Frauke Stephanie Schröder

REMPI-Spektroskopie an *trans*-Stilben-Clustern im Überschalldüsenstrahl

Cuvillier Verlag Göttingen

REMPI-Spektroskopie an *trans*-Stilben-Clustern im Überschalldüsenstrahl

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultäten der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Frauke Stephanie Schröder

aus

Göttingen

Göttingen 2005

Bibliografische Information Der Deutschen Bibliothek

Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <u>http://dnb.ddb.de</u> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2005 Zugl.: Göttingen, Univ., Diss., 2005 ISBN 3-86537-487-5

D7

Referent: Prof. Dr. J. Troe

Korreferent: Prof. Dr. M. Suhm

Tag der mündlichen Prüfung: 27. April 2005

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2005 Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen Telefon: 0551-54724-0 Telefax: 0551-54724-21 www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen. 1. Auflage, 2005 Gedruckt auf säurefreiem Papier

ISBN 3-86537-487-5

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung

2	Allg	emeine	Betrachtungen	11
	2.1	Unimo	olekulare Reaktionen	11
		2.1.1	Theoretische Beschreibung unimolekularer Prozesse	12
		2.1.2	Experimentelle Ansätze	14
	2.2	Photop	bhysik des <i>trans</i> -Stilbens	15
	2.3	Metho	den der Clusterspektroskopie	17
2.4 Berechnung von Clusterstrukturen			nung von Clusterstrukturen	21
		2.4.1	Genetische Algorithmen	21
		2.4.2	Basin-Hopping	22
		2.4.3	Simulated Annealing	23
3	Exp	eriment	telle Technik	25
	3.1	Molek	ularstrahlapparatur	25
		3.1.1	Expansion im Überschalldüsenstrahl	25
		3.1.2	Experimenteller Aufbau	27
	3.2	.2 Flugzeitmassenspektrometer		
		3.2.1	Ionenbeschleunigung und Ionenoptik	31
		3.2.2	Der Mikrokanalplatten-Detektor	32

9

INHALTSVERZEICHNIS

	3.3	Nanosekundenlasersystem	3	
	3.4	Präparation		
		3.4.1 Verwendete Chemikalien	6	
		3.4.2 Mischstand	6	
	3.5	Messprozess und Auswertung der Daten	8	
	3.6	Systematische Fehler und Reproduzierbarkeit 4	1	
4	REN	MPI-Experimente an <i>trans</i> -Stilben-Clustern 4	3	
	4.1	Trans-Stilben-n-Alkan-Cluster	3	
	4.2	Trans-Stilben-n-Perfluoralkan-Cluster	7	
	4.3	Weitere <i>trans</i> -Stilben-Cluster	8	
5	Mol	ekulardynamische Simulationen und MP2-Rechnungen 5	1	
	5.1	Wechselwirkungspotentiale	3	
		5.1.1 Intermolekulare Potentiale	3	
		5.1.2 Intramolekulare Potentiale	3	
	5.2	Simulierte Systeme	5	
		5.2.1 Die Clusterpartner	6	
		5.2.2 Testsysteme: Cluster des Benzylradikals 6	3	
		5.2.3 <i>Trans</i> -Stilben-Cluster	5	
	5.3	Simulationsbox	9	
	5.4	Simulated Annealing	9	
	5.5	Berechnung der S_0 - S_1 -Übergangsenergie	1	
6	Inte	rpretation der Spektren 7	3	
	6.1	<i>Trans</i> -Stilben- <i>n</i> -Hexan-Spektrum	3	
	6.2	Trans-Stilben-n-Pentan-Spektrum	9	
	6.3	<i>Trans</i> -Stilben- <i>n</i> -Perfluorbutan-Spektrum	0	
	6.4	Trans-Stilben-Methanol-Spektrum	4	

INHALTSVERZEICHNIS

	6.5	Spektren anderer ausgewählter <i>trans</i> -Stilben-Cluster	86
7	Sim	ulationsergebnisse und Diskussion	89
	7.1	Testsysteme: Benzylradikalcluster	89
	7.2	Trans-Stilben-n-Alkan-Cluster	92
		7.2.1 <i>Trans</i> -Stilben- <i>n</i> -Hexan-Cluster	93
		7.2.2 Weitere <i>trans</i> -Stilben-Alkan-Cluster	95
	7.3	Trans-Stilben-Perfluoralkan-Cluster	97
	7.4	Trans-Stilben-Cluster mit Stickstoff, Kohlendioxid und Xenon 1	00
	7.5	Rotverschiebungen	00
	7.6	Vergleich Experiment - MD-Simulationen	02

8 Ausblick

109

3

INHALTSVERZEICHNIS

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit umfasst sowohl spektroskopische als auch theoretische Untersuchungen von diversen 1:1-Komplexen des *trans*-Stilbens mit verschiedenen Clusterpartnern. Die Aufnahme der Spektren erfolgte massenselektiv in einem Überschalldüsenstrahl mittels resonant verstärkter Mehrphotonenionisation (REMPI = resonance enhanced multiphoton ionization) im Bereich des elektronischen Übergangs von S₀ nach S₁ für Wellenlängen zwischen 308 und 315 nm.

Im Mittelpunkt der Arbeit steht der Vergleich von REMPI-Spektren für die homologe Reihe der Alkan-Cluster von Methan bis *n*-Hexan mit ihren perfluorierten Analoga. Für alle diese Cluster wurde eine Rotverschiebung $\Delta \tilde{\nu} \, des \, 0_0^0$ -Übergangs gegenüber isoliertem *trans*-Stilben gefunden. Im Fall der Alkane steigt $-\Delta \tilde{\nu}$ zunächst etwa linear mit der Kohlenstoffkettenlänge des Clusterpartners bis zu n = 5an, wobei ein Wert von etwa $380 \, \text{cm}^{-1}$ erreicht wird. Ab n = 5 wird eine Sättigung beobachtet. Auch die analogen Perfluoralkan-Cluster zeigen deutliche Rotverschiebungen. Diese sind allerdings vom Betrag her erheblich geringer als bei den Alkanen. Außerdem beobachtet man einen Anstieg von $-\Delta \tilde{\nu}$ bis zu n = 4 und danach eine Abnahme.

Für die *trans*-Stilben-*n*-Hexan- und *trans*-Stilben-*n*-Pentan-1:1-Cluster wurden darüberhinaus erstmals hochaufgelöste Linienspektren aufgenommen, die saubere Progressionen zeigen. Ein Vergleich mit Literatur-Spektren des isolierten *trans*-Stilbens erlaubte eine vorläufige Zuordnung vieler Linien sowie die Identifizie-

rung niederfrequenter Cluster-Moden.

Zur Interpretation der experimentell bestimmten spektralen Verschiebung der Cluster-Banden wurden umfangreiche molekulardynamische Simulationen und MP2-Rechnungen durchgeführt. Bei der Auswertung wurde vereinfachend angenommen, dass die beobachteten Verschiebungen auf eine Änderung sowohl der Ladungsverteilung als auch der Polarisierbarkeit im *trans*-Stilben-Chromophor bei Anregung vom S₀- in den S₁-Zustand zurückzuführen sind. Zunächst wurden mit einem "Simulated Annealing"-Verfahren das globale Energieminimum sowie die wichtigsten lokalen Energieminima für alle Cluster im S₀-Zustand bestimmt. Anschließend wurde in der Struktur für das globale Energieminimum das S₀-*trans*-Stilben gegen S₁-*trans*-Stilben ausgetauscht und diese Anordnung in das nächstliegende Energieminimum auf der Potentialfläche des angeregten Zustand und im angeregten Zustand konnte dann die gesuchte spektrale Verschiebung des Cluster- 0_0^0 -Übergangs berechnet werden.

Für die Grundzustandsstruktur der *trans*-Stilben-Alkan und -Perfluoralkan-Cluster wurden in den Simulationen interessante Unterschiede gefunden. Während sich die langkettigen Alkane direkt oberhalb der *trans*-Stilben-Molekülebene parallel zu dessen Achse anordnen, bevorzugen lange Perfluoralkane eine "gescherte" Struktur, bei der die Achse des Perfluoralkans gegenüber der des *trans*-Stilbens verdreht ist. Dadurch werden attraktive Wechselwirkungen der elektronegativen Fluoratome mit den peripheren Wasserstoffatomen des *trans*-Stilbens maximiert. Für eine definierte Kettenlänge ist die Wechselwirkungsenergie der Perfluoralkan-Cluster höher als bei den entsprechenden Alkan-Clustern. Die berechneten Rotverschiebungen sind in guter Übereinstimmung mit den experimentell beobachteten Trends. Beispielsweise wird die stärkere Rotverschiebung der Alkan-Cluster gegenüber Perfluoralkan-Clustern gleicher Kettenlänge korrekt wiedergegeben. Auch die Zunahme von $-\Delta \tilde{\nu}$ mit steigender Alkan-Kettenlänge konnte zufriedenstellend reproduziert werden.

Schließlich wurden in dieser Arbeit auch REMPI-Spektren für *trans*-Stilben-Cluster mit Stickstoff, Methanol und Kohlendioxid aufgenommen. Einen Sonderfall stellt hierbei der Kohlendioxid-Cluster dar, der als einziger eine ausgeprägte Blauverschiebung zeigt. Auch für diese Systeme wurden nach dem oben beschriebenen Simulationsverfahren spektrale Verschiebungen berechnet, die wiederum die experimentell gefundenen Trends - inklusive der Blauverschiebung für den Kohlendioxid-Cluster - korrekt wiedergeben.

Kapitel 1

Einleitung

Durch die Untersuchung kalter, isolierter Moleküle in Überschalldüsenstrahlen mit Hilfe laserspektroskopischer Techniken können weitreichende Fortschritte im Verständnis der Spektroskopie und Dynamik großer Moleküle erzielt werden [1, 2]. Beispielsweise erlauben solche Experimente eine detaillierte Charakterisierung der Dynamik von Photoisomerisierungsreaktionen organischer Moleküle [3] sowie direkten Zugang zu Prozessen der intramolekularen Energieumverteilung [4]. Ein Modellsystem für eine solche Photoisomerisierung stellt die cis-trans-Isomerisierung des Stilbens dar, zu der in den vergangenen Jahren zahlreiche Untersuchungen sowohl am isolierten Molekül als auch in kondensierter Phase durchgeführt wurden [5-10]. Die Experimente in Lösung ergaben, dass die Photoisomerisierung des trans-Stilbens eine um etwa eine Größenordnung höhere Reaktionsgeschwindigkeit hat als aus den Ergebnissen der Messungen am isolierten Molekül vorhergesagt wurde [11–13]. Zur Erklärung dieses Phänomens gibt es verschiedene Ansätze: Zum einen könnte die Reaktion in Lösung durch statische Lösungsmitteleinflüsse beschleunigt [14, 15] oder aber die Reaktion im isolierten Molekül verlangsamt werden, beispielsweise weil die Reaktion über eine verbotene Kreuzung führt [16] oder die intramolekulare Schwingungsenergieumverteilung geschwindigkeitsbestimmend wird [17]. Durch das Studium von vander-Waals-Clustern, die quasi eine Brücke zwischen der kondensierten Phase und dem isolierten Molekül bilden, versucht man, weitere Informationen über den Lösungsmitteleinfluss auf die Photoisomerisierung zu erhalten [18, 19]. Experimentell kann man dies beispielsweise mit laserinduzierter Fluoreszenz (LIF) [1,20,21] oder der in dieser Arbeit verwendeten REMPI-Technik [2] erreichen. Solche Messungen helfen, die Spektroskopie dieser Spezies im Detail zu charakterisieren. Begleitende molekulardynamische Simulationen erlauben es dann, die beobachteten spektralen Verschiebungen des Clusters relativ zum isolierten Molekül zu verstehen und die Bindungsverhältnisse zu klären [22, 23]. In einem weiteren Schritt kann schließlich die Reaktionsdynamik individueller Zustände des Clusters zeitaufgelöst mit ultraschnellen Lasern verfolgt werden [24–26].

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Spektroskopie verschiedener 1:1-Cluster von *trans*-Stilben mit einer Reihe von Solvens-Molekülen. Dabei wurden systematisch bestimmte Einflüsse, wie z. B. der Kettenlänge in Alkan-Clustern und von elektronegativen Substituenten am Alkan auf die spektrale Verschiebung der Cluster-Banden studiert und mit Hilfe geeigneter MD-Simulationen interpretiert.

In den folgenden Kapiteln werden zunächst einige allgemeine Betrachtungen zur Photophysik des *trans*-Stilbens sowie zu den verschiedenen Methoden der Clusterspektroskopie und der molekulardynamischen Simulationen angestellt. In Kapitel 3 wird der experimentelle Aufbau beschrieben, bevor im folgenden Kapitel die Spektren der untersuchten Komplexe vorgestellt werden. Daran schließt sich eine Beschreibung der Vorgehensweise bei den MD-Simulationen und eine Auflistung der verwendeten Parameter an. Nach der Interpretation der Cluster-Spektren in Kapitel 6 folgen im letzten Kapitel die Ergebnisse der Rechnungen sowie ein ausführlicher Vergleich derselben mit den experimentellen Ergebnissen.

Kapitel 2

Allgemeine Betrachtungen

2.1 Unimolekulare Reaktionen

Unimolekulare Reaktionen sind von besonderem Interesse, wenn es um das Verständnis komplexer chemischer Prozesse geht. So spielen sie sowohl in der Atmosphärenchemie als auch bei Verbrennungsvorgängen und in biologischen Systemen eine wichtige Rolle. Ein Beispiel für einen solchen Prozess stellt der erste Schritt im visuellen Wahrnehmungsprozess, die Photoisomerisierung von 11*cis*-Retinal zu all-*trans*-Retinal, dar. Weitere unimolekulare Prozesse sind Umlagerungen, Dissoziations- und Eliminierungsreaktionen. Alle diese Reaktionen zeigen charakteristische Temperatur- und Druckabhängigkeiten. Die Aktivierung solcher Reaktionen kann thermisch durch Stöße oder photochemisch durch Lichtabsorption erfolgen. Bei der letzteren Methode werden selektiv bestimmte Moden angeregt. Handelt es sich dabei um Schwingungsmoden, kommt es durch Modenkopplung zu einer intramolekularen Umverteilung der Schwingungsenergie (engl.: intramolecular vibrational energy redistribution, IVR) [17, 27]. Weitere Energieumverteilungsprozesse nach photochemischer Anregung sind die Umwandlung von elektronischer Energie in Schwingungsenergie (Innere Konversion, engl.: internal conversion, IC) beziehungsweise die Interkombination (engl.: intersystem crossing, ISC), der Übergang zwischen zwei elektronischen Zuständen unterschiedlicher Spinmultiplizität. In den letzten beiden Fällen wird nach der Umverteilung die Energie entweder durch Lichtemission in Form von Fluoreszenz bzw. Phosphoreszenz oder durch Stöße wieder abgegeben.

2.1.1 Theoretische Beschreibung unimolekularer Prozesse

Betrachtet man ein Probemolekül in einem Badgas unter thermischen Bedingungen und sorgen ausschließlich Stöße für Aktivierung bzw. Desaktivierung, so können nach dem Lindemann-Modell [28] zwei Grenzfälle unterschieden werden: Bei niedrigen Drücken ist die Stoßhäufigkeit so gering, dass die Stoßaktivierung bzw. -desaktivierung zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt wird. In diesem Fall handelt es sich um eine Reaktion zweiter Ordnung, da die Reaktionsgeschwindigkeit sowohl vom Druck der Probemoleküle als auch vom Druck des Badgases abhängt. Im Hochdruckbereich dagegen ist die Stoßhäufigkeit derart hoch, dass die eigentliche unimolekulare Reaktion des Edukts zu den Produkten die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt und man eine Reaktion erster Ordung erhält. Den Übergang vom Hoch- in den Niederdruckbereich nennt man "fall-off"-Bereich. Bei noch höheren Dichten nehmen auch die Lösungsmitteleigenschaften Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Dabei muss man dynamische und statische Einflüsse unterscheiden. Zu den dynamischen Einflüssen gehört unter anderem die Reibung des Lösungsmittels, deren Auswirkung auf die Reaktionsgeschwindigkeit vereinfacht mit Hilfe der Kramers-Theorie beschrieben werden kann [29]. Demnach sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Reibung des Lösungsmittels wieder unter den Hochdruckgrenzwert ab. Im Smoluchowski-Bereich, dem Grenzfall sehr hoher Dichten, wird die Geschwindigkeitskonstante proportional zum Kehrwert der Viskosität [30]. Statische Lösungsmitteleigenschaften, wie z. B.

die Polarisierbarkeit, können einen Einfluss auf die Potentialfläche haben. Durch Änderung des Dipolmoments entlang der Reaktionskoordinate kann eine dispersive Wechselwirkung mit einem Lösungsmittelteilchen die Potentialbarriere absenken [14, 15].

Die statistische Berechnung der energieabhängigen Geschwindigkeitskonstanten k(E) kann mit Hilfe der RRKM-Theorie erfolgen. Sie wurde 1927/28 von Rice, Ramsperger und Kassel entwickelt [32,33] und 1952 von Marcus ergänzt [34]. Sie geht von der Annahme aus, dass die Moleküle A über einen Übergangszustand A* zu den Produkten P reagieren [35,36]:

$$A \longrightarrow A^* \longrightarrow P$$

Als Übergangszustand A* bezeichnet man die Separatrix im Phasenraum, welche Edukte und Produkte voneinander trennt. Eine Reaktion im Sinne der RRKM-Theorie ist ein nicht umkehrbarer Durchtritt durch diese Separatrix entlang der Reaktionskoordinate. Weiterhin wird die Annahme gemacht, dass alle Zustände bei einer Energie E mit gleicher Wahrscheinlichkeit populiert werden (Ergodizitätsprinzip). Durch intramolekulare Energieumverteilung ergibt sich ein mikrokanonisches Gleichgewicht, d. h., der gesamte Phasenraum bei der Energie E ist zugänglich. Mit dieser Annahme kann man die unimolekulare Geschwindigkeitskonstante folgendermaßen berechnen:

$$k(E) = \frac{W^*(E - E_0)}{h \cdot \rho(E)}$$
(2.1)

 E_0 ist dabei die Schwellenenergie, $W^*(E - E_0)$ beschreibt die Anzahl der Zustände des aktivierten Komplexes bis zur Energie E und $\rho(E)$ ist die Zustandsdichte der Edukte bei der Energie E. Die Zahl der Zustände $W^*(E - E_0)$ berechnet sich aus der Zustandsdichte des Übergangszustands $\rho^*(E)$ nach:

$$W^*(E - E_0) = \int_{E_0}^E \rho^*(E) dE$$
(2.2)

2.1.2 Experimentelle Ansätze

Je nach Druck- und Temperaturbereich stehen unterschiedliche Methoden zur Verfügung. In Lösung kann man beispielsweise die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Art des Lösungsmittels bzw. von Lösungsmitteleigenschaften wie Viskosität und Polarität untersuchen [37, 38]. In der Gasphase kann das "fall-off"-Verhalten anhand von druckabhängigen Messungen studiert werden [39]. Daraus erhält man Informationen hinsichtlich der Konkurrenz zwischen der Reaktion und den Mechanismen der Aktivierung bzw. Desaktivierung. Zu diesen gehören der Energietransfer durch Stöße und, im Falle von Radikal-Badgas-Komplexen, die Desaktivierung nach dem Radikal-Komplex-Mechanismus [40, 41]. Molekularstrahlexperimente an isolierten Molekülen [42] liefern Hinweise zur Energieabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k(E). Zudem besteht die Möglichkeit, anhand von präparierten Lösungsmittelkomplexen definierter Größe Umgebungseinflüsse auf die Reaktion zu untersuchen. Dazu haben sich Laser mit schmalen Bandbreiten sowie, zur Aufnahme von zeitaufgelösten Spektren, Laser mit kurzen und ultrakurzen Pulsen bewährt [43]. Diese Techniken kommen z. B. bei der laserinduzierten Fluoreszenz (LIF) [9], dem zeitkorrelierten Einzelphotonenzählen [44] oder der "fluorescence up-conversion" [45] zum Einsatz. Daneben existiert außerdem die Möglichkeit der Photoionisation. Die freigesetzten Ionen werden dabei über elektrische Felder einem Detektor zugeführt. Mit Hilfe der resonant verstärkten Mehrphotonenionisation (REMPI) können Anregungsspektren aufgenommen werden; die Verwendung zweier Lichtpulse ermöglicht zeitaufgelöste Messungen (Pump-Probe-Spektroskopie) [43]. Zudem liefert diese Methode die Möglichkeit zur Bestimmung von Ionisationspotentialen [46]. Näheres zu den theoretischen und experimentellen Ansätzen, insbesondere zur REMPI-Methode, ist bei Klöppel-Riech [42] zu finden.



Abbildung 2.1: Strukturformel von trans-Stilben.

2.2 Photophysik des trans-Stilbens

Ein ausgezeichnetes Modellsystem für die Untersuchung unimolekularer Reaktionen stellt das *trans*-Stilben dar (Abbildung 2.1). Seit über 90 Jahren gibt es die verschiedensten Untersuchungen zu seiner Photoisomerisierung. Den ersten Vorschlag eines detaillierten Reaktionsmechanismus machte Saltiel [47]. Er betrachtet die Torsion um die ethylenische Doppelbindung als Reaktionskoordinate. Nach Lichtabsorption gelangen die Moleküle in den ersten elektronisch angeregten Zustand (S₁), von wo aus sie direkt durch Fluoreszenz wieder in den Grundzustand zurückkehren können. Besitzen die Moleküle im S₁-Zustand genügend Energie, so können sie eine Barriere überqueren und erreichen den sogenannten Phantomzustand ($\Theta = 90$). Von dort aus können die Moleküle durch den strahlungslosen Prozess der Inneren Konversion (internal conversion, IC) auf die S₀-Potentialfläche zurückgelangen. Sie tun dies im Bereich des Sattelpunktes, so dass sich mit etwa gleicher Wahrscheinlichkeit entweder das *cis*- oder das *trans*-Isomer bildet (vergleiche Abbildung 2.2). Die Reaktionsbarriere im ersten angeregten Zustand führten Orlandi und Siebrand [48] auf eine schwach vermiede-



Abbildung 2.2: Potentialschema des Stilbens.

ne Kreuzung dieses Zustands mit dem zweifach angeregten Singulettzustand zurück (nicht-adiabatisches Modell). Basierend auf diesem Modell folgten Untersuchungen der Energieabhängigkeit der Fluoreszenzlebensdauern von *trans*-Stilben, um die Höhe der Barriere abzuschätzen. Mit Hilfe eines "nicht-adiabatischen" RRKM-Ansatzes wurde diese von Zewail und Felker zu $E_0 = 1200 \pm 100 \text{ cm}^{-1}$ ermittelt [16]. 1988 schlugen Troe und Weitzel alternativ ein adiabatisches Modell vor (Abbildung 2.2) [49]. Die Barriere wird in diesem Fall durch Änderungen der Konfigurationswechselwirkungen im S₁-Zustand erklärt. Eine RRKM-Anpassung von Steinel auf der Basis präziser ab-initio Frequenzen liefert einen Wert für die Energieschwelle von $E_0 = 1155 \text{ cm}^{-1}$ [50]. Bis heute gibt es rege Diskussionen darüber, ob die cis-trans-Isomerisierung des Stilbens tatsächlich mit einem adiabatischen RRKM-Modell beschrieben werden kann. Die experimentelle Isomerisierungsgeschwindigkeit der Stilben-Isotopomere d_2 (nur an der Doppelbindung deuteriert), d_{10} (nur an den Phenylringen deuteriert) und d_{12} (vollständig deuteriert), gemessen in Molekularstrahlexperimenten, zeigten eine andere Reihenfolge als man nach der RRKM-Theorie erwarten würde [51, 52]. Danach sollte die Reaktionsgeschwindigkeit mit dem Deuterierungsgrad abnehmen, experimentell findet man allerdings die Reihenfolge $d_0 \approx d_{10} > d_2 > d_{12}$. Mögliche Erklärungen sind nicht-adiabatische Effekte im Bereich des Übergangszustandes oder aber eine langsame Energieumverteilung innerhalb des Moleküls (IVR) [17]. Die Berücksichtigung der nicht-adiabatischen Effekte kann zwar die Molekularstrahlexperimente erklären, nicht aber die von Balk und Fleming beobachtete Druckabhängigkeit der Isomerisierungsgeschwindigkeit. Die Annahme druckabhängiger IVR-Prozesse beschreibt beide Effekte dagegen gut [53]. Zudem lassen neuere CASPT2-Rechnungen vermuten, dass S₁- und S₂-Zustand des trans-Stilbens weit genug auseinanderliegen, so dass man nicht-adiabatische Effekte ausschließen kann [53].

Quantenmechanische Rechnungen haben gezeigt, dass bei der Isomerisierung neben der Torsion um die Doppelbindung auch die Bewegung der Phenylringe eine Rolle spielt. Besondere Aufmerksamkeit galt daher in den letzten Jahren auch Stilbenderivaten, bei denen die Drehung um die Phenylringe verhindert wird, wie z. B. 4-Stiff-Stilben [44], 5-Stiff-Stilben oder 2-Phenylinden [54].

Viele Untersuchungen zur cis-trans-Isomerisierung von Stilben wurden in flüssiger Phase in verschiedenen Lösungsmitteln durchgeführt [11, 13, 55, 56]. Beim Vergleich der sich aus der RRKM-Anpassung an die Molekularstrahldaten ergebenden Hochdruckgrenzwerte k_{∞} mit den in flüssiger Phase gemessenen Geschwindigkeitskonstanten $k_{\infty,fl}$ zeigte sich, dass die Werte von $k_{\infty,fl}$ in Lösung um mehr als eine Größenordnung über den Werten von k_{∞} liegen [12]. Um diesen Effekt zu beschreiben, wurde ein Modell entwickelt, in dem die Beschleunigung der Reaktion in flüssiger Phase auf eine Erniedrigung der Potentialbarriere durch Wechselwirkungen des trans-Stilbens mit Lösungsmittelmolekülen zurückgeführt wird. Mit Hilfe dieses Modells kann auch die Abhängigkeit der Isomerisierungsgeschwindigkeitskonstanten in Lösung von der Viskosität des Lösungsmittels erklärt werden [19]. Ein anderes Modell von Leitner und Wolynes [53] geht davon aus, dass IVR bei höheren Dichten durch Stöße beschleunigt wird und es dadurch zu einer schnelleren Isomerisierung kommen kann. Untersuchungen von van-der-Waals-Clustern des trans-Stilbens können weitere Informationen für das Verständnis des Lösungsmitteleinflusses auf die unimolekulare Photoisomerisierung liefern. Als Cluster bezeichnet man definierte Aggregate von einigen wenigen bis zu mehreren Tausend Atomen bzw. Molekülen, die quasi die Brücke zwischen isolierten Teilchen und der kondensierten Phase darstellen.

