

- Teilprojekt A4: **Laserspektroskopische Untersuchungen zur Energetik und Dynamik in Aggregaten organischer Moleküle**
- Teilprojektleiter: **Prof. Dr. Helmut Baumgärtel**
- Dienstanschrift: **Freie Universität Berlin, Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Takustr. 3, 14195 Berlin**
- Kommunikation: **Tel: 0049 30 838 2095 Fax; 0049 30 838 2717
E-Mail: baum@chemie.fu-berlin.de**
- Fachgebiet und Arbeitsrichtung: **Physikalische Chemie**
- Keywords: **Molekulare Aggregate, Isomere, ab initio-Rechnungen, PE-Spektren, FIR-Experimente**

Übersicht über Ergebnisse aus den Jahren 1995 - 1998

Aromatische Substitution und Ionen-Molekül-Reaktionen

1. Die Untersuchung von Ionen-Molekül-Reaktionen in molekularen Aggregaten wurden fortgesetzt. Es ergaben sich zwei Schwerpunkte der Untersuchungen:
 - a. Strukturisomere Aggregate
 - b. Konkurrierender Elektronen- und Protonentransfer in Aggregaten

Bereits bei 1:1-Aggregaten mehratomiger Moleküle sind aufgrund der Anisotropie der intermolekularen Wechselwirkung verschiedene gegenseitige geometrische Anordnungen der Komponenten ("Konformere") denkbar, denen lokale Minima auf der Energiehyperfläche entsprechen. Bei 1:2-Komplexen sind zusätzlich zu verschiedenen Konformeren verschiedene Stellungsisomere nach dem Muster ABA und A₂B denkbar. Für die detaillierte Betrachtung chemischer Reaktionen ist es notwendig zu wissen, ob verschiedene Konformere bzw. Stellungsisomere im untersuchten Ensemble der Aggregate vorliegen und welche es sind.

Wir haben diese Fragestellung im wesentlichen an zwei Systemen bearbeitet, an Difluorbenzol/ Ammoniak und o-Xylol/Dimethylamin-Clustern. Es ist naheliegend, zunächst mit quanten-chemischen Rechnungen an 1:1- und 1:2-Aggregaten herauszufinden, wieviele Minima auf der Energiehyperfläche existieren. Hierzu wurden systematische ab initio-Rechnungen auf HF/6-3 1 G^{**} mit Strukturoptimierung auf MP2-Niveau durchgeführt, die sowohl die Strukturen als auch die Bindungsenergien der Aggregate liefern.

Die Ergebnisse solcher Rechnungen an 1:1 - und 1:2-Aggregaten von o-, m-, p-Difluorbenzol (o-DFB, m-DFB, p-DFB) mit Ammoniak lieferten Ergebnisse, die hier am Beispiel des m-Difluorbenzol/Ammoniak-Systems näher beschrieben werden. Das o-Difluorbenzol/Ammoniak- und p-Difluorbenzol/Ammoniak-System liefert vergleichbare Resultate.

Für den neutralen Komplex m-DFB/NH₃ (Abb. 1) wird nur ein Minimum gefunden, bei dem

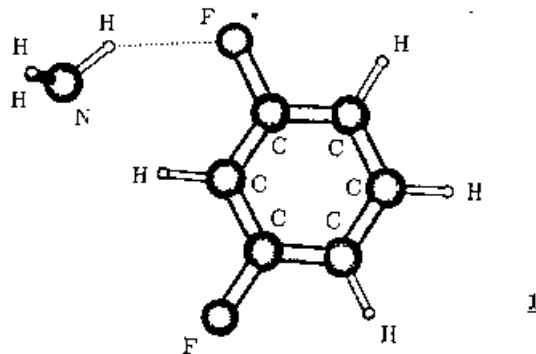


Abb. 1 a: Struktur des neutralen 1:1-Komplexes von m-Difluorbenzol mit Ammoniak, berechnet mit KHF/6-31 G**

der Stickstoff des Ammoniaks in der Ebene des Aromaten liegt und eine H-Brücke zum F-Substituenten ausbildet und eine zweite, schwächere zwischen dem lone pair am Stickstoff und dem metaständigen Proton des Aromaten angenommen werden kann ("in plane"-Struktur). Für den entsprechenden ionischen 1:1-Komplex werden vier verschiedene Minima gefunden. Die intermolekularen Bindungsenergien des neutralen Komplexes ($E_B = 103$ meV) unterscheiden sich erwartungsgemäß stark von denen der ionischen Aggregate ($E_B(1) = 612$ meV, $E_B(2) = 620$ meV, $E_B(3) = 594$ meV, $E_B(4) = 568$ meV).

Abb. 1 zeigt die Geometrie der einzelnen Strukturen. Es ist bemerkenswert, daß nur im ionischen Aggregat eine "on top"-Struktur gefunden wird, bei der das Ammoniakmolekül auf dem aromatischen Kation lokalisiert ist.

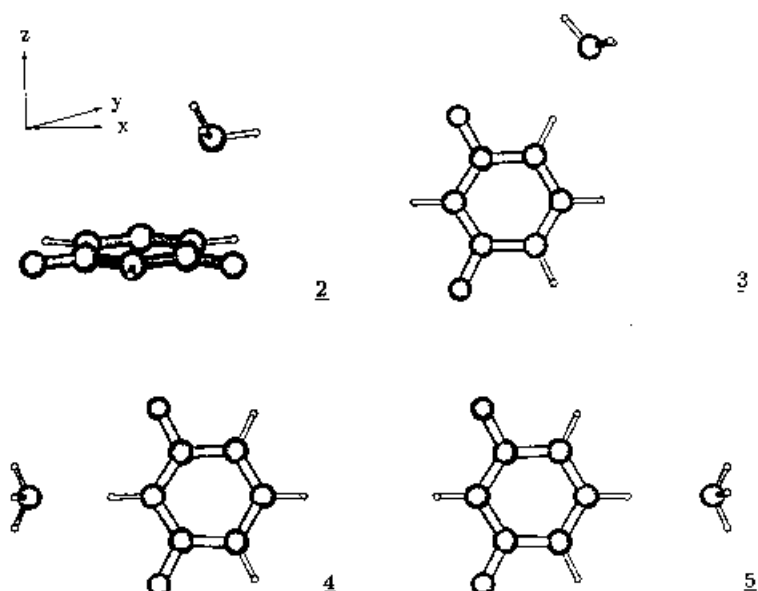


Abb. 1 b: Unterschiedliche stabile, *kationische* Aggregate m-Difluorbenzol/Ammoniak (1:1), berechnet mit UHF/6-31 G**

Die 1:2-Komplexe (Abb. 2) zeigen deutlich unterschiedliche Strukturen. Für den neutralen Komplex wurden drei verschiedene Isomere gefunden; die Strukturen zeigen charakteristische Unterschiede: zwei der Strukturen sind A_2B -Strukturen, bei denen Ammoniakdimere entweder "in plane" oder "on top" zum Aromaten angeordnet sind. Die dritte Struktur ist eine "in plane" ABA-Struktur. Die Unterschiede der Strukturen spiegeln sich in den Bindungsenergien wider. Die A_2B -Strukturen besitzen Bindungsenergien von 328 meV (A_2B in plane) und 275 meV (A_2B on top), während die ABA in plane-Struktur nur eine Bindungsenergie von 156 meV aufweist, also vergleichsweise weniger als der 1:1-Cluster. Für das ionische 1:2-Aggregat wird in den Rechnungen nur eine einzige Struktur gefunden (A_2B on top). Sie besitzt eine Bindungsenergie von 1,85 eV, die Mulliken-Populationsanalyse weist auf hohen Ladungstransfer vom Stickstoff zum aromatischen Kation hin, was mit dem Bild einer Dewar-Struktur übereinstimmt.

