

ZEKE-Spektroskopie lässt erstmals die intermolekularen Schwingungsmoden des Phenol-Wasser-Kations erkennen.

# Anwendungen der Zero-Kinetic-Energy(ZEKE)-Photoelektronenspektroskopie in der Chemie

Klaus Müller-Dethlefs\* und Edward W. Schlag

Die ZEKE-Spektroskopie, eine noch junge spektroskopische Methode, dient vor allem der Untersuchung ionischer Spezies, denn mit ihr lassen sich (ro)vibronische Ionenzustände durch Detektion isoenergetischer stabiler Rydberg-Zustände messen. Da diese sehr langlebig sind, können sie mit hoher Genauigkeit bestimmt werden – äußerst hochauflöste Messungen an positiv geladenen Ionen sind somit durch ZEKE-Spektroskopie möglich. Die Erfassung von Anionen

mit einer ähnlichen Technik, dem präzisen Photodetachment, liefert Informationen über die zugehörigen Neutralmoleküle. Die ZEKE-Spektroskopie wurde bereits auf eine Vielzahl von Molekülionen, Clustern, van-der-Waals-Molekülen, freien Radikalen, reaktiven Zwischenzuständen, ja sogar auf schwer zugängliche Übergangszustände chemischer Reaktionen angewendet. Gegenüber der konventionellen Photoelektronenspektroskopie hat die ZEKE-Spektroskopie eine Reihe

von Vorteilen, z.B. eine wesentlich verbesserte Auflösung. Dies ermöglicht die Erfassung der Rotationsstruktur größerer Molekülkationen wie des Benzol-Kations und der intermolekularen Schwingungen von Molekülclustern wie Phenol-Wasser.

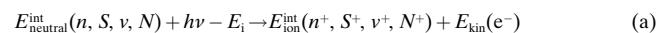
**Stichwörter:** Cluster • Kationen • Photoelektronenspektroskopie • Rydberg-Zustände • ZEKE-Spektroskopie

## 1. Einführung

Spektroskopische Methoden wie NMR-, IR- und UV/Vis-Spektroskopie sind von großer Bedeutung für die Aufklärung der Struktur und Reaktivität von Molekülen.<sup>[1]</sup> Es bleibt allerdings eine Vielzahl von Spezies, z.B. Ionen, van-der-Waals-Komplexe und reaktive Zwischenstufen, deren Erforschung mit diesen traditionellen Techniken schwierig bis unmöglich ist. Dieser Beitrag gibt einen Überblick über die Anwendung einer neuen Methode auf diese Spezies, der ZEKE-Spektroskopie (*Zero Kinetic Energy Photoelectron Spectroscopy*), um das Verständnis von komplexen chemischen Vorgängen zu fördern.

Die ZEKE-Spektroskopie ist eine Weiterentwicklung der bekannten Photoelektronen(PE)-Spektroskopie, die in den 60er Jahren entwickelt wurde.<sup>[2-4]</sup> Man kann die Photoionisation beschreiben als die Entfernung eines Elektrons aus dem HOMO (*highest occupied molecular orbital*) in das Ionisa-

tions-Kontinuum unter Bildung eines Molekülkations im elektronischen Grundzustand. Bei höherer Ionisierungsenergie  $E_i$  kann auch ein Elektron aus einem tieferliegenden Molekülorbital angehoben werden, so daß ein angeregter elektronischer Zustand des Kations entsteht. Abbildung 1 zeigt ein mit Vakuum-UV-Licht (VUV) erhaltenes Photoelektronenspektrum von Benzol (zusammen mit den Grenzorbitalen); die Banden können dem Grundzustand und angeregten elektronischen Zuständen des Benzol-Kations zugeordnet werden. Durch Analyse der kinetischen Energie der Photoelektronen liefert die PE-Spektroskopie quantitative Informationen über die elektronischen und vibronischen Zustände des Molekülions.<sup>[4-6]</sup> Das zu analysierende Molekül wird mit monoenergetischen Photonen bestrahlt, die es ionisieren, wobei die überschüssige Energie des Photons in kinetische Energie des Elektrons umgewandelt wird (Gl. (a));



$n$ ,  $S$ ,  $v$  und  $N$  sind die Haupt-, Elektronenspin-, Schwingungs- bzw. Rotationsquantenzahlen,  $E_i$  die Ionisierungsenergie und  $E_{\text{kin}}(e^-)$  die kinetische Energie der Elektronen). Die Feinstruktur ist im VUV-PE-Spektrum des Benzols nur sehr beschränkt aufgelöst und entspricht schwingungs- und rotationsangeregten Zuständen des Kations, die entsprechend Gleichung (a) populiert werden. In erster Näherung (bei Vernachlässigung der Elektronenkorrelation) können die

[\*] Prof. Dr. K. Müller-Dethlefs

Department of Chemistry  
University of York  
Heslington, York, YO15DD (Großbritannien)  
Fax: (+ 44) 1904-434527  
E-mail: kmd6@york.ac.uk  
Prof. Dr. E. W. Schlag  
Institut für Physikalische und Theoretische Chemie  
der Technischen Universität München  
Lichtenbergstraße 4, D-85747 Garching

Ionisierungsenergien nach Koopmans Theorem den negativen Orbitalenergien gleichgesetzt werden. Obwohl Ausnahmen eher die Regel sind, hat die Anwendung von Koopmans Theorem gezeigt, daß Molekülorbitale mehr als nur eine Vorstellung der Quantenchemiker sind, und somit wesentlich zum Verständnis der Elektronenstruktur der Moleküle beigetragen.

Da die Energie des emittierten Elektrons gequantelt ist (eine hinreichende Schärfe der Photonenenergie und der Energie der Zustände des Moleküls und des Kations vorausgesetzt), ist die Auflösung der PE-Spektren nicht grundsätzlich beschränkt; dennoch wird die in der Praxis erreichte Auflösung durch die Messung der kinetischen Energie der Elektronen begrenzt. Hierbei muß erstens der Detektor geeicht werden, zweitens liegt die Auflösung von kommerziell erhältlichen geometrischen oder Flugzeit-Photoelektronenanalysatoren bei etwa 10 meV, wenngleich durch Verwendung einer  $\text{He}^1$ -Strahlungsquelle und eines Kugelanalysators eine Verbesserung auf 3–5 meV möglich ist.<sup>[7]</sup> Durch Kombination mit resonanter Mehrphotonen-Ionisation (*Resonance Enhanced Multi-Photon Ionisation, REMPI*) wurde in einigen Fällen eine Auflösung in der gleichen Größenordnung erzielt.<sup>[8,9]</sup> Mit der bemerkenswerten Ausnahme des Wasserstoffs<sup>[10–12]</sup> und einiger hochliegender Rotationszustände des  $\text{NO}^+$ <sup>[8,9]</sup> ist die konventionelle PE-Spektroskopie nicht in der Lage, Rotationszustände in Molekülen aufzulösen. Darüber hinaus können intermolekulare Schwingungen in van-der-Waals-Clustern (deren Frequenzen im allgemeinen zwischen

10 und 400  $\text{cm}^{-1}$  liegen) mit dieser Technik nur sehr begrenzt erforscht werden.

Die in unserem Labor entwickelte ZEKE-Methode überwindet die Beschränkungen in der PE-Spektroskopie, indem Elektronen ohne kinetische Energie produziert werden, wenn die Photonenenergie mit der Energiedifferenz zwischen dem Zustand des Neutralmoleküls und dem Ionenzustand genau übereinstimmt.<sup>[13–22]</sup> Dies wird im Experiment durch Durchstimmung eines Lasers über eine Ionisierungsschwelle und selektive Detektion der ZEKE-Elektronen erreicht. Die ZEKE-Spektroskopie wird bereits in beträchtlichem Umfang von vielen anderen Arbeitsgruppen angewendet, so daß in diesem Beitrag kein repräsentativer Querschnitt der bis jetzt geleisteten Arbeit wiedergegeben werden kann. Der Leser wird daher auf einschlägige Bücher<sup>[19,153]</sup> und eine Übersicht<sup>[21]</sup> hingewiesen. An dieser Stelle soll ein Überblick über die ZEKE-Methode im Hinblick auf Anwendungen in der Chemie gegeben werden.

