnen.

Mit diesem Hintergrund werden in der vorliegenden Arbeit folgende interessante Fragestellungen bearbeitet. Die Förderung der Tautomerie in Benzotriazol durch die Clusterbildung mit Wasser, die Auswirkungen von zwei konkurrierenden intermolekularen Wechselwirkungen wie der Wasserstoffbrückenbindung und van der Waals Kräften im Phenol-Methanol, die Photochemie der DNA-Base Adenin und ihrer Isotopomere, die Clusterbildung von Adenin mit sich selber und den methylierten Derivaten und schließlich die Struktur des isolierten Adenin-Thymin Basenpaars. Zur Untersuchung der verschiedenen Effekte wurden IR-UV- und UV-UV- Doppelresonanzexperimente sowie die Ein- und Zweifarben REMPI-Spektroskopie angewandt.

# Grundlagen

## 2.1 Spektroskopische Methoden

### 2.1.1 RESONANZVERSTÄRKTE MEHRPHOTONENIONISATION

Die resonanzverstärkte Mehrphotonenionisation wird im allgemeinen mit REMPI (Resonance Enhanced MultiPhoton Ionisation) abgekürzt. Hierbei werden die zu untersuchenden Atome, Moleküle oder Cluster mit einem Photon vom elektronischen Grundzustand ( $S_0$ ) in einen elektronisch angeregten Zustand ( $S_n, n > 0$ ) überführt. Mit einem zweiten Photon werden diese

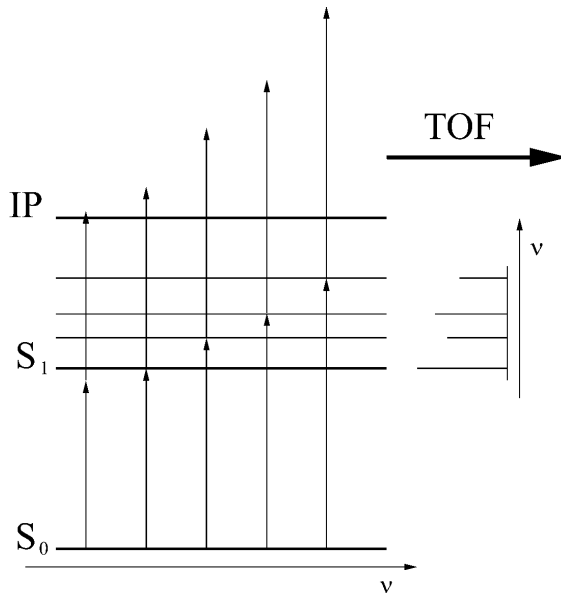


Abbildung 2.1: Termschema für den REMPI-Prozess [1]

dann ionisiert und können dann mittels eines Ionendetektors nachgewiesen werden. Entspricht die Energie des ersten Photons einer Resonanz, dann tritt ein verstärktes Ionensignal auf, weil zwei aufeinanderfolgende Einphotonenprozesse stattfinden können. Im nichtresonanten Fall wird die Ionisation über einen intensitätsschwachen Zweiphotonenprozeß hervorgerufen. Bei der einfachsten REMPI-Methode wird ein Zweiphotonenprozeß mit zwei energetisch gleichen Photonen durchgeführt, (1+1)REMPI oder (1+1)R2PI (Resonant Two Photon Ionisation) genannt (Abb. 2.1). Reicht nun die Energie des zweiten Photons nicht zur Ionisation aus oder ist die Energie so hoch, daß eine Fragmentation der zu untersuchenden Moleküle oder Cluster auftritt, dann kann man mit der Zweifarben-REMPI-Methode wesentlich bessere Ergebnisse erzielen. Hierbei wird die Energie des zweiten Photons der Ionisations- bzw. Fragmentationsenergie des zu untersuchenden Systems angepaßt. Diese Methode wird üblicherweise mit (1+1')REMPI oder (1+1')R2PI abgekürzt. Als Ionendetektor wird ein Flugzeitmassenspektrometer TOF (Time Of Flight) verwandt. Das hat den Vorteil, daß man zu der spektralen Information des zu untersuchenden Systems auch noch die dazu passende Masseninformation erhält. Dadurch kann man selektiv ein Spektrum zum Beispiel einer Clustergröße aufnehmen. Bei der Verwendung eines Flugzeitmassenspektrometers als Detektor ist es notwendig einen gepulsten Laser mit einer Pulslänge von weniger als 10 ns zur Ionisation zu verwenden, da zur Bestimmung der Flugzeit ein genau definierter Startzeitpunkt gegeben sein muß.

### 2.1.2 DOPPELRESONANZSPEKTROSKOPIE

Die Doppelresonanzspektroskopie wird üblicherweise auch spektrales Lochbrennen (SHB = Spectral Hole Burning) genannt. Mit dieser Methode ist es möglich, Moleküle oder Cluster mit gleicher Masse aber unterschiedlichen Grundzuständen spektral zu trennen und diskrete Spektren von ihnen aufzunehmen. Bei dieser Spektroskopie werden ein Brenn- und ein Analyselaser benötigt. Der Analyselaser (Abb. 2.2) wird festfrequent auf ein R2PI-Signal der zu untersuchenden Spezies gesetzt und die Wellenlänge des Brennlasers (Abb. 2.2 UV/VIS, IR) wird in einem größeren Spektralbereich variiert. Zwischen dem Brenn- und Analyselaser liegt eine zeitliche Verzögerung von 50-100 ns. Die zeitliche Verzögerung wird auf die Lebensdauer des durch den Brenn laser angeregten Zustands optimiert, um möglichst tiefe „Löcher“ zu erhalten. In einem reinen Zwei-Niveausystem kann die Depopulation des  $S_0$ -

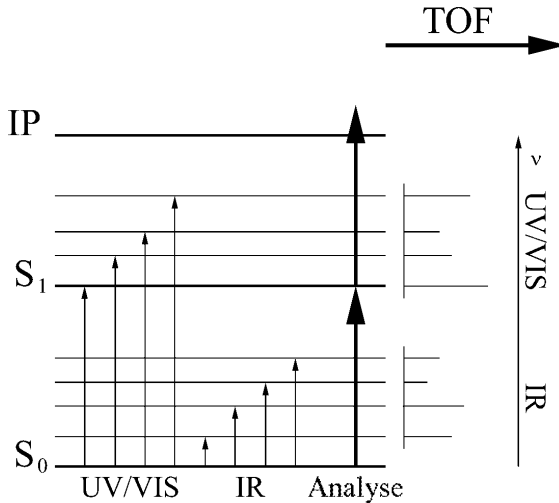


Abbildung 2.2: Termschema für die UV-UV- und IR-UV-Doppelresonanzspektroskopie

Zustandes maximal 50% erreichen. Durch schnelle (gemessen an der Dauer eines Laserpulses von ca. 10 ns) Verlustprozesse in weitere Zerfallskanäle des  $S_1$  kann diese Rate aber überschritten werden. Schnelle Verlustkanäle sind z.B. ISC (InterSystem Crossing), intramolekulare Schwingungsenergieumverteilung (IVR, Intramolecular Vibrational Redistribution) oder chemische Reaktionen (wie Schwingungsprädissoziation VP, Vibrational Predissociation) [2]. Da die Ionisation in einem elektrischen Feld stattfindet, werden Ionen und Elektronen getrennt und die Rekombinationsrate ist vernachlässigbar klein. Für die endgültige Lochtiefe ist das Verhältnis der Rate der Resonanzfluoreszenz zu allen anderen Verlustprozessen entscheidend. Als Verlustkanäle stehen folgende Wege zur Verfügung:

- Inter System Crossing in den Triplett-Zustand
- Photodissoziation, Prädissoziation im  $S_1$ -Zustand
- Fluoreszenz in angeregte Schwingungszustände des elektronischen Grundzustands  $S_0$

- Bei Anregung in Schwingungszustände des  $S_1$ -Zustands: Internal Conversion in andere Schwingungszustände oder den schwingungslosen  $S_0$ -Zustand
- Ionisation der Atome, Moleküle und Cluster (UV-UV-Doppelresonanzspektroskopie)

### 2.1.3 FLUORESZENZSPEKTROSKOPIE

Bei der Fluoreszenzspektroskopie unterscheidet man zwischen der Messung der Anregungsfluoreszenz, hier der Laserinduzierten Fluoreszenz (LIF), und der Dispergierten Fluoreszenz (DF). Bei der LIF-Spektroskopie wird die Wellenlänge des Anregungslaser variiert, und gleichzeitig werden alle vom zu untersuchenden System emittierten Photonen jeglicher Wellenlänge detektiert. Das bedeutet, daß man das Spektrum des elektronisch angeregten Zustands  $S_1$  aufnimmt. Die Spektren sind vergleichbar mit den REMPI-Spektren. Bei der DF-Spektroskopie wird der Anregungslaser energetisch auf einen Zustand im elektronisch angeregten Zustand  $S_1$  gesetzt und die vom System emittierten Photonen werden spektral analysiert. Man erhält dadurch ein Spektrum des elektronischen Grundzustands  $S_0$  des sich im angeregten Zustand  $S_1$  befindenden Systems. Die so erhaltenen Spektren sind vergleichbar mit IR-UV-Doppelresonanzspektren. Der Vorteil dieser beiden Spektroskopiearten gegenüber der Ionisationsspektroskopien ist, daß man unabhängig von der Höhe des Ionisationspotentials Spektren aufnehmen kann. Dadurch tritt weniger Fragmentation auf bzw. man muß keine höherenergetischen Laser zum Erreichen des Ionisationspotentials einsetzen. Nachteile sind die fehlende Massenauflösung und strahlungslose Zerfallprozesse bei manchen angeregten Systemen zum Beispiel verzögerte Fluoreszenz oder InterSystem Crossing (ISC).



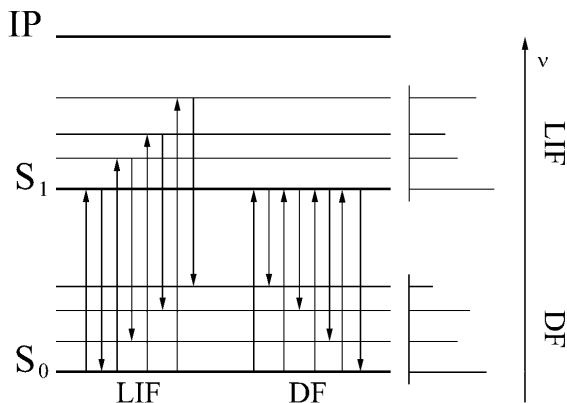


Abbildung 2.3: Termschema für Laserinduzierte und Dispergierte Fluoreszenzspektroskopie

## 2.2 Molekularstrahlen

### 2.2.1 VORTEILE DER ÜBERSCHALLDÜSENSTRAHLEN

Für die Spektroskopie von instabilen Molekülen und Clustern ist es notwendig, bei niedrigen Temperaturen zu arbeiten, um eine thermische Dissoziation zu vermeiden. Weiter möchte man nur möglichst niedrige Rotations- und Schwingungsniveaus besetzt haben, damit definierte Quantenzustände vorliegen und die Spektren besser zu interpretieren sind. Man vermeidet so heiße Banden, und außerdem verringert sich die Dopplerbreite der Banden. Spektroskopie in Matrizen oder superfluiden Edelgaströpfchen können zu den gleichen Ergebnissen führen. Meistens treten aber immer noch unerwünschte Wechselwirkungen der Moleküle oder Cluster mit ihrer Umgebung auf, wodurch zusätzliche Banden in den Spektren auftreten oder Banden zu einer anderen Frequenz verschoben werden.

Eine Methode zur Erzeugung wechselwirkungsfreier Spektren von Molekülen oder Clustern mit der Umgebung ist die Spektroskopie in Überschalldüsenstrahlen, die nach dem Prinzip der isentropischen Abkühlung funktionieren [3]. Sie ermöglicht es, hochauflösende Spektroskopie zu betreiben. Als Trägergas verwendet man meistens einatomige, inerte Gase wie Helium, Argon, Neon, etc. Der Grund hierfür liegt darin, daß sie keine Ener-

gie in Rotations- oder Schwingungsfreiheitsgrade speichern können und mit der Probe keine chemischen Reaktionen eingehen. Helium ist dabei den anderen Edelgasen vorzuziehen, weil es nur eine sehr geringe Polarisierbarkeit besitzt und somit keine van-der-Waals-Cluster mit der Probe bildet. Ein weiterer Vorteil von Helium ist, daß es im elektronischen Grundzustand keine stabilen  $\text{He}_2$ -Komplexe bildet. In Überschallstrahlen sinkt die Translations-temperatur auf unter ein Kelvin. Durch gerichtete Stöße mit dem Trägergas kühlen sich so auch die Translationsfreiheitsgrade der Probe bis auf die Temperatur desselben ab. Die Rotations- und Schwingungsfreiheitsgrade werden durch diese Stöße aber nicht so effektiv abgekühlt. Ein typischer Wert für die Schwingungstemperatur ist 10-20 K, die Rotationstemperatur liegt zwischen der Translations- und der Schwingungstemperatur [10] bei 1-5 K. Der Prozentsatz an in den Strahl aufgenommenen Molekülen ist generell so gering, daß man weiterhin die Voraussetzungen des freien Trägergases annehmen kann.

### 2.2.2 GRUNDLAGEN DER ÜBERSCHALLDÜSENSTRAHLEN

Eine Molekularstrahlquelle besteht aus einem Hochdruckreservoir, welches eine Öffnung besitzt, aus der das Gas austreten kann. Wird der Überschalldüsenstrahl durch Blenden kollimiert, spricht man von einem Molekularstrahl. Natürlich müssen ausreichend hohe Pumpenkapazitäten vorhanden sein, damit der Druck hinter der Öffnung nicht zu hoch ist. Fehlt an dieser Apparatur jegliche Kollimationsvorrichtung, die die Strahldivergenz einengen, spricht man von einem freien Düsenstrahl (free jet). Die geläufigsten Molekularstrahlen sind effusive Strahlen, bei denen die Öffnung sehr groß im Vergleich zu der mittleren freien Weglänge des Gases  $\lambda_0$  im Reservoir mit dem Druck  $P_0$  ist. Bei der effusiven Quelle sind in der Öffnung im wesentlichen keine Stöße zwischen den Gasmolekülen im austretenden Strahl zu beobachten. Das hat zur Folge, daß die Moleküle eine für die Reservoirtemperatur charakteristische Maxwell-Boltzmann Geschwindigkeitsverteilung haben. Aus der Sicht des Spektroskopikers besetzen die Moleküle im Strahl die gleichen internen Quantenzustände wie im Reservoir.

1951 stellten Kantrowitz und Grey einen molekularen Überschalldüsenstrahl vor, der die internen Freiheitsgrade und die der Translation abkühlt [4]. Bei ihrem Aufbau ist der Reservoirdruck oder der Düsendurchmesser  $D$  so gewählt, daß  $D \ll \lambda_0$  ist. Das hat zur Folge, daß das Gas beim Durchtritt

durch die Düse und auch noch dahinter eine sehr hohe Stoßzahl hat. Solch ein Strömungssystem wird auch als hydrodynamisch bezeichnet.

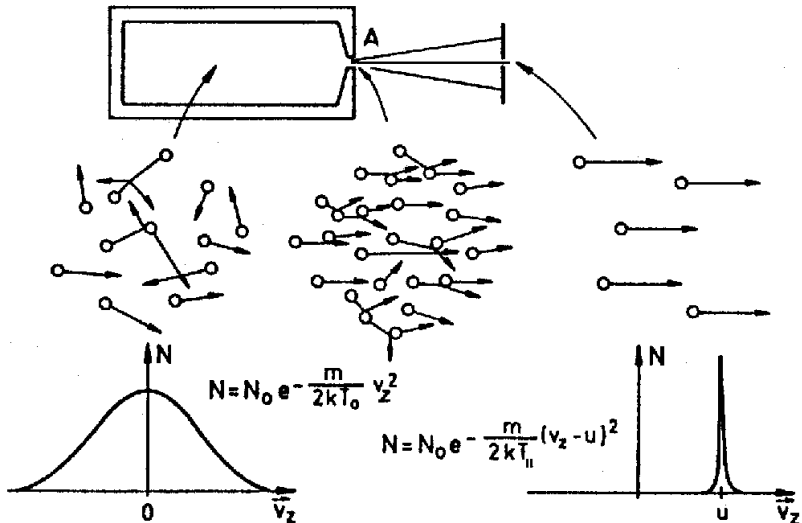


Abbildung 2.4: Atomares Modell der adiabatischen Abkühlung während der Expansion mit den jeweiligen Geschwindigkeitsverteilungen [9]

Die hydrodynamische Expansion wandelt die mit wahlloser, atomarer Bewegung assoziierte Enthalpie in einen gerichteten Massenfluß um. Dieser Prozeß erzeugt also eine Zunahme der Massenflußgeschwindigkeit  $u$ . Die Umwandlung der statistischen atomaren Bewegungen in einen gerichteten Massenfluß verursacht die Abnahme der Temperatur. Die klassische Schallgeschwindigkeit ist definiert als

$$a = \sqrt{\frac{\gamma kT}{m}} \quad \text{mit} \quad \gamma = \frac{C_p}{C_v} \quad (2-1)$$

und nimmt somit ab, aber die Machzahl  $M \equiv \frac{u}{a}$  nimmt zu. Am engsten Punkt der Düse ist die Machzahl bei einer idealen Expansion gleich 1. Nach der anschließenden Expansion außerhalb der Öffnung ist sie dann größer 1, so daß man den sogenannten Überschalldüsenstrahl erhält. Der Grund hierfür ist nicht ein starker Anstieg des Massenflusses sondern die Abnahme der

lokalen Schallgeschwindigkeit. Durch den Einbau eines Skimmers wenige Zentimeter vor der Düse schält man den homogensten Strahlteil aus dem gesamten Überschallstrahl, und verhindert so, daß auch die turbulenten Seitenflanken des Strahls, die wieder eine andere Geschwindigkeitsverteilung haben als der Kern, spektroskopiert werden.

In der Abbildung 2.4 ist der Unterschied zwischen der Maxwell-Boltzmann-Geschwindigkeitsverteilung in der Gaszelle und der Verteilung beim Überschalldüsenstrahl deutlich zu erkennen. Die Position der effusiven Bande ist durch

$$v = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \quad (2-2)$$

bestimmt. Die Abkühlung der Moleküle im Überschalldüsenstrahl erkennt man an der wesentlich schmaleren Geschwindigkeitsverteilung. Es ist zu beachten, daß die Translationstemperatur senkrecht zum Strahl durch die Breite der Geschwindigkeitsverteilung gegeben ist und nicht durch die Position der Bande. Da der energetische Ausgleich zwischen der Translation und Rotation relativ schnell verläuft, tritt auch eine starke Rotationsabkühlung auf. Die Relaxation der Schwingungen ist aber wesentlich langsamer, so daß sich die Moleküle schon in der stoßfreien Zone des Überschalldüsenstrahls befinden und deshalb dieser Freiheitsgrad nicht so stark abgekühlt werden kann. Um Aussagen über die Temperatur des Strahls zu machen, nimmt man unter reversiblen, adiabatischen Bedingungen eine isentropische Expansion eines idealen Gases an. Unter diesen Voraussetzungen für Temperatur, Druck und die Dichte des Strahls als Funktion der Länge kann man dann folgende Gleichung verwenden [5]:

$$\frac{T}{T_0} = \left(\frac{P}{P_0}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = \left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)^{\gamma-1} = \frac{1}{1 + \frac{1}{2}(\gamma-1)M^2} \quad (2-3)$$

$T_0$ ,  $P_0$ ,  $\rho_0$  sind die Werte im Reservoir und die nichtindizierten die Werte für den Strahl. Wenn man das expandierende Gas wie ein kontinuierlich austretendes Medium behandelt, ergibt sich die Machzahl als Funktion des Abstands  $X$  von der Düse.

$$M = A \left(\frac{X}{D}\right)^{\gamma-1} \quad (2-4)$$

$D$  ist der Düsendurchmesser und  $A$  ist eine Konstante, die von  $\gamma$  abhängt. Für monoatomige Gase ist  $A = 3,26$ . Anderson und Fenn kamen zu dem Schluß,

daß die Dichte des Gases soweit fällt, daß die Stoßrate für die Neuverteilung der Geschwindigkeit nach der hydrodynamischen Strömungsgleichung nicht aufrechterhalten wird [6]. Die absolute Zahl der Stöße ist endlich, und somit nähern sich die Machzahl und die Temperatur asymptotisch einem bestimmten Wert an. Sie entwickelten empirisch eine Gleichung, in der sie das Gas als harte, nicht deformierbare Kugeln betrachteten.

$$\begin{aligned} M_{max} &= 2,05\epsilon^{-\frac{(1-\gamma)}{\gamma}} \left(\frac{\lambda_0}{D}\right)^{\frac{(1-\gamma)}{\gamma}} \\ &= 133(P_0D)^{0,4} \quad \text{für Argon} \end{aligned} \quad (2-5)$$

$\epsilon$  ist hier die effektive Stoßkonstante, die die wahllose Änderung der Geschwindigkeit beim Stoß in einen Zusammenhang bringt. Für Helium wurde herausgefunden, daß zusätzliche Quanteneffekte und die Änderung des intermolekularen Potentials bei niedrigen Temperaturen den Stoßquerschnitt stark vergrößern [7]. Das hat zur Folge, daß die Machzahl stärker zunimmt als in Gl. 2-5 angegeben und somit die Translationstemperatur auch stärker abnimmt. Je größer der Düsendurchmesser ist, desto größer wird die Expansionsstrecke, nach der sich dann das Gas nur noch mit einer konstanten Geschwindigkeit von der Düse wegbewegt. Aus diesem Grund können nicht beliebig große Düsen verwendet werden, da man sonst am Eintrittsfenster des Lasers noch keinen Düsenstrahl hat. Da in der hier verwendeten Apparatur auch noch ein Skimmer verwendet wird, ist der Düsendurchmesser noch wesentlich kleiner zu wählen, da der Skimmer in dem Bereich der konstanten Geschwindigkeit sein muß. Um möglichst gute Stoßbedingungen zu erhalten, versucht man einen hohen Reservoirdruck einzustellen. Die limitierende Größe für den Reservoirdruck ist die Vakuumpumpenkapazität in der Vorkammer. Der Druck sollte dort nicht über  $10^{-5}$  mbar liegen. Zur Erzeugung von Clustern im Überschalldüsenstrahl ist noch zu erwähnen, daß die Konzentration der Monomere gering gehalten werden muß, da sie sonst zu viele Stöße untereinander haben, so daß sie kondensieren können. Zur Verdeutlichung der Vorteile der Spektroskopie in Überschalldüsenstrahlen zeigt die Abb. 2.5 ein Fluoreszenzspektrum von  $NO_2$  unter verschiedenen Bedingungen. Das obere Spektrum in Abb. 2.5 wurde bei Raumtemperatur und 0,04 Torr reiner Stickstoffdioxidatmosphäre aufgenommen. Das folgende Spektrum ist mit reinem  $NO_2$  in einem Überschalldüsenstrahl aufgenommen worden und das dritte in einem Überschalldüsenstrahl mit 5%  $NO_2$  in Argon.

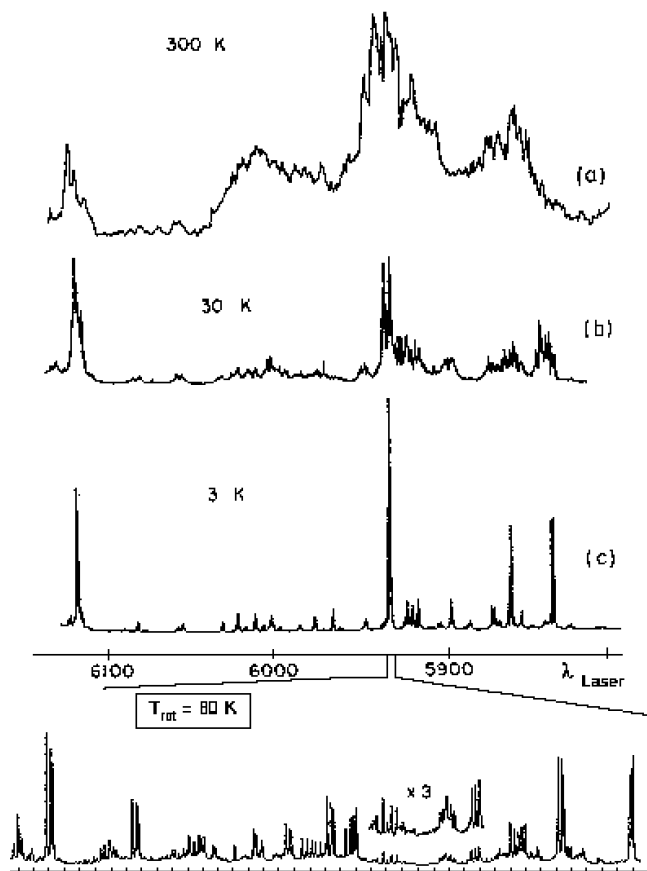


Abbildung 2.5: Fluoreszenzspektrum von  $\text{NO}_2$  unter verschiedenen Bedingungen [8,9]

Das letzte wurde mit einem Einmodenlaser mit 1MHz Bandbreite in einem Spektralbereich von  $0,1\text{\AA}$  aufgenommen.

## 2.3 Nichtlineare Optik

### 2.3.1 GRUNDLAGEN DER NICHTLINEAREN OPTIK

Die Konversion von optischen Frequenzen in optisch nichtlinearen Kristallen spielt eine wichtige Rolle in der Spektroskopie. Vor allem im Vakuum-UV und im fernen Infrarot gibt es noch keine kontinuierlich durchstimmbaren Laser [9]. Ein weiterer Vorteil ist, daß die schon vorhandenen VIS-Laser mit den Kristallen erweitert werden können, und somit kein komplett neues Lasersystem angeschafft werden muß. Eine elektromagnetische Welle

$$E = E_0 \cos(\omega t - kz) \quad (2-6)$$

induziert in einem dielektrischen Medium ein elektrisches Dipolmoment durch Ladungsverschiebung. Der Potenzreihenansatz

$$P(E) = \varepsilon_0 [\chi^{(1)} E + \chi^{(2)} E^2 + \chi^{(3)} E^3 + \dots] \quad (2-7)$$

beschreibt die dielektrische Polarisation  $P(E)$  in Abhängigkeit von der Feldstärke  $E$ , wobei  $\chi^n$  die Suszeptibilität  $n$ -ter Ordnung ist. Die nichtlineare Suszeptibilität ist ein Maß für die Größe der nichtlinearen Rückstellkräfte bei der Verformung der Elektronenhülle durch die einfallende Lichtwelle. Obwohl  $\chi^{(1)}$  immer sehr viel größer ist als  $\chi^{(2)}$ , können die höheren Terme bei genügend großen Feldstärken  $E$  wesentliche Beiträge zu  $P(E)$  liefern. Die oszillierenden induzierten, atomaren Dipolmomente wirken als Quellen neuer elektromagnetischer Wellen, deren Frequenzspektrum durch das von  $P(E)$  bestimmt wird. Durch Einsetzen von

$$E = E_1 \cos(\omega_1 t - k_1 z) + E_2 \cos(\omega_2 t - k_2 z) \quad (2-8)$$

für zwei überlagerte, ebene Wellen mit den Frequenzen  $\omega_1$  und  $\omega_2$  erhält man für den quadratischen Term in 2-7 die Frequenzanteile

$$P^{(2)}(\omega) = \varepsilon_0 \chi^{(2)} [E_1^2 \cos^2 \omega_1 t + E_2^2 \cos^2 \omega_2 t + 2E_1 E_2 \cos \omega_1 t \cos \omega_2 t] \quad (2-9)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{2} \varepsilon_0 \chi^{(2)} [(E_1^2 + E_2^2) + E_1^2 \cos 2\omega_1 t + E_2^2 \cos 2\omega_2 t \\ &\quad + 2E_1 E_2 \cos(\omega_1 + \omega_2)t + 2E_1 E_2 \cos(\omega_1 - \omega_2)t] \end{aligned} \quad (2-10)$$

In dieser Gleichung sieht man, daß die nichtlineare Polarisation  $P^{(2)}(\omega)$  einen konstanten, frequenzunabhängigen Term enthält, Anteile mit  $2\omega_1$  und  $2\omega_2$ , deren Amplituden proportional zum Quadrat der Feldstärken  $E_1$  bzw.  $E_2$

sind, und Terme, die auf der Summen, bzw. Differenzfrequenz oszillieren. Da die Intensität  $I(2\omega)$  der von den oszillierenden induzierten Dipolen abgestrahlten Oberwellen proportional zum Quadrat ihrer Schwingungsamplitude ist, gilt

$$I(2\omega) \propto I^2(\omega) \quad (2-11)$$

$$I(\omega_1 \pm \omega_2) \propto I(\omega_1) \times I(\omega_2) \quad (2-12)$$

Aus diesem Grund konnten nichtlineare effekte erst mit der Entwicklung des Lasers ausgenutzt werden, da dieser eine genügend große elektrische Feldstärke mit einer definierten Phasenbeziehung liefert. Weiter ist es wichtig, daß die beiden zu mischenden Wellen kollinear und phasenrichtig überlagert werden, um einen möglichst großen Wirkungsquerschnitt zu erhalten. Die von den induzierten atomaren Dipolen abgestrahlten Wellen mit der Frequenz  $\omega$  laufen mit der Phasengeschwindigkeit

$$v_{ph} = \frac{\omega}{k} = \frac{c_0}{n(\omega)} \quad (2-13)$$

durch das nichtlineare Medium. Die von den verschiedenen Atomen an den Orten  $P(x,y,z)$  ausgehenden Wellen können sich jedoch nur dann zu einer makroskopischen Welle addieren, wenn alle mikroskopischen Anteile „in Phase“ sind, d.h. wenn die erzeugende Grundwelle dieselbe Phasengeschwindigkeit hat wie die erzeugten Oberwellen. Dies ist genau dann der Fall, wenn die sogenannte Phasenanpassungsbedingung

$$k(\omega_1 \pm \omega_2) = k(\omega_1) \pm k(\omega_2) \quad (2-14)$$

erfüllt ist, welche die Impulserhaltung für die drei an der Frequenzmischung beteiligten Photonen ausdrückt. Die Phasenanpassungsbedingung läßt sich durch Winkel- oder Temperaturänderung des nichtlinearen Kristalls erfüllen.

### 2.3.2 FREQUENZVERDOPPLUNG

Für die optische Frequenzverdopplung gilt:

$$\omega_1 = \omega_2 = \omega, \quad (2-15)$$

da die beiden Photonen aus der gleichen Welle kommen. Das bedeutet dann auch, daß

$$E_1 = E_2 = E_0 \cos(\omega t - kz) \quad (2-16)$$



ist. Die daraus resultierende Phasenbedingung ergibt sich dann zu

$$k(2\omega) = 2k(\omega) \Rightarrow v_{ph}(2\omega) = v_{ph}(\omega) \quad (2-17)$$

Typische Kristalle zur Frequenzverdopplung sind *KDP* (Kaliumdihydrogenphosphat) und *BBO* ( $\beta$ -Bariumborat).

### 2.3.3 DIFFERENZFREQUENZBILDUNG

Bei der Differenzfrequenzmischung gilt:

$$\omega_D = \omega_1 - \omega_2 = 2\pi c \left( \frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2} \right) \quad (2-18)$$

Die Phasenanpassungsbedingung muß in diesem Fall

$$k_D = k_1 - k_2 \quad (2-19)$$

lauten. Ein Kristall, der diese Eigenschaften besitzt, ist zum Beispiel *LiNbO<sub>3</sub>* (Lithiumniobat).

## 2.4 Experimenteller Aufbau

Der hier in der Arbeit verwendete Aufbau zur Durchführung der Doppelresonanzexperimente besteht aus den Lasersystemen, der Molekularstrahlapparatur, der elektronischen Datenerfassung und der zeitlichen Steuerung der vorher genannten Komponenten. Der Gesamtaufbau der Apparatur wird in [Abbildung 2.6](#) gezeigt.

### 2.4.1 VERWENDETE LASERSYSTEME

Der erste Laser zur Erzeugung des REMPI-Signals ist ein frequenzverdopelter (BBO) Farbstoff-Laser (LAS LDL 205), der von einem Nd:YAG-Laser (Spectra Physics GCR3/GCR170) mit 532 nm gepumpt wird. Der Farbstoff-Laser wird mit den in Methanol Farbstoffen Rhodamin 6G und Fluorescein 27 gelöst in im Bereich von 543 bis 588 nm betrieben. Die resultierende verdoppelte Wellenlänge liegt im Bereich von 271 bis 294 nm. Für die Aufnahme der UV-UV-Doppelresonanzspektren wird als Brennlaser ein weiteres Lasersystem gleicher Bauart verwendet. Zur Aufnahme der IR-UV-Doppelresonanzspektren wird eine Differenzfrequenzmischeinheit als

Tabelle 2.1: Energien der Laserpulse bei den unterschiedlichen Wellenlängen

Laser	Wellenlängenbereich [nm]	Laserenergie [mJ]
UV-Nd:YAG	532	200-300
UV-Dye	543-588	20-30
UV-Dye SHG	271-294	2-5
IR-Nd:YAG	532	500
IR-Nd:YAG	1064	500
IR-Dye	730-810	40-60
IR-Dye DFM	2200-3200	2-5
Excimer	308	150
UV-Dye	546-555	10-20
UV-Dye SHG	273-277	1-2,5

Brennlasern benötigt. Hierbei wird die Fundamentalwellenlänge (1064 nm) eines Nd:YAG-Lasers (Spectra Physics GCR230 Pro) mit einem Dye-Laserstrahl (Sirah Precision Scan) in einem  $LiNbO_3$ -Kristall gemischt. Für den Farbstofflaser werden die Laserfarbstoffe Styryl 8 und 9 in Methanol oder Dimethylsulfoxid verwendet. Die so erzeugten 730 bis 810 nm ergeben nach dem Differenzfrequenzmischen einen IR-Strahl im Wellenlängenbereich von 2200 bis 3200 nm. Zur Aufnahme der LIF- und DF-Spektren wurde ein Excimerlaser (Lambda Physik LPX 100) und ein frequenzverdoppelter Dye-Laser (Lambda Physik FL 2002) verwendet. Der Dye-Laser wird hierbei mit Coumarin 153 betrieben. Zur Kalibrierung der UV-Dye-Lasersysteme werden Jodspektren aufgenommen, die mit Werten aus [12] verglichen werden. Der IR-Laser wird mit der Aufnahme eines Wasserspektrums in der Gasphase kalibriert, welches mit der Literatur [11] verglichen wird. Die Energien der zirka 10 ns langen Laserpulse sind in der Tabelle 2.1 aufgeführt.

#### 2.4.2 MOLEKULARSTRAHLAPPARATUR

Die Molekularstrahlapparatur zur Aufnahme von REMPI- und SHB-Spektren besteht aus der Expansionskammer, der Ionisationskammer und einem time of flight Massenspektrometer (TOF-MS). Die LIF/DF-Apparatur ist etwas anders aufgebaut und wird am Ende dieses Abschnitts kurz beschrieben.

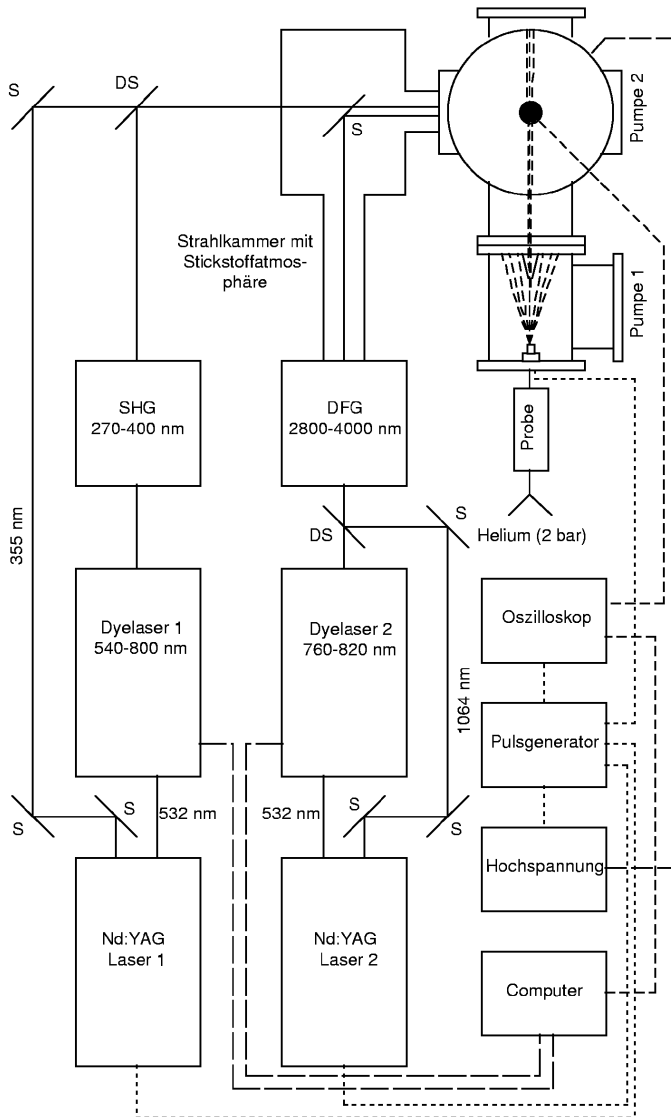


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung der gesamten IR-UV-Doppelresonanzapparatur [14]

### 2.4.2.1 Expansionskammer

In der Expansionskammer befindet sich das Probenvorratsgefäß und die Pulsdüse (General Valve Iota One). Die Probe befindet sich in einem Inlay aus Quarzglas in den Probentöpfen aus Edelstahl. Das hat den Vorteil, daß sich die Probe bei Temperaturen bis 280°C nicht zu schnell zersetzt. Die Edelstahlgefäße werden mit elektronisch gesteuerten Heizwiderständen auf die gewünschte Temperatur gebracht. Die Verbindung zur Pulsdüse und die Pulsdüse selber werden mit Koaxialdraht geheizt. Es wird ein Temperaturgradient zwischen den einzelnen Probengefäßen und der Pulsdüse eingestellt, so daß die Probe auf der Strecke zur Pulsdüsenkappe nicht auskondensiert. Wegen der hohen Temperaturen werden in der Pulsdüse O-Ringe aus Kalrez und Peek Poppets verwendet. Zur Expansion ins Vakuum wird Helium als Trägergas verwandt, weil es keine Cluster mit der Probe bildet und inert ist. Der Stagnationsdruck liegt bei zirka 2-3 bar und die Düsenöffnungszeiten bei 300-400  $\mu\text{s}$ . Ein Skimmer (Beam Dynamics) mit 2 mm Durchmesser läßt nur den kollimierten Kern des Überschalldüsenstrahls in die Ionisationskammer. Der Skimmer befindet sich zirka 30 mm hinter der Pulsdüsenöffnung. Der restliche Gasballast wird mit einer 1800  $\text{ls}^{-1}$  Diffusionspumpe (Pfeiffer Dif 250) mit Baffle (Balzers BFA 250 MF), vorgeschalteter Wälzkolbenpumpe (Leybold Ruvac WA 251) und Drehschieberpumpe (Leybold DB 65B) abgepumpt. Der Druck unter Gasballast in der Expansionskammer sollte  $<1 \times 10^{-4}$  mbar sein, um ausreichende Bedingungen für den Überschalldüsenstrahl zu gewährleisten.