2.3 Methoden der Clusterspektroskopie

Zur Aufnahme gut aufgelöster Spektren von van-der-Waals-Clustern dienen verschiedene Methoden [1, 2]: Mikrowellenspektroskopie [57, 58] zur Aufnahme von Rotationsspektren, IR-Spektroskopie [59–62] zur Studie von Schwingungsrotationsspektren, Fluoreszenzanregungsspektroskopie (FAS), resonant verstärkte Mehrphotonenionisation (REMPI) und Photoelektronen-Spektroskopie (PES). In allen Fällen wird der Cluster typischerweise in einem Molekularstrahl erzeugt. Einen Spezialfall der IR-Spektroskopie stellt die Schwingungsprädissoziationsspektroskopie dar [63–66], die zur Untersuchung ionischer Cluster eingesetzt wird. Dabei wird nicht direkt die Absorption des Clusters detektiert, sondern zunächst mit einem IR-Puls eine hochfrequente Clustermode angeregt. Ist die Energie dieser Schwingung größer als die Bindungsenergie des Komplexes, kommt es durch Schwingungsenergieumverteilung und anschließendem Bindungsbruch zur Freisetzung geladener und ungeladener Fragmente. Stimmt man die IR-Wellenlänge durch und detektiert dann massenselektiv die entstandenen ionischen Fragmente, erhält man ein Spektrum des Clusters.

Bei der REMPI-Spektroskopie [67–69] wird der Cluster mit dem ersten Laserpuls in einen angeregten Zustand gebracht und von dort mit einem zweiten Photon ionisiert (siehe Abbildung 2.2). Die Ionen werden anschließend mit einem Flugzeitmassenspektrometer detektiert. So erhält man ein schwingungsaufgelöstes Spektrum des angeregten Zustandes. Der große Vorteil von REMPI gegenüber FAS [21,70,71] besteht vor allem in der Massenselektivität dieser Methode. Bei FAS wird dagegen die Fluoreszenz aller Spezies gemessen, die im detektierten Wellenlängenbereich emittieren. Sie kann deshalb nicht nur vom zu untersuchenden Cluster stammen, sondern auch vom isolierten Molekül, von höheren Clustern oder von Verunreinigungen in der Probe oder der Gasmischung. Dies kann die Analyse der Spektren beträchtlich verkomplizieren.

Existieren mehrere Strukturisomere ein und desselben Clusters, kann man diese mit einfacher REMPI-Spektroskopie nicht mehr unterscheiden. Deshalb wurde die Methode des Lochbrennens (hole-burning) [2, 72] entwickelt und von Lipert und Colson [73] erstmalig mit der REMPI-Methode kombiniert. Die Idee besteht dabei darin, dass man mit einem ersten Laserpuls eines der beiden Isomere (Isomer A) anregt und so den Grundzustand entvölkert. Die Relaxationsgeschwindigkeit in den Ausgangszustand ist für die meisten Komplexe sehr gering. Probt man anschließend mit einem zweiten, zeitlich verzögerten Laserpuls, so erhält man beim Durchstimmen des Lasers aufgrund der Depopulation von Isomer A in



Abbildung 2.3: Energieniveauschema der Lochbrennspektroskopie.

erster Linie das Signal von Isomer B (vgl. Abbildung 2.3).

Eine weitere Variante der REMPI-Spektroskopie stellt die von Zwier entwickelte resonante Ion-Dip-Infrarot-Spektroskopie (RIDIR) [74–76] dar, die aufgrund der hohen IR-Aktivität der OH/NH-Streckschwingung vor allem dazu geeignet ist, Systeme mit Wasserstoffbrückenbindungen zu untersuchen. Um das IR-Spektrum eines bestimmten neutralen Clusters aufzunehmen, wird dem UVein IR-Laserpuls vorgeschaltet. Dadurch erhält man immer dann eine Intensitätsabnahme des UV-Laser-induzierten REMPI-Signals auf der Clustermasse, wenn der IR-Laser auf einen Cluster-Übergang abgestimmt ist. Eine Änderung der IR-Wellenlänge erlaubt somit die Aufnahme von Schwingungsspektren des Clusters. Ganz analog funktioniert die stimulierte Raman-UV-Doppelresonanz-Spektroskopie, die von Felker *et al.* vorgestellt wurde [77]. Dabei kann man entweder die Abnahme der Population des Schwingungsgrundzustandes oder die Zunahme der Population von schwingungsangeregten Clustern im REMPI-Spektrum sichtbar machen.

Bei der ZEKE-Spektroskopie (ZEKE = zero kinetic energy) [2, 46, 78] handelt



Abbildung 2.4: Vergleich von (a) PES- und (b) ZEKE/REMPI-Spektroskopie.

es sich um eine Abwandlung der Photoelektronen-Spektroskopie (PES). Dabei wird eine Probe mit Hilfe höherenergetischer Photonen ionisiert und die kinetische Energie des resultierenden Photoelektrons gemessen. Aus technischen Gründen ist die Auflösung bei der klassischen PES auf ca. 80 cm^{-1} beschränkt, so dass es schwierig ist, mit dieser Methode van-der-Waals-Moden des Clusters zu untersuchen. Die ZEKE-Spektroskopie unterscheidet sich von der PES darin, dass die Ionisation über zwei getrennte Schritte erfolgt (Abbildung 2.4). Zuerst wird das System in einen hoch gelegenen Rydberg-Zustand angeregt, von wo aus dann die Ionisation mittels eines schwachen gepulsten elektrischen Feldes induziert wird. Mit ZEKE-Spektroskopie erreicht man eine Auflösung im Bereich von 0.15 cm^{-1} .

Eine Variante der ZEKE-Spektroskopie ist die von Zhu und Johnson entwickelte MATI-Spektroskopie (Mass-Analyzed Treshold Ionization), eine zur ZEKE- Spektroskopie komplementäre Methode, welche es erlaubt, die ionisierte Spezies mit Hilfe der Massenspektrometrie eindeutig zu identifizieren [79]. Sie ist daher dazu geeignet, reaktive Prozesse wie beispielsweise Clusterfragmentierungen zu verfolgen. Durch das Laserlicht erreicht man die Anregung in hohe Rydberg-Zustände, erhält aber auch spontan erzeugte Ionen, die man vor der Ionisation der Rydberg-Moleküle von diesen abtrennen muss. Dies geschieht innerhalb eines elektrischen Feldes, allerdings benötigt man aufgrund der geringeren Beweglichkeit der Ionen im Vergleich zu Elektronen höhere Feldstärken als bei der Standard-ZEKE-Spektroskopie [80].

ZEKE und MATI-Spektroskopie eignen sich zur Aufnahme von Spektren des elektronischen Grundzustandes des Ions. Um angeregte Zustände zu erreichen, wären viel zu hohe Laserenergien notwendig. Hinzu kommt, dass die Lebensdauer dieser angeregten Zustände zu kurz ist, um ZEKE-Spektren aufnehmen zu können. Daher wurde von Johnson und Mitarbeitern eine neue Technik eingeführt, die sogenannte Photoinduzierte Rydberg-Ionisation (PIRI) [81]. Dabei erzeugt man zunächst einen Rydbergzustand, überführt das System dann mit einem zusätzlichen Photon in den angeregten Zustand aus dem schnelle Autoionisation erfolgen kann. Die so gebildeten Ionen können wiederum massenspektroskopisch detektiert werden.

2.4 Berechnung von Clusterstrukturen

In der jüngsten Zeit haben *ab-initio*-Rechnungen und molekulardynamische Computersimulationen zur Bestimmung molekularer Größen immer mehr an Bedeutung gewonnen. So lassen sich beispielsweise durch *ab-initio*-DFT- oder MP2-Rechnungen Molekülgeometrien und -frequenzen relativ genau berechnen. Diese kann man dann zur Interpretation gemessener Spektren verwenden. Für die Bestimmung von Geometrien großer Cluster ist es aufgrund der Größe und Komplexität der Systeme mit den heutzutage zur Verfügung stehenden Mitteln nicht möglich, ausreichend genaue quantenmechanische Rechnungen durchzuführen, daher muss man hier auf molekulardynamische Simulationen zurückzugreifen. Um die Gleichgewichtsgeometrie eines solchen komplexen Systems zu erhalten, wurden unterschiedliche Methoden entwickelt, von denen im folgenden einige vorgestellt werden [82].

2.4.1 Genetische Algorithmen

Bei dieser, "der Natur abgeschauten" Methode, geht man von einer kleinen Population, bestehend aus p Clustern, aus, wobei p typischerweise nicht kleiner ist als 4. Diese Cluster werden an einer zufällig gewählten Ebene, die den Schwerpunkt des Clusters enthalten muss, zerteilt und die Hälften anschließend zu neuen Clustern zusammengesetzt. Mit jedem dieser neuen Cluster wird eine Energieminimierung durchgeführt, um dann höherenergetische Cluster der Ausgangspopulation durch energetisch günstigere Anordnungen zu ersetzen. Besitzt ein neu geformter Cluster höhere Energie als alle "Muttercluster", wird er sofort verworfen. Zusätzlich sollen alle Clusterstrukturen der Population untereinander eine bestimmte Energiedifferenz δE aufweisen, um die Mannigfaltigkeit der Population zu erhalten. Haben ein Muttercluster und ein neu formierter Cluster ähnliche Energie, wird einer der beiden verworfen. Außerdem besteht die Möglichkeit, in geringem Maße Mutationen zuzulassen. Dabei kann man entweder die Atome "mischen", indem man sie zufällig, nur unter Berücksichtigung des minimalen Abstandes zum nächsten Nachbarn, versetzt oder indem man den gesamten Cluster auf der Potentialhyperfläche in ein benachbartes lokales Minimum bewegt. Auf diese Art und Weise konnten beispielsweise Lennard-Jones-Cluster mit bis zu 100 Atomen berechnet werden [83].



Abbildung 2.5: Schematische Darstellung der Energietransformation beim Basin-Hopping-Algorithmus für ein eindimensionales Beispiel; die durchgezogene Linie stellt die ursprüngliche, die gepunktete Linie die transformierte Energie dar.

2.4.2 Basin-Hopping

Der Basin-Hopping-Algorithmus [82] basiert auf einer Transformation der Potentialhyperfläche, bei der weder das globale Minimum noch die relative Lage der lokalen Minima verändert werden. Durch diese Transformation erhält man Plateaus anstelle der Minima, dieses sind die sogenannten "Basins" (vgl. Abbildung 2.5). Anschließend werden bei einer konstanten Temperatur alle Clusterkoordinaten so lange verändert, bis das System die Gleichgewichtsstruktur erreicht hat. Die Natur der transformierten Energiehyperflächen erlaubt dabei die Verwendung relativ großer Schrittweiten. Nach einer sich anschließenden Geometrieoptimierung erhält man die endgültige Clusterstruktur. Ein Nachteil dieser Methode ist, dass sie sich nicht dazu eignet, Übergangszustandsgeometrien zu berechnen.

2.4.3 Simulated Annealing

Beim "Simulated Annealing" [78, 84, 85] werden zunächst beide Clusterpartner zufällig in einer Simulationsbox definierter Größe so platziert, dass keine Atome direkt aufeinander liegen. Im nächsten Schritt werden sie "gequencht", das heißt, man entzieht ihnen instantan ihre gesamte kinetische Energie, so dass das System in die Nähe eines Minimums auf der Potentialhyperfläche gelangt. Nun beginnt man mit dem eigentlichen "Annealing", indem man das System aufheizt und es dann wieder abkühlt. Dazu wird Schritt für Schritt kinetische Energie entzogen bis das System nahe 0 K angelangt ist. Am Schluß folgt noch eine Energieminimierung, um die endgültige Gleichgewichtsgeometrie zu erhalten. Nach einer Vielzahl solcher "Simulated Annealing"-Zyklen kann dann das globale Minimum der Potentialfläche lokalisiert werden. Die Methode ist relativ leicht zu implementieren und wurde in dieser Arbeit als Standardverfahren zur Berechnung der *trans*-Stilben-Cluster eingesetzt. Die verwendeten Potentiale sowie die genaue Vorgehensweise werden in Kapitel 5 beschrieben.

Kapitel 3

Experimentelle Technik

3.1 Molekularstrahlapparatur

3.1.1 Expansion im Überschalldüsenstrahl

Durch Abkühlung der thermischen Population auf nur wenige energetisch niedrig liegende Schwingungs- und Rotationsniveaus im elektronischen Grundzustand lässt sich das Spektrum eines Moleküls gegenber dem thermischen erheblich vereinfachen. Mittels einer adiabatischen Expansion durch eine Düse in ein Vakuum kann sich ein Überschalldüsenstrahl ausbilden, wenn der Durchmesser der Düsenöffnung viel größer ist als die mittlere freie Weglänge λ . Die Machzahl M gibt das Verhältnis der Flussgeschwindigkeit des Massestroms u(z) zur lokalen Schallgeschwindigkeit $c_s(z)$ im Abstand z zur Düsenöffnung an:

$$M(z) = \frac{u(z)}{c_s(z)} = u(z) \cdot \left\{ \frac{m}{\kappa \cdot k_b \cdot T(z)} \right\}^{1/2}$$
(3.1)

 κ ist dabei das Verhältnis der Wärmekapazitäten bei konstantem Druck und Volumen und T(z) die Translationstemperatur. Die Machzahl ist ein Maß für die lokale Temperatur des Gases; je größer sie ist, desto kälter ist das Gas. Die Abkühlung des Gases erfolgt durch Stöße zwischen Badgas- und Probemolekülen im Raum der Düsenöffnung. Das atomare Badgas nimmt dabei Schwingungs- und Rotationsenergie der Probemoleküle in Form von Translationsenergie auf, und es kommt zur Ausbildung einer gerichteten Strömung mit einer engen Geschwindigkeitsverteilung um die Strömungsgeschwindigkeit. Die Flussgeschwindigkeit durch die Düse ist dabei so groß, dass nahezu keine Stöße mit der Düsenwand stattfinden. Die Expansion ist also adiabatisch und die Energie des Gases bleibt konstant. Die Effizienz der Energieübertragung zwischen den Molekülen ist abhängig von den Wirkungsquerschnitten σ und vom Masseunterschied. Allgemein gilt:

$$\sigma(E_{trans} \to E_{trans}) > \sigma(E_{rot} \to E_{trans}) > \sigma(E_{vib} \to E_{trans})$$
(3.2)

Für die Kühlung großer Moleküle würde es sich empfehlen, Edelgase höherer Perioden zu verwenden, da dann der Masseunterschied gering ist. Bei der Verwendung schwerer Edelgase muss jedoch berücksichtigt werden, dass die Tendenz, van-der-Waals-Komplexe mit dem zu untersuchenden Molekül zu bilden, zunimmt. Deshalb werden typischerweise Helium oder Neon als Trägergase verwendet. Nach der Expansion erwartet man folgende Beziehung zwischen Translations-, Rotations- und Schwingungstemperatur der Probemoleküle:

$$T_{vib} > T_{rot} > T_{trans} \tag{3.3}$$

Die Abkühlung begünstigt aufgrund von dispersiven van-der-Waals-Wechselwirkungen die Kondensation der Teilchen untereinander. Durch geeignete Wahl der Expansionsbedingungen und der Zusammensetzung der Gasmischung lassen sich so gezielt van-der-Waals-Komplexe im Molekularstrahl präparieren.

3.1.2 Experimenteller Aufbau

Die Vakuumapparatur wurde bereits in Referenz [42] im Detail beschrieben, so dass hier nur ein kurzer Überblick gegeben werden soll. Sie lässt sich in drei Kammern unterteilen (Abbildungen 3.1 und 3.2): in der ersten befindet sich der Stagnationsbereich sowie eine daran angeschlossene gepulste Düse. Aus dieser tritt ein gepulster Gasstrom aus Trägergas, dem zu untersuchenden Molekül und dem gewünschten Cluster-Partner aus und bildet den Molekularstrahl. Dieser gelangt dann durch einen Skimmer in Kammer 2 und durch einen weiteren Skimmer, der dazu dient, Strahlteile abzutrennen, die noch Bewegungsenergie senkrecht zur Strahlrichtung haben, in die dritte Kammer. Hier erfolgt die Ionisation durch den Laser (Kreuz in Abbildung 3.1) und der anschließende Abzug der Ionen in Richtung auf den Detektor. Dieser ist auf einer Achse senkrecht zu der Ebene angebracht, die von Molekular- und Laserstrahl gebildet wird.

Die Vakuumkammern

Das Vakuum in Kammer 1 wird durch eine Öldiffusionspumpe (Modell EO400/7000, Firma BOC/Edwards, Treibmittel: Santovac 5) erzeugt. Das für den Betrieb dieser Pumpe benötigte Vorvakuum stellt eine Pumpenkombination aus einer Rootspumpe (Modell EH250, Firma BOC/Edwards) und einer zweistufigen Drehschieberpumpe (Modell E2M40, Firma BOC/Edwards, Drehschieberpumpe 1) zur Verfügung. Das Eindringen von Öldämpfen in die Kammer wird durch eine Kühlfalle (chevron baffle CB 400/400, Firma BOC/Edwards) minimiert. Diese wird mit einer Kältemaschine (Firma R. Wiese) konstant auf -18 °C gehalten und reduziert das Saugvermögen der Pumpe schätzungsweise von nominell 7500 auf 3500 l/s. Direkt über der Kühlfalle befindet sich ein pneumatisch betriebenes Schiebeventil der Nennweite DN 400 (Reihe 14, VAT). So erreicht man bei geschlossener Düse einen Druck von etwa 10^{-4} Pa.



Abbildung 3.1: Überblick über die Molekularstrahlapparatur.



Abbildung 3.2: Schnittbild der Vakuumkammern.

Eine weitere, kleinere Öldiffusionspumpe (Modell Diffstak 250/2000M, Firma BOC/Edwards, Treibmittel: Santovac 5) sorgt für das Vakuum in Kammer 2. Sie ist an eine Drehschieberpumpe (Modell E2M40, Firma BOC/Edwards, Drehschieberpumpe 2) angeschlossen, die das nötige Vorvakuum bereitstellt. Zur Diffusionspumpe gehören ein integriertes Plattenventil und eine Düsenhutdampfsperre, die ebenfalls mit Hilfe der Kältemaschine gekühlt wird. Das Saugvermögen dieser Pumpe liegt bei 2000 l/s. Damit wird bei geschlossener Düse ein Druck von weniger als 10^{-4} Pa erreicht. Beide Diffusionspumpen werden mit Wasser gekühlt.

Die dritte Kammer enthält das Flugzeitmassenspektrometer, bestehend aus Ionenoptik, Flugrohr und MCP-Detektor. Sie steht senkrecht auf Kammer 2 und ragt weit in diese hinein. Der notwendige Druck im Flugrohr von weniger als 10^{-5} Pa wird mit Hilfe einer Turbomolekularpumpe (Modell STP-400, Firma Seiko Seiki) mit einer nominellen Pumpleistung von 4001/s realisiert. Das Vorvakuum für die Turbomolekularpumpe wird ebenfalls von Drehschieberpumpe 2 erzeugt.

Die Druckkontrolle erfolgt durch zwei verschiedene Systeme: der Vordruck, der durch die Drehschieberpumpen erzeugt wird, wird durch drei Wärmeleitsonden (Typ PRE 10K, Messgerät Pirani 501, Firma BOC/Edwards bzw. PGK020, Firma Balzers) überprüft. Er liegt im Bereich von Atmosphärendruck bis 10^{-1} Pa. Die Messsonden befinden sich in der dritten Kammer sowie jeweils auf der Vorvakuumseite der beiden Drehschieberpumpen. Das Hochvakuum in den drei Kammern wird mit Hilfe von drei Kaltkathodenionisationsvakuumsonden (Penning, Sonde CP25-EK, Messgerät Penning 505, Firma BOC/Edwards) kontrolliert. Sie umfassen einen Messbereich von 10^{-1} bis 10^{-5} Pa. Zu beachten ist, dass die Druckmessung dieser Messgeräte gasartabhängig ist. Eine zusätzliche Unsicherheit besteht darin, dass der Druck in Kammer 3 an der unteren Grenze des Messbereichs liegt.

Das Stagnationssystem

In der tubusförmigen Stagnationskammer, die von oben in Kammer 1 hineinragt, befindet sich die Probesubstanz sowie das Trägergas mit einem typischen Druck von 2000 hPa. Als Trägergas wurde eine Mischung aus Helium und dem gewünschten Clusterpartner verwendet. Die Präparation der Mischungen wird in Abschnitt 3.4.2 beschrieben. Zu Wartungs- und Justierungszwecken ist das Rohr über einen Flansch gegen den Kammerdeckel verschiebbar, außerdem kann eine weitere Justage und Ausrichtung mittels Stellschrauben erfolgen. Am unteren Ende der Stagnationskammer befindet sich ein Kupferblock, in dessen eingelassener Vertiefung die Probesubstanz plaziert wird. Der Kupferblock wird mit vier Heizpatronen (Firma Hotset) und einem Thermoelement (Typ K), die sich in passgenauen Bohrungen im Kupferblock befinden, über eine Zweipunkttemperaturregelung auf ca. 120 °C erwärmt. Die Verbindung zwischen Kupferblock und Düse (Serie 9, General-Valve-Corporation) wird durch eine Druckzuleitung und einem kleinen Faltenbalg hergestellt. Sowohl die Zuleitung als auch die Düse werden zur Thermostatierung von Kupfermanschetten mit Heizpatronen und Thermoelement umfasst. Diese werden so geheizt, dass in Richtung der Düse ein Temperaturgradient vorhanden ist (Zuleitung ca. 120 °C, Düse ca. 140 °C). Dadurch vermeidet man eine Kondensation der Probesubstanz auf dem Weg zur Düse. Hinter dem Vorratsgefäß verhindert zudem eine Glasfritte, dass feste Probesubstanz mitgerissen wird. Der Trägergasdruck kann direkt im Stagnationsbereich über ein kapazitives Absolutdruckmessgerät (Typ 813, Firma Henschen) abgelesen werden. Dieses ist mit einer Zweipunktregelung verbunden, die den Trägergasfluss über einen Durchflussregler (Typ RO32, Firma Tylan) steuert.

Die Düse

Die Düse ist beidseitig konisch geformt und hat einen Öffnungsdurchmesser von $200 \,\mu\text{m}$. In der Öffnung befindet sich ein Stößel ("Poppet", Material: Peek oder PPS, Firma General-Valve-Corporation), der mittels einer Treiberelektronik (Iota One, Firma General-Valve-Corporation) elektromagnetisch bewegt wird. Zum Öffnen der Düse verwendet man einen steilflankigen Hochspannungsimpuls der festen Länge von 165 μ s. Das Schließen kann mit Hilfe der sogenannten "On-Time" verzögert werden. Eine sorgfältige mechanische Justage ermöglicht Düsenöffnungszeiten von nur einigen hundert Mikrosekunden, was die Gaslast in Kammer 1 beträchtlich herabsetzt. Die Düse ist bis 240 °C heizbar und über einen Keramikeinsatz (zur Temperaturisolierung) an einer Edelstahlhalterung, der sogenannten Skimmerhalterung, angebracht. Diese ist zylinderförmig und besteht aus drei Flanschen sowie zwei Abstandhaltern. Während auf dem ersten Flansch die Düse befestigt wird, befindet sich auf den anderen beiden je ein Skimmer. Durch
die Skimmerhalterung wird eine größere mechanische Stabilität gewährleistet, die zur Ausrichtung des Molekularstrahls auf die Skimmer erforderlich ist.

Schnelle Ionisationsmessröhre

Die schnelle Ionisationsmessröhre (engl.: fast ionization gauge, FIG, Firma Beam Dynamics) sitzt hinter der dritten Kammer auf der Molekularstrahlachse. Damit ist es möglich, den Molekularstrahlimpuls in seinem zeitlichen Verlauf zu kontrollieren und so die Öffnungsdauer der Düse auf das jeweilige Trägergas abzustimmen. Abbildung 3.3 zeigt ein typisches FIG-Signal. Die Antwortzeit der Düse beträgt wenige 10 Mikrosekunden, die minimal erreichbare Dauer des Molekularstrahlimpulses liegt bei 200 μ s und nimmt mit zunehmender Betriebsdauer aufgrund der Abnutzung des Stößels zu, bis ein Wechsel desselben erforderlich ist.



Abbildung 3.3: FIG-Signal; $T_{D \, \text{use}} = 200 \,^{\circ}\text{C}$, eingestellte "On-Time": 165 μ s, Poppet-Material: PPS.

3.2 Flugzeitmassenspektrometer

Die Grundlage der Massenspektrometrie ist die massenselektive Detektion von Ionen. Bei der Flugzeitmassenspektrometrie erhalten alle Ionen durch elektrische Felder die gleiche Menge an kinetischer Energie. Dann gelangen sie in einen feldfreien Driftraum, wo sie aufgrund ihrer unterschiedlichen Massen verschiedene Endgeschwindigkeiten besitzen ($E_{kin} = \frac{1}{2}mv^2$). Die Massentrennung erfolgt also über die Flugzeiten, die durch Festlegen eines Zeitnullpunkts (Zeitpunkt der Ionisation) gemessen werden können. Das Flugzeitmassenspektrometer (engl.: time of flight, TOF) befindet sich in der dritten Kammer der Vakuumanlage. Zu ihm gehören die Ionenoptik, die feldfreie Flugregion und der MCP-Detektor. Vom Ort der Ionisation bis zum Detektor haben die Ionen einen Weg von etwa 55 cm zurückzulegen. Ihre Driftrichtung ist orthogonal zur aus Laser- und Molekularstrahl gebildeten Ebene.

3.2.1 Ionenbeschleunigung und Ionenoptik

Die Ionenoptik setzt sich aus mehreren hintereinandergeschalteten Elektroden zusammen (Abbildung 3.4). Diese bestehen aus Lochscheiben und sind isoliert auf vier Gewindestangen aufgefädelt, welche auf dem Boden der dritten Kammer stehen. Um möglichst homogene Felder bei optimaler Teilchendurchlässigkeit zu erzeugen, sind drei der Elektroden mit feinen Edelstahlnetzen bespannt. Die Beschleunigung der Ionen erfolgt mit einem zweistufigen Feldstärkenprofil nach Wiley und McLaren [86]. Die Ionisation der Teilchen findet zwischen Abstoßungs- und Abzugselektrode statt. Danach wirkt auf die Ionen ein Abzugsfeld von $E_{Abz} = 220 - 280 V$. Schließlich gelangen sie in das Beschleunigungsfeld, wo sie eine Differenzspannung von $2000 V - E_{Abz}$ erfahren. Die Ionen durchqueren anschließend zwei Felder, die senkrecht zur Flugrichtung und zueinander ausgerichtet sind. Mit ihrer Hilfe können Richtungskorrekturen in der Ebene senkrecht zur Flugrichtung vorgenommen werden. Darauf folgt die Einzellinse, ein ionenfokussierendes Element, das aus drei Lochelektroden besteht. Schließlich trennt eine Gitterelektrode auf Massepotential die Ionenoptik vom freien Driftraum, in dem die Ionen noch ca. 48 cm zurücklegen. Neben der Ionisation durch Laserlicht besteht zudem die Möglichkeit der Elektronenstoßionisation. Diese wurde aber für diese Arbeit nicht verwendet und soll hier daher nicht näher beschrieben werden.