Im Unterschied zur konventionellen PE-Spektroskopie bietet die ZEKE-Spektroskopie eine Auflösung, die im wesentlichen durch die typische Bandbreite eines durchstimmmbaren Farbstofflasers begrenzt ist (etwa 0.1  $\text{cm}^{-1}$ ),<sup>[17,23–25]</sup> was die Auflösung von Rotationszuständen größerer Moleküle und sogar die Darstellung spezieller rovibronischer Zustände ermöglicht und den Zugang zu neuen Experimenten im Bereich der Dynamik chemischer Reaktionen eröffnet. Während bei Übergängen zwischen bindenden Zuständen die Auswahlregel  $\Delta J = 0, \pm 1$  befolgt

*Klaus Müller-Dethlefs wurde 1950 in Wilster geboren. Nach dem Chemiestudium an der Universität Göttingen promovierte er, gefördert durch ein Promotionsstipendium des Evangelischen Studienwerks Villigst, 1979 am Imperial College, University of London, bei F. Weinberg über Rußbildung. Unterstützt durch ein Forschungsstipendium der Deutschen Forschungsgemeinschaft arbeitete er mit J. P. Taran am ONERA (Chatillon, Frankreich) über Kohärente Anti-Stokes-Raman-Spektroskopie (CARS) in Flammen. Am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Technischen Universität München etablierte Müller-Dethlefs die ZEKE-Methode mit ihren neuen Anwendungen in der Chemie. Dort habilitierte er 1991 für das Fach Chemie und erhielt in Würdigung der Entwicklung der ZEKE-Spektroskopie 1994 den Rudolf-Kaiser-Preis des Stiftungsverbands für die Deutsche Wissenschaft. Als Gastprofessor arbeitete er 1985 an der Université de Bourgogne und 1992 am Laboratoire Aimé Cotton, Orsay. 1995 wurde er auf den Lehrstuhl für Physikalische Chemie an der Universität York in Großbritannien berufen. Sein Hauptinteresse gilt der Untersuchung der Struktur und Dynamik von Molekülionen, molekularen Clustern und transienten Spezies sowie dem Protonen- und Ladungstransfer mit Hochauflösungs- und zeitaufgelösten spektroskopischen Methoden.*



K. Müller-Dethlefs



E. W. Schlag

*Edward W. Schlag wurde 1932 in Los Angeles geboren. Er studierte Chemie am Occidental College, Los Angeles, und promovierte 1958 an der Universität Washington, Seattle, bei B. S. Rabinovitch mit einer Arbeit über die unimolekulare Isomerisierung von Cyclopropanen. Seit 1971 ist er Professor für Physikalische Chemie an der Technischen Universität München. Für seine vielfältige Forschung, über die er in ca. 300 Originalpublikationen und Buchbeiträgen berichtet hat, erhielt er mehrere Auszeichnungen. Schlag ist ordentliches Mitglied der Bayrischen Akademie der Wissenschaften sowie Mitglied der Academia Europaea und seit 1984 Fellow der American Physical Society. 1988 wurde ihm die Ehrendoktorwürde der Hebräischen Universität in Jerusalem verliehen. Sein Hauptinteresse gilt der Untersuchung der Struktur und Dynamik von Molekülen und Molekülkomplexen mit spektroskopischen Hochauflösungs-Methoden und der Laser-Massenspektrometrie von großen Biomolekülen.*

werden muß, sind bei ionisierenden Übergängen zwischen Molekül und Ion größere Drehimpulsänderungen als  $\pm 1$  möglich. Besonders vorteilhaft ist die Kombination der ZEKE-Methode mit REMPI, bei der die Ionisation über einen oder mehrere Zwischenzustände erfolgt. Wegen des Franck-Condon-Prinzips agieren diese Zustände als eine Art „Filter“ für den Endzustand, was zu einer weiteren Verbesserung der Auflösung führt. REMPI erwies sich mit großem Erfolg als empfindliche Methode, um elektronische Anregungsspektren mit einer Auflösung rovibronischer Zustände zu erhalten. Dadurch wird die Untersuchung der Dynamik von Rydberg-Zuständen ermöglicht<sup>[15,26]</sup> sowie der von Photofragmentierungsprozessen und der Photoionisation, die sich in der Kopplung zwischen dem Molekülionenrumpf (in einem bestimmten Eigenzustand) und dem Photoelektron manifestiert.<sup>[19,27]</sup>

Eine weitere signifikante Verbesserung in der Auflösung erreicht man durch die Beteiligung von Rydberg-Zuständen. Wenn die Photonenenergie um einen geringen Betrag kleiner als die Ionisierungsenergie ist, wird ein Elektron in einen Zustand mit hoher Hauptquantenzahl  $n$  angehoben, einen sogenannten Rydberg-Zustand. Im Unterschied zu den Rydberg-Zuständen mit geringerer Hauptquantenzahl ( $n < 150$ ), die stark mit dem Molekülrumph wechselwirken und rasch über strahlungslose Übergänge deaktiviert werden, haben die höheren Rydberg-Zustände Lebensdauern von bis zu einigen zehn Mikrosekunden und können durch Pulsfeldionisation (Pulsed Field Ionization, PFI)<sup>[24,25,28]</sup> nachgewiesen werden. Dieser „magische“ Rydberg-Bereich (typischerweise 1 meV unterhalb der Ionisierungsschwelle) lässt sich zur Erzeugung eines ZEKE-Signals mit hoher Auflösung nutzen. Die Bezeichnung „magische“ Rydberg-Zustände gründet sich auf die unerwartet lange Lebensdauer dieser Zustände.<sup>[29]</sup> Chupka<sup>[30]</sup> wies ursprünglich darauf hin, daß diese Verlängerung der Lebensdauer auf einer Mischung des Drehimpulses  $l$  und seiner Projektion  $m_l$  beruht, was sich in einer Lebensdauer  $\tau \propto n^5$  statt  $\propto n^3$  manifestiert.<sup>[31]</sup> Diese ZEKE-PFI<sup>[28]</sup> ist inzwischen die weitestverbreitete Methode innerhalb der ZEKE-Spektroskopie.

Die Überlegenheit der ZEKE-Spektroskopie im Bereich der Auflösung (um drei Größenordnungen) gegenüber der traditionellen PE-Spektroskopie wird aus Abbildung 2 deutlich. Das schwingungsaufgelöste Photoelektronenspektrum von NO (angeregt durch eine He<sup>1</sup>-Lichtquelle)<sup>[4]</sup> wird hier verglichen mit dem ersten ZEKE-Spektrum aus dem Jahre 1984 mit dem C<sup>2</sup>Π-Zustand des NO als Zwischenzustand in einem (3+1)-Photoionisations-Experiment.<sup>[14]</sup> Im ZEKE-Spektrum (Abb. 2 unten) ist die Rotationsstruktur des Kations vollständig aufgelöst. Rotationsaufgelöste ZEKE-Spektren des Benzol-Kations<sup>[32,53]</sup> wurden verwendet, um die Debatte über die Struktur des Ions zu beenden, das Jahn-Teller-verzerrt, planar und D<sub>6h</sub>-symmetrisch ist.<sup>[1]</sup>

Im Bereich der Schwingungsspektroskopie weist die ZEKE-Methode ebenfalls bedeutende Verbesserungen gegenüber der PE-Spektroskopie auf, wie das ZEKE-Spektrum des *para*-Difluorbenzols erkennen lässt (Abb. 3 unten),<sup>[33]</sup> das eine

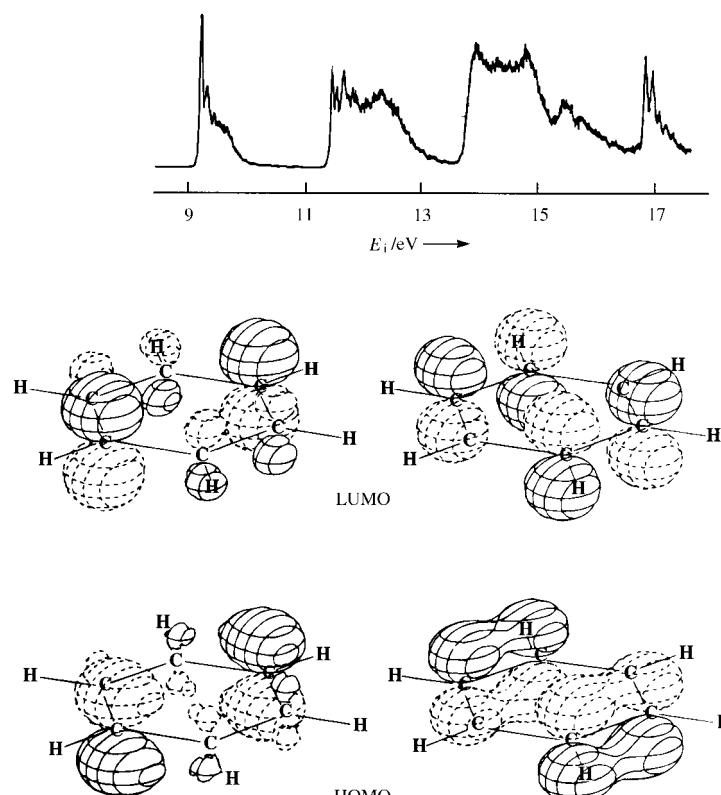


Abb. 1. VUV-Photoelektronenspektrum von Benzol (oben) und Vergleich der Benzol-Grenzorbitale (unten).<sup>[6]</sup>