### 2.4.2.2 Ionisationskammer

In der Ionisationskammer werden der Molekularstrahl und der Laserstrahl im rechten Winkel gekreuzt. Dabei werden die Moleküle dann angeregt und ionisiert. Um den Ionisationsort, der ein ungefähres Volumen von 30  $\text{mm}^2$  hat, liegen die Ablenkplatten der Ionenoptik des TOF-Massenspektrometers (Bergmann Messgerätebau). Die erzeugten Ionen werden wiederum im rechten Winkel zum Düsen- und Laserstrahl in die Flugstrecke gelenkt. Die Abzugsoptik ist extra für die genaue Abbildung von großen Volumina auf die Mikrokanalplatten (MCP, Topac) konzipiert. Dieses wird durch eine variable Spannungsrampe an den Abzugsplatten realisiert. Durch die variable Abzugsspannung erfahren die Ionen an den unterschiedlichen Stellen im Ionisationsvolumen ein angepaßtes Abzugsfeld, wodurch sie auf

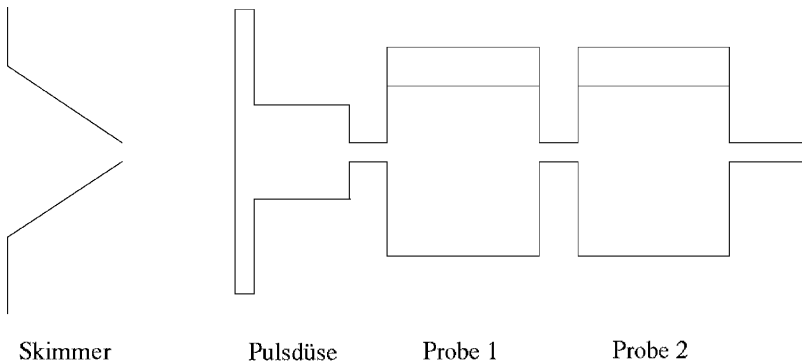


Abbildung 2.7: Anordnung der Probengefäße und der Pulsdüse vor dem Skimmer

die MCP's fokussiert werden und somit eine hohe Auflösung realisiert wird ( $m/\Delta m=500$ ). Für die UV-UV-Doppelresonanzexperimente wird für die Ionenoptik noch ein schneller Hochspannungsumschalter (Behlke GHTS 60) benötigt. Dieser wechselt die Spannung an der Repellerplatte in 15 ns auf  $-2,2$  kV. Dadurch werden die störenden Ionen von dem ersten UV-Laserpuls entfernt. Der Druck in der Ionisationskammer liegt mit Gasbalast unter  $2 \times 10^{-6}$  mbar. Dies wird mit einer Turbomolekularpumpe (Leybold Turbovac 151) mit einer vorgeschalteten Drehschieberpumpe (Alcatel 2033) erreicht.

#### 2.4.2.3 TOF-Massenspektrometer

Bei dem TOF-Massenspektrometer [13] handelt es sich um eine Wiley-McLaren ähnliche Anordnung [15]. Das bedeutet, daß die Ionen nach einem primären Potentialgefälle in einer zweiten Zone in einem sekundären elektrischen Feld beschleunigt werden, bevor sie in eine feldfreie Driftstrecke gelangen. Daraufhin gelangen sie in die Nachbeschleunigung und auf die MCP's in Chevron-Anordnung. Die Nachbeschleunigung wird für sehr schwere Ionen benötigt, die wegen einer zu geringen kinetischen Energie keine Elektronen an den MCP's erzeugen können. Die Chevron-Anordnung bedeutet, daß die MCP's parallel im Abstand von zirka 2 mm liegen und um  $180^\circ$  zueinander gedreht sind. Die so erzeugten Elektronen gelangen dann auf eine Anode. Die erzeugte Spannung wird über einen Vorverstärker

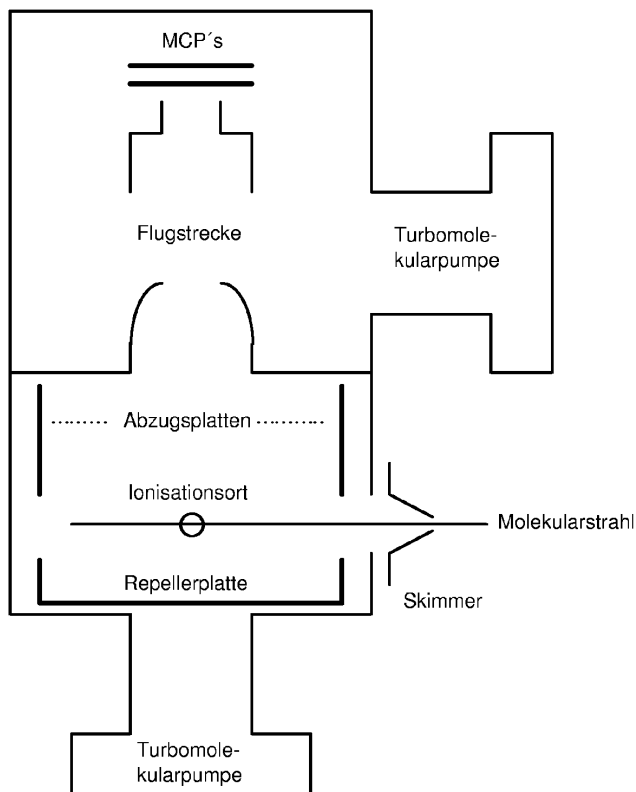


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung des Flugzeitmassenspektrometers

auf einem Digitaloszilloskop (Tektronics TDS 520A) dargestellt. Der Druck in der feldfreien Driftstrecke liegt unter  $1 \times 10^{-7}$  mbar, idealerweise sogar unter  $1 \times 10^{-8}$  mbar. An der Flugstrecke befindet sich dafür nochmals eine Turbomolekularpumpe mit vorgeschalteter Drehschieberpumpe. Das TOF-MS wird durch einen Schieber von der Ionenkammer getrennt, damit die Apparatur separat belüftet werden kann.

#### 2.4.2.4 Die DF/LIF- Apparatur

Die DF/LIF-Apparatur besteht aus einer Vakuumkammer mit einer  $2000 \text{ l s}^{-1}$  Diffusionspumpe (Edards) mit vorgeschalteter Drehschieberpumpe (Leybold DB 65B). Die Probe wird mit der gleichen Anordnung wie in der Expansionskammer der REMPI-Apparatur in die Gasphase gebracht. Der Druck ist unter Gasballast kleiner als  $5 \times 10^{-4}$  mbar. Der Düsenstrahl wird ungeskimmt im rechten Winkel mit dem Laser überlappt. Die Fluoreszenz wird im rechten Winkel zum Laser- und Düsenstrahl mit einem Zwei-Linsen-Teleskop auf den Spalt eines 1-Meter-Czerny-Turner-Monochromators mit einer Apertur von  $f/8,4$  (Jobin Yvon THR 1000) projiziert. In dem Monochromator befindet sich ein  $11 \times 11 \text{ cm}$  holografisches Gitter mit 2400 Linien/mm, welches in zweiter Ordnung betrieben wird. Nach einer Verkleinerung auf  $15/25$  wird die Fluoreszenz auf die Photokathode einer CCD-Kamera abgebildet und aufgenommen. Die dispergierte Fluoreszenz wird mit 12 Bit-Auflösung von einer CCD-Kamera (LaVision Flame Star) aufgenommen, die in der Abbildungsebene des Monochromators steht.

#### 2.4.3 ELEKTRONISCHE DATENERFASSUNG

Das Oszilloskop wird mit einem Computer ausgelesen und die so erzeugten Daten werden dann mit entsprechender Software weiterverarbeitet. Dafür wird eine GPIB-Schnittstelle (National Instruments/Computer Boards IEEE 488.2) verwandt. Die Software wurde mit National Instruments Labview von Christoph Jacoby (Almess4) [16] programmiert und von mir erweitert bzw. speziellen Bedürfnissen angepaßt.

#### 2.4.4 ZEITLICHE STEUERUNG

Das gesamte Experiment läuft mit einer Repetitionsrate von 10 Hz. Da die Lebensdauer der meisten untersuchten Zustände auf der Nanosekundenzeitskala liegen, ist die Verwendung von Pulsgeneratoren in der Pico-/Nanosekundenzeitskala für die Steuerung des Experiments notwendig. Hierfür wird erstens eine Selbstbauuhr (Klaus Kelbert) verwendet, die eine Verzögerung der Pulse in 50 ns Schritten ermöglicht. Die zweite Uhr (Stanford Research DG 535) läßt eine Schrittweite von fünf Picosekunde zu. Bei allen Pulsen handelt es sich um TTL-Signale. Nur die Q-Switch-Steuerung benötigt 5 Volt Signale. Das TTL-Signal der Spannungsrampe des TOF-MS muß invertiert sein. Die Selbstbauuhr steuert die Blitzlampen der Laser, die Pulsdüse und

Tabelle 2.2: Steuerpulszeiten für die einzelnen Geräte vom virtuellen Startzeitpunkt  $T_0$  der Stanford Uhr

Gerät	Verzögerungszeit $T_0+$ [ms]
Pulsdüse	0,6287
Brennlasers Blitzlampen GCR 230	2,06885
Analyselaser Blitzlampen GCR 3	2,06605
Oszilloskop	2,254032
Brennlasers Q-Switch GCR 230	2,253556
Analyselaser Q-Switch GCR 3	2,253825
Spannungsrampe TOF-MS	2,250413
Behlke Schalter	2,25204

das Oszilloskop. Die Stanforduhr wird für die Q-Switch der Laser, die Rampe des TOF-MS und den Behlke-Schalter verwendet. Die Steuerzeiten der einzelnen Geräte sind in Tabelle 2.2 angegeben.

## 2.5 Die theoretischen Methoden

Alle Rechnungen wurden im Rechenzentrum der Heinrich Heine Universität durchgeführt. Hierzu stand der Parallelrechner Origin2000 der Firma Silicon Graphics (SGI) zur Verfügung. Die ab initio Rechnungen wurden mit dem Programm Gaussian98 [81] durchgeführt. Das verwandte SCF- (self consisted field) Konvergenzkriterium für die durchgeführten Rechnungen war eine Energieänderung unter  $10^{-8}$  Hartree, wobei das Konvergenzkriterium für die Gradientenoptimierung der Molekülgeometrie  $\partial E/\partial r < 1,5 \times 10^{-5}$  Hartree/Bohr und  $\partial E/\partial \varphi < 1,5 \times 10^{-5}$  Hartree/Grad waren. Die Geometrieoptimierungen im elektronischen Grundzustand wurden nach den im Text beschriebenen Methoden (HF, MP2, B3LYP) durchgeführt. Für die verschiedenen isotopenmarkierten Cluster wurde die Normalschwingungsanalyse über die zweite analytische Ableitung der Potentialfläche berechnet, um die intermolekularen Schwingungsfrequenzen zu erhalten. Die Stabilisierungsenergie  $D_e$  wurde über die harmonischen Frequenzen um die Nullpunktsenergie (ZPE) korrigiert. Die Dissoziationsenergie  $D_e$  der Cluster wurden über die Methode von Boys und Bernardi [100] um den Basis Set Superposition Error (BSSE) korrigiert.

Beim Phenol-Methanol Cluster wurde die Potentialfläche entlang der zwei in-



termolekularen Koordinaten auf MP2/6-31G(d,p)-Basis berechnet. Die Energie wurde in Inkrementen von  $10^\circ$  für den internen Rotations- und Librationswinkel berechnet, wobei alle anderen Koordinaten in ihren Gleichgewichtswerten gehalten wurden. Die intermolekularen Schwingungsfrequenzen des ersten elektronisch angeregten Zustands wurden über die CIS-Methode mit Pople's 6-31G(d,p) Basissatz erhalten. Auch die CIS-Methode basiert auf der HF (Hartree Fock) Determinanten und berücksichtigt keine dynamischen Elektronenkorrelationen, es wurden aber trotzdem gute Ergebnisse der Geometrieoptimierung für den elektronisch angeregten Zustand verschiedener Moleküle in der Literatur [31] erhalten.

Die Übergangszustände (TS) der Tautomerengleichgewichte des Benzotriazols und seiner Wassercluster wurden mit der STQN-Methode (Synchronous Transit-guided Qausi Newton) von Schlegel und Mitarbeitern [34, 35] optimiert. Diese benutzt die beiden optimierten Strukturen in den Minima der Potentialfläche, die durch den Übergangszustand verbunden werden.



# I ERGEBNISSE



---

## Der Phenol-Methanol Cluster

Der Phenol-Methanol Cluster stellt ein sehr interessantes Modellsystem für zwei konkurrierende, strukturbestimmende intermolekulare Kräfte dar. Diese sind die Wasserstoffbrückenbindung und die van der Waals Kräfte. Der binäre Phenol-Methanol Cluster ist schon mehrfach experimentell und theoretisch untersucht worden [21–28]. Die Schwingungsfrequenzen im elektronischen Grundzustand wurden mit dispergierten Fluoreszenz-Messungen (DF) bestimmt. Dabei wurden die Biege- und die Streckschwingungen von Abe et al. [22] bei 22 und  $162\text{ cm}^{-1}$  gefunden. Mit der Laserinduzierten Fluoreszenzspektroskopie (LIF) wurden die entsprechenden Übergänge im ersten elektronisch angeregten Zustand ( $S_1$ ) bei 27 und  $175\text{ cm}^{-1}$  gefunden. Mit der UV-UV-Doppelresonanzfluoreszenzspektroskopie (SHB) [25] wurde der elektronische Ursprung des Clusters analysiert. Es wurde festgestellt, daß nur ein Konformer für die Absorption in dem spektralen Bereich verantwortlich ist. Durch weitere SHB- und DF-Messungen konnten die sechs intermolekularen Schwingungen im  $S_0$ - und  $S_1$ -Zustand zugeordnet werden. Von Stahl [29] wurden Fouriertransform-Mikrowellenspektren aufgenommen, und daraus wurden die Rotations- und Zentrifugalverzerrungskonstanten des Phenol-Methanol Clusters bestimmt. In zwei Veröffentlichungen an diesem Institut haben Schmitt et al. die Struktur des Phenol-Methanol-Clusters mit der rotationsaufgelösten Fluoreszenzspektroskopie (HRLIF) [27, 28] und ab initio Rechnungen bestimmt. Wegen der Torsionsbewegung der Methylgruppe ist der Schwingungsgrundzustand in A- und E-Komponenten aufgespalten. Die Untersuchung dieser beiden Torsionsbanden geben Aufschluß über die Rotationsbarriere im elektronischen Grund- und angeregten Zustand. Ab initio Rechnungen auf Hartree-Fock-Niveau von Gerhards et al. [24] ergaben eine translineare Geometrie aufgrund der intermolekularen Schwingungen im elektronischen Grundzustand, wie sie auch beim Phenol-Wasser Cluster gefunden werden. Courty et al. [26] veröffentlichte eine andere Struktur basierend auf semiempirischen Modellpotentialen. In ihren Strukturen steht die C-O-Bindung im Methanol nahezu senkrecht zum aromatischen Ring. Diese Struktur ist der von Schmitt et al. [27] gefunden Struktur aus HRLIF-

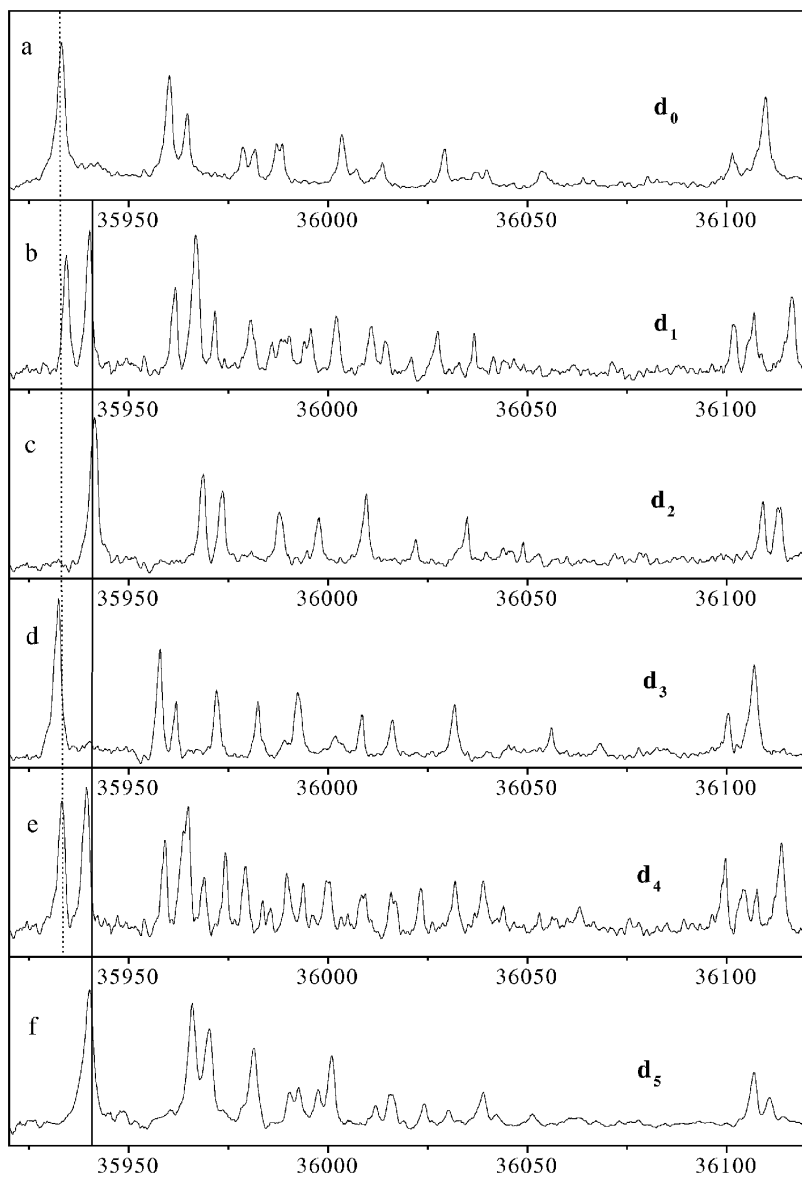


Abbildung 3.1: R2PI-Spektren von  $d_{0-5}$ -Phenol-Methanol im Bereich der intermolekularen Schwingungen. Die  $d_1$ - und  $d_4$ -Massenspuren zeigen die Schwingungsbanden von zwei unterschiedlichen Isotopomeren. Die relative Genauigkeit der Bandenpositionen beträgt  $0,2 \text{ cm}^{-1}$

Messungen sehr ähnlich. Die Struktur des Phenol-Methanol Clusters kann gut mit Rechnungen auf mittlerem MP2-Niveau reproduziert werden, aber die berechneten Frequenzen weichen stark von den experimentellen ab. Aus diesem Grund wurden R2PI- und SHB-Messungen an fünf unterschiedlich deuterierten Clustern von mir durchgeführt, um weitere Zuordnungen von intermolekularen Schwingungen zu erhalten.

### 3.1 Untersuchungen an den verschiedenen Isotopomeren

Abbildung 3.1 zeigt die R2PI-Spektren der deuterierten, binären Phenol-Methanol Cluster. Die verschiedenen Isotopomere des Clusters wurden durch Mischen von Phenol,  $d_1$ -Phenol,  $CD_3OH$ ,  $CH_3OD$  und  $CH_3OD$  hergestellt. Die Hydroxylgruppen von Phenol und Methanol sind beide azide und erlauben deshalb einen schnellen  $H \leftrightarrow D$ -Austausch. Die Methylgruppe ist inert gegen diesen Isotopenaustausch. Die mit einer unterschiedlichen Anzahl von Deuterium substituierten Isotopomere können leicht im TOF-MS unterschieden werden. In Abbildung 3.1 sind die R2PI-Spektren der jeweiligen deuterierten Spezies  $d_{0-5}$  (a-f) aufgeführt. Die ein- und vierfach-Deuterierung führt zu jeweils zwei verschiedenen Isotopomeren. Für das Eine findet der Austausch an der phenolischen Hydroxylgruppe statt, für das Andere an der methanolischen. Der elektronische Ursprung der deuterierten OH-Gruppen kann durch seine spektrale Verschiebung bestimmt werden. Die elektronischen Ursprünge um  $35933\text{ cm}^{-1}$  (gestrichelte Linie in Abbildung 3.1) gehören zu den deuterio-methanolischen Spezies, die um  $35940\text{ cm}^{-1}$  zu den deuterio-phenolischen Spezies (durchgezogene Linie). Diesen Schluß kann man aus den Ursprüngen der un- und volldeuterierten Cluster ziehen. Durch die Analyse der unterschiedlichen Ursprünge war es möglich, UV-UV-Doppelresonanzspektren (SHB) der einzelnen nicht im TOF-MS unterscheidbaren Isotopomere aufzunehmen. Abbildung 3.2 und 3.3 zeigen die SHB-Spektren von  $d_1$ - und  $d_4$ -Phenol-Methanol durch die Analyse der elektronischen Ursprünge der deuterio-methanolischen und deuterio-phenolischen Spezies.

Die experimentellen Frequenzen der elektronischen Übergänge und der dazu gehörenden Schwingungsübergänge der fünf Isotopomere sind mit der Schwingungszuordnung in Tabelle 3.1 dargestellt. Die Nomenklatur für die Zuordnung bezieht sich auf die von Schütz et al. [33] für den Phenol-Wasser Cluster eingeführte. Die sechs intermolekularen Schwingungen sind in zwei Gruppen unterteilt. Die eine Gruppe beschreibt die verlorenen Translations-

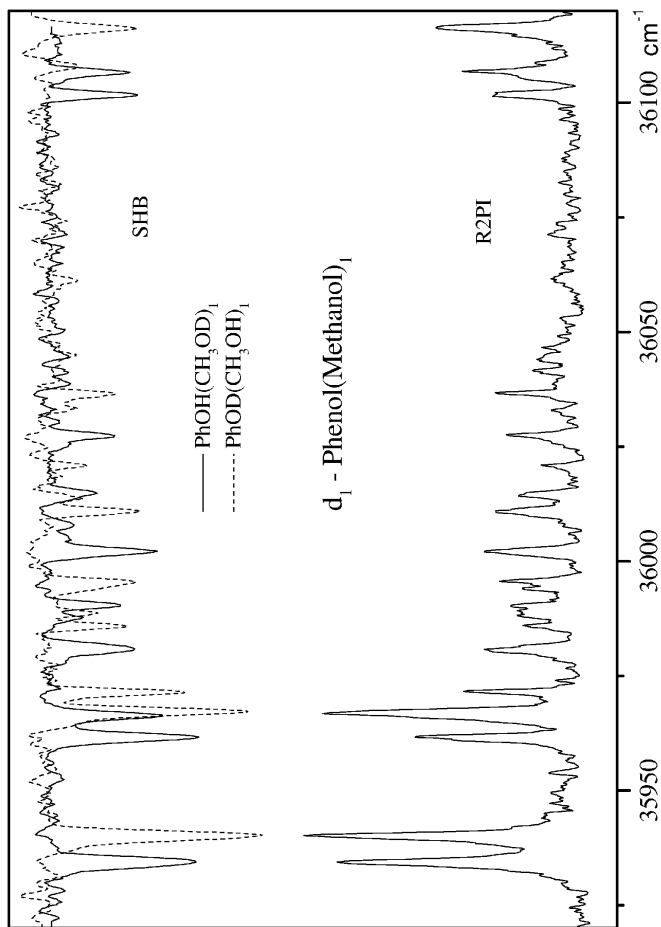


Abbildung 3.2: UV-UV-Doppelresonanzspektrum der beiden  $d_1$ -Isotopomere des Phenol-Methanols. Die untere Spur zeigt das auf der  $d_1$ -Phenol-Methanol Masse aufgenommene REMPI-Spektrum.



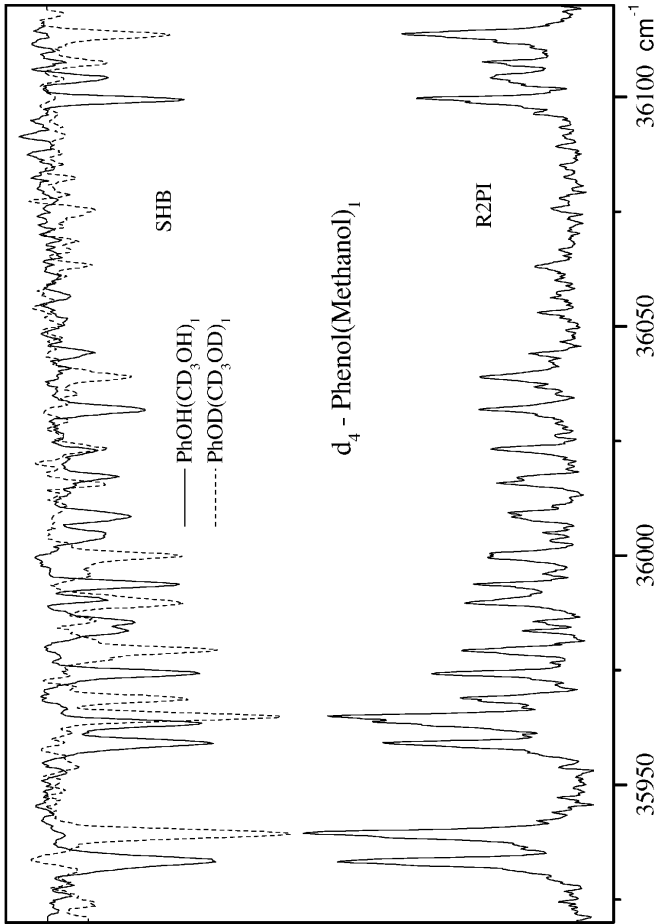


Abbildung 3.3: UV-UV-Doppelresonanzspektrum der beiden  $\text{d}_4$ -Isotopomere des Phenol-Methanols. Die untere Spur zeigt das auf der  $\text{d}_4$ -Phenol-Methanol Masse aufgenommene REMPI-Spektrum.

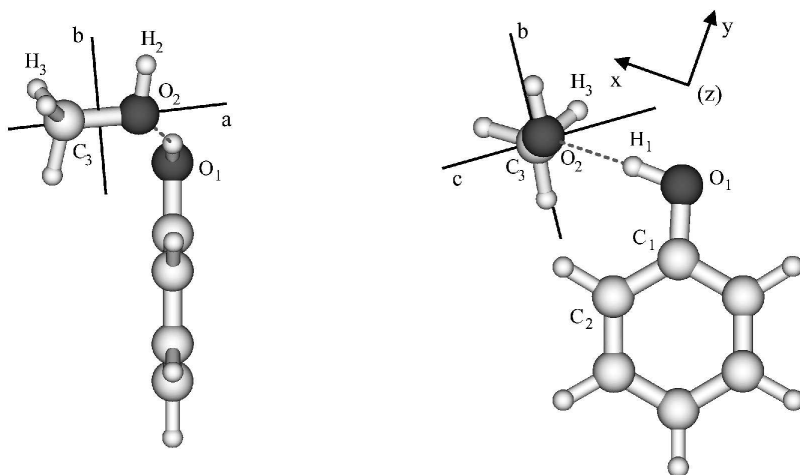


Abbildung 3.4: Struktur des Phenol-Methanol Clusters mit den Rotations- und Translationsachsen.

freiheitsgrade der Methanoleinheit entlang der x-, y- und z-Achsen (Abbildung 3.4) des Clusters ( $\sigma$ ,  $\beta_1$ ,  $\rho_1$ ); die andere die verlorenen Rotationsfreiheitsgrade der internen a-, b- und c-Achsen des Methanols ( $\beta_2$ ,  $\tau$ ,  $\rho_2$ ). Die x-Achse zeigt in die Richtung der Wasserstoffbrückenbindung, die z-Achse steht senkrecht zum aromatischen Ring. Abbildung 3.4 zeigt die Struktur des Clusters und die Rotations- und Translationsachsen. Unglücklicherweise ist die Zuordnung der intermolekularen Schwingungen im Phenol-Methanol System zu den verlorenen Freiheitsgraden nicht so einfach wie im Phenol-Wasser System. Das liegt daran, daß die Methylgruppe der Methanoleinheit eine van der Waals-Bindung zum aromatischen Ring ausbilden kann. Die zusätzliche Bindung widersetzt sich einer reinen Translationsbewegung, und speziell im Fall der  $\beta_1$ -Schwingung mischt ein nicht vernachlässigbarer Betrag der Methyl-Torsionsbewegung mit den Normalschwingungen.

### 3.2 Untersuchung der Torsion

Die durch die Methylgruppe bedingten Torsionsbewegungen wurden mit der UV-UV-Doppelresonanzspektroskopie untersucht. Die hochauflösende

Tabelle 3.1: Die elektronischen Ursprünge und die relativen Schwingungsfrequenzen der  $d_{17}$ -Phenol-Methanol Cluster<sup>a</sup>

$d_0$	$d_1(M)^a$	$d_1(P)^a$	$d_2$	$d_3$	$d_4(M)$	$d_4(P)$	$d_5$	Assig. <sup>b</sup>
0 (35932,9)	0 (35934,1)	0 (35940,1)	0 (35941,0)	0 (35932,1)	0 (35932,8)	0 (35939,1)	0 (35939,9)	0,0
27,4	27,3	27,1	26,9	25,5	25,8	25,5	25,6	$\rho_2$
31,5	31,5	31,6	31,8	29,2	29,8	29,5	29,4	$\tau$
45,6 (A)	45,5 (A)	45,6 (A)	45,8 (A)	39,6	40,6	39,8	39,4	$\beta_2$
48,5 (E)	46,9 (E)	48,6 (E)	47,0 (E)					
53,7 (A)	53,2	54,1	53,2	50,0	50,4	46,4	46,0	$\rho_1$
54,1 (E)								
55,4	55,9	55,2	56,0	-	56,2	50,2	52,8	$2\rho_2$
70,0 (A)	67,7	70,7	68,0	60,1	60,6	60,4	60,6	$\beta_1$
70,8 (E)								
73,8	73,4	73,5	-	70,1	71,4	71,4	72,0	$\rho_2 + \beta_2$
80,6	79,8	80,7	80,4	76,2	75,5	76,0	75,8	$\rho_2 + \rho_1$
96,2	92,9	96,3	93,3	99,4	98,5	99,6	99,0	$\rho_2 + \beta_1$
120,4	-	120,7	-	123,6	-	124,3	-	$2\rho_2 + \beta_1$
168,3	167,4	167,7	167,4	168,0	166,6	168,1	167,1	<i>twist</i> <sup>c</sup>
176,6	172,2	176,0	171,3	174,4	170,3	174,1	169,7	$\sigma$

<sup>a</sup>  $n=0-5$ . Relative Ungenauigkeit der Schwingungsfrequenzen:  $0.2 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>b</sup> (M) Deuterierung im Methanol, (P) Deuterierung im Phenol.<sup>c</sup> Schwingungszuordnung nach der Nomenklatur von Schütz et al. [33] für Phenol-Wasser Cluster.<sup>d</sup> Intramolekulare Schwingung, lokalisiert im Phenol.

LIF-Spektroskopie ergab eine Torsionsaufspaltung des elektronischen Ursprungs von  $0,12 \text{ cm}^{-1}$  ( $3557,621 \text{ MHz}$ ) [27]. Diese Aufspaltung ist aber zu gering, um die zwei Torsionskomponenten mit SHB zu untersuchen. Wie von dem Phenol-Wasser Cluster bekannt ist, kann die Kopplung der intermolekularen Schwingungen mit einer Tunnelbewegung die Aufspaltung im Vergleich zum elektronischen Ursprung vergrößern [31]. Im Falle des Phenol-Methanols kommen dafür intermolekulare Schwingungen mit einer starken Kopplung zur Methyltorsion in Frage. Abbildung 3.5 zeigt das SHB-Spektrum des undeuterten Clusters. Es wurden die aufgespaltenen Banden bei  $45,6$  und  $48,5 \text{ cm}^{-1}$  analysiert. Die Banden haben unterschiedliche Grundzustandsniveaus und stellen vermutlich Torsionskomponenten der  $\beta_2$ -Biegeschwingung dar. Der Schwingungsübergang bei  $70 \text{ cm}^{-1}$ , der der  $\beta_1$ -Schwingung zugeordnet wird (Tabelle 3.1), zeigt eine Aufspaltung von  $0,8 \text{ cm}^{-1}$ . Die anderen Schwingungen haben eine vergleichbare Aufspaltung wie der elektronische Ursprung. Beide intermolekularen Schwingungen  $\beta_1$  und  $\beta_2$  haben einen deutlichen Torsionscharakter der Methylgruppe und deshalb eine starke Kopplung an die interne Tunnelbewegung.

Aus der Untersuchung des Phenol-Methanols mittels der rotationsaufgelösten LIF-Spektroskopie ist bekannt, daß die reduzierten Barrieren ( $V_3/F$ ) im elektronischen Grund- und angeregten Zustand  $32,16$  und  $27,65$  betragen [27]. Unter der Annahme einer eindimensionalen Methylrotation ist die interne Rotationskonstante  $F=158,1$  bzw.  $158,2 \text{ GHz}$  im  $S_0$ - bzw. im  $S_1$ -Zustand. Mit diesen internen Rotationskonstanten können die Torsionsbarrieren berechnet werden. Für den elektronischen Grundzustand erhält man  $170 \text{ cm}^{-1}$  und  $146 \text{ cm}^{-1}$  im elektronisch angeregten Zustand. Die berechneten Werte unterscheiden sich stark von der  $V_3$ -Barriere im freien Methanol mit einem Wert von  $376,8 \text{ cm}^{-1}$  [34]. Eine vergleichbare Erniedrigung der Barrierenhöhe bei der Bildung von Clustern mit Methanol ist aus der Literatur bekannt. Im Methanoldimer wurde die Barriere der internen Rotation im Akzeptor-Methanol zu  $120 \text{ cm}^{-1}$  [35], im Anilin-Methanol Cluster zu  $215 \text{ cm}^{-1}$  [36] bestimmt.

Durch die Kopplung der Torsion an die  $\beta_2$ -Schwingung wird die Torsionskonstante  $F$  erniedrigt. Bei konstantem  $V_3/F$  täuscht ein zu kleines  $F$  eine zu kleine Barriere vor. Der wahre Wert für  $F$  wird zwischen unserem berechneten und dem im freien Methanol liegen, weil man  $F$  als oberen Wert und die  $A$ -Konstante des freien Methanols als unteren Wert für die Torsionskonstante der Methylgruppe ansehen kann. Auch Frazer et al. [37] halten die Verringerung der Barrierenhöhe für einen Artefakt durch die Kopplung

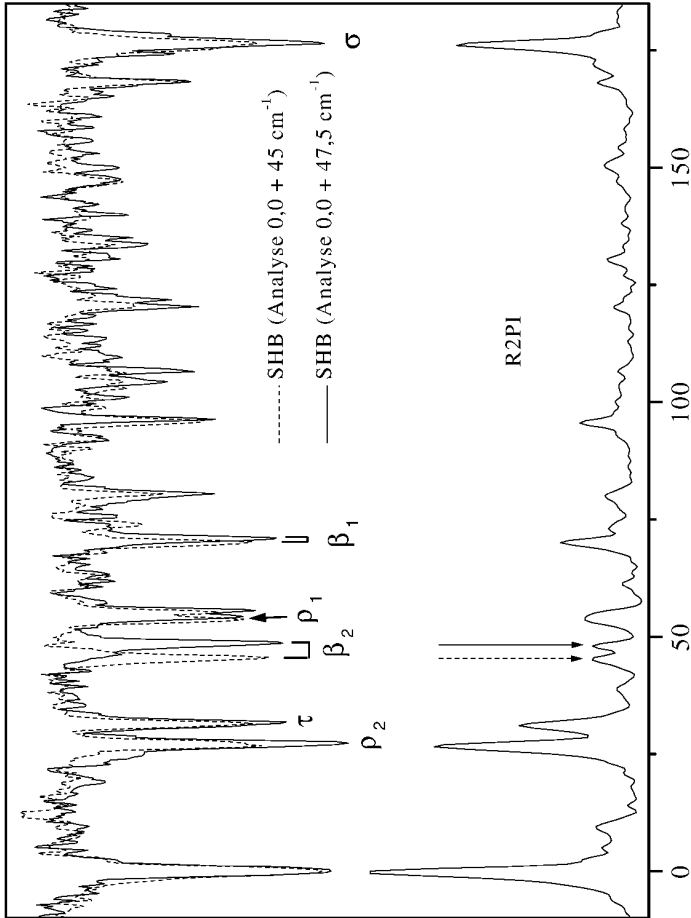


Abbildung 3.5: UV-UV-Doppelresonanzspektrum der Torsionskomponente des Phenol-Methanol Clusters (obere Spur). Die analysierten Übergänge des R2PI-Spektrums sind mit Pfeilen in der unteren Spur markiert.

der internen Rotation an die Knickschwingung des Methanolmoleküls um seine interne a-Achse. Die große beobachtete Torsionsaufspaltung der  $\beta_2$ -Schwingungsmode ist ein guter Beweis für die Richtigkeit der Theorie. Abbildung 3.6 zeigt die Verschiebungsvektoren für die intramolekulare Torsion und die  $\beta_2$ -Schwingung. In Abbildung 3.7 ist die Potentialfläche entlang der beiden Koordinaten dargestellt. Die einzelnen Werte wurden auf MP2/6-31G(d,p) Niveau berechnet, wobei alle anderen Koordinaten in der Gleichgewichtsgeometrie fixiert wurden. Es ist deutlich zu erkennen, daß beide Bewegungen stark über anharmonische Terme koppeln.

Tabelle 3.2: Die intermolekularen  $S_1$ -Schwingungsfrequenzen, berechnet auf CIS//6-31G(d,p)-Niveau.

Mode	CIS//6-31G(d,p)							
	$d_0$	$d_1(M)$	$d_1(P)$	$d_2$	$d_3$	$d_4(M)$	$d_4(P)$	$d_5$
$\rho_2$	38,8	38,6	38,6	38,4	36,1	36,0	36,0	35,8
$\tau$	44,7	44,4	44,6	44,3	41,0	40,7	40,9	40,6
$\beta_2$	74,3	69,7	74,2	69,5	64,4	61,2	64,3	61,1
$\rho_1$	93,4	92,0	93,3	91,9	84,0	83,9	83,9	83,8
$\beta_1$	124,0	122,9	123,8	122,7	110,3	109,2	110,0	108,9
$\sigma$	177,6	171,1	177,0	170,4	173,8	168,1	173,2	167,4

Mit den niedrigeren Barrierenhöhen aus den hochauflösenden Messungen wurde ein Torsionsspektrum simuliert [27]. Die Analyse der Torsionskomponente der  $\beta_2$ -Schwingung mit SHB-Spektroskopie sollte eine Zuordnung der reinen Torsionsübergänge erlauben. Leider konnte keine Bande im Spektrum gefunden werden, die nicht durch eine Torsionskomponente einer Schwingung erklärt werden konnte. Deshalb ist die einzige bekannte Information über die Torsionsbarriere die A- und E-Aufspaltung des elektronischen Ursprungs [28].

### 3.3 Die intermolekularen Schwingungsübergänge

Die in der Tabelle 3.1 zusammengestellten Schwingungsübergänge für die  $d_{0-5}$ -Isotomere wurden mit den Ergebnissen von ab initio Rechnungen verglichen und zugeordnet. Wie in der Literatur [28] gezeigt wurde, kann die intermolekulare Geometrie im bezug auf die Orientierung des Phenols zum Methanol zufriedenstellend mit ab initio Rechnungen auf CIS/6-31G(d,p)-

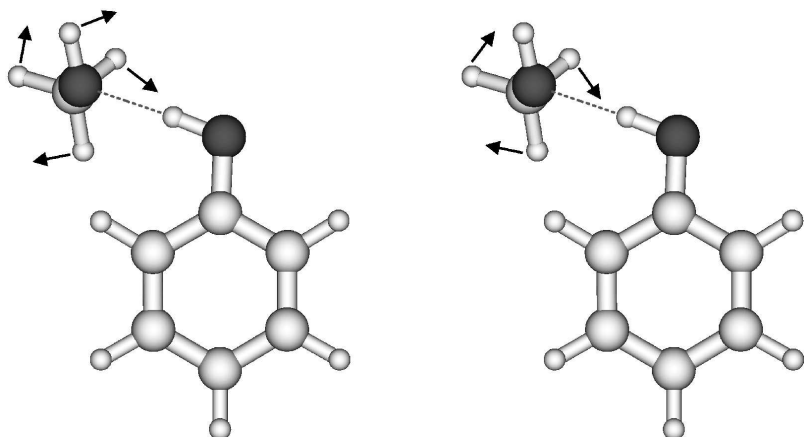


Abbildung 3.6: Schematische Bewegungsvektoren der Librationsbewegung  $\beta_2$  und der Methyltorsionsbewegung. Die Bewegungsvektoren aus der Normalschwingungsanalyse auf MP2/6-31G(d,p)-Niveau zeigen die Veränderung durch die Torsionsbewegung als eine Torsion der methanolischen OH-Gruppe in der starren Methanoleinheit.