Abbildung 3.4: Schematischer Aufbau des Flugzeitmassenspektrometers.

3.2.2 Der Mikrokanalplatten-Detektor

Bei dem hier verwendeten Detektor handelt es sich um zwei hintereinander liegende Mikrokanalplatten (engl.: Micro Channel Plates, MCP, $\emptyset = 25 \text{ mm}$ aktive Fläche, Firma Galileo/Burle) in sogenannter Chevron-Anordnung, d. h., die innerhalb der Platten schräg liegenden Kanäle sind zueinander gegenläufig angeordnet. Der Ausgang des Detektors liegt auf Massepotential. Die Vorverstärkung durch den vorderen MCP (Standard-MCP) ist variabel wählbar, während der zweite (Typ: "extended dynamic range") über einen Spannungsteiler von 1000, 1030 oder 1050 V versorgt wird. Eine ausführliche Beschreibung des Detektors kann man in der Dissertation von Klöppel-Riech [42] nachlesen.

Bei den Messungen muss darauf geachtet werden, dass eine Sättigung des MCP-Detektors vermieden wird. Im Falle einer Sättigung ist der photophysikalische Zusammenhang, dass das Signal für den 2-Photonen-Übergang proportional zum Quadrat der Lichtenergie ist, nicht mehr erfüllt, was zu fehlerhaften relativen Intensitäten der Spektrallinien führen würde. Um dies zu umgehen, kann man die Lichtintensität senken und den MCP-Detektor aussteuern. Es hat sich gezeigt, dass die Linearität des Signals bei einer Lichtenergie von etwa 10 μ J gewährleistet ist. Diese optimale Lichtenergie lässt sich aus einer einfachen Messreihe ermitteln, bei der von Messung zu Messung die Lichtintensität halbiert wird. Zeigt die Bande weiterhin dieselbe Form und weist nur ein Viertel der Amplitude der Vormessung auf, so kann man davon ausgehen, dass keine Sättigung vorliegt. Bei der Aussteuerung des Detektors sollten folgende Kriterien beachtet werden:

- Die maximal auftretende Einzelereignisamplitude sollte ungefähr 170 mV betragen.
- Die Voltzeitfläche der Massenlinie sollte maximal bei 500 pVs liegen.



Abbildung 3.5: Nanosekundenlasersystem.

3.3 Nanosekundenlasersystem

Abbildung 3.5 gibt den optischen Aufbau wieder. Ein XeCl-Excimer-Laser (LPX 130i, Firma Lambda Physik, Gasmischung: 100 mbar HCl, 80 mbar Xenon und 2320 mbar Helium) emittiert Licht der Wellenlänge 308 nm, mit dem ein Farbstofflaser (Scanmate 2, Firma Lambda Physik) gepumpt wird. Als Farbstoff wurde Rhodamin 101 (650 - 610 nm) verwendet. Mit Hilfe einer integrierten Frequenzverdopplung (KDP-Kristall) wird UV-Licht im Wellenlängenbereich 325 - 305 nm erzeugt. Die Bandbreite beträgt dabei weniger als 0.15 cm^{-1} und die Pulslänge ca. 10 ns (Abbildung 3.6). Absolute Vakuumwellenlängen wurden durch Kalibrierung mit einem Wavemeter (WA-5500, Firma Burleigh) erhalten. Als optische Elemente werden hochreflektierende dielektrische Spiegel für UV-Licht (HR 308 nm, 45°, Firma Laseroptik) verwendet. Der vom Kristall transmittierte Anteil der Fundamentalwellenlänge wird hinter dem zweiten Spiegel mit einer schnellen Photodiode ($\tau < 1$ ns) aufgenommen (Abbildung 3.6), was die Synchronisierung mit dem Experiment erlaubt.

Anschließend wird der Strahl mit Hilfe eines Galilei-Teleskops (4:1, Linsen: Suprasil, Firma Linos) kollimiert. Ein Anteil von 8% wird mit Hilfe einer Quarz-



Abbildung 3.6: Form des Scanmate-Lichtimpulses bei 645.2 nm.

platte (15 mm dick) ausgekoppelt und gelangt über einen UV-Filter (UG11, Firma Schott) sowie einen Quantenwandler (Schreibpapier) auf eine integrierende Photodiode mit eingebautem Verstärker. Eine "Sample-and-Hold"-Schaltung ermöglicht die Bereitstellung des Messergebnisses über einige hundert Millisekunden. Das erhaltene Signal ist proportional zur Laserpulsenergie, die mit einem empfindlichen pyroelektrischen Detektor (4.8 V/mJ, Schwarzer) gemessen wird. Der Excimer-Laser liefert eine Energie von 20 - 60 mJ pro Impuls, beim Scanmate beträgt diese bis zu $80 \,\mu$ J. Je nach Bedarf kann sie mit Hilfe von Reflexionsabschwächern verschiedener Transmissionsgrade verringert werden. Nach einigen Metern Lichtweg tritt der Strahl durch ein im Brewsterwinkel geneigtes Quarzfenster in die Vakuumkammer ein, wo er senkrecht auf den Molekularstrahl trifft. Die Frequenz beträgt 10 Hz, die Synchronisation der einzelnen Impulse erfolgt mittels dreier Verzögerungsgeneratoren (DG535, Stanford Research Systems). Die zeitliche Abfolge des Experiments wird im Impulsfolgediagramm in Abbildung 3.7 dargestellt. Als erstes erfolgt die Ansteuerung der Düse. Nach Ausbreitung des Molekularstrahls bis zum Kreuzungspunkt mit dem Laserlicht, welche ca. 550 μ s in Anspruch nimmt, erhält der Excimer-Laser sein Triggersignal, sein Thyratron zündet etwa 1 Mikrosekunde später. Es kommt zur Lichtemission des Excimerlasers, die zur Erzeugung des Scanmate-Laserlichtes verwendet wird, das dann auf der Photodiode detektiert wird. Aufgrund der zeitlichen Ungenauigkeit des verwendeten Thyratrons (",jitter") von ± 20 ns, muss der Start der Flugzeit und der davon abgeleitete "Jetzt-Signal"-Trigger auf die Lichtdetektion bezogen werden. Das Signal auf dem MCP-Detektor entsteht je nach Flugzeit einige Mikrosekunden später. Etwa eine Mikrosekunde vor dem erwarteten Laser-Licht-Impuls muss die integrierende Photodiode auf Null zurückgesetzt werden. Der simultan angesteuerte "Sample-and-Hold"-Generator kann nach etwa 15 μ s eingebauter innerer Verzögerungszeit das Signal abnehmen.

3.4 Präparation

3.4.1 Verwendete Chemikalien

Tabelle 3.1 zeigt eine Übersicht über die verwendeten Chemikalien. *Trans*-Stilben stellt das zu untersuchende Probemolekül dar. Es ist bei Zimmertemperatur fest und schmilzt bei 124.5 °C. Das *trans*-Stilben befindet sich im heizbaren Vorratsgefäß im Fuß der Stagnationskammer. Bei einer Temperatur von ca. 100 °C hat es nach einer Abschätzung von Bellahn einen Dampfdruck von etwa 0.5 hPa [43]. Die Alkane und Perfluoralkane, Kohlendioxid, Stickstoff und Methanol dienten als Komplexpartner, das Edelgas Helium wurde als Trägergas eingesetzt.



Abbildung 3.7: Impulsfolgediagramm des Experiments.

	Hersteller	Reinheit
trans-Stilben	Fluka	97%, nachgereinigt, Spuren von ¹⁹² Phenylinden
Helium	Messer-Griesheim	4.6
Methan	Messer-Griesheim	4.5
Ethan	Messer-Griesheim	3.5
<i>n</i> -Propan	Messer-Griesheim	3.5
<i>n</i> -Butan	Messer-Griesheim	3.5
<i>n</i> -Pentan	Merck	> 99 %
<i>n</i> -Hexan	Merck	> 98.5 %
Perfluormethan	Messer-Griesheim	99.995 %
Perfluorethan	Messer-Griesheim	99.995 %
<i>n</i> -Perfluorpropan	Messer-Griesheim	99.96%
<i>n</i> -Perfluorbutan	Lancaster Synthesis	99 %
<i>n</i> -Perfluorpentan	Apollo Scientific	97 % (85% <i>n</i> -Isomer)
<i>n</i> -Perfluorhexan	Apollo Scientific	99 %
Stickstoff	Messer-Griesheim	99.5 %
Kohlendioxid	Messer-Griesheim	99.5 %
Methanol	Fluka	> 99.8 %

Tabelle 3.1: Übersicht über die verwendeten Chemikalien.



Abbildung 3.8: Mischstand zur Präparation von Gasmischungen.

3.4.2 Mischstand

Abbildung 3.8 zeigt den flexibel handhabbaren Mischstand zur Präparation der Trägergasmischungen. Er besteht aus Ventil- und Leitungsarmaturen mit Anschlüssen für eine Vakuumpumpe und eine Kühlfalle (links im Bild) sowie Anschlüssen zu den Gasbehältern. Die Leitungen (6 mm, Edelstahl, 200 bar), die Verbindungen auf dem Mischstand (6 mm, Firma Swagelok) und die Ventile (faltenbalggedichtet, 6 mm, Firma Swagelok) sind druck- und lösungsmittelfest. Der Druck lässt sich über einen kapazitiven Absolutdruckaufnehmer (0.1...17000 hPa, Baratron, Typ 870, Firma MKS) kontrollieren. Der Mischstand und die Mischflaschen können über eine zweistufige Drehschieberpumpe (Trivac D16B, Firma Leybold) mit vorgeschalteter, stickstoffgekühlter Kühlfalle evakuiert werden. Das Trägergas Helium wurde gemeinsam mit einer geringen Konzentration des Komplexpartners vorgemischt. Als Mischgefäße dienten dabei konventionelle Gasflaschen (ca. 101). Die Gasversorgung erfolgte aus Gasflaschen mit Standardreduzierarmaturen 0...11 bar, was gleichzeitig die Obergrenze für den präparierbaren Druck darstellte. Diese Begrenzung erlaubt aber auch die Verwendung von ISO 10/16 Klammer-Kleinflanschverbindungen (mit außenzentrierten O-Ringen) und den Einsatz einfacher Stahlwellschläuche (Nennweite 6 mm) für die Druckzuleitungen. Zur Präparation von Dämpfen von unter Standardbedingungen flüssigen Lösungsmitteln, wurden diese vor Herstellung der Mischung durch zyklisches Einfrieren, Abpumpen und Wiederauftauen in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Kühlfalle entgast. Sauberes Arbeiten mit jeweiligem Evakuieren der Zuleitungen neu angeschlossener Komponenten erlaubt die Präparation von Gasmischungsverhältnissen von minimal 0.2 % Anteilen (entsprechend 20 hPa auf 10000 hPa). Um noch kleinere Partialdruckanteile zu erreichen, ist eine zwei- oder mehrstufige Präparation (Verdünnung) notwendig. Die Vakuumpumpe dient ebenfalls zum Abpumpen des Stagnationssystems vor dem Wechsel zu einer neuen Trägergasmischung, mit der über eine Zweipunktdruckregelung das Stagnationssystem (Kapitel 3.1.2) versorgt wird. Bei typischem Pulsbetrieb der Düse liegt der Gasfluss in der Größenordnung von wenigen Standardkubikzentimetern pro Minute, was den Betrieb bei 8 bar Stagnationsdruck über mehrere Stunden ermöglicht. Voraussetzung ist allerdings die Optimierung der Düse auf minimalen Gasfluss.

3.5 Messprozess und Auswertung der Daten

Die Ansteuerung der Düse sowie die Synchronisation des Lasers und die Ansteuerung des Messprogramms sind taktgebend für die Steuerung des Messprozesses. Das Messprogramm sorgt für einen weitestgehend automatisierten Ablauf der Messung. Es wurde von H. Meyer in der Sprache C++ unter dem Betriebssystem Windows 95 entwickelt und enthält verschiedene Dialoge, in denen sich die Parameter für die jeweilige Messreihe einstellen lassen. Die Aufnahme der Massenspektren wird durch den externen "Jetzt-Signal"-Trigger ausgelöst, gleichzeitig erfolgt die Protokollierung der Lichtintensitäten, aufgenommen mit der integrierenden Photodiode. Diese "Laserstatistik" dient der Diskriminierung des Laserlichtes in einem schmalen Energiefenster, so dass ein geeigneter Mittelwert aus den aufgenommenen Einzelspektren gebildet werden kann. Als Messgerät dient dabei ein 500 MHz Transientenrekorder (DA500A, Firma Signatec/Fast Comtec), der sich auf einer ISA-Bus-Einsteckkarte befindet. Für die A/D-Wandlung der Photodiodensignale sorgt eine Multi-IO-Karte (WIN30D, Firma Meilhaus/UEI; ebenfalls ISA-Bus). Der Farbstofflaser lässt sich per serieller Schnittstelle ansteuern.

Die Messung liefert ein Rohdatenfeld, das anschließend mit Hilfe eines Auswertungsprogrammes (erstellt mit PV-WAVE, Firma Visual Numerics) bearbeitet wird (Abbildung 3.9). Dabei müssen zunächst Bereiche des Massenspektrums ausgewählt werden, in denen kein Ionenereignis auftritt. Auf diese Art und Weise wird das Rauschen ermittelt und damit der Gleichspannungsanteil sowie die Rauschamplitude. Anschließend wird der Gleichspannungsanteil subtrahiert und das Spektrum invertiert (DC-Filterung). Man erhält ein untergrundfreies Datenfeld, das noch in Richtung der Flugzeitachse geglättet werden muss (Filterung des Digitalisierungsmusters des Transientenrekorders). Aus dem geglätteten Datenfeld können nun die gewünschten Massenlinien ausgewählt werden. Bei der Orientierung hilft dabei das Einlesen einer zuvor aufgenommenen Massenskala. Innerhalb eines geeigneten Ausschnitts können die Integrationsgrenzen für die ausgewählte Massenlinie festgelegt werden. Das Ergebnis der anschließenden numerischen Integration zeigt Abbildung 3.10.



Abbildung 3.9: Ablauf der Datenauswertung.



Abbildung 3.10: Integrationsergebnis für eine Linie des *trans*-Stilben-n-Hexan-Clusters; Schrittweite: 0.0005 nm.

Zur Erzeugung der Massenskala wird der lineare Zusammenhang zwischen der Flugzeit *t* und der Wurzel der Masse eingesetzt:

$$t = t_0 + a \cdot \sqrt{m} \tag{3.4}$$

Dieser Zusammenhang, die möglichst genaue Korrelation des Ionisierungszeitpunktes mit dem Triggersignal am Messgerät sowie die Kenntnis der im Strahl vorhandenen Substanzen bilden die Basis für ein Programm, mit dessen Hilfe die Massenskala regelmäßig kalibriert werden kann. Über grafische Interaktion können dabei Flugzeitpunkte (Maxima einer Massenlinie) Massenzahlen zugeordnet werden. Mit mindestens drei solcher Stützstellen kann dann eine lineare Regressionsanalyse erfolgen. Die Güte der Massenskala kann anschließend per grafischer Darstellung direkt beurteilt werden: Alle ausgewählten Massenlinien müssen direkt über der entsprechenden Masse liegen. Die Unsicherheit beträgt im Bereich von 300 amu eine Masseneinheit. Die Analyse liefert Werte für t_0 und a, die dann für die folgende Messdatenauswertung in einer Datei gespeichert werden. Eine ausführlichere Beschreibung des Messprozesses und der Datenbehandlung findet sich in der Dissertation von Klöppel-Riech [42].

3.6 Systematische Fehler und Reproduzierbarkeit

Die Form der Schwingungsrotationsbanden war bei Messwiederholung gut reproduzierbar, was auf eine hohe innere Konsistenz der Wellenlängenskala hinweist. Ihre Lage schwankte um maximal $0.8 \,\mathrm{cm}^{-1}$. Die spektralen Messungen wurden stets beginnend bei der höheren Wellenlänge, also von Rot nach Blau, durchgeführt. Die absolute Kalibrierung erfolgte mittels des 0_0^0 -Übergangs von *trans*-Stilben. Das verwendete Scanmate-System zeigte Wellenlängen an, die um ca. 9 cm⁻¹ über der tatsächlichen Wellenlänge des emittierten Lichtes lagen. Daher wurde ein Wavemeter zur absoluten Kalibrierung verwendet. Die Genauigkeit der Wellenlängenskala liegt damit bei $\approx 0.1 \text{ cm}^{-1}$. Die Energie des Nanosekundenlasersystems zeigte Schwankungen von etwa 15 bis 20 % der mittleren Gesamtenergie. Hinzu kommen thermisch bedingte Veränderungen der Lichtpulsenergie des Excimer-Lasers, denen durch die Aufnahme von Referenzbanden und der damit verbundenen Stabilitätskontrolle des Experiments entgegengewirkt werden konnte. Zusätzlich bestand noch die Möglichkeit, das Signal auf die Lichtintensität zu normieren oder den Excimer-Laser in der Betriebsart "constant energy" zu betreiben. Dabei wird für die gewünschte Energie automatisch die Hochspannung der Entladung nachgeregelt oder zusätzliches HCl-Gas zur Auffrischung der Gasmischung zugeführt.

Kapitel 4

REMPI-Experimente an *trans*-Stilben-Clustern

Die REMPI-Spektren der *trans*-Stilben-Cluster wurden im Wellenlängenbereich von 315 bis 308 nm aufgenommen. Anregung und Ionisation erfolgten mittels des Nanosekundenlasersystems, der Stagnationsdruck betrug jeweils 2000 hPa. Das *trans*-Stilben im Fuße des Stagnationsrohrs wurde auf eine Temperatur von 100 °C geheizt, die Temperatur der Leitung betrug 120 °C und die der Düse 140 °C. Die Konzentration des Clusterpartners im Trägergas Helium variierte von 0.03 % bei *n*-Hexan und *n*-Pentan bis hin zu 1.0 % bei den kleineren Clusterpartnern (Tabellen 4.1, 4.3 und 4.5).

4.1 Trans-Stilben-n-Alkan-Cluster

Abbildung 4.1 zeigt zunächst in einer Übersicht die Spektren der untersuchten Komplexe. Der Anteil des jeweiligen Clusterpartners in der Trägergasmischung ist in Tabelle 4.1 angegeben. Auf einzelne Spektren soll in den folgenden Abschnitten noch näher eingegangen werden. Betrachtet man die Spektren im Überblick, so er-

Alkan	Mischungsanteil [Vol%]
<i>n</i> -Hexan	0.03
<i>n</i> -Pentan	0.03
<i>n</i> -Butan	0.34 - 0.02
<i>n</i> -Propan	0.1
Ethan	0.35
Methan	1.0

Tabelle 4.1: Anteil der Alkane in der Trägergasmischung.

kennt man, dass nicht alle *trans*-Stilben-*n*-Alkan-Spektren eine klare Struktur aufweisen. Scharfe Linien und ausgeprägte Progressionen über den gesamten Wellenlängenbereich kann man nur beim *n*-Hexan- sowie beim *n*-Pentan-Spektrum erkennen. Bei Methan und Ethan sind einige scharfe Linien zu beobachten, wohingegen sich aus dem *n*-Propan- und dem *n*-Butan-Spektrum allenfalls der 0_0^0 -Übergang abschätzen lässt. Auf mögliche Ursachen hierfür soll in Kapitel 6 eingegangen werden. Des weiteren zeigt Abbildung 4.1 für alle *n*-Alkan-Cluster eine Rotverschiebung des 0_0^0 -Übergangs im Vergleich zum isolierten *trans*-Stilben. Der Betrag dieser Verschiebung nimmt, wie aus Tabelle 4.2 ersichtlich ist, zunächst mit steigender Kettenlänge des Alkans zu und erreicht dann bei einer Kettenlänge von 5 Kohlenstoffatomen einen konstanten Wert von ca. -380 cm⁻¹.



Abbildung 4.1: Übersicht der REMPI-Spektren für die *trans*-Stilben-*n*-Alkan-Cluster.

Alkan	$\Delta \widetilde{\nu}_{\mathrm{exp}} [\mathrm{cm}^{-1}]$
Methan	-91 ± 2
Ethan	-129 ± 2
<i>n</i> -Propan	-200 ± 10
<i>n</i> -Butan	-265 ± 10
<i>n</i> -Pentan	-383.4 ± 0.2
<i>n</i> -Hexan	-381.9 ± 0.2

Tabelle 4.2: Experimentell bestimmte Verschiebungen $\Delta \tilde{\nu}_{exp}$ der *trans*-Stilben-*n*-Alkan-Cluster relativ zu isoliertem *trans*-Stilben.

Die *trans*-Stilben-*n*-Hexan- und *trans*-Stilben-*n*-Pentan-REMPI-Spektren zeigen eine reiche Linienstruktur und sind deshalb in den Abbildungen 4.2 und 4.3 noch einmal im Detail dargestellt. Sie setzen sich aus je 10 - 11 Einzelmessungen zusammen, von denen jede in ihrer Intensität auf eine lokale Referenzbande bezogen wurde [42]. Diese wurden jeweils vor und nach jeder Messreihe aufgenommen und dienen dazu, die Stabilität der experimentellen Bedingungen zu kontrollieren. Zudem nimmt nach dem Franck-Condon-Prinzip die Übergangswahrscheinlichkeit bei den höheren Schwingungsübergängen ab, wodurch sich das Signal-zu-Rausch-Verhältnis verschlechtert. Diesem Effekt kann man ebenfalls durch Aussteuerung des Signals auf lokale Referenzbanden entgegenwirken.

Die Energie des 0_0^0 -Übergangs wurde für den *n*-Hexan-Cluster zu $31852.8 \pm 0.2 \text{ cm}^{-1}$ bestimmt, das entspricht einer Rotverschiebung von $-381.9 \pm 0.2 \text{ cm}^{-1}$ gegenüber dem 0_0^0 -Übergang des isolierten *trans*-Stilbens. Für den *n*-Pentan-Cluster erhält man eine Energie von $31851.3 \pm 0.2 \text{ cm}^{-1}$ für den 0_0^0 -Übergang, was einer Rotverschiebung von $-383.4 \pm 0.2 \text{ cm}^{-1}$ entspricht.

Beide Spektren sind sauber aufgelöst und zeigen deutlich niederfrequente Progressionen, die sich etwa alle 200 cm⁻¹ wiederholen. Diese Progressionen können van-der-Waals-Moden des Clusters zugeschrieben werden, die "Wiederholung des Spektrums" alle 200 cm⁻¹ entspricht Kombinationen mit der ν_{25} -Mode des *trans*-Stilben-Moleküls. Eine ausführliche Auswertung der Spektren erfolgt in Kapitel 6.



Abbildung 4.2: REMPI-Spektrum des *trans*-Stilben-*n*-Hexan-Clusters; $p_{stag} = 2$ bar, $T_{trans-Stilben} = 100$ °C, 0.03 Vol.-% *n*-Hexan in Helium.



Abbildung 4.3: REMPI-Spektrum des *trans*-Stilben-*n*-Pentan-Clusters; $p_{stag} = 2 \text{ bar}, T_{trans-Stilben} = 100 \,^{\circ}\text{C}, 0.03 \text{ Vol.-}\% n$ -Pentan in Helium.

4.2 Trans-Stilben-n-Perfluoralkan-Cluster

Abbildung 4.4 zeigt eine Übersicht über die gemessenen *trans*-Stilben-*n*-Perfluoralkan-Spektren. Der jeweilige Anteil des Clusterpartners in der Trägergasmischung ist Tabelle 4.3 zu entnehmen.

Im Gegensatz zu den Alkan-Spektren sind die Perfluoralkan-Spektren deutlich breiter und zeigen weniger Struktur. Lediglich im Spektrum von *trans*-Stilben*n*-Perfluorbutan und *trans*-Stilben-*n*-Perfluorhexan lassen sich einige Banden finden. Eine versuchweise Zuordnung ist nur beim *n*-Perfluorbutan-Cluster möglich. Auf die Ursachen soll in Kapitel 6 und 7 genauer eingegangen werden. Wie schon bei den kleineren Alkanen lässt sich aber auf jeden Fall die Rotverschiebung aus den Spektren abschätzen. Diese nimmt zunächst ebenfalls mit steigender Kettenlänge zu, bleibt aber insgesamt immer geringer als bei den Alkanen und sinkt oberhalb einer Kettenlänge von 4 C-Atomen wieder ab (siehe Tabelle 4.4).

Perfluoralkan	Mischungsanteil [Vol%]	
Perfluormethan	1.0	
Perfluorethan	0.7	
<i>n</i> -Perfluorpropan	0.37	
<i>n</i> -Perfluorbutan	0.25	
<i>n</i> -Perfluorpentan	0.06	
<i>n</i> -Perfluorhexan	0.1	

Tabelle 4.3: Anteil der Perfluoralkane in der Trägergasmischung.



Abbildung 4.4: Übersicht der REMPI-Spektren für die *trans*-Stilben-*n*-Perfluoralkan-Cluster.

Perfluoralkan	$\Delta \widetilde{\nu}_{\mathrm{exp}} [\mathrm{cm}^{-1}]$
Perfluormethan	-65 ± 20
Perfluorethan	-80 ± 20
<i>n</i> -Perfluorpropan	-100 ± 20
<i>n</i> -Perfluorbutan	-196 ± 2
<i>n</i> -Perfluorpentan	-179 ± 10
<i>n</i> -Perfluorhexan	-122 ± 10

Tabelle 4.4: Experimentell bestimmte Verschiebungen $\Delta \tilde{\nu}_{exp}$ der *trans*-Stilben-*n*-Perfluoralkan-Cluster relativ zu isoliertem *trans*-Stilben.

4.3 Weitere *trans*-Stilben-Cluster

Zusätzlich zu den REMPI-Spektren der *n*-Alkan- und *n*-Perfluoralkan-Cluster wurden Spektren von Stickstoff-, Kohlendioxid- und Methanol-*trans*-Stilben-Clustern aufgenommen. Abbildung 4.5 zeigt eine Übersicht der Spektren für diese Komplexe. Alle Spektren sind deutlich strukturiert. Die meisten Linien sind im Methanol-Spektrum zu sehen. Hier erkennt man sofort bereits eine "Wiederholung des Spektrums" aufgrund der Kombination der Clustermoden mit der ν_{25} -Mode des *trans*-Stilben-Moleküls (Details zur Interpretation dieses Spektrums siehe Kapitel 6). Zusätzlich findet man in den Spektren des Methanolund des Kohlendioxid-Komplexes Einbrüche ("Dips"). Im Methanol-Spektrum ist dies bei 0, 80, 98 und 200 cm⁻¹, im Kohlendioxid bei 0 cm⁻¹ der Fall. Diese Positionen entsprechen Linien im Spektrum des isolierten *trans*-Stilbens, so dass dieses Phänomen auf eine Sättigung des MCP-Detektors durch *trans*-Stilben-Ionen zurückzuführen ist. Die jeweilige Konzentration des Clusterpartners in

der Trägergasmischung ist in Tabelle 4.5, die Verschiebungen $\Delta \tilde{\nu}_{exp}$ relativ zum *trans*-Stilben sind in Tabelle 4.6 dargestellt.