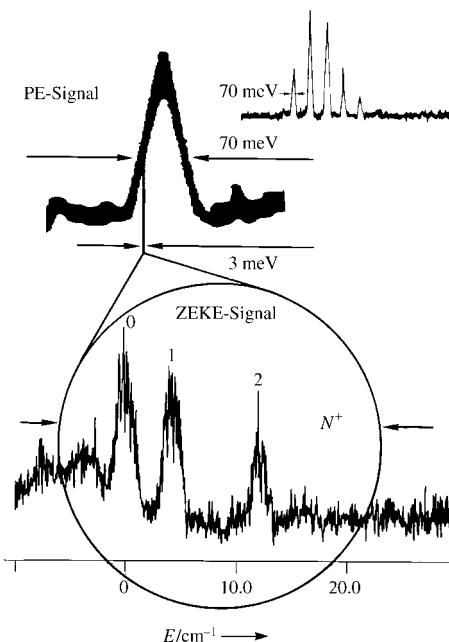


Abb. 2. Das erste VUV-Photoelektronenspektrum von NO<sup>[4]</sup> (oben) mit einer  $\nu^+ = 0-4$ -Schwingungsprogression des elektronischen Grundzustands  $^1\Sigma^+$  von  $\text{NO}^+$  sowie ein Vergleich des  $\nu^+ = 0$ -Peaks mit dem ersten erhaltenen ZEKE-Spektrum.<sup>[14]</sup> Das ZEKE-Spektrum lässt die niedrigsten Rotationszustände im Schwingungszustand  $\nu^+ = 0$  mit  $N^+ = 0-2$  erkennen.

weitaus klarere Schwingungsstruktur als das Flugzeit-Photoelektronenspektrum aufweist (Abb. 3 oben).<sup>[34]</sup> Die ZEKE-Spektroskopie wurde ebenfalls erfolgreich zur Untersuchung

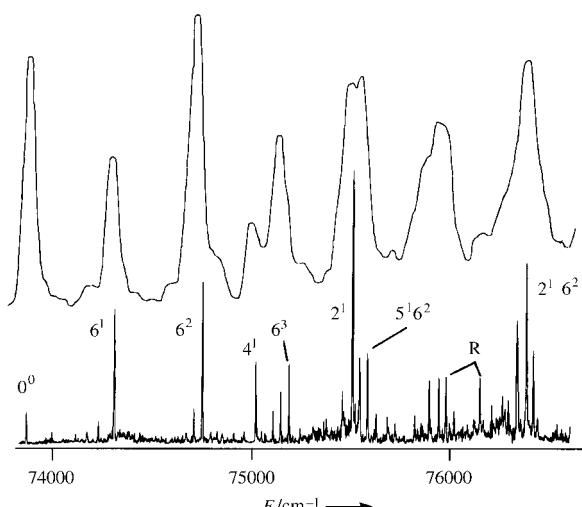


Abb. 3. Flugzeit-Photoelektronenspektrum<sup>[34]</sup> (oben) und ZEKE-Spektrum<sup>[33]</sup> (unten) von *para*-Difluorbenzol durch den S<sub>1</sub> 6<sup>1</sup>-Zwischenzustand. Die Schwingungsauflösung im ZEKE-Spektrum ist deutlich verbessert. R: Zufällige Resonanzen des zweiten Lasers im S<sub>1</sub>-Zustand.

der Schwingungsstruktur von Molekülclustern,<sup>[35,36]</sup> Metallclustern<sup>[37–39]</sup> und Systemen mit Wasserstoffbrückenbindungen<sup>[18,40–46]</sup> angewendet. Mit der ZEKE-Spektroskopie können auch Ionisierungsenergien  $E_i$  mit einer Genauigkeit bestimmt werden, die der von Rydberg-Extrapolierungen vergleichbar ist, aber einen geringeren experimentellen Aufwand erfordert, selbst wenn die Rydberg-Serien nicht aufgelöst sind.<sup>[20]</sup>

## 2. Experimentelles

Die Idee und die Grundlagen der ZEKE-Spektroskopie wurden bereits in einer Reihe von Zuschriften,<sup>[13,14,23,47,48]</sup> einem News-Beitrag in *Nature*<sup>[26]</sup> und anderen Übersichten<sup>[15–22,27]</sup> diskutiert. Der Begriff ZEKE-Spektroskopie wird inzwischen allgemein zur Beschreibung jeder experimenteller Technik verwendet, bei der Elektronen innerhalb eines kleinen, einstellbaren Bereichs um eine ausgewählte Ionisierungsschwelle unter Verwendung eines verzögerten elektrischen Abzugspulses nachgewiesen werden<sup>[13,14]</sup> (eine Darstellung älterer Schwellenelektronen-Techniken und deren Bezug auf die ZEKE-Spektroskopie findet sich in Lit.[15,19]). Im Unterschied zur PE-Spektroskopie, bei der eine festgelegte Photonenergie für die Ionisierung herangezogen wird, detektiert die ZEKE-Methode Elektronen, die ohne kinetische Energie erzeugt werden, wenn die Lichtquelle über den Bereich der Ionisierungsschwelle abgestimmt wird. ZEKE-Elektronen (mit einer gewissen Bandbreite) werden dann gebildet, wenn die Energie der einfallenden Photonen mit der Energie eines rovibronischen Übergangs zwischen dem Ausgangszustand des Neutralmoleküls und dem Endzustand des Ions übereinstimmt.<sup>[15]</sup> Es sei darauf hingewiesen, daß es zwei Wege gibt, um Elektronen zu erzeugen, die zum gemessenen ZEKE-Signal (Abb. 4) beitragen: Zum einen gibt es Elektronen mit sehr geringer kinetischer Energie, die durch Photoionisation an der Ionisierungsschwelle entstehen

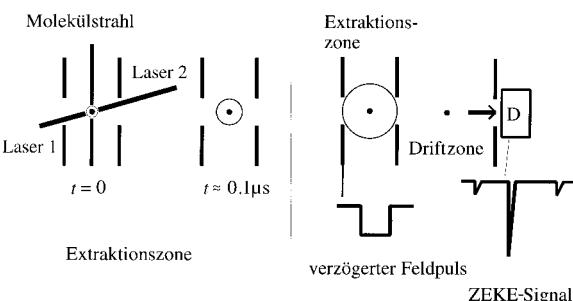


Abb. 4. Prinzip der verzögerten Pulsfeldextraktion. ZEKE-Elektronen verbleiben in ihrer ursprünglichen Lage (unter Annahme feldfreier Bedingungen), wogegen kinetische Elektronen mit zunehmender Verzögerungszeit verteilt werden. Der verzögerte Feldpuls zieht die ZEKE-Elektronen ab, die dann im Detektor (D) gemessen werden.

(eine Ionisierungsschwelle bedeutet für Moleküle einen rovibronischen Eigenzustand des Kations). Diese sogenannten „freien ZEKE-Elektronen“ werden von den kinetischen Elektronen unter Verwendung des Raumwinkelprinzips<sup>[5,15,49]</sup> und der Flugzeit trennung<sup>[50]</sup> unterschieden. Zum anderen tragen, wie von Reiser et al.<sup>[28]</sup> herausgefunden wurde, Elektronen von langlebigen Rydberg-Niveaus mit hoher Hauptquantenzahl  $n$  nahe der Ionisierungsschwelle signifikant zum ZEKE-Signal bei oder machen sogar das ganze ZEKE-Signal aus (Abb. 5). Solche Elektronen werden durch PFI dieser

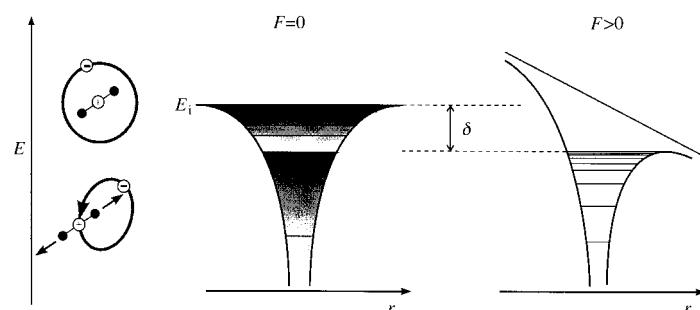


Abb. 5. Schematische Darstellung des „magischen“ Bereichs langlebiger ZEKE-Rydberg-Zustände (links) und der Pulsfeldionisation (rechts).

hochliegenden Rydberg-Zustände aus dem „magischen“ Bereich erzeugt (siehe unten). Die freien ZEKE-Elektronen können jedoch den Hauptteil des Signals ausmachen, wenn die Bandbreite des ionisierenden Lichts ähnlich dem „magischen“ Bereich der langlebigen ZEKE-Rydberg-Zustände oder größer ist. Dies ist bei ZEKE-Experimenten mit monochromatisierter VUV-Synchrotronstrahlung der Fall.<sup>[50]</sup>