Niveau berechnet werden. Die Geometrie wurde nicht nur durch die Rotationskonstanten des Clusters bestätigt sondern auch durch fünf intermolekulare Geometrieparameter, die die Orientierung der beiden Monomereinheiten zueinander definieren. Deshalb ist die Zuordnung der intermolekularen Schwingungsfrequenzen auf der Basis der Rechnungen möglich und in Tabelle 3.2 dargestellt. Auf den ersten Blick ist die Übereinstimmung der berechneten Frequenzen mit den experimentellen Werten sehr schlecht, weshalb man die isotoyenbedingte Frequenzverschiebung zu reproduzieren versuchte. Tabelle 3.3 zeigt die berechneten Schwingungsfrequenzen für die fünf verschiedenen isotopomeren Cluster. Die Frequenzen wurden auf den un-deuterierten Cluster skaliert.

Die berechneten Frequenzverschiebungen sind in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Werten in Tabelle 3.3. Auf der Basis dieser Daten und den Ergebnissen aus der Analyse der Torsionskomponenten in den Spektren wurden die Zuordnungen in der letzten Spalte der Tabelle 3.1 gemacht. Die drei niedrigsten Schwingungsfrequenzen können der Rotation des Methanols um die internen Achsen c ( $\rho_2$ ,  $27,4 \text{ cm}^{-1}$ ), b ( $\tau$ ,  $31,5 \text{ cm}^{-1}$ )

Tabelle 3.3: Berechnete  $S_1$ -Schwingungsfrequenzen für fünf Phenol-Methanol Isotopomere.

Mode	CIS/6-31G(d,p) skaliert									
	$d_0$	$d_1(M)$	$d_1(P)$	$d_2$	$d_3$	$d_4(M)$	$d_4(P)$	$d_5$	$d_4(M)$	$d_5$
$\rho_2$	27,4	27,3 (27,3)	27,3 (27,1)	27,1 (26,9)	25,5 (25,5)	25,4 (25,8)	25,4 (25,5)	25,3 (25,6)	25,4 (25,8)	25,3 (25,6)
$\tau$	31,5	31,3 (31,5)	31,4 (31,6)	31,2 (31,8)	28,9 (29,2)	28,7 (29,8)	28,8 (29,5)	28,6 (29,4)	28,7 (29,8)	28,6 (29,4)
$\beta_2$	45,6	42,8 (45,5)	45,5 (45,6)	42,7 (45,8)	39,5 (39,6)	37,6 (40,6)	39,5 (39,8)	37,5 (39,4)	37,6 (40,6)	37,5 (39,4)
$\rho_1$	54,0	53,2 (53,2)	53,9 (54,1)	53,1 (53,2)	48,6 (50,0)	48,5 (50,4)	48,5 (46,4)	48,4 (46,0)	48,5 (50,4)	48,4 (46,0)
$\beta_1$	70,3	69,7 (67,7)	70,2 (70,7)	69,6 (68,0)	62,5 (60,1)	61,9 (60,6)	62,4 (60,4)	61,7 (60,6)	61,9 (60,6)	61,7 (60,6)
$\sigma$	176,6	170,1 (172,2)	176,0 (176,0)	169,4 (171,3)	172,8 (174,4)	167,2 (170,3)	172,2 (174,1)	166,5 (169,7)	167,2 (170,3)	166,5 (169,7)

Die Werte wurden auf die experimentellen Frequenzen des undeuterten Isotopomers skaliert und die daraus resultierenden Skalierungsfaktoren wurden zur Korrektur der berechneten Frequenzen von Tabelle 3.2 verwendet. Die experimentellen Werte sind in den Klammern angegeben.



und  $a$  ( $\beta_2$ ,  $45,6 \text{ cm}^{-1}$ ) zugeordnet werden. Die  $\beta_2$ -Schwingung ist in ihre A- und E-Komponenten aufgespalten, so daß die Bande bei  $48,5 \text{ cm}^{-1}$  der E-Torsionskomponente dieser Schwingung zugeordnet werden kann. In einer früheren Veröffentlichung wurde diese Bande der  $\rho_1$ -Schwingung zugeordnet [25], was durch diese Untersuchung wiederlegt wird. Die gleiche Aufspaltung ist bei den  $d_1$ - und  $d_2$ -Isotopomeren zu beobachten. In diesem Fall wurde die Möglichkeit, daß sie unterschiedliche Torsionskomponenten haben, nicht mit der SHB-Spektroskopie überprüft. Wegen der kleineren Torsionskonstanten im  $d_3$ - und  $d_5$ -Phenol-Methanol konnte die Aufspaltung bei diesen Isotopomeren nicht aufgelöst werden.

Tabelle 3.4: Die relativen Schwingungsfrequenzen des elektronischen Grundzustands von  $d_0$ ,  $d_2$ ,  $d_3$  und  $d_5$ -Phenol-Methanol.

$d_0^a$	$d_2$	$d_3$	$d_5^a$	Zuordnung <sup>b</sup>
22	22	22	22	$\rho_2$
35	34	34	33	$\tau$
55	53	44	42	$\beta_2$
65	65	64	64	$\rho_1$
91	-	90	90	$\beta_1$
162	162	161	155	$\sigma$

<sup>a</sup> Frequenzen des  $d_0$  und  $d_5$  wurden aus der Literatur [25] entnommen.

<sup>b</sup> Schwingungszuordnung nach der Nomenklatur von Schütz et al. [33] für Phenol-Wasser Cluster.

Die nächsten drei intermolekularen Schwingungen sind Translationsbewegungen. Die erste ( $\rho_1$ ) kann dem verlorenen Translationsfreiheitsgrad entlang der z-Achse, welcher rechtwinklig zum aromatischen Ring steht, zugeordnet werden. Die berechneten Frequenzen weichen stark von den experimentellen Werten ab. Der Übergang bei  $53,7 \text{ cm}^{-1}$  ( $d_0$ ) wurde dieser Schwingung über die Isotopenverschiebung zugeordnet. Diese Bande zeigt eine kleine Aufspaltung von  $0,4 \text{ cm}^{-1}$ , die die A/E-Torsionsaufspaltung darstellen kann. Der Übergang bei  $55,4 \text{ cm}^{-1}$  paßt zu dem Oberton der  $\rho_2$ -Schwingung ( $27,4 \text{ cm}^{-1}$ ) und ist ähnlich bei den anderen Isotopomeren. Die Torsionsaufspaltung ist ähnlich der des elektronischen Ursprungs und kann deshalb nicht aufgelöst werden.

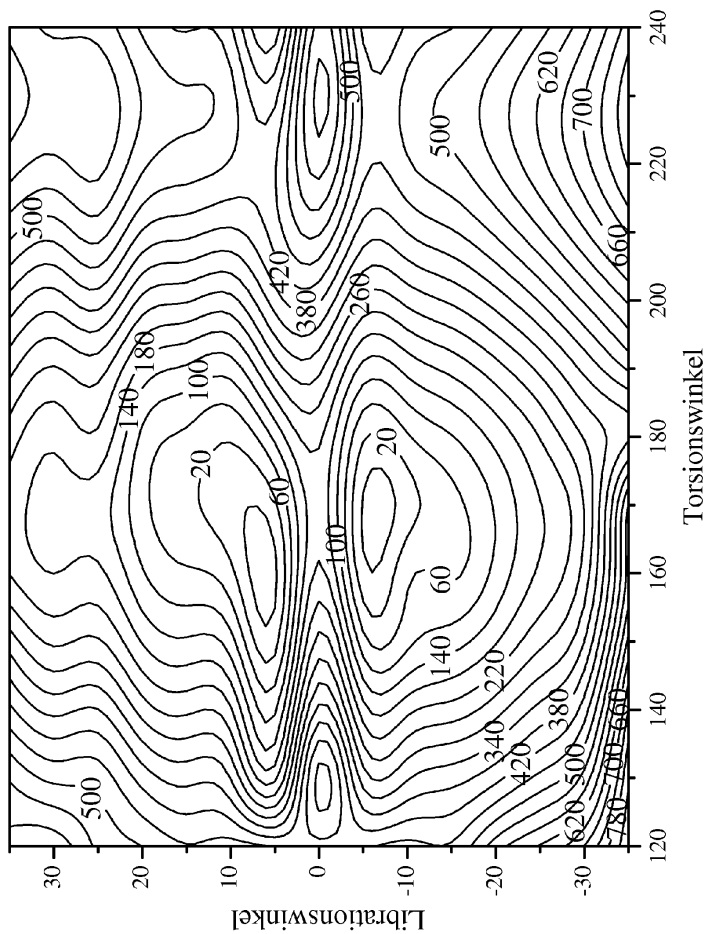


Abbildung 3.7: Intermolekulare Potentialfläche als Funktion des Torsionswinkels  $\tau$  und dem Librationswinkel  $\beta_2$

Der Übergang bei  $70\text{ cm}^{-1}$  zeigt auch eine Torsionsaufspaltung, die in diesem Fall größer ist ( $0,8\text{ cm}^{-1}$ ). Die Bandenstruktur der verschiedenen Isotopomere erlaubt eine Zuordnung dieser Bande zu einer Translationsbewegung entlang der  $y$ -Achsen ( $\beta_1$ ). Wie vorher schon argumentiert wurde, ist die Schwingungsart wesentlich komplexer als eine reine Translationsbewegung. Sie zeigt einen nicht vernachlässigbaren Torsionsanteil der Methylgruppe, was die größere Aufspaltung erklärt. In der älteren Veröffentlichung [25] wurde die  $\beta_1$ -Schwingung der Bande bei  $96\text{ cm}^{-1}$  zugeordnet. Der Übergang bei  $73,8\text{ cm}^{-1}$  kann der Kombinationsbande  $\rho_2 + \beta_2$  zugeordnet werden,  $80,6\text{ cm}^{-1}$  der  $\rho_2 + \rho_1$  und  $96,2\text{ cm}^{-1}$  der  $\rho_2 + \beta_1$ . Die Frequenzen stimmen bei allen Isotopomeren sehr gut überein. Die verbleibende Streckschwingung  $\sigma$  bei  $176,6\text{ cm}^{-1}$  kann gut durch die berechneten Werte als auch durch das Isotopenmuster zugeordnet werden. Die Bande bei  $168,3\text{ cm}^{-1}$  kann keiner intermolekularen Schwingung zugeordnet werden. Sie zeigt keine isotopenbedingte Verschiebung im Vergleich zu allen anderen untersuchten Übergängen. Höchstwahrscheinlich ist sie eine intramolekulare Schwingung, da sie nicht durch eine Kombinationsbande oder einem Oberton erklärbar ist. Nach den Rechnungen ist die einzige Schwingung in diesem Frequenzbereich die Wedelbewegung des Phenylrings. Die berechnete Frequenz der Schwingung beträgt  $231\text{ cm}^{-1}$ . Wegen der nicht vernachlässigbaren Torsionskomponente in den harmonischen Bewegungen der  $\beta_2$ ,  $\rho_2$ ,  $\beta_1$ -Schwingungen muß auch noch eine alternative Zuordnung in Betracht gezogen werden. Die Anpassung der skalierten intermolekularen Schwingungen der Isotopomere über die Methode der kleinsten Quadrate an die berechneten Isotopenverschiebungen ergibt eine bessere Übereinstimmung, wenn  $\beta_2$  und  $\beta_1$  vertauscht werden. Dieses Ergebnis kann nicht ganz ausgeschlossen werden, weil jede dieser Schwingungen eine nicht vernachlässigbare Torsionsaufspaltung zeigt.

Die absoluten berechneten Frequenzen auf CIS-Niveau für den  $S_1$ -Zustand und auf MP2-Niveau für den  $S_0$ -Zustand zeigen eine große Abweichung von den experimentellen Werten. Die Zuordnungen können aber durch die Kombination des Isotopenmusters und der Torsionsaufspaltung getroffen werden. Unter der Nutzung der gleichen Basissätze kann die experimentelle Geometrie des Clusters gut wiedergegeben werden. Die CIS-Methode als Eindeterminantennäherung kann die dispersiven Wechselwirkungen zwischen der Methylgruppe und dem aromatischen Ring nicht beschreiben. Die ungewöhnlich hohen Skalierungsfaktoren der Schwingungsfrequenz stammen höchstwahrscheinlich von dem Fehler der harmonischen

Tabelle 3.5: Die intermolekularen  $S_0$ -Schwingungsfrequenzen berechnet auf HF//6-31G(d,p)-Niveau.

Mode	HF//6-31G(d,p)							
	$d_0$	$d_1(M)$	$d_1(P)$	$d_2$	$d_3$	$d_4(M)$	$d_4(P)$	$d_5$
$\rho_2$	17,3	17,1	17,2	17,0	16,0	15,9	15,9	15,8
$\tau$	30,2	30,1	30,1	29,9	28,1	27,9	27,9	27,8
$\beta_2$	54,6	51,1	54,5	51,0	43,0	41,5	43,0	41,5
$\rho_1$	70,3	70,2	70,3	70,2	67,3	67,1	67,3	67,1
$\beta_1$	90,4	89,1	90,2	88,9	82,5	81,0	82,3	80,8
$\sigma$	158,1	152,8	157,3	152,1	155,5	150,5	154,7	149,7

Näherung. Abweichungen im Isotopenmuster lassen auf Mängel in der Beschreibung der intermolekularen Kräfte schließen. Während die Beschreibung des elektronischen Grundzustands mit einer einzigen Bestimmungsmethode zu einer falschen intermolekularen Geometrie führt, ist die CIS-Methode in besserer Übereinstimmung mit der experimentellen Bestimmung. Trotzdem können die Geometrie und die intermolekularen Kräfte nur durch Einsatz einer störungstheoretische Methode wie CASPT2 richtig im  $S_1$ -Zustand wiedergegeben werden (Tabelle 3.7).

Tabelle 3.6: Die intermolekularen  $S_0$ -Schwingungsfrequenzen berechnet auf MP2//6-31G(d,p)-Niveau.

Mode	MP2//6-31G(d,p)							
	$d_0$	$d_1(M)$	$d_1(P)$	$d_2$	$d_3$	$d_4(M)$	$d_4(P)$	$d_5$
$\rho_2$	38,0	37,7	37,9	37,6	36,0	35,8	35,9	35,8
$\tau$	60,3	60,3	60,1	60,1	55,5	55,5	55,3	55,5
$\beta_2$	80,7	75,7	80,6	75,6	68,5	65,6	68,4	65,6
$\rho_1$	102,7	102,5	102,7	102,4	94,0	93,6	94,0	93,6
$\beta_1$	140,6	139,1	140,4	138,9	121,1	119,7	120,9	119,7
$\sigma$	199,1	192,5	198,5	191,8	194,6	189,0	194,0	189,0

Tabelle 3.7: Berechnete  $S_1$ -Schwingungsfrequenzen für fünf Phenol-Methanol Isotopomere.

Mode	skaliert									
	HF/MP2	HF	MP2	HF	MP2	HF	MP2	HF	MP2	MP2
	$d_0$		$d_2$		$d_3$		$d_4$		$d_5$	
$\rho_2$	22	21,5	21,7 (22)	20,3	20,8 (22)	20,0	20,7 (22)			
$\tau$	35	34,6	34,9 (34)	32,6	32,2 (34)	32,2	32,2 (33)			
$\beta_2$	55	51,4	51,5 (53)	43,3	46,7 (44)	41,8	44,7 (42)			
$\rho_1$	65	64,9	64,8 (65)	62,2	59,5 (64)	62,0	59,2 (64)			
$\beta_1$	91	89,5	89,9 (-)	83,0	78,4 (90)	81,3	77,5 (90)			
$\sigma$	162	155,8	156,0 (162)	159,3	158,3 (161)	153,4	153,8 (155)			

Die Werte wurden auf die experimentellen Frequenzen der undeuterten Isotopomere skaliert und die daraus resultierenden Skalierungsfaktoren wurden zur Korrektur der berechneten Frequenzen der Tabellen 3.5 und 3.6 verwendet. Die experimentellen Werte sind in den Klammern angegeben.

### 3.4 DF-Spektren und intermolekulare Grundzustandsschwingungen

Aus den massen- und speziesselktiven SHB-Spektren sind vier Phenol-Methanol Isotopomere bekannt deren Ursprünge nicht überlappen und deshalb leicht mit der dispergierten Fluoreszenz-Spektroskopie untersucht werden können. DF-Spektren von  $d_{0,5}$ -Phenol-Methanol sind zusammen mit der Schwingungszuordnung schon in der Literatur [25] veröffentlicht. Abbildung 3.8 zeigt das DF-Spektrum von  $d_2$ -Phenol-Methanol durch die Anregung des elektronischen Ursprungs bei  $35941,0 \text{ cm}^{-1}$  (a),  $d_3$ -Phenol-Methanol bei  $35932,1 \text{ cm}^{-1}$  (b) und der  $\rho_2$ -Schwingung von  $d_3$ -Phenol-Methanol bei  $0,0+25,5 \text{ cm}^{-1}$  (c). Die Fluoreszenzintensität des  $d_2$ -Isotopomers ist wesentlich kleiner als die von  $d_3$ -Phenol-Methanol. In Tabelle 3.4 sind die Schwingungsfrequenzen von  $d_{2,3}$ -Phenol-Methanol zusammen mit den  $d_{0,5}$ -Isotopomeren aus Literatur [25] aufgelistet. Die neu vermessenen Isotopomere passen vom Isotopenmuster gut zu den bisher bekannten Isotopomeren. Die Schwingungsfrequenzen für den elektronischen Grundzustand wurden auf MP2/6-31G(d,p) Niveau berechnet und mit Rechnungen auf HF/6-31G(d,p) Niveau verglichen. In den Tabellen 3.5 und 3.6 sind die Schwingungsfrequenzen der Rechnungen zusammengestellt. Wie bei der Zuordnung des  $S_1$ -Zustands wurden die Zuordnungen der Schwingungsfrequenzen basierend auf dem Vergleich der skalierten Schwingungsfrequenzen aller Isotopomere gemacht. Die einzige große Abweichung zeigt die  $\beta_1$ -Schwingung, die möglicherweise von der starken Kopplung zur Methyltorsion und der daraus resultierenden Anharmonizität stammt.

Anders als im  $S_1$ -Zustand sind die Zuordnungen im  $S_0$ -Zustand identisch mit denen in der Literatur [25]. Die Schwingungsfrequenzen auf HF-Niveau sind genauso wie das Isotopenmuster besser als die Frequenzen aus den MP2-Rechnungen. In Bezug auf die experimentelle Geometrie sind die MP2-Rechnungen in guter Übereinstimmung, während die HF- und DFT-Methoden versagen [27,28]. Die Strukturbestimmung über den Vergleich der experimentellen Schwingungsfrequenzen mit der ab initio basierenden Schwingungsanalyse muß aber trotzdem angezweifelt werden, da es sich hier um einen sehr komplexen Fall handelt.

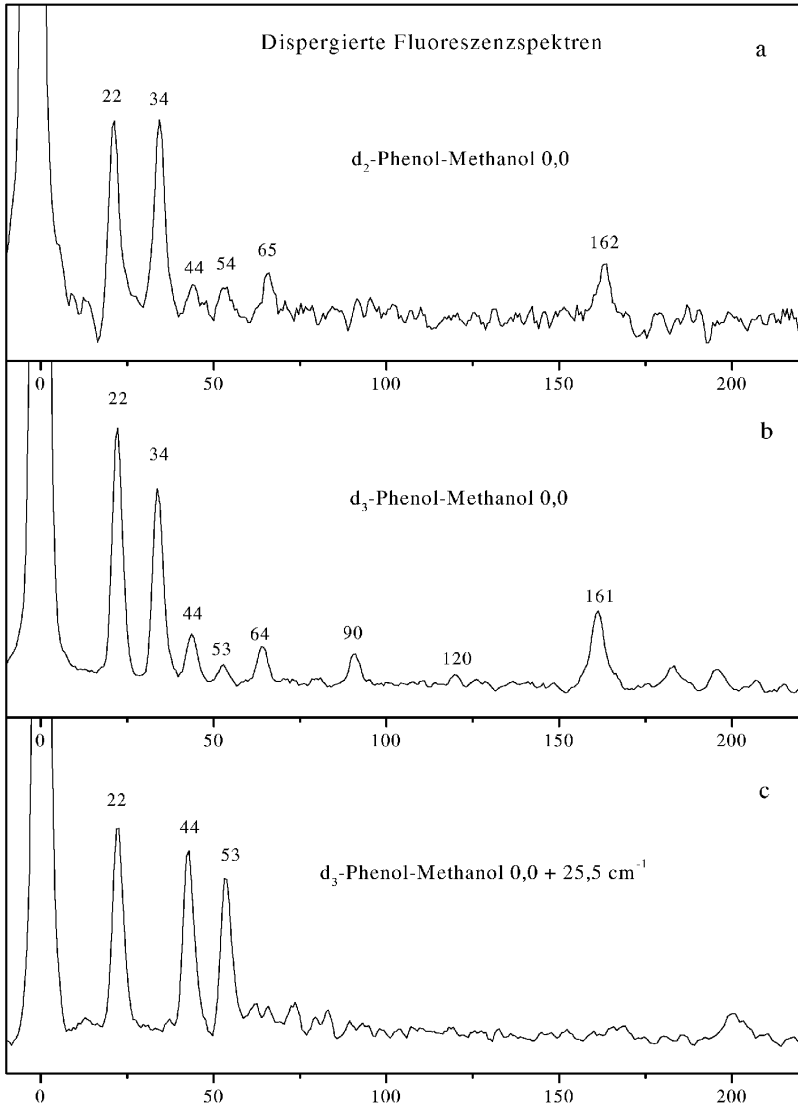


Abbildung 3.8: Dispergierte Fluoreszenzspektren bei der Anregung der elektronischen Ursprünge von  $d_2$ -Phenol-Methanol (a),  $d_3$ -Phenol-Methanol (b) und der  $\rho_2$ -Schwingungsbande von  $d_3$ -Phenol-Methanol bei  $0,0+25,5 \text{ cm}^{-1}$  (c) [38]





---

## Die Benzotriazol-Wasser Cluster

Benzotriazol (BT) kann in zwei unterschiedlichen tautomeren Formen vorliegen, die in Abbildung 4.1 gezeigt werden. Wegen der unterschiedlichen funktionellen Gruppen des Systems stehen verschiedene Bindungsstellen zur Bildung von Clustern mit Wasser zur Verfügung. Hauptsächlich stehen für die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen die Gruppen mit Protonendonor- (N-H) und Akzeptorfunktion (-N=N-) bereit. Van der Waals Cluster des Wassers mit dem aromatischen  $\pi$ -System sind auch denkbar. Es ist vorstellbar, daß schon kleine Benzotriazol-Wasser Cluster wegen der benachbarten funktionellen Gruppen zyklische Strukturen aufweisen. Diese zyklischen Strukturen könnten dann auch die Tautomerie des 1H- und 2H-Benzotriazols fördern. Um dieses Phänomen aufzuklären, ist es notwendig, die Struktur des Systems zu bestimmen. Alle drei vorher erwähnten funktionellen Gruppen kommen für die Bindung der Wassermoleküle an das Benzotriazol in Frage, wobei auch die Verbrückung mehrerer dieser Gruppen durch das Wasser möglich ist. Die Bestimmung der Gleichgewichtsstruktur der unterschiedlichen Cluster ist also die primäre Aufgabe. Die Struktur mit der niedrigsten Minimumenergie ist für das Monomer nicht eindeutig anzugeben, weil sich die beiden tautomeren Strukturen in einem Gleichgewicht befinden. Energetisch sind die beiden Strukturen nahezu gleich, weil sie sich nur durch die Position eines H-Atoms unterscheiden. Die 1H- und 3H-Tautomere sind identisch, während sich das 2H-Tautomer energetisch unterscheidet. Für das Benzotriazolmonomer konnte experimentell gezeigt werden, daß das 1H-Tautomer die stabilste Struktur ist [39]. Die Energiedifferenz zwischen dem 1H- und 2H-Tautomer wurde durch die Aufnahme von FTIR-Spektren von beiden Tautomeren bei verschiedenen Temperaturen zu  $417 \text{ cm}^{-1}$  bestimmt [39]. Diese kleine Energiedifferenz macht die Anforderungen an die theoretischen Methoden und Basissätze deutlich, die verwendet werden müssen, um die stabilste Struktur herauszufinden. Benzotriazol ist schon früher theoretisch und experimentell untersucht worden. Es wurden bereits Mikrowellenspektren von 1H-Benzotriazol in der Gaszelle [40] und im Molekularstrahl [41] aufgenommen. Der zuerst von Jalviste et al. [42] gefundene

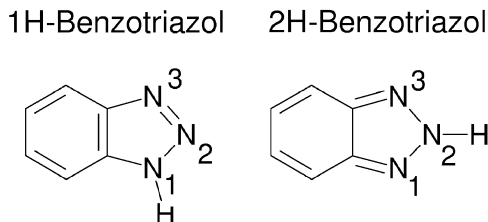


Abbildung 4.1: Die zwei tautomeren Formen des Benzotriazols und ihre Nomenklatur

schwingungslose  $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergang des Benzotriazols bei  $34920 \text{ cm}^{-1}$  konnte durch rotationsaufgelöste LIF-Spektroskopie dem 2H-Benzotriazol zugeordnet werden. Die hier am Institut durchgeführten DF-Messungen führten auch zu dem Ergebnis, daß nur das 2H-Tautomer vorliegt [44]. FTIR-Spektren von Benzotriazol im Düsenstrahl im Frequenzbereich von  $650\text{-}1700 \text{ cm}^{-1}$  zeigten Schwingungsbanden, die dem 2H-Benzotriazol zugeordnet wurden [45]. Dagegen ergaben IR-Spektren in der festen Phase, daß Benzotriazol in der 1H-Form vorliegt [45, 46]. Aus dem Vergleich von UV-Banden von Benzotriazol mit Spektren von 1- und 2-methylsubstituierten Derivaten bei unterschiedlichen Temperaturen schlossen Catalán et al., daß bei  $90^\circ\text{C}$  bis zu 20% 2H-Benzotriazol in der Gasphase vorliegen [47, 48]. HF-Rechnungen ergaben, daß das 1H-Tautomer um  $\approx 800\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$  gegenüber 2H-BT bevorzugt ist. Rechnungen, die Elektronenkorrelationseffekte mit einbeziehen wie MP2, ergaben genau das gegenteilige Ergebnis [48]. Jacoby et al. untersuchten das  $S_1$ -Spektrum des binären BT-Wasser Clusters [49]. Die Zuordnung der Banden wurde über die intramolekularen -OH und -NH Streckschwingungen im elektronischen Grundzustand des  $\text{BT}(\text{H}_2\text{O})_{0-2}$  mit Hilfe einer Normalschwingungsanalyse auf ab initio Basis durchgeführt.

#### 4.1 Das Benzotriazolmonomer

Die NH-Streckschwingung des 2H-BT wurde experimentell mit der FTIR-Spektroskopie zu  $3489 \text{ cm}^{-1}$  bestimmt. Die Schwingung des 1H-Tautomers hat eine etwas höhere Frequenz bei  $3511 \text{ cm}^{-1}$  [39]. Berden et al. wiesen nach, daß der elektronische Ursprung des Benzotriazols bei  $34917,8 \text{ cm}^{-1}$  zum 2H-Tautomer gehört. Ab initio Rechnungen auf MP2/6-31G(d,p)-Niveau ergaben, daß die NH-Streckschwingung für das 2H-BT bei  $3696,6 \text{ cm}^{-1}$  und die für

Tabelle 4.1: Die elektronischen Ursprünge und spektralen Verschiebungen der Benzotriazol-Wasser Cluster und einige ihrer Isotopomere relativ zum Ursprung des 2H-Benzotriazol Monomers

Isotopomer <sup>†</sup>	elektronischer Ursprung (cm <sup>-1</sup> )	spektrale Verschiebung (cm <sup>-1</sup> )
2H-Benzotriazol	34917,8	–
2D-Benzotriazol	34971,5	53,7
2H-Benzotriazol(H <sub>2</sub> O) <sub>1</sub>	35039,2	121,4
2D-Benzotriazol(H <sub>2</sub> O) <sub>1</sub>	35082,2	164,4
2H-Benzotriazol(H <sup>b</sup> OD <sup>f</sup> ) <sub>1</sub>	35039,4	121,6
2H-Benzotriazol(D <sup>b</sup> OH <sup>f</sup> ) <sub>1</sub>	35028,8	111,0
2H-Benzotriazol(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	35049,3	131,5

<sup>†</sup> die Bezeichnungen *b* und *f* beziehen sich auf die Wasserstoffatome (*gebunden* und *frei*) im binären zyklischen Cluster.

das 1H-BT bei 3724,1 cm<sup>-1</sup> liegen soll. Die Differenz der experimentellen und theoretischen Frequenzen stimmen relativ gut überein.

#### 4.1.1 ERGEBNISSE DER IR-UV-DOPPELRESONANZMESSUNGEN

Der elektronische Ursprung des Benzotriazols kann nicht mit der Einfarben-REMPI-Methode untersucht werden, weil die Differenz  $S_1-D_0$  größer ist als die  $S_0-S_1$ -Differenz. Aus diesem Grund wurden die Doppelresonanzspektren des Benzotriazolmonomers durch die Analyse der Schwingungsbande bei 35400,8 cm<sup>-1</sup> aufgenommen. Diese ist eine sehr intensive Bande im REMPI-Spektrum des Monomers (Vergleich Tabelle 4.1). Das Spektrum (Abbildung 4.2a) zeigt nur eine Bande bei 3488,4 cm<sup>-1</sup>. Die Frequenz stimmt sehr gut mit der NH-Streckschwingung des 2H-BT aus der FTIR-Messung überein. Das bestätigt die Annahme, daß der elektronische Ursprung bei 34917,8 cm<sup>-1</sup> zum 2H-Tautomer gehört. Um den unbekannteren Ursprung des 1H-Tautomers zu finden, wurde der IR-Laser auf die NH-Schwingungsfrequenz des 1H-Benzotriazols bei 3510,4 cm<sup>-1</sup> gesetzt und ein Spektrum mit der Variation des UV-Lasers zwischen 35380-35535 cm<sup>-1</sup> und 35700-36000 cm<sup>-1</sup> aufgenommen. Es wurden keine Unterschiede zum Spektrum ohne IR-Laser gefunden. Der Vorteil dieser Methode gegenüber den UV-UV-Doppelresonanzexperimenten (Literatur [44]) ist, daß ein Übergang im elektronischen Grund-

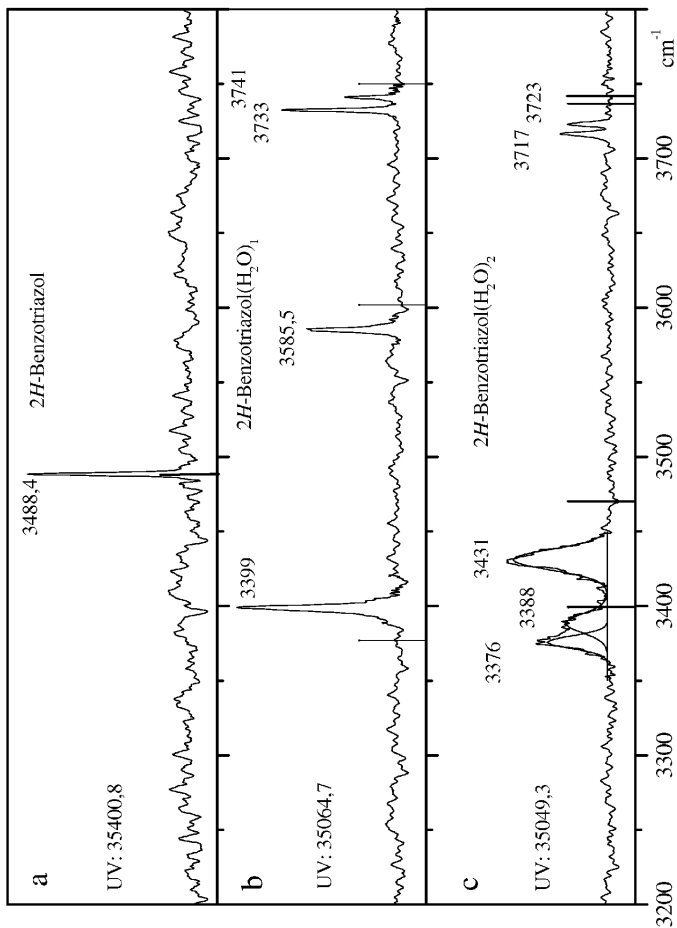


Abbildung 4.2: IR-UV-Doppelresonanzspektrum von 2H-Benzotriazol (a), 2H-Benzotriazol( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>1</sub> (b) und 2H-Benzotriazol( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>2</sub> (c) aufgenommen durch die Analyse der in Tabelle 4.1 aufgelisteten elektronischen Übergänge. Die berechneten Frequenzen für die Strukturen 4.3f und 4.8b wurden auf die  $\text{NH}$ -Strettschwingung des 2H-Monomers skaliert und sind als vertikale Striche dargestellt.

Tabelle 4.2: Die absoluten und relativen Stabilisierungsenergien der 1H- und 2H-Benzotriazol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> Cluster. Alle Rechnungen wurden auf MP2-Niveau mit dem 6-31G(d,p)-Basissatz durchgeführt. D<sub>e</sub> and D<sub>0</sub> sind BSSE korrigiert.

Geometrie	Struktur (Abb. 4.3)	Energie (Hartree)	D <sub>e</sub> (kJ/mol)	D <sub>0</sub> (kJ/mol)
linear, BT Donor				
1H-BT(H <sub>2</sub> O) <sub>1</sub>	a	-470,94810	-21,6	-17,6
2H-BT(H <sub>2</sub> O) <sub>1</sub>	b <sup>†</sup>	-470,95126	-29,8	-23,8
linear, BT Akzeptor				
1H-BT(H <sub>2</sub> O) <sub>1</sub>	c	-470,94671	-14,0	-8,3
2H-BT(H <sub>2</sub> O) <sub>1</sub>	d	-470,94821	-16,8	-8,8
zyklisch				
1H-BT(H <sub>2</sub> O) <sub>1</sub>	e	-470,94989	-21,7	-15,4
2H-BT(H <sub>2</sub> O) <sub>1</sub>	f	-470,95298	-29,0	-20,4

<sup>†</sup> Sattelpunkt erster Ordnung

zustand des 1H-Benzotriazols bekannt ist. Trotzdem wurde in dem untersuchten Spektralbereich keine Absorption des 1H-Tautomers gefunden.

#### 4.2 Der Benzotriazol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> Cluster

Durch die =N- und die -NH- Funktionalität des fünfgliedrigen Rings des 1H- und 2H-Tautomers kann Benzotriazol sowohl als Protonendonator, als auch als Akzeptor bei einer Wasserstoffbrücke zu einem Wassermolekül fungieren. Zusätzlich kann das Wassermolekül auch über eine Bindung an die π-Wolke des Fünf- oder Sechsrings gebunden sein. Auf der Potentialfläche des BT(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> konnte kein Minimum für eine solche Struktur gefunden werden. Es wurden lineare Strukturen des 1H- und des 2H-Tautomers optimiert, wobei es einmal als Protonendonator und einmal als Protonenakzeptor zum Wassermolekül agiert. Desweiteren wurden zyklische Strukturen berechnet, bei denen das -NH- als Protonendonator und gleichzeitig =N- als Protonenakzeptor fungiert. Die auf MP2/6-31G(d,p)-Niveau berechneten Strukturen sind in Abbildung 4.3 dargestellt. Die dazugehörigen Stabilisierungsenergien sind in Tabelle 4.2 aufgelistet. Die Rechnungen bezüglich der linearen als auch der zyklischen Anordnung ergaben ähnliche Stabilisierungsenergien. Die lineare

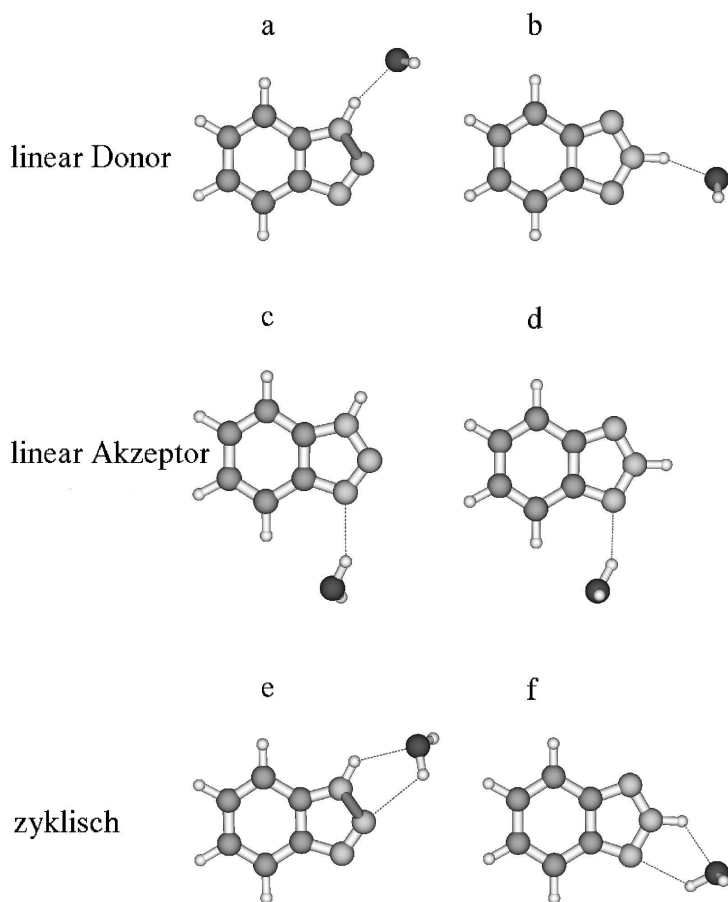


Abbildung 4.3: Optimierte Strukturen von sechs verschiedenen Strukturen des Benzotriazol( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>1</sub> Clusters auf MP2/6-31G(d,p)-Niveau. Die erste Spalte zeigt den 1H-Benzotriazol Cluster, die zweite Spalte den 2H-Benzotriazol Cluster.

Tabelle 4.3: Experimentelle IR-Frequenzen von Benzotriazol( $H_2O$ )<sub>1</sub> im Bereich der NH- und OH-Streckschwingungen zusammen mit den berechneten Schwingungsfrequenzen der verschiedenen Cluster in  $cm^{-1}$ . Alle Rechnungen wurden auf MP2/6-31G(d,p)-Niveau durchgeführt und die Frequenzen mit 0,95 skaliert.

Zuordnung <sup>†</sup>	Experiment	1H-BT( $H_2O$ ) <sub>1</sub>			2H-BT( $H_2O$ ) <sub>1</sub>		
		a <sup>‡</sup>	c	e	b	d	f
NH (bound)	3399,0	3315	3534	3407	3304	3511	3399
OH (bound)	3585,5	-	-	3625	-	-	3626
OH (free)	3732,6	3677	3586	3779	3678	3629	3775
	3740,9	3800	3777		3802	3781	

<sup>†</sup> Die Zuordnung bezieht sich nur für die zyklischen Strukturen.