Clusterpartner	Mischungsanteil [Vol%]
Methanol	0.3
Kohlendioxid	0.5
Stickstoff	1.0

Tabelle 4.5: Anteil der Clusterpartner in der Trägergasmischung.

Clusterpartner	$\Delta \widetilde{\nu}_{ m exp} \ [m cm^{-1}]$
Methanol	-94.9 ± 0.2
Kohlendioxid	21 ± 5
Stickstoff	-67 ± 2

Tabelle 4.6: Experimentell bestimmte Verschiebungen $\Delta \tilde{\nu}_{exp}$ der weiteren untersuchten *trans*-Stilben-Cluster relativ zu isoliertem *trans*-Stilben.



Abbildung 4.5: Überblick über die REMPI-Spektren der weiteren untersuchten *trans*-Stilben-Cluster.

Kapitel 5

Molekulardynamische Simulationen und MP2-Rechnungen

Zur Auswertung und Interpretation der Spektren ist es notwendig, die gemessenen Schwingungsfrequenzen der Cluster mit berechneten Frequenzen zu vergleichen. Hierzu muss man zunächst die Geometrie des Clusters kennen. Idealerweise ginge man dabei so vor, dass man diese für den Grundzustand und den angeregten Zustand mit Hilfe von *ab-initio*-Methoden berechnet. Anschließend würde man dann die Schwingungsfrequenzen und die durch den Clusterpartner verursachte spektrale Verschiebung relativ zum isolierten Molekül ermitteln. Um das globale Minimum auf der komplizierten Potentialhyperfläche dieser Systeme zu finden, müsste man jedoch systematisch viele verschiedene solcher Strukturen berechnen und miteinander vergleichen. Dies ist aufgrund der Größe der in dieser Arbeit betrachteten Systeme mit heutzutage zur Verfügung stehenden Rechnerkapazitäten nicht möglich. Daher wurde in dieser Arbeit ein einfacherer Ansatz gewählt, bei dem man davon ausgeht, dass die Verschiebung durch eine Änderung der Ladungsverteilung und der Polarisierbarkeit im *trans*-Stilben bei der elektronischen Anregung vom S₀- in den S₁-Zustand verursacht wird (siehe z. B. auch Referenz [22]). Das heißt, man benötigt zunächst eine realistische Verteilung der Ladung auf die einzelnen Atome des trans-Stilbens für beide Zustände. Diese kann man z. B. aus abinitio-Rechnungen erhalten. Zur Suche des globalen Energieminimums der Clusterstruktur wird dann die Methode des "Simulated Annealings" angewandt (vgl. Kapitel 2.4.3), die dieses (theoretisch) für unendlich lange Simulationszeiten auch finden sollte [84]. Da unendlich lange Simulationszeiten in der Praxis nicht realisierbar sind, führt man stattdessen viele (in dieser Arbeit typischerweise 1000) Simulationsläufe durch und erhält so eine Verteilung unterschiedlicher Clusterstrukturen. Testläufe mit bis zu 5000 "Simulated Annealing"-Zyklen lieferten im Vergleich mit 1000 Zyklen keine energetisch niedrigeren Minima mehr, so dass man davon ausgehen kann, dass die gefundene Struktur niedrigster Energie mit hoher Wahrscheinlichkeit das globale Minimum darstellt. Ausgehend von dieser Grundzustandsstruktur erhält man dann durch Einführung der Atomabstände und Partialladungen für S1-trans-Stilben und anschließende Energieminimierung dieser Struktur die Geometrie Clusters im angeregten Zustand. Dabei geht man von der Annahme aus, dass es sich bei der elektronischen Anregung um einen Franck-Condon-Übergang handelt und sich die Struktur des trans-Stilbens dabei nicht ändert.Schließlich kann man dann aus der Energiedifferenz zum Grundzustand die spektrale Verschiebung für den jeweiligen Cluster ermitteln.

5.1 Wechselwirkungspotentiale

5.1.1 Intermolekulare Potentiale

In dieser Arbeit wurde das intermolekulare Potential des Clusters durch eine Summe von Atom-Atom-Wechselwirkungstermen beschrieben:

$$V_{\text{inter}} = \sum_{i < j} V_{ij} \tag{5.1}$$

Jeder Atom-Atom-Term setzt sich additiv aus zwei Einzelpotentialen zusammen:

$$V_{\text{inter}}(r_{ij}) = V_{\text{LJ}}(r_{ij}) + V_{\text{Coulomb}}(r_{ij})$$
(5.2)

$$= 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}}$$
(5.3)

Der erste Summand ist ein Lennard-Jones-12-6-Potential, das sich aus einem repulsiven ($\propto r_{ij}^{-12}$) und einem längerreichweitigen attraktiven Wechselwirkungsterm ergibt. Da für letzteren eine Proportionalität zu r_{ij}^{-6} angenommen wird, werden längerreichweitige Beiträge durch dieses Potential nicht immer korrekt wiedergegeben. Daher ist es ratsam, das Lennard-Jones-Potential durch ein Coulomb-Wechselwirkungspotential zu ergänzen (2. Term in Gleichung 5.3). q_i und q_j sind dabei die Partialladungen auf Atom *i* bzw. *j* und ε_0 ist die Dielektrizitätskonstante im Vakuum.

5.1.2 Intramolekulare Potentiale

Zur Beschreibung der intramolekularen Wechselwirkungen der Clusterpartner wurde eine Summe aus harmonischen Bindungs-, Winkel- und Diederwinkelpotentialen verwendet:

$$V_{\text{intra}} = \sum_{i < j} V_{\text{Bindung}}(r_{ij}) + \sum_{i < j < k} V_{\text{Winkel}}(\theta_{ijk}) + \sum_{i < j < k < l} V_{\text{Dieder}}(\phi_{ijkl})$$
(5.4)

Ein Potential wird als harmonisch bezeichnet, wenn es nur quadratische Terme der relevanten Größe enthält. Das harmonische Bindungspotential ist ein Paarpotential der Form

$$V_{\text{Bindung}}(r_{ij}) = \frac{1}{2}k(r_{ij} - r_0)^2$$
(5.5)

k ist Kraftkonstante der harmonischen Bindung, r_0 stellt den Gleichgewichtsabstand der Molekülbindung dar und r_{ij} den Abstand von Atom *i* zu Atom *j*:

$$r_{ij} = |\vec{r_{ij}}| = |\vec{r_j} - \vec{r_i}| \tag{5.6}$$

Das quadratische Winkelpotential ist gegeben durch:

$$V_{\text{Winkel}}(\theta_{ijk}) = \frac{1}{2}k(\theta_{ijk} - \theta_0)^2$$
(5.7)

 θ_0 bezeichnet den Gleichgewichtswinkel, θ_{ijk} den Winkel zwischen den Atomen *i*, *j* und *k*, wobei *j* das Zentralatom ist.

Eine Erweiterung des quadratischen Winkelpotentials stellt das Urey-Bradley-Potential dar. Es berücksichtigt 1,3-Wechselwirkungen und ist in Bezug auf die kartesischen Koordinaten harmonisch, d. h. die resultierende Kraft ist linear proportional zur Auslenkung der Koordinaten. Dies ist bei "normalen" Winkelpotentialen nicht der Fall. Das Urey-Bradley-Potential hat die Form:

$$V_{\rm ub}(S_{ijk}) = \frac{1}{2}k_{\rm ub}(S_{ijk} - S_0)^2$$
(5.8)

 S_{ijk} ist dabei der Winkel zwischen den Atomen *i*, *j* und *k*, wobei *j* das Zentralatom bezeichnet. S_0 gibt den Gleichgewichtswinkel an und k_{ub} ist die entsprechende Kraftkonstante für dieses Potential. Das Diederwinkelpotential ist eine Funktion des Diederwinkels Φ_{ijkl} :

$$V_{\text{Dieder}}(\Phi_{ijkl}) = A \left(1 + \cos(n \, \Phi_{ijkl} - \delta)\right) \tag{5.9}$$

Dabei ist *A* die Amplitude des Cosinus und somit ein Maß für die Höhe der Energiebarriere der Rotation. Die Multiplizität *n* gibt die Anzahl der Potentialminima während einer Drehung um 360 ° an. Der Winkel δ bestimmt die Lage der Minima.

Ab einem Atom-Atom-Abstand von drei Bindungen können zusätzlich "intramolekulare" Lennard-Jones- und Coulomb-Terme berücksichtigt werden. Für die Energieberechnung wird dieses Potential mit einem Faktor von 0.5 skaliert:

$$V_{1,4}(r_{ij}) = 4\varepsilon_{1,4} \left[\left(\frac{\sigma_{1,4}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{1,4}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}}$$
(5.10)

5.2 Simulierte Systeme

Das Simulationssystem besteht jeweils aus einem Chromophor und einem Clusterpartner. Als Chromophore wurden in dieser Arbeit das Benzylradikal, um das angewandte Verfahren zu überprüfen, sowie das *trans*-Stilbenmolekül verwendet. Diese blieben während der gesamten Simulation in der Mitte der Simulationsbox fixiert, d. h. für die Chromophore wurden nur intermolekulare Wechselwirkungsterme benötigt. Als Clusterpartner dienten im ersten Fall die Alkane Methan, Ethan und *n*-Propan sowie Stickstoff, im Falle des *trans*-Stilbens wurden alle gemessenen Systeme (bis auf den *trans*-Stilben-Methanol-Komplex) sowie zusätzlich der *trans*-Stilben-Xenon-Cluster simuliert. Für die Clusterpartner wurden sowohl inter- als auch intramolekulare Potentiale verwendet.

5.2.1 Die Clusterpartner

Die Strukturen der jeweiligen Alkane und Fluoralkane wurden durch MP2-Rechnungen mit dem Basissatz 6-311G* ermittelt. Als Partialladung wurde für alle Wasserstoffatome $q_{\rm H} = 0.095$ gewählt, die Ladung auf den Kohlenstoffatomen beträgt dann entsprechend $q_{\rm C} = -n \cdot q_{\rm H}$, wobei *n* die Anzahl der Wasserstoffatome am jeweiligen C-Atom darstellt. Die Partialladungen der Perfluoralkane konnten mit Hilfe des CHelpG-Algorithmus aus der MP2-Rechnung gewonnen werden und sind in Tabelle 5.6 aufgeführt. Die intra- und intermolekularen Kraftfeldparameter der Alkane entnahm man dem CHARMM22-Kraftfeld [87], die der Perfluoralkane Referenz [88].



Abbildung 5.1: Torsionspotential der Perfluoralkane. Dargestellt ist die Energie bei der Drehung um drei verschiedene Achsen.

Zur korrekten Berechnung der Strukturen und der Rotverschiebung der Perfluoralkan-Cluster war es notwendig, für die Perfluoralkane ein realistischeres Diederwinkelpotential der Form

$$V_{\text{Torsion}} = \sum \left[\frac{1}{2}V_{1,i}(1+\cos\varphi_i) + \frac{1}{2}V_{2,i}(1-\cos2\varphi_i) + \frac{1}{2}V_{3,i}(1+\cos3\varphi_i) + \frac{1}{2}V_{4,i}(1-\cos4\varphi_i)\right]$$

zu verwenden. Es wurde von Jørgensen et al. [88] entwickelt und beschreibt die helicale Verdrillung der Perfluoralkane in ihrer Minimumstruktur (siehe Abbildung 5.1).

Die benötigten Parameter für die Alkane und Perfluoralkane sind in den Tabellen 5.1 bis 5.7, die für Stickstoff [89], Xenon [90] und Kohlendioxid [91] in den Tabellen 5.8 - 5.10 auf den folgenden Seiten aufgeführt.

Alkan		Fluoralkan			
Bindung	k [kcal mol ⁻¹ Å ⁻²]	r ₀ [Å]	Bindung	k [kcal mol ⁻¹ Å ⁻²]	r ₀ [Å]
CT2 - CT2	222.5	1.530	CF2 - CF2	268.0	1.5290
CT2 - CT3	222.5	1.528	CF2 - CF3	268.0	1.5290
CT3 - CT3	222.5	1.530	CF3 - CF3	268.0	1.5290
CT3 - HA	309.0	1.111	CF3 - FA	367.0	1.3320
CT2 - HA	322.0	1.111	CF2 - FA	367.0	1.3320

Tabelle 5.1: Parameter des harmonischen Bindungspotentials der Alkane und Perfluoralkane; $V_{Bindung} = k(r - r_{eq})^2$; CT3 bezeichnet einen sp³-hybridisierten Kohlenstoff mit 3 gebundenen H-Atomen, CT2 einen sp³-hybridisierten Kohlenstoff mit 2 gebundenen H-Atomen und HA ein aliphatisches Wasserstoffatom.

Winkel	k [kcal mol ⁻¹ rad ⁻²]	θ_0 [Grad]	$k_{ m ub}$ [kcal mol ⁻¹ rad ⁻²]	S_0 [Grad]
CT2 - CT2 - CT2	58.35	113.60	11.16	2.561
CT3 - CT2 - CT2	58.00	115.00	8.00	2.561
CT3 - CT2 - CT3	53.35	114.00	8.00	2.561
HA - CT2 - CT2	26.50	110.10	22.53	2.179
HA - CT2 - CT3	34.60	110.10	22.53	2.179
HA - CT3 - CT2	34.60	110.10	22.53	2.179
HA - CT3 - CT3	37.50	110.10	22.53	2.179
НА - СТ2 - НА	35.50	109.00	5.40	1.802
НА - СТЗ - НА	35.50	108.40	5.40	1.802

Tabelle 5.2: Parameter des Winkelpotentials der Alkane; $V_{Winkel} = k(\theta - \theta_0)^2$ und $V_{ub} = k_{ub}(S - S_0)^2$; CT3 bezeichnet einen sp³-hybridisierten Kohlenstoff mit 3 gebundenen H-Atomen, CT2 einen sp³-hybridisierten Kohlenstoff mit 2 gebundenen H-Atomen und HA ein aliphatisches Wasserstoffatom.

Winkel	k [kcal mol ⁻¹ rad ⁻²]	n	δ
CT2 - CT2 - CT2 - CT2	0.150	1	0
CT3 - CT2 - CT2 - CT2	0.150	1	0
CT3 - CT2 - CT2 - CT3	0.150	1	0
X - CT3 - CT3 - X	0.155	3	0
X - CT2 - CT2 - X	0.195	3	0
X - CT2 - CT3 - X	0.160	3	0

Tabelle 5.3: Parameter des Diederwinkelpotentials der Alkane; $V_{Dieder} = k(1 + cos(n\phi - \delta))$; CT3 bezeichnet einen sp³-hybridisierten Kohlenstoff mit 3 gebundenen H-Atomen, CT2 einen sp³-hybridisierten Kohlenstoff mit 2 gebundenen H-Atomen und X ein beliebiges Atom.

Winkel	k [kcal mol ⁻¹ rad ⁻²]	θ_0 [Grad]
CF2 - CF2 - CF2	58.35	112.70
CF3 - CF2 - CF2	58.35	112.70
CF3 - CF2 - CF3	58.35	112.70
FA - CF2 - CF2	50.00	109.50
FA - CF2 - CF3	50.00	109.50
FA - CF3 - CF2	50.00	109.50
FA - CF3 - CF3	50.00	109.50
FA - CF2 - FA	77.00	109.10
FA - CF3 - FA	77.00	109.10

Tabelle 5.4: Parameter des Winkelpotentials der Perfluoralkane; $V_{Winkel} = k(\theta - \theta_0)^2$; CF3 bezeichnet einen sp³-hybridisierten Kohlenstoff mit 3 gebundenen F-Atomen, CF2 einen sp³-hybridisierten Kohlenstoff mit 2 gebundenen F-Atomen und FA ein aliphatisches Fluoratom.
Winkel	k [kcal mol ⁻¹ rad ⁻²]	n	δ
CF2 - CF2 - CF2 - CF2	3.311	1	0
CF2 - CF2 - CF2 - CF2	0.474	2	180
CF2 - CF2 - CF2 - CF2	-0.694	3	0
CF2 - CF2 - CF2 - CF2	-1.059	4	180
CF3 - CF2 - CF2 - CF2	3.311	1	0
CF3 - CF2 - CF2 - CF2	0.474	2	180
CF3 - CF2 - CF2 - CF2	-0.694	3	0
CF3 - CF2 - CF2 - CF2	-1.059	4	180
CF3 - CF2 - CF2 - CF3	3.311	1	0
CF3 - CF2 - CF2 - CF3	0.474	2	180
CF3 - CF2 - CF2 - CF3	-0.694	3	0
CF3 - CF2 - CF2 - CF3	-1.059	4	180
FA - CF2 - CF2 - FA	-1.25	1	0
FA - CF2 - CF2 - FA	0.125	3	0
FA - CF3 - CF2 - FA	-1.25	1	0
FA - CF3 - CF2 - FA	0.125	3	0
FA - CF3 - CF3 - FA	-1.25	1	0
FA - CF3 - CF3 - FA	0.125	3	0
CF3 - CF2 - CF2 - FA	0.150	1	0
CF3 - CF2 - CF2 - FA	0.200	3	0
CF3 - CF2 - CF3 - FA	0.150	1	0
CF3 - CF2 - CF3 - FA	0.200	3	0
CF2 - CF2 - CF2 - FA	0.150	1	0
CF2 - CF2 - CF2 - FA	0.200	3	0
CF2 - CF2 - CF3 - FA	0.150	1	0
CF2 - CF2 - CF3 - FA	0.200	3	0

Tabelle 5.5: Parameter des Diederwinkelpotentials der Perfluoralkane; $V_{Dieder} = k(1 + cos(n\phi - \delta))$; CF3 bezeichnet einen sp³-hybridisierten Kohlenstoff mit 3 gebundenen F-Atomen, CF2 einen sp³-hybridisierten Kohlenstoff mit 2 gebundenen F-Atomen und FA ein aliphatisches Fluoratom.

Name	Atom	Ladung [e]	Name	Atom	Ladung [e]
De rélie e roue e the er	C_1	0.972	Deuflerenethen	C_{1-2}	0.597
Perfluormethan	F_{1-4}	-0.243	Perfluorethan	F_{1-6}	-0.199
	C _{1/3}	0.746		$C_{1/4}$	0.781
De efference a co	C_2	0.170	<i>n</i> -Perfluorbutan	$C_{2/3}$	0.255
<i>n</i> -Perfluorpropan	$F_{1-3/6-8}$	-0.221		$F_{1-3/8-10}$	-0.226
	F_{4-5}	-0.168		F_{4-7}	-0.179
	C _{1/5}	0.750		$C_{1/6}$	0.774
	$C_{2/4}$	0.287		$C_{2/5}$	0.237
<i>n</i> -Perfluorpentan	C_3	0.318	a Dorfluorhouan	$C_{3/4}$	0.373
	$F_{1-3/10-12}$	-0.221	<i>n</i> -Periluornexan	$F_{1-3/12-14}$	-0.226
	$F_{4-5/8-9}$	-0.173		$F_{4-5/10-11}$	-0.169
	F_{6-7}	-0.187		F_{6-9}	-0.184

Tabelle 5.6: Berechnete Ladungen der Perfluoralkane; Die Fluoratome mit den niedrigsten bzw. höchsten Ziffern kennzeichnen die Fluoratome der CF_3 -Gruppen, die mit der nächstniedrigeren bzw. der nächsthöheren Nummer stehen für die Fluoratome der daran gebundenen CF_2 -Gruppen, während die letzte Gruppe von Fluoratomen im Fall einer ungeraden Anzahl von C-Atomen die an den mittleren Kohlenwasserstoffen gebundenen Fluoratome bezeichnet.

	$\epsilon [m kcal mol^{-1}]$	$r_{ m eq}/2$ [Å]	$\epsilon_{1,4}$ [kcal mol ⁻¹]	$r_{ m eq1,4}/2$ [Å]
CT2	0.055	2.175	0.01	1.900
CT3	0.080	2.060	0.01	1.900
HA	0.022	1.320		
CF2	0.066	1.964	0.0330	1.964
CF3	0.066	1.964	0.0330	1.964
FA	0.053	1.656	0.0265	1.656

Tabelle 5.7: Inter- und intramolekulare Lennard-Jones-Parameter der Alkane und Perfluoralkane (vgl. Abschnitt 5.1, Gleichungen 5.3 und 5.10).

Bindungsparameter					
Bindung k [kcal mol ⁻¹ Å ⁻²] r_0 [Å]					
N1 - N2	1.0977				
]	Lennard-Jones-Paramet	er			
	$r_{ m eq}/2$ [Å]				
Ν	0.1818	2.0653			

Tabelle 5.8: Parameter des harmonischen Bindungspotentials und Lennard-Jones-Parameter für Stickstoff.

-		
	ϵ [kcal mol ⁻¹]	$r_{ m eq}/2$ [Å]
	Xenon	
Xe	0.457	2.273
	Kohlendioxi	id
С	0.055	1.5473
0	0.160	1.7022

Tabelle 5.9: Lennard-Jones-Parameter für Xenon und Kohlendioxid.

	Bindung			Winkel	
	k [kcal mol ⁻¹ Å ⁻²]	r ₀ [Å]		k [kcal mol ⁻¹ rad ⁻²]	θ_0 [Grad]
СО	2146.0	1.16805	OCO	110.0	0.0

Tabelle 5.10: Intramolekulare Kraftfeldparameter für Kohlendioxid.

5.2.2 Testsysteme: Cluster des Benzylradikals

Beim Benzylradikal (Abbildung 5.2) handelt es sich um ein einfaches aromatisches Radikal mit C_{2v}-Symmetrie, das durch die π -Elektronen stabilisiert wird. Die Geometrie des Benzylradikals für den Grund- (X²B₂) und den ersten angeregten (1²A₂) Zustand wurde Referenz [92] entnommen. Wie bereits erwähnt, wurde das Benzylradikal für die gesamte Simulation fixiert, so dass lediglich Lennard-Jones-Parameter und Partialladungen für den Coulomb-Anteil benötigt wurden [22, 89]. Diese sind in Tabelle 5.11 aufgeführt.



Abbildung 5.2: Bezeichnung der Benzylradikal-Atome im Grund- und angeregten Zustand. Die Wasserstoffatome tragen den gleichen Index wie das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind.

Grundzustand X^2B_2				
	$\epsilon [\text{kcal mol}^{-1}]$	$r_{ m eq}/2$ [Å]	Ladung [e]	
CS01	0.080	1.914	-0.5530	
CS04	0.080	1.914	0.2430	
CS05	0.080	1.914	-0.1490	
CS06	0.080	1.914	-0.2220	
CS07	0.080	1.914	-0.1040	
HS02	0.021	1.563	0.2030	
HS05	0.021	1.563	0.1394	
HS06	0.021	1.563	0.1634	
HS07	0.021	1.563	0.1444	

-0

angeregter Zustand 1^2A_2

	$\epsilon [\text{kcal mol}^{-1}]$	$r_{ m eq}/2$ [Å]	Ladung [e]
CS11	0.080	1.914	-0.5470
CS14	0.095	1.914	0.0630
CS15	0.095	1.914	-0.0232
CS16	0.095	1.914	-0.1842
CS17	0.095	1.914	-0.1672
HS12	0.021	1.563	0.2070
HS15	0.021	1.563	0.1070
HS16	0.021	1.563	0.1440
HS17	0.021	1.563	0.1500

Tabelle 5.11: Lennard-Jones-Parameter und Partialladungen für das Benzylradikal im Grundzustand X^2B_2 und im angeregten Zustand (1² A_2); Bezeichnung der Atome siehe Abbildung 5.2.

5.2.3 Trans-Stilben-Cluster

Die Geometrie des *trans*-Stilbens im Grundzustand wurde durch eine Gaussian03-Rechnung auf MP2-Basis mit dem Basissatz 6-311++G berechnet [93]. Aus der gleichen Rechnung erhält man auch die Partialladungen. Hier wurde der CHelpG-Algorithmus [94] verwendet. Die Lennard-Jones-Parameter für die *trans*-Stilben-Atome wurden dem allgemeinen CHARMM22-Kraftfeld entlehnt [87]. Intramolekulare Kraftfeldparameter wurden nicht benötigt, da die Geometrie des *trans*-Stilbens während der gesamten Simulation nicht verändert wird. Die Bindungslängen und -winkel des *trans*-Stilbens im angeregten Zustand stammen aus einer früheren Gaussian98-Rechnung von Schroeder und Mitarbeitern mit dem Basissatz 6-311++G [95]. Sie sind in den Tabellen 5.12 und 5.13 für beide Zustände aufgelistet.

Man kann vereinfachend annehmen, dass im Vergleich zum elektronischen Grundzustand die Doppelbindung des *trans*-Stilbens im ersten elektronisch angeregten Zustand geschwächt ist. Dafür spricht auch die Erniedrigung der Reaktionsbarriere im S_1 -Zustand. Eine Schwächung der Doppelbindung kann vereinfacht als Ladungsverschiebung aus der Doppelbindung in die Phenylringe interpretiert werden. Daher wurde, um die Ladungsverteilung des angeregten Zustands zu erhalten, ausgehend von den Partialladungen des Grundzustandes, ein Teil der Elektronendichte von den ethylenischen Kohlenstoffatomen gleichmäßig auf die Ring-Kohlenstoffatome verteilt. Anschließend wurden die Lennard-Jones-Parameter der Kohlenstoffatome im S_1 -Zustand so optimiert, dass die im Experiment beobachtete Rotverschiebung des *trans*-Stilben-*n*-Hexan-Clusters möglichst gut reproduziert werden konnte. Die verwendeten Lennard-Jones-Parameter sowie die Partialladungen sind in Tabelle 5.14 zu finden.

trans-Stilben im Grundzustand S ₀				
Bindung	r _{ij} [Å]	Bindung	<i>r_{ij}</i> [Å]	
CS05 - CS05	1.3557	CS03b - CS02b	1.3957	
CS05 - HS05	1.0908	CS02b - CS01	1.4105	
CS05 - CS01	1.4666	CS02 - HS02	1.0900	
CS01 - CS02	1.4090	CS03 - HS03	1.0885	
CS02 - CS03	1.3976	CS04 - HS04	1.0881	
CS03 - CS04	1.3990	CS03b - HS03b	1.0886	
CS04 - CS03b	1.4017	CS02b - HS02b	1.0878	
Winkel	Φ_{ijk} [Grad]	Winkel	Φ_{ijk} [Grad]	
CS02 - CS03 - CS04	120.06	CS02 - CS03 - HS03	119.76	
CS03 - CS04 - CS03b	119.33	CS03 - CS04 - HS04	120.37	
CS04 - CS03b - CS02b	120.56	CS04 - CS03b - HS03b	119.93	
CS03b - CS02b - CS01	120.80	CS03b - CS02b - HS02b	118.91	
CS02b - CS01 - CS02	117.94	CS05 - CS01 - CS02	118.52	
CS01 - CS02 - CS03	121.31	CS05b - CS05 - CS01	126.48	
CS03 - CS02 - HS02	119.57	HS05 - CS05 - CS01	114.59	

Tabelle 5.12: Bindungslängen und Winkel des *trans*-Stilbens im Grundzustand S_0 ; Bezeichnung der Atome siehe Abbildung 5.3.