Die experimentelle Beobachtung von Rydberg-Zuständen mit langer Lebensdauer (bis zu einigen zehn Mikrosekunden), die zu rovibronischen Energieniveaus des Ions konvergieren, hat zu der derzeit weitestverbreiteten ZEKE-Detektionsmethode geführt, dem Nachweis von pulsfeldionisierten Rydberg-Elektronen.<sup>[28]</sup> Nicht nur für kleine Moleküle wie NO wurden langlebige Rydberg-Zustände mit hoher Hauptquantenzahl  $n$  gefunden, auch große Moleküle wie Benzol<sup>[18]</sup> und Molekülcluster<sup>[18,40–46,51]</sup> haben unzweifelhaft ZEKE-Rydberg-Zustände mit Lebensdauern im Bereich von einigen zehn Mikrosekunden. Die erzeugten Rydberg-Zustände wer-

den dann durch ein gepulstes Feld ionisiert (durch diabatische Ionisation, die durch  $E \approx 4\sqrt{F}$  beschrieben wird, wobei  $E$  die Energie in Wellenzahlen und  $F$  die Feldstärke in  $\text{V cm}^{-1}$  ist),<sup>[24]</sup> wie in Abbildung 5 dargestellt. Die Langlebigkeit der ZEKE-Rydberg-Zustände beruht auf der stark verminderten Elektron-Rumpf-Wechselwirkung. In Rydberg-Zuständen mit niedrigerer Hauptquantenzahl  $n$  (Abb. 6) kann das Elektron weiterhin mit dem Ionenrumpf kollidieren, was zu intramolekularer Relaxation und besonders zur Prädissozia-

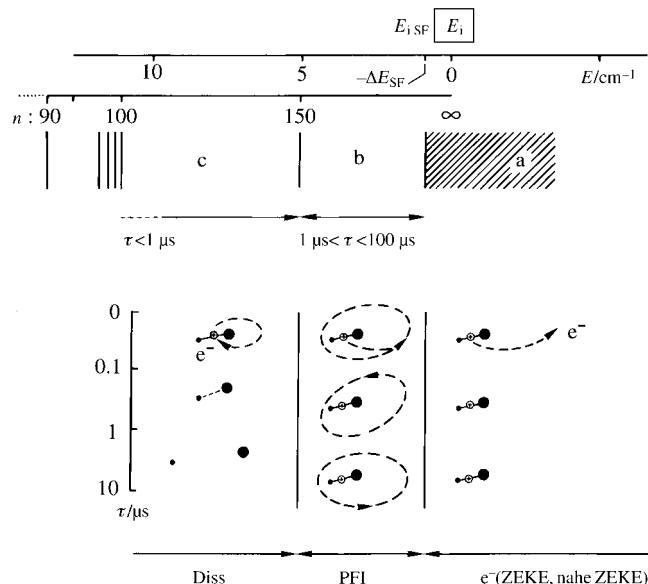


Abb. 6. Stabilisierung der ZEKE-Rydberg-Zustände im „magischen“ Bereich (b), einige  $\text{cm}^{-1}$  unterhalb der Ionisierungsschwelle (a). Die Rydberg-Zustände unterhalb des „magischen“ Bereichs (c) prädissoziieren in Neutralfragmente, da das Rydberg-Elektron weiterhin mit dem Ionenrumpf kollidiert. Im „magischen“ Bereich gibt es keine Kollisionen mit dem Rumpf mehr und daher keine intramolekularen Relaxationsprozesse. Diss: Dissoziation, PFI: Pulsfeldionisation, SF: Streufeld,  $E_{\text{SF}}$ : Ionisierungsenergie im Streufeld der Apparatur,  $\tau$ : Lebensdauer.

tion in Neutralfragmente führt. Dies ist der Grund für die überraschende Tatsache, daß die Linienbreiten in der ZEKE-Spektroskopie im allgemeinen 5 bis  $10 \text{ cm}^{-1}$  nicht überschreiten, auch wenn die Amplitude des Abzugspulses erhöht wird, denn die Rydberg-Zustände, die bei der erhöhten Feldstärke ionisiert werden könnten, sind bereits in der feldfreien Verzögerungsperiode (von typischerweise einigen Mikrosekunden) über intramolekulare Relaxationen zerfallen. Vom experimentellen Standpunkt aus erleichtert dies besonders die Erfassung eines ZEKE-Signals, wenn eine Auflösung von einigen Wellenzahlen genügt.

Zusammen mit einem langsam ansteigenden elektrischen Feldabzugspuls (z.B. mit einer linearen oder vielstufigen Treppe) konnten mit ZEKE-PFI äußerst hohe Auflösungen (bis zu  $0.2 \text{ cm}^{-1}$ ) erzielt werden, eine Grundvoraussetzung für rotationsaufgelöste Spektren größerer Moleküle wie Benzol.<sup>[32, 52, 53]</sup> Durch Variation der Steigung des Pulses kann die spektrale Auflösung der ZEKE-PFI-Methode an die Laser-Bandbreite und an die Erfordernisse des untersuchten Systems angepaßt werden, je nach dem, ob Schwingungs- oder Rotationsauflösung erreicht werden soll. Dies wird in

Abbildung 7 verdeutlicht, in der die Auswirkung der Anstiegszeit des Pulses auf die Flugzeit der durch ihn erzeugten Elektronen dargestellt ist. Ein schneller Puls erzeugt das

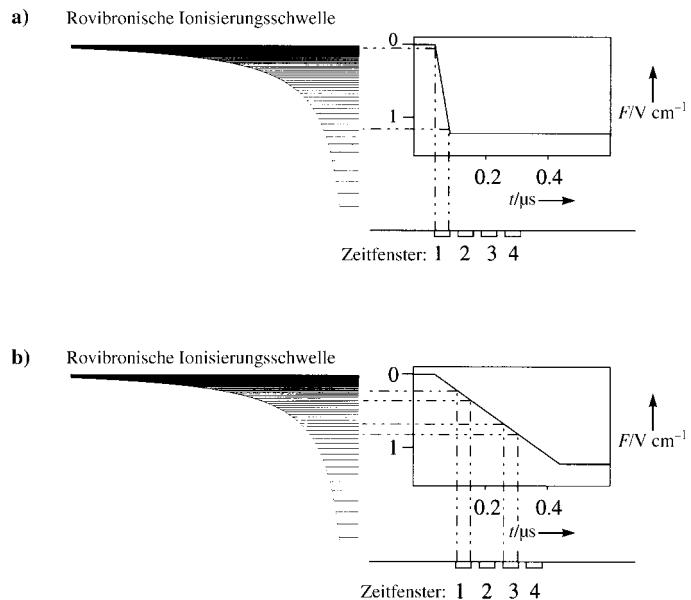


Abb. 7. PFI eines langlebigen ZEKE-Rydberg-Zustands bei a) schnell und b) langsam ansteigendem Puls und Nachweis innerhalb eines bestimmten Zeitfensters.

gesamte Signal innerhalb einer engen Flugzeitverteilung (Abb. 7a), während ein langsamer Puls die Zonen der Rydberg-Zustände auf eine breitere Flugzeitverteilung abbildet (Abb. 7b). Durch Festlegen eines Flugzeitfensters und Durchstimmen der Photonenenergie der Lichtquelle wird bei einem langsameren Puls eine engere „Rydberg-Zone“ detektiert. Tatsächlich liefert die Verwendung eines vielstufigen Treppenpulses eine Technik für die genaue Bestimmung der Ionisierungsenergie unter feldfreien Bedingungen.<sup>[54]</sup> Kürzlich wurde eine neue Technik entwickelt, die selektiv „rote“ und „blaue“ Stark-Zustände ionisiert, um eine weitere Verbesserung der spektralen Auflösung zu erreichen.<sup>[23]</sup> Ein vorheriger elektrischer Puls ionisiert die leichter ionisierbaren („roten“) Stark-Zustände, nicht jedoch die „blauen“ Zustände.<sup>[55]</sup> Diese werden erst durch einen zweiten, invertierten Puls ionisiert, der die „blauen“ Zustände in „rote“ umwandelt. Das Größenverhältnis der beiden Pulse kann zur Optimierung der Auflösung des ZEKE-Spektrums variiert werden.

Die Ursache der langen Lebensdauer der ZEKE-Rydberg-Zustände wird immer noch kontrovers diskutiert, und mehrere Modelle sind für die Erklärung herangezogen worden. Theoretische Ansätze ermöglichen neue Einblicke in die Dynamik von Rydberg-Zuständen.<sup>[56-58]</sup> Möglicherweise sind kleine Felder, die zur „l-Mischung“ führen, mit einer gewissen intramolekularen Kopplung<sup>[59-61]</sup> beteiligt. Die Rolle der Ionen im Ionisationsvolumen<sup>[62, 63]</sup> und der durch sie erzeugten Feldinhomogenitäten wird bis heute noch nicht vollständig verstanden, da Ionendichten in mehreren Experimenten über viele Größenordnungen variieren können. Diese Überlegungen sind allerdings für den experimentell arbeitenden Che-

miker nicht besonders relevant; man muß sich nur vergegenwärtigen, daß bei allen neutralen Systemen langlebige Rydberg-Zustände im „magischen“ Bereich existieren, in dem Rydberg-Elektron und Molekülkern nicht mehr wechselwirken.