<sup>‡</sup> Die Zuordnung bezieht sich auf Abbildung 4.3 und Tabelle 4.2.

Struktur 2H-BT[donor]( $H_2O$ )<sub>1</sub> (b) ist ein Sattelpunkt erster Ordnung anstelle eines echten Minimums. Die Korrektur der Nullpunktenergie wurde hierbei nur unter Berücksichtigung der 3N-7 Normalschwingungen durchgeführt. Diese Struktur ist ein Übergangszustand von zyklischen Strukturen des Clusters (e). Die Koordinate für diesen Übergang ist die Rotation des Wassermoleküls um seine interne b-Achse. Das Ergebnis, daß der Übergangszustand energetisch unter dem zyklischen Minimum liegt, ist ein Artefakt der BSSE-Korrektur für sehr ähnliche Strukturen. Die Diskussion der absoluten und relativen Stabilitäten ist schwierig, da die beiden Tautomere sehr ähnliche Energien aufweisen, wie in [39] gezeigt wurde. Die berechneten absoluten und relativen Energien des Clusters sind BSSE- und ZPE-korrigiert und in Tabelle 4.2 aufgelistet. Der zyklische und der lineare 2H-BT( $H_2O$ )<sub>1</sub> Cluster, in dem BT als Protonendonator agiert, haben die größte Stabilisierungsenergie  $D_0$  mit 20,4 und 23,8  $kJmol^{-1}$ . Der lineare Cluster, in dem BT als Protonenakzeptor agiert, hat eine etwas niedrigere Stabilisierungsenergie mit 8,3 und 8,8  $kJmol^{-1}$ . In allen Fällen wurde aber gefunden, daß der 1H-Cluster weniger stabil ist als der 2H-Cluster.

#### 4.2.1 DIE REMPI-SPEKTREN

Abbildung 4.4 zeigt das R2PI-Spektrum des Benzotriazol( $H_2O$ )<sub>1</sub> Clusters das auf seiner Muttermasse aufgenommen wurde. Es konnte keine Fragmentierung des n=2 Clusters beobachtet werden. Die Frequenz des elek-

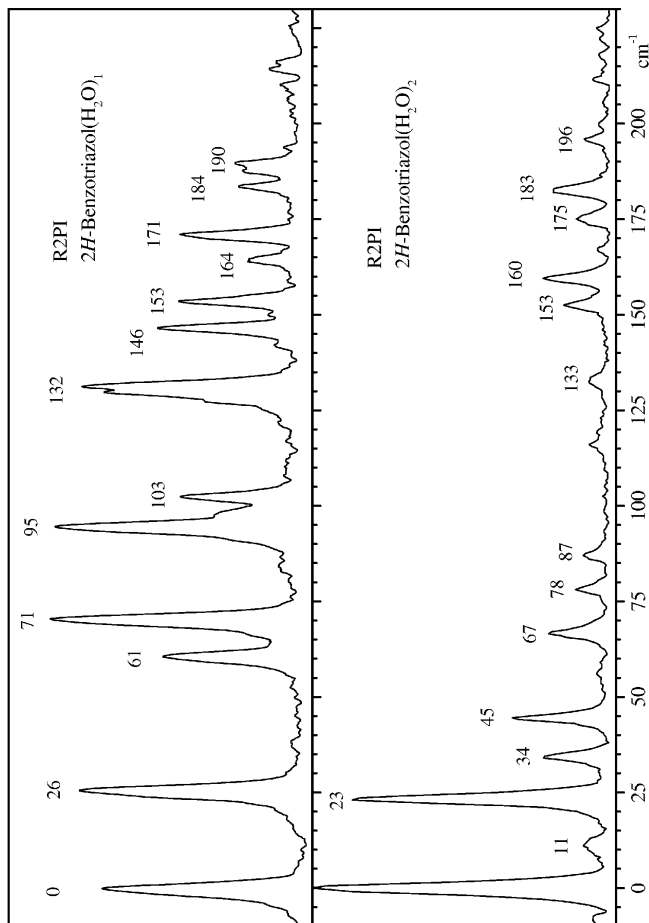


Abbildung 4.4: REMPI-Spektrum der beiden  $2H\text{-Benzotriazol}(\text{H}_2\text{O})_n$  Cluster im Bereich der intermolekularen Schwingungen. Die Frequenzen sind relativ zu den elektronischen Ursprüngen bei  $35039,2$  bzw.  $35049,3 \text{ cm}^{-1}$  angegeben.



tronischen Ursprungs ist um  $121,4 \text{ cm}^{-1}$  blau verschoben im Vergleich zum Ursprung des Monomers. UV-UV-Doppelresonanzexperimente am Benzotriazol( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>1</sub> ergaben, daß alle Schwingungsübergänge im REMPI-Spektrum zu einem Konformer des Clusters gehören [49]. Die relativ geringe Verschiebung des elektronischen Ursprungs gegenüber dem 2H-Benzotriazol weist auf einen Cluster dieses Tautomers hin. Im Bereich von mehreren tausend Wellenzahlen konnten keine Banden des anderen Tautomers gefunden werden. Das komplette Schwingungsspektrum ist nochmal auf der sehr prominenten Bande bei  $71 \text{ cm}^{-1}$  aufbauend sichtbar. Daraus kann auf eine sehr große Geometrieänderung bei der elektronischen Anregung entlang dieser Koordinate geschlossen werden.

Das UV-UV-Doppelresonanzspektrum zeigte aber, daß die beiden Bandensysteme zu einer Grundzustandspezies gehören [49]. Das schließt eine Tunnelaufspaltung im elektronischen Grundzustand als Grund für die beiden Bandensysteme aus. Eine Aufspaltung im  $S_1$ -Zustand kann aber nicht ausgeschlossen werden. Um zwischen der zyklischen und der linearen Form unterscheiden zu können, wurden R2PI-Spektren der einfach deuterierten Spezies aufgenommen. Für den linearen Cluster werden zwei unterschiedliche elektronische Ursprünge erwartet, einmal für 2D-Benzotriazol( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>1</sub> und einmal für 2H-Benzotriazol( $\text{HDO}$ )<sub>1</sub>, wobei die beiden Positionen im Wassermolekül äquivalent sind. Sind die beiden Positionen im Wassermolekül nicht äquivalent, erhalten wir drei elektronische Ursprünge. Abbildung 4.5 zeigt das R2PI-Spektrum, welches auf der einfach deuterierten Masse des Clusters im Bereich des elektronischen Ursprungs aufgenommen wurde. Es ist deutlich eine Schwingungsprogression basierend auf ihrem Ursprung bei  $35039,4 \text{ cm}^{-1}$  (Abbildung 4.5b) zu sehen. Sie liegt sehr dicht an dem Ursprung des undeuterierten Clusters bei  $35039,2 \text{ cm}^{-1}$ . Eine weitere Progression hat ihren Ursprung um  $10,6 \text{ cm}^{-1}$  rotverschoben zu der ersten bei  $35028,8 \text{ cm}^{-1}$  (Abbildung 4.5a) und eine dritte bei  $35082,2 \text{ cm}^{-1}$  (Abbildung 4.5c). Die Blauverschiebung zum Ursprung b beträgt  $42,8 \text{ cm}^{-1}$ . Das Schwingungsmuster in allen drei Progressionen ist gleich. Die Blauverschiebung des Ursprungs c ist mit  $53,7 \text{ cm}^{-1}$  gleich dem von 2H-Benzotriazol zu 2D-Benzotriazol [49]. Aus diesem Grund wurde der Ursprung bei  $35082,2 \text{ cm}^{-1}$  dem Isotopomer 2D-Benzotriazol( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>1</sub> zugeordnet. Um die beiden anderen elektronischen Ursprünge zu ordnen zu können, wurden IR-UV-Doppelresonanzexperimente durchgeführt, die im nächsten Abschnitt diskutiert werden.

Tabelle 4.4: Absolute und relative Stabilisierungsenergien für die einzelnen Benzotriazol(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> Cluster. Alle Rechnungen wurden auf MP2-Niveau mit dem 6-31G(d,p)-Basissatz durchgeführt. D<sub>e</sub> and D<sub>0</sub> sind BSSE korrigiert.

Geometrie	Struktur (Abb. 4.8)	Energie (Hartree)	D <sub>e</sub> (kJ/mol)	D <sub>0</sub> (kJ/mol)
zyklisch				
1H-BT(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	a	-547,19651	-75,6	-57,2
2H-BT(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	b	-547,19752	-78,8	-59,1
lineare Kette, BT Akzeptor				
1H-BT(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	c <sup>†</sup>	-547,17932	-42,9	-29,5
2H-BT(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	d <sup>†</sup>	-547,17799	-34,3	-19,6
lineare Kette, BT Donor				
1H-BT(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	e	konvergiert zu a	-	-
2H-BT(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	f	konvergiert zu b	-	-
lineare, BT Donor und Akzeptor				
1H-BT(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	g	-547,18325	-47,8	-34,9
2H-BT(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	h	konvergiert zu b	-	-

<sup>†</sup> Sattelpunkt erster Ordnung auf der Potentialfläche. Die ZPE Korrekturen wurden entlang der 3N - 7 Normalschwingungen berechnet, für die gilt  $\frac{\partial V}{\partial q_{ij}} = 0$ .

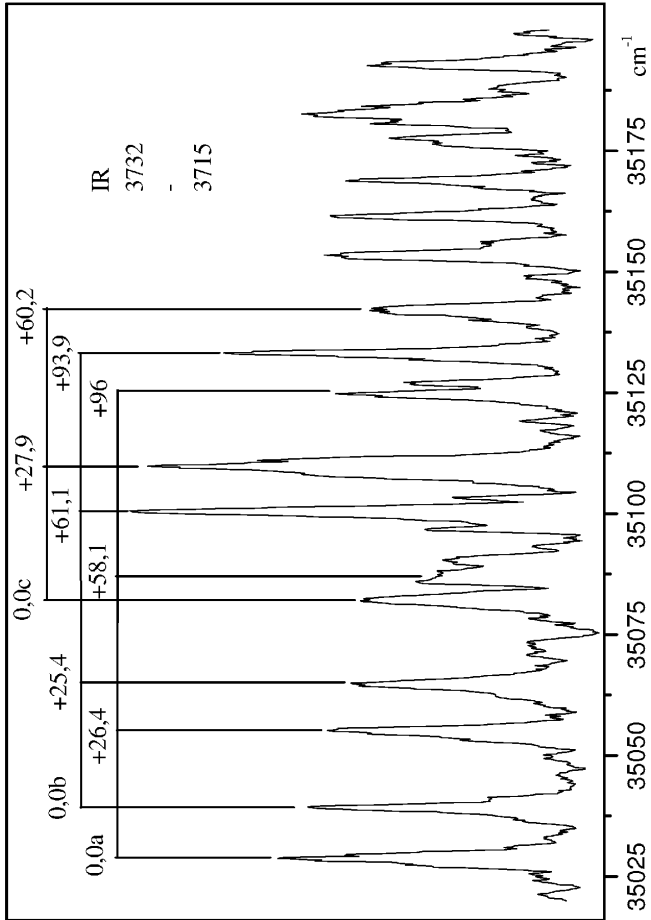


Abbildung 4.5: REMPI-Spektrum im Bereich der elektronischen Ursprünge des einfach deuterierten Benzotriazol( $H_2O$ )<sub>1</sub> Clusters.

## 4.2.2 DIE ERGEBNISSE DER IR-UV-DOPPELRESONANZEXPERIMENTE

Die Untersuchung des Spektralbereichs der NH- und OH-Schwingungen bietet eine sehr gute Möglichkeit, die Struktur des Benzotriazols( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>1</sub> zu bestimmen. Unter anderem können in diesem Bereich auch die unterschiedlichen Bindungsmöglichkeiten zwischen den beiden Clusterteilen studiert werden. Abbildung 4.2b zeigt das IR-UV-Doppelresonanzspektrum des binären Benzotriazol-Wasser Clusters durch die Analyse der Bande bei 35064,7  $\text{cm}^{-1}$  ( $0,0 + 25,5 \text{ cm}^{-1}$ ). Diese Bande wurde dafür ausgewählt, weil sie die intensivste im REMPI-Spektrum des binären Clusters ist. Im Bereich der NH- und OH-Schwingungen wurden vier Banden gefunden und in Tabelle 4.3 aufgeführt. Die erste Bande bei 3399  $\text{cm}^{-1}$  kann der gebundenen NH-Streckschwingung zugeordnet werden. Relativ zur freien NH-Streckschwingung ist sie um 89,4  $\text{cm}^{-1}$  rotverschoben und, wie für wasserstoffbrückengebundene NH-Streckschwingungen üblich, verbreitert. Die beobachtete Rotverschiebung ist gleich der von Carney et al. [54, 55] gefundenen für das verwandte System Indol-Wasser. Die Rotverschiebung der gebundenen NH-Schwingung beweist, daß BT als Protonendonator in dem Cluster fungiert, wodurch die NH-Bindungsstärke abnimmt. Die Strukturen c und d in Abbildung 4.3, bei denen die Wassermoleküle als Protonendonator fungieren, können also ausgeschlossen werden. Die nächste Bande bei 3585,5  $\text{cm}^{-1}$  kann einer gebundenen OH-Streckschwingung des Wassers zugeordnet werden. Das bestätigt die Vermutung, daß der BT( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>1</sub> Cluster eine zyklische Struktur hat. Die anderen zwei Banden bei 3732,6 und 3740,9  $\text{cm}^{-1}$  können der freien OH-Streckschwingung des Wassers im BT( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>1</sub> Cluster zugeordnet werden. Diese ist durch eine Tunnelbewegung aufgespalten. Die Existenz von zwei Isomeren im Grundzustand, welche auch für das Auftreten der beiden verschiedenen OH-Streckschwingungen verantwortlich sein könnten, wurde schon mit der UV-UV-Doppelresonanzspektroskopie ausgeschlossen [49]. Nichts desto trotz birgt das UV-UV-SHB das Risiko, zwei unterschiedliche Banden mit dem Analyselaser anzuregen, wenn die beiden innerhalb der Bandbreite des anregenden Lasers überlappen. Aus diesem Grund wurden die beiden Banden bei 3732,6 und 3740,9  $\text{cm}^{-1}$  nochmals analysiert, indem der IR-Laser auf diese Resonanzen abgestimmt wurde steht und der UV-Laser im interessierenden Spektralbereich variiert wird. Abbildung 4.6 zeigt das R2PI (a) und UV-IR (b) Doppelresonanzspektrum durch die Analyse der IR-Bande bei 3740,5  $\text{cm}^{-1}$ . In Spur c ist die Differenz der beiden normierten Spektren zu sehen. Offensichtlich gehören alle Banden im untersuchten

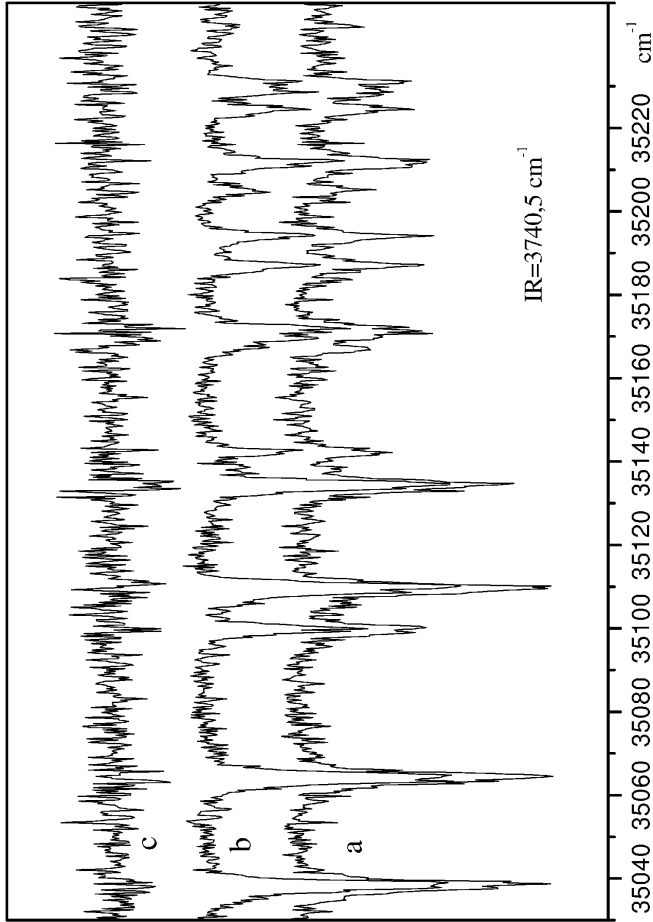


Abbildung 4.6: UV-IR-Doppelpresonanzspektrum von 2H-Benzotriazol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> aufgenommen mit fester IR-Laserfrequenz von 3740,5 cm<sup>-1</sup> (a), normiertes REMPI-Spektrum im gleichen Bereich (b), zusammen mit der Differenz beider Spektren (c).

Spektralbereich zu der analysierten Spezies. Schließlich konnten die drei elektronischen Ursprünge der einfach deuterierten Cluster den korrespondierenden Tautomeren mit der IR-UV-Doppelresonanzspektroskopie zugeordnet werden. Abbildung 4.7 zeigt die drei IR-UV-Doppelresonanzspektren im Bereich der freien OH-Schwingungen, aufgenommen durch die Analyse der elektronischen Ursprünge der  $d_1$ -Isotopomere a, b und c aus Abbildung 4.5. Alle drei Spektren haben eine unterschiedliche Struktur, was die Annahme von drei elektronischen Ursprüngen bestätigt. Bei der Analyse des Ursprungs a bei  $35039,4 \text{ cm}^{-1}$  wurde die OH-Schwingungsbande bei  $3715 \text{ cm}^{-1}$  gefunden. Bei der Analyse von Ursprung c bei  $35082,2 \text{ cm}^{-1}$  wurde eine Bande bei  $3732 \text{ cm}^{-1}$  gefunden, die gleich der im undeutierten Cluster ist. Bei der Analyse von Ursprung b ( $35039,4 \text{ cm}^{-1}$ ) wurde keine freie OH-Streckschwingung gefunden. Daraus können wir schließen, daß Ursprung b dem 2H-Benzotriazol( $\text{HOD}^f$ )<sub>1</sub> Cluster gehört, weil das Deuterium die Position der „freien“ OH-Streckschwingung einnimmt. Der Ursprung a bei  $35028,8 \text{ cm}^{-1}$  kann dem 2H-Benzotriazol( $\text{D}^b\text{OH}$ )<sub>1</sub> Cluster zugeordnet werden, weil das Deuterium an der „gebunden“ Seite ist. Die freie OH-Streckschwingung des 2D-Benzotriazol( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>1</sub> Clusters ist nahezu unbeeinflusst und kann deshalb dem Isotopomer mit dem Ursprung c zugeordnet werden. Dieses Ergebnis stimmt mit den Ergebnissen der R2PI-Spektroskopie überein. In Tabelle 4.1 sind alle elektronischen Ursprünge der einzelnen Isotopomere des Clusters aufgelistet.

### 4.3 Der Benzotriazol( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>2</sub> Cluster

Um die Struktur des Benzotriazol( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>2</sub> Clusters zu bestimmen, wurden die in Abbildung 4.8 dargestellten Startgeometrien verwendet. Zwei zyklische Strukturen, eine für das 1H-BT und eine für das 2H-BT, die mit zwei Wassermolekülen die beiden funktionellen Positionen des fünfgliedrigen Rings überbrücken (Abbildung 4.8a+b) sowie zwei lineare Strukturen, in dem das Benzotriazol als Protonenakzeptor über eine Wasserstoffbrückenbindung an das Wasserdimer gebunden ist (Abbildung 4.8c+d) sind dargestellt. Weiter folgen zwei lineare Strukturen (Abbildung 4.8e+f), in denen die -NH- Gruppe als Protonendonator zu einem Wassermolekül des Wasserdimers dient und die andere Möglichkeit, daß die =N- funktionelle Gruppe als Protonenakzeptor zu einem Wassermolekül des Wasserdimers fungiert. Schließlich folgen noch die beiden Strukturen (Abbildung 4.8g+h), in denen je ein Wassermolekül als Protonenakzeptor und eins als Protonendonator vorliegt. Nur fünf der acht

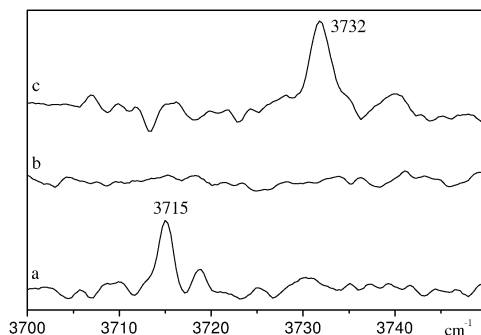


Abbildung 4.7: IR-UV-Doppelresonanzspektrum der verschiedenen  $d_1$ -Isotopomere aus Abbildung 4.5, aufgenommen durch die Analyse ihrer elektronischen Ursprünge.

Startgeometrien konvergierten auf MP2/6-31G(d,p)-Niveau. Dies waren die zyklischen  $1\text{H-BT}(\text{H}_2\text{O})_2$  (a) und  $2\text{H-BT}(\text{H}_2\text{O})_2$  (b) Strukturen, der Cluster mit der linearen Wasserkette, in dem BT als Protonenakzeptor agiert (c+d) und letztlich die  $1\text{H-BT}(\text{H}_2\text{O})_2$  Struktur (g), in der das eine Wassermolekül als Protonendonator und das andere als Protonenakzeptor agiert. Die Koordinaten der Geometrien der linear verketteten Cluster auf der Potentialfläche (c+d) sind Sattelpunkte erster Ordnung. In Tabelle 4.4 sind die relativen Stabilisierungsenergien der 5 Strukturen aufgelistet. Die andere Startgeometrie konvergierte in die zyklischen Strukturen a und b. In Tabelle 4.4 sind die Stabilisierungsenergien der einzelnen Cluster mit der Korrektur der ZPE (zero point energy) und BSSE (basis set superposition error) zusammengefaßt. Es stellte sich heraus, daß die zyklischen Cluster die stabilsten sind ( $D_0 = -59,1 \text{ kJmol}^{-1}$  für den 2H-Cluster und  $-57,2 \text{ kJmol}^{-1}$  für den 1H-Cluster). Die Stabilisierungsenergie für den linear verketteten Cluster, in dem BT als Protonenakzeptor agiert, wurde zu  $-29,5$  und  $-19,6 \text{ kJmol}^{-1}$  für den 1H- und 2H-Cluster berechnet. Die lineare 1H-Benzotriazol( $\text{H}_2\text{O}$ ) $_2$  Struktur, in der ein Wassermolekül als Protonendonator und eins als Protonenakzeptor agiert, ist im Vergleich zum Monomer um  $-34,9 \text{ kJmol}^{-1}$  stabilisiert.

#### 4.3.1 DIE REMPI-SPEKTREN

Der elektronische Ursprung des  $n=2$  Cluster ist im Vergleich zum Monomer um  $131,5 \text{ cm}^{-1}$  zu höheren Energien verschoben (Abbildung 4.4c). Das ist

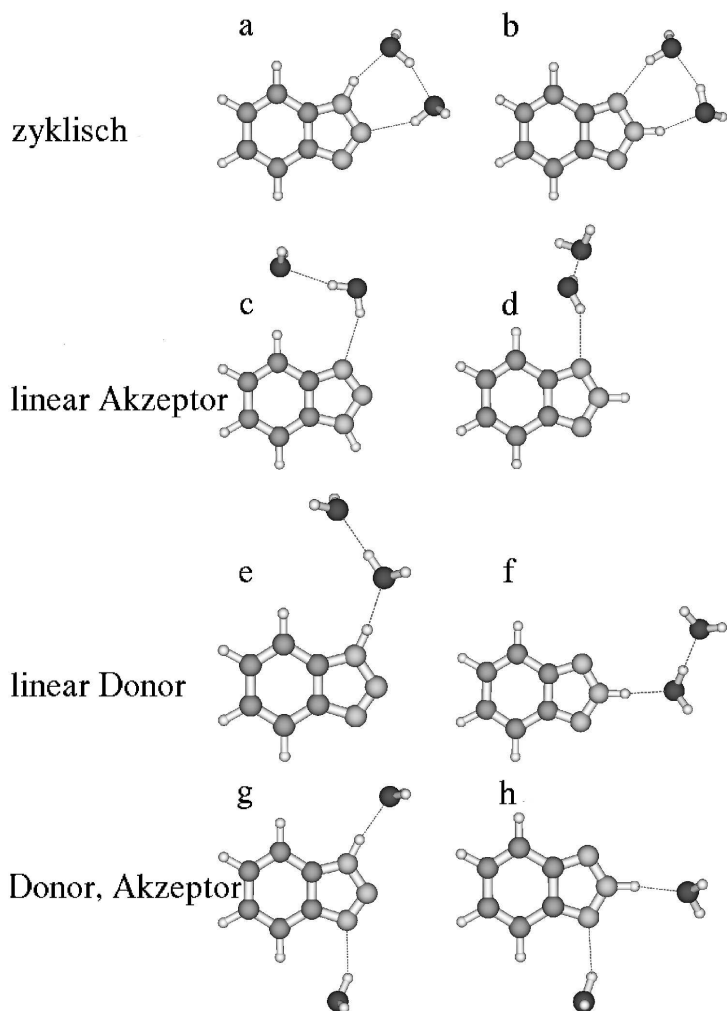


Abbildung 4.8: Acht verschiedene Startgeometrien zur Berechnung des Benzotriazol( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>2</sub> Clusters auf MP2/6-31G(d,p)-Niveau.



Tabelle 4.5: Experimentelle IR-Frequenzen von Benzotriazol(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> im Bereich der NH- und OH-Streckschwingungen zusammen mit den berechneten Schwingungsfrequenzen der verschiedenen Cluster in cm<sup>-1</sup>. Alle Rechnungen wurden auf MP2/6-31G(d,p)-Niveau durchgeführt und die Frequenzen mit 0,95 skaliert.

Zuordnung <sup>†</sup>	Experiment	1H-BT(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>		2H-BT(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>
		a‡	g	b
NH	3376	3097	3294	3094
OH (gebunden) 1	3389	3392	3571	3422
OH (gebunden) 2	3431	3487	3681	3493
OH (frei) 1	3716,8	3759	3774	3762
OH (frei) 2	3722,9	3763	3805	3767

<sup>†</sup> Die Zuordnung bezieht sich auf die Schwingungszuordnung im zyklischen Cluster.

<sup>‡</sup> Die Zuordnung bezieht sich auf Abb. 4.8 und Tabelle 4.4.

eine Blauverschiebung um nur 10 cm<sup>-1</sup> im Vergleich zum Ursprung des binären Cluster, wie in Tabelle 4.1 gezeigt wird. Im Gegensatz zum Spektrum des 2H-Benzotriazols(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> weist das Franck-Condon-Muster im Spektrum des 2H-Benzotriazols(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> auf eine vergleichbare Struktur im Grund- und angeregten Zustand hin. Ein Vergleich der experimentellen Schwingungsfrequenzen mit einer Normalschwingungsanalyse auf ab initio Basis wird nach der Bestimmung der Struktur über die IR-UV-Doppelresonanzspektroskopie im nächsten Abschnitt durchgeführt.

#### 4.3.2 DIE ERGEBNISSE DER IR-UV-DOPPELRESONANZEXPERIMENTE

Das IR-UV-Doppelresonanzspektrum in Abbildung 4.2c wurde durch die Analyse des elektronischen Ursprungs des BT(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> bei 35049,3 cm<sup>-1</sup> aufgenommen. Die Zuordnung der intermolekularen Schwingungen zu einer Clusterstruktur ist eindeutig. Für einen zyklischen Cluster werden, wie in Abbildung 4.8 a und b dargestellt, zwei freie -OH Schwingungen, zwei gebundene -OH Schwingungen und eine gebundene -NH Schwingung erwartet. Das Spektrum in Abbildung 4.2c zeigt eine Bande bei 3376 cm<sup>-1</sup>, die der NH-Streckschwingung zugeordnet werden kann. Sie ist im Vergleich zum binären Cluster um 23 cm<sup>-1</sup> und um 112 cm<sup>-1</sup> im Vergleich zur frei-

Tabelle 4.6: Bindungslängen (Å), Winkel und Dihedralwinkel (°) für die drei charakteristischen Punkte auf der Benzotriazol MP2/6-31G(d,p) Potentialfläche. Die Nummerierung der Atome ist in 4.8 dargestellt.

	1 <i>H</i> -Benzotriazol	2 <i>H</i> -Benzotriazol	Übergangszustand
N <sub>1</sub> H <sub>1</sub>	1,008	2,037	1,277
N <sub>2</sub> H <sub>1</sub>	2,044	1,011	1,207
N <sub>1</sub> N <sub>2</sub>	1,361	1,334	1,483
N <sub>2</sub> N <sub>3</sub>	1,321	1,334	1,329
N <sub>1</sub> N <sub>2</sub> N <sub>3</sub>	108,05	120,04	111,29
N <sub>2</sub> N <sub>1</sub> H <sub>1</sub>	118,49	25,46	51,15
N <sub>3</sub> N <sub>2</sub> N <sub>1</sub> H <sub>1</sub>	180,00	180,00	116,50

en NH-Schwingung des Monomers rotverschoben. Eine Bandenanalyse der beiden überlappenden Banden bei 3376 und 3388 cm<sup>-1</sup> zeigt, daß die Bande, die der NH-Streckschwingung zugeordnet wurde, im Vergleich zum binären Cluster verbreitert ist. Beim Vergleich der berechneten Frequenz der gebundenen NH-Streckschwingung mit dem experimentellen Wert fällt eine große Abweichung auf. Die Rotverschiebung des binären Clusters zur freien NH-Schwingung des Monomers wird gut wiedergegeben (experimenteller Wert: 89 cm<sup>-1</sup>, berechnete Verschiebung: 146 cm<sup>-1</sup> für den zyklischen Cluster), die für den 1:2 Cluster aber schlecht (experimenteller Wert: 112 cm<sup>-1</sup>, berechnete Verschiebung: 467 cm<sup>-1</sup> für den zyklischen Cluster). Aus diesem Grund ist es möglich, daß die gebundene NH-Streckschwingung unter 3200 cm<sup>-1</sup> verschoben ist. Leider ist der Frequenzbereich experimentell nicht erreichbar gewesen. Wenn die Bande bei 3376 cm<sup>-1</sup> nicht die gebundene NH-Schwingung ist, dann muß ein anderer Interpretationsansatz gewählt werden. Die Erklärung, daß die Bande von einer Fermi Resonanz von einer gebundenen OH-Streckschwingung mit einem Oberton der Biegeschwingung des Wassers stammt wie von Watanabe et al. [56] für den zyklischen Phenol-Wasser Cluster diskutiert wurde, ist ungewöhnlich, weil der höchste bisher gefundene Wert für eine Biegeschwingung in einem über Wasserstoffbrücken gebundenen Clusters 1640 cm<sup>-1</sup> ist (Paul et al. [57]). Ein Oberton dieser Bande wird nicht mehr als 100 cm<sup>-1</sup> blauverschoben erwartet. Die nächsten beiden (breiten) Übergänge bei 3388 und 3431 cm<sup>-1</sup> können den zwei gebundenen OH-Streckschwingungen zugeordnet werden. Verglichen mit dem Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> Cluster (3505 und 3552 cm<sup>-1</sup> [58]) sind diese beiden

Tabelle 4.7: Bindungslängen (Å), Winkel und Dihedralwinkel (°) für die drei charakteristischen Punkte auf der Benzotriazol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> MP2/6-31G(d,p) Potentialfläche.

	1H-Benzotriazol (H <sub>2</sub> O) <sub>1</sub>	2H-Benzotriazol (H <sub>2</sub> O) <sub>1</sub>	Übergangs- zustand
N <sub>1</sub> H <sub>1</sub>	1,017	2,211	1,403
N <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	2,226	1,019	1,421
N <sub>1</sub> N <sub>2</sub>	1,328	1,335	1,322
N <sub>2</sub> N <sub>3</sub>	1,255	1,331	1,274
O <sub>1</sub> H <sub>1</sub>	2,015	0,969	1,134
O <sub>1</sub> H <sub>2</sub>	0,969	2,045	1,126
O <sub>1</sub> H <sub>3</sub>	0,963	0,963	0,967
N <sub>1</sub> N <sub>2</sub> N <sub>3</sub>	110,27	119,42	114,40
N <sub>1</sub> O <sub>1</sub> N <sub>2</sub>	27,68	27,21	33,49
N <sub>3</sub> N <sub>2</sub> N <sub>1</sub> H <sub>1</sub>	178,85	179,43	178,37
N <sub>3</sub> N <sub>2</sub> N <sub>1</sub> H <sub>2</sub>	173,75	179,43	178,16
N <sub>3</sub> N <sub>2</sub> N <sub>1</sub> O <sub>1</sub>	176,73	176,94	177,86

Schwingungen rotverschoben. Die freien OH-Streckschwingungen wurden bei 3717 und 3723 cm<sup>-1</sup> gefunden. Diese Werte liegen in guter Übereinstimmung mit denen des Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> Clusters bei 3722 und 3725 cm<sup>-1</sup>. Tabelle 4.5 zeigt, daß die experimentellen Werte sehr gut zu den berechneten Frequenzen des zyklischen 2H-Benzotriazol(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> Clusters passen. Durch die nahezu gleiche Position des elektronischen Ursprungs des Monomers und des n=2 Clusters kann wieder auf die 2H-Form geschlossen werden.

#### 4.4 Die Übergangszustände der Tautomerie

##### 4.4.1 BENZOTRIAZOL

Der Übergangszustand der Tautomerie von 1H-Benzotriazol zu 2H-Benzotriazol ist auf der Basis von MP2/6-31G(d,p) mit der STQN-Methode berechnet worden [52, 53]. Die Strukturparameter für den Übergangszustand sind in Tabelle 4.6 angegeben. In der MP2 optimierten Struktur haben die Wasserstoffatome am N<sub>1</sub> einen Abstand von 120,7 pm und vom N<sub>2</sub> 127,7 pm. Der N<sub>1</sub>N<sub>2</sub>-Abstand im Übergangszustand steigt von 136,1 pm

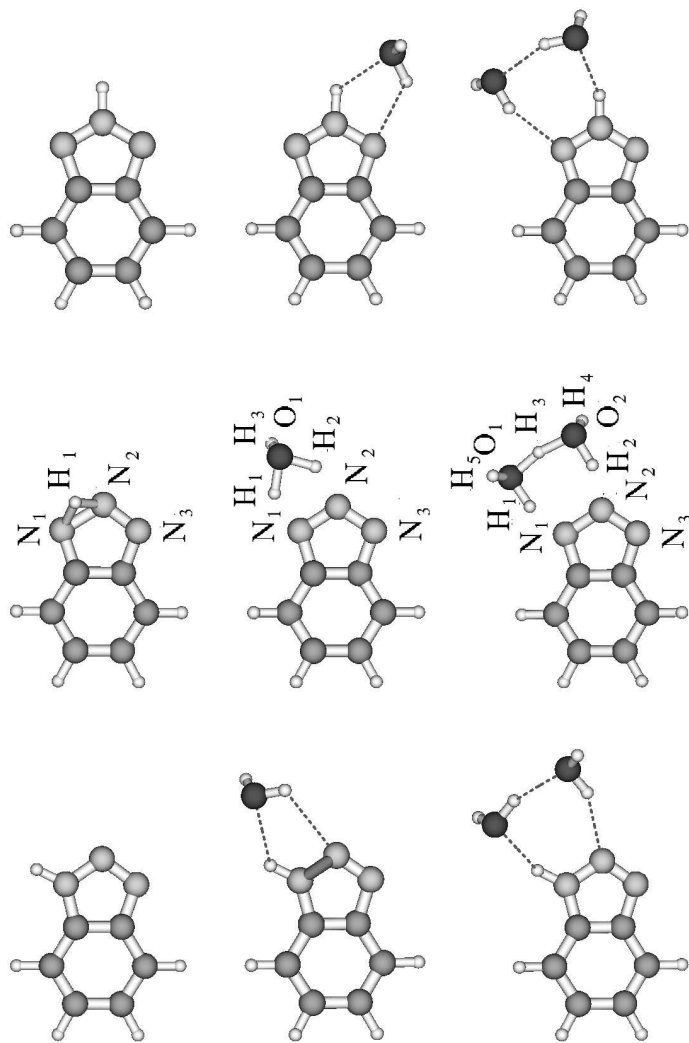


Abbildung 4.9: Strukturen von 1H- und 2H-Benzotriazol( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>0,1,2</sub> mit den dazugehörigen Übergangszuständen, die die Tautomere auf MP2/6-31G(d,p)-Niveau verbinden.

im 1H-Tautomer zum 2H-Tautomer mit 133,4 pm auf 148,3 pm an, während der  $N_2N_3$ -Abstand nahezu konstant bleibt. Im Gegensatz zum 1H/2H-Benzotriazol ist das Wasserstoffatom im Übergangszustand nicht in der Ebene. Der Dihedralwinkel zwischen den Atomen  $N_3N_2N_1H_1$  ist  $116,6^\circ$ . Die planare Geometrie für den Übergangszustand mit einem Dihedralwinkel von  $180^\circ$  konnte einem Sattelpunkt zweiter Ordnung zugewiesen werden. Die elektronische Aktivierungsenergie (2H-Benzotriazol-Übergangszustand) beträgt nach Rechnungen auf MP2-Niveau  $213 \text{ kJmol}^{-1}$  und liegt nach ZPE-Korrektur bei  $195 \text{ kJmol}^{-1}$ . Die zwei Tautomere haben unter Berücksichtigung der ZPE eine Energiedifferenz von  $7,75 \text{ kJmol}^{-1}$ . Dabei ist 2H-Benzotriazol das stabilere Tautomer. Wie schon gezeigt wurde, benötigt man zur Bestimmung der korrekten Energie für dieses Tautomerpaar einen Störungstheorieansatz vierter Ordnung oder CCSD mit 6-311G(d,p)-Basissatz [39]. Das Augenmerk dieser Untersuchung ist auf die Energiedifferenz zwischen den Minima und den sie verbindenden Übergangszustand auf der Potentialfläche gerichtet. Wegen der hohen Aktivierungsenergie verglichen mit den interessierenden Energiedifferenzen können die kleinen Fehler des nicht ausreichenden Basissatzes und der Methode vernachlässigt werden. Abbildung 4.9 zeigt die drei Strukturen an den stationären Punkten der Benzotriazol Potentialfläche (1H-Benzotriazol, 2H-Benzotriazol und der Übergangszustand).

#### 4.4.2 BENZOTRIAZOL( $H_2O$ )<sub>1</sub>

Die Tautomerie zwischen den binären 1H- und 2H-Benzotriazol Wasserclustern hat höchstwahrscheinlich eine niedrigere Barriere als die Monomerreaktion, weil das Proton über eine Bindungsreorganisation im Wassermolekül oder in größeren Clustern über eine Wasserkette verschoben werden kann. Der Übergangszustand für die Tautomerie von 1H-Benzotriazol( $H_2O$ )<sub>1</sub> zu 2H-Benzotriazol( $H_2O$ )<sub>1</sub> wurde auf MP2/6-31G(d,p)-Niveau mit der STQN-Methode berechnet [52, 53]. Abbildung 4.9 zeigt die Geometrie für den Übergangszustand bei der Überführung der beiden tautomeren Cluster. Die Strukturparameter für den Übergangszustand sind in Tabelle 4.7 angegeben. Das Wassermolekül, das die beiden tautomeren Positionen überbrückt, liegt in der Ebene des Aromaten. Die Wasserstoffatome, die an das  $N_1$ - und das  $N_2$ -Atom gebunden sind, haben einen wesentlich größeren Bindungsabstand als die im Monomer. Die intramolekularen Geometrieparameter sind in der Benzotriazoleinheit deutlich weniger beeinflusst als im Übergangszustand des

Tabelle 4.8: Bindungslängen (Å), Winkel und Dihedralwinkel (°) für die drei charakteristischen Punkte auf der Benzotriazol(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> MP2/6-31G(d,p) Potentialfläche.