<i>trans</i> -Stilben im angeregten Zustand S_1				
Bindung	<i>r_{ij}</i> [Å]	Bindung	r_{ij} [Å]	
CS15 - CS15	1.4094	CS13b - CS12b	1.3781	
CS15 - HS15	1.0736	CS12b - CS11	1.4294	
CS15 - CS11	1.4069	CS12 - HS12	1.0759	
CS11 - CS12	1.4274	CS13 - HS13	1.0753	
CS12 - CS13	1.3655	CS14 - HS14	1.0751	
CS13 - CS14	1.4050	CS13b - HS13b	1.0756	
CS14 - CS13b	1.3884	CS12b - HS12b	1.0727	
Winkel	Φ_{ijk} [Grad]	Winkel	Φ_{ijk} [Grad]	
CS12 - CS13 - CS14	120.38	CS12 - CS13 - HS13	119.88	
CS13 - CS14 - CS13b	119.58	CS13 - CS14 - HS14	120.13	
CS14 - CS13b - CS12b	120.93	CS14 - CS13b - HS13b	119.67	
CS13b - CS12b - CS11	120.67	CS13b - CS12b - HS12b	119.05	
CS12b - CS11 - CS12	116.96	CS15 - CS11 - CS12	119.80	
CS11 - CS12 - CS13	121.47	CS15b - CS15 - CS11	125.15	
CS13 - CS12 - HS12	119.89	HS15 - CS15 - CS11	116.36	

Tabelle 5.13: Bindungslängen und Winkel des *trans*-Stilbens im ersten angeregten Zustand S₁; Bezeichnung der Atome siehe Abbildung 5.3.

Grundzustand S ₀				
	ϵ [kcal mol ⁻¹]	$r_{ m eq}/2$ [Å]	Ladung [e]	
CS01	0.070	1.9942	0.319893	
CS02	0.070	1.9942	-0.259308	
CS03	0.070	1.9942	-0.047604	
CS04	0.070	1.9942	-0.156586	
CS05	0.068	2.0900	-0.276040	
HS02	0.030	1.3582	0.130992	
HS03	0.030	1.3582	0.096372	
HS04	0.030	1.3582	0.109745	
HS05	0.031	1.2500	0.162085	

angeregter Zustand S_1

	ϵ [kcal mol ⁻¹]	$r_{ m eq}/2$ [Å]	Ladung [e]
CS11	0.105	1.9942	0.309238
CS12	0.105	1.9942	-0.281021
CS13	0.105	1.9942	-0.061354
CS14	0.105	1.9942	-0.179421
CS15	0.102	2.0900	-0.181250
HS12	0.030	1.3582	0.134201
HS13	0.030	1.3582	0.096439
HS14	0.030	1.3582	0.108570
HS15	0.031	1.2500	0.166334

Tabelle 5.14: Lennard-Jones-Parameter und Partialladungen für trans-Stilben im Grund- und angeregten Zustand; Bezeichnung der Atome siehe Abbildung 5.3.



Abbildung 5.3: Bezeichnung der *trans*-Stilben-Atome im Grund- und angeregten Zustand. Die Wasserstoffatome tragen den gleichen Index wie das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind.

5.3 Simulationsbox

Die Simulationsbox ist kubisch und besitzt eine Kantenlänge von 20Å. Der "Cutoff"-Radius für intermolekulare Potentiale entspricht der Boxlänge. Zusätzlich wird ein "Switch" von 1Å gewählt. Als "Switch" bezeichnet man den Bereich in der Nähe des Cutoff-Radius, in dem das Potential mit der sogenannten "Switching-Funktion" multipliziert wird. Dabei handelt es sich üblicherweise um ein Polynom, das dafür sorgt, dass die potentielle Energie nicht abrupt auf Null abfällt, sondern innerhalb des "Switch" langsam abgesenkt wird. Dadurch werden Simulationsartefakte, wie zum Beispiel die Aufhebung der Energieerhaltung, vermieden.

Innerhalb dieser Box wird nun das *trans*-Stilben in seiner Grundzustandsgeometrie im Ursprung des Koordinatensystems plaziert. Diese Geometrie wird fixiert und während der gesamten Simulation festgehalten. Dann wird der Clusterpartner in einem Abstand von 3.5 Å oberhalb der Doppelbindung des *trans*-Stilbens angeordnet und der Cluster mit der "Steepest Descent"-Methode [96] 10 Schritte lang minimiert. Mit der so gewonnenen, voroptimierten Anfangsstruktur kann mit dem eigentlichen "Simulated Annealing" begonnen werden.

5.4 Simulated Annealing

Um möglichst bei jeder der 1000 berechneten Strukturen mit einer unterschiedlichen Startgeometrie zu beginnen, wurden ausgehend von der Anfangsstruktur zunächst 5 ps (5000 Schritte von je 1 fs) entsprechend der Langevin-Gleichung

$$\vec{F}_{i}(t) - \gamma_{i} \cdot \vec{v}_{i}(t) + \vec{R}_{i}(t) = m_{i} \vec{a}_{i}(t)$$
(5.11)

simuliert. Hierbei ist $\overrightarrow{F}_i(t)$ die Kraft, die auf das Atom i wirkt, $\overrightarrow{R}_i(t)$ eine zufällige Kraft mit $\langle \overrightarrow{R}_i(t) \rangle = 0$, $\overrightarrow{v}_i(t)$ ist die Geschwindigkeit, $\overrightarrow{a}_i(t)$ die Beschleunigung und γ_i ist eine Viskositätskonstante. Sie wird standardmäßig für alle Wasserstoffatome auf 0, beziehungsweise für alle anderen Atome auf 60 ps⁻¹ · m_i gesetzt. $\overrightarrow{R}_i(t)$ und γ_i hängen über das Fluktuations-Dissipations-Theorem zusammen:

$$\int \left\langle \vec{R}_i(0) \vec{R}_i(t) \right\rangle dt = 6k_B T \gamma_i \tag{5.12}$$

Die Temperatur *T* beträgt in diesem Fall 300 K. Da die Startgeschwindigkeiten der Atome für jeden Simulationslauf zufällig entsprechend einer Gaussverteilung gewählt werden, ist die Struktur des Clusters zu diesem Zeitpunkt vollkommen "randomisiert". Der Clusterpartner befindet sich in einem Abstand von 2.5 bis 10 Å vom *trans*-Stilben. Auch die Orientierung der beiden Moleküle zueinander ist von Lauf zu Lauf verschieden. Dann wird der Cluster innerhalb von 100 ps von 300 K auf annähernd 0 K heruntergekühlt. Dies geschieht mit Hilfe des Verlet-Algorithmus in einer normalen Molekulardynamik-Simulation ohne statistische Kräfte. Alle 1000 Zeitschritte werden die Geschwindigkeiten so skaliert, dass die Temperatur um 30 K sinkt bis sie schließlich 0 K erreicht. Dann werden für

den Rest der Simulation die Geschwindigkeiten jedes Atomes in jedem weiteren tausendsten Zeitschritt auf Null gesetzt. So wird der Cluster gezwungen, seine potentielle Energie nach und nach in kinetische Energie umzuwandeln, die ihm dann immer wieder entzogen wird. Auf diese Art und Weise wird die Gesamtenergie des Systems minimiert. Nach Beendigung der Simulation wird eine Newton-Raphson-Minimierung mit adaptierten Basissätzen [87,97] durchgeführt, um sicherzustellen, dass es sich bei der erhaltenen Struktur um ein lokales Potentialminimum handelt. Die Newton-Raphson-Methode [96] nutzt die Hesse-Matrix zur Minimierung der Energie. Sie besteht aus den zweiten Ableitungen der potentiellen Energie nach den massengewichteten Koordinaten. Der Algorithmus bestimmt die optimale Schrittweite entlang der Eigenvektoren der Hesse-Matrix. Befindet man sich auf einem Sattelpunkt, so ist der Eigenvektor physikalisch unsinnig. In diesem Fall wird durch Interpolation um den Sattelpunkt eine zusätzliche Energie definiert, abermals der Gradient bestimmt und die Suche nach dem Minimum fortgesetzt. Die mögliche Optimierung trotz Sattelpunkten ist einer der größten Vorteile dieser Methode. Darüberhinaus konvergiert sie sehr schnell.

5.5 Berechnung der S₀-S₁-Übergangsenergie

Insgesamt werden pro bis zu Cluster 1000 "Simulated-Annealing"-Läufe durchgeführt. Aus den so erhaltenen optimierten Strukturen wird dann diejenige bestimmt, die die niedrigste Gesamtenergie besitzt. Diese setzt sich aus der internen Energie des Clusterpartners und der intermolekularen Wechselwirkung zwischen dem Clusterpartner und dem *trans*-Stilben zusammen. Das *trans*-Stilben besitzt in dieser Simulation keine interne Energie. Zur Berechnung der Anregungsenergie geht man davon aus, dass es sich bei der Anregung mit dem Laserpuls um einen Franck-Condon-Übergang handelt, bei dem das System keine Zeit hat, seine Struktur zu verändern, das heißt, die Orientierung des Clusterpartners relativ zum *trans*-Stilben bleibt auch nach der Anregung erhalten. Daher kann man in der energieärmsten Grundzustandsstruktur das *trans*-Stilben gegen das im ersten angeregten Zustand austauschen und diese Struktur nochmals einer Energieminimierung unterziehen. Die gesuchte Anregungsenergie erhält man dann aus der Differenz der intermolekularen Wechselwirkungsenergien der beiden Clusterstrukturen.

Kapitel 6

Interpretation der Spektren

6.1 Trans-Stilben-n-Hexan-Spektrum

In der Vergangenheit wurden bereits einige Experimente mit *trans*-Stilben*n*-Alkan-Clustern durchgeführt. So wurde beispielsweise von Schroeder und Mitarbeitern [68] das Fluoreszenzanregungspektrum (FA-Spektrum) des *trans*-Stilben-*n*-Hexan-Clusters mit Hilfe eines Pikosekundenlasersystems aufgenommen. Abbildung 6.1 zeigt einen Vergleich dieses FA-Spektrums mit dem REMPI-Spektrum aus dieser Arbeit. Aufgrund der geringeren Auflösung (Linienbreiten von ca. 8 cm⁻¹) war es Schroeder *et al.* allerdings nicht möglich, eindeutige Zuordnungen vorzunehmen. Die Linien wurden versuchsweise vander-Waals-Progressionen von drei verschiedenen Clusterisomeren zugeschrieben. Das ps-FA-Spektrum konnte darüberhinaus nur bis zum 0_0^0 -Übergang des reinen *trans*-Stilbens ausgewertet werden, weil bei höheren Energien die Überlagerung durch die starken Linien des isolierten Moleküls eine genaue Zuordnung unmöglich machte.

Das in dieser Arbeit aufgenommene ns-REMPI-Spektrum zeigt eine wesentlich bessere Auflösung und ist aufgrund der Massenselektivität der Nachweismethode



Abbildung 6.1: Vergleich des ns-REMPI-Spektrums des *trans*-Stilben-*n*-Hexan-Clusters mit dem ps-FA-Spektrum von Schroeder und Mitarbeitern im Bereich von -400 cm^{-1} bis zum 0_0^0 -Übergang des *trans*-Stilbens.

frei von Störungen durch *trans*-Stilben-Linien. Der 0_0^0 -Übergang des Clusters liegt bei 31852.8 ± 0.2 cm⁻¹, was einer Verschiebung von -381.9 ± 0.2 cm⁻¹ relativ zum 0_0^0 -Übergang des *trans*-Stilbens entspricht. Die Linien zu Beginn des Spektrums heben sich klar von einem strukturlosen Untergrund ab. Beginnend bei einer Rotverschiebung von ca. -330 cm⁻¹ wird das Spektrum deutlich komplexer. Es sind weiterhin scharfe Linien zu sehen, allerdings auf einem wachsenden breiten Untergrund. Der letztere kann durch nichtresonante Anteile und/oder aber schwächere Linien anderer Clusterisomere verursacht werden. Diese Fragestellung soll im Folgenden genauer analysiert werden. Abbildung 6.2 zeigt eine Gegenüberstellung des trans-Stilben-n-Hexan-Spektrums mit dem von Schroeder und Mitarbeitern mittels hochaufgelöster Fluoreszenzanregungsspektroskopie gemessenen trans-Stilben-Spektrum [52]. Trans-Stilben ist planar, besitzt ein Inversionszentrum und gehört zur Punktgruppe C_{2h}. Die 72 Normalmoden des trans-Stilbens lassen sich somit in 25 ag-, 12 au-, 11 bg- und 24 bu Moden unterteilen [98]. Die ag-Moden entsprechen dabei Bewegungen in der Molekülebene, wobei sich die Phenylringe in Phase bewegen. Bei den au-Moden handelt es sich um Schwingungen aus der Ebene und außer Phase, bg steht für Bewegungen aus der Ebene, aber in Phase und bu schließlich für Schwingungen in der Ebene und außer Phase. Aus den Auswahlregeln für vibronische Übergänge [99] ergibt sich, dass für ag-Moden alle Fundamental-, Oberton- und Kombinationsmoden aktiv sind, während für die Schwingungen anderer Symmetrierassen nur Oberton- und Kombinationsbanden mit gerader Anzahl an Schwingunsquanten erlaubt sind. Eine Zuordnung der Linien des trans-Stilben-Spektrums findet man z. B. in der Dissertation von Lienau [98]. Die Hauptprogression mit einer Grundfrequenz von $197.8 \,\mathrm{cm}^{-1}$ hat a_{g} -Symmetrie und wird der C=C-C-Deformationsschwingung ν_{25} zugeordnet [100]. Die Linien bei 83 und 95 cm⁻¹ relativ zum Ursprung des *trans*-Stilben-Spektrums besitzen au-Symmetrie und entsprechen Torsionsmoden entlang der Doppelbindung.

Vergleicht man beide Spektren miteinander, so fällt auf, dass die *trans*-Stilben-Linien ebenfalls im Spektrum des Clusters vorhanden sind. Die Hauptprogression mit 197.8 cm⁻¹ sowie die beiden Torsionsmoden bei 83 und 95 cm⁻¹ sind deutlich auszumachen, während die verbleibenden Linien vermutlich von einer Vielzahl anderer Clusterlinien überlagert werden. Man kann jedoch sagen, dass die Zunahme des Untergrunds zwischen 70 und 100 cm⁻¹ sowie bei 160 - 200 cm⁻¹ gut mit dem Intensitätsverhältnis der *trans*-Stilben-Linien übereinstimmt. Wie die MD-Simulationen gezeigt haben, gibt es für den *n*-Hexan-Cluster noch zwei weitere



Abbildung 6.2: Vergleich des *trans*-Stilben-*n*-Hexan-Spektrums mit dem *trans*-Stilben-Spektrum [52] und versuchsweise Zuordnung der Linien.

Strukturisomere, die im Spektrum eine Rolle spielen könnten (vgl. Kapitel 7). Die Abschätzung mit Hilfe eines Boltzmann-Ansatzes für eine Temperatur von 30 K ergab einen Anteil von ca. 16 % für das zweite Isomer, während der Anteil des dritten Isomers aufgrund der deutlich geringeren Bindungsenergie vernachlässigbar sein sollte. Falls im Spektrum Linien von "Isomer 2" zu sehen sein sollten, so müsste deren Intensität entsprechend seines Anteils im Molekularstrahl geringer sein. Demnach müssten die Linien geschätzte Intensitäten von 10 % und weniger aufweisen. Daher kann man davon ausgehen, dass die beobachteten Hauptprogressionen van-der-Waals-Moden des Hauptisomers zuzuordnen sind und sich das zweite Isomer allenfalls in der Zunahme des Untergrunds ab -350 cm⁻¹ bemerkbar macht. Das steht auch im Einklang mit den berechneten Verschiebungen von -376 bzw. -299 cm⁻¹ für diese beiden Isomere (siehe Abschnitt 7.2.1). Bei genauerer Analyse bemerkt man außerdem, dass sich die vorhandenen Cluster-Linien nicht exakt an den gleichen Positionen befinden wie die *trans*-Stilben-Linien, sondern eine geringe Verschiebung aufweisen. So sind die Linien bei 83 und 95 cm⁻¹ um 1 cm^{-1} zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben, während die Hauptprogression mit 200.6 cm⁻¹ um 3 cm^{-1} blauverschoben ist.

Tabelle 6.1 gibt die Positionen, Intensitäten sowie eine vorläufige Zuordnung der Linien wieder. Im Spektrum sieht man zwei Progressionen, die als vander-Waals-Clustermoden interpretiert werden können: Eine mit X_0^n bezeichnete mit einer Frequenz von ca. 19 cm^{-1} und eine zweite, Y_0^n , mit einer Frequenz von etwa 63 cm⁻¹. Zusätzlich findet man noch Linien, die einer Kombinationsmode aus diesen beiden zugeordnet werden können (siehe Abbildung 6.2). Ob die X_0^n - und Y_0^n -Progressionen tatsächlich von einem Isomer oder doch von mehreren Isomeren stammen, kann hier nicht endgültig geklärt werden. Die Intensitätsverhältnisse der Linien sprechen aber eher für zwei unterschiedliche Progressionen ein und desselben Isomers. Tabelle 6.1 enthält zum Vergleich die von Schroeder und Mitarbeitern getroffene Zuordnung [98]. Für Xⁿ₀ finden sie eine Frequenz von 20 cm^{-1} (in guter Übereinstimmung mit dieser Arbeit) und ordnen diese einem Isomer "A" zu. Eine weitere Progression mit einer Frequenz von 17 cm⁻¹ weisen sie einem Isomer "C" zu. Die experimentellen Verschiebungen dieser Isomere werden von Schroeder et al. mit -380 bzw. -265 cm⁻¹ angegeben. Darüberhinaus postulieren sie die Existenz eines dritten Isomers "B", dessen Rotverschiebung bei -348 cm⁻¹ liegen soll, mit einer dazugehörigen Frequenz der Clustermode von 18 cm⁻¹. Die Ergebnisse dieser Arbeit geben allerdings keinerlei Hinweise auf diese beiden Progressionen. Diese Diskrepanz ist neben der geringeren Auflösung dadurch zu erklären, dass Zuordnungen im ps-FA-Spektrum durch zusätzliche Linien, z. B. des

2-Phenylindens, erschwert werden, das stets als geringe Verunreinigung in der *trans*-Stilben-Probe enthalten ist. Nach einer Interpretation von Mangle *et al.* [101], der 2,5-Diphenylfuran-*n*-Hexan-Cluster mittels Fluoreszenzanregungsspektroskopie untersucht hat, kann die niederfrequente X_0^n -Progression einer Torsionsbewegung des *n*-Alkans um eine Achse senkrecht zur Ebene des *trans*-Stilbens zugeordnet werden.

Freq. $[cm^{-1}]$	I [willk. Einh.]	Zuordnung	Zuordnung [68]
-381.9	0.56	X_0^0, Y_0^0	$A0_0^0$
-362.1	0.63	X_0^1	AX_0^1
-342.2	0.42	X_0^2	AX_0^2
-323.0	0.57	X_0^3	A 3Z3
-319.3	0.74	$Y_0^1, Y_0^1 X_0^0$	AX ₀
-300.1	1.00	$\mathbf{Y}_0^1\mathbf{X}_0^1$	AX_0^4
-280.8	0.51	$\mathbf{Y}_0^1\mathbf{X}_0^3$	AX_0^5
-261.7	0.43	$\mathbf{Y}_0^1 \mathbf{X}_0^4$	AX_0^6, CX_0^0
-257.8	0.52	Y_0^2	-
-249.5	0.84	-	CX_0^1
-231.6	0.54	-	CX_0^2
-216.3	0.73	-	CX_0^3
-199.3	0.66	-	CX_0^4
-191.0	0.74	Y_0^3	-
-181.2	1.29	$25^1_0 X^0_0$	$A25^{1}_{0}X^{0}_{0}$
-160.2	1.34	$25^1_0 X^1_0$	$A25^1_0 X^1_0$
-140.4	0.88	$25^1_0 X^2_0$	$A25_0^1 X_0^2$
-118.7	0.68	$25^1_0 X^3_0$	$A25_{0}^{1}X_{0}^{3}$
-100.2	0.90	$25^1_0 X^4_0$	$A25^1_0X^4_0$
-81.2	0.67	$25^1_0 X^5_0$	$A25^{1}_{0}X^{5}_{0}$
-66.6	0.85	-	$C25^{1}_{0}X^{0}_{0}$
-48.6	0.66	-	$C25^1_0 X^1_0$
-30.9	0.95	-	$C25^{1}_{0}X^{2}_{0}$
19.3	0.60	$25_0^2 X_0^0$	-
40.6	0.65	$25_0^2 X_0^1$	-
60.9	0.59	$25_0^2 X_0^2$	-
80.6	0.45	$25_0^2 X_0^3$	-
100.4	0.39	$25_0^2 X_0^4$	-

Tabelle 6.1: Versuchsweise Zuordnung ausgewählter Linien des *trans*-Stilben-*n*-Hexan-Clusterspektrums im Vergleich zu der von Schroeder *et al.*.



Abbildung 6.3: Vergleich des *trans*-Stilben-*n*-Pentan-Spektrums mit dem *trans*-Stilben-Spektrum [52] und versuchsweise Zuordnung der Linien.

6.2 Trans-Stilben-n-Pentan-Spektrum

Der Verlauf des *trans*-Stilben-*n*-Pentan-Spektrums ähnelt dem des *n*-Hexan-Spektrums. Der 0_0^0 -Übergang des *trans*-Stilben-*n*-Pentan-Clusters liegt bei 31851.3 \pm 0.2 cm⁻¹, was einer Rotverschiebung von -383.4 \pm 0.2 cm⁻¹ gegenüber dem Ursprung des *trans*-Stilben-Spektrums entspricht. Abbildung 6.3 zeigt einen Vergleich des *trans*-Stilben-Spektrums mit dem Clusterspektrum.

Wie beim *trans*-Stilben-*n*-Hexan-Spektrum sind *trans*-Stilben-analoge Linien im Clusterspektrum zu beobachten, wobei auch hier eine geringe Verschiebung der beiden Linien bei 83 und 95 cm⁻¹ zu niedrigeren und der Linie bei 197.8 cm⁻¹ zu höheren Wellenzahlen zu bemerken ist. Zudem sieht man auch im *trans*-Stilben*n*-Pentan-Spektrum ein Ansteigen des Untergrunds ab 20 cm^{-1} sowie zwei breite "Hügel" bei 100 bzw. 160 cm⁻¹ relativ zum Ursprung, von denen wiederum die Form des letzteren mit den Intensitätsverhältnissen der darunterliegenden trans-Stilben-Linien korreliert. Für den trans-Stilben-n-Pentan-Cluster sagen die Rechnungen die Existenz von zwei weiteren Strukturisomeren voraus, deren Rotverschiebung -301 bzw. -311 cm⁻¹ betragen sollte, im Vergleich zu -341 cm⁻¹ für das Hauptisomer. Das Verhältnis dieser Isomere zum Hauptisomer nach einer Boltzmann-Abschätzung für eine Strahltemperatur von 30 K beträgt 10 bzw. 2%. Das heißt, dass man für diese Verbindungen Linienhöhen von weniger als 0.1 erwartet; sie sollten also allenfalls zum Anstieg des Untergrunds beitragen. Ebenfalls sieht man nach ca. $200 \,\mathrm{cm}^{-1}$ Progressionen, die auf der ν_{25} -Mode des *trans*-Stilbens basieren. Hier gilt wie beim n-Hexan, dass sich nicht alle Linien wiederholen und dass geringe Verschiebungen um 1 bis 2 cm⁻¹ auftreten. Eine versuchsweise Zuordnung der Linien zu van-der-Waals-Clustermoden ist analog zu der des trans-Stilben-n-Hexan-Clusters möglich. Man findet wiederum eine X₀ⁿ-Mode, diesmal mit einer Frequenz von ca. 13 cm^{-1} , sowie eine mit Y_0^n bezeichnete Vibration mit einer Frequenz von etwa 43 cm^{-1} und eine Kombinationsmode $Y_0^1 X_0^n$. Tabelle 6.2 gibt einen Überblick über die Peakpositionen, ihre Intensität und eine vorläufige Zuordnung der Linien. Die weiteren Linien können ohne weitere Experimente oder genaue Frequenzrechnungen vorerst nicht zugeordnet werden.

6.3 Trans-Stilben-n-Perfluorbutan-Spektrum

Für das *trans*-Stilben-*n*-Perfluorbutan-Spektrum findet man den 0_0^0 -Übergang bei $32039 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$, was einer Verschiebung von $-196 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ gegenüber dem Ursprung des *trans*-Stilben-Spektrums entspricht. Beide Spektren sind

Freq. $[\mathrm{cm}^{-1}]$	I [willk. Einh.]	Zuordnung		
-383.4	0.57	X_0^0, Y_0^0		
-370.9	0.60	X_0^1		
-357.2	0.38	X^2_0		
-343.7	0.45	X_0^3		
-340.7	0.38	${ m Y}_0^1,{ m Y}_0^1{ m X}_0^0$		
-330.6	0.54	X_0^4		
-327.8	0.52	$\mathbf{Y}_0^1\mathbf{X}_0^1$		
-317.5	0.38	X_0^5		
-314.4	0.44	$\mathbf{Y}_0^1\mathbf{X}_0^2$		
-306.7	0.22	X_0^6		
-303.7	0.31	$\mathbf{Y}_0^1\mathbf{X}_0^3$		
-296.6	0.19	Y_0^2		
-291.1	0.33	\mathbf{X}_0^7		
-287.5	0.34	$\mathbf{Y}_0^1\mathbf{X}_0^4$		
-279.2	0.35	\mathbf{X}_0^8		
-274.6	0.31	$\mathbf{Y}_0^1 \mathbf{X}_0^5$		
-266.9	0.34	\mathbf{X}^9_0		
-262.3	0.36	$\mathbf{Y}_0^1 \mathbf{X}_0^6$		
-255.9	0.43	\mathbf{Y}_0^3		
-183.9	0.99	$25^1_0 \mathrm{X}^0_0, 25^1_0 \mathrm{Y}^0_0$		
-171.5	1.00	$25^1_0 X^1_0$		
-158.3	0.69	$25^1_0 X^2_0$		
-144.7	0.49	$25^1_0 X^3_0$		
-141.6	0.82	$25_0^1 Y_0^1, 25_0^1 Y_0^1 X_0^0$		
-131.4	0.41	$25^{1}_{0} \mathrm{X}^{4}_{0} \left(? ight)$		
-128.6	0.67	$25^1_0 Y^1_0 X^1_0$		

Freq. $[cm^{-1}]$	I [willk. Einh.]	Zuordnung
-117.5	0.36	$25_0^1 X_0^5 \left(? ight)$
-115.0	0.50	$25^1_0 \mathrm{Y}^1_0 X^2_0$
-104.1	0.29	$25_0^1 X_0^6 \left(? ight)$
-102.0	0.51	$25^1_0 Y^1_0 X^3_0$
-97.7	0.41	$25^1_0 \mathrm{Y}^2_0$
14.7	0.55	$25_0^2 X_0^0, 25_0^2 Y_0^0$
27.8	0.50	$25_0^2 X_0^1$
40.6	0.32	$25_0^2 X_0^2$
57.8	0.67	$25_0^2 Y_0^1, 25_0^2 Y_0^1 X_0^0$
70.6	0.52	$25_0^2 Y_0^1 X_0^1$

Tabelle 6.2: Versuchsweise Zuordnung der Linien des *trans*-Stilben-*n*-Pentan-Clusterspektrums.

in Abbildung 6.4 gegenübergestellt. Am Beginn des Perfluorbutan-Spektrums zeichnen sich deutlich zwei scharfe Linien ab, bevor ab einer Verschiebung von ca. -175 cm^{-1} ein Anstieg des Untergrunds erfolgt. Trotzdem sieht man weiterhin scharfe Linien, die sich versuchsweise van-der-Waals-Clustermoden zuweisen lassen (siehe Tabelle 6.3). Man findet eine Xⁿ₀-Progression mit einer Frequenz von 11 cm⁻¹, eine Yⁿ₀-Progression von 28 cm⁻¹ sowie eine Kombinationsmode dieser beiden. Ab -50 cm^{-1} wird das Spektrum sehr unübersichtlich, so dass hier keine weiteren Zuordnungen vorgenommen werden können. Ein großer Unterschied zu den vorigen Spektren besteht darin, dass sich die *trans*-Stilben-Linien nicht im Clusterspektrum wiederfinden lassen und es auch keine klare "Wiederholung des Spektrums" nach 200 cm⁻¹ gibt. Die MD-Rechnungen liefern



Abbildung 6.4: Vergleich des *trans*-Stilben-*n*-Perfluorbutan-Spektrums mit dem *trans*-Stilben-Spektrum [52] und versuchsweise Zuordnung der Linien.

auch für diesen Cluster verschiedene Isomere. Das Hauptisomer weist demnach eine Verschiebung von -136 cm⁻¹ auf, das nächststabilere eine von -145 cm⁻¹. Die Energiedifferenz zwischen diesen beiden Isomeren ist mit 93 cm⁻¹ schon recht groß, so dass der instabilere Komplex keine bedeutende Rolle im Spektrum spielt und nur zum Ansteigen des Untergrunds beiträgt. Zudem zeigt das *trans*-Stilben-*n*-Perfluorbutan-Spektrum, wie alle Perfluoralkan-Spektren, eine leichte Überlagerung durch ein regelmäßiges Frequenzmuster, welche durch einen experimentell bedingten Etalon-Effekt verursacht wird. Dadurch werden eindeutige Banden-Zuordnungen leider weiter erschwert.