Es soll hier erwähnt werden, daß die PFI-Technik nicht für Photodetachment-Untersuchungen an Anionen anwendbar ist, da für diese Spezies keine Rydberg-Zustände existieren. In diesem Fall muß auf die ursprüngliche ZEKE-Methode<sup>[13,14]</sup> mit dem Nachweis freier Elektronen vernachlässigbarer kinetischer Energie zurückgegriffen werden. Ihre Anwendung auf das Photodetachment massenselektierter Anionen liefert die vibronische Struktur des entsprechenden neutralen Moleküls.<sup>[38,64–66]</sup> Als Beispiel für die Spektroskopie eines Übergangszustands erregte das ZEKE-Photodetachment-Spektrum von  $\text{IHI}^-$  besonderes Interesse. Dieses Spektrum (Abb. 8) zeigt die schwingungsaufgelöste Struktur des metastabilen aktivierten Komplexes  $[\text{IHI}]^+$  der Reaktion von Iod mit Wasserstoff.<sup>[65]</sup> Wie Abbildung 8 ebenfalls veranschaulicht, ist diese Struktur im PE-Spektrum<sup>[64]</sup> nicht aufgelöst.

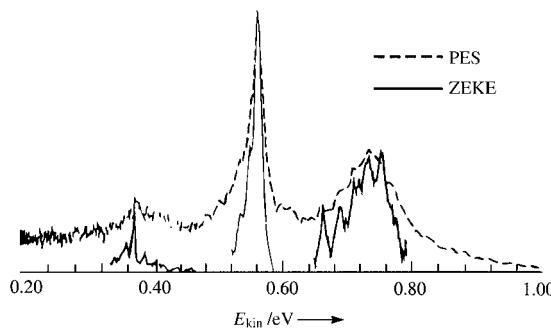


Abb. 8. Vergleich des ZEKE-Spektrums<sup>[65]</sup> (durchgezogene Linie) und des PE-Spektrums (gestrichelte Linie) von  $\text{IHI}^-$  ( $v_2$ -Schwingung des  $[\text{IHI}]^-$ -Übergangszustands).

Abbildung 9 zeigt schematisch den Aufbau für ein ZEKE-Experiment. Die Hauptbestandteile sind ein Lasersystem und eine Vakuumapparatur, die die Molekularstrahlquelle, die

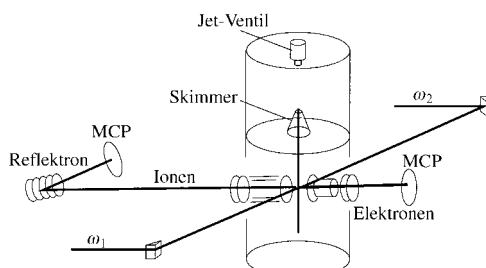


Abb. 9. Schematische Darstellung einer ZEKE-Apparatur für ein Zweifarben-ZEKE-Experiment. MCP: Multikanalplatten,  $\omega_1$ : Pumplaserfrequenz,  $\omega_2$ : Ionisationslaserfrequenz.

Abzugsplatten und ein durch ein  $\mu$ -Metall abgeschirmtes Flugrohr mit Elektronendetektoren (d.h. Multikanalplatten) an seinem Ende enthält. In einem typischen Zweifarben-Experiment werden beide Farbstofflaser (meist frequenzverdoppelt) gleichzeitig durch einen Excimer- oder Nd:YAG-

Laser gepumpt. Der erste Farbstofflaser regt ein spezifisches vibronisches oder rovibronisches Niveau des Zwischenzustands an, der zweite ionisiert diese Moleküle oder hebt sie in langlebige Rydberg-Zustände ( $n > 150$ ), die zu (ro)vibronischen Niveaus des elektronischen Grundzustands oder eines elektronisch angeregten Zustands des Kations konvergieren. Nach einer Verzögerungszeit von einigen  $\mu\text{s}$  wird ein elektrischer Abzugspuls angelegt (entweder durch einen einfachen Pulser oder unter Verwendung eines Funktionsgenerators). Die Elektronen werden über Multikanalplatten nachgewiesen, ihr Flugzeitsignal entweder über einen Boxcar-Integrator oder einen Transientenrekorder mit eng gesetzten Zeitfenstern (10–30 ns) aufgezeichnet.

### 3. ZEKE-Spektren kleiner Moleküle

#### 3.1. Stickstoffmonoxid

NO wurde im Jahre 1984 für das erste ZEKE-Experiment mit  $\text{C}^2\text{II}$  als Zwischenzustand ausgewählt, da man erwartete, daß es wegen seines geringen Trägheitsmoments eine aufgelöste Rotationsstruktur liefern würde. In einer folgenden Untersuchung wurde der  $\text{A}^2\Sigma^+$ -Zustand von NO als resonanter Zwischenzustand ausgewählt, und verschiedene Übergänge wurden zur Populierung bestimmter Rotationsniveaus im A-Zustand herangezogen.<sup>[67]</sup> Dieser A-Zustand ist ein 3s-Rydberg-Zustand mit einem Beitrag von 94 % s-, 5 % d- und 0.2 % p-Orbitalen.<sup>[68]</sup> Er hat eine sehr geringe Spin-Rotations-Aufspaltung und wird sehr gut durch den Hund-Kopplungsfall (b) beschrieben.<sup>[48,67]</sup>

Die ZEKE-Spektren für die Photoionisation durch die Rotationszustände  $N_A = 0–2$  (Gesamtdrehimpulsquantenzahlen ohne Elektronenspin) sind in Abbildung 10 darge-

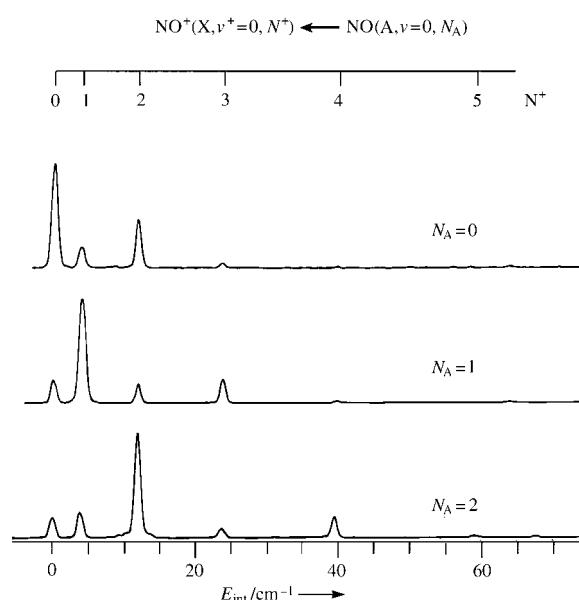


Abb. 10. Rotationsaufgelöstes ZEKE-Spektrum von NO über verschiedene Rotationsniveaus ( $N_A = 0–2$ ) des  $\text{A}^2\Sigma^+(v = 0, N_A)$ -Zustands.<sup>[69]</sup> Die Spektren illustrieren die Ionisation in verschiedene Rotationszustände des  $\text{NO}^+$ -Ions.

stellt. Man beobachtet mit zunehmender Rotationsquantenzahl  $N_A$  einen Abfall der Intensität für Ionisationsübergänge, die mit einer Änderung von  $N_A$  einhergehen (d.h.  $\Delta N^+ = N^+ - N_A \neq 0$ ).<sup>[69]</sup> Dieser Effekt wird dank der theoretischen Studie von Rudolph et al.<sup>[68]</sup> gut verstanden, in der die Matrixelemente für die Kontinuumspartialwellenkanäle durch ab-initio-Berechnung erhalten wurden. Die zweite Beobachtung ist eine Abhängigkeit der nichtdiagonalen Ionisationsübergänge von der ursprünglichen Rotationsquantenzahl  $N_A$ . Zum Beispiel sieht man für  $N_A = 2$  einen starken Intensitätsanstieg bei den Rotationsübergängen mit  $\Delta N^+ = -1$  und  $-3$ . Dieser Effekt, d.h. die höhere Intensität für Übergänge mit negativem  $\Delta N^+$  als für Übergänge mit positivem  $\Delta N^+$ , tritt auch bei anderen rotationsaufgelösten ZEKE-Messungen<sup>[70]</sup> auf und wurde Kopplungen zwischen ZEKE-Rydberg-Zuständen mit hohem  $n$  und solchen mit niedrigem  $n$  zugeschrieben.<sup>[71]</sup>

### 3.2. Iod

Ein sehr interessantes neues Arbeitsfeld ist die Erforschung der Dynamik von ZEKE-Elektronen, z.B. der Spin-Bahn-Autoionisation. Das ZEKE-Spektrum von  $I_2$  wurde von Cokkett et al. ausführlich über verschiedene Rydberg-Zwischenzustände untersucht.<sup>[72–74]</sup> Der Zwischenzustand wurde durch einen (2+1)-REMPI-Prozeß selektiert, während die Energie des dritten Photons zur Erfassung des ZEKE-Spektrums durchgestimmt wurde. Der  $[^2\Pi_{3/2}]_{\text{Rumpf}} 5d; 2_g$ -Rydberg-Zustand bei ungefähr  $62\,600 \text{ cm}^{-1}$  wurde als Zwischenniveau für die Ionisation in den niedrigeren ionischen Spin-Bahn-Zustand verwendet und der  $[^2\Pi_{1/2}]_{\text{Rumpf}} 5d; 2_g$ -Rydberg-Zustand bei etwa  $68\,000 \text{ cm}^{-1}$  zur Ionisation in den oberen Spin-Bahn-Zustand. In älteren Studien werden diese Zustände dem 7s-Niveau zugeordnet,<sup>[72,73]</sup> doch ist dies nicht im Einklang mit einer nach einer Bandenkonturanalyse der REMPI-Spektren von  $Br_2$  getroffenen Neuordnung aller  $ns$ -Rydberg-Zustände von  $I_2$  und  $Br_2$  mit  $n > 6$  zu  $(n-2)d$ .<sup>[75]</sup> Ein Ziel dieser Studie war die Beantwortung der Frage, ob die Spin-Bahn-Verzweigungsverhältnisse im ZEKE-Experiment denen in der konventionellen PE-Spektroskopie entsprechen. Spin-Bahn-Autoionisationsprozesse können die Verteilung der Intensitäten im ZEKE-Spektrum beeinflussen und führen zu einer Verminderung der Intensität in der oberen Spin-Bahn-Bande und einer entsprechenden Intensivierung der unteren Bande.