	1H-Benzotriazol (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	2H-Benzotriazol (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	Übergangs- zustand
N <sub>1</sub> H <sub>1</sub>	1,034	1,953	1,424
N <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	1,952	1,036	1,446
N <sub>1</sub> N <sub>2</sub>	1,354	1,340	1,355
N <sub>2</sub> N <sub>3</sub>	1,327	1,331	1,336
O <sub>1</sub> H <sub>1</sub>	1,764	0,977	1,103
O <sub>1</sub> H <sub>4</sub>	0,963	0,962	0,966
O <sub>1</sub> H <sub>3</sub>	0,982	1,820	1,200
O <sub>1</sub> O <sub>2</sub>	2,739	2,756	2,393
O <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0,977	1,756	1,092
O <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	1,791	0,980	1,216
O <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0,963	0,962	0,965
N <sub>1</sub> N <sub>2</sub> N <sub>3</sub>	109,49	118,54	113,58
N <sub>2</sub> N <sub>1</sub> O <sub>1</sub>	105,62	102,44	100,83
N <sub>1</sub> O <sub>1</sub> O <sub>2</sub>	77,11	74,00	78,80
O <sub>1</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	74,38	76,77	77,17
N <sub>3</sub> N <sub>2</sub> N <sub>1</sub> H <sub>1</sub>	179,86	178,52	179,40
N <sub>3</sub> N <sub>2</sub> N <sub>1</sub> H <sub>2</sub>	178,74	179,62	178,84
N <sub>3</sub> N <sub>2</sub> N <sub>1</sub> O <sub>1</sub>	179,13	178,86	179,30
N <sub>3</sub> N <sub>2</sub> N <sub>1</sub> H <sub>3</sub>	177,19	179,42	178,76
N <sub>3</sub> N <sub>2</sub> N <sub>1</sub> O <sub>2</sub>	176,71	179,16	178,61

Monomers. Speziell der N<sub>1</sub>N<sub>2</sub>-Bindungsabstand bleibt nahezu konstant bei der Übergangszustandsgeometrie im Vergleich zu den beiden Tautomeren. Im Monomer konnte eine sehr starke Bindungsverlängerung beobachtet werden. Die berechnete elektronische Energiedifferenz zwischen den beiden Minimumstrukturen des zyklischen 2H-Benzotriazol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> Clusters und dem Übergangszustand beträgt 137 kJmol<sup>-1</sup>, mit ZPE Korrektur 122 kJmol<sup>-1</sup>. Die lineare 2H-Benzotriazol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>-Struktur weist eine Energiedifferenz von 138 kJmol<sup>-1</sup>, mit ZPE Korrektur 125 kJmol<sup>-1</sup>, zum Übergangszustand auf. Die Energiedifferenz zwischen dem zyklischen 1H- und 2H-Benzotriazol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>

Tabelle 4.9: Enthalpie und Gibbs'sche Aktivierungsenergie, Reaktionsenergie, Enthalpie und Gibbs'sche Energie in kJ/mol für die Tautomerie von Benzotriazol und den Benzotriazol-Wasser Clustern, berechnet auf MP2/6-31G(d,p)-Niveau.

	$\Delta H^\ddagger$	$\Delta G^\ddagger$	$\Delta E^{298}$	$\Delta H^{298}$	$\Delta G^{298}$
1H-BT $\rightleftharpoons$ 2H-BT	-195,10	-194,91	7,75	8,29	7,36
1H-BT(H <sub>2</sub> O) <sub>1</sub> $\rightleftharpoons$ 2H-BT(H <sub>2</sub> O) <sub>1</sub> (zyklisch)	-117,91	-127,49	5,02	5,41	4,69
1H-BT(H <sub>2</sub> O) <sub>1</sub> $\rightleftharpoons$ 2H-BT(H <sub>2</sub> O) <sub>1</sub> (linear)	-124,18	-127,83	6,19	11,29	-8,68
1H-BT(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> $\rightleftharpoons$ 2H-BT(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	-76,69	-88,34	1,90	1,94	2,08

Cluster ist zu 5,02 kJmol<sup>-1</sup> und für den linearen Cluster zu 6,19 kJmol<sup>-1</sup> (inklusive ZPE und BSSE) berechnet worden. In beiden Fällen ist das 2H-Tautomer das stabilere. Dafür gelten die gleichen Bedingungen für den Basissatz und die Methode wie für das Monomer.

#### 4.4.3 BENZOTRIAZOL(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>

Für das Tautomerengleichgewicht zwischen dem 1:2 Wassercluster von 1H- und 2H-Benzotriazol wird eine noch niedrigere Barriere angenommen als für die Tautomerie zwischen den Monomeren oder den binären Clustern, weil das Proton über eine wenig gespannte Wasserkette übertragen werden kann. Der Übergangszustand für die Tautomerie von 1H-Benzotriazol(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> zu 2H-Benzotriazol(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> wurde auf MP2/6-31G(d,p)-Niveau mit der STQN-Methode berechnet [52, 53]. Die Strukturparameter für den Übergangszustand sind in Tabelle 4.8 angegeben. Die daraus resultierende Geometrie ist in Abbildung 4.9 dargestellt. In der Übergangszustandsstruktur sind beide Sauerstoffatome der Wassermoleküle, die die Atome N<sub>1</sub> und N<sub>2</sub> des Benzotriazols verbinden, in der Aromatenebene. Die Wasserstoffatome H<sub>1</sub>, H<sub>2</sub> und H<sub>3</sub> (siehe Abbildung 4.9) befinden sich auch in dieser Ebene. Die Energiedifferenz zwischen den berechneten Minimumstrukturen des zyklischen Benzotriazol(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> Clusters und des Übergangszustands beträgt 101 kJmol<sup>-1</sup> (82 kJmol<sup>-1</sup> mit ZPE). Die Energiedifferenz zwischen den beiden tautomeren Clustern beträgt 1,9 kJmol<sup>-1</sup> inklusive ZPE und BSSE Korrektur. Das 2H-Tautomer ist das stabilere der beiden. Die Gibbs'sche Aktivierungs-

energie für das tautomere Gleichgewicht des Monomers, des 1:1 und des 1:2 Clusters ist in Tabelle 4.9 aufgelistet. Über die Gibbssche Aktivierungsenergie kann die Geschwindigkeitskonstante für die Tautomerie über die folgende Gleichung bestimmt werden:

$$k(T) = \frac{kT}{hc^{\ominus}} \exp = \left( -\frac{\Delta G^{\ddagger}}{RT} \right) \quad (4-1)$$

Die relative Gleichgewichtskonstante für die Tautomerie kann mit der Standardkonzentration  $c^{\ominus}=1$  zu  $2 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ ,  $2 \times 10^{-10} \text{s}^{-1}$  und  $2 \times 10^{-22} \text{s}^{-1}$  für den 1:2 Cluster, den 1:1 Cluster (zyklisch und linear) und das Monomer berechnet werden.

#### 4.5 Diskussion der Ergebnisse

Die Untersuchungen an den drei elektronischen Ursprüngen des partiell deuterierten 1:1 Clusters und die IR-UV-Doppelresonanzspektren im Bereich der NH- und OH-Streckschwingungen zeigen, daß der 2H-Benzotriazol( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>1</sub> Cluster zyklisch ist. Zwei Fragen stellen sich jetzt noch. Die Erste betrifft die freie OH-Schwingung im elektronischen Grundzustand des Clusters, die offensichtlich in zwei Subbanden aufgespalten ist. Die zweite Frage ist das ungewöhnliche Schwingungsspektrum, in dem zwei Bandensysteme mit nahezu gleichen Frequenzen und Intensitäten in einem Abstand von  $71 \text{ cm}^{-1}$  zu sehen sind. Die Geometrieoptimierung auf CIS-Niveau und mit dem 6-311G(d,p) Basissatz ergibt eine Geometrie für das Benzotriazolmonomer im  $S_1$ -Zustand, die eine leicht aus der Ebene stehende N-H Gruppe hat. Dies paßt zu dem leichten Trägheitsdefekt im elektronisch angeregten Zustand, den Berden et al. mit der hochauflösenden LIF-Spektroskopie ermittelten [43]. Die Position des Wasserstoffatoms oberhalb oder unterhalb der aromatischen Ebene führt zu ununterscheidbaren Strukturen, die über eine Inversionsschwingung des zentralen Stickstoffatoms ineinander überführt werden können. Diese verhalten sich wie Enantiomere und haben die gleiche Energie. Die molekulare Symmetriegruppe, die die Überführung beschreibt ist die  $G_4$ -Gruppe, die die Symmetrioperationen E, P,  $E^*$  und  $P^*$  hat. Im elektronischen Grundzustand steht das freie Wasserstoffatom des Wassermoleküls im Benzotriazol-Wasser Cluster aus der Ebene des aromatischen Systems. Die beiden Positionen ober- und unterhalb der Ebene haben wieder die gleiche Energie und können über eine Inversion ineinander überführt werden. Dies



kann durch die  $G_2$ -Gruppe beschrieben werden, die die Symmetrioperationen E und  $E^*$  hat. Im elektronisch angeregten Zustand existieren also zwei Diastereomere. In einem von ihnen zeigen die Wasserstoffatome des Benzotriazols und des Wassermoleküls nach oben (uu). In der anderen Struktur zeigt das eine nach oben und das andere nach unten (ud). Das Auftreten der beiden Bandensysteme im Anregungsspektrum kann über die Übergänge in die zwei verschiedenen  $S_1$ -Zustände erklärt werden, die sich nur wenig in ihrer Geometrie unterscheiden. Das führt zu sehr ähnlichen Schwingungsfrequenzen und Intensitäten in den beiden Bandensystemen. Wegen der sehr ähnlichen Geometrie sind die Franck-Condon Faktoren für die beiden Übergänge auch sehr ähnlich und somit auch die Intensitäten. Basierend auf der Argumentation und dem Vergleich der ab initio Normalschwingungsanalyse auf CIS/6-31G(d,p)-Niveau wurden die Schwingungsbanden des 2H-Benzotriazol( $H_2O$ )<sub>1</sub> zugeordnet (Tabelle 4.10). Der Schwingungsübergang

Tabelle 4.10: Experimentelle intermolekulare Schwingungen der beiden Bandensysteme des 2H-Benzotriazol( $H_2O$ )<sub>1</sub> zusammen mit den CIS/6-31G(d,p)-Schwingungsfrequenzen für den zyklischen 2H-Benzotriazol( $H_2O$ )<sub>1</sub> Cluster. Alle Frequenzen sind in  $cm^{-1}$  angegeben.

Zuordnung	Beschreibung	Experiment		2H-BT( $H_2O$ ) <sub>1</sub>
		Bandensystem 1	Bandensystem 2 <sup>†</sup>	CIS/6-31G(d,p)
0,0		0	0	0
$\nu_1$	Schmetterling	26	24	34,8
$\nu_2$	Zahnrad	61	61	57,2
$\sigma$	Streck	103	100	135,2
$\sigma + \nu_1$		129	-	-
$\nu_3$		146	146	157,6
$\sigma + 2\nu_1$		153	-	-
$\nu_2 + \sigma$		164	168	-
$\nu_4$		184	184	212,3
$\nu_5$		190	193	218,2

<sup>†</sup> Alle Frequenzen relativ zum Ursprung des Bandensystems 2 bei  $71\text{ cm}^{-1}$

bei  $26\text{ cm}^{-1}$  wird der Schmetterlingsbewegung ( $\nu_1$ ) der Benzotriazolebene zur Ebene des Wasserrings zugeordnet. Die  $\nu_2$ -Schwingung bei  $61\text{ cm}^{-1}$  kann

als Zahnradbewegung der beiden Ringe zueinander gesehen werden. Bei  $103\text{ cm}^{-1}$  befindet sich die Streckschwingung des Wassermoleküls ( $\sigma_1$ ). Der Übergang bei  $129\text{ cm}^{-1}$  ist der Kombinationsbande  $\sigma+\nu_1$  und der bei  $153\text{ cm}^{-1}$  der  $\sigma+\nu_2$  zugeordnet. Die anderen Banden können nicht eindeutig beschrieben werden, weil es Kombinationsschwingungen sind, die mit internen Bewegungen des Benzotriazolmoleküls koppeln.

Die Inversionbewegung der freien OH-Gruppe im binären Cluster könnte auch für die Aufspaltung der OH-Streckschwingung im Grundzustand verantwortlich sein. Um die Aufspaltung der Banden im IR-UV-Doppelresonanzspektrum zu erklären, wird angenommen, daß die Höhe der Barriere für die Inversion vergleichbar mit der Energie der freien OH-Streckschwingung ist. Die Anregung dieser Schwingung, die zusätzlich mit der Inversion koppelt, führt zu einer Tunnelaufspaltung, die im IR-UV-Doppelresonanzspektrum beobachtet wird. Die Aufspaltung wird im R2PI und im UV-UV-Doppelresonanzspektrum nicht beobachtet, weil die analysierten Übergänge (alle in der Nähe des elektronischen Ursprungs) Niveaus im Grund- und angeregten Zustand verbinden, die deutlich unterhalb der Barriere sind und deshalb keine sichtbare Aufspaltung zeigen.

Es konnte mit der IR-UV-Doppelresonanzspektroskopie gezeigt werden, daß der 2H-Benzotriazol( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>2</sub> Cluster zyklisch ist. Genauso wie im Spektrum des Benzotriazol( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>1</sub> Clusters existieren 2 Bandensysteme, die hier um  $23\text{ cm}^{-1}$  verschoben sind. Das sind wahrscheinlich die elektronischen Ursprünge des Diastereomerenpaares ausgehend von einem Grundzustandsniveau. Basierend auf der zyklischen Struktur wurde eine Normalschwingungsanalyse auf ab initio Basis durchgeführt. Die Frequenzen der intermolekularen Schwingungen verglichen mit denen auf CIS/6-31G(d,p)-Niveau berechneten sind in Tabelle 4.11 dargestellt. Der Übergang bei  $11\text{ cm}^{-1}$  kann als eine Kombination einer Biege- und einer Schmetterlingsbewegung ( $\nu_1$ ) der beiden Moleküle zueinander betrachtet werden. Die Auslenkungsvektoren für diese Schwingung sind am stärksten für das Donor-Wassermolekül, während für die  $\nu_2$ -Schwingung bei  $34\text{ cm}^{-1}$  die Auslenkung am Akzeptor-Wassermolekül am größten ist. Die dritte fundamentale Schwingung bei  $67\text{ cm}^{-1}$  kann als Zahnradbewegung des Benzotriazolmoleküls und der Wassermoleküle zugeordnet werden. Die Bewegung und die Frequenz sind sehr ähnlich denen im zyklischen Phenol-Wasser Cluster [59]. Nach dem Bereich der Ringschwingungen werden mehrere kleiner Schwingungen beobachtet. Die intermolekularen Streckschwingungen beginnen bei  $133\text{ cm}^{-1}$  mit der Streckschwingung des Donor- Wassermoleküls ( $\sigma_1$ ), gefolgt von der Streck-

schwingung des Akzeptor-Wassermoleküls bei  $153\text{ cm}^{-1}$  ( $\sigma_2$ ). Die nächsten drei Schwingungen ( $\nu_{4-6}$ ) können den Deformationsschwingungen des Wasserrings zugeordnet werden.

Tabelle 4.11: Experimentelle intermolekulare Schwingungen der beiden Bandensysteme des 2H-Benzotriazol( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>2</sub> zusammen mit den CIS/6-31G(d,p)-Schwingungsfrequenzen für den zyklischen 2H-Benzotriazol( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>1</sub> Cluster. Alle Frequenzen sind in  $\text{cm}^{-1}$  angegeben.

Zuordnung	Beschreibung	Experiment		2H-BT( $\text{H}_2\text{O}$ ) <sub>2</sub>
		Bandensystem 1	Bandensystem 2 <sup>†</sup>	CIS/6-31G(d,p)
0,0		0	0	0
$\nu_1$	} Twist+	11	11	31,8
$\nu_2$		} Schmetterling	45	44
$\nu_3$	Zahnrad		56	55
$\sigma_1$	Streck- BT Akzeptor	133	133	138,3
$\sigma_2$	Streck- BT Donor	153	152	149,6
$\nu_4$		183	183	179,4
$\nu_5$	Wasser Ringdeformation	196	195	198,2
$\nu_6$		212	213	213,4

<sup>†</sup> Alle Frequenzen relativ zum Ursprung des Bandensystems 2 bei  $23\text{ cm}^{-1}$

Die vorangegangenen Ergebnisse zeigen, daß die Benzotriazol-Wasser Cluster zyklisch sind. Dabei wird die Tautomerie zwischen dem 1H- und dem 2H-Benzotriazol von dieser Struktur gefördert [60]. Dieser Mechanismus kann analog zu dem Grotthuss-Mechanismus für die Protonenleitfähigkeit in flüssigem Wasser betrachtet werden.



---

## Die DNA-Base Adenin

Das Verständnis der Photochemie und der Photophysik der DNA-Basen ist wegen der Gefahren von Mutationen und des erhöhten Krebsrisikos durch UV-Strahlung sehr wichtig [61, 62]. Alle in der genetischen Vervielfältigung vorkommenden Nucleobasen haben eine sehr niedrige Fluoreszenz- und Phosphoreszenz-Quantenausbeute. Weiter haben sie sehr kurze Lebensdauern im Picosekundenbereich [63, 64], in den Nucleotiden und Nucleosiden sogar im Subpicosekundenbereich [65, 66] im angeregten Zustand. Die Deaktivierung des angeregten Zustands wird über die interne Umwandlung in den Grundzustand erreicht. Es wird argumentiert, daß die Evolution Bausteine in ihren genetischen Anlagen entwickelt hat, die über ihre kurze Lebenszeit die Erbanlagen vor unerwünschter Photochemie schützen [66].

Hochauflösende IR- und UV-Spektroskopie von Biomolekülen in kalten Überschalldüsenstrahlen können viele neue Erkenntnisse über ihre wesentlichen molekularen Eigenschaften, wie Tautomerien, Konformationen, elektronische und Schwingungszustände, Ionisationsenergien und Elektronenaffinitäten, liefern. Einige Gruppen haben es bisher geschafft ein elektronisches Spektrum von Adenin mit der REMPI- [67–69] und LIF-Spektroskopie [67] aufzunehmen. Kim et al. [67] nimmt an, daß zwei unterschiedliche, elektronische Zustände miteinander koppeln und in dem Spektrum zu sehen sind. Damit bezieht er sich auf den intensitätsschwachen  $n\pi^*$ -Übergang mit seinem Ursprung bei  $35503\text{ cm}^{-1}$  und den intensiven  $\pi\pi^*$ -Übergang bei  $36108\text{ cm}^{-1}$ . Broo [70] und einige andere vermuten, daß der  $n\pi^*$ -Zustand mit dem  $\pi\pi^*$ - und dem Grundzustand koppelt, um so einen Weg für die schnelle, strahlungslose Deaktivierung zu gewährleisten. Sobolewski und Domcke nehmen an, daß der angeregte  $\pi\sigma^*$ -Zustand einen Reaktionskanal für die konische Durchdringung vom  $\pi\pi^*$ - und  $S_0$ -Zustand öffnet [71]. Das  $\pi\sigma^*$ -Potential ist repulsiv bezogen auf die OH- und NH-Bindungen. Aus diesem Grund wird ein Wasserstofftransfer zu einem protischen Lösungsmittel gefördert. Multikonfigurations-SCF-Rechnungen, die um die dynamischen Korrelationseffekte korrigiert wurden, zeigten [72], daß die energetische Reihenfolge der Adenintautomere  $9H < 7H < 3H < 1H$  im  $S_0$ -Zustand und umgekehrt für

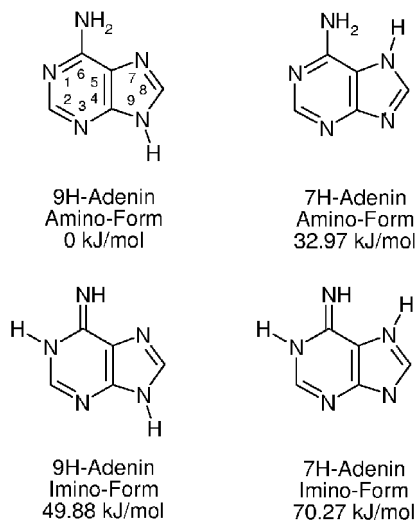


Abbildung 5.1: Strukturen der unterschiedlichen Tautomere des Adenins und die relativen Stabilisierungsenergien berechnet auf B3LYP/6-3111G(d,p)-Niveau.

den niedrigsten  $\pi\pi^*$ -Zustand  $3H < 1H < 9H < 7H$  ist. Die Barriere für die  $9 \rightarrow 3$  Tautomerie ist  $45 \text{ kcal mol}^{-1}$ , wird aber möglicherweise durch ein protisches Lösungsmittel nochmals abgesenkt. Nur das 9H-Amino-Tautomer wurde mit der Mikrowellenspektroskopie im Molekularstrahl gefunden [73]. Bernath und Mitarbeiter veröffentlichten IR-Gasphasenspektren im Bereich von  $100\text{-}3700 \text{ cm}^{-1}$  [74]. Die Matrixisolationsspektren in Edelgasen und ab initio Rechnungen zeigten im gleichen Bereich Schwingungen [75]. Frühere Untersuchungen von Janzen [76] mit einem kombinierten GC-IR-Spektrometer ergaben Schwingungen im gleichen Bereich, wie sie Colaruso et al. [74] gefunden haben. Neuere tautomerenselektive IR-UV-Doppelresonanzspektren ergaben, daß nur das 9H-Tautomer des Adenins im Spektralbereich  $36050\text{-}36700 \text{ cm}^{-1}$  absorbiert [77]. Wie später gezeigt wird, sind die von Kim et al. [67] gefundenen intensitätsschwachen Banden reproduzierbar und gehören zum 9H- und 7H-Tautomer. IR-Absorptionsspektren in der Gasphase und in der Matrix zeigen, daß sich die Spektren der beiden Tautomere möglicherweise auch noch mit anderen Tautomeren überlagern. Trotz der kurzen

Lebenszeit des elektronisch angeregten Adenins von 9 ps für die Bande bei  $36105\text{ cm}^{-1}$  [69] ist es mir gelungen, ein Zweifarben REMPI-Spektrum aufzunehmen, um das Ionisationspotential des 9H-Tautomers zu bestimmen. Der Transfer von Ladungslöchern (positive Ladungen) in der DNA wird über die Base mit dem niedrigsten Ionisationspotential Guanin durchgeführt. Dies geschieht bei kurzen Strecken über Tunnelprozesse. Bei Adenin kann es zu thermischem Ladungstransfer über größere Distanzen kommen [78]. Präzise Ionisationspotentiale können ein besseres Verständnis für die Prozesse geben.

Tabelle 5.1: Stabilisierungsenergien der verschiedenen Tautomere des Adenins. Die MP2- und die B3LYP-Rechnungen wurden mit dem 6-311G(d,p)-Basissatz durchgeführt.

Tautomer	Energie/kJmol <sup>-1</sup>	
	MP2	B3LYP
9H-Adenin	0	0
7H-Adenin	+33,0	+36,0
9H-Imino	+49,9	+48,8
7H-Imino	+70,3	+69,3

## 5.1 Die REMPI-Spektren

In Abbildung 5.2 ist das Einfarben REMPI-Spektrum von Adenin und 1-Methyladenin im Bereich von  $35450\text{--}36700\text{ cm}^{-1}$  zu sehen. Der Bereich von  $35450\text{--}35900\text{ cm}^{-1}$  wurde um den Faktor neun vergrößert. Die Spektren der beiden Derivate sind sehr ähnlich und stimmen, soweit der spektrale Bereich übereinstimmt, mit denen von Lührs et al. überein [69]. Durch das Heizen des Adenins auf  $260^\circ\text{C}$  war es auch möglich die intensitätsschwachen Banden von Kim et al. [67] zu reproduzieren. Auffallend an beiden Spektren ist allgemein die Intensitätsverteilung der Banden. Die Intensitätsdifferenz zwischen der Bande bei  $35497$  und  $36105\text{ cm}^{-1}$  ist zu groß, als daß man sie alleine durch eine starke Geometrieänderung im elektronisch angeregten Zustand und somit über eine starke Verschiebung der Franck-Condon Überlappung erklären könnte. Für die Banden  $<36000\text{ cm}^{-1}$  werden verbotene  $n\pi^*$ -Übergänge angenommen, die durch die Nähe zu den erlaubten  $\pi\pi^*$ -Übergängen an Intensität gewinnen [67]. Ein weiterer Grund für die

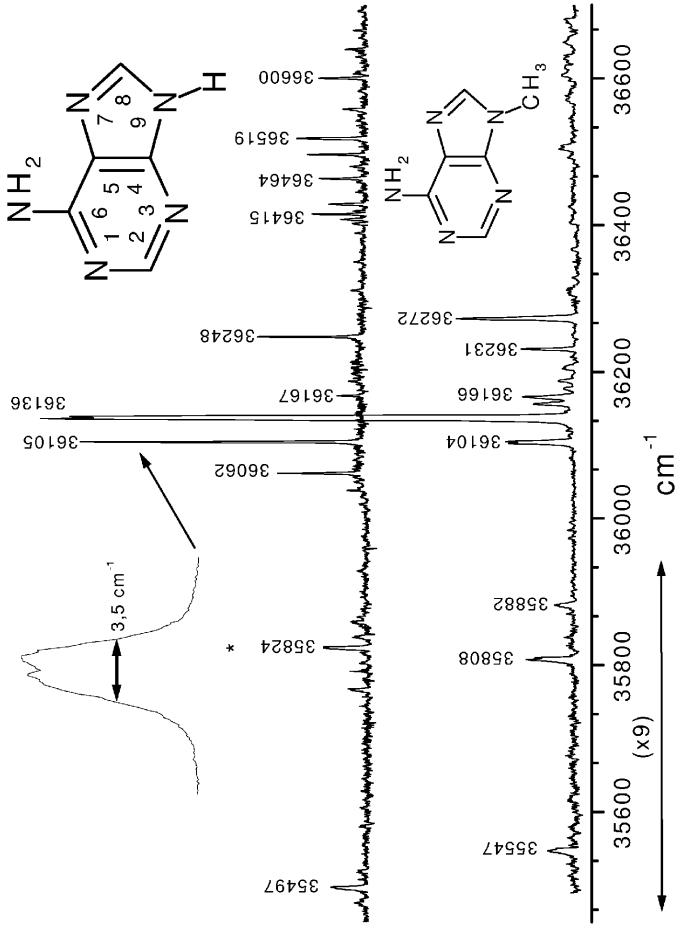


Abbildung 5.2: R2PI-Spektrum von Adenin und 9-Methyladenin aufgenommen bei 260/240°C. Der Bereich von 35450-36000  $\text{cm}^{-1}$  ist um den Faktor 9 vergrößert. Das Inset zeigt die Rotationseinhüllende der intensiven Bande des Adenins bei 36105  $\text{cm}^{-1}$ .



ses Intensitätsmuster könnte das Vorhandensein von mehreren Isomeren in dem untersuchten Frequenzbereich sein. Dieses läßt sich aber relativ einfach durch die Doppelresonanzspektroskopie untersuchen. Die nach Janzen [76] stabilsten Tautomere des Adenins sind in Abbildung 5.1 dargestellt. Nach ab initio Rechnungen auf MP2/6-311G(d,p)- und B3LYP/6-311G(d,p)-Niveau ist das 9H-Tautomer mit der niedrigsten Stabilisierungsenergie das stabilste, gefolgt von dem 7H-Tautomer mit einer relativen Stabilisierungsenergie zum 9H-Adenin von +33,0 (+36,0) kJmol<sup>-1</sup>, der 9H-Iminoform mit +49,9 (+48,8) kJmol<sup>-1</sup> und der 7H-Iminoform mit +70,3 (+69,3) kJmol<sup>-1</sup> (Tabelle 5.1). Zur Bestimmung der Struktur der im REMPI-Spektrum auftretenden Spezies wurden IR-UV-Doppelresonanzexperimente durchgeführt. Es wurde auch versucht ein REMPI-Spektrum von 7-Methyladenin aufzunehmen. Leider konnten keine Resonanzen im Bereich von 35400-38000 cm<sup>-1</sup> gefunden werden, obwohl Holmen et al. [80] ein Flüssigphasen-UV-Absorptionsspektrum aufnehmen konnten. Dabei war das 7-Methyladeninspektrum nur um 100-200 cm<sup>-1</sup> relativ zum Adenin rotverschoben. Ein Grund könnte sein, daß sich 7-Methyladenin sehr schnell bei Temperaturen >190°C thermisch zersetzt und ich es deshalb nicht messen konnte. Es ist anzunehmen, daß 7-Methyladenin wegen der sterischen Hinderung der in Nachbarschaft liegenden NH<sub>2</sub>- und CH<sub>3</sub>-Gruppe sehr instabil ist und sich deshalb beim Erhitzen schnell zersetzt. Im Gegensatz zum Adenin (99% Reinheit) und 9-Methyladenin (98% Reinheit) war das 7-Methyladenin nur mit einer Reinheit von 90% von Acros Organics zu beziehen.

Um zu gewährleisten, daß die intensitätsschwachen Banden <36000 cm<sup>-1</sup> keine heiße Banden sind, wurden die Banden bei 35497 und 36105 cm<sup>-1</sup> nochmals unter Variation des Stagnationsdrucks aufgenommen. Dabei wurde der Druck zwischen 350 mbar und 2 bar variiert, wodurch sich die Bedingungen der Abkühlung im Düsenstrahl stark ändern. Die Änderung der Halbwertsbreite und der Bandenhöhe war bei beiden Banden sehr ähnlich, so daß es sich bei der Bande bei 35497 cm<sup>-1</sup> nicht um eine heiße Bande handeln kann.

## 5.2 Die IR-UV-Doppelresonanzspektren

Es wurden IR-UV-Doppelresonanzspektren von 9H-Adenin und 9-Methyladenin aufgenommen. Von 9H-Adenin wurden die Banden bei 35497, 35824, 36062, 36105, 36167, 36248, 36415, 36429, 36464, 36496, 36519 und 36600 cm<sup>-1</sup> analysiert. Alle Banden bis auf die bei 35824 cm<sup>-1</sup> (Abbildung

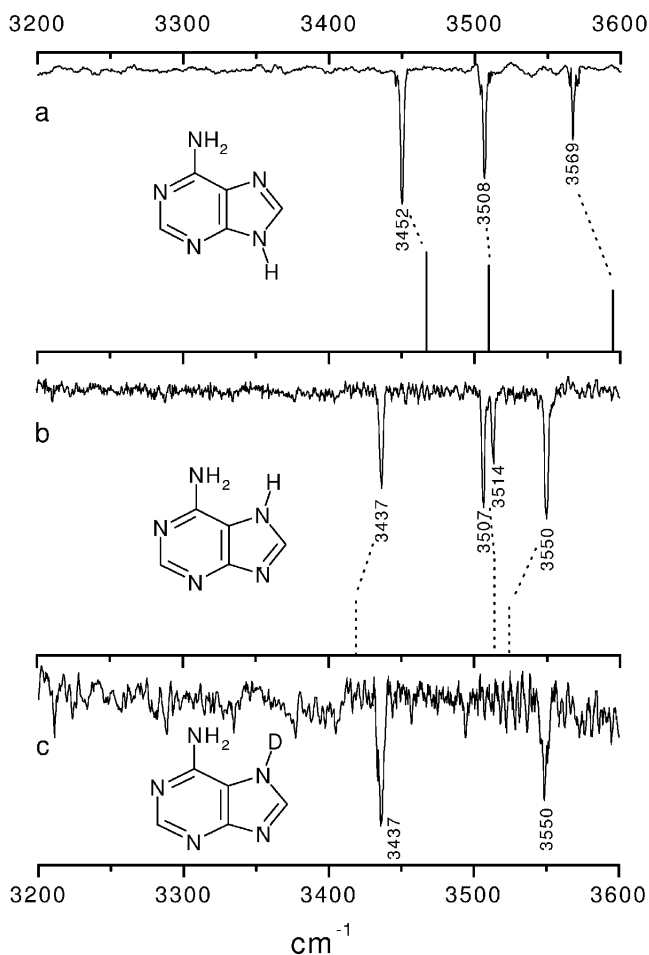


Abbildung 5.3: IR-UV-Doppelresonanzspektren der analysierten Banden bei  $36105 \text{ cm}^{-1}$  (a),  $35824 \text{ cm}^{-1}$  (b) des  $d_0$ -Isotopomers und  $35829 \text{ cm}^{-1}$  (c) des  $d_1$ -Isotopomers. Darunter sind die Strichspektren der auf ab initio Basis berechneten Frequenzen dargestellt.

5.2 \*) zeigten das gleiche IR-UV-Spektrum mit den Schwingungsbanden bei 3452, 3508 und 3569  $\text{cm}^{-1}$  (Abbildung 5.3a). Die Bande bei 35824  $\text{cm}^{-1}$  hat Schwingungsbanden bei 3437, 3507, 3514 und 3550  $\text{cm}^{-1}$  (Abbildung 5.3b). Das läßt auf ein anderes Tautomer des Adenins schließen. Auffallend sind die beiden mittleren Banden im IR-UV-Spektrum. In dem von uns untersuchten Frequenzbereich erwarten wir für Adenin nur drei Schwingungsbanden, egal um welches Tautomer es sich handelt. Dieses Phänomen wird später im Text behandelt. Als nächstes wurden die experimentellen Werte mit den Ergebnissen von ab initio Rechnungen auf MP2/6-311G(d,p)- und B3LYP/6-311G(d,p)-Niveau verglichen. Hierbei wurden wieder die 4 Tautomere mit der niedrigsten Stabilisierungsenergie gewählt. Die Zuordnungen und Abweichungen der theoretischen Ergebnisse sind in Tabelle 5.2 aufgeführt. Die Schwingungsfrequenzen wurden mit dem Faktor MP2=0,9427 und B3LYP=0,9613 skaliert, wie es für den 6-31G(d)-Basissatz in der Literatur [85] üblich ist. Aus den Ergebnissen der ab initio Rechnungen und den experimentellen Werten kann geschlossen werden, daß die Bande bei 35824  $\text{cm}^{-1}$  im REMPI-Spektrum zum 7H-Adenin gehört, während alle anderen Übergänge zum 9H-Tautomer gehören. Die Bande bei 3452  $\text{cm}^{-1}$  kann der symmetrischen  $\text{NH}_2$ -Schwingung, die bei 3508  $\text{cm}^{-1}$  der NH-Streckschwingung und die bei 3569  $\text{cm}^{-1}$  der asymmetrischen  $\text{NH}_2$ -Schwingung des 9H-Tautomers zugeordnet werden. Die Abweichung von den Rechnungen liegt je nach Schwingung für MP2 bei 1,1-1,4% und für B3LYP 0,1-0,7%. Dabei muß erwähnt werden, daß der verwendete Skalierungsfaktor für einen niedrigeren Basissatz gilt und somit die Abweichungen höchstwahrscheinlich noch geringer sind.

Für das 7H-Tautomer ergeben die Rechnungen, daß die Bande bei 3437  $\text{cm}^{-1}$  die symmetrische  $\text{NH}_2$ -Schwingung, die bei 3507/3514  $\text{cm}^{-1}$  die NH-Streckschwingung und die bei 3550  $\text{cm}^{-1}$  die asymmetrische  $\text{NH}_2$ -Schwingung sind. Die Aufspaltung der NH-Streckschwingung des 7H-Adenins ist durch die Rechnungen nicht reproduzierbar, kann aber durch die Betrachtung der Geometrie und eines weiteren IR-UV-Doppelresonanzexperiments erklärt werden. Die Abweichungen der theoretischen Werte von den experimentellen liegen bei MP2 bei 1,0-2,6% und für B3LYP bei 0,2-(-1,3)%. Durch die größere Abweichung ist erkennbar, daß die im 7H-Adenin wirkenden Wechselwirkungen durch die sterische Hinderung der  $\text{NH}_2$ -Gruppe durch das 7H-Atom von den Rechnungen nicht so gut wiedergegeben werden können. Um die aufgespaltene NH-Schwingung definitiv zuzuordnen zu können, wurde Adenin mit Deuterium isotopiert und

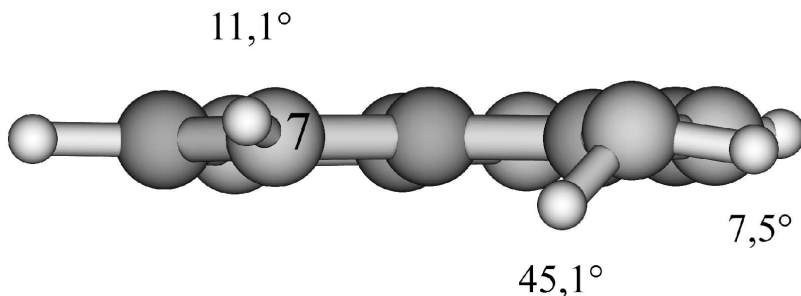


Abbildung 5.4: Das N7H-Tautomer des Adenins im elektronischen Grundzustand. Die Dihedralwinkel zwischen dem planaren Puringerüst und den NH-Bindungen sind angegeben. Der Dihedralwinkel H-N7-C5-C6 beträgt  $11,1^\circ$ .

erneut ein IR-UV-Doppelresonanzspektrum mit der Analyse der Bande bei  $35829\text{ cm}^{-1}$  aufgenommen (Abbildung 5.3c). Die ND-Schwingung des 7D-Adenins liegt unterhalb von  $3000\text{ cm}^{-1}$  und somit außerhalb des untersuchten Frequenzbereichs. Die beiden Schwingungen der  $\text{NH}_2$ -Gruppe sind unverändert, während die beiden Schwingungen bei  $3507$  und  $3514\text{ cm}^{-1}$  nicht mehr vorhanden sind. Dies ist der Beweis dafür, daß beide Banden von der N7H-Schwingung stammen. Um nun die Aufspaltung dieser Schwingung zu erklären, muß die Geometrie des 7H-Adenins betrachtet werden. Abbildung 5.4 zeigt 7H-Adenin in der aromatischen Ebene betrachtet. Das 7H-Atom hat einen Dihedralwinkel H-N7-C5-C6 von  $11,1^\circ$  oberhalb der Molekülebene, während die beiden Wasserstoffatome der  $\text{NH}_2$ -Gruppe unsymmetrisch einmal  $45,1^\circ$  und  $7,5^\circ$  unter der Ebene liegen. Im Vergleich dazu liegt das 9H-Atom im 9H-Adenin in der Molekülebene und die beiden Wasserstoffatome der  $\text{NH}_2$ -Gruppe liegen symmetrisch außerhalb der Ebene. Nun kann man die Aufspaltung der N7H-Schwingung als eine Tunnelaufspaltung durch die Bewegung des 7H-Atoms auf die andere Seite der Molekülebene betrachten, die gleichzeitig mit einer Torsion oder Inversion der sterisch gehinderten  $\text{NH}_2$ -Gruppe verläuft. Deshalb liegt ein Doppelminimumpotential vor, daß eine solche Aufspaltung begründet. Eine weitere Erklärung wäre, daß die Banden bei  $3507$  und  $3514\text{ cm}^{-1}$  von einer Fermi-Resonanz eines Overtons oder einer Kombinationsbande mit der fundamentalen NH-Schwingung stammen. Da ein solches Verhalten aber beim 9H-Tautomer nicht beobachtet wird, ist es sehr unwahrscheinlich, kann aber nicht absolut ausgeschlossen

werden.

