

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	9
2	Allgemeine Betrachtungen	11
2.1	Unimolekulare Reaktionen	11
2.1.1	Theoretische Beschreibung unimolekularer Prozesse . . .	12
2.1.2	Experimentelle Ansätze	14
2.2	Photophysik des <i>trans</i> -Stilbens	15
2.3	Methoden der Clusterspektroskopie	17
2.4	Berechnung von Clusterstrukturen	21
2.4.1	Genetische Algorithmen	21
2.4.2	Basin-Hopping	22
2.4.3	Simulated Annealing	23
3	Experimentelle Technik	25
3.1	Molekularstrahlapparatur	25
3.1.1	Expansion im Überschalldüsenstrahl	25
3.1.2	Experimenteller Aufbau	27
3.2	Flugzeitmassenspektrometer	31
3.2.1	Ionenbeschleunigung und Ionenoptik	31
3.2.2	Der Mikrokanalplatten-Detektor	32

3.3	Nanosekundenlasersystem	33
3.4	Präparation	36
3.4.1	Verwendete Chemikalien	36
3.4.2	Mischstand	36
3.5	Messprozess und Auswertung der Daten	38
3.6	Systematische Fehler und Reproduzierbarkeit	41
4	REMPI-Experimente an <i>trans</i>-Stilben-Clustern	43
4.1	<i>Trans</i> -Stilben- <i>n</i> -Alkan-Cluster	43
4.2	<i>Trans</i> -Stilben- <i>n</i> -Perfluoralkan-Cluster	47
4.3	Weitere <i>trans</i> -Stilben-Cluster	48
5	Molekulardynamische Simulationen und MP2-Rechnungen	51
5.1	Wechselwirkungspotentiale	53
5.1.1	Intermolekulare Potentiale	53
5.1.2	Intramolekulare Potentiale	53
5.2	Simulierte Systeme	55
5.2.1	Die Clusterpartner	56
5.2.2	Testsysteme: Cluster des Benzylradikals	63
5.2.3	<i>Trans</i> -Stilben-Cluster	65
5.3	Simulationsbox	69
5.4	Simulated Annealing	69
5.5	Berechnung der S_0 - S_1 -Übergangsenergie	71
6	Interpretation der Spektren	73
6.1	<i>Trans</i> -Stilben- <i>n</i> -Hexan-Spektrum	73
6.2	<i>Trans</i> -Stilben- <i>n</i> -Pentan-Spektrum	79
6.3	<i>Trans</i> -Stilben- <i>n</i> -Perfluorbutan-Spektrum	80
6.4	<i>Trans</i> -Stilben-Methanol-Spektrum	84

<i>INHALTSVERZEICHNIS</i>	3
6.5 Spektren anderer ausgewählter <i>trans</i> -Stilben-Cluster	86
7 Simulationsergebnisse und Diskussion	89
7.1 Testsysteme: Benzylradikalcluster	89
7.2 <i>Trans</i> -Stilben- <i>n</i> -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 <i>Trans</i> -Stilben-Perfluoralkan-Cluster	97
7.4 <i>Trans</i> -Stilben-Cluster mit Stickstoff, Kohlendioxid und Xenon . .	100
7.5 Rotverschiebungen	100
7.6 Vergleich Experiment - MD-Simulationen	102
8 Ausblick	109