Die Difluorbenzol/Ammoniak-Komplexe wurden mit R2PI-5pektroskopie untersucht. Dabei wurde - wie erwartet - die HF-Abspaltung unter Bildung von Fluoranilin-Kationen in 1:2-Systemen gefunden. Diese Untersuchungen und analoge Experimente mit o-Difluorbenzol/ $(NH_3)_2$ und p-Difluorbenzol/ $(NH_3)_2$ ergänzen frühere Untersuchungen an Fluorchlorbenzol/Ammoniak-Aggregaten. Interessanterweise findet man im R2PI-Spektrum des 1:1-Komplexes keine direkten Hinweise auf den 1:2-Komplex als Precursor, wohl aber zwei

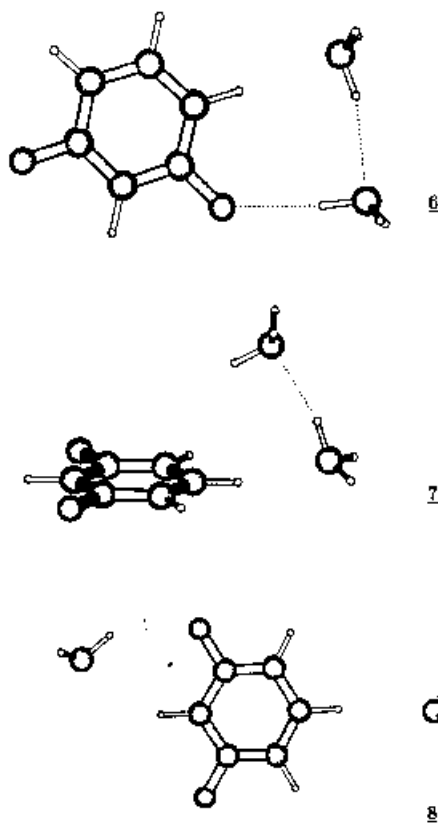


Abb. 2a: Unterschiedlich stabile, *neutrale* m-Difluorbenzol/Ammoniak (1:2)-Komplexe, berechnet mit UHF/6-31 G**

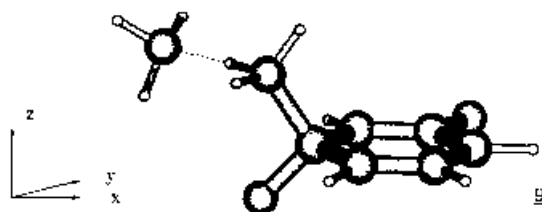


Abb. 2b: Stabiler *ionischer* m-Difluorbenzol/Ammoniak (1:2)-Cluster ("Wheland-Struktur"), berechnet mit UHF/6-31 G**

ausgeprägte Signale, die aufgrund ihrer Lage und Identität eher unterschiedlichen Konformeren als intermolekularen Schwingungen eines einzigen Aggregats zugeordnet werden können. Weitere ab initio-Rechnungen wurden am System *o*-Xylol/Dimethylanilin durchgeführt (siehe unten).

Die geschilderten Berechnungen weisen überzeugend auf die mögliche Existenz von unterschiedlichen Aggregatstrukturen hin. Da damit noch keine Antwort auf die Frage gegeben wird, welche dieser Strukturen bei der adiabatischen Expansion gebildet wird, wurde versucht, das Auftreten verschiedener neutraler Konformere gröÙenelektrierter Aggregate im Molekularstrahl experimentell nachzuweisen. Ausgehend von der Annahme, daß unterschiedliche Strukturen unterschiedliche Ionisierungspotentiale besitzen sollten, wurde ein Experiment zur *Messung von Photoelektronenspektren massenselektierter Aggregate* aufgebaut. Kernstück dieses Experiments ist ein "magnetic bottle"-Flugzeitspektrometer für Elektronen. Die Wahl fiel auf diesen Spektromertyp, weil die Targetdichte spezifischer Cluster im Molekularstrahl sehr klein und daher sehr hohe "collection efficiency" für die Photoelektronen erforderlich ist. Der Aufbau des Experiments ist in Abb. 3 schematisch dargestellt. Die Photoelektronenenergie wird nach resonanter 2-Photonenanregung gemessen, wobei der S_1 -Zustand zur Selektion definierter Cluster aus dem gesamten Clusterensemble des Molekularstrahls herangezogen wird. REMPI-Spektren können mit derselben geometrischen Anordnung, wie sie für die Aufnahme der Photoelektronenspektren verwendet wird, gemessen werden.

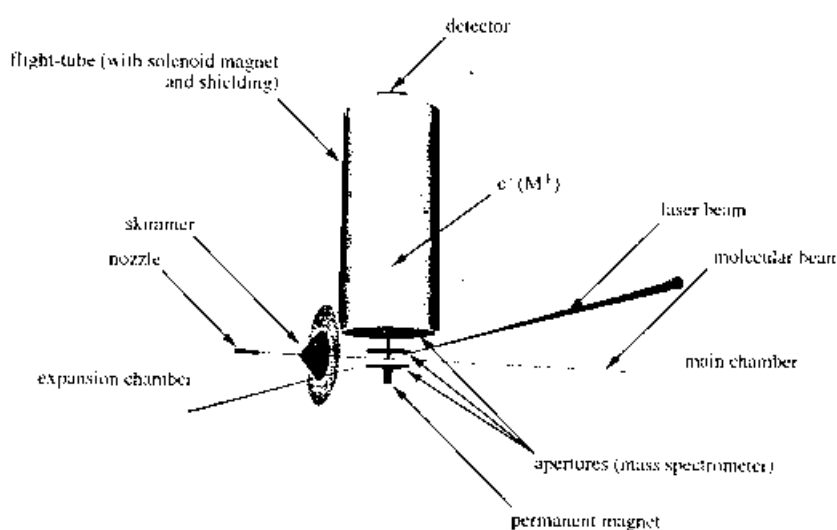


Abb. 3: Schema des Photoelektronenspektrometers ("magnetic bottle"-TOF-Typ)

In ersten Testmessungen wurden Toluol/Edelgas- und Toluol/Diethylether-Aggregate untersucht. Als Beispiel sind in Abb. 4 Photoelektronenspektren von Toluol und Toluol/Ar abgebildet. Die Photoelektronenspektren zeigen gut aufgelöste intermolekulare Schwingungen des Toluols, die sich in den Toluol/Edelgas-Clustern geringfügig, aber signifikant verändern /EB 98/. Die Energieauflösung, die bisher erreicht wurde (10 meV), reicht zum Studium intermolekularer Schwingungen noch nicht aus. Es wurden folgende Ionisierungsenergien bestimmt: Toluol: 8,856 eV, Toluol/Ar (1:1): $8,836 \pm 0,005$ eV, Tol/Kr(1:1): $8,831 \pm 0,005$ eV, Tol/Xe(1:1): $8,817 \pm 0,005$ eV. Im REMPI-Spektrum des Toluol/Diethylether(1 : 1)-Aggregats traten verschiedene Resonanzen auf. Es wurden die Ionisierungspotentiale dieses Aggregats nach Anregung in zwei Resonanzen, die um 26 cm^{-1} getrennt sind, bestimmt; man erhält zwei unterschiedliche Photoelektronenspektren, die entsprechenden Ionisierungspotentiale unterscheiden sich um 48 cm^{-1} , so daß das Vorliegen von 1:1 -Aggregaten mit unterschiedlicher Geometrie nicht ausgeschlossen werden kann. Weitere Untersuchungen zur Identifizierung von Isomeren sind im Gange.