Abbildung 5.5 zeigt das IR-UV-Doppelresonanzspektrum von 9-Methyladenin. Es wurde die intensitätsstarke Bande bei  $36136\text{ cm}^{-1}$  des REMPI-Spektrums analysiert. Die gefundenen Frequenzen liegen bei  $3451$  und  $3568\text{ cm}^{-1}$  und wurden wieder mit Werten von ab initio Rechnungen auf B3LYP/6-311G(d,p)-Niveau verglichen. Die Werte können durch die Rechnungen sehr gut wiedergegeben werden und sind auch stimmig mit den Frequenzen des 9H-Adenins. Wie erwartet fehlt die NH-Streckschwingung, da an dieser Stelle die Methylgruppe ist. Die Bande bei  $3451\text{ cm}^{-1}$  wird der symmetrischen  $\text{NH}_2$ -Schwingung und die bei  $3568\text{ cm}^{-1}$  der antisymmetrischen  $\text{NH}_2$ -Schwingung zugeordnet. Die ab initio Rechnungen auf B3LYP/6-311G(d,p)-Niveau ergaben  $3466$  und  $3593\text{ cm}^{-1}$  für die symmetrische und die antisymmetrische  $\text{NH}_2$ -Schwingung. Die Werte wurden mit dem Faktor  $0,9613$  skaliert, wie es nach der Literatur [85] für den 6-61G(d)-Basissatz vorgegeben wird. In Abbildung 5.6 ist das Gasphasen IR-Spektrum von Adenin zu sehen. Es wurde in einer beheizten Gaszelle von Janzen [76] bei  $280^\circ\text{C}$  mit einem FTIR-Spektrometer (Paragon IRD 5965 B) aufgenommen, und die Schwingungen konnten mit den von mir durchgeführten Rechnungen auf B3LYP/6-311G(d,p)-Niveau zugeordnet werden. Die Schwingungen weichen teilweise von den Grundzustandsschwingungen aus den Molekularstrahlexperimenten ab, weil in den Gaszellenspektren nur mehrere Isomere gleichzeitig aufgenommen werden konnten und so das Spektrum eine Mischung der verschiedenen Einzelspektren darstellt. Die isomerenspezifische Aufnahme ist nur durch die Doppelresonanzexperimente möglich. Es zeigte sich, daß sich, wenn man die berechneten Spektren von 7H- und 9H-Adenin mit der spektralen Auflösung des FTIR-Spektrometers faltet, ein sehr ähnliches Spektrum ergibt.

Die Zuordnung des FTIR-Spektrums lautet:  $3546\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{NH}_2$  antisymmetrische Streckschwingung),  $3499\text{ cm}^{-1}$  (NH-Streckschwingung),  $3434\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{NH}_2$  symmetrische Streckschwingung),  $3058\text{ cm}^{-1}$  (CH Streckschwingung),  $1626\text{ cm}^{-1}$  (C6-N10 Streck-, C5-C6 Streck-,  $\text{NH}_2$  Scher-Schwingung),  $1471\text{ cm}^{-1}$  (C6-N1 Streck-, C2H Biegeschwingung),  $1414\text{ cm}^{-1}$  (C4-C5, C4-N9 Streck-, C2H Biegeschwingung und/oder N9H, C2H Biegeschwingung),  $1327\text{ cm}^{-1}$  (N1-C2 Streck- und/oder C5-N7 Streck-, C2H Biege-, N9H-Biegeschwingung),  $1280\text{ cm}^{-1}$  (C2-N3 Streckschwingung),  $1236\text{ cm}^{-1}$  (C5-N7 Streck-,  $\text{NH}_2$  Wedelschwingung und/oder C8H, N9H Biegeschwingung),  $1018\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{NH}_2$  Wedelschwingung und/oder C8-N9 Streck-, N9H Biegeschwingung)

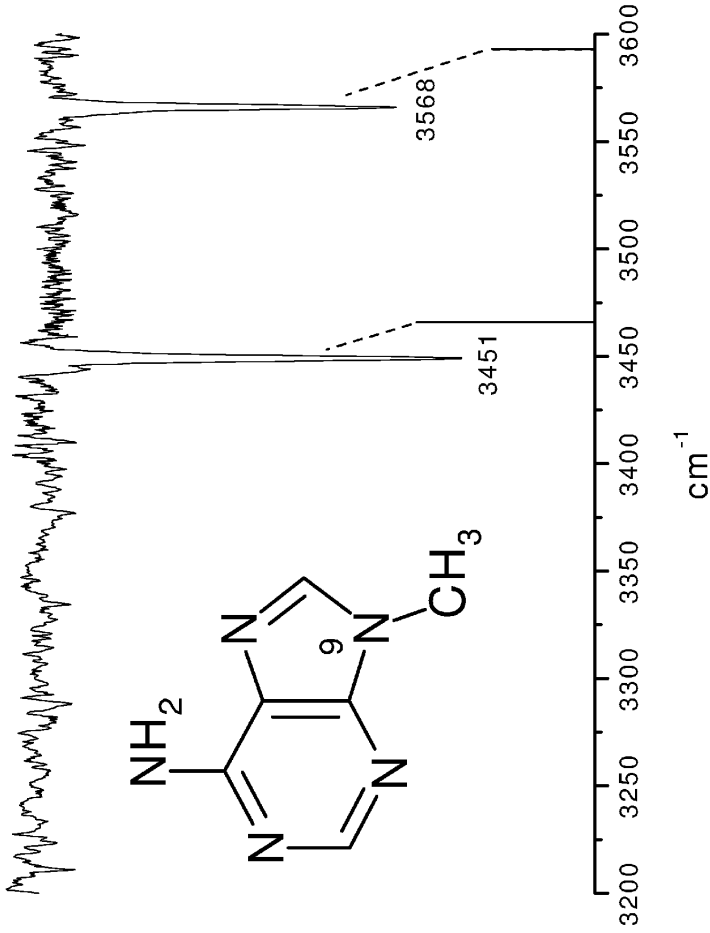


Abbildung 5.5: IR-UV-Doppelresonanzspektren der analysierten Banden bei 36136  $\text{cm}^{-1}$  des 9-Methyladenins. Darunter ist das Strichspektrum der auf ab initio Basis berechneten Frequenzen dargestellt.

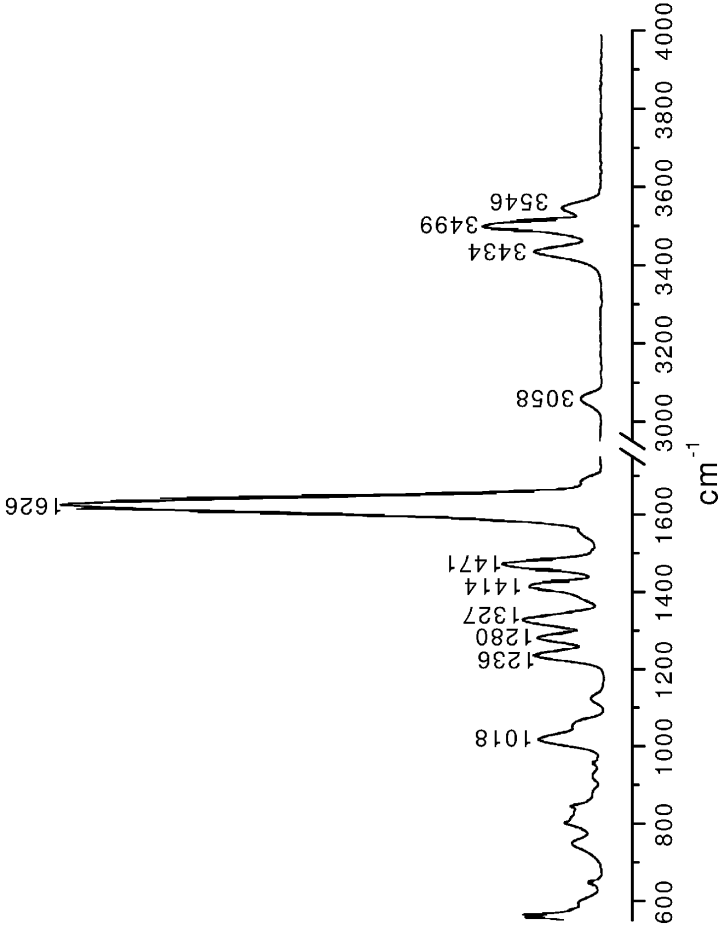


Abbildung 5.6: IR-Absorptionsspektrum von Adenin bei 280°C, gemessen in einer Gaszelle [76].

Alle Biegeschwingungen finden in der Aromatenebene statt. Die Zuordnungen wurden aufgrund der ab initio Rechnung auf B3LYP/6-311G(d,p)-Niveau gemacht. Die Frequenzen wurden mit 0,9613 skaliert, wie es nach der Literatur [85] für den 6-61G(d)-Basissatz vorgegeben wird. Die Genauigkeit der Übereinstimmung der theoretischen und experimentellen Frequenzen liegt bei <5%.

### 5.3 Die Isotopomere des Adenins

Die ungewöhnliche Intensitätsstruktur und die Frequenzen einiger Banden des Adenins werden, wie schon erwähnt, auf verschiedene elektronische Übergänge zurückgeführt. Diese können nicht durch die Aufnahme der IR-UV-Doppelresonanzspektren unterschieden werden, da sie den gleichen Grundzustand haben. Es wurde versucht, IR-Spektren im angeregten Zustand aufzunehmen, indem die Verzögerungszeit des IR- und UV-Lasers gleich null gesetzt wurde. Wegen der sehr kurzen Lebensdauer des angeregten Zustands des Adenins von nur wenigen Picosekunden war dieses aber nicht möglich, und es konnte kein resonantes Lochbrennspektrum gefunden werden [69]. Aus diesem Grund wurde ein anderer Weg eingeschlagen um Informationen über die Art des angeregten Zustands zu bekommen. Die verschiedenen Isotopomere des Adenins haben wegen der unterschiedlichen Schwingungsnulldpunktsenergie im Grund- und angeregten Zustand unterschiedliche elektronische Übergangsfrequenzen. Die Idee ist nun, daß unterschiedliche Isotopenmuster im REMPI-Spektrum der verschiedenen Isotope beobachtet werden.

#### 5.3.1 DIE REMPI-SPEKTREN

Adenin wurde mit Kaliumhydroxid (KOH) und D<sub>2</sub>O mehrmals (>3) unter Rückfluß gekocht und anschließend wieder vom KOH und D<sub>2</sub>O getrennt. Dabei findet an bis zu vier Positionen im Adenin ein Wasserstoff-Deuterium-Austausch statt. Dabei handelt es sich um die beiden Protonen an der NH<sub>2</sub>-Gruppe, das C8H-Atom und je nach Isomer das 7H/9H-Atom. Im Massenspektrum können die einzelnen *d*<sub>0-4</sub>-Isotopomere des Adenins sauber aufgelöst werden.

In Abbildung 5.7 sind die REMPI-Spektren der Massenspuren *d*<sub>0,1</sub>-Adenin im Frequenzbereich von 36050-36300 cm<sup>-1</sup> zu sehen. Es sind deutlich die einzelnen Banden der unterschiedlichen Isotopomere zu erkennen. Für die



Tabelle 5.2: Vergleich der experimentellen IR-Frequenzen mit den berechneten Frequenzen der Amino- und Imino-Formen von Adenin im Bereich der NH-Schwingungen. Alle Rechnungen wurden auf MP2/6-311G(d,p)- und B3LYP/6-311G(d,p)-Niveau durchgeführt. Alle Frequenzen sind skaliert und in  $[\text{cm}^{-1}]$  angegeben. MP2-Skalierungsfaktor: 0,9427; B3LYP-Skalierungsfaktor: 0,9613 beide aus der Literatur [85] für den Basissatz 6-31G(d) entnommen.

Zuordnung	Experiment	9H-Adenin			7H-Adenin				
		MP2	$\Delta\%$	B3LYP	$\Delta\%$	MP2	$\Delta\%$	B3LYP	$\Delta\%$
sym. $\text{NH}_2$	3452	3405	-1,4	3467	+0,4	3368	-2,4	3419	-1,0
NH	3508	3471	-1,1	3510	+0,1	3473	-1,0	3514	+0,2
antisym. $\text{NH}_2$	3569	3529	-1,1	3595	+0,7	3475	-2,6	3524	-1,3
Zuordnung	Experiment	9H-imino			7H-imino				
		MP2	$\Delta\%$	B3LYP	$\Delta\%$	MP2	$\Delta\%$	B3LYP	$\Delta\%$
imino NH	3452	3330	-3,5	3368	-2,4	3311	-4,1	3346	-3,1
1NH	3508	3420	-2,5	3456	-1,5	3428	-2,3	3466	-1,2
9/7NH	3569	3466	-2,9	3506	-1,8	3460	-3,0	3504	-1,8

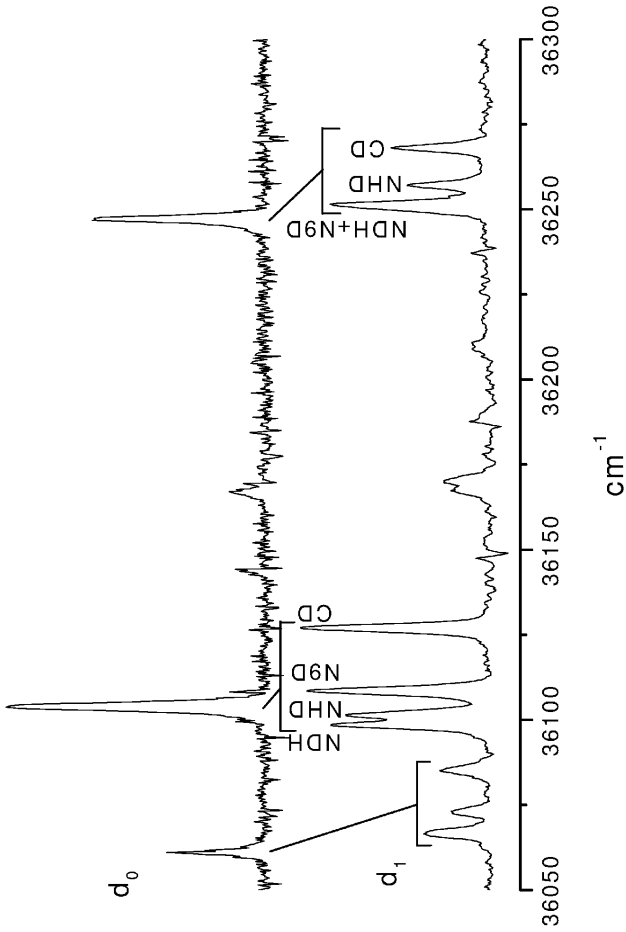


Abbildung 5.7: R2PI-Spektren von  $d_0$ - und  $d_1$ -Adenin im Bereich von  $36050\text{-}36300\text{ cm}^{-1}$ . Die Banden im  $d_1$ -Spektrum sind den unterschiedlichen Isotopomeren zugeordnet.

intensitätsstärkste Bande bei  $36105\text{ cm}^{-1}$  im  $d_0$ -Spektrum ergeben sich im  $d_1$ -Spektrum vier Banden bei  $36098$ ,  $36101$ ,  $36108$  und  $36127\text{ cm}^{-1}$ . Auffallend ist das veränderte Bandenmuster der  $d_0$ -Banden bei  $35497\text{ cm}^{-1}$  (nicht abgebildet),  $36062\text{ cm}^{-1}$  und  $36248\text{ cm}^{-1}$  im  $d_1$ -Spektrum. Bei diesen Banden werden nur drei korrespondierende  $d_1$ -Banden gefunden, wovon die jeweils am meisten rot verschobene eine größere Halbwertsbreite hat. Die zu der  $d_0$ -Bande bei  $36248\text{ cm}^{-1}$  korrespondierenden  $d_1$ -Banden liegen bei  $36251$ ,  $36257$  und  $36268\text{ cm}^{-1}$ . Die Zuordnung der einzelnen Banden wird mit den Ergebnissen der IR-UV-Doppelresonanzspektroskopie getroffen.

### 5.3.2 DIE IR-UV-DOPPELRESONANZSPEKTREN DER ISOTOPOMERE

Es wurden IR-UV-Doppelresonanzspektren der verschieden Isotopomere aufgenommen. In Abbildung 5.8 sind die Spektren der analysierten Banden bei  $36098$ ,  $36101$ ,  $36108$ ,  $36127$ ,  $36251$ ,  $36257$  und  $36268\text{ cm}^{-1}$  dargestellt. Die ersten vier analysierten  $d_1$ -Banden korrespondieren mit der  $d_0$ -Bande bei  $36105\text{ cm}^{-1}$  und die letzten drei  $d_1$ -Banden korrespondieren mit der  $d_0$ -Bande bei  $36248\text{ cm}^{-1}$ . Diese drei Banden ergeben das gleiche IR-Spektrum wie die korrespondierenden  $d_1$ -Banden des Übergangs bei  $36062$  im  $d_0$ -Spektrum. In Tabelle 5.3 sind die Zuordnungen der analysierten Übergänge aufgelistet. Auffällig ist, daß die NHD/NDH-Banden der  $d_0$ -Banden bei  $36062$  und  $36248\text{ cm}^{-1}$  im Gegensatz zur N9D-Bande der  $36105\text{ cm}^{-1}$   $d_0$ -Bande blauverschoben sind.

### 5.3.3 DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Unter der Berücksichtigung, daß alle drei  $d_0$ -Banden den gleichen elektronischen Grundzustand haben, ist das ein Hinweis für unterschiedliche elektronische Übergänge. Eine andere, eher unwahrscheinliche Erklärung für die beobachtete Verschiebung könnte sein, daß die Banden bei  $36062$  und  $36248\text{ cm}^{-1}$  einen großen  $\text{NH}_2$ -Schwungsanteil haben und deshalb diesen Effekt durch die NHD-Substitution zeigen. Ihr spektrales Muster ist exakt das gleiche, was eher gegen die eben geführte Argumentation spricht. Deshalb wird davon ausgegangen, daß die Banden bei  $36062$  und  $36248\text{ cm}^{-1}$  zu einem anderen elektronisch angeregten Zustand mit unterschiedlicher Schwingungsnulldpunktsenergie gehören als die Bande bei  $36105\text{ cm}^{-1}$ . Aus ab initio Rechnungen auf CIS- und CASSCF-Niveau ist bekannt, daß die zwei niedrigsten  $\pi\pi^*$ -Zustände und der niedrigste  $n\pi^*$ -Zustand im Adenin sehr

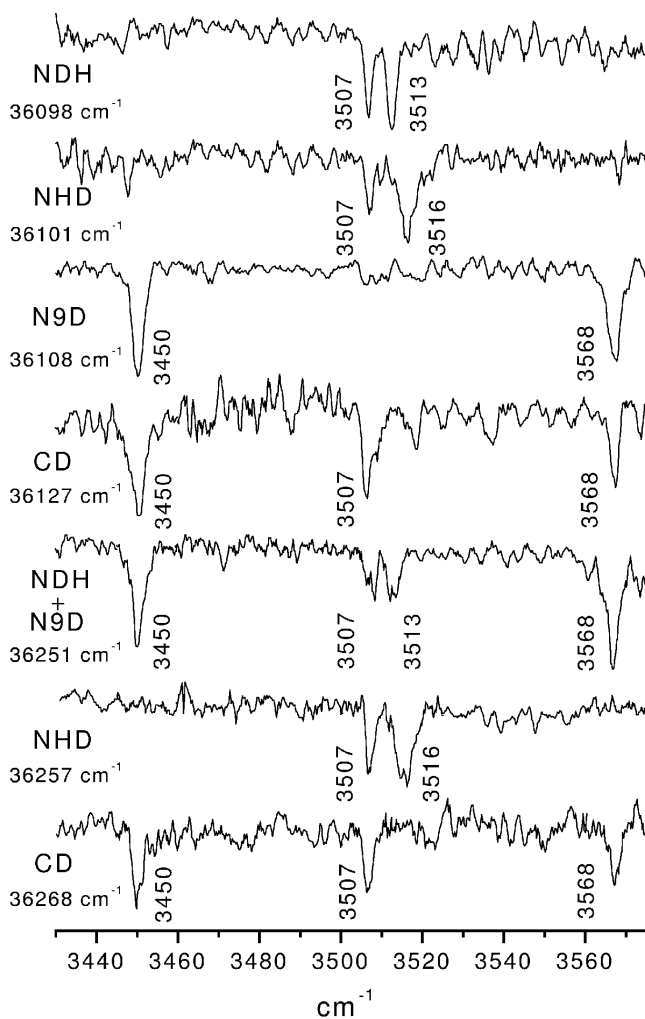


Abbildung 5.8: IR-UV-Doppelresonanzspektren der verschiedenen Isotopomerbanden im  $d_1$ -R2PI-Spektrum (Abb. 5.7).

Tabelle 5.3: IR-Schwingungsfrequenzen der analysierten Banden und deren Zuordnung.

Analysefrequenz	Isotopomer	IR-Frequenz
36098	NDH	3507
		3513
36101	NHD	3507
		3516
36108	N9D	3450
		3568
36127	CD	3450
		3507
		3568
36251	NDH+N9D	3450
		3507
		3513
		3568
36257	NHD	3507
		3516
36268	CD	3450
		3507
		3568

dicht beieinander liegen [82, 83]. Die Intensitäten der Banden bei 35497 und 36105  $\text{cm}^{-1}$  haben ein Verhältnis von 1:34. Die Signale wurden um die Laserleistung und die Detektorempfindlichkeit korrigiert. Das Verhältnis der Oszillatorstärke des  $n\pi^*$ -Zustands und der beiden  $\pi\pi^*$ -Zustände ist nach CASSCF-Rechnungen [83] 1:70/370, so daß der  $n\pi^*$ -Zustand der bevorzugte des oberen Zustands des Übergangs bei 35497  $\text{cm}^{-1}$  ist. Die Rotationskontur aller Schwingungsübergänge des 9H-Adenins in Abbildung 5.2 ist, soweit es die spektrale Auflösung von 0,1  $\text{cm}^{-1}$  für diese Betrachtung zulässt, gleich. Für den elektronische Ursprung werden c-Typ Übergänge erwartet. Der in der Ebene liegende Übergang des  $n\pi^*$ -Zustands sollte einen prominenten und scharfen Q-Zweig haben. Dieses Merkmal konnte in der in Abbildung 5.2 gezeigten Rotationskontur aber nicht gefunden werden. Daraus wird geschlossen, daß die untersuchten Übergänge Schwingungen aus der Ebene

heraus oder kombinierte Schwingungszustände des  $n\pi^*$ -Zustands mit  $A''$ -Symmetrie sind nicht aber der elektronische Ursprung oder Schwingungen in der Ebene des  $n\pi^*$ -Zustands. Der korrespondierende Schwingungszustand hat  $A'$ -Symmetrie und gewinnt durch die Schwingungskopplung des nahegelegenen  $\pi\pi^*$ -Zustands mit  $A'$ -Symmetrie an Intensität. Speziell die Übergänge bei 36062, 36167 und 36248  $\text{cm}^{-1}$  gewinnen durch die Schwingungskopplung mit dem elektronischen Ursprung des  $\pi\pi^*$ -Zustands bei 36105  $\text{cm}^{-1}$ . Für diese gekoppelten Übergänge mit der gewonnenen Intensität des erlaubten  $\pi\pi^*$ -Übergangs wird eine ähnlich gemischte a/b-Typ Rotationskontur wie für den  $\pi\pi^*$ -Übergang erwartet. Aus diesem Grund wird  $C_s$ -Geometrie für den Chromophor (Puringerüst) des 9H-Adenins angenommen, da nur die beiden Wasserstoffatome der  $\text{NH}_2$ -Gruppe im elektronische Grundzustand außerhalb der Ebene liegen. Weil die Planarität eine gute Näherung für den niedrigsten  $\pi\pi^*$ -Zustand ist, wurden Rechnungen auf CIS/6-31G(d,p)-Niveau ohne Symmetriebeschränkung bei der Optimierung des niedrigsten elektronisch angeregten Zustands durchgeführt (siehe auch [70]). Das Ergebnis war, daß der 6-Ring im Adenin abgeknickt ist. Eine daraufhin durchgeführte Schwingungsanalyse zeigte, daß die gefundene Geometrie nur positive Frequenzen hatte. Dieser Zustand ist ein gemischter  $n\pi^*/\pi\pi^*$ -Zustand mit nur einem Zwanzigstel der Oszillatorstärke vom niedrigsten (reinen)  $\pi\pi^*$ -Zustand nach den CIS-Rechnungen, was sehr gut mit unseren gemessenen Intensitäten übereinstimmt.

#### 5.4 Das Ionisationspotential von Adenin

Das Ionisationspotential ist eine weitere wichtige Eigenschaft der Nukleobase Adenin. Abbildung 5.9 zeigt das Zweifarben/Zweiphotonen-Ionisationsspektrum von Adenin, aufgenommen über die elektronische Resonanz bei 36105  $\text{cm}^{-1}$ . Um wegen der kurzen Lebensdauer des elektronisch angeregten Zustands des Adenins ein zeitliches Jittern der beiden Laser gegeneinander zu verhindern, war es notwendig, zwei Dye-Laser mit einem Nd:YAG-Laser zu pumpen. Der Spektralbereich zur Ionisation wurde von den beiden Farbstoffen DCM (SHG: 33100-34200  $\text{cm}^{-1}$ ) und Rhodamin 6G/B (SHG: 33600-34400  $\text{cm}^{-1}$ ) abgedeckt. Das Ionensignal wurde um die Laserleistung über den gesamten Spektralbereich korrigiert. Abbildung 5.9 zeigt einen sehr flachen Anstieg der Anregungskurve über der Schwellenenergie. Das läßt auf eine große Geometrieänderung der Ionen relativ zu dem elektronisch angeregten Zustand und dazu korrespondierend einem schlechten

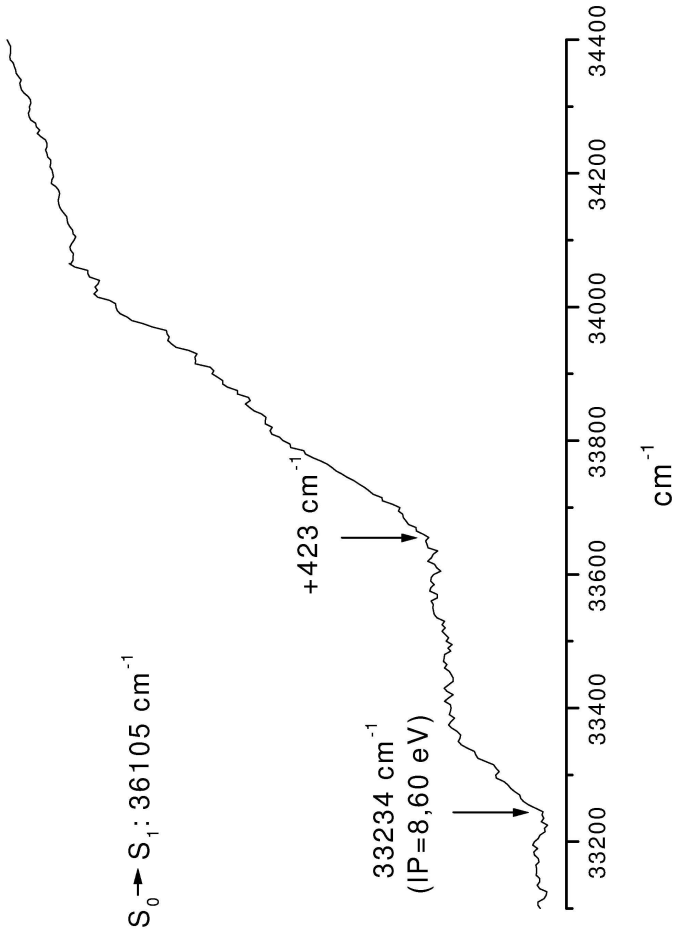


Abbildung 5.9: Zweifarben REMPI-Spektrum von Adenin. Das erste Photon ist festfrequent  $36105 \text{ cm}^{-1}$ . Das Spektrum zur Bestimmung des Ionisationspotentials ist um die Laserleistung korrigiert.

Franck-Condon Faktor für den elektronischen Ursprung des Ions schließen. Die Stufen in der Ionisationskurve stammen wahrscheinlich von angeregten Schwingungen im Ion mit großen Franck-Condon Faktoren. Die erste Stufe liegt bei  $423 \pm 50 \text{ cm}^{-1}$ . Nach der Korrektur für die Feldionisation, wurde der Schwellenwert für die Ionisation zu  $69400 \pm 50 \text{ cm}^{-1}$  ( $8,606 \pm 0,006 \text{ eV}$ ) für im Überschalldüsenstrahl abgekühltes 9H-Adenin bestimmt. Das adiabatische Ionisationspotential kann wegen der oben genannten Gründe beträchtlich niedriger sein, so daß der gemessene (1+1')-REMPI Schwellenwert nur eine obere Grenze für das wirkliche adiabatische Ionisationspotential darstellt. Das von mir gemessene Ionisationspotential kann mit  $8,45 \text{ eV}$  aus Gasphasen Adeninmessungen mit Elektronenstoß-Ionisation verglichen werden [84]. Die Elektronenstoßmessungen zeigen auch einen sehr flachen Anstieg über dem Schwellenwert und dieser ist mit der Ungenauigkeit von  $\pm 0,15 \text{ eV}$  [84], was  $1200 \text{ cm}^{-1}$  entspricht, deutlich außerhalb des spektroskopischen Fehlers. Aus diesem Grund glaube ich, daß mein gefundener Wert eher dem echten, adiabatischen Ionisationspotential entspricht. Für noch genauere Bestimmungen müßten aber ZEKE/MATI- oder hochauflösende Photoelektronen-Spektren aufgenommen werden.



---

## Das Adeninbasenpaar und seine Derivate

Nach der Untersuchung des Adeninmonomers stellt sich die Frage der Clusterbildung. Die Struktur und die Art der Bindung des binären Adenin Clusters gilt es herauszufinden. Adenin hat mehrere funktionelle Gruppen für die intermolekulare Bindung zu einem Cluster. Die erste Möglichkeit wäre die Bindung über van der Waals-Kräfte, die zu dem  $\pi$ -System eines oder beider Moleküle gebildet würden. Desweiteren stehen für Wasserstoffbrückenbindungen mehrere Positionen im Adenin zur Verfügung. Diese können, wie beim Benzotriazol, auch noch in die Untergruppen Protonendonor und Protonenakzeptor unterteilt werden. Die Stickstoffatome an den Positionen N1, N3 und N7 sind dabei Protonenakzeptoren, wobei N9H und die  $\text{NH}_2$ -Gruppe als Protonendonor wirken können. Hierbei ist zu beachten, daß das Adenin auch noch in verschiedenen Tautomeren Formen auftritt und deshalb die Positionen der funktionellen Gruppen auch wechseln können. Da bei der Untersuchung des Monomers hauptsächlich das 9H-Adenin vorgefunden wurde, stehen die oben erwähnten Positionen der funktionellen Gruppen zur Verfügung.

### 6.1 Das Massenspektrum

In Abbildung 6.1 sind zwei TOF-Massenspektren zu sehen. Es sind deutlich die Massensignale der verschiedenen Clustergrößen von  $(\text{Adenin}_n\text{-Thymin}_m)_{1-3}$  zu erkennen (Abbildung 6.1a). Es liegen auch noch weitaus größere Cluster vor, aber sie werden bei der Aufnahme des MS nicht dargestellt, weil nur ein gewisser Massenbereich durch die Spannungsrampe auf den Detektor gelenkt wird. Weiter sind auch noch Massensignale von  $(\text{Adenin}_n\text{-Thymin}_m)_{1-3}^+ + \text{H}$  zu sehen, die auf einen Protonen- oder Wasserstofftransfer hinweisen. Da Adenin eine Base ist, ist diese Erklärung naheliegend. Es wurde bisher schon von mehreren Gruppen [67, 69] versucht, ein REMPI- oder LIF-Spektrum von den Adenin und Adenin-Thymin Clustern aufzunehmen, aber sie erhielten nie ein resonantes Spektrum, obwohl sie MS-Spektren wie in Abbildung 6.1a fanden. Der Grund hierfür lag höchstwah-

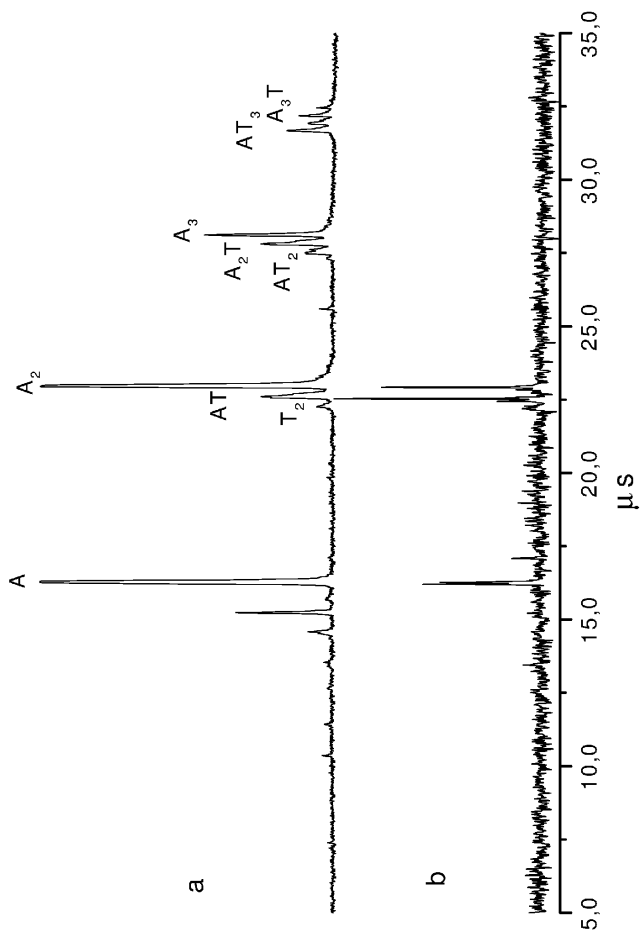


Abbildung 6.1: Flugzeitmassenspektrum von Adenin und Thymin im Überschalldüsenstrahl: a) mitten im Gaspuls, b) am Anfang des Gaspulses

scheinlich in dem Fragmentationsverhalten der Cluster. Es war nur möglich ein resonantes REMPI-Spektrum aufzunehmen, indem die Clusterverteilung sehr klein gehalten wurde. Das bedeutet, daß die Spektroskopie nahe am Anfang des Gaspulses durchgeführt werden muß, da dort die Clusterverteilung ihr Maximum bei z.B. (Adenin)<sub>2</sub> hat (Abbildung 6.1b). Visuell sind die Massensignale des (Adenin)<sub>2</sub> Clusters in Abbildung 6.1b kleiner als in 6.1a. Die Differenz der beiden Spuren ergibt aber den nichtresonanten Massenanteil, für die Aufnahme eines REMPI-Spektrums. Aus diesem Grund ist es mir mit den PulsdüsenEinstellungen von Abbildung 6.1b gelungen, ein resonantes Spektrum des Adenindimers aufzunehmen.

## 6.2 Das Adenindimer

### 6.2.1 DAS REMPI-SPEKTRUM

Abbildung 6.2a zeigt das REMPI-Spektrum vom Adenindimer (A<sub>2</sub>) aufgenommen auf der A<sub>2</sub>-Massenspur. Das gleiche Spektrum ist auch auf der (Adenin+H)-Masse meßbar (Abbildung 6.2b). Die Qualität des REMPI-Spektrums konnte nochmals verbessert werden, indem nicht nur der frequenzverdoppelte Dye-Laser eingestrahlt wurde (Abbildung 6.2a+b), sondern auch die fundamentale Dye-Laserwellenlänge. Dadurch werden wahrscheinlich Rydbergzustände angeregt, wodurch das Massensignal nochmals vergrößert und ein besseres Signal zu Rausch Verhältnis erhalten wird (Abbildung 6.2c=A<sub>2</sub>, 6.2d=A+H). Auffällig ist auch, daß besonders das Spektrum auf der (A+H)-Masse vergrößert wird. Das Gasphasen UV-Spektrum von Adenin [92] zeigt eine starke Absorption bei 185 nm. Möglicherweise wird der korrespondierende Zustand durch eine 1+1'-Anregung gepumpt, wobei 1 das UV und 1' das fundamentale Photon ist. Danach wird es dann durch den sehr intensiven, fundamentalen Laserstrahl ionisiert (1+1'+1'-REMPI). Die Bande im REMPI-Spektrum mit der niedrigsten Frequenz liegt bei 35040 cm<sup>-1</sup>. Es folgen viele scharfe Banden in einem recht kleinen Frequenzabstand. Das Clusterspektrum ist um 1065 cm<sup>-1</sup> rotverschoben im Vergleich zum Monomerspektrum. Die relativ große Verschiebung ist durch die größere Stabilisierung des Clusters bei der elektronischen Anregung zu erklären. Da sich das 9-Methyladenindimer- und das Adenin-Thymin-Spektrum im gleichen Frequenzbereich befinden, wird davon ausgegangen, daß 9H-Adenin der Chromophor ist. Es ist durchaus möglich, daß die beobachtete Bande bei 35040 cm<sup>-1</sup> nur eine Schwingungsbande des Clusters ist. Das Ionisationspo-

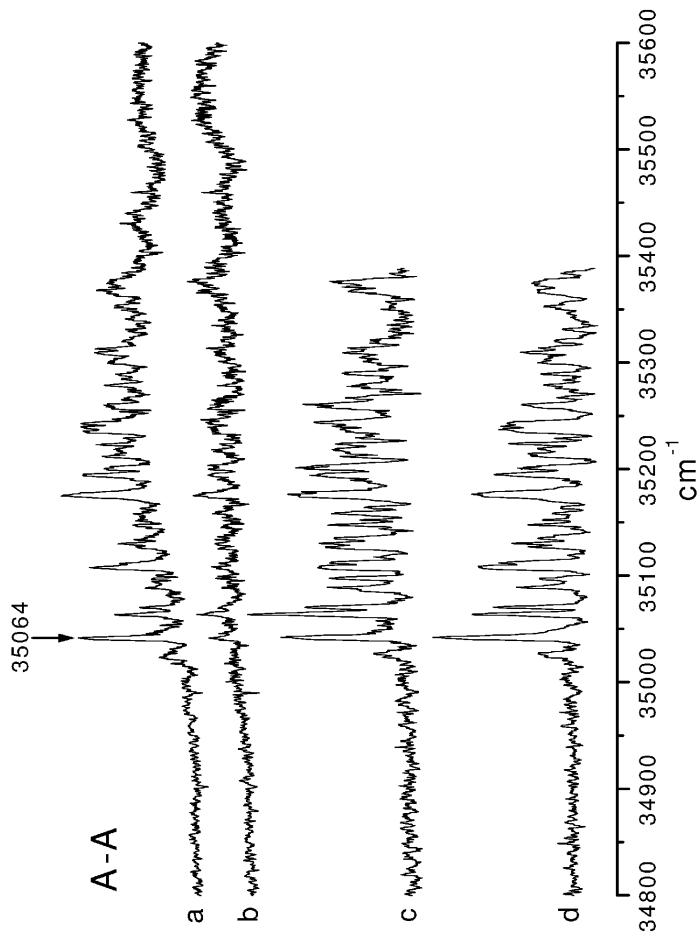


Abbildung 6.2: REMPI-Spektren des Adenin-Adenin Clusters aufgenommen auf der a) A-A Muttermasse, b) A+H Fragmentmasse, c) A-A Muttermasse mit 1+1'+1' REMPI und A+H Fragmentmasse mit 1+1'+1' REMPI (siehe Text).

tential des Monomers liegt bei  $69339\text{ cm}^{-1}$ , nicht feldkorrigiert. Das bedeutet, daß man bei  $70080\text{ cm}^{-1}$  an der Ionisationsschwelle ist und deshalb mit der Einfarben REMPI-Methode den elektronischen Ursprung des Clusters nicht messen kann. Aus diesem Grund wurden auch Zweifarben Experimente mit der vervierfachen Nd:YAG-Laserfrequenz (266 nm) als zweiter Farbe durchgeführt. Allgemein wurde eine wesentliche Erhöhung des Massensignals und eine starke Fragmentation beobachtet. Aus REMPI-Messungen von Kim et al. [67] ist bekannt, daß Adenin in diesem Spektralbereich eine sehr breitbandige Absorption hat, die möglicherweise dem von Sobolewski et al. [71] nach ab initio Rechnungen repulsiven  $\pi\sigma^*$ -Übergang zugeordnet werden kann. Aus diesem Grund konnte mit den 266 nm für die zweite Farbe kein Zweifarben REMPI-Spektrum aufgenommen werden, da zu viel Ionensignal durch die resonante Fragmentation zu  $(A+H)^+$  erzeugt wurde.