Freq. $[cm^{-1}]$	I [willk. Einh.]	Zuordnung		
-197.5	0.15	X_0^0, Y_0^0		
-186.7	0.15	\mathbf{X}_0^1		
-175.9	0.09	X^2_0		
-169.7	0.24	$Y_0^1, Y_0^1 X_0^0$		
-164.5	0.18	X_0^3		
-159.2	0.39	$\mathbf{Y}_0^1\mathbf{X}_0^1$		
-154.3	0.18	\mathbf{X}_{0}^{4}		
-147.8	0.48	$\mathbf{Y}_0^1\mathbf{X}_0^2$		
-143.5	0.32	X_0^5		
-142.2	0.57	Y^2_0		
-137.0	0.44	$\mathbf{Y}_0^1\mathbf{X}_0^3$		
-133.3	0.35	\mathbf{X}_0^6		
-125.2	0.56	$\mathbf{Y}_0^1 \mathbf{X}_0^4$		
-123.4	0.52	\mathbf{X}_0^7		
-114.7	0.73	$Y_0^3, Y_0^1 X_0^5$		
-112.5	0.80	X_0^8		
-103.9	0.65	$\mathbf{Y}_0^1\mathbf{X}_0^6$		
-92.1	0.59	$\mathbf{Y}_0^1\mathbf{X}_0^7$		
-85.9	1.00	\mathbf{Y}_0^4		
-80.9	0.65	$\mathbf{Y}_0^1\mathbf{X}_0^8$		
-70.7	0.68	$\mathbf{Y}_0^1\mathbf{X}_0^9$		
-58.9	0.69	$Y_0^5, Y_0^1 X_0^{10}$		

Tabelle6.3:VersuchsweiseZuordnungderLiniendes*trans*-Stilben-*n*-Perfluorbutan-Clusterspektrums.

6.4 *Trans*-Stilben-Methanol-Spektrum

Abbildung 6.5 zeigt das Spektrum des trans-Stilben-Methanol-Clusters im Vergleich mit dem Spektrum des isolierten trans-Stilbens. Die Einschnitte, die man im Clusterspektrum beobachtet, entstehen durch eine Sättigung des MCP-Detektors durch trans-Stilben-Ionen. Hinzu kommt eine geringe Verschiebung der *trans*-Stilben-Linien im Clusterspektrum, wie sie auch schon beim *n*-Hexanund beim *n*-Pentan-Cluster zu beobachten war. Genauso sieht man wieder die "Wiederholung des Spektrums" nach 200 cm⁻¹, die auf die ν_{25} -Mode des trans-Stilbens zurückzuführen ist. Eine versuchsweise Zuordnung von Linien kann im Bereich zwischen -100 und 0 cm^{-1} erfolgen. Aufbauend auf dem 0_0^0 -Übergang bei -94.9 cm⁻¹ erkennt man eine X_0^n -Mode mit der Frequenz von 7 cm⁻¹ und eine Vibration mit einer Frequenz von $10 \,\mathrm{cm}^{-1}$, die als Y_0^n gekennzeichnet wird (siehe Tabelle 6.4). Eine Frequenz von 11 cm^{-1} für eine Methanol-Clustermode wurde auch von El-Shall und Mitarbeitern beobachtet, die REMPI-Experimente an Styrol-Methanol_n-Clustern durchgeführt haben [69]. Im Gegensatz zu dem hier vorgestellten Spektrum sahen El-Shall und Mitarbeiter jedoch keine weitere Clustermode. Zudem erhielten sie für den 1:1-Cluster eine Blauverschiebung des Spektrums relativ zum isolierten Styrol um 63.5 cm^{-1} , während die höheren Styrol-Methanol_n-Cluster eine Rotverschiebung verursachten.

6.5 Spektren anderer ausgewählter *trans*-Stilben-Cluster

Der 0_0^0 -Übergang des *trans*-Stilben-Methan-Spektrums (siehe Abbildung 4.1 in Kapitel 4) liegt bei $32144 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$, das entspricht einer Rotverschiebung von $-91 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$. In den Bereichen von -100 bis 0 cm^{-1} und 75 bis 125 cm^{-1} sieht

Freq. [cm ⁻¹]	I [willk. Einh.]	Zuordnung	
-94.9	0.55	X_0^0, Y_0^0	
-87.2	0.61	\mathbf{X}_{0}^{1}	
-85.3	0.72	\mathbf{Y}_{0}^{1}	
-79.4	0.66	X^2_0	
-75.4	0.33	\mathbf{Y}_0^2	
-71.0	0.94	X_0^3	
-65.1	0.79	\mathbf{Y}_0^3	
-63.3	0.74	\mathbf{X}_{0}^{4}	
-55.8	0.77	X_0^5, Y_0^4	
-48.4	0.85	\mathbf{X}_0^6	
-45.9	0.68	\mathbf{Y}_0^5	
-40.0	0.68	X_0^7	
-36.2	0.58	\mathbf{Y}_0^6	
-33.1	0.60	\mathbf{X}_0^8	
-26.2	0.45	\mathbf{Y}_0^7	
-17.5	0.64	\mathbf{Y}_0^8	

Tabelle 6.4: Versuchsweise Zuordnung der Linien des *trans*-Stilben-Methanol-Clusterspektrums.



Abbildung 6.5: Vergleich des *trans*-Stilben-Methanol-Spektrums mit dem *trans*-Stilben-Spektrum [52] und versuchsweise Zuordnung der Linien.

man einige scharfe Linien, zudem ist hier die ν_{25} -Mode des *trans*-Stilbens gut zu erkennen. Die MD-Simulationen ergaben ein weiteres Isomer, das eine Verschiebung von -76 cm⁻¹ haben sollte, im Vergleich zu den -85 cm⁻¹ des Hauptisomers. Der Anteil dieses zweiten Isomers zum Hauptisomer beträgt nach der Boltzmannabschätzung 0.91, es sollte also in beträchtlichem Maße im Strahl vorhanden sein. Dies kann ein Grund für die Vielzahl an Linien im Spektrum sein.

Im *trans*-Stilben-Ethan-Spektrum (siehe Abbildung 4.1 in Kapitel 4), dessen 0_0^0 -Übergang zu $32106 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ bestimmt wurde, beobachtet man zu Beginn noch einige scharfe Linien begleitet von einem starken Anstieg des Untergrunds, der wiederum von weiteren vorhandenen Isomeren verursacht werden kann. Dafür spricht, dass der Untergrund bereits vor dem 0_0^0 -Übergang stark zunimmt und für die anderen Isomere jeweils eine etwas größere Rotverschiebung berechnet wurde. Am 0_0^0 -Übergang des *trans*-Stilbens beobachtet man einen "Dip" im Spektrum, was durch die Detektorsättigung durch das isolierte *trans*-Stilben zustande kommt.

Das *trans*-Stilben-*n*-Propan-Spektrum (siehe Abbildung 4.1 in Kapitel 4) ist sehr breit, so dass man den 0_0^0 -Übergang abschätzen muss. Man erhält einen Wert von $32035 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$, also eine Verschiebung von -200 cm^{-1} gegenüber dem isolierten *trans*-Stilben-Molekül. Die durchgeführten Rechnungen ergaben mehrere Isomere, deren Verschiebung alle im selben Bereich liegen wie die des Hauptisomers. Dies könnte der Grund für das Fehlen klarer Linien sein.

Der 0_0^0 -Übergang des *trans*-Stilben-Stickstoff-Spektrums (siehe Abbildung 4.5 in Kapitel 4) liegt bei 32168 ± 2 cm⁻¹, was einer Rotverschiebung von -67 ± 2 cm⁻¹ gegenüber dem 0_0^0 -Übergang des *trans*-Stilbens entspricht. Zudem sieht man weitere scharfe Linien bei -45.6, -27.8, -1.8 und 12.9 cm⁻¹. Ab -15 cm⁻¹ nimmt der Untergrund stark zu, so dass eine eindeutige Zuordnung nicht möglich ist.

Das *trans*-Stilben-Kohlendioxid-Spektrum (siehe Abbildung 4.5 in Kapitel 4) ist interessanterweise das einzige, bei dem eine Blauverschiebung zu beobachten ist. Der 0_0^0 -Übergang liegt bei 21 cm⁻¹ relativ zum Ursprung des *trans*-Stilben-Spektrums. Bei 0 cm⁻¹ kann man wiederum einen Einschnitt im Spektrum durch die Sättigung des Detektors durch *trans*-Stilben-Ionen erkennen. Zudem sieht man im Bereich von 40 bis 80 cm⁻¹ einen Anstieg des Untergrunds sowie einige scharfe Banden.

Kapitel 7

Simulationsergebnisse und Diskussion

Um die beobachteten Trends in den experimentellen Rotverschiebungen zu verstehen, wurden umfangreiche Simulationsrechnungen mit Hilfe des kommerziellen Programmpakets CHARMM durchgeführt [87]. Dabei wurden das globale Energieminimum für jeden Cluster sowie einige energetisch benachbarte lokale Minima gesucht, für welche Bindungsenergien und Rotverschiebungen berechnet wurden. Die Grundlagen und die Methodik hierzu wurden in Kapitel 5 bereits ausführlich beschrieben. An dieser Stelle sollen nun die Ergebnisse erläutert und im Zusammenhang mit den experimentellen Daten diskutiert werden.

7.1 Testsysteme: Benzylradikalcluster

Um das angewendete Simulationsverfahren zu testen, wurden zunächst Simulationen mit Benzylradikal-Clustern durchgeführt. Die für diese Cluster erhaltenen Resultate können mit früheren Ergebnissen von Bernstein und Mitarbeitern verglichen werden [22]. Diese haben REMPI-Spektren von Benzyl-RadikalClustern mit Argon, Stickstoff, Methan, Ethan und *n*-Propan aufgenommen und die spektrale Verschiebung relativ zum isolierten Benzylradikal-Spektrum bestimmt. Zusätzlich haben sie analog zu den in dieser Arbeit durchgeführten *trans*-Stilben-Cluster-Simulationen molekulardynamische Rechnungen zur Ermittlung der Clusterstrukturen sowie der Rotverschiebung durchgeführt. Anstelle des in dieser Arbeit benutzten intermolekularen Potentials aus Lennard-Jonesund Coulomb-Beiträgen verwendeten Bernstein *et al.* dabei ein Potential der Form:

$$V = A_{ij} \cdot exp(-B_{ij}R_{ij}) - \frac{C_{ij}}{R_{ij}^6} + \frac{q_i q_j}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}}$$
(7.1)

d. h., es wurde ein exponentielles Potential zur Beschreibung der Repulsion benutzt. Die Parameter für das in dieser Arbeit verwendete Lennard-Jones-Potential konnten daher nicht aus Referenz [22] übernommen werden, sondern stammen aus dem allgemeinen CHARMM22-Kraftfeld [87]. Zur Durchführung der molekulardynamischen Simulationen wurde das Benzylradikal in die Mitte der Box gesetzt und versteift, mit dem jeweiligen Clusterpartner wurde so verfahren wie in Kapitel 5 für die Alkane bzw. Fluoralkane beschrieben. Es wurden Simulationen mit Stickstoff, Methan, Ethan und *n*-Propan als Clusterpartner durchgeführt. Dann wurde jeweils die spektrale Verschiebung berechnet und mit den Ergebnissen von Bernstein et al. verglichen (siehe Tabelle 7.1). Sowohl die Verschiebungen als auch die erhaltenen Strukturen stimmen mit denen von Bernstein gut überein. Dies zeigt, dass das in dieser Arbeit verwendete Simulationsverfahren auch für die trans-Stilben-Alkan- und -Perfluoralkan-Cluster verlässlich funktionieren sollte. Die verbleibenden Abweichungen in den berechneten Bindungsenergien für die Benzyl-Cluster können durch die Unterschiede der verwendeten intermolekularen Potentiale bzw. den damit verbundenen Parametern erklärt werden. Die berechneten Geometrien sind in den Abbildungen 7.1 bis 7.4 dargestellt.

	Grundzustand		angeregter Zustand				Ref. [22]	
Cluster-	$E_{ m VdW}$	$E_{ m Clmb}$	$E_{ m Bdg}$	$E_{ m VdW}$	$E_{ m Clmb}$	$E_{ m Bdg}$	$\Delta \widetilde{\nu}_{\mathrm{ber}}$	$\Delta \widetilde{\nu}_{ m ber}$
partner	$[cm^{-1}]$	$[cm^{-1}]$	$[cm^{-1}]$	$[cm^{-1}]$	$[cm^{-1}]$	$[cm^{-1}]$	$[cm^{-1}]$	$[cm^{-1}]$
Stickstoff	-674	0	-674	-716	0	-716	-42	-32.4
Methan	-467	-34	-501	-497	-37	-534	-33	-35.1
Ethan	-710	-39	-749	-754	-37	-791	-42	-39.5
<i>n</i> -Propan	-913	3	-910	-969	10	-959	-49	-46.3

Tabelle 7.1: Berechnete Energien (E_{vdW} , E_{Clmb} und E_{Bdg}) und Rotverschiebungen für den Übergang vom Benzyl-Grundzustand X^2B_2 in den ersten angeregten Zustand 1^2A_2 und Vergleich mit den Daten von Bernstein *et al.*.



Abbildung 7.1: Globales Minimum des Benzyl(X^2B_2)-Stickstoff-Clusters.


Abbildung 7.2: Globales Minimum des Benzyl(X^2B_2)-Methan-Clusters.



Abbildung 7.3: Drei Isomere des $Benzyl(X^2B_2)$ -Ethan-Clusters.



lsomer 1 (*E* = -898 cm⁻¹)





lsomer 2 (*E* = -886 cm⁻¹)



lsomer 3 $(E = -882 \text{ cm}^{-1})$



lsomer 4 ($E = -879 \text{ cm}^{-1}$)

Abbildung 7.4: Vier Isomere des Benzyl (X^2B_2) -*n*-Propan-Clusters.

7.2 *Trans*-Stilben-*n*-Alkan-Cluster

Die molekulardynamischen Simulationen wurden wie in Kapitel 5 beschrieben durchgeführt. Zunächst ermittelte man die Geometrien und Partialladungen der beteiligten Moleküle mit MP2-Rechnungen. Diese wurden mit dem Programmpaket GAUSSIAN03 durchgeführt [93]. Anschließend wurden das trans-Stilben und das Alkan in der Simulationsbox plaziert und der "Simulated Annealing"-Algorithmus gestartet. Am Ende dieses Prozesses, der mit dem kommerziellen Programmpaket CHARMM realisiert wurde [87], erhielt man eine optimierte Clusterstruktur sowie die inter- und intramolekularen Wechselwirkungsenergien, mit deren Hilfe dann die S_0 - S_1 -Übergangsenergie berechnet werden konnte. Das "Simulated Annealing" wurde für jeden Cluster 1000 mal durchgeführt, so dass man sicher gehen konnte, das globale Minimum gefunden zu haben. Die verwendeten Kraftfeldparameter sind in den Tabellen von Kapitel 5 zu finden. Sie entstammen zum Großteil dem CHARMM22-Kraftfeld. Ein gewisses Problem stellte die Berechnung der Alkan-Partialladungen mit GAUSSIAN03 dar. Das Programmpaket bietet verschiedene Möglichkeiten, die Ladungen zu bestimmen. Standardmäßig werden Mulliken-Ladungen verwendet, man kann die Ladungen aber auch aus einer Anpassung an das elektrostatische Potential erhalten, dies ist die sogenannte CHelpG-Methode. Dabei wird zunächst ausgehend von der Wellenfunktion und der Geometrie des Moleküls das elektrostatische Potential an 5000 - 6000 verschiedenen Punkten außerhalb des Molekül-van-der-Waals-Radius berechnet. Aus diesen Daten können dann mit Hilfe der Lagrange-Methode der kleinsten Quadrate Partialladungen angepasst werden, so dass sich die Gesamtladung des Moleküls exakt und das Dipolmoment hinreichend gut reproduzieren läßt [94]. Bei den Alkanen funktionieren jedoch beide Methoden nicht zufriedenstellend, wie schon Wiberg [102] und Williams [103] feststellten. Nach der CHelpG-Methode besitzen ab *n*-Propan einige Wasserstoffatome eine

	G	rundzustar	nd	ange	eregter Zus	tand	
Isomer-Nr.	$E_{\rm VdW}$ [cm ⁻¹]	$E_{\rm Clmb}$ [cm ⁻¹]	$E_{ m Bdg}$ [cm ⁻¹]	$E_{\rm VdW}$ [cm ⁻¹]	$E_{\rm Clmb}$ [cm ⁻¹]	$E_{ m Bdg}$ [cm ⁻¹]	$\begin{bmatrix} \Delta \widetilde{\nu}_{\rm ber} \\ [\rm cm^{-1}] \end{bmatrix}$
1	1007	50	1029	2220	6	2226	200
1 2	-1997	59 69	-1938	-2320	-0 14	-2320	-388
3	-1694	7	-1687	-1977	-9	-1986	-299

Tabelle 7.2: Intermolekulare Wechselwirkungsenergien und Rotverschiebung der *trans*-Stilben-*n*-Hexan-Isomere.

negative Partialladung, was nicht der Realität entsprechen kann. Daher wurden für die Alkan-Partialladungen die Daten aus Referenz [87] verwendet.

7.2.1 Trans-Stilben-n-Hexan-Cluster

Abbildung 7.5 zeigt die drei isomeren Strukturen niedrigster Energie, die die Simulationen für den *trans*-Stilben-*n*-Hexan-Cluster voraussagen. Die energieärmste Struktur (Isomer 1) zeichnet sich dadurch aus, dass sich die Kohlenstoffatome



Abbildung 7.5: Isomere *trans*-Stilben-*n*-Hexan-Cluster und Energien relativ zum globalen Minimum.

des *n*-Hexans in einer Ebene befinden, die parallel zur Molekülebene des *trans*-Stilbens liegt. Dabei ist die Längsachse des *n*-Hexans parallel zu der des *trans*-Stilbens ausgerichtet. Isomer 2 unterscheidet sich von dieser Struktur darin, dass das n-Hexan-Molekül um 180° um seine Längsachse gedreht wird und diese nicht mehr parallel zu der des trans-Stilbens liegt. Schließlich findet man noch ein drittes Isomer, bei dem die Ebene der n-Hexan-Kohlenstoffatome senkrecht auf der trans-Stilben-Molekülebene steht. Diese Anordnung ist energetisch deutlich ungünstiger. Betrachtet man Tabelle 7.2, so sieht man, dass zwischen den beiden ersten Isomeren energetisch nur geringe Unterschiede liegen, während die Bindungsenergie des dritten Isomers deutlich höher ist. Zudem fällt auf, dass die Coulomb-Kräfte insgesamt abstoßender Natur sind und nur einen geringen Anteil an der Bindungsenergie ausmachen. Die Strukturen der ersten beiden Isomere sind den Clustergeometrien von Zewail et al ähnlich [68]. Für Isomer 1 errechneten sie eine Bindungsenergie von -2260 cm^{-1} , für Isomer 2 kamen sie auf -2170 cm^{-1} , wobei der Coulomb-Anteil hier bei 5 % liegt, was mit den Ergebnissen dieser Arbeit gut übereinstimmt. Die Abweichungen in der berechneten Bindungsenergie lassen sich auf die Verwendung leicht unterschiedlicher Parameter für das intermolekulare Wechselwirkungspotential zurückführen. Zudem verwendeten Zewail und Mitarbeiter andere Partialladungen sowohl für das n-Hexan als auch für das trans-Stilben. Auf Basis dieser Simulationen sowie der gemessenen Fluoreszenzanregungsspektren von Schroeder und Mitarbeitern vermuteten sie, dass im Spektrum mehrere Isomere zu sehen seien. Um einen Anhaltspunkt zu haben, wie groß der Anteil der energetisch ungünstigeren Isomere im Vergleich zum globalen Minimum ist, wurde in dieser Arbeit eine Boltzmann-Abschätzung vorgenommen. Die so erhaltenen Verhältnisse N_i/N_1 stellen dabei nur einen groben Richtwert dar, da im Molekularstrahl keine thermischen Bedingungen vorliegen. Die Besetzungen wurden für drei verschiedene Temperaturen (10, 30 und 50 K) berechnet,

da die genaue Temperatur der Moleküle im Strahl nicht bekannt war. Eine Abschätzung der Rotationstemperatur aus der Rotationskontur des 0_0^0 -Übergangs des *trans*-Stilbens von Klöppel-Riech ergab einen Wert von 20 K bei einem Stagnationsdruck von 2000 hPa [42]. Man kann vermuten, dass die *trans*-Stilben-Cluster möglicherweise eine etwas höhere Temperatur besitzen, daher werden im Folgenden die Besetzungen bei einer Temperatur von 30 K diskutiert. Die berechnete Rotverschiebung für Isomer 2 und 3 des *trans*-Stilben-*n*-Hexan-Clusters ist geringer als die für Isomer 1 ermittelte. Berechnet man nun wie oben beschrieben nach Boltzmann das Verhältnis von Isomer 2 und 3 zu Isomer 1 bei einer geschätzten Strahltemperatur von 30 K, so sieht man, dass der Anteil von Isomer 2 immerhin noch 16 % beträgt (siehe Tabelle 7.7 in Abschnitt 7.6). Dies könnte eine Erklärung für den beobachteten ansteigenden Untergrund im gemessenen REMPI-Spektrum ab einer Verschiebung von ca. -330 cm⁻¹ sein (Abbildung 4.2 in Kapitel 4). Das dritte Isomer ist energetisch so weit entfernt, dass es selbst bei einer höheren Strahltemperatur von 50 K im Spektrum keine Rolle spielen sollte.

7.2.2 Weitere *trans*-Stilben-Alkan-Cluster

Die jeweils energieärmsten Strukturen der restlichen *trans*-Stilben-Alkan-Cluster sind in den Abbildungen 7.6 - 7.8 zu sehen. Zum Vergleich ist auch noch einmal in Abbildung 7.8 die günstigste *trans*-Stilben-*n*-Hexan-Struktur gezeigt.

Das Methan- sowie das Ethan- und das *n*-Propanmolekül liegen ein wenig seitlich des *trans*-Stilbens in der Nähe der Doppelbindung, während die drei anderen Alkane in einer Ebene oberhalb des *trans*-Stilbenmoleküls liegen. Dabei erstrecken sich *n*-Pentan und *n*-Hexan über das gesamte *trans*-Stilben, während *n*-Butan nur über der Doppelbindung und einem der beiden Ringe angeordnet ist. Die sich daraus ergebenden Rotverschiebungen sowie die einzelnen Beiträge zur Wechselwirkungsenergie sind in Tabelle 7.3 zusammengefasst. Die Bindungsenergie nimmt



Abbildung 7.6: Trans-Stilben-Methan- und trans-Stilben-Ethan-Cluster.



Abbildung 7.7: Trans-Stilben-n-Propan- und trans-Stilben-n-Butan-Cluster.



Abbildung 7.8: Trans-Stilben-n-Pentan- und rans-Stilben-n-Hexan-Cluster.

	Grundzustand			angeregter Zustand			
∆lkan	$E_{\rm VdW}$	$E_{\rm Clmb}$	$E_{\rm Bdg}$	$E_{\rm VdW}$	$E_{\rm Clmb}$	$E_{\rm Bdg}$	$\Delta \widetilde{\nu}_{\mathrm{ber}}$
Aikan	$[cm^{-1}]$	$[cm^{-1}]$	$[cm^{-1}]$	$[cm^{-1}]$	$[cm^{-1}]$	$[cm^{-1}]$	$[cm^{-1}]$
Methan	-479	-41	-520	-545	-60	-605	-85
Ethan	-749	-141	-890	-851	-173	-1024	-134
<i>n</i> -Propan	-1057	-57	-1114	-1200	-109	-1309	-195
<i>n</i> -Butan	-1377	2	-1375	-1596	-47	-1643	-268
<i>n</i> -Pentan	-1711	69	-1642	-1991	8	-1983	-341
<i>n</i> -Hexan	-1997	59	-1938	-2320	-6	-2326	-388

Tabelle 7.3: Berechnete intermolekulare Wechselwirkungsenergien und Rotverschiebungen der *trans*-Stilben-Alkan-Cluster.

von Methan zu *n*-Hexan in etwa linear zu (Abbildung 7.9), wobei den Hauptanteil daran die van-der-Waals-Wechselwirkung ausmacht. Die Coulombenergien sind, wie schon bei den *n*-Hexan-Clustern bemerkt, deutlich kleiner.