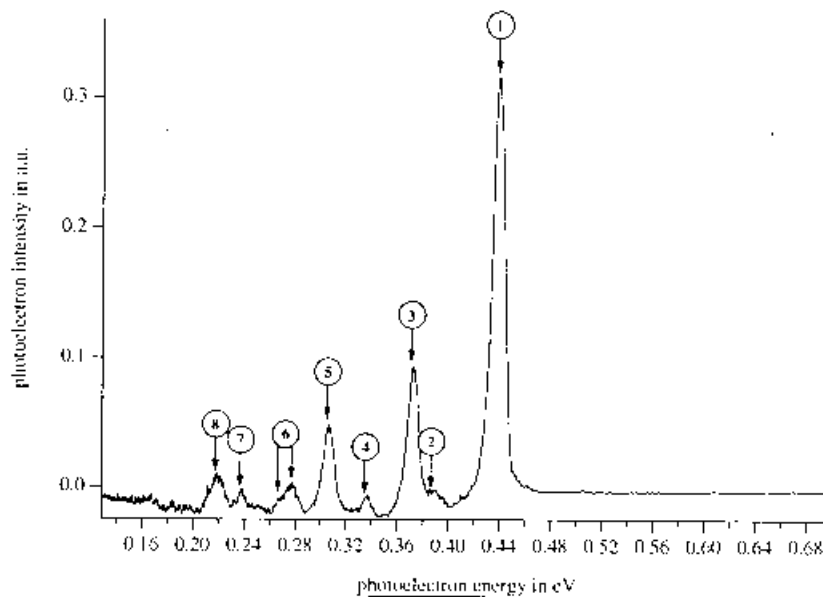


Abb. 4a: Photoelektronenspektrum Toluol nach resonanter Zweiphotonenionisation bei 37484.07 cm^{-1} . Das Spektrum ist eine Mittelung über 1000 Laserpulse.

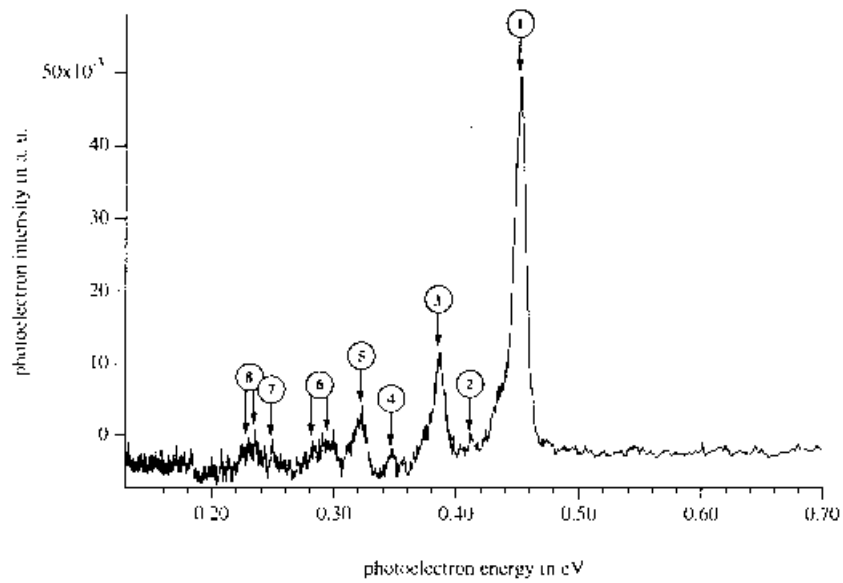


Abb. 4b: Photoelektronenspektrum des Toluol-Argon 1:1-Aggregats. Zur Messung wurde der Laser auf den $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergang des Aggregats abgestimmt, und es wurde über 1000 Laserpulse gemittelt

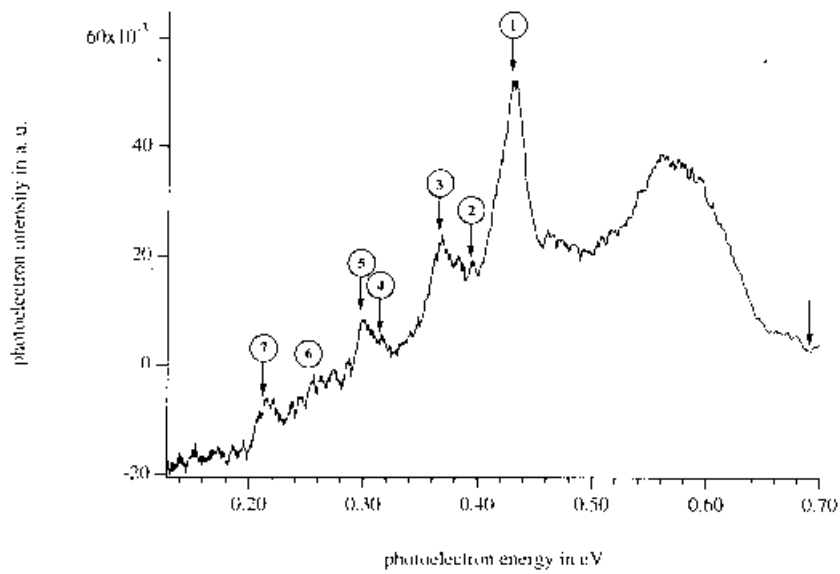


Abb. 4c: Photoelektronenspektrum des Toluol-Diethylether 1:1-Aggregats. Resonante Zweiphotonenionisation bei 37450.2 cm^{-1} und Mittelung über 1000-Laserpulse

Ferner wurden Dimeren von Aromaten aufgenommen. Abb5 zeigt das Photoelektronenspektrum von Anisol und $(\text{Anisol})_2$ nach R2PI-Anregung. Das Ionisierungspotential des Anisol-Dimeren liegt bei 7,51 eV.

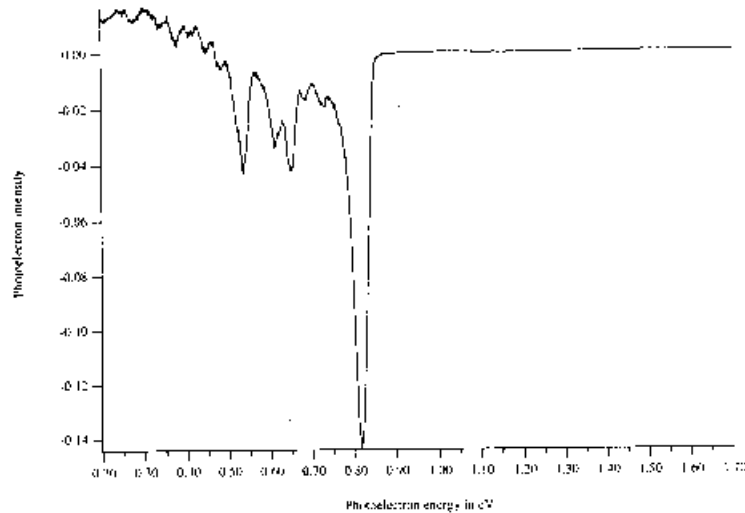


Abb. 5a: Photoelektronenspektrum von Anisol nach resonanter Zweiphotonenionisation bei 36393.81 cm^{-1} . Das Spektrum ist eine Mittelung über 5000 Kaserpulse