### 6.2.2 DAS IR-UV-DOPPELRESONANZSPEKTRUM

Abbildung 6.3 zeigt das IR-UV-Doppelresonanzspektrum vom Adenindimer aufgenommen auf der Analysefrequenz bei  $35064\text{ cm}^{-1}$ . Darunter ist zum Vergleich das IR-Spektrum von 9H-Adenin abgebildet. Im Clusterspektrum sind Banden bei  $3299$ ,  $3335$ ,  $3450$ ,  $3507$ ,  $3523$  und  $3567\text{ cm}^{-1}$  sichtbar. Durch den Vergleich der Cluster- und Monomerbanden können folgende Schlüsse für die Bindung der beiden Monomereinheiten aneinander gezogen werden:

- Wegen der Bande bei  $3507\text{ cm}^{-1}$  muß mindestens eine N9H-Gruppe frei sein.
- Wegen der beiden Banden bei  $3450$  und  $3567\text{ cm}^{-1}$  muß mindestens eine  $\text{NH}_2$ -Gruppe frei sein.

Die freien NH-Gruppen sind in den Strukturformeln in Abbildung 6.3 mit gestrichelten Pfeilen markiert. Jedes Adeninmolekül hat zwei gegenüberliegende Gruppen, die als Protonendonoren fungieren können und 3 Gruppen, die als Protonenakzeptoren fungieren können. Da in dem IR-Spektrum zu sehen ist, daß zwei Protonendonorguppen stark frequenzverschoben sind, kann man wegen der geometrischen Anordnungsmöglichkeit beider Moleküle zueinander sagen, daß ein Adenin eine freie N9H- und eine gebundene  $\text{NH}_2$ -Gruppe hat und eins eine gebundene N9H- und eine freie  $\text{NH}_2$ -Gruppe. Deshalb kann man die Bande bei  $3523\text{ cm}^{-1}$  der asymmetrischen Streck-schwingung der gebundenen  $\text{NH}_2$ -Gruppe zuordnen. Die Zuordnung der

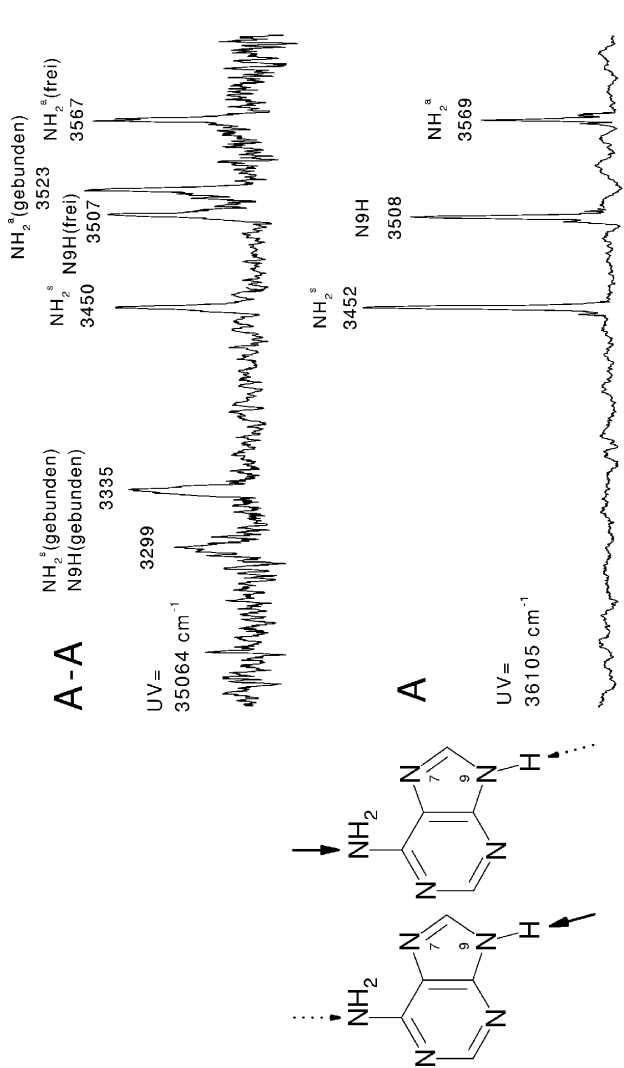


Abbildung 6.3: IR-UV-Doppelresonanzspektrum von Adenin-Adenin aufgenommen über die Bande bei 35064 cm<sup>-1</sup> im R2PI-Spektrum. Zum Vergleich ist darunter das Monomerspektrum abgebildet.

gebundenen N9H-Schwingung und der gebundenen symmetrischen Streck-schwingung der NH<sub>2</sub>-Gruppe ist nicht eindeutig, da beide Banden in den gleichen zu erwartenden Frequenzbereich verschoben sind. Um genauere Aussagen über die Struktur des Clusters machen zu können, müssen die experimentellen Befunde mit Ergebnissen von ab initio Rechnungen verglichen werden.

### 6.2.3 AB INITIO RECHNUNGEN AM ADENINDIMER

Von Kabelac et al. wurden sehr viele mögliche Strukturen des Adenindimers berechnet, die über Wasserstoffbrücken gebunden sind. Die sechs stabilsten wurden auf HF/6-31G(d,p)-Basis inklusive der Grundzustandsfrequenzen nachgerechnet [97]. Das experimentelle und die theoretisch berechneten Strichspektren sind mit den dazugehörigen Strukturen in Abbildung 6.4 dargestellt. Die berechneten Frequenzen wurden mit dem Faktor 0,893 skaliert. Die berechneten Strukturen sind ZPE-korrigiert. Man muß beachten, daß die Frequenzen nur qualitativ betrachtet werden dürfen, da der verwendete Basissatz und die Methode die Bindungs- und Strukturverhältnisse nicht ausreichend für eine quantitative Betrachtung wiedergeben. Die zur Verfügung stehenden Großrechner sind momentan noch nicht in der Lage, Cluster dieser Größe mit dafür nötigen Methoden und Basissätzen in einem angemessenen Zeitraum zu berechnen. Von den sechs vorgestellten Strukturen fallen vier wegen nicht übereinstimmenden Bindungskombinationen im experimentellen Spektrum weg. Dieses wären die Strukturen a, d, e und f, da sie entweder zweimal über die N9H- oder die NH<sub>2</sub>-Gruppe gebundene Strukturen sind. Die Strukturen b und c haben ein dem experimentellen qualitativ sehr ähnliches Strichspektrum. Sie unterscheiden sich nur durch die Akzeptorgruppe eines Adenins. Einmal findet die Bindung über A<sub>a</sub>NH<sub>2</sub>-A<sub>b</sub>N3 und A<sub>a</sub>N7-A<sub>b</sub>N9H statt und bei der anderen Struktur über A<sub>a</sub>NH<sub>2</sub>-A<sub>b</sub>N3 und A<sub>a</sub>N1-A<sub>b</sub>N9H. Leider konnte kein Spektrum vom 7-Methyladenindimer aufgenommen werden, weil wie schon erwähnt nur 9H-Adenin in diesem Bereich als Chromophor zur Verfügung steht. Dadurch hätte entweder die Struktur b bestätigt oder verworfen werden können. Aus der Untersuchung des 7-Methyladenin-Adenin Clusters läßt sich aber mit hoher Wahrscheinlichkeit sagen, daß die Struktur c vorliegt. Um eine absolute Zuordnung zu erhalten, müssen noch weitere Experimente und vor allen Dingen Rechnungen auf höherem Niveau durchgeführt werden.

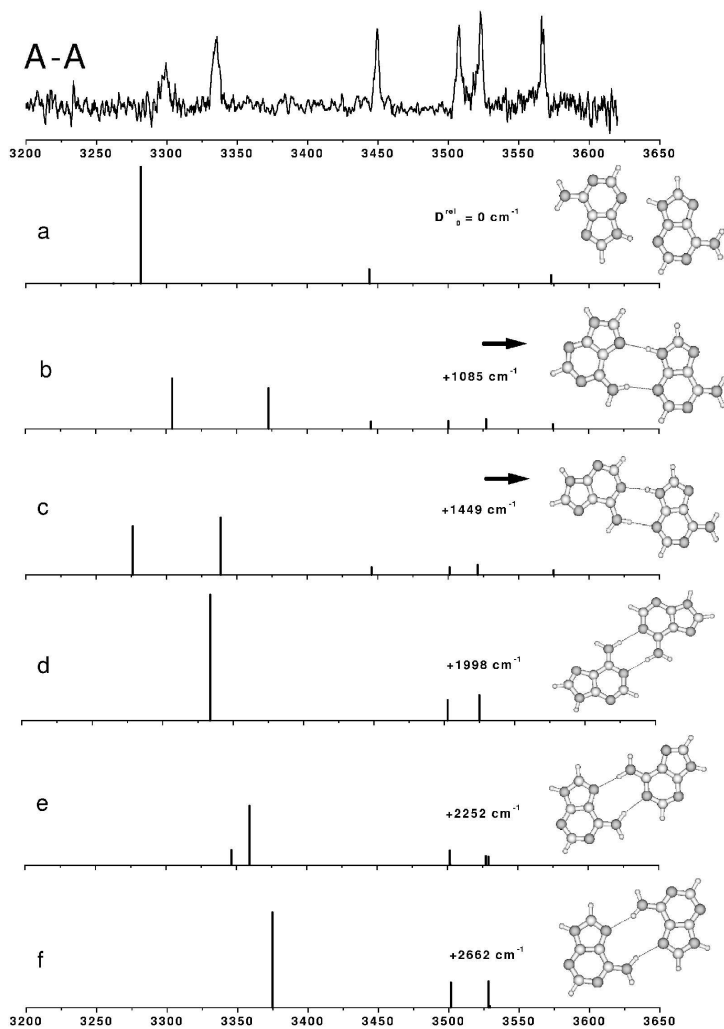


Abbildung 6.4: Vergleich des experimentellen Spektrums mit den Strichspektren von sechs Strukturen aus ab initio Rechnungen. Die Dissoziationsenergien der unterschiedlichen Strukturen sind angegeben.



### 6.3 Der 7-Methyladenin-Adenin Cluster

Die Problematik bei der Messung mit 7-Methyladenin ist die niedrige Zersetzungstemperatur von ca 200°C. Da das Adenin bis auf 270°C geheizt wird und die Pulsdüse eine Temperatur von 280-300°C hat, stehen nur sehr kurze Meßzeiten zur Verfügung. Es hat sich gezeigt, daß es besser ist, zwei kleine Quarzglasinlays mit einmal Adenin und einmal 7-Methyladenin in eine Probenkammer mit höherer Temperatur zu stellen, damit das 7-Methyladenin nicht zu lange Wege zurücklegen muß.

#### 6.3.1 DAS REMPI-SPEKTRUM

Das REMPI-Spektrum ist in Abbildung 6.5 dargestellt. Es ist dem Spektrum des Adenindimers sehr ähnlich, weshalb man davon ausgehen kann, daß 9H-Adenin der angeregte Chromophor ist. Die erste sichtbare Bande liegt bei 34884  $\text{cm}^{-1}$ . Es kann aber nicht mit Sicherheit gesagt werden, daß es sich wegen der oben genannten Eigenschaften des Chromophors um den elektronischen Ursprung handelt. Besonders auffallend ist die Dichte der Schwingungsbanden, so daß der Untergrund scheinbar im Bereich der Schwingungen stark ansteigt.

#### 6.3.2 DAS IR-UV-DOPPELRESONANZSPEKTRUM

Abbildung 6.6 zeigt das IR-UV-Doppelresonanzspektrum vom 7-Methyladenin-Adenin (7MA-A) Cluster. Die analysierte Bande ist im REMPI-Spektrum (Abbildung 6.5) markiert und liegt bei 34896,4  $\text{cm}^{-1}$ . Es wurden vier anstelle der fünf erwarteten Banden bei 3330, 3450, 3543 und 3568  $\text{cm}^{-1}$  gefunden. Die Bande bei 3326  $\text{cm}^{-1}$  ist sehr breit und weist eine Schulter auf. Durch die Bandenanalyse konnten 2 Gaußkurven bei 3326 und 3334  $\text{cm}^{-1}$  an diese Bande angefügt werden. Aus dem Vergleich des Clusterspektrums mit den Monomerspektren [90] ergeben sich folgende Ergebnisse: Da die symmetrische und die antisymmetrische Streckschwingung der  $\text{NH}_2$ -Gruppe des Adenins nicht verschoben sind, kann man davon ausgehen, daß sie nicht in eine Bindung involviert sind. Die Bande um 3508  $\text{cm}^{-1}$  fehlt aber, so daß man davon ausgehen kann, daß die N9H-Gruppe gebunden ist. Die symmetrische und die antisymmetrische Streckschwingung der  $\text{NH}_2$ -Gruppe des 7-Methyladenins ist im Vergleich zum Monomer verschoben und wird daher eine Bindung im Cluster darstellen. Wegen der Substitution an der Position 7 ist keine N7H-Streckschwingung zu sehen, wie es auch erwartet wird.

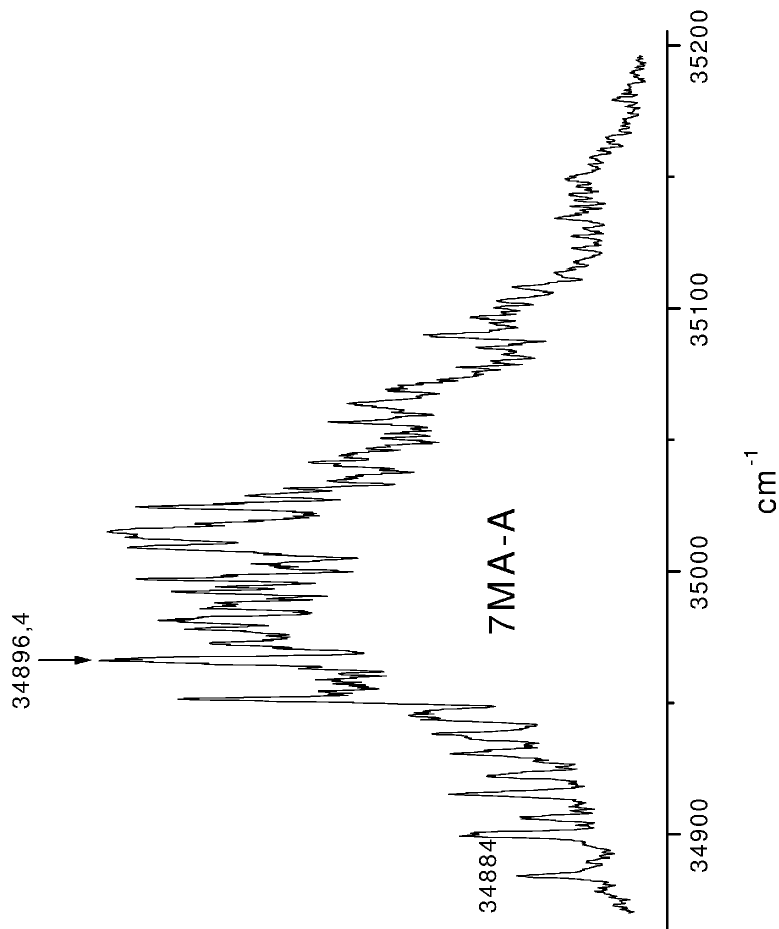
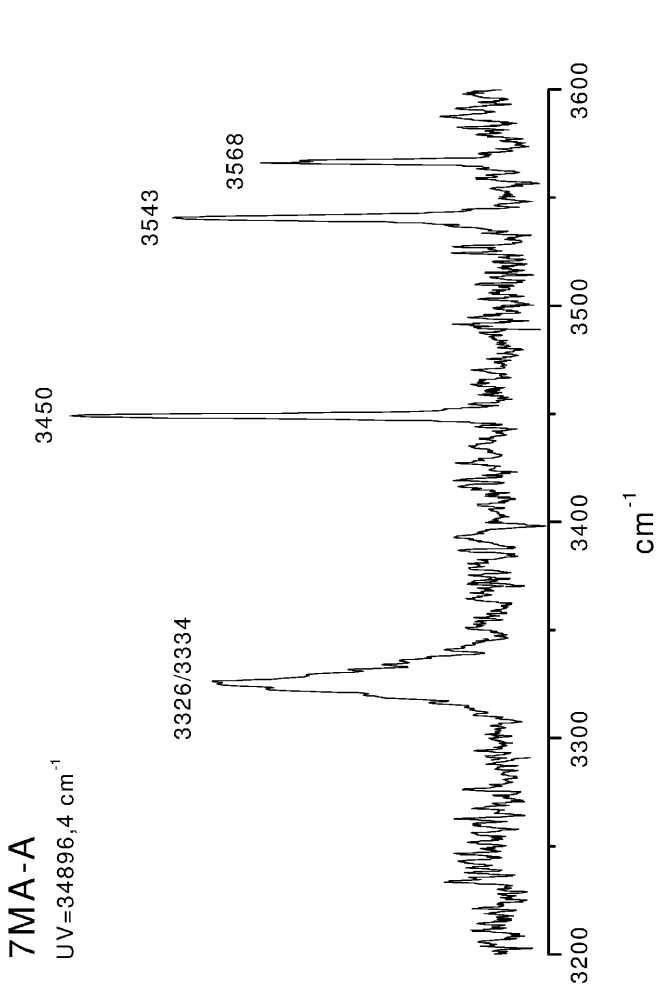


Abbildung 6.5: R2PI-Spektrum von 7-Methyladenin-Adenin aufgenommen auf der Muttermasse. Der Pfeil markiert die im IR-UV-Doppelresonanzspektrum analysierte Bande.

Abbildung 6.6: IR-UV-Doppelresonanzspektrum von 7MA-A, aufgenommen über die Bande bei 34896,4  $\text{cm}^{-1}$ .

Die Interpretation des IR-Spektrums läßt nun auf die Struktur des 7MA-A Cluster schließen. Die wahrscheinlichste Struktur ähnelt der in Abbildung 6.4c mit den Bindungen über die funktionellen Gruppen  $7MA_aNH_2-A_bN_3$  und  $7MA_aN1-A_bN9H$ . Zur besseren Zuordnung der Meßergebnisse werden diese mit ab initio Rechnungen verglichen [97]

### 6.3.3 AB INITIO RECHNUNGEN AM 7-METHYLADENIN-ADENIN

In Abbildung 6.7 sind die auf HF/6-31G(d,p)-Niveau berechneten Strukturen und die dazugehörigen IR-Strichspektren im Bereich von  $3200-3600\text{ cm}^{-1}$  zu sehen. Die angegebenen Stabilisierungsenergien sind ZPE-korrigiert. Nun können aus dem Vergleich der experimentellen Werte mit den berechneten Strukturen einige ausgeschlossen werden. Die Strukturen c und d in Abbildung 6.7 haben freie N9H-Gruppen des Adenins. Da die zugehörige Schwingung im Spektrum um  $3508\text{ cm}^{-1}$  nicht auftritt, sind diese unwahrscheinlich. Ein weiteres Indiz dafür ist die gebundene  $NH_2$ -Gruppe des Adenins in den berechneten Strukturen. Nach den Banden bei  $3450$  und  $3568\text{ cm}^{-1}$  im IR-Spektrum müssen diese ungebunden sein. Struktur e kann nach den experimentellen Ergebnissen nicht vorliegen, weil keine Schwingungen der freien  $NH_2$ -Gruppe des 7-Methyladenins in der Nähe der  $NH_2$ -Schwingungen des 7H-Adenins bei  $3437$  und  $3550\text{ cm}^{-1}$  zu sehen sein sollten [90]. Ein anderer Grund ist auch noch, daß man durch die Lage des REMPI-Spektrums von 9H-Adenin als Chromophor ausgehen kann. Wegen der freien  $NH_2$ -Gruppe im 7-Methyladenin kann es auch nicht die Struktur b sein, da diese Schwingungen im Spektrum nicht gefunden wurden. Letztlich bleibt nur noch Struktur a mit der niedrigsten Stabilisierungsenergie. Der qualitative Vergleich des berechneten Strichspektrums und des gemessenen IR-Spektrums läßt eine gute Übereinstimmung erkennen.

### 6.3.4 DER 9-METHYLADENIN-ADENIN CLUSTER

Das Massenspektrum von 9-Methyladenin-Adenin (9MA-A) zeigt extrem starken Protonentransfer von Adenin auf 9-Methyladenin. Dieses Verhalten wurde auch schon in dem elektronischen Spektrum der Guanin-Cytosin und Cytosin-Cytosin Cluster [96] gefunden, so daß das folgende REMPI-Spektrum auf der Masse von 9-Methyladenin+H aufgenommen wurde. Allgemein ist das 9-Methyladenin thermisch nicht so instabil wie das 7-Methyladenin, so daß die Probe besser zu handhaben war.

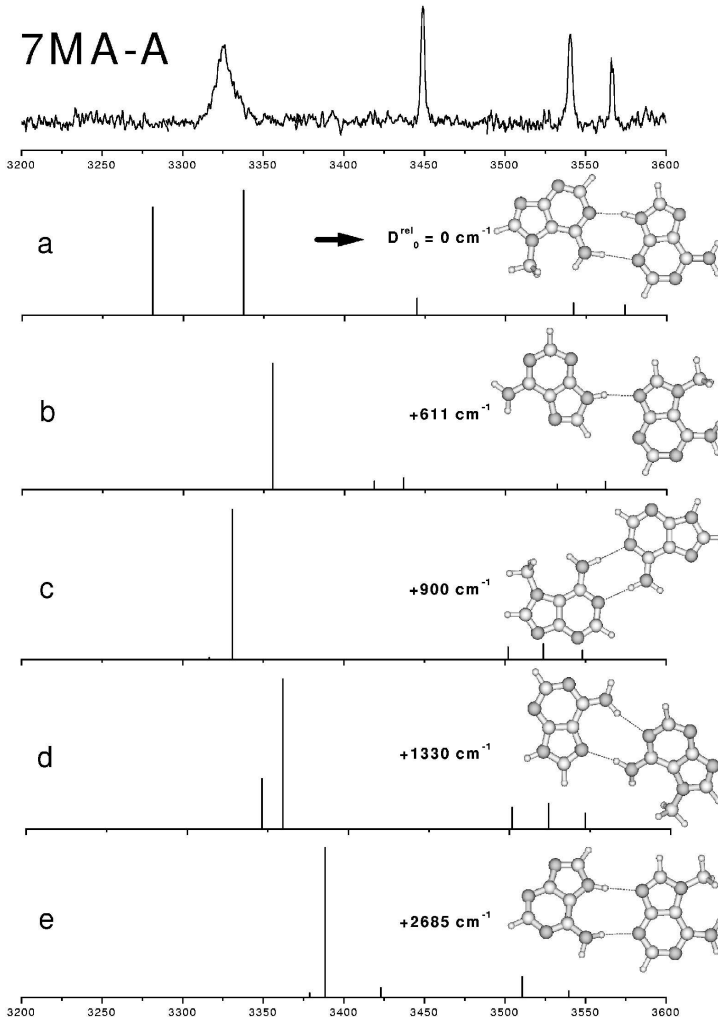


Abbildung 6.7: Vergleich des experimentellen Spektrums von 7MA-A mit den Strichspektren von fünf Strukturen aus ab initio Rechnungen. Die Dissoziationsenergien der unterschiedlichen Strukturen sind angegeben.

### 6.3.5 DAS REMPI-SPEKTRUM

Abbildung 6.8 zeigt das REMPI-Spektrum des 9-Methyladenin-Adenin (9MA-A) Clusters. Es liegt im gleichen Spektralbereich wie die zuvor behandelten Adenin Cluster, weist aber eine völlig andere Struktur auf. Es sind nur sehr wenige Banden im Vergleich zu den anderen Clustern zu sehen. Die erste Bande ist in diesem Spektrum die intensivste und liegt bei  $34879,6 \text{ cm}^{-1}$ . Es ist schwer zu sagen, welches Molekül der Chromophor ist, da die Monomerspektren von Adenin und 9-Methyladenin nur um  $31 \text{ cm}^{-1}$  zueinander verschoben sind. Möglicherweise hat 9-Methyladenin ein niedrigeres Ionisationspotential als 9H-Adenin, und aus diesem Grund ist der elektronische Ursprung des Clusters im Einfarben REMPI zu sehen. Die geometrische Anordnung der beiden Moleküle zueinander dürfte sich auf jeden Fall stark von den anderen Clustern des Adenins unterscheiden.

### 6.3.6 DAS IR-UV-DOPPELRESONANZSPEKTRUM

In Abbildung 6.9 ist das IR-UV-Doppelresonanzspektrum von 9MA-A zu sehen. Es wurde die intensivste Bande im REMPI-Spektrum bei  $34879,7 \text{ cm}^{-1}$  analysiert. Es sind fünf Banden bei 3453, 3463, 3510, 3569 und  $3578 \text{ cm}^{-1}$  zu sehen. Wie schon das REMPI-Spektrum vermuten ließ, scheint der 9MA-A Cluster eine andere Struktur als der A-A und der 7MA-A Cluster zu haben. Im IR-Spektrum sind keine gebundenen NH-Schwingungen zu sehen, so daß man davon ausgehen kann, daß keine Wasserstoffbrücken zwischen den beiden Molekülen bestehen. Sehr auffällig ist die Blauverschiebung ( $3451/3463, 3568/3578 \text{ cm}^{-1}$ ) der symmetrischen und der antisymmetrischen  $\text{NH}_2$ -Schwingung einer  $\text{NH}_2$ -Gruppe um  $10 \text{ cm}^{-1}$  in dem Cluster. Im Vergleich zum Adeninmonomer sind die Banden bei  $3453$  und  $3569 \text{ cm}^{-1}$  die ungestörten symmetrischen und antisymmetrischen Streckschwingungen der  $\text{NH}_2$ -Gruppe. Die Bande bei  $3510 \text{ cm}^{-1}$  ist die freie  $\text{N9H}$ -Streckschwingung des Adenins. Aus den experimentellen Ergebnissen kann man auf eine  $\pi$ -gebundene Sandwich-Struktur des 9MA-A Clusters schließen. Die mögliche Struktur ist in Abbildung 6.9 zu sehen. Wahrscheinlich wechselwirkt das 9H-Atom des Adenins mit dem freien Elektronenpaar der  $\text{NH}_2$ -Gruppe des 9-Methyladenins. Das würde auch die leichte Verschiebung der Banden bei  $3463, 3510$  und  $3578 \text{ cm}^{-1}$  im Vergleich zu den Monomer IR-Banden erklären. Ein weiteres Indiz ist der extrem starke Protonentransfer vom Adenin zum

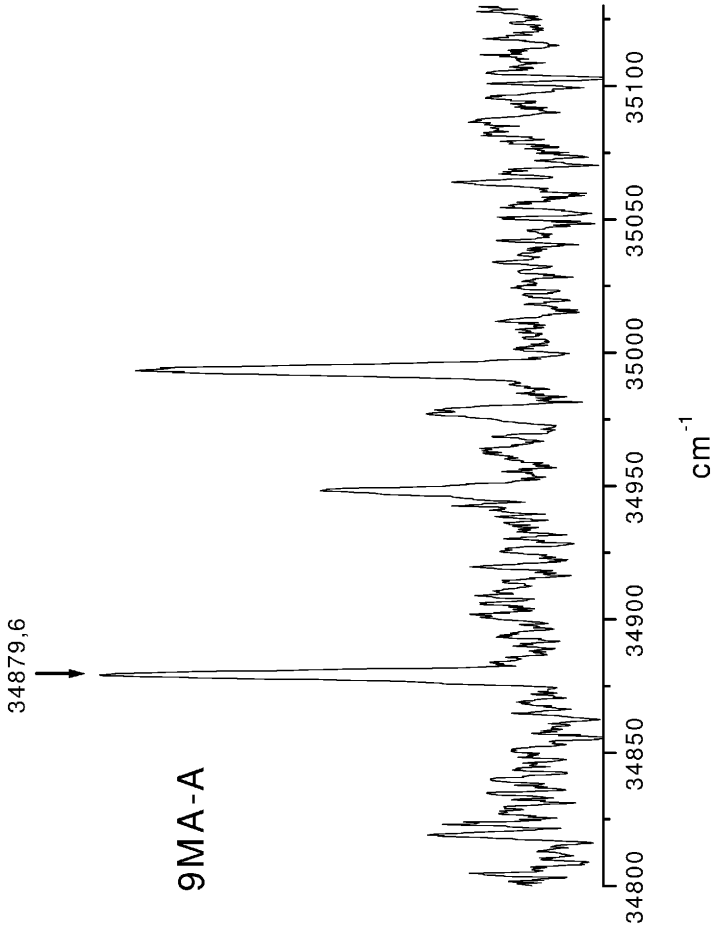


Abbildung 6.8: R2PI-Spektrum von 9-Methyladenin-Adenin, aufgenommen auf der 9MA+H Fragmentmasse.

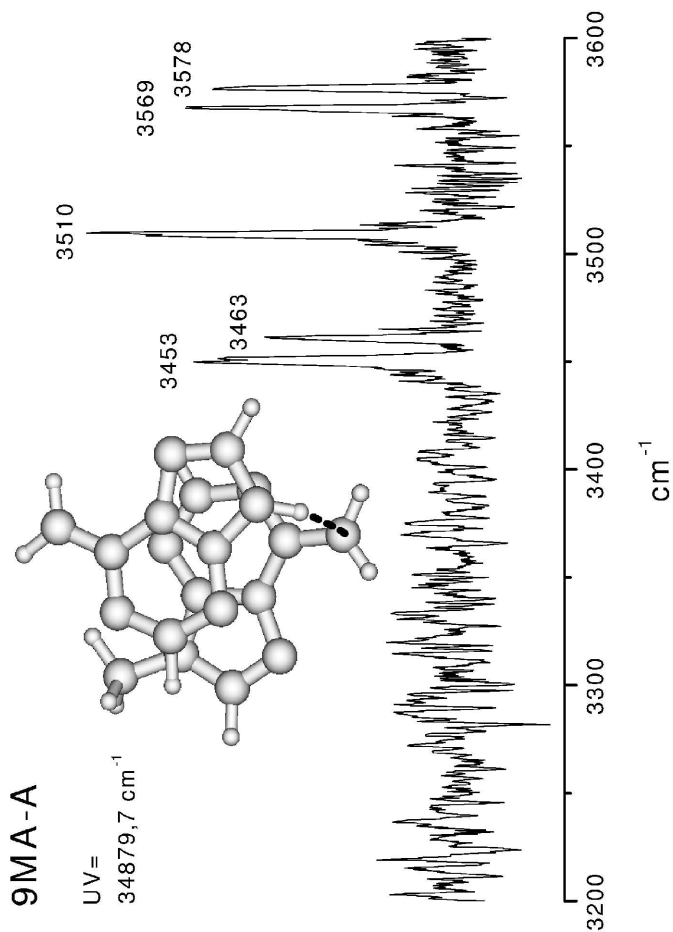


Abbildung 6.9: IR-UV-Doppelresonanzspektrum von 9MA-A, aufgenommen über die Bande bei 34879,7  $\text{cm}^{-1}$ .



9-Methyladenin. Durch die Nähe des 9H-Atoms zum freien Elektronenpaar wäre ein sehr einfacher Reaktionskanal gegeben.

#### 6.4 Das 9-Methyladenindimer

Das 9-Methyladenindimer zeigt kein strukturiertes REMPI-Spektrum. Auf der Muttermasse läßt sich nur eine sehr breite Absorption um  $35180\text{ cm}^{-1}$  messen. Es ist wie erwartet kein Protonentransfer zu sehen. Im IR-UV-Doppelresonanzspektrum wurde eine schwache Bande bei  $3552\text{ cm}^{-1}$  gefunden. Im Vergleich zum Monomer ist keine freie  $\text{NH}_2$ -Schwingung bei  $3568\text{ cm}^{-1}$  im Spektrum zu sehen, wodurch man auf eine der Strukturen d bis f in Abbildung 6.4 schließen kann. Die Strukturen a bis c sind ausgeschlossen, weil in ihnen jeweils eine Bindung über die hier geblockte Position 9 verläuft. Eine Sandwich-Struktur kann auch ausgeschlossen werden, da die Bandenverschiebung typisch für einen wasserstoffbrückengebundenen Cluster, wie es bei A-A und 7MA-A vorkommt, ist. Letztendlich wird eine der symmetrischen Strukturen d oder f vorliegen, da nach den Rechnungen die Bande bei  $3552\text{ cm}^{-1}$  aufgespalten sein müßte, wenn Struktur e vorläge.



---

## Das Adenin-Thymin Basenpaar und seine Derivate

### 7.1 *Der Adenin-Thymin Cluster*

Adenin und Thymin bilden eines der beiden Basenpaare in der DNA, die die genetische Erbinformation beinhalten. In der DNA nehmen die beiden Basen durch den äußeren Zwang des Zucker-Phosphat-Rückgrats die Watson-Crick-Struktur [106] an. Die geometrische Anordnung der beiden Basen ohne äußeren Zwang zueinander ist ein Schlüssel zum Verständnis der in der DNA wirkenden Kräfte. Nir et al. [96] haben die Struktur des "freien" DNA-Basenpaars Guanin-Cytosin laserdesorbiert im Molekularstrahl untersucht. Die Untersuchungen an dem thermisch in die Gasphase gebrachten DNA-Basenpaar Adenin-Thymin werden in dem folgenden Kapitel vorgestellt.

#### 7.1.1 DAS REMPI-SPEKTRUM

In Abbildung 7.1 ist das REMPI-Spektrum des Adenin-Thymin (A-T) Clusters zu sehen. Es liegt nahezu exakt im gleichen Frequenzbereich wie der Adenin-Adenin Cluster. Die Bande mit der niedrigsten Frequenz liegt bei  $35064 \text{ cm}^{-1}$ . Auch dieses Spektrum zeigt wie das Adenindimer sehr viele dicht beieinander liegende Banden. Aus den schon besprochenen Gründen kann vermutet werden, daß es sich bei den gefundenen Banden nur um Schwingungsbanden handelt und der eigentliche elektronische Ursprung noch weiter rot verschoben liegt, weil das Ionisationspotential zu hoch ist. Auch hier wurde Zweifarben REMPI mit 266 nm als Zweite Farbe versucht. Wegen der starken Fragmentation des Clusters konnte auf diese Art und Weise kein resonantes Spektrum gemessen werden. Da wieder davon ausgegangen wird, daß 9H-Adenin der Chromophor des Clusters ist, wird mit den 266 nm in den breiten dissoziativen Kanal des Adenins angeregt und zuviel Hintergrundsignal erzeugt. Wegen der großen Verwandtschaft der REMPI-Spektren von Adenin-Thymin und Adenin-Adenin kann davon ausgegangen werden, daß sehr

ähnliche Bindungsverhältnisse und Strukturen vorliegen. Weitere Hinweise auf die Struktur wird die IR-UV-Doppelresonanzspektroskopie liefern.

### 7.1.2 DAS IR-UV-DOPPELRESONANZSPEKTRUM

Um genauere Aussagen über die Struktur des Adenin-Thymin Clusters machen zu können, wurden IR-UV-Doppelresonanzspektren aufgenommen. Das in Abbildung 7.2 abgebildete Spektrum wurde durch die Analyse der Bande bei  $35064\text{ cm}^{-1}$  aufgenommen. Alle im REMPI-Spektrum (Abbildung 7.1) mit einem \* markierten Banden wurden mit der IR-UV-Doppelresonanzspektroskopie geprüft und hatten alle das gleiche IR-Spektrum. Damit sollte sichergestellt werden, daß in dem untersuchten UV-Frequenzbereich nur ein Konformer des Clusters absorbiert. Thymin hat wie Adenin auch Protonenakzeptor und -donor Gruppen. Hierbei bilden aber die Carbonylgruppen an den Positionen zwei und vier die Akzeptor Gruppen (Nomenklatur siehe Abbildung 7.2 links). In dem Spektralbereich von  $3200\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$  werden insgesamt fünf Schwingungen erwartet, die (A) symmetrische/antisymmetrische  $\text{NH}_2$ -, (A)  $\text{N9H}$ -, (T)  $\text{N1H}$ - und (T)  $\text{N3H}$ -Schwingung. Diese Schwingungen sind alle in den IR-Spektren der Monomere gefunden worden, wobei das Gasphasen IR-Spektrum der Literatur [76] entnommen wurde. Die Zuordnung der  $\text{N3H}$ - und  $\text{N1H}$ -Schwingung wurde nochmal durch die Aufnahme eines Gasphasen IR-Spektrums von 1-Methylthymin überprüft, wobei die Bande bei  $3481\text{ cm}^{-1}$  wegfiel und nur noch die Bande bei  $3435\text{ cm}^{-1}$  in diesem Bereich sichtbar war [105]. Nun wurden im IR-UV-Doppelresonanzspektrum sechs Banden bei  $3295$ ,  $3326$ ,  $3437$ ,  $3447$ ,  $3507$  und  $3530\text{ cm}^{-1}$  gefunden, eine Bande mehr als erwartet. Aus dem Vergleich der Monomerspektren mit dem Clusterspektrum lassen sich bereits folgende Aussagen machen. Adenin ist im Cluster nicht über die  $\text{N9H}$ -Gruppe ( $3507\text{ cm}^{-1}$ ) gebunden, sondern über die  $\text{NH}_2$ -Gruppe mit Schwingungsfrequenzen bei  $3530$  und  $3295$  oder  $3326\text{ cm}^{-1}$ , da diese im Vergleich zum Monomerspektrum stark verschoben sind. Thymin ist über die  $\text{N1H}$ - ( $3295$  oder  $3326\text{ cm}^{-1}$ ) und die  $\text{C2O}$ -Gruppe gebunden, da die Schwingung bei  $3481\text{ cm}^{-1}$  im Clusterspektrum fehlt. Wegen der geometrischen Anordnung der funktionellen Gruppen in den Monomereinheiten zueinander kommt für die zweite Bindung nur die  $\text{C2O}$ -Gruppe in Frage. Die beiden Banden bei  $3437$  und  $3447\text{ cm}^{-1}$  lassen sich der  $\text{N3H}$ -Gruppe und der Fermi-Resonanz der  $\text{C4O}$ -Gruppe zuordnen. Monosubstituierte Amide ( $-\text{CO}-\text{NH}-$ ) ergeben im Bereich von  $3400\text{--}3460\text{ cm}^{-1}$  zwei Banden, wobei der Oberton der  $\text{C}=\text{O}$ -Schwingung mit der  $\text{N}-\text{H}$ -Schwingung

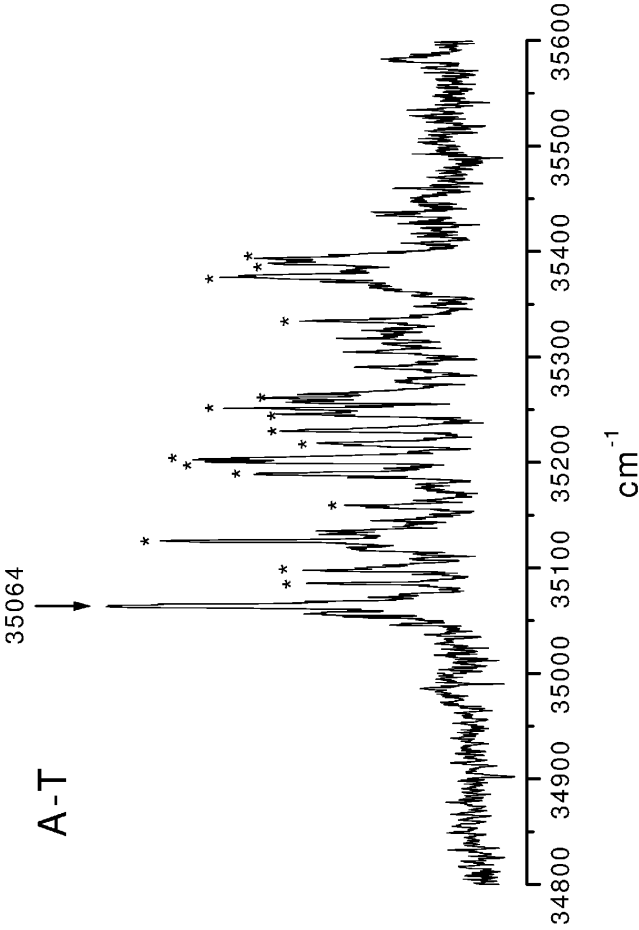


Abbildung 7.1: R2PI-Spektrum vom Adenin-Thymin Basenpaar. Alle mit einem \* markierten Banden zeigen das gleiche IR-Spektrum Abb. 7.2.

koppelt [103]. In den Strukturformeln von Adenin und Thymin sind in Abbildung 7.2 die bisherigen Befunde mit Pfeilen markiert. Hierbei markieren die gestrichelten Pfeile die ungebundenen Positionen und die durchgezogenen Pfeile die gebundenen Positionen. Um genauere Aussagen über die Struktur des Adenin-Thymin Clusters machen zu können, müssen die experimentellen Ergebnisse noch mit ab initio Rechnungen und mit den Erkenntnissen aus den Untersuchungen des Adenindimers verglichen werden.