7.3 Trans-Stilben-Perfluoralkan-Cluster

Zur korrekten Berechnung der Strukturen und der spektralen Verschiebungen der Perfluoralkan-Cluster war es notwendig, für die Perfluoralkane ein detaillierteres Diederwinkelpotential der Form



Abbildung 7.9: Abhängigkeit der Bindungsenergie der *trans*-Stilben-Alkan-Cluster von der Kettenlänge.

$$E_{\text{torsion}} = \sum_{i} \left[\frac{1}{2} V_{1,i} (1 + \cos\varphi_i) + \frac{1}{2} V_{2,i} (1 - \cos2\varphi_i) + \frac{1}{2} V_{3,i} (1 + \cos3\varphi_i) + \frac{1}{2} V_{4,i} (1 - \cos4\varphi_i) \right]$$

zu verwenden. Es wurde von Jørgensen *et al.* [88] entwickelt und beschreibt die helicale Verdrillung der Perfluoralkane in ihrer Minimumstruktur, die diese im Gegensatz zu den Alkanen aufweisen. Für diese Simulationen ist dieses Potential wesentlich realistischer als ein einfaches Diederwinkelpotential. Die berechneten globalen Minima für die *trans*-Stilben-Perfluoralkancluster sind in den Abbildungen 7.10 - 7.12 dargestellt.

Wie bei den Alkanen liegen das Perfluormethan- sowie das Perflurorethan- und



Abbildung 7.10: *Trans*-Stilben-Perfluormethan- und *trans*-Stilben-Perfluorethan-Cluster.



Abbildung 7.11: *Trans*-Stilben-Perfluorpropan- und *trans*-Stilben-Perfluorbutan-Cluster.



Abbildung 7.12: *Trans*-Stilben-Perfluorpentan- und *trans*-Stilben-Perfluorhexan-Cluster.

das *n*-Perfluorpropanmolekül ein wenig seitlich oberhalb der Doppelbindung des trans-Stilbens. Die größeren Perfluoralkane ordnen sich im Gegensatz zu den Alkanen jedoch nicht oberhalb des trans-Stilbenmoleküls parallel zu dessen Achse an, sondern bevorzugen eine "gescherte" Struktur, welche die attraktiven Wechselwirkungen zwischen den elektronegativen Fluoratomen des Perfluoralkans und den elektropositiven Wasserstoffatomen des trans-Stilbens maximiert. In Abbildung 7.13 sind zum Vergleich die Partialladungen für den trans-Stilben-n-Hexanund den trans-Stilben-n-Perfluorhexan-Cluster dargestellt. Die Bindungsenergie nimmt auch bei den Perfluoralkanen mit der Kettenlänge zu (Abbildung 7.14). Die einzelnen Beiträge zur Bindungsenergie können Tabelle 7.4 entnommen werden. Die van-der-Waals- und die Coulombenergien sind bei allen Perfluoralkanen größer als bei den entsprechenden Alkanen, wobei auch hier wieder die Coulombbeiträge klein gegen die van-der-Waals-Wechselwirkungsterme sind. Allerdings ist ihr relativer Anteil mit 14 % höher als bei den Alkan-Clustern. Das heißt, dass selbst die großen trans-Stilben-Perfluoralkan-Cluster - trotz der Drehung des Perfluoralkans relativ zur trans-Stilben-Hauptachse - stabiler als die entsprechenden Alkan-Cluster sind. Trotzdem ist die Rotverschiebung bei den Perfluoralkanen geringer, da hier natürlich die relative Änderung der Clusterstabilisierung beim Übergang vom S_0 - in den S_1 -Zustand entscheidend ist.

7.4 *Trans*-Stilben-Cluster mit Stickstoff, Kohlendioxid und Xenon

Neben den Rechnungen zu den Alkan- und Perfluoralkanclustern wurden auch Rechnungen zu den anderen experimentell untersuchten *trans*-Stilben-Clustern durchgeführt. Das REMPI-Spektrum für den Xenon-Cluster wurde bereits in Referenz [42] vorgestellt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 7.15 sowie in



trans-Stilben-n-Perfluorhexan-Cluster

Abbildung 7.13: Partialladungen im *trans*-Stilben-*n*-Hexan- und im *trans*-Stilben*n*-Perfluorhexan-Cluster.

	G	Grundzustand			angeregter Zustand		
Perfluoralkan	$E_{\rm VdW}$ [cm ⁻¹]	$E_{\rm Clmb}$ [cm ⁻¹]	$E_{\rm Bdg}$ [cm ⁻¹]	$E_{\rm VdW}$ [cm ⁻¹]	$E_{\rm Clmb}$ [cm ⁻¹]	$E_{\rm Bdg}$ [cm ⁻¹]	$\begin{vmatrix} \Delta \widetilde{\nu}_{\rm ber} \\ [\rm cm^{-1}] \end{vmatrix}$
		100					
Perfluormethan	-721	-128	-849	-835	-24	-859	-10
Perfluorethan	-939	-148	-1087	-1084	-75	-1159	-72
<i>n</i> -Perfluorpropan	-1253	-212	-1465	-1439	-80	-1519	-54
<i>n</i> -Perfluorbutan	-1535	-271	-1806	-1756	-186	-1942	-136
<i>n</i> -Perfluorpentan	-1766	-227	-1993	-2019	-181	-2200	-207
<i>n</i> -Perfluorhexan	-1886	-266	-2152	-2158	-202	-2360	-208

Tabelle 7.4: Berechnete intermolekulare Wechselwirkungsenergien und Rotverschiebungen der *trans*-Stilben-*n*-Perfluoralkan-Cluster.



Abbildung 7.14: Abhängigkeit der Bindungsenergie der *trans*-Stilben-*n*-Perfluoralkan-Cluster von der Kettenlänge.



Abbildung 7.15: *Trans*-Stilben-Xenon-, *trans*-Stilben-Stickstoff- und *trans*-Stilben-Kohlendioxid-Cluster.

Tabelle 7.5 dargestellt. Alle drei Clusterpartner ordnen sich jeweils zwischen Phenylring und Doppelbindung an. Bei Stickstoff und Xenon treten nur van-der-Waals-Wechselwirkungen auf, während beim CO_2 die Coulomb-Wechselwirkung mit -368 cm⁻¹ einen beträchtlichen Anteil an der Gesamtenergie ausmacht. Zudem ergeben die Rechnungen für Kohlendioxid im Gegensatz zu allen anderen Clustern interessanterweise eine Blauverschiebung von 21 cm⁻¹, in Übereinstimmung mit dem Experiment.

7.5 Rotverschiebungen

Untersuchungen mit aliphatischen Kohlenwasserstoff-Clusterpartnern sowie den fluorierten Analoga bieten die Möglichkeit, Informationen über intermolekulare Wechselwirkungen und Solvatationseffekte zu erhalten. Experimente dazu wurden unter anderem von Steer *et al.* [21] durchgeführt. Ihre Ergebnisse für Xan-

	Grundzustand			angeregter Zustand			
Clusterpartner	$E_{ m VdW}$ [cm ⁻¹]	$E_{ m Clmb}$ $[m cm^{-1}]$	$E_{ m Bdg}$ [cm ⁻¹]	$E_{ m VdW}$ [cm ⁻¹]	$E_{ m Clmb}$ [cm ⁻¹]	$E_{ m Bdg}$ [cm ⁻¹]	$\begin{vmatrix} \Delta \tilde{\nu}_{\rm ber} \\ [\rm cm^{-1}] \end{vmatrix}$
Xenon	-603	0	-603	-694	0	-694	-91
Stickstoff	-716	0	-716	-822	0	-822	-106
Kohlendioxid	-731	-368	-1099	-837	-240	-1077	22

Tabelle 7.5: Berechnete intermolekulare Wechselwirkungsenergien und spektrale Verschiebungen der *trans*-Stilben-Cluster mit Xenon, Stickstoff und Kohlendioxid.

thion und Azulen sind in Abbildung 7.16 dargestellt. Sie zeigen die Abhängigkeit der experimentellen Rotverschiebung von der Anzahl der Kohlenstoffatome im Clusterpartner.

Für die *n*-Alkane nimmt die Verschiebung mit steigender Kettenlänge zu. Das kann anschaulich dadurch erklärt werden, dass der Chromophor im angeregten Zustand stärker polarisierbar ist als im Grundzustand. Gleichzeitig nimmt auch die Polarisierbarkeit der Alkane mit jeder weiteren CH₂-Gruppe zu. Dadurch kommt es zu einer stärkeren Stabilisierung des angeregten Zustandes, was sich im Spektrum durch eine Rotverschiebung bemerkbar macht. Steer und Mitarbeiter gingen davon aus, dass sich die *n*-Alkane parallel zur Hauptachse des planaren Chromophors befinden, so dass sie ab einer bestimmten Kettenlänge über den Chromophor herausragen. Ab diesem Punkt sollte eine Verlängerung der Kette nur noch geringe Auswirkungen auf die Rotverschiebung haben. Betrachtet man nun die *n*-Perfluoralkane, so würde man zunächst aufgrund der stärkeren Polarisierbarkeit dieser Spezies eine größere Verschiebung erwarten. Allerdings beobachte-



Abbildung 7.16: Abhängigkeit der Rotverschiebung von der Kettenlänge für Azulen- und Xanthion-Cluster mit Alkanen und Perfluoralkanen.

ten Steer und Mitarbeiter genau den gegenteiligen Effekt; für alle Perfluoralkane ist die Rotverschiebung geringer als bei ihren nicht-fluorierten Analoga und sie erreicht schon bei kürzeren Kettenlängen einen konstanten Wert. Steer schlug zur Erklärung ein Modell vor, nach dem das Fluoralkan nur an einer Seite des Chromophors gebunden ist und so eine Kettenverlängerung geringere Auswirkungen auf die spektrale Verschiebung haben sollte. Unsere aus den Spektren abgeschätzten experimentellen Rotverschiebungen zeigen ein ähnliches Verhalten wie es Steer und Mitarbeiter beobachten. Wie in Tabelle 7.6 dargestellt, nimmt die Rotverschiebung bei den *n*-Alkanen mit steigender Kettenlänge zu und erreicht ab einer Kettenlänge von 5 C-Atomen einen konstanten Wert. Die entsprechende Verschiebung bei den analogen *n*-Perfluoralkanen ist geringer, nimmt zunächst

Alkan	$\Delta \widetilde{\nu}_{\mathrm{exp}} [\mathrm{cm}^{-1}]$	Perfluoralkan	$\Delta \widetilde{\nu}_{\mathrm{exp}} [\mathrm{cm}^{-1}]$
Methan	-91 ± 2	Perfluormethan	-65 ± 20
Ethan	-129 ± 2	Perfluorethan	-80 ± 20
<i>n</i> -Propan	-200 ± 10	<i>n</i> -Perfluorpropan	-100 ± 20
<i>n</i> -Butan	-265 ± 10	<i>n</i> -Perfluorbutan	-196 ± 2
<i>n</i> -Pentan	-383.4 ± 0.2	<i>n</i> -Perfluorpentan	-179 ± 10
<i>n</i> -Hexan	$\textbf{-381.9}\pm0,\!2$	<i>n</i> -Perfluorhexan	-122 ± 10

Tabelle 7.6: Gemessene Rotverschiebung der trans-Stilben-Cluster.

auch mit jeder zusätzlichen CF_2 -Gruppe zu und erreicht bei einer Kettenlänge von 4 C-Atomen ein Maximum. Für *n*-Perfluorpentan und *n*-Perfluorhexan nimmt die Rotverschiebung dann wieder ab.

7.6 Vergleich Experiment - MD-Simulationen

Abbildung 7.17 zeigt eine Gegenüberstellung der berechneten und experimentellen Rotverschiebungen für die *n*-Alkan- und *n*-Perfluoralkan-Komplexe. Wie man sieht, werden in beiden Fällen die experimentellen Trends von den MD-Simulationsrechnungen gut wiedergegeben, wobei die Übereinstimmung für die Alkane besser ist als für die Perfluoralkane. Dies kann zum einen mit verbleibenden Ungenauigkeiten in den Kraftfeldparametern für die Perfluoralkane zusammenhängen. Wie schon in Kapitel 7.3 erwähnt, musste ein detaillierteres Modell für das Diederwinkelpotential angenommen werden, da einfachere Potentiale die verdrillte, helicale Struktur der Perfluoralkane nicht richtig beschreiben können. Es ist möglich, dass auch andere Parameter einer genaueren Anpassung bedürfen.



Abbildung 7.17: Abhängigkeit der Rotverschiebung von der Kettenlänge für *trans*-Stilben-Cluster: Vergleich MD-Simulationen vs. Experiment.

Die Tabellen 7.3 und 7.4 zeigen, dass sich sowohl die van-der-Waals- als auch die Coulomb-Energien beim Übergang vom Grund- in den angeregten Zustand ändern. Die Änderung in der van-der-Waals-Energie erreicht man in den MD-Simulationen durch die Anpassung der Lennard-Jones-Parameter für die Phenyl-kohlenstoffatome des *trans*-Stilbens im S₁-Zustand (siehe Tabelle 5.14). Dies entspricht einer Erhöhung der Polarisierbarkeit dieses Zustands und hat eine Stabilisierung des angeregten Clusters zur Folge. Dies führt, wie in Abbildung 7.18 dargestellt, im Mittel zu einer stärkeren Rotverschiebung mit steigender Kettenlänge. Ein Blick auf die Coulomb-Energien zeigt, dass diese bei den Alkanen eine Destabilisierung des Clusters im Grundzustand bzw. eine Stabilisierung des angeregten



Abbildung 7.18: Abhängigkeit der Rotverschiebung von der Kettenlänge und den verschiedenen Beiträgen für *trans*-Stilben-Alkan- und -Pefluoralkan-Cluster.

Zustands verursachen, was zu einer stärkeren Rotverschiebung führt, während bei den Pefluoralkanen der S₀-Zustand stabilisiert wird und man eine geringere Rotverschiebung erhält. In den MD-Simulationen wurde letzterer Effekt durch die unterschiedliche Ladungsverteilung im *trans*-Stilben für den Grund- und den angeregten Zustand realisiert. Erst beide Effekte zusammen können die experimentellen Befunde zufriedenstellend wiedergeben.

Ein Grund für die verbleibenden Abweichungen zwischen Experiment und Simulation könnte sein, dass bei der Berechnung der Verschiebung stets nur das globale Minimum zugrunde gelegt wird, während im Spektrum auch energetisch höherliegende Clusterstrukturen eine Rolle spielen können. In den Tabellen 7.7 und 7.8 sind alle berechneten isomeren Clusterstrukturen, die jeweiligen Bindungsenergien $E_{\rm Bdg}$, die Differenzen der Gesamtenergien $\Delta E_{\rm ges}$ sowie das Verhältnis zur jeweils günstigsten Struktur unter Annahme einer Boltzmann-Verteilung für verschiedene Temperaturen aufgelistet. Die Gesamtenergie setzt sich additiv aus der Bindungsenergie und der internen Energie zusammen. Das globale Minimum stellt jeweils der Cluster mit der günstigsten Gesamtenergie dar. Bis auf eine Ausnahme (Perfluorhexan) ist dies auch immer der Cluster mit der größten Bindungsenergie. Für unseren Fall ist die berechnete Boltzmann-Besetzung nur bedingt anwendbar, da im Strahl keine thermischen Bedingungen herrschen, läßt aber eine grobe Abschätzung der Clusterisomeren-Besetzung zu. Von jedem Cluster gibt es mindestens ein Strukturisomer. Diese Strukturisomere weisen meist eine andere spektrale Verschiebung auf, so dass die aus dem Spektrum bestimmte Verschiebung nicht unbedingt dem Wert für das globale Minimum entsprechen muss. Zusätzlich können diese vorhandenen Strukturisomere eine Erklärung für die breite strukturlose Form vieler Spektren liefern, wie z. B. beim n-Butan. Wie die Rechnungen gezeigt haben, existiert hier eine zweite Struktur, die zwar energetisch etwas ungünstiger ist, aber die gleiche Rotverschiebung aufweist wie die Gleichgewichtsstruktur. Dadurch kommt es zu Linienüberlagerungen im Spektrum und einzelne Linien lassen sich nicht mehr auflösen. Wie das trans-Stilben-n-Perfluorbutan-Spektrum zeigt, sind die Progressionen in den Perfluoralkan-Spektren vermutlich allgemein enger als in den Alkan-Spektren. Hinzu kommt, dass die Höhe der REMPI-Signale für die Perfluoralkane deutlich unter der für die entsprechenden Alkane liegt. Dies könnte eine weitere Erklärung für die strukturlose Form der meisten Perfluoralkan-Spektren sein.

Ein Vergleich der berechneten Verschiebungen der anderen *trans*-Stilben-Cluster (Stickstoff, Kohlendioxid und Xenon) mit den experimentellen zeigt, dass auch diese gut übereinstimmen (vgl. Tabelle 7.9). Die Spektren der ersten beiden Kom-

Isomer-Nr.	$\Delta \widetilde{\nu}_{ m ber}$	$E_{\rm Bdg}$	$\Delta E_{ m ges}$]	N _i /N ₁ bei	
	$[\mathrm{cm}^{-1}]$	$[\mathrm{cm}^{-1}]$	$[\mathrm{cm}^{-1}]$	10 K	30 K	50 K
		Met	han-Cluste	r		
1	-85	-520	0	100 %	100 %	100 %
2	-76	-518	2	75 %	91 %	94 %
		Eth	an-Cluster			
1	-134	-890	0	100 %	100 %	100 %
2	-125	-857	33	1%	21 %	39 %
3	-137	-822	67	$\ll 1\%$	4 %	15 %
4	-140	-812	78	$\ll 1 \%$	2 %	11%
n-Propan-Cluster						
1	-195	-1114	0	100 %	100 %	100 %
2	-184	-1080	34	1 %	20 %	38 %
3	-203	-1047	65	$\ll 1 \%$	4 %	15 %
4	-180	-1044	67	$\ll 1\%$	4 %	15 %
5	-220	-1032	81	$\ll 1 \%$	2 %	10%
6	-163	-1021	90	$\ll 1 \%$	1 %	7 %
		n-Bı	ıtan-Cluste	er		
1	-268	-1375	0	100 %	100 %	100 %
2	-268	-1361	13	15 %	54 %	69 %
		<i>n</i> -Per	ntan-Cluste	er		
1	-341	-1642	0	100 %	100 %	100 %
2	-301	-1598	49	$\ll 1\%$	10%	24 %
3	-311	-1553	86	$\ll 1 \%$	2 %	8 %
<i>n</i> -Hexan-Cluster						
1	-388	-1938	0	100 %	100 %	100 %
2	-376	-1903	38	$\ll 1 \%$	16%	33 %
3	-299	-1687	251	$\ll 1 \%$	$\ll 1\%$	$\ll 1\%$

Tabelle 7.7: Abschätzung der Alkan-Clusterisomeren-Besetzung nach Boltzmann.

Isomer-Nr.	$\Delta \widetilde{\nu}_{ m ber}$	$E_{ m Bdg}$	$\Delta E_{\rm ges}$	Ν	N _i /N ₁ bei	
	$[\mathrm{cm}^{-1}]$	$[\mathrm{cm}^{-1}]$	$[\mathrm{cm}^{-1}]$	10 K	30 K	50 K
	Perfluormethan-Cluster					
1	-10	-849	0	100 %	100 %	100%
2	-119	-845	5	49 %	79 %	87 %
		Perfluor	rethan-Clu	ster		
1	-72	-1087	0	100 %	100 %	100 %
2	-115	-1082	5	49 %	79 %	87 %
3	-78	-1075	14	13 %	51%	67 %
4	-79	-1067	22	4 %	35 %	53%
5	-111	-1060	28	2 %	26 %	45 %
6	-139	-988	83	$\ll 1 \%$	2 %	9%
		<i>n</i> -Perfluo	rpropan-C	luster		
1	-54	-1465	0	100 %	100 %	100 %
2	-122	-1435	63	$\ll 1 \%$	5 %	16%
3	-166	-1345	127	$\ll 1 \%$	$\ll 1 \%$	3%
4	-134	-1339	160	$\ll 1 \%$	$\ll 1 \%$	1 %
		<i>n</i> -Perfluc	orbutan-Cl	uster		
1	-136	-1806	0	100 %	100 %	100 %
2	-145	-1757	93	$\ll 1 \%$	1 %	7 %
n-Perfluorpentan-Cluster						
1	-207	-1993	0	100 %	100 %	100 %
2	-236	-1983	64	$\ll 1\%$	5 %	16%
3	-226	-1899	68	$\ll 1 \%$	4%	14%
4	-218	-1987	91	$\ll 1 \%$	1 %	7 %
5	-231	-1841	106	$\ll 1\%$	1 %	5%

Isomer-Nr.	$\Delta \widetilde{\nu}_{ m ber}$	E_{Bdg}	$\Delta E_{ m ges}$]	N _i /N ₁ bei	
	$[cm^{-1}]$	$[\mathrm{cm}^{-1}]$	$[\mathrm{cm}^{-1}]$	10 K	30 K	50 K
n-Perfluorhexan-Cluster						
1	-208	-2152	0	100 %	100 %	100 %
2	-257	-2223	46	$\ll 1 \%$	11%	27 %
3	-299	-1948	158	$\ll 1 \%$	$\ll 1 \%$	1 %
4	-311	-1950	243	$\ll 1 \%$	$\ll 1 \%$	$\ll 1\%$

Tabelle 7.8: Abschätzung der Perfluoralkan-Clusterisomeren-Besetzung nach Boltzmann.

Clusterpartner	$\Delta \widetilde{\nu}_{ m ber} [m cm^{-1}]$	$\Delta \widetilde{\nu}_{ m exp} \ [m cm^{-1}]$		
Xenon	-91	-130 ± 2		
Stickstoff	-106	-67 ± 2		
Kohlendioxid	22	21 ± 5		

Tabelle 7.9: Vergleich der berechneten mit den experimentellen Clustershifts für die *trans*-Stilben-Cluster mit Xenon, Stickstoff und Kohlendioxid.

plexe sind in Kapitel 4.3 abgebildet, der experimentelle Wert für den Xenon-Cluster stammt aus der Arbeit von Klöppel-Riech [42]. Die berechnete Blauverschiebung für Kohlendioxid beobachtet man auch im Spektrum. Die spektrale Verschiebung des Stickstoff-Clusters wird von den Rechnungen etwas zu groß, der des Xenon-Komplexes etwas zu klein vorhergesagt.

Die vorgestellten Ergebnisse der MD-Simulationen zeigen analoge Trends, wie sie von Steer und Mitarbeitern für die Azulen- und Xanthion-Cluster beobachtet wurden. Die Rotverschiebung der Perfluoralkan-Cluster ist deutlich geringer als die der analogen Alkan-Komplexe. Steer und Mitarbeiter vermuteten daher, dass das Perfluoralkan lediglich seitlich an den Chromophor bindet, während sich das Alkan über den gesamten Aromaten erstreckt. Unsere berechneten Strukturen für die *trans*-Stilben-Cluster zeigen das vermutete Verhalten für die Alkane, während die Perfluoralkane nicht seitlich am Chromophor gebunden sind, sondern im Vergleich mit den Alkanen leicht verdreht über dem *trans*-Stilben liegen. Dies könnte ebenfalls bei den Xanthion- und Azulen-Komplexen der Fall sein. Aufschluss darüber können analoge molekulardynamische Simulationen mit diesen Chromophoren liefern.

Kapitel 8

Ausblick

Zur Beantwortung der Frage, ob in den Spektren mehrere Isomere zu sehen sind, und zur genauen Zuordnung der einzelnen Linien, wird es notwendig sein, weitere Untersuchungen durchzuführen. Experimentell bestünde z. B. die Möglichkeit, verschiedene Strukturisomere eines Clusters mit Hilfe der in Kapitel 2.3 beschriebenen Lochbrennspektroskopie zu trennen. Zusätzlich könnte man zur genaueren Analyse der spektralen Progressionen Frequenzrechnungen durchführen. Dazu selektiert man die Struktur des globalen Cluster-Energieminimums aus einer CHARMM-Rechnung, unterzieht sie in einer MP2-Rechnung einer weiteren quantenmechanischen Optimierung, berechnet dann mit einer geeigneten Methode den angeregten Zustand und im Anschluß daran die Schwingungsfrequenzen des Clusters, die man dann mit dem REMPI-Spektrum vergleichen kann. Aufgrund der Größe der Systeme (46 Atome im Fall des *trans*-Stilben-*n*-Hexan-Clusters) sind diese Rechnungen nicht einfach durchzuführen und zudem sehr zeitaufwendig, so dass sie in dieser Arbeit nicht mehr erscheinen können.

Des weiteren wäre es wünschenswert neben der in der vorliegenden Arbeit beleuchteten Spektroskopie der Cluster komplementäre zeitaufgelöste Messungen durchzuführen. Aus diesen könnte man energieabhängige Geschwindigkeitskonstanten k(E) für die *trans*-Stilben-Isomerisierung in verschiedenen Clustern erhalten, die Auskunft über die Änderung der Barrierenhöhe im ersten angeregten Zustand des komplexierten *trans*-Stilbens geben würden. Aus diesen Ergebnissen könnte man letztlich Schlüsse über die Einflüsse verschiedener Lösungsmittel auf die Isomerisierungsgeschwindigkeit des *trans*-Stilbens ziehen.

Literaturverzeichnis

- M. Ito, T. Ebata und N. Mikami, Ann. Rev. Phys. Chem., 1988, 39, S. 123 147.
- [2] C. E. H. Dessent und K. Müller-Dethlefs, *Chem. Rev.*, 2000, **100**, S. 3999 4021.
- [3] J. A. Syage, P. M. Felker, A. H. Zewail und R. M. Hochstrasser, *Chem. Phys. Lett.*, 1982, 88, S. 266 270.
- [4] P. M. Felker und A. H. Zewail, J. Chem. Phys., 1985, 82, S. 2961 3010.
- [5] J. Schroeder, D. Schwarzer, J. Troe und F. Voß, *J. Chem. Phys.*, 1990, 93(4),
 S. 2393 2404.
- [6] D. H. Waldeck, *Chem. Rev.*, 1991, **91**, S. 415 436.
- [7] L. Banares, A. A. Heikal und A. H. Zewail, *J. Phys. Chem.*, 1992, 96(11),
 S. 4127 4130.
- [8] J. Qian, S. L. Schultz und J. M. Jean, *Chem. Phys. Lett.*, 1995, 233, S. 9 –
 15.
- [9] A. A. Heikal, J. S. Baskin, L. Banares und A. H. Zewail, J. Phys. Chem. A, 1997, 101, S. 572 – 590.