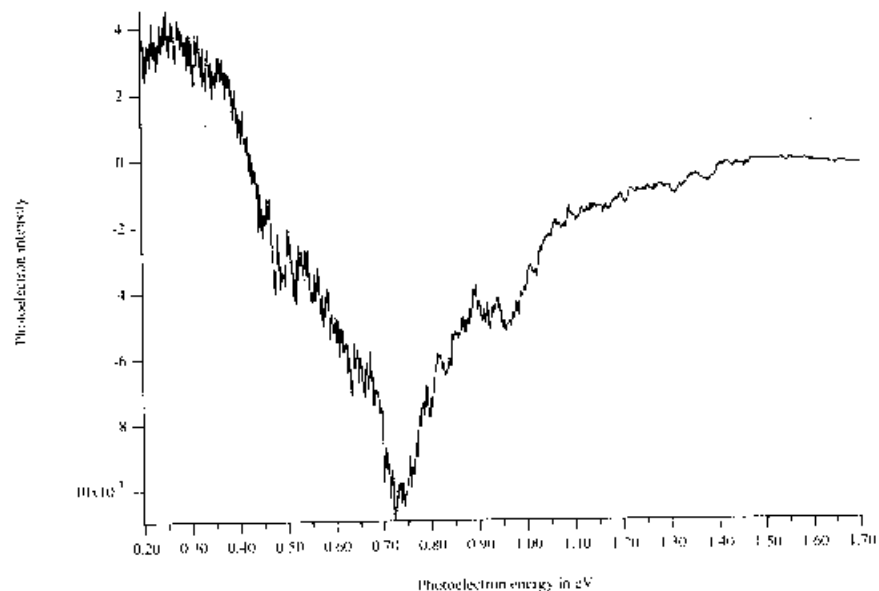
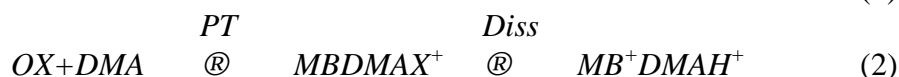
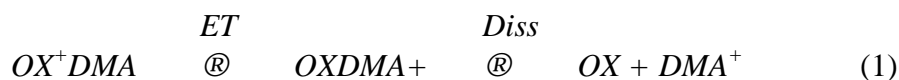


Abb. 5b: Photoelektronenspektrum von $(\text{Anisol})_2^+$: Resonante Zweiphotonenionisation bei 36177.75 cm^{-1} und Mittelung über 100 Laserpulse

2. In ionischen Aggregaten wird häufig Elektronen- und/oder Protonentransfer zwischen den Komponenten beobachtet, die auch zur Dissoziation intermolekularer Bindungen führen, wenn die Reaktionsenthalpie des entsprechenden Ladungstransfers ausreichend ist.

Von besonderem Interesse erscheinen Systeme, bei denen sowohl Elektronen- als auch Protonentransfer möglich ist. Ein besonders einfaches System, bei dem dies der Fall ist, stellt der o-Xylol/Dimethylamin(1:1)-Cluster (OXDMA) dar [RB 981]. Die Massenspektren und die REMPI-Spektren dieses Systems zeigen, daß im 1:1-Aggregat sowohl Protonen- als auch Elektronentransfer vorliegt, wobei dieses Aggregat offensichtlich vollständig entsprechend



MB = o-Methylbenzyl-Radikal

abreagiert. Die REMPI-Spektren von DMA^+ und $DMAH^+$ sind bis auf die Intensität identisch. Noch darüber hinaus beobachtet OX^+DMA stammt aus größeren Aggregaten, das entsprechende REMPI-Spektrum ist völlig verschieden von den des DMA^+ und $DMAH^+$. Der nach 2-Photonenionisation gebildete Komplex OX^+DMA zerfällt demnach vollständig entsprechend Gl. (1) und (2), direkte intermolekulare Dissoziation kann ausgeschlossen werden, weil im REMPI-Spektrum von OX^+ keine Signale auftreten, die OX^+DMA als Precursor zugeordnet werden können.

Die Situation wird schematisch in Abb. 6 dargestellt. Entsprechend dem oben beschriebenen Verhalten ist $k_{vdW} \sim 0 \cdot k_{reak}$ bezieht sich entweder auf die Geschwindigkeitskonstante des Elektronentransfers oder des Protonentransfers, k_{diss} ist die Geschwindigkeitskonstante des Zerfalls von $OxDMA^+$ bzw. $MBDMAH^+$.

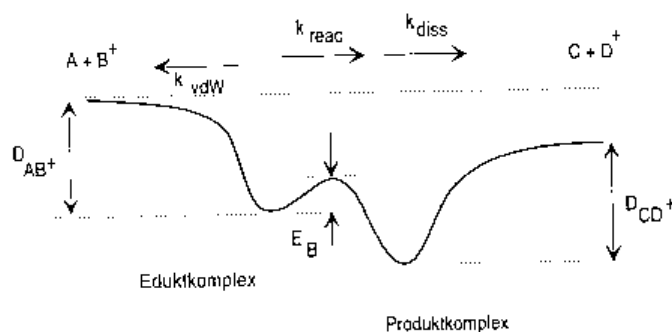


Abb. 6: Schematische Darstellung der Reaktionskoordinate einer Ionen-Molekül-Reaktion in einem molekularen Aggregat

Wir haben die Energieabhängigkeit dieser Prozesse am 1:1-Komplex untersucht, weil er sehr selektiv präpariert werden kann. Zunächst wurden in einem Zweifarben-Experiment die Auftrittspotentiale beider Reaktionen gemessen. Die Auftrittenergie für DMA^+ und DMAH^+ ist identisch bei 8,42 eV und liegt damit unterhalb des Ionisierungspotentials von o-Xylol (8,56 eV) und oberhalb des Ionisierungspotentials von Dimethylamin (8,24 eV). Der Anregungsprozess ist FC-kontrolliert, die Innere Energie des entstehenden OX^+DMA erlaubt sowohl dissoziativen Elektronen- als auch Protonentransfer. Bereits bei der Auftrittenergie konkurrieren beide Prozesse. Das Energieschema in Abb. 7 zeigt, daß das gemessene Auftrittspotential mit der berechneten Dissoziationsgrenze (auf Details wird hier verzichtet) der Komplexe OXDMA^+ und MBDMAH^+ verträglich ist.

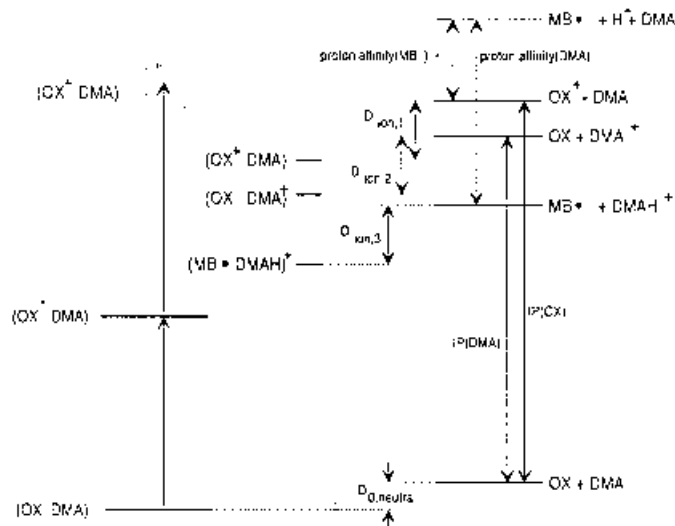


Abb. 7: Energie-Diagramm des o-Xylol/Dimethylamin (1:1)-Aggregats und der Zwischenprodukte o-Methylbenzyl/Dimethylammonium ($\text{MB}^\bullet/\text{DMAH}^+$) und o-Xylol/Dimethylaminkation (OX/DMA^+), die in die Produktionen DMAH^+ und DMA^+ zerfallen

Im weiteren Verlauf wurde das Verzweungsverhältnis der beiden Reaktionskanäle als Funktion der Photonenenergie gemessen (Abb. 8a). Man erkennt mit zunehmender Energie eine Bevorzugung des Elektronentransfer-Kanals. Es wurden ab initio-Rechnungen an den neutralen und ionischen 1 : 1-Komplexen durchgeführt, um die sterische Anordnung der Komponenten und die intermolekulare Bindungsenergie zu ermitteln. Für die Bindungsenergie wurden folgende Werte gefunden: OXDMA : 109 meV, OXDMA^+ : 741 meV, MBDMAH^+ : 787 meV. Damit und mit weiteren Literaturdaten kann das Energieschema (Abb. 7) aufgestellt werden.

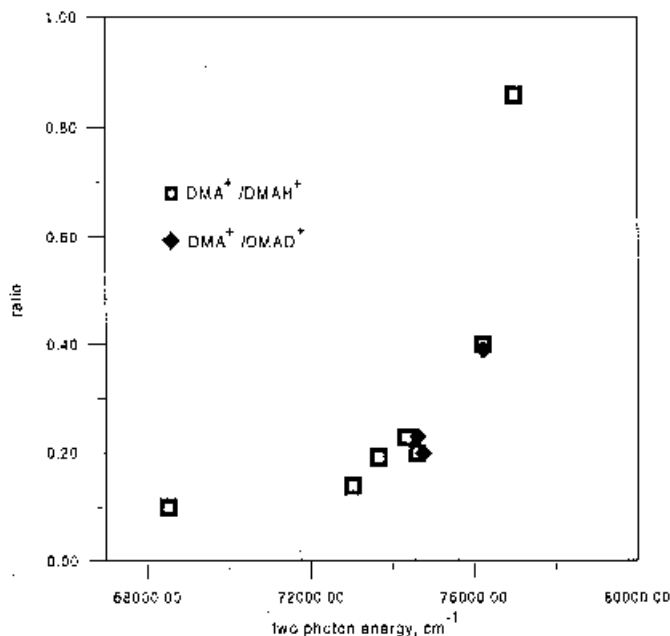


Abb. 8a: Verzweigungsverhältnisse $\text{DMA}^+/\text{DMAH}^+$ und $\text{DMA}^+/\text{DMAD}^+$ der Dissoziation $\text{OX}+\text{DMA}$ in Abhängigkeit von der eingestrahlten Energie

Diese Daten sind auch in Übereinstimmung mit der Beobachtung, daß im Flugzeitmassenspektrum eine energieabhängige, asymmetrische Verbreiterung des DMAH^+ -Signals auftritt, die im DMA^+ -Signal auch bei den niedrigsten zugänglichen Energien nicht beobachtet wird. Die asymmetrische Verbreiterung des DMAH^+ -Signals wird als Folge der langsamen Dissoziation von MBDMAH^+ in der ersten Beschleunigungsstrecke des Massenspektrometers gedeutet. Die verschiedenen Dissoziationsraten für OXDMA^+ und MBDMAH^+ belegen, daß diese beiden primären Produktkomplexe auf der Zeitskala ihrer Lebensdauern nicht ineinander umgewandelt werden. Damit wird die Irreversibilität konkurrierender Intraclusterreaktionen, wie sie vielen Betrachtungen zugrunde liegt, erstmals experimentell nachgewiesen. Für den "Protonentransfer-Kanal" sollte die Dissoziationsrate von MBDMAH^+ geschwindigkeitsbestimmend sein, der Intracluster-Protonentransfer selbst ist schneller. k kann aus der Signalverbreiterung für verschiedene Ionisierungsenergien, d.h. Innere Energien des ionischen 1:1-Komplexes, nach Standardverfahren bestimmt werden. Man erhält $4,5 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ bei einer Anregungsenergie von 8,48 eV. Aus einer Reihe von Massenspektren zu verschiedenen Anregungsenergien erhält man $k(E)$ -Kurven, die Überlegungen nach der RRKM-Theorie nahelegen.

Die wesentliche Voraussetzung für die Anwendung der Theorie des statistischen Zerfalls, die statistische Verteilung der Schwingungsenergie auf alle Freiheitsgrade, ist im neutralen

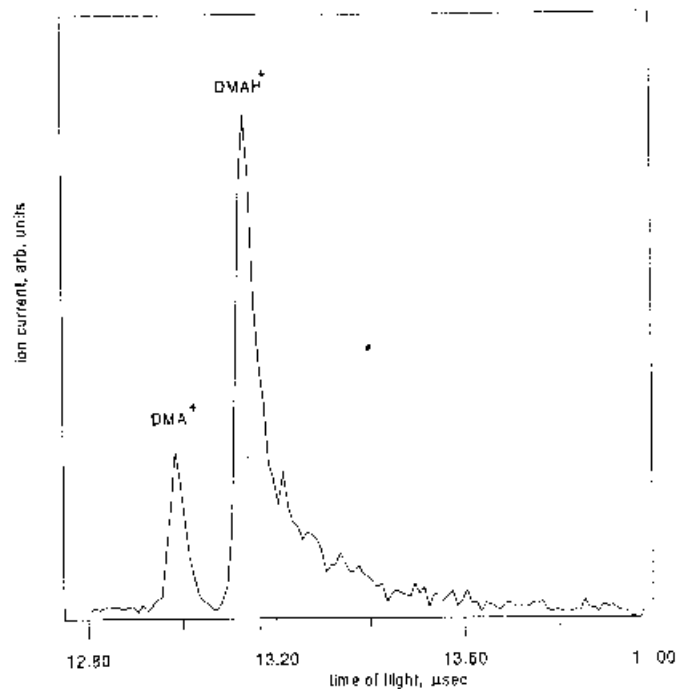


Abb. 8b: Die Flugzeitmassensignale von DMA⁺ und DMAH⁺ bei einer Anregungsenergie von 69621 cm⁻¹. Die asymmetrische Verbreiterung des DMAH⁺-Signals entspricht einem unimolekularen Zerfall von MB•/DMAH⁺ mit einer Geschwindigkeitskonstante $k = 4,5 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$

Aggregat sicherlich fraglich. Im ionischen Aggregat ist diese Voraussetzung wegen der stärkeren Bindung der Komponenten besser erfüllt, zumal MB und DMAH⁺ niederfrequente Moden besitzen. Die Dissoziation von Methylamin- und Dimethylamin-Dimeren wurde mit RRKM bereits erfolgreich beschrieben /1/. Wir haben eine RRKM-Rechnung für MBDMAH⁺ durchgeführt unter Berücksichtigung aller Schwingungsmoden, jedoch ohne Rotationseffekte. Die Zustandsdichte und die Summe der Zustände wurden in der Whitten-Rabinovitch-Näherung berechnet /2/. Die notwendigen Schwingungsfrequenzen stammen aus ab-initio-Rechnungen als Dissoziationsmode wurde eine geeignete intermolekulare Schwingung mit 40 cm⁻¹ gewählt. In Abb. 9 sind errechnete k(E)-Kurven mit der Aggregat-Bindungsenergie als Parameter gezeigt. Man erkennt, daß die berechneten Raten für eine Bindungsenergie von 787 meV mit den experimentellen Werten gut übereinstimmen. Das gepunktete Feld stellt den experimentell zugänglichen Raten-Bereich dar, der graue Bereich außerhalb des Meßfensters stellt den Bereich dar, in dem die experimentelle Dissoziationsrate von OXDMA⁺ (Elektronentransferkanal) zu erwarten ist. Es zeigt sich, daß die Dissoziation dieses Aggregats nicht mit seiner Bindungsenergie in Einklang zu bringen ist.