### 7.1.3 AB INITIO RECHNUNGEN AM ADENIN-THYMIN

In Abbildung 7.3 sind die sieben Adenin-Thymin Strukturen mit der niedrigsten Stabilisierungsenergie inklusive ihrer IR-Spektren im Bereich von 3200-3600  $\text{cm}^{-1}$  dargestellt [104]. Die Rechnungen wurden auf HF6-31G(d,p)-Niveau durchgeführt und die angegebenen Stabilisierungsenergien ZPE-korrigiert. Die gerechneten Frequenzen wurden mit dem Faktor 0,893 skaliert. Auch hier muß darauf hingewiesen werden, daß die verwendete Methode mit dem angewandten Basissatz keine quantitativen Vergleiche zuläßt. Für qualitative Vergleiche wie der Vergleich des relativen Bandenmusters im IR-Spektrum sind sie ausreichend. Um quantitative Aussagen machen zu können, müssen Rechnungen mit wesentlich höheren Methoden und Basissätzen durchgeführt werden, die aber der vorhandene Großrechner in einem angemessenen Zeitrahmen nicht zuläßt. Nach den Rechnungen hat die Watson-Crick [106] Struktur nicht die niedrigste Stabilisierungsenergie [95]. Das stützt die Vermutung, daß in der DNA die Geometrie der Basen zueinander durch das Phosphat-Zucker-Gerüst erzwungen wird. Der Vergleich der experimentellen Frequenzen mit den Werten der ab initio Rechnungen schließt die meisten Strukturen in Abbildung 7.3 aus. Dazu gehören die Strukturen a, b, d, e, und f, weil in ihnen die Positionen drei und vier im Thymin nicht frei sind. Einige dieser Strukturen sind auch über die N9H-Gruppe des Adenins gebunden, die nach den experimentellen Werten aber nicht gebunden ist. Übrig bleiben zwei sehr ähnliche Strukturen, die sich nur durch die Akzeptorposition im Adenin unterscheiden. Das wäre die Struktur c mit den Bindungen (A)NH<sub>2</sub>-(T)C2O und (A)N1-(T)N1H sowie die Struktur h mit den Bindungen (A)NH<sub>2</sub>-(T)C2O und (A)N7-(T)N1H. Die beiden Strukturen sind in der Abbildung 7.3 mit Pfeilen markiert. Aus dem Vergleich der Ergebnisse vom Adenindimer und seinen Derivaten mit dem Adenin-Thymin läßt sich aber schließen, daß Struktur c die richtige ist. In der Clusterhälfte mit der NH<sub>2</sub>-Gruppe als Protonendonator ist N1 der Protonenakzeptor (Struktur c in

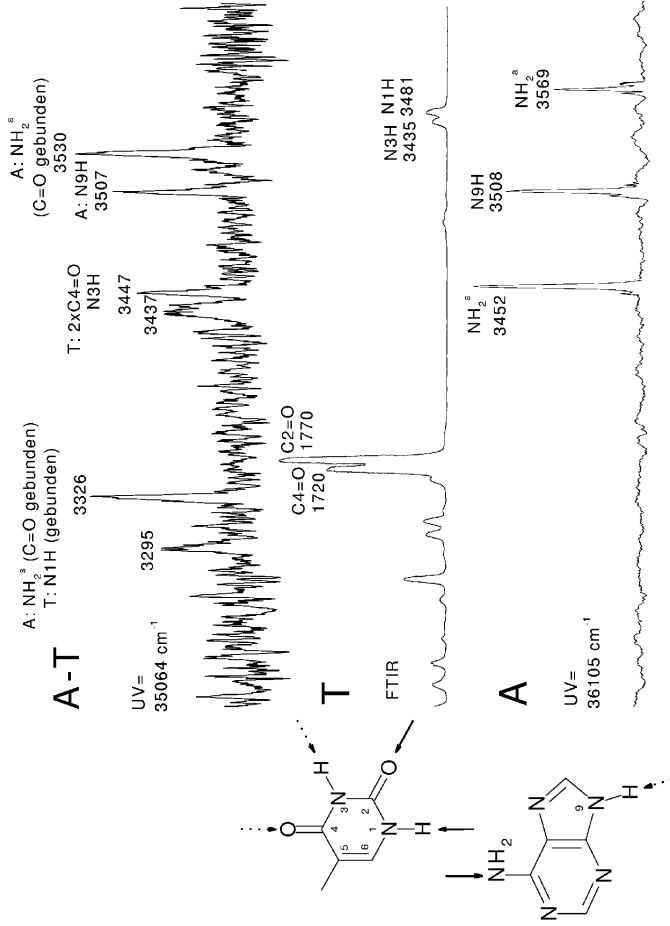


Abbildung 7.2: IR-UV-Doppelresonanzspektrum von Adenin-Thymin, aufgenommen über die Bande bei 35064 cm<sup>-1</sup>. Zum Vergleich sind die IR-Spektren von Thymin und Adenin abgebildet.

Abbildung 6.4 und 7.3, Struktur a in Abbildung 6.7). Diese Struktur hat auch die niedrigere Stabilisierungsenergie von beiden.

## 7.2 Die Cluster der methylierten Derivate

Um weitere Vergleichsmöglichkeiten zur Bestätigung der vorangegangenen Ergebnisse zu haben, wurde auch noch versucht, Spektren von den methylierten Derivaten von Adenin und Thymin aufzunehmen. Der Cluster Adenin-1Methylthymin konnte zwar im Massenspektrum gesehen werden, aber er zeigte keine Resonanzen im Bereich von  $34600\text{--}36600\text{ cm}^{-1}$ . Der Cluster 7-Methyladenin-Thymin hatte auch keine Resonanzen in dem gleichen Spektralbereich. Da im 7-Methyladenin eine nicht unerhebliche Menge 9-Methyladenin als Verunreinigung ist, konnten die Übergänge vom 9-Methyladenin-Thymin Cluster auch sehr gut mit 7-Methyladenin und Thymin im Probengefäß aufgenommen werden. Die Ergebnisse der Messungen an 9-Methyladenin-Thymin werden in den folgenden Abschnitten vorgestellt.

## 7.3 Der 9-Methyladenin-Thymin Cluster

### 7.3.1 DAS REMPI-SPEKTRUM

Abbildung 7.4 zeigt das REMPI-Spektrum vom 9-Methyladenin-Thymin Cluster. Die erste Bande ist bei  $34835,1\text{ cm}^{-1}$  zu sehen. Auch hier liegen sehr viele Banden dicht beieinander. Die Banden in der Progression haben einen Abstand von zirka  $13\text{ cm}^{-1}$ . Auch hier wird wieder vermutet, daß der 0-0-Übergang, wegen eines zu hohen Ionisationspotential nicht sichtbar ist. Ansonsten liegt das Spektrum im gleichen Wellenlängenbereich wie Adenin-Thymin, das Adenindimer und seine Derivate, so daß man davon ausgehen kann, daß 9-Methyladenin der Chromophor ist.

### 7.3.2 DAS IR-UV-DOPPELRESONANZSPEKTRUM

Das IR-UV-Doppelresonanzspektrum von 9-Methyladenin-Thymin (9-MAT) in Abbildung 7.5 wurde durch die Analyse der intensiven Bande bei  $34886,9\text{ cm}^{-1}$  (mit einem Pfeil im REMPI-Spektrum markiert) aufgenommen. Im IR-Spektrum findet man zwei sehr breite Banden, woran jeweils zwei Gaußkurven mit ihren Maxima bei  $3318/3323\text{ cm}^{-1}$  und  $3441/3450\text{ cm}^{-1}$



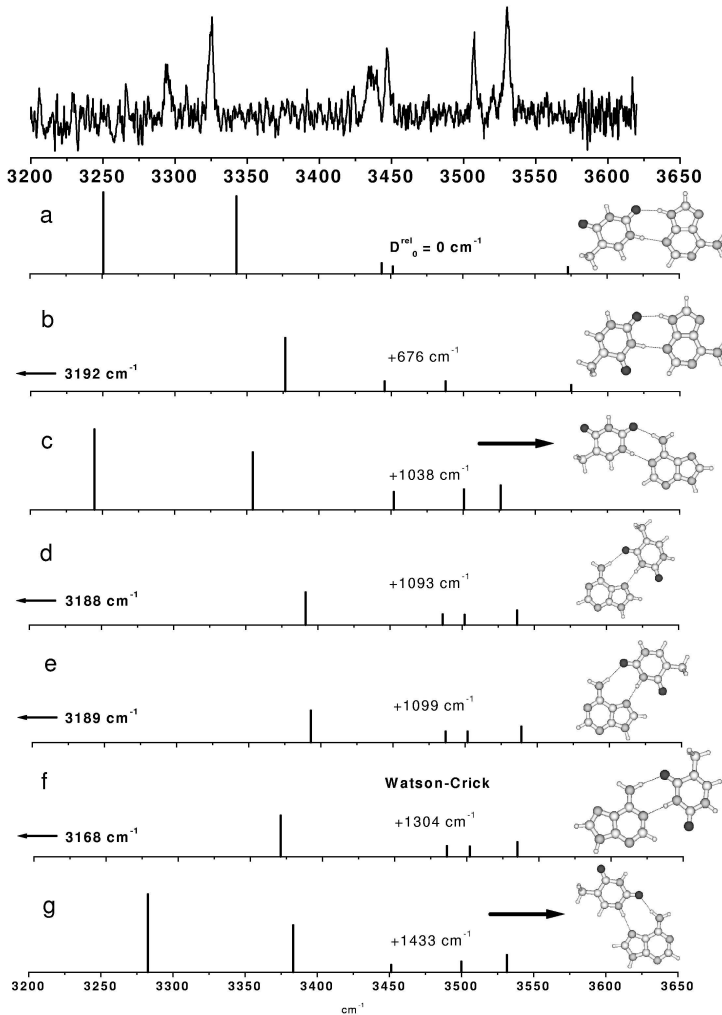


Abbildung 7.3: Vergleich des experimentellen Spektrums von Adenin-Thymin mit den Strichspektren von sieben über zwei Wasserstoffbrücken gebundene Strukturen aus ab initio Rechnungen. Die Dissoziationsenergien der unterschiedlichen Strukturen sind angegeben.

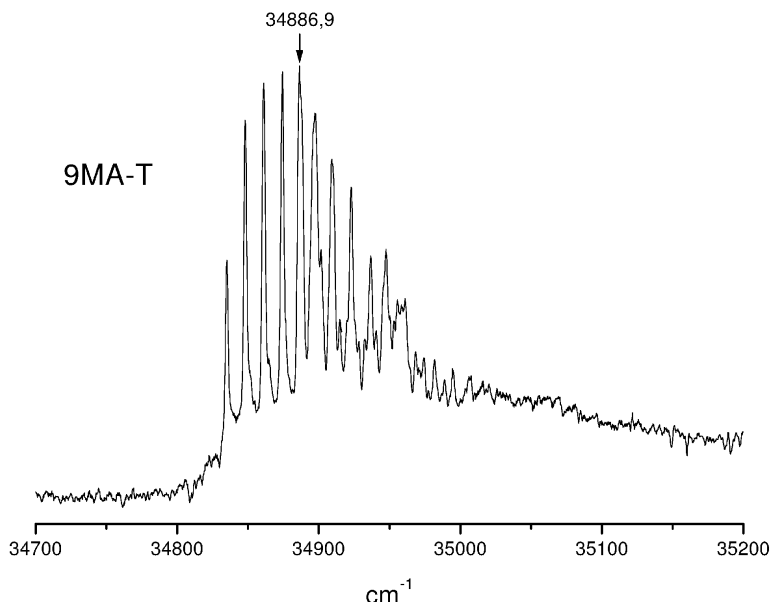


Abbildung 7.4: R2PI-Spektrum von 9-Methyladenin-Thymin, aufgenommen auf der Muttermasse.

angefittet werden konnten, und eine mit einer Halbwertsbreite von zirka  $3,5 \text{ cm}^{-1}$  bei  $3548 \text{ cm}^{-1}$ . Unter dem IR-UV-Doppelresonanzspektrum sind zum Vergleich wieder die beiden Spektren der Monomere abgebildet. Die Lagen der Schwingungsbanden sind vergleichbar mit denen des Adenin-Thymin Clusters. Die symmetrische und die antisymmetrische  $\text{NH}_2$ -Schwingung des 9-Methyladenins sind im Vergleich zum Monomer rot verschoben. Die breite Bande mit den angefitteten Frequenzen von  $3441$  und  $3450 \text{ cm}^{-1}$  kann wieder der  $\text{N3H}$ -Stretschwingung und dem Oberton der  $\text{C4O}$ -Schwingung des Thymins zugeordnet werden [103]. Bei den beiden Banden bei  $3318$  und  $3323 \text{ cm}^{-1}$  handelt es sich wieder um die gebundene symmetrische  $\text{NH}_2$ -Schwingung vom 9-Methyladenin und um die gebundene  $\text{N1H}$ -Schwingung vom Thymin. Analog zu den Ergebnissen vom Adenindimer und Adenin-Thymin wird die verwandte Struktur c der Abbildung 7.3 für den 9-Methyladenin-Thymin-Cluster angenommen.

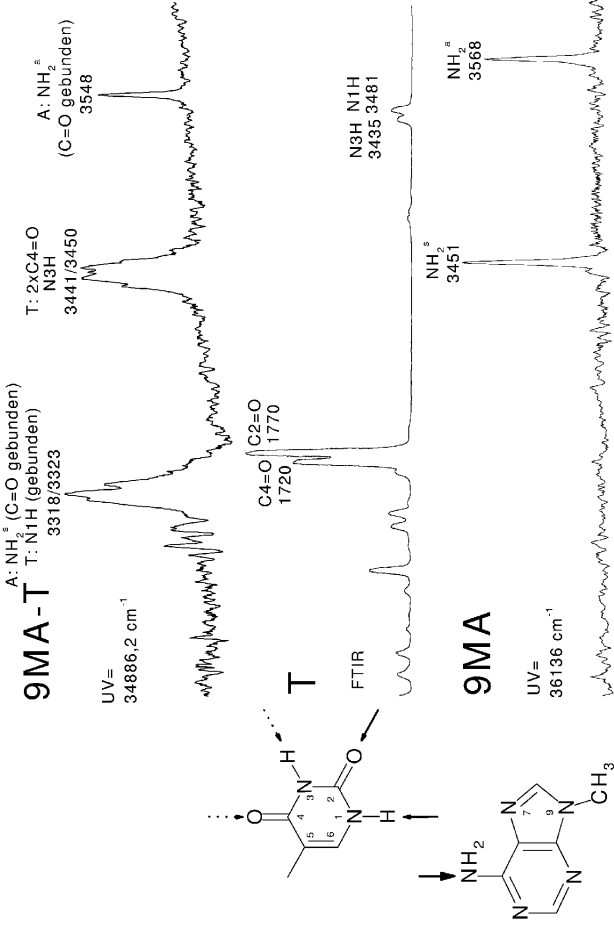


Abbildung 7.5: IR-UV-Doppelresonanzspektrum von 9MA-T, aufgenommen über die Bande bei 34886,2  $\text{cm}^{-1}$ . Darunter sind die IR-Spektren von Thymin und 9MA abgebildet.



---

## Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden die vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten der Doppelresonanzspektroskopie demonstriert. Es wurde gezeigt, daß sich diese spektroskopischen Methoden zusammen mit ab initio Rechnungen sehr gut zur Bearbeitung der unterschiedlichsten Fragestellungen eignen.

Auf der Grundlage der Normalkoordinatenanalyse wurden die intermolekularen Schwingungen im elektronischen Grund- und angeregten Zustand für fünf Isotopomere des Phenol-Methanol Clusters zugeordnet. Die  $\beta_2$ - und die  $\beta_1$ - Schwingungen weisen eine größere Torsionsaufspaltung auf als alle anderen Banden. Die Torsionskomponenten konnten mit der Doppelresonanzspektroskopie getrennt werden und als A- und E- Subbanden der  $\beta_2$ -Schwingung mit einer Aufspaltung von  $2,9 \text{ cm}^{-1}$  identifiziert werden. Die große Aufspaltung im Vergleich zum elektronischen Ursprung ( $0,1 \text{ cm}^{-1}$ ) kann über die starke Kopplung der  $\beta_2$ -Schwingung an die Methyltorsion im  $S_1$ -Zustand erklärt werden. Das Wechselspiel der Kräfte zwischen Phenol und Methanol, nämlich Wasserstoffbrücken- und van der Waals-Bindung, konnte durch die berechnete Potentialfläche gut wiedergegeben werden.

Aus dem Vergleich der UV- und IR-UV-Spektren der Benzotriazol-Wasser Cluster und ihrer deuterierten Isotopomere mit ab initio Normalkoordinatenanalysen konnte gezeigt werden, daß die 1:1 und 1:2 Cluster zyklische Strukturen im elektronischen Grund- und angeregten Zustand besitzen. Es werden jeweils die -NH- und =N- funktionellen Gruppen des Benzotriazols vom Wasser überbrückt. Die zyklische Geometrie läßt auf die Struktur des Übergangszustands für die Tautomerie von 1H- zum 2H-Benzotriazol im Cluster schließen. Ab initio Berechnungen zeigten, daß die Energiedifferenz zwischen den beiden Tautomeren und die Aktivierungsenergie der Tautomerie mit steigender Clustergröße sinkt. Die Erniedrigung der Aktivierungsenergie kann über eine relativ leichte Verschiebung des Wasserstoffatoms über eine Kette von Wassermolekülen erklärt werden. Das ist ähnlich der Protonenleitfähigkeit in flüssigem Wasser nach dem Grotthus-Mechanismus. Der starke Geschwindigkeitsanstieg der Tautomerie vom Monomer zum n=2 Cluster läßt einen Protonentransfer für relativ kleine Cluster im Grundzu-

stand vermuten.

Mit der IR-UV-Doppelresonanzspektroskopie konnte beim Adenin und seinen Isotopomeren gezeigt werden, daß im Bereich von 36000-36700  $\text{cm}^{-1}$  nur Schwingungen des 9H-Tautomers vorliegen. Durch die Analyse der unterschiedlichen Banden der Isotopomere konnte der Schluß gezogen werden, daß unterschiedliche elektronische Anregungen vorliegen, wie sie in der Theorie vorausgesagt wurden. Die verbotenen  $n\pi^*$ -Übergänge, die energetisch im untersuchten Spektralbereich liegen, gewinnen an Intensität durch die Kopplung mit dem erlaubten  $\pi\pi^*$ -Übergang. Desweiteren konnte durch die Zweifarben REMPI-Spektroskopie das Ionisationspotential trotz der kurzen Lebensdauer des angeregten Zustands von 9 ps sehr genau bestimmt werden.

Zum erstenmal konnten isomerenselektiv resonante Spektren im elektronischen Grund- und angeregten Zustand des Adenindimers und seiner methylierten Derivaten aufgenommen werden. Hierzu war es notwendig die Pulsdüse und die Probenkammern für Temperaturen bis zu 300°C zu modifizieren. Durch den Vergleich der ab initio Rechnungen mit den sehr strukturspezifischen Schwingungen im Bereich von 3200-3600  $\text{cm}^{-1}$  des Adenindimers und seiner Derivate war es möglich, die Struktur des Clusters zu bestimmen. Dabei sind die beiden Adeninmoleküle über zwei Wasserstoffbrückenbindungen an den Positionen  $A_a\text{NH}_2\text{-}A_b\text{N}3$  und  $A_a\text{N}1\text{-}A_b\text{N}9\text{H}$  miteinander verbunden. Im Falle des 9-Methyladenin-Adenin konnte auch ein über die  $\pi$ -Systeme gebundener Cluster gefunden werden. Der beobachtete Protonentransfer vom 9H-Adenin zum 9-Methyladenin wird wahrscheinlich durch die Nähe des N9H(A)-Atoms zu dem freien Elektronenpaar der  $\text{NH}_2(9\text{-MA})$ -Gruppe gefördert.

Schließlich wurden mit den zuvor gewonnenen Erfahrungen speziesselektive Spektren vom Adenin-Thymin Cluster und seinen methylsubstituierten Derivaten im elektronischen Grund- und angeregten Zustand aufgenommen. Der Vergleich der experimentellen Werte mit Ergebnissen aus ab initio Rechnungen ergab klar, daß nicht die in der DNA vorliegende Watson-Crick-Struktur (Abbildung 7.3f) beobachtet wird. Aus den Spektren geht auch hier hervor, daß Adenin und Thymin über zwei Wasserstoffbrücken aneinander gebunden sind. Zwei der sieben berechneten Strukturen zeigen im IR-Spektrum eine große Übereinstimmung mit den Messungen (Abbildung 7.3c+g). Keine der beiden Strukturen kann momentan mit absoluter Sicherheit ausgeschlossen werden. Aus dem Vergleich der Ergebnisse vom Adenin-Adenin Cluster und der niedrigeren berechneten Stabilisierungsenergie ist

aber die Struktur in Abbildung 7.3c mit den Bindungen an den Positionen (A)NH<sub>2</sub>-(T)C2O und (A)N1-(T)N1H die wahrscheinlichste. Das Ergebnis zeigt, daß die in der DNA vorliegende Struktur des Adenin-Thymin Basenpaars überwiegend von dem Phosphat-Zuckerrückgrat erzwungen wird. Die Watson-Crick Struktur ist für ein isoliertes Adenin-Thymin Basenpaar nicht die stabilste Anordnung und wurde auch nicht experimentell beobachtet.





## Literaturverzeichnis

- [1] Christoph Jacoby, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 1997
- [2] Daniel Spangenberg, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 2000
- [3] R. E. Smalley, L. Wharton, D. H. Levy, *Acc. Chem. Res.*, **10**, 139 (1977)
- [4] A. Kantrowitz, J. Grey, *Rev. Sci. Instrum.*, **22**, 328 (1951)
- [5] N. F. Ramsey, *Molecular beams*, Oxford University Press, Oxford, England, 1956
- [6] J. B. Anderson, J. B. Fenn, *Phys. Fluids.*, **8**, 780 (1965)
- [7] D. R. Miller, J. T. Toennies, K. Winkelmann, 9th Symposium on Rarefied Gas Dynamics Vol. 2, M. Becker, M. Fiebig, Ed., DFVLR-Press, 1974, C. 9-1
- [8] R. E. Smalley, B. L. Ramakrishna, D. H. Levy, L. Wharton, *J. Chem. Phys.*, **61**, 4363 (1974)
- [9] W. Demtröder, *Laserspektroskopie*, 4. Auflage, Springer Verlag Berlin, Deutschland, 2000
- [10] J. M. Hollas, *Moderne Methoden in der Spektroskopie*, F. Vieweg & Sohn, Braunschweig, Deutschland, 1995
- [11] A. R. H. Cole, *Tables of wavenumbers for the calibration of infrared spectrometers*, Pergamon Press, Kronberg/Taunus, Deutschland, 1977
- [12] S. Gerstenkorn und P. Luc, *Atlas du spectre d'absorption de la molécule d'iode 14800-20000 cm<sup>-1</sup>*, CNRS, Paris, Frankreich, 1986
- [13] Bergmann Messgeräte Entwicklung KG, Bahnhofstr. 14, 82418 Murnau

- [14] Christian Plützer, Diplomarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 1998
- [15] W. C. Wiley, I. H. McLaren, *Rev. Sci. Instr.*, **26**, 1150, (1955)
- [16] Christoph Jacoby, programmiert mit LabVIEW (National Instruments), Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 1994-1998
- [17] F. Iachello, S. Oss, *J. Chem. Phys.*, **102**, 1141, (1995)
- [18] M. M. Ayad, *Z. Phys. Chem.*, **187**, 123, (1994)
- [19] R. C. Castells, *Chromatographia*, **60**, 57, (1973)
- [20] N. Pislewski, R. Radomski, *Pr. Nauk. Inst. Chem. Org. Fiz. Politech. Wroclaw.*, **17**, 47, (1979)
- [21] H. Abe, N. Mikami, M. Ito, *J. Chem. Phys.*, **86**, 1768 (1982)
- [22] H. Abe, N. Mikami, M. Ito, Y. Udagawa, *J. Chem. Phys.*, **86**, 2567 (1982)
- [23] T. G. Wright, E. Cordes, O. Dopfer, K. Müller-Dethlefs, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **89**, 1601 (1993)
- [24] M. Gerhards, K. Beckmann, K. Kleinermanns, *Z. Phys. D: At. Mol. Clusters*, **29**, 223 (1994)
- [25] M. Schmitt, H. Müller, U. Henrichs, M. Gerhards, W. Perl, C. Deusen, K. Kleinermanns, *J. Chem. Phys.*, **103**, 584 (1995)
- [26] A. Courty, M. Mons, B. Dimicoli, F. Piuzzi, V. Brenner, P. Millié, *J. Phys. Chem. A*, **102**, 4890 (1998)
- [27] M. Schmitt, J. Küpper, D. Spangenberg, A. Westphal, *Chem. Phys.*, **254**, 349 (2000)
- [28] J. Küpper, A. Westphal, M. Schmitt, *Chem. Phys.*, **263**, 41 (2001)
- [29] U. Gudladt, Mikrowellenspektrometrische Untersuchungen des Komplexes Phenol-Methanol. Diplom Arbeit, Christian Albrechts Universität, Kiel (1996)
- [30] U. Lommatzsch, B. Brutchy, *Chem. Phys.*, **234**, 35 (1998)

- [31] M. Schmitt, C. Jacoby, A. Westphal, K. Kleinermanns, *J. Chem. Phys.*, **108**, 4486 (1998)
- [32] W. Roth, C. Jacoby, A. Westphal, M. Schmitt, *J. Phys. Chem. A*, **102**, 3048 (1998)
- [33] M. Schütz, T. Bürgi, S. Leutwyler, T. Fischer, *J. Chem. Phys.*, **98**, 3763 (1993)
- [34] M. C. L. Gerry, R. M. Lees, G. Winnewisser, *J. Mol. Spectrosc.*, **61**, 231 (1976)
- [35] F. J. Lovas, S. P. Belov, M. Y. Tretyakov, W. Stahl, R. D. Suenram, *J. Mol. Spectrosc.*, **170**, 478 (1995)
- [36] M. Haeckel, W. Stahl, *J. Mol. Spectrosc.*, **198**, 263 (1999)
- [37] G. T. Fraser, F. J. Lovas, R. D. Suenram, *J. Mol. Spectrosc.*, **167**, 231 (1994)
- [38] Ch. Plützer, Ch. Jacoby, M. Schmitt, *J. Phys. Chem. A*, **106**, 3998 (2002)
- [39] W. Roth, D. Spangenberg, C. Janzen, A. Westphal, M. Schmitt, *Chem. Phys.*, **248**, 17 (1999)
- [40] B. Velino, E. Canè, L. Gagliardi, A. Trombetti, W. Caminati, *J. Mol. Spectrosc.*, **161**, 136 (1993)
- [41] F. Negri, W. Caminati, *Chem. Phys. Lett.*, **260**, 119 (1996)
- [42] E. Jalviste, M. L. Meerts, *Chem. Phys.*, **172**, 325 (1993)
- [43] G. Berden, E. Jalvista, M. L. Meerts, *Chem. Phys. Lett.*, **226**, 305 (1994)
- [44] W. Roth, C. Jacoby, A. Westphal, M. Schmitt, *J. Phys. Chem. A*, **102**, 3048 (1998)
- [45] G. Fischer, X. Cao, R. L. Purchase, *Chem. Phys. Lett.*, **262**, 689 (1996)
- [46] A. Bigotto, A. N. Pandey, C. Zerbo, *Spectrosc. Lett.*, **29**, 511 (1996)
- [47] J. Catalán, P. Pérez, J. Elguero, *J. Org. Chem.*, **58**, 5276 (1993)
- [48] F. Tomás, J. Catalán, P. Pérez, J. Elguero, *J. Org. Chem.*, **59**, 2799 (1994)

- [49] C. Jacoby, W. Roth, M. Schmitt, *Appl. Phys. B*, **71**, 643 (2000)
- [50] M. Schmitt, C. Jacoby, K. Kleinermands, *J. Chem. Phys.*, **108**, 4486 (1998)
- [51] S. F. Boys, F. Bernardi, *Mol. Phys.*, **19**, 553 (1970)
- [52] C. Peng, P. Y. Ayala, H. B. Schlegel, M. J. Frisch, *J. Comput. Chem.*, **17**, 49 (1996)
- [53] C. Peng, H. B. Schlegel, *Israel J. Chem.*, **33**, 449 (1994)
- [54] J. R. Carney, F. C. Hagemeister, T. S. Zwier, *J. Chem. Phys.*, **108**, 3379 (1998)
- [55] J. R. Carney, T. S. Zwier, *J. Phys. Chem. A*, **103**, 9943 (1999)
- [56] H. Watanabe, S. Iwata, *J. Chem. Phys.*, **105**, 420 (1996)
- [57] J. B. Paul, R. A. Provencal, C. Chapo, K. Roth, R. Casaes, R. J. Saykally, *J. Phys. Chem. A*, **103**, 2972 (1999)
- [58] T. Ebata, A. Fujii, N. Mikami, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **159**, 111 (1996)
- [59] C. Jacoby, W. Roth, M. Schmitt, C. Janzen, D. Spangenberg, K. Kleinermands, *J. Phys. Chem. A*, **102**, 4471 (1998)
- [60] M. Schmitt, Ch. Plützer, K. Kleinermands, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 4218 (2001)
- [61] H. F. Blum, *Carcinogenesis by Ultraviolet Light*, Princeton University Press, Princeton, NJ, 1959
- [62] F. Urbach, *The Biological Effects of Ultraviolet Radiation*, Pergamon, New York, 1969
- [63] D. N. Nikogosyan, D. Angelov, S. Benoit, L. Lindqvist, *Chem. Phys. Lett.*, **252**, 322 (1996)
- [64] A. Reuther, H. Iglev, R. Laenen, A. Laubereau, *Chem. Phys. Lett.*, **325**, 360 (2000)
- [65] J. Peon, A. H. Zewail, *Chem. Phys. Lett.*, **348**, (2001) 255

- [66] J.-M. L. Pecourt, J. Peon, B. Kohler, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 10370 (2001)
- [67] N. J. Kim, G. Jeong, Y. S. Kim, J. Sung, S. K. Kim, *J. Chem. Phys.*, **113**, 10051 (2000)
- [68] E. Nir, K. Kleinermanns, Louis Grace, M. S. de Vries, *J. Phys. Chem. A*, **105**, 5106-5110 (2001)
- [69] D. C. Lührs, J. Viallon, I. Fischer, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 1827 (2001)
- [70] A. Broo, *J. Phys. Chem. A*, **102**, 526 (1998)
- [71] A. L. Sobolewski, W. Domcke, C. Dedonder-Lardeux, C. Jouvet, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**, 1093 (2002)
- [72] L. M. Salter, G. M. Chaban, *J. Phys. Chem. A*, **106**, 4251 (2002)
- [73] R. D. Brown, P. D. Godfrey, D. McNaughton, A. P. Pierlot, *Chem. Phys. Lett.*, **156**, 61 (1989)
- [74] P. Colarusso, K. Zhang, B. Guo, P. F. Bernath, *Chem. Phys. Lett.*, **269**, 39 (1997)
- [75] M. J. Nowak, H. Rostkowska, L. Lapinski, J. S. Kwiatkowski, J. Leszczynski, *Spectrochimica Acta*, Vol. **50A**, 1081 (1994)
- [76] Diplomarbeit C. Janzen, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf 1996
- [77] Chr. Plützer, E. Nir, M.S. de Vries, K. Kleinermanns, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 5466 (2001)
- [78] B. Giese, J. Amaudrut, A.-K. Köhler, M. Spormann, St. Wessely, *Nature*, **412**, 318 (2001)
- [79] Ch. Janzen, D. Spangenberg, W. Roth, K. Kleinermanns, *J. Chem. Phys.*, **110**, 9898 (1999)
- [80] A. Holmén, A. Broo, B. Albinsson, B. Nordén, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 12240 (1997)

- [81] M. J. Frisch and G. W. Trucks and H. B. Schlegel and G. E. Scuseria and M. A. Robb and J. R. Cheeseman and V. G. Zakrzewski and Montgomery, Jr., J. A. and R. E. Stratmann and J. C. Burant and S. Dapprich and J. M. Millam and A. D. Daniels and K. N. Kudin and M. C. Strain and O. Farkas and J. Tomasi and V. Barone and M. Cossi and R. Cammi and B. Mennucci and C. Pomelli and C. Adamo and S. Clifford and J. Ochterski and G. A. Petersson and P. Y. Ayala and Q. Cui and K. Morokuma and D. K. Malick and A. D. Rabuck and K. Raghavachari and J. B. Foresman and J. Cioslowski and J. V. Ortiz and A. G. Baboul and B. B. Stefanov and G. Liu and A. Liashenko and P. Piskorz and I. Komaromi and R. Gomperts and R. L. Martin and D. J. Fox and T. Keith and M. A. Al-Laham and C. Y. Peng and A. Nanayakkara and C. Gonzalez and M. Challacombe and P. M. W. Gill and B. Johnson and W. Chen and M. W. Wong and J. L. Andres and C. Gonzalez and M. Head-Gordon and E. S. Replogle and J. A. Pople, Gaussian 98, Revision A.7, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA (1998)
- [82] James B. Foresman and Æleen Frisch, Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods, Gaussian Inc., 2nd edn., (1996)
- [83] B. Mennucci, A. Toniolo, J. Tomasi, J. Phys. Chem A, **105**, 4749 (2001)
- [84] M.P.Fülscher, L. Serrano-Andres, B.O. Roos, J. Am. Chem. Soc., **119**, 6168 (1997)
- [85] B.Giese, J.Amaudrut, A.-K. Köhler, M. Spormann, St. Wessely, Nature, **412**, 318 (2001)
- [86] S.K.Kim, W. Lee, D.R. Herschbach, J. Phys. Chem., **100**, 7933 (1996)
- [87] James B. Foresman and Æleen Frisch, Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods, Gaussian Inc., 2nd edn., (1996)
- [88] N. J. Kim, G. Jeong, Y. S. Kim, J. Sung, S. K. Kim, J. Chem. Phys., **113**, 10051 (2000)
- [89] Chr. Plützer, E.Nir, M.S. de Vries, K.Kleineremanns, Phys.Chem.Chem.Phys. **3**, 5466 (2001)
- [90] Chr. Plützer, K. Kleineremanns, Phys.Chem.Chem.Phys. **4**, 4877 (2002)

- [91] S. F. Boys and F. Bernardi, *Mol. Phys.* **19**, 553 (1970)
- [92] L. B. Clark, G.G. Peschel, I. Tinoco Jr., *J. Phys. Chem.* **69**, 3615 (1965)
- [93] Chr. Plützer, I. Hünig, K. Kleinermanns, E.Nir, M. de Vries, to be published (2002)
- [94] E. Nir, Chr. Janzen, P. Imhof, K. Kleinermanns, M.S. de Vries, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**, 740-750 (2002)
- [95] M. Kabelac, P. Hobza, *J. of Phys. Chem. B* **105**, 5804 (2001)
- [96] E. Nir, Ch. Plützer, K. Kleinermanns, M. de Vries, *Eur. Phys. J. D*, **20**, 317 (2002)
- [97] Chr. Plützer, I. Hünig, K. Kleinermanns, angenommen bei *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2003)
- [98] Brady, B., B; Peteanu, L., A; Levy, D., H. *Chem. Phys. Lett.* **147**, 538 (1988).
- [99] S. Gerstenkorn and P. Luc, *Atlas du spectre d'absorption de la molécule d'iode 14800-20000cm<sup>-1</sup>*, CNRS, Paris, France, 1986
- [100] S. F. Boys and F. Bernardi, *Mol. Phys.* **19**, 553 (1970)
- [101] E. Nir, Chr. Janzen, P. Imhof, K. Kleinermanns, M.S. de Vries, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2002, **4**, 732-739
- [102] S.Peng, A. Padva, P.R. LeBreton, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **73**, 2966 (1976)
- [103] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, Deutschland, (1991)
- [104] Chr. Plützer, I. Hünig, E. Nir, M.S. de Vries, K. Kleinermanns, an *Chemphyschem* (2003) gesandt
- [105] persönliche Mitteilung Robert Brause, Heinrich Heine Universität (2002)
- [106] J. D. Watson, F. H. C. Crick, *Nature*, **171**, 737 (1953)





---

## Danksagung

Herrn Prof. Dr. Karl Kleinermanns möchte ich für die Aufnahme in den Arbeitskreis und das rege Interesse an meiner Arbeit danken.

Priv. Doz. Dr. Michael Schmitt möchte ich für die gute Zusammenarbeit und viele beantwortete Fragen danken.

Isabel Hünig möchte ich für die gute Zusammenarbeit und einige Rechnungen zu den Adenin Clustern danken.

Jochen Küpper danke ich für das prima Büroklima und für die Bereitstellung seiner überragenden jkthesis Dokumentklasse. Außerdem hat er mir mit Linux und  $\LaTeX$  echte Alternativen zu den bekannten Betriebssystemen/Datenverarbeitungsprogrammen gezeigt.

Christian Ratzer danke ich für das lustige Büroklima.

Holger Möltgen danke ich für den rasanten Endspurt und die guten Gespräche beim Kaffee.

Klaus Kelbert möchte ich für die unermüdlichen Reparaturen meiner Hochspannung und sonstigen schnellen elektronischen Lösungen danken.

Dem gesamten Arbeitskreis danke ich für das sehr kollegiale und freundschaftliche Klima.

Der Feinmechanikwerkstatt möchte ich für die oft unbürokratische Hilfe danken.

Christoph Jacoby danke ich für das Korrekturlesen und viele beantwortete Fragen nicht nur fachlicher Art.

Bei meiner Familie möchte ich mich besonders für die stete Unterstützung und den seelischen Rückhalt bedanken.