

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 Lösungsmittleinflüsse 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 Schwingungsenergieum-

verteilung geschwindigkeitsbestimmend wird [17]. Durch das Studium von van-der-Waals-Clustern, die quasi eine Brücke zwischen der kondensierten Phase und dem isolierten Molekül bilden, versucht man, weitere Informationen über den Lösungsmiteleinfluss 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 Clusterspektren 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 Spinnultiplizität. 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 Ordnung erhält. Den Übergang vom Hoch- in den Niederdruckbereich nennt man „fall-off“-Bereich. Bei noch höheren Dichten nehmen auch die Lösungsmiteleigenschaften 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 Lösungsmiteleigenschaften, 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]:



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 populierte 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:

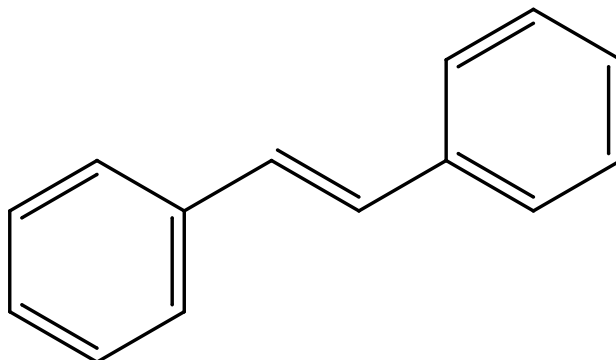
$$k(E) = \frac{W^*(E - E_0)}{h \cdot \rho(E)} \quad (2.1)$$

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:

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

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 Lösungsmiteleigenschaften 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 (S_1), von wo aus sie direkt durch Fluoreszenz wieder in den Grundzustand zurückkehren können. Besitzen die Moleküle im S_1 -Zustand genügend Energie, so können sie eine Barriere überqueren und erreichen den sogenannten Phantomzustand ($\Theta = 90^\circ$). Von dort aus können die Moleküle durch den strahlungslosen Prozess der Inneren Konversion (internal conversion, IC) auf die S_0 -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 vermiedene-

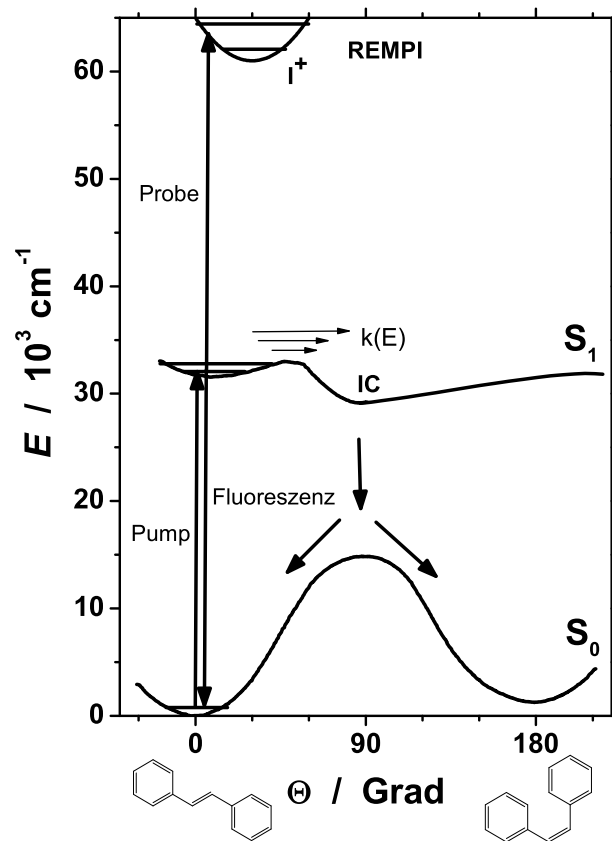


Abbildung 2.2: Potentialschema des Stilbens.

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 S_1 -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 S_1 - und S_2 -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 Molekularstrahl Daten er-