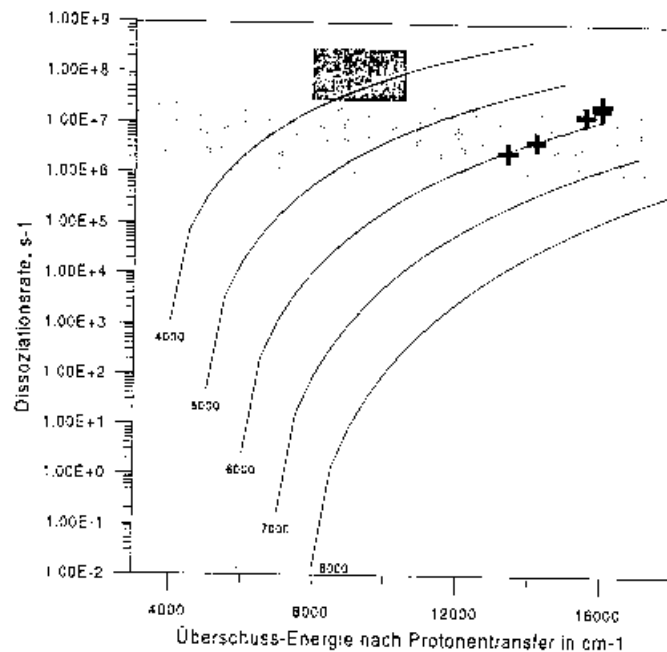
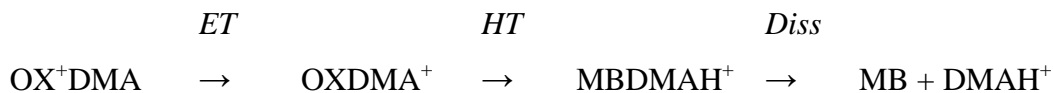


Abb. 9: Mit RRKM für verschiedene Überschußenergien berechnete Dissoziationsraten von MB[•].DMAH⁺. Die Kreuze markieren die experimentell ermittelten Werte. Die dunkelgraue Markierung deutet den experimentell nicht zugänglichen Bereich des Zerfalls von OXDMA⁺ an

Abschließend sei angemerkt, daß für den Protonentransfer ein weiterer Mechanismus in Erwägung gezogen werden muß, entsprechend



der eine Wasserstoffübertragung (HT) nach einleitendem Elektronentransfer enthält. Wir haben daher untersucht, ob für das Ausbeuteverhältnis des ET- und PT-Kanals ein Isotopeneffekt zu beobachten ist. Dabei sollte der isotopenempfindliche ET-Kanal als interne Uhr dienen. Es wurde kein eindeutiger Isotopeneffekt gefunden. Dies weist auf eine sehr niedrige Barriere für den Protonentransfer hin.

3. Bisher wurden in molekularen Aggregaten überwiegend die ipso-Substitution von aromatischen Kationen als chemische Reaktion studiert. Es ist naheliegend, andere Reaktionen in Clustern zu untersuchen. Die Friedel-Crafts-Alkylierung von Aromaten schien hierfür eine naheliegende Wahl. Für diese Reaktion wird u.a. BF₃ als homogener Katalysator eingesetzt.

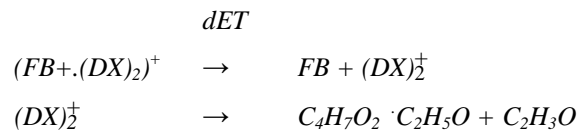
Um den Mechanismus solcher Reaktionen in Clustern zu erfassen, ist es notwendig, Aggregate aus drei Komponenten - zwei Reaktanden und dem Katalysatormolekül - herzustellen. Da bisher bei der Expansion von Gasmischungen aus drei Komponenten aus naheliegenden Gründen stets nur binäre Aggregate beobachtet wurden, haben wir unsere Experimente mit der Koexpansion von Bortrifluoriddimethyletherat mit Aromaten begonnen.

Die erzielten Ergebnisse sind teilweise überraschend /ERJ 97/: $\text{BF}_3\text{O}(\text{CH}_3)_2$ dissoziiert in der Gasphase weitgehend ($> 90\%$), daher beobachtet man bei der Expansion eines $\text{BF}_3\text{O}(\text{CH}_3)_2/\text{Ar}_2$ -Gemischs und nachfolgender Ionisation vor allem Ionen des Typs $(\text{BF}_3)_m(\text{O}(\text{CH}_3)_2)_n^+$ und $(\text{BF}_2\cdot\text{BF}_3)$, $(\text{O}(\text{CH}_3)_2)_n^+$ und $(\text{BF}_2\text{BF}_3)_m(\text{O}(\text{CH}_3)_2)_n^+$, ferner $(\text{ArBF}_3)^+$, $(\text{O}(\text{CH}_3)_2)_n^+$ und $(\text{Ar})_n^+$. Man beobachtet keine $(\text{BF}_3)_n^+$ - und $\text{Ar}_n(\text{O}(\text{CH}_3)_2)_n^+$ -Cluster.

Es wurden die Auftretensenergien einiger Cluster mit Synchrotronstrahlung gemessen; sie liegen alle im Bereich des Ionisierungspotentials von $\text{O}(\text{CH}_3)_2$ nahe 12,5 eV oder knapp darunter. Mischt man dem expandierten Gas Aromaten zu (Toluol, Fluorbenzol), so werden Cluster aus den drei Komponenten BF_3 (bzw. BF_2), $\text{O}(\text{CH}_3)_2$ und Aromat beobachtet und auch Produktionen wie das Fluortoluol- und das Fluoranisol-Kation. Die Ionisierungsenergien dieser Aggregate liegen im Bereich der Aromaten, z.B. $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}\cdot\text{BF}_3\cdot(\text{CH}_3)_2$ bei 8,94 eV. Es konnte bisher nicht abgeklärt werden, ob die Bildung dieser Kationen mit einem Mechanismus analog der Friedel-Crafts-Reaktion erklärbar ist, es ist aber sichergestellt, daß es sich um Intracuster-Reaktionen handelt.

Die Eigenschaften von $\text{BF}_3(\text{O}(\text{CH}_3)_2)_n$ -Clustern sind auffallend. Man beobachtet nicht das Ion $\text{BF}_3\text{O}(\text{CH}_3)_2^+$, sondern nur $\text{BF}_3\text{O}(\text{CH}_3)_2^+$. Dies kann auf der Basis von ab-initio-Rechnungen damit erklärt werden, daß sich die Geometrie des neutralen und des ionischen Aggregats stark unterscheidet, der FC-kontrollierte Ionisationsprozeß führt zu relativ hohen Überschußenergien im Kation, das sich sofort unter F-Abspaltung zum sehr stabilen $\text{F}_2\text{B-O}(\text{CH}_3)_2^+$, einem closed-shell-Kation stabilisiert. Dieser Prozeß wird bei allen Clustern dieser Klasse, die mehr $\text{O}(\text{CH}_3)_2$ enthalten, beobachtet. Weitere Details zu dieser Klasse von Aggregaten wurden publiziert /SEB 97/.