Abbildung 11 zeigt die Zweifarben-(2+1')-ZEKE-Spektren von  $I_2$  sowohl bei Ionisation über den Bandenursprung des  $[^2\Pi_{3/2}]_{\text{Rumpf}} 5d; 2_g$ -Rydberg-Zustands bei  $62\,639 \text{ cm}^{-1}$  als auch über die ersten drei schwingungsangeregten Zustände. Bei Anregung des Bandenursprungs (Abb. 11a) gehört der intensivste Peak zu dem  $\Delta v = 0$ -Übergang in den  $v^+ = 0$ -Zustand des Ions. Die gesamte Energie für den Übergang in dieses Niveau beträgt  $75\,069 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$  und ist die adiabatische Ionisierungsenergie zum Grundzustand des Ions. Um die Urprungsbande tritt eine schwache Schwingungsprogression bis  $v^+ = 4$  auf. Die Dominanz der Ursprungsbande spiegelt die minimale Geometrieveränderung des Moleküls bei der Ionisation wider. Dies entspricht genau den Erwartungen für die

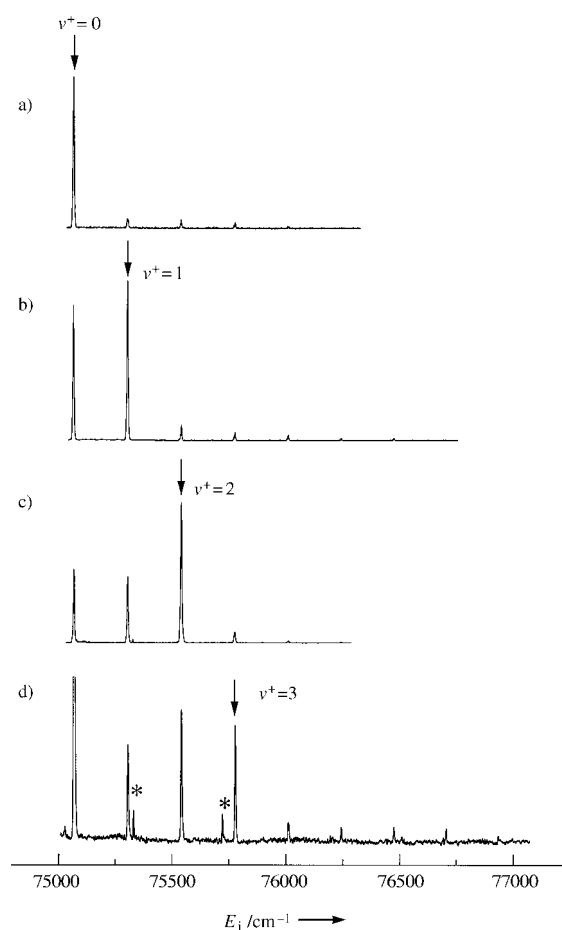


Abb. 11. (2+1')-ZEKE-Spektrum von  $I_2$ , aufgenommen über den angeregten  $[^2\Pi_{3/2}]_{\text{Rumpf}} 5d; 2_g$ -Rydberg-Zustand.<sup>[72]</sup> ↓:  $\Delta v = 0$ -Übergänge. \*: Zufällige  $A \rightarrow X$ -Neutralresonanzen.

Ionisation ausgehend von einem Rydberg-Zustand. Die Progression erstreckt sich aber zu höheren  $v$ -Werten, als man auf der Basis der Franck-Condon-Faktoren erwarten würde. Dieses Verhalten ist für den  $v = 1$ -Zwischenzustand (siehe Abb. 11b) sogar noch stärker ausgeprägt. Wiederum dominiert der  $\Delta v = 0$ -Übergang, aber der  $v^+ = 0$ -Peak tritt mit nahezu der gleichen Intensität wie der  $v^+ = 1$ -Peak auf. Die Progression der Strettschwingung kann bis  $v^+ = 7$  verfolgt werden. Eine weitere Verstärkung dieses Verhaltens zeigt sich bei den Zwischenzuständen  $v^+ = 2$  (Abb. 11c) und  $v^+ = 3$  (Abb. 11d). Obwohl in allen Spektren der  $\Delta v = 0$ -Übergang betont ist, kann die Verteilung der Peaks nicht mit einer Franck-Condon-Einhüllenden beschrieben werden.

Für den oberen Spin-Bahn-Zustand des Iod-Kations stellte man ein deutlich anderes Schwingungsmuster fest. Die Abbildungen 12a–c zeigen die sowohl über den Bandenursprung des  $[^2\Pi_{1/2}]_{\text{Rumpf}} 5d; 2_g$ -Rydberg-Zustands bei  $67\,992 \text{ cm}^{-1}$  als auch über die ersten zwei Schwingungsniveaus ionisierten Zweifarben-(2+1')-ZEKE-Spektren von  $I_2$ . In dem durch den Bandenursprung aufgenommenen Spektrum (Abb. 12a) entspricht der intensivste Peak dem  $\Delta v = 0$ -Übergang zum  $v^+ = 0$ -Niveau des Ions. Die korrigierte Gesamtübergangsenergie zum Ursprung beträgt  $80\,266 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ , was mit der adiabatischen Ionisierungsenergie in den oberen

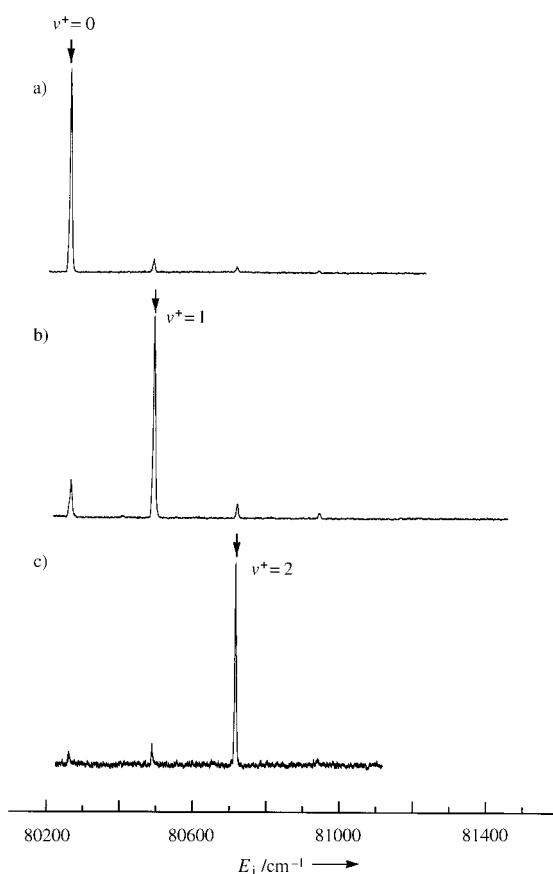


Abb. 12. (2+1)-ZEKE-Spektrum von  $I_2$ , aufgenommen über den  $[^2\Pi_{1/2}]_{\text{Rumpf}} 5d; 2_g$ -angeregten Rydberg-Zustand.<sup>[72]</sup> ↓:  $\Delta v = 0$ -Übergänge.

Spin-Bahn-Zustand  $^2\Pi_{1/2}$  übereinstimmt. Mit diesem Ergebnis und der Ionisierungsenergie für den unteren Spin-Bahn-Zustand  $^2\Pi_{1/2}$  erhält man einen genaueren Wert für die Spin-Bahn-Aufspaltung des  $I_2^+$ -Ions in seinem elektronischen Grundzustand von  $5197 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$ . Für die obere Spin-Bahn-Komponente führt ein höheres Schwingungsniveau im Rydberg-Zwischenzustand zu einer ausgeprägten Neigung für den  $\Delta v = 0$ -Übergang entsprechend dem Franck-Condon-Prinzip.

Die nicht dem Franck-Condon-Prinzip entsprechenden Intensitäten im Spektrum des niedrigeren Spin-Bahn-Zustands wurden durch einen Autoionisationsmechanismus interpretiert, der eine zu einem höheren Schwingungsniveau konvergierende Rydberg-Serie berücksichtigt. Diese zu höheren Schwellen konvergierenden Zustände mit niedriger Hauptquantenzahl  $n$  wechselwirken mit nahezu entarteten Rydberg-Zuständen mit hohem  $n$  in demselben Bereich und können durch das gepulste elektrische Feld bei der ZEKE-PFI ionisiert werden. Im oberen Spin-Bahn-Zustand gibt es keine benachbarten Zustände, die die Intensitäten stören könnten.

In einer weitergehenden Untersuchung von  $I_2$  wurde die Ionisation über den B-Valenzzustand studiert. Wegen des Valenzcharakters des Zwischenzustands weisen die ZEKE-Spektren in beiden Spin-Bahn-Komponenten sehr lange Franck-Condon-Progressionen auf. Bei der niedrigeren Spin-Bahn-Komponente findet man eine ausgedehnte Schwingungsprogression bis mindestens  $v = 62$ , während beim oberen Zustand die Progression bis  $v = 34$  verfolgt werden kann. Abbildung 13 zeigt das (1+2')-ZEKE-Spektrum von  $I_2$  im Energiebereich zwischen 75000 und 85000  $\text{cm}^{-1}$ , aufgenommen über den Valenzzustand B mit  $v = 15$ .<sup>[73]</sup> Obwohl das Ausmaß der Schwingungsprogressionen hinreichend durch die Berechnung der Franck-Condon-Faktoren simuliert werden kann, spiegeln die Verteilung der Peakintensitäten und das beobachtete Bahn-Verzweigungsverhältnis den beträchtlichen Beitrag sowohl des Spin-Bahn- als auch des feldinduzierten resonanten Autoionisationsprozesses wider. Zusätzlich wird die Verteilung der Peakintensitäten durch zufällige Resonanzen mit Ionenpaar-Zuständen auf dem Zweiphotonenniveau gestört.

### 3.3. Bromwasserstoff

Die ZEKE-Spektroskopie wurde auch zur Untersuchung der Dynamik der Photodissoziation<sup>[76]</sup> und Prädissoziation einiger zweiatomiger Moleküle eingesetzt.<sup>[77–81]</sup> Hepburn et al.<sup>[82]</sup> nahmen ein ZEKE-Spektrum für die Niveaus  $v^+ = 1–3$  des prädissoziierenden  $A^2\Sigma^+$ -Zustands von  $\text{HBr}^+$  nach VUV-Anregung hoher Rydberg-Zustände von  $\text{HBr}$  auf, die zum prädissoziierenden Niveau konvergieren. Die ZEKE-PFI-Spektren wurden für die prädissoziierenden ( $v^+ = 2, 3$ ) und nichtdissoziierenden Zustände erhalten. Bei den dissoziierenden Niveaus findet die Feldionisation lange nach der Fragmentierung des Ionenrumpfs statt, wobei das Rydberg-Elektron durch die Prädissoziation nicht gestört wird. Deshalb resultiert das erhaltene Spektrum aus der Feldionisation

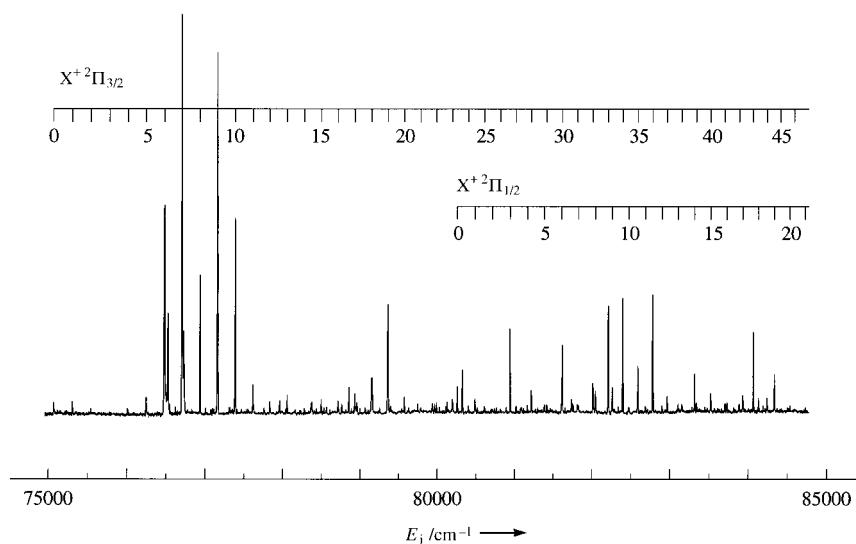


Abb. 13. (1+2')-ZEKE-Spektrum von  $I_2$ , aufgenommen über  $v = 15$  des angeregten Valenzzustands  $B^3\Pi_u^0$  mit einer langen Franck-Condon-verbotenen Progression im  $X^+ 2\Pi_{3/2}$ -Zustand des Iod-Kations.<sup>[72]</sup>

des Bromatoms in einem hochliegenden Rydberg-Zustand, der durch Prädissoziation des ursprünglich angeregten HBr-Rydberg-Zustands entsteht. Die Intensitäten und Linienstrukturen des nichtdissoziierenden  $v^+ = 1$ - und des prädissoziierenden  $v^+ = 2$ -Niveaus sind ähnlich; das ursprünglich angeregte Rydberg-Elektron wird also nicht vom dissoziierenden Rumpf gestört. Das  $v^+ = 3$ -Niveau ist deutlich verbreitert, was mit seiner Lebensdauer von nur  $10^{-13}$  s übereinstimmt. Ein adiabatischer Zerfall hochliegender Rydberg-Zustände, die zu prädissoziierenden Niveaus der entsprechenden Ionen konvergieren, wurde auch bei der ZEKE-PFI von van-der-Waals-Komplexen festgestellt.

### 3.4. Ammoniak

$\text{NH}_3$  war das erste durch ZEKE-Spektroskopie erforschte mehratomige Molekül; die vollständige Rotationsauflösung wurde 1991 veröffentlicht.<sup>[47]</sup> (Chewter et al.<sup>[83]</sup> beschrieben 1987 eine teilweise aufgelöste Rotationsstruktur des Benzolations, die nicht vollständig zugeordnet werden konnte.) Die Ionisation wurde durch (2+1)-REMPI-Anregung mit dem  $\tilde{\text{B}}$ -Zustand als Zwischenzustand auf dem Wege des Zweiphotonenübergangs  $\tilde{\text{B}} \leftarrow \tilde{\text{X}}$  erreicht. Das durch eine (2+1)-Einfarben-REMPI-Signalmessung aufgenommene  $\tilde{\text{B}} \leftarrow \tilde{\text{X}}$ -Anregungsspektrum für den  $2_0^2$ -Übergang zeigt eine deutlich aufgelöste Rotationsstruktur mit Coriolis-Wechselwirkung und *l*-Typ-Verdopplung, die im Zwischenzustand erforderliche Rotationsselektivität erlaubt. Zwei Rotationszustände, die zur *ortho*- und *para*-Kernspinmodifikation des Ammoniaks gehören, d.h.  $J',K'$ : 3,1 (*ortho*- $\text{NH}_3$ ) und  $J',K'$ : 3,2 (*para*- $\text{NH}_3$ ), wurden als Zwischenzustände für die ZEKE-Spektren ausgewählt.

In Abbildung 14 sind die ZEKE-Spektren dargestellt, die aus den zwei ausgewählten rovibronischen Niveaus des  $2^2$ -Zustands aufgenommen wurden. Diese Spektren, im Bereich zwischen 21 800 und 22 300  $\text{cm}^{-1}$  für den ionisierenden Laser aufgenommen, entsprechen der Schwingungsquantenzahl  $v_2^+ = 1$  im Ion, wobei der obere Teil die Bande für *ortho*- $\text{NH}_3$  und der untere Teil die für *para*- $\text{NH}_3$  zeigt. Man sieht hier einen deutlichen Unterschied: Das ZEKE-Spektrum von *ortho*- $\text{NH}_3$  hat nur einen Übergang in den Rotationsübergang mit  $N^+,K^+$ : 4,3; es existieren zwar einige weitere Übergänge zu  $K^+ = 0$  und 3, aber diese sind um mindestens eine Größenordnung schwächer. Auf den ersten Blick gleicht dieses ZEKE-Spektrum dem einer atomaren Photoionisation. Im Unterschied dazu sieht man im ZEKE-Spektrum von *para*- $\text{NH}_3$  aus dem (3,2)-Zustand wesentlich mehr Übergänge; die stärksten bei  $K^+ = 1$  und  $N^+ = 4$ ,  $K^+ = 4$  und einige schwächere bei  $K^+ = 2$ . Die wichtigsten Merkmale dieses Spektrums konnten unter Berücksichtigung der für ZEKE-Spektren geltenden Symmetrie-Auswahlregeln erklärt werden.<sup>[48]</sup>