- [10] A. Meyer, J. Schroeder und J. Troe, J. Phys. Chem. A, 1999, 103, S. 10528 10539.
- [11] G. Maneke, J. Schroeder, J. Troe und F. Voß, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1985, 89, S. 896 – 906.
- [12] J. Troe, Chem. Phys. Lett., 1985, 114, S. 241 247.
- [13] D. Schwarzer, Dissertation, Georg-August-Universität Göttingen, 1989.
- [14] J. Schroeder und J. Troe, Chem. Phys. Lett., 1985, 116, S. 453 459.
- [15] J. Schroeder, *Habilitationsschrift*, Georg-August-Universität Göttingen, 1991.
- [16] P. M. Felker und A. H. Zewail, J. Phys. Chem., 1985, 89, S. 5402 5411.
- [17] S. Nordholm und A. Bäck, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2001, 3, S. 2289 –
 2295.
- [18] C. Lienau, J. Schroeder, J. Troe und K. Wack, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1997, **101**(3), S. 614 624.
- [19] J. Schroeder, D. Schwarzer, J. Troe und F. Voß, *J. Chem. Phys.*, 1990, 93,
 S. 2393 2404.
- [20] J. S. Baskin, P. M. Felker und A. H. Zewail, J. Chem. Phys., 1987, 86(5),
 S. 2483 2499.
- [21] H. K. Sinha, O. K. Abou-Zied, M. Ludwiczak, A. Maciejewski und R. P. Steer, *Chem. Phys. Lett.*, 1994, 230, S. 547 – 554.
- [22] R. Disselkamp und E. R. Bernstein, J. Chem. Phys., 1993, 98(6), S. 4339 –
 4354.

- [23] M. S. El-Shall, D. Wright, Y. Ibrahim und H. Mahmoud, J. Phys. Chem. A, 2003, 107, S. 5933 – 5940.
- [24] T. Baumert, T. Frohnmeyer, B. Kiefer, P. Nimlaus, M. Strehle, G. Gerber und A. H. Zewail, *Appl. Phys. B*, 2001, 72, S. 105 – 108.
- [25] B. J. Greenblatt, M. T. Zanni und D. M. Meumark, J. Chem. Phys., 1999, 111(23), S. 10566 – 10577.
- [26] T. E. Dermota, Q. Zhong und A. W. Castleman Jr., *Chem. Rev.*, 2004, **104**,
 S. 1861 1886.
- [27] D. J. Nesbitt und R. W. Field, J. Phys. Chem., 1996, 100, S. 12735 13756.
- [28] F. A. Lindemann, Trans. Faraday Soc., 1922, 17, S. 598.
- [29] H. A. Kramers, *Physica*, 1940, **7**, S. 284.
- [30] M. V. Smoluchowski, Phys. Zeitschr., 1916, 17, S. 557.
- [31] M. Hilbert, A. Wehling, E. Schlodder und P. J. Walla, J. Phys. Chem. B, 2004, 108(34), S. 13022 13030.
- [32] O. K. Rice und H. C. Ramsperger, J. Am. Chem. Soc., 1927, 49, S. 1617.
- [33] L. S. Kassel, J. Phys. Chem., 1928, 32, S. 225.
- [34] R. A. Marcus, J. Chem. Phys., 1952, 20(3), S. 359 364.
- [35] M. G. Evans und M. Polanyi, Trans. Faraday Soc., 1935, 31, S. 875.
- [36] H. Eyring, J. Chem. Phys., 1935, 3, S. 107.
- [37] L. Nikowa, D. Schwarzer, J. Troe und J. Schroeder, *J. Chem. Phys.*, 1992, 97(7), S. 4827 4835.

- [38] R. Mohrschladt, J. Schroeder, D. Schwarzer, J. Troe und P. Vöhringer, J. Chem. Phys., 1994, 101(9), S. 7566 – 7578.
- [39] A. Meyer, J. Schroeder, J. Troe und M. Votsmeier, *J. Photochem. Photobiol. A*, 1997, **105**, S. 345 352.
- [40] K. Oum, K. Luther und J. Troe, J. Phys. Chem. A, 2004, 108, S. 2690 2699.
- [41] K. Luther, K. Oum, K. Sekiguchi und J. Troe, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2004, 6(16), S. 4133 4141.
- [42] M. Klöppel-Riech, *Dissertation*, Georg-August-Universität Göttingen, 2000.
- [43] U. Bellahn, Dissertation, Georg-August-Universität Göttingen, 2001.
- [44] D. Ernst, *Dissertation*, Georg-August-Universität Göttingen, 1999.
- [45] T. Steinel, Dissertation, Georg-August-Universität Göttingen, 2001.
- [46] E. W. Schlag, ZEKE Spectroscopy, Cambridge University Press, New York, 1998.
- [47] J. Saltiel, J. Am. Chem. Soc., 1967, 89(4), S. 1036.
- [48] G. Orlandi und W. Siebrand, Chem. Phys. Lett., 1975, 30, S. 352 354.
- [49] J. Troe und K.-M. Weitzel, J. Chem. Phys., 1988, 88, S. 7030 7039.
- [50] J. Schroeder, T. Steinel und J. Troe, J. Phys. Chem. A, 2002, 106, S. 5510
 5516.
- [51] S. H. Courtney, M. W. Balk, L. A. Philips, S. P. Webb, D. Yang, D. H. Levy und G. R. Fleming, J. Chem. Phys., 1988, 89(11), S. 6697 – 6707.

- [52] C. Müller, *Dissertation*, Georg-August-Universität Göttingen, 2005.
- [53] D. M. Leitner, B. Levine, J. Quenneville, T. J. Martinez und P. G. Wolynes, *J. Phys. Chem. A*, 2003, **107**, S. 10706 – 10716.
- [54] C. Müller, *Diplomarbeit*, Georg-August-Universität Göttingen, 2000.
- [55] P. M. Felker und A. H. Zewail, Chem. Phys. Lett., 1983, 94, S. 454 460.
- [56] R. Mohrschladt, J. Schroeder, J. Troe, P. Vöhringer und M. Votsmeier, Springer Series in Chem. Phys., 1994, 60, S. 499.
- [57] Y. Xu, P. Arboleda und W. Jäger, J. Mol. Spec., 2004, 229(1), S. 47 53.
- [58] Y. Xu, W. Jäger und M. C. L. Gerry, J. Chem. Phys., 1994, 100(6), S. 4171 4180.
- [59] A. McIlroy, R. Lascols, C. M. Lovejoy und D. J. Nesbitt, J. Phys. Chem., 1991, 95, S. 2636 – 2644.
- [60] M. J. Elrod und R. J. Syakally, Chem. Rev., 1994, 94, S. 1975 1997.
- [61] M. A. Suhm und D. J. Nesbitt, *Chem. Soc. Rev.*, 1995, **24**, S. 45 54.
- [62] J. P. Devlin, M. Farnik, M. A. Suhm und V. Buch, *J. Phys. Chem. A*, 2005, 109, S. 955 958.
- [63] P. Ayotte, G. H. Weddle und M. A. Johnson, J. Chem. Phys., 1999, 110, S.
 7129 7132.
- [64] P. S. Weiser, D. A. Wild, P. P. Wolynec und E. J. Bieske, *J. Chem. Phys.*, 1994, **100**(6), S. 4171 4180.
- [65] E. J. Bieske, Chem. Soc. Rev., 2003, 32, S. 231 237.

- [66] D. A. Wild und E. Bieske, Int. Rev. Phys. Chem., 2003, 22(1), S. 129 151.
- [67] E. R. Bernstein, K. Law und M. Schauer, J. Chem. Phys., 1984, 80(1), S. 207 – 220.
- [68] C. Lienau, A. A. Heikal und A. H. Zewail, *Chem. Phys.*, 1993, 175, S. 171 191.
- [69] H. Mahmoud, I. N. Germanenko, Y. Ibrahim und M. S. El-Shall, J. Phys. Chem. A, 2003, 107, S. 5920 – 5932.
- [70] D. O. DeHaan, A. L. Holton und T. S. Zwier, *J. Chem. Phys.*, 1989, 90(8),
 S. 3952 3966.
- [71] T. S. Zwier, J. Chem. Phys., 1989, 90(8), S. 3967 3980.
- [72] W. Demtröder, *Laser Spectroscopy, 3rd edition*, Springer Verlag, Berlin, 2003.
- [73] R. J. Lipert und S. D. Colson, J. Phys. Chem., 1989, 93, S. 3894 3896.
- [74] C. J. Gruenloh, J. R. Carney, C. A. Arrington, T. S. Zwier, S. Y. Fredericks und K. D. Jordan, *Science*, 1997, 276, S. 1678 – 1681.
- [75] J. R. Carney, F. C. Hagemeister und T. S. Zwier, J. Chem. Phys., 1997, 108(9), S. 3379 3382.
- [76] C. J. Gruenloh, J. R. Carney, F. C. Hagemeister, C. A. Arrington und T. S. Zwier, *J. Chem. Phys.*, 1998, **109**(16), S. 6601 6614.
- [77] P. M. Felker, P. M. Maxton und M. W. Schaeffer, *Chem. Rev.*, 1994, 94, S.
 1787 1805.

- [78] T. Lenzer, M. R. Furlanetto, N. L. Pivonka und D. M. Neumark, J. Chem. Phys., 1999, 110(14), S. 6714 – 6731.
- [79] L. Zhu und P. Johnson, J. Chem. Phys., 1991, 94(8), S. 5769 5771.
- [80] H.-J. Dietrich, R. Lindner und K. Müller-Dethlefs, J. Chem. Phys., 1994, 101(4), S. 3399 3402.
- [81] D. P. Taylor, J. G. Goode, J. E. LeClaire und P. M. Johnson, J. Chem. Phys., 1995, 103, S. 6293 – 6295.
- [82] D. J. Wales und J. P. K. Doye, J. Phys. Chem., 1997, 101, S. 5111 5116.
- [83] D. M. Deaven, N. Tit, J. R. Morris und K. M. Ho, *Chem. Phys. Lett.*, 1996, 256, S. 195 200.
- [84] S. Kirkpatrick, C. D. Gelatt und M. P. Vecchi, *Science*, 1983, 220, S. 671 680.
- [85] T. Lenzer, I. Yourshaw, M. R. Furlanetto, N. L. Pivonka und D. M. Neumark, J. Chem. Phys., 2001, 115(8), S. 3578 – 3589.
- [86] W. C. Wiley und I. H. McLaren, *Rev. Sci. Instrum.*, 1955, 26, S. 1150 1157.
- [87] B. R. Brooks, R. E. Bruccoleri, B. D. Olafson, D. J. States, S. Swaminathan und M. Karplus, *J. Comp. Chem.*, 1983, 4(2), S. 187 – 217.
- [88] E. K. Watkins und W. L. Jørgensen, J. Phys. Chem. A, 2001, 105, S. 4118 - 4125.
- [89] A. D. MacKerell Jr., D. Bashford, M. Bellott, R. L. Dunbrack Jr., J. D. Evanseck, M. J. Field, S. Fischer, J. Gao, H. Guo, S. Ha, D. Joseph-McCarthy, L. Kuchnir, K. Kuczera, F. T. K. Lau, C. Mattos, S. Michnick,

T. Ngo, D. T. Nguyen, B. Prodhom, W. E. Reiher III, B. Roux, M. Schlenkrich, J. C. Smith, R. Stote, J. Straub, M. Watanabe, J. Wiorkiewicz-Kuczera, D. Yin und M. Karplus, *J. Phys. Chem. B*, 1998, **102**, S. 3586 – 3616.

- [90] A. K. Dham, W. J. Meath, A. R. Allnatt, R. A. Aziz und M. J. Slaman, *Chem. Phys.*, 1990, **142**, S. 173 – 189.
- [91] G. Steinebrunner, A. J. Dyson, B. Kirchner und H. Huber, *J. Chem. Phys.*, 1998, **109(8)**, S. 3153 3160.
- [92] J. E. Rice, N. C. Handy und P. J. Knowles, J. Chem. Soc., Faraday Trans.
 2, 1987, 83(9), S. 1643 1649.
- [93] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, T. Vreven Jr., K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez und J. A. Pople, "Gaussian 03, Revision C.02", Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.

- [94] C. M. Breneman und K. B. Wiberg, J. Comput. Chem., 1990, 11(3), S. 361 373.
- [95] C. Müller, "Unveröffentlichte Ergebinsse", 2004.
- [96] A. R. Leach, *Molecular Modelling, Principles and applications, 2. edition*, Pearson Verlag, Harlow, 2001.
- [97] J.-W. Chu, B. L. Trout und B. R. Brooks, J. Chem. Phys., 2003, 119(24), S. 12708 – 12717.
- [98] C. Lienau, *Dissertation*, Georg-August-Universität Göttingen, 1991.
- [99] G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure, Bd. II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules, Van Nostrand, New York, 1966.
- [100] J. A. Syage, P. M. Felker und A. H. Zewail, J. Chem. Phys., 1984, 81, S. 4685.
- [101] E. A. Mangle, A. L. Motyka, P. Salvi und M. R. Topp, *Chem. Phys.*, 1987, 112(3), S. 443 456.
- [102] K. B. Wiberg und P. R. Rablen, J. Comput. Chem., 1993, 14(12), S. 1504 1518.
- [103] D. E. Williams, J. Comput. Chem., 1994, 15(7), S. 719 732.
LITERATURVERZEICHNIS

Abbildungsverzeichnis

2.1	Strukturformel von <i>trans</i> -Stilben	15
2.2	Potentialschema des Stilbens.	15
2.3	Energieniveauschema der Lochbrennspektroskopie	19
2.4	Vergleich von (a) PES- und (b) ZEKE/REMPI-Spektroskopie	19
2.5	Schematische Darstellung der Energietransformation beim Basin-	
	Hopping-Algorithmus für ein eindimensionales Beispiel	23
3.1	Überblick über die Molekularstrahlapparatur.	27
3.2	Schnittbild der Vakuumkammern.	27
3.3	FIG-Signal; $T_{\text{Düse}} = 200 ^{\circ}\text{C}$, eingestellte "On-Time": 165 μ s,	
	Poppet-Material: PPS	31
3.4	Schematischer Aufbau des Flugzeitmassenspektrometers	32
3.5	Nanosekundenlasersystem.	34
3.6	Form des Scanmate-Lichtimpulses bei 645.2 nm	34
3.7	Impulsfolgediagramm des Experiments.	35
3.8	Mischstand zur Präparation von Gasmischungen.	36
3.9	Ablauf der Datenauswertung	39
3.10	Integrationsergebnis für eine Linie des trans-Stilben-n-Hexan-	
	Clusters; Schrittweite: 0.0005 nm.	39

4.1	Übersicht der REMPI-Spektren für die trans-Stilben-n-Alkan-	
	Cluster.	44
4.2	REMPI-Spektrum des <i>trans</i> -Stilben- <i>n</i> -Hexan-Clusters; p_{stag} =	
	2 bar, $T_{trans-Stilben} = 100 ^{\circ}\text{C}$, 0.03 Vol% <i>n</i> -Hexan in Helium	46
4.3	REMPI-Spektrum des <i>trans</i> -Stilben- <i>n</i> -Pentan-Clusters; p_{stag} =	
	2 bar, $T_{trans-Stilben} = 100 ^{\circ}\text{C}$, 0.03 Vol% <i>n</i> -Pentan in Helium	46
4.4	Übersicht der REMPI-Spektren für die trans-Stilben-n-Perfluoralkan-	
	Cluster	48
4.5	Überblick über die REMPI-Spektren der weiteren untersuchten	
	trans-Stilben-Cluster.	49
5.1	Torsionspotential der Perfluoralkane.	56
5.2	Bezeichnung der Benzylradikal-Atome im Grund- und angeregten	
	Zustand	63
5.3	Bezeichnung der trans-Stilben-Atome im Grund- und angeregten	
	Zustand	66
6.1	Vergleich des ns-REMPI-Spektrums des trans-Stilben-n-Hexan-	
	Clusters mit dem ps-FA-Spektrum von Schroeder und Mitarbei-	
	tern im Bereich von -400 cm ⁻¹ bis zum 0_0^0 -Übergang des <i>trans</i> -	
	Stilbens	74
6.2	Vergleich des trans-Stilben-n-Hexan-Spektrums mit dem trans-	
	Stilben-Spektrum [52] und versuchsweise Zuordnung der Linien	75
6.3	Vergleich des trans-Stilben-n-Pentan-Spektrums mit dem trans-	
	Stilben-Spektrum [52] und versuchsweise Zuordnung der Linien	79
6.4	Vergleich des trans-Stilben-n-Perfluorbutan-Spektrums mit dem	
	trans-Stilben-Spektrum [52] und versuchsweise Zuordnung der	
	Linien	84

144

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

6.5	Vergleich des trans-Stilben-Methanol-Spektrums mit dem trans-	
	Stilben-Spektrum [52] und versuchsweise Zuordnung der Linien	85
7.1	Globales Minimum des Benzyl(X^2B_2)-Stickstoff-Clusters	91
7.2	Globales Minimum des Benzyl(X^2B_2)-Methan-Clusters	91
7.3	Drei Isomere des Benzyl(X^2B_2)-Ethan-Clusters	91
7.4	Vier Isomere des Benzyl(X^2B_2)- <i>n</i> -Propan-Clusters	91
7.5	Isomere trans-Stilben-n-Hexan-Cluster und Energien relativ zum	
	globalen Minimum	93
7.6	Trans-Stilben-Methan- und trans-Stilben-Ethan-Cluster	95
7.7	<i>Trans</i> -Stilben- <i>n</i> -Propan- und <i>trans</i> -Stilben- <i>n</i> -Butan-Cluster	95
7.8	Trans-Stilben-n-Pentan- und rans-Stilben-n-Hexan-Cluster	95
7.9	Abhängigkeit der Bindungsenergie der trans-Stilben-Alkan-	
	Cluster von der Kettenlänge.	97
7.10	Trans-Stilben-Perfluormethan- und trans-Stilben-Perfluorethan-	
	Cluster.	97
7.11	Trans-Stilben-Perfluorpropan- und trans-Stilben-Perfluorbutan-	
	Cluster.	98
7.12	Trans-Stilben-Perfluorpentan- und trans-Stilben-Perfluorhexan-	
	Cluster.	98
7.13	Partialladungen im trans-Stilben-n-Hexan- und im trans-Stilben-	
	<i>n</i> -Perfluorhexan-Cluster	99
7.14	Abhängigkeit der Bindungsenergie der trans-Stilben-n-Perfluoralkan	-
	Cluster von der Kettenlänge.	99
7.15	Trans-Stilben-Xenon-, trans-Stilben-Stickstoff- und trans-Stilben-	
	Kohlendioxid-Cluster.	100
7.16	Abhängigkeit der Rotverschiebung von der Kettenlänge für	
	Azulen- und Xanthion-Cluster mit Alkanen und Perfluoralkanen	101

7.17	Abhängigkeit der Rotverschiebung von der Kettenlänge für trans-
	Stilben-Cluster: Vergleich MD-Simulationen vs. Experiment 102
7.18	Abhängigkeit der Rotverschiebung von der Kettenlänge und
	den verschiedenen Beiträgen für trans-Stilben-Alkan- und -
	Pefluoralkan-Cluster

Tabellenverzeichnis

3.1	Übersicht über die verwendeten Chemikalien.	37
4.1	Anteil der Alkane in der Trägergasmischung.	44
4.2	Experimentell bestimmte Verschiebungen der trans-Stilben-n-	
	Alkan-Cluster relativ zu isoliertem <i>trans</i> -Stilben	45
4.3	Anteil der Perfluoralkane in der Trägergasmischung.	47
4.4	Experimentell bestimmte Verschiebungen der trans-Stilben-n-	
	Perfluoralkan-Cluster relativ zu isoliertem <i>trans</i> -Stilben	48
4.5	Anteil der Clusterpartner in der Trägergasmischung	49
4.6	Experimentell bestimmte Verschiebungen der weiteren untersuch-	
	ten <i>trans</i> -Stilben-Cluster relativ zu isoliertem <i>trans</i> -Stilben	49
5.1	Parameter des harmonischen Bindungspotentials der Alkane und	
	Perfluoralkane.	57
5.2	Parameter des Winkelpotentials der Alkane	57
5.3	Parameter des Diederwinkelpotentials der Alkane	58
5.4	Parameter des Winkelpotentials der Perfluoralkane	58
5.5	Parameter des Diederwinkelpotentials der Perfluoralkane	59
5.6	Berechnete Ladungen der Perfluoralkane.	60
5.7	Inter- und intramolekulare Lennard-Jones-Parameter der Alkane	
	und Perfluoralkane.	61

5.8	Parameter des harmonischen Bindungspotentials und Lennard-	
	Jones-Parameter für Stickstoff.	61
5.9	Lennard-Jones-Parameter für Xenon und Kohlendioxid	62
5.10	Intramolekulare Kraftfeldparameter für Kohlendioxid	62
5.11	Lennard-Jones-Parameter und Partialladungen für das Benzylra-	
	dikal im Grundzustand und im angeregten Zustand	64
5.12	Bindungslängen und Winkel des trans-Stilbens im Grundzustand.	66
5.13	Bindungslängen und Winkel des trans-Stilbens im ersten angereg-	
	ten Zustand.	67
5.14	Lennard-Jones-Parameter und Partialladungen für trans-Stilben	
	im Grund- und angeregten Zustand.	68
c 1		
6.1	Versuchsweise Zuordnung ausgewahlter Linien des trans-Stilben-	
	<i>n</i> -Hexan-Clusterspektrums im Vergleich zu der von Schroeder <i>et</i>	
	al	78
6.2	Versuchsweise Zuordnung der Linien des trans-Stilben-n-Pentan-	
	Clusterspektrums	82
6.3	Versuchsweise Zuordnung der Linien des trans-Stilben-n-	
	Perfluorbutan-Clusterspektrums.	83
6.4	Versuchsweise Zuordnung der Linien des trans-Stilben-Methanol-	
	Clusterspektrums	85
7.1	Berechnete Energien ($E_{\rm vdW}$, $E_{\rm Clmb}$ und $E_{\rm Bdg}$) und Rotverschie-	
	bungen für den Übergang vom Benzyl-Grundzustand X^2B_2 in den	
	ersten angeregten Zustand 1^2A_2 und Vergleich mit den Daten von	
	Bernstein <i>et al</i>	91
7.2	Intermolekulare Wechselwirkungsenergien und Rotverschiebung	
	der <i>trans</i> -Stilben- <i>n</i> -Hexan-Isomere.	93

TABELLENVERZEICHNIS

7.3	Berechnete intermolekulare Wechselwirkungsenergien und Rot-
	verschiebungen der <i>trans</i> -Stilben-Alkan-Cluster
7.4	Berechnete intermolekulare Wechselwirkungsenergien und Rot-
	verschiebungen der <i>trans</i> -Stilben- <i>n</i> -Perfluoralkan-Cluster 99
7.5	Berechnete intermolekulare Wechselwirkungsenergien und spek-
	trale Verschiebungen der trans-Stilben-Cluster mit Xenon, Stick-
	stoff und Kohlendioxid
7.6	Gemessene Rotverschiebung der trans-Stilben-Cluster 103
7.7	Abschätzung der Alkan-Clusterisomeren-Besetzung nach Boltz-
	mann
7.8	Abschätzung der Perfluoralkan-Clusterisomeren-Besetzung nach
	Boltzmann
7.9	Vergleich der berechneten mit den experimentellen Clustershifts
	für die trans-Stilben-Cluster mit Xenon, Stickstoff und Kohlendi-
	oxid

TABELLENVERZEICHNIS

150

Danksagung

Herrn Prof. Dr. J. Troe gilt mein Dank für die Förderung dieser Arbeit und die hervorragenden Arbeitsbedingungen, die seine Abteilung am Max-Planck-Institut für biophysikalische Chemie bietet.

Des weiteren danke ich Dr. Thomas Lenzer für die exzellente Betreuung sowie die großartige Unterstützung in allen praktischen und theoretischen Fragen. Seine stete Hilfs- und Diskussionsbereitschaft sowie sein großer Erfahrungsschatz haben sehr zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Für viele anregende und interessante Diskussionen und die neuen Einblicke, die ich daraus gewonnen habe, danke ich Prof. Dr. Jörg Schroeder sowie Prof. Dr. Dirk Schwarzer.

Besonderer Dank gebührt auch meinem Kollegen Duncan Wild für die gute Zusammenarbeit im Labor und seinen tatkräftigen Einsatz, wenn es um die Lösung experimenteller oder theoretischer Probleme ging. Nicht zu vergessen unsere kleine "Teerunde", mit meinen liebenswerten Kollegen Michael Hilbert, Christian Reichardt, Sebastian Kühn und Hendrik Hippchen, bei denen ich mich für das gute Arbeitsklima und die meist sehr erheiternden Mittagspausen bedanken möchte, die immer ein Lichtblick waren, auch wenn es mal im Labor oder mit den Rechnungen nicht so lief.

Christian Schröder danke ich für die kleine Einführung in CHARMM und den geduldigen und prompten Support, wenn ich mal wieder eine Fehlermeldung nicht verstehen konnte. Anatole Neufeld und Aliaksandr Kandratsenka sowie Rainer Oswald habe ich für ihre Hilfsbereitschaft bei allen anderen theoretischen Fragestellungen zu danken.

Bei Martin Fechner möchte ich mich für sein Engagement in allen Computerund Netzwerkfragen bedanken. Ohne ihn und seine Hilfsbereitschaft wären viele Projekte gar nicht realisierbar gewesen.

Mein Dank gilt weiterhin Herrn H. Meyer für die Hilfe in vielen elektronischen Belangen sowie die Entwicklung des Meßprogramms. Stellvertretend für die Mitarbeiter der Werkstätten möchte ich Herrn B. Wallmann und Herrn M. Schmidt danken, die durch die schnelle Umsetzung unserer Wünsche erheblich zu den guten Arbeitsbedingungen beigetragen haben.

Schließlich danke ich all meinen Freunden, die mich auf meinem Weg begleitet und unterstützt haben, und ganz besonders meiner Familie, die immer für mich da war und mir dieses Studium erst ermöglicht hat.

Lebenslauf

Ich wurde am 18. Juli 1977 als Tochter von Karin und Dr. Karl-Heinz Weirich in Göttingen geboren. Ich bin deutsche Staatsbürgerin. Von 1983 bis 1987 besuchte ich Grundschulen in Göttingen, Holzgerlingen und Sindelfingen. Im August 1987 wechselte ich auf das Stiftsgymnasium in Sindelfingen, wo ich 1996 die Allgemeine Hochschulreife erlangte. Im Oktober desselben Jahres begann ich mein Chemiestudium an der Georg-August-Universität zu Göttingen, wo ich 1998 die Diplom-Vorprüfung bestand. Im November 2000 begann ich am Max-Planck-Institut für biophysikalische Chemie unter der Anleitung von Prof. Dr. J. Troe meine Diplomarbeit zum Thema REMPI-Spektroskopie an 2-Phenylinden und verwandten Molekülen im Überschalldüsenstrahl und schloss das Studium im November 2001 mit der Diplom-Prüfung ab. Anschließend setzte ich meine Forschungstätigkeit am Max-Planck-Institut für biophysikalische Chemie in Göttingen als wissenschaftliche Mitarbeiterin in der Abteilung für Spektroskopie und photochemische Kinetik fort und beschäftigte mich mit der REMPI-Spektroskopie von *trans*-Stilben-Clustern im Überschalldüsenstrahl, woraus die vorliegende Arbeit entstand. Seit Mai 2003 bin ich mit dem Chemiker Dr. Christian Schröder verheiratet.