4. Abschließend soll noch auf eine bemerkenswerte Reaktion hingewiesen werden, die im Fluorbenzol/Dioxan-System beobachtet wurde. Es ist seit langem bekannt, daß im ionischen 1:1-Cluster dissoziativer Elektronentransfer zur Bildung eines Dioxan-Kations führt. Im System Fluorbenzol/(Dioxan)₂ beobachtet man ebenfalls dissoziativen Elektronentransfer unter Bildung von $(\text{Dioxan})_2^+$. Da aber hier offenbar mehr Innere Energie im Fragmention verbleibt, schließen sich bemerkenswerte Folgereaktionen an. Man beobachtet Fragmente der Massen $m/e = 87$ ($\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2$)⁺ und $m/e = 133$ ($\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_3$)⁺, deren gemeinsamer Precursor das Fluorbenzol(Dioxan)₂⁺-Kation ist. Für die Bildung dieser Fragmentionen kann folgender Mechanismus vorgeschlagen werden:



Die Reaktion ist vergleichbar der bekannten McLafferty-Reaktion, die an Molekülonen beobachtet wird; es ist aber erstaunlich, daß bei dieser relativ komplexe Umlagerung das dimere Dioxan-Kation nicht vollständig zerfällt. Über die Struktur der Reaktionsprodukte können noch keine weitergehenden Aussagen gemacht werden.

Experimente mit FIR-Strahlung

Es wurde ein CO₂-gepumpter FIR-Gaslaser aufgebaut (Abb. 10a). Je nach Gasfüllung kann damit der Bereich von 10 - 200 cm⁻¹ weitgehend lückenlos mit Viellinienspektren abgedeckt werden. Wellenlänge und spektrale Breite der Emissionslinien werden mit einem Fabry-Perot-Interferometer bestimmt.

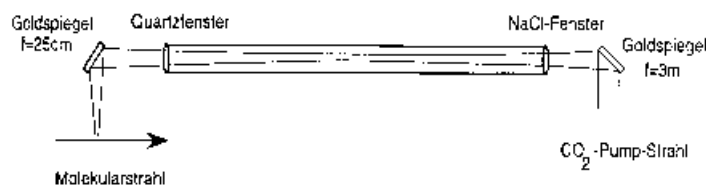


Abb. 10a: Schema des FIR-Lasers, der zur Ionisation von Rydbergzuständen verwendet wurde

Unter Verwendung dieses Lasers sind zwei Doppelresonanz-Experimente möglich. Zum einen kann versucht werden, intermolekulare Schwingungen anzuregen bis zur Dissoziation der Komplexe. In diesem Lochbrennexperiment tritt im R2PI-Spektrum eine Intensitätsverminderung auf bei den Wellenlängen, bei denen der "ausgebrannte" Komplex absorbiert. Zum anderen können im R2PI-Experiment aber hoch angeregte Rydberg-Zustände erzeugt und mit FIR-Strahlung ionisiert werden. Der Mechanismus der FIR-Ionisation ist ähnlich dem der Mikrowellenionisation durch Landau-Zener-Übergänge zwischen benachbarten Stark-Zuständen [3].

Es wurden beide Experimente durchgeführt, jedoch erwies sich das spektrale Lochbrennen mit FIR-Strahlung an neutralen Aggregaten als schwierig. Der Grund wird im geringen Übergangsdipolmoment der intermolekularen Schwingungsübergänge gesehen, was zu einem kleinen Absorptionskoeffizienten und dementsprechend geringen experimentellen Effekten in

diesem Experiment führte. Wegen der damit verbundenen relativ langen Meßzeiten wurde dieses Experiment zunächst zurückgestellt.

In einem weiteren Experiment wurde versucht, ionische Aggregate wie z.B. den o-Xylol/Dimethylamin(1:1)⁺-Komplex mit FIR-Strahlung zu dissoziieren und das Fragmention nachzuweisen. Es wurden Testexperimente durchgeführt, obwohl Abschätzungen - basierend auf den von Quack /7,8/ angegebenen Lösungen der Master-Gleichungen für das Vielniveau-System im Laserfeld - ein eher negatives Ergebnis erwarten ließen. Diese Versuche verliefen bisher negativ. Es wird vermutet, daß die Linienabstimmbarkeit des verwendeten FIR-Lasers zu grob ist.

Die FIR-Ionisation von Rydberg-Zuständen erschien sehr aussichtsreich, weil - basierend auf den hohen FIR-Absorptionsquerschnitten von Rydberg-Zuständen /4/ auch schon hochempfindliche FIR-Detektoren /5,6/ entwickelt wurden.

Wir haben Xe durch 3-Photonenanregung in nichtautoionisierende Rydberg-Zustände mit s- und d-Charakter angeregt (Abb. 10b) und mit einem um 100 ns verzögerten FIR-Puls ionisiert. Das in Abb. 10 gezeigte Rydberg-Spektrum wurde auf diese Weise aufgenommen, die tiefste gemessene Linie (97182 cm⁻¹, 17 d(3/2)) liegt 651 cm⁻¹ unter dem Ionisationspotential (Abb. 11a). Zur Feldionisation dieses Zustands wäre eine Feldstärke von 11 kV/cm erforderlich. Es wurde eine Schwellfeldstärke des Lasers bei 24,3 cm⁻¹, 34,7 cm⁻¹ und 55,4 cm⁻¹ gemessen.

Die ermittelte Schwellfeldabhängigkeit $E_{\text{threshold}} = n^{*-2,2}$ (Abb. 11b,c) ist nicht in Übereinstimmung mit der Schwellfeldabhängigkeit, wie sie für die Ionisation in Mikrowellen- bzw. statischen Feldern zu erwarten ist. Eine ausführliche Diskussion der experimentellen Ergebnisse wurde publiziert /RSB 98/.

Am Beispiel des 1:1-Komplexes des Systems OXDMA wurde versucht, den clusterinternen Prozeß näher aufzuklären. Dieser Komplex zeigt konkurrierend dissoziativen Elektronentransfer und dissoziativen Protonentransfer.

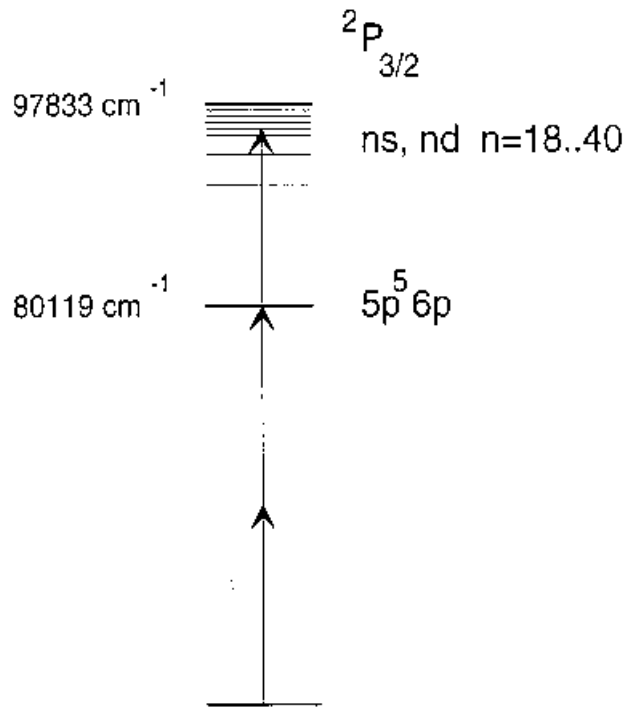


Abb. 10b: Pump-Schema zur Anregung von Rydbergzuständen (im vorliegenden Fall mit ns, nd von Xenon mit $n = 18..40$)