### 3.5. Der Renner-Teller-Effekt bei der *trans*-Biegeschwingung des Acetylen-Kations

Bei linearen Molekülen in entarteten elektronischen Zuständen, z.B. dem Grundzustand  $\tilde{\text{X}}^+ 2\Pi_u$  von  $\text{C}_2\text{H}_2^+$ ,<sup>[84]</sup> gibt es

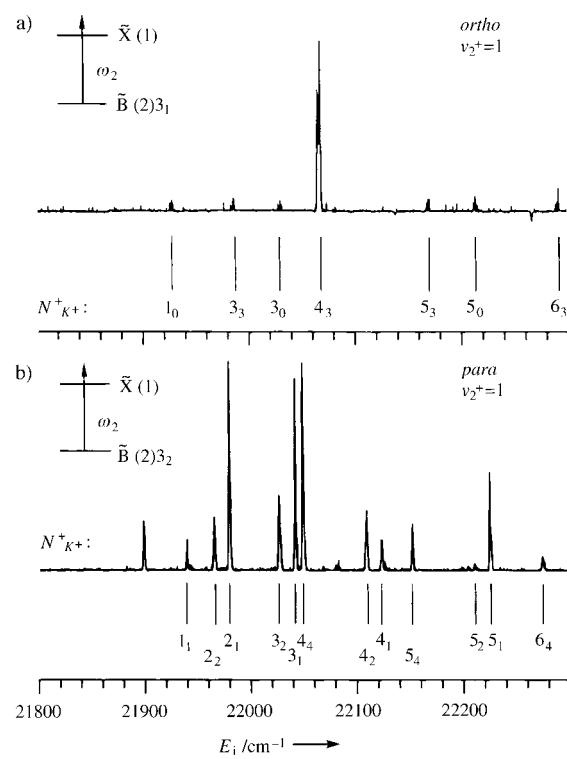


Abb. 14. Rotationsauflöste ZEKE-Spektren der  $v^+ = 1$ -Bande von  $\text{NH}_3$  über den  $\tilde{\text{B}}(v=2)$ -Zustand mit a)  $J=3, K=1$  (*ortho*- $\text{NH}_3$ ) und b)  $J=3, K=2$  (*para*- $\text{NH}_3$ ).<sup>[47]</sup>

eine Form der Schwingungskopplung, die als Renner-Teller-Effekt bezeichnet wird. Das Acetylen-Kation ist von besonderem Interesse, da es eine Renner-Teller-Wechselwirkung aufweist, von der erwartet wird, daß sie sowohl die Rotationsstruktur als auch die Spin-Bahn-Aufspaltung dominiert. Kurz gesagt, erzeugt die Biegeschwingung ein Schwingungsdrehmoment  $l$ , das wiederum ein vibronisches Drehmoment  $K = |\lambda + l|$  hervorruft, wobei  $\lambda$  die Projektion des elektronischen Drehmoments auf die Kernachse ist. Für den  $\tilde{\text{X}}^+ 2\Pi_u$ -Zustand des Acetylen-Ions ist der Spin mit  $\lambda$  zu  $\omega$  gekoppelt, was unter Kopplung mit  $l$  das vibronische Drehmoment einschließlich Spin liefert,  $P = \omega + l$ . Abbildung 15 veran-

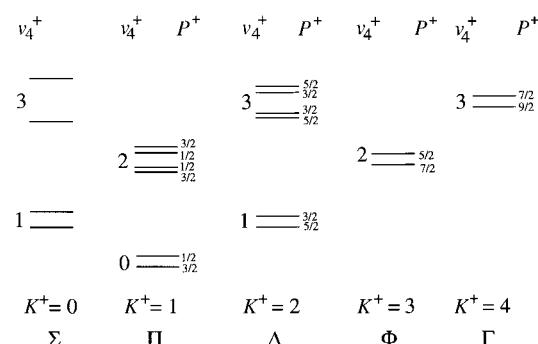


Abb. 15. Energieniveauschema der Renner-Teller-Niveaus für die  $v_4^+$ -*trans*-Biegeschwingung im  $\tilde{\text{X}}^+ 2\Pi_u$ -Zustand des Acetylen-Kations.<sup>[85]</sup>

schaulicht schematisch ein Energiediagramm der Renner-Teller-Niveaus der  $v_4^+$ -*trans*-Biegeschwingung für den  $\tilde{\text{X}}^+ 2\Pi_u$ -

Zustand des Acetylen-Kations. Bei den ZEKE-Experimenten von Pratt et al.<sup>[85]</sup> war es nicht nur möglich, die Renner-Teller-Aufspaltung, sondern auch die Spin-Bahn- und Rotationsstruktur des  $^2\Pi_g$ -Zustands vollständig aufzulösen. Die komplette Energieniveaaustruktur dieses Systems und die Auswahlregeln inklusive der Paritätsregel werden in Lit.<sup>[85]</sup> diskutiert. Wegen dieser Aufweichung der Symmetrie-Auswahlregeln durch den Renner-Teller-Effekt lässt sich verstehen, warum einige vibronische Banden in den Spektren enthalten sind. Abbildung 16 liefert einen Überblick über das ZEKE-Spektrum im Bereich zwischen der  $^2\Sigma_u^+$ - und der  $^2\Sigma_u^-$ -Komponente der  $v_4^+ = 1$ -Schwingungsbande, das durch Pumppulen des  $R(1)V_4^0K_0^1\tilde{A}^1A_u \leftarrow \tilde{X}^1\Sigma_g^+$ -Übergangs im neutralen Acetylen erhalten wurde.<sup>[86,87]</sup>

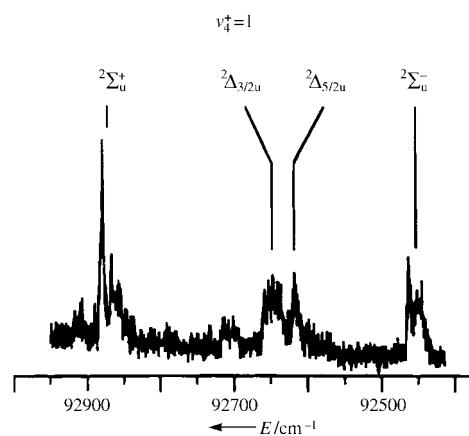


Abb. 16. ZEKE-Spektrum von Acetylen im Bereich von  $v_4^+ = 1$  über den  $R(1)V_4^0K_0^1\tilde{A}^1A_u \leftarrow \tilde{X}^1\Sigma_g^+$ -Übergang im Neutralmolekül.<sup>[85,86]</sup>

### 3.6. Kohlendioxid

Das Kohlendioxid-Kation mit seinem  $\tilde{X}^+2\Pi_g$ -Grundzustand ist ebenfalls der Renner-Teller-Wechselwirkung unterworfen. Eine umfassende ZEKE-Untersuchung dieses Moleküls unter Verwendung von VUV-Einphotonen-Ionisation wurde von Softley et al. durchgeführt.<sup>[88]</sup> Sie lösten die unterschiedlichen Renner-Teller-Zustände von  $^2\Pi_{g3/2}$ ,  $^2\Pi_{g1/2}$ ,  $^2\Delta_{u5/2}$ ,  $^2\Delta_{u3/2}$ ,  $^2\Sigma_u^+$  und  $^2\Sigma_u^-$  auf und fanden, daß die Vorzugsregeln für den Drehimpulstransfer während der Photoionisation sehr von der vibronischen Symmetrie der Ionenzustände abhängt. Der Grund dafür sind die unterschiedlichen Hundekopplungsfälle, die den Schwingungszuständen des Kations entsprechen. Der in diesen Experimenten untersuchte Spektralbereich enthält sowohl die Übergänge vom Schwingungsgrundzustand von  $\text{CO}_2$  [ $\tilde{X}^1\Sigma_g^+(000)$ ] zu den beiden Spin-Bahn-Komponenten des Grundzustands von  $\text{CO}_2^+$  [ $\tilde{X}^+2\Pi_{g3/2}/\tilde{X}^+2\Pi_{g1/2}(000)$ ] als auch zu den vier ionischen Renner-Teller-Subzuständen, die entstehen, wenn ein Quant der Biegeschwingung angeregt wird ( $\tilde{X}^+(010)$ ,  $\mu^2\Sigma_u^+$ ,  $^2\Delta_{u5/2}$ ,  $^2\Delta_{u3/2}$ ,  $\kappa^2\Sigma_u^-$ ). Das ZEKE-Spektrum des  $\tilde{X}^+2\Pi_{g3/2}/\tilde{X}^+2\Pi_{g1/2}(000) \leftarrow \tilde{X}^1\Sigma_g^+$ -Übergangs ist in Abbildung 17 a dargestellt. Ein Vergleich mit der Anpassung an die theoretischen Werte (Abb. 17 b) unter Verwendung des Ansatzes von Buckingham et al.<sup>[89]</sup> ergibt, daß Kanalkopplungen zwischen den ZEKE-Rydberg-Zuständen mit hohem  $n$  und denen mit niedrigem  $n$  (die zu höheren Ionisationsgrenzen konvergieren), zu Intensitätsabweichun-