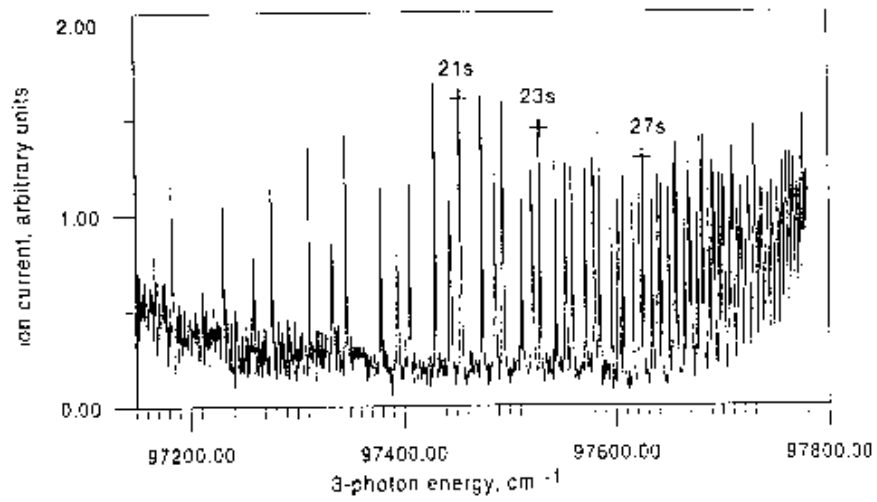


Abb. 11a: Rydberg-Spektrum von Xenon

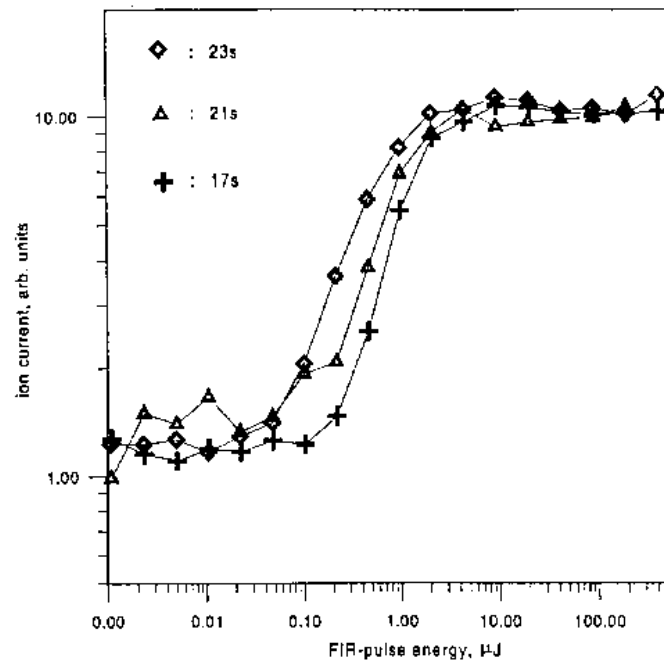


Abb. 11b: Experimentelle Leistungskurve für verschiedene Rydbergzustände von Xenon

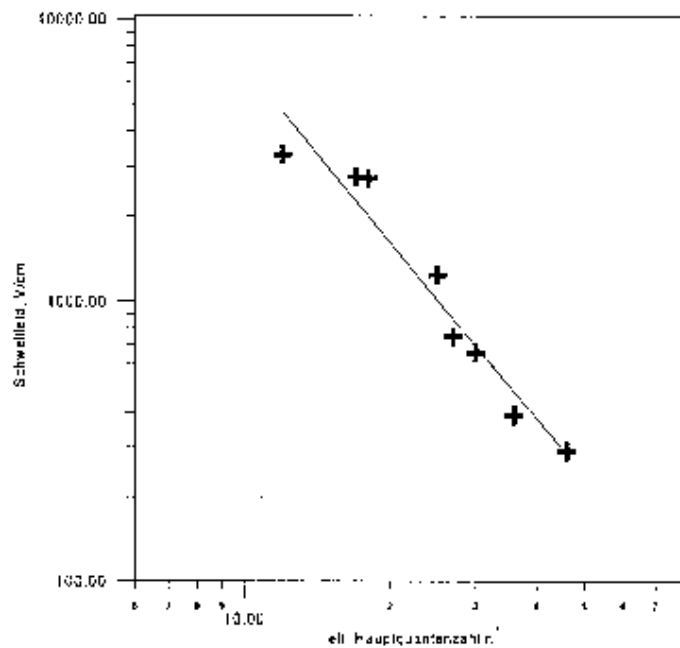


Abb. 11c: Schwellfeldmessung für verschiedene Rydbergzustände von Xenon im FIR-Feld

Literatur

- /1/ W.N. Olmstead, M. Leo-Ou, D.M. Golden, J.I. Brauman, JACS 99, 992 (1977)
- /2/ G.Z. Whitten, B.S. Rabinovitch, J. Chem. Phys. 38, 2466 (1963)
- /3/ T.F. Gallagher, "Rydberg Atoms", Cambridge University Press, Cambridge 1994
- /4/ W. Demtröder, Laserspektroskopie, Springer-Verlag, Berlin 1993
- /5/ Figger, G. Landis, R. Strauburger, H. Walther, Opt. Commun. 33, 37 (1980)
- /6/ T.F. Gallagher, W.E. Cooke, Appl. Phys. Lett. 34, 369 (1979)
- /7/ M. Quack, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 83, 757, 1287 (1987)
- /8/ D.W. Lupo, M. Quack, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 91, 565 (1987)

Material zum Teilprojekt

Publikationen

- ERJ 97 C. Eisenhardt, S. Ring, H.-W. Jochims, H. Baumgärtel
Clusters containing BF_3 , $O(CH_3)_2$ and Aromatic Compounds. An Electron Impact and Photoionization Study.
Chem. Phys. **216**, 427 (1997)
- RKB 97 S. Ring, S. Koch, H. Baumgärtel
Intracluster Electron and Proton Transfer in Ionic Ortho-Xylene/Dimethylamine Aggregates
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **101**, 783 (1997)
- SEB 97 S. Ring, C. Eisenhardt, H. Baumgärtel
Photoionization and Dissociation of $BF_3((CH_2)_2O)_n$ Mixed Aggregates ($n = 1, 2$) Studied by Mass Spectrometry and ab initio calculations
Chem. Phys. Lett **280**, 251 (1997)
- EiB 98 C. Eisenhardt, H. Baumgärtel
Photoelectron Spectra of Toluene Rare Gas and Toluene Diethylether 1 : 1 Complexes
Ber. Bunsenges. Phys. Chem **102**, 1 (1998)
- RiB 98 S. Ring, H. Baumgärtel
A Mechanistic study of Competing Dissociative Reactions in small Ionic Clusters
Ber. Bunsenges. Phys. Chem **102**, 452 (1998)
- RsB 98 S. Ring, B. Schmidt, H. Baumgärtel
Ionization of Rydberg Atoms in THz-Laser Fields at the Transition from Low to High Scaled Frequencies
Europ. Physical Journal D **3**, 155 (1998)

Wissenschaftliche Mitarbeiter

Prof. Helmut Baumgärtel, Christoph Eisenhardt, Felix Güthe, Dr. Peter Günther,
Dr. Sven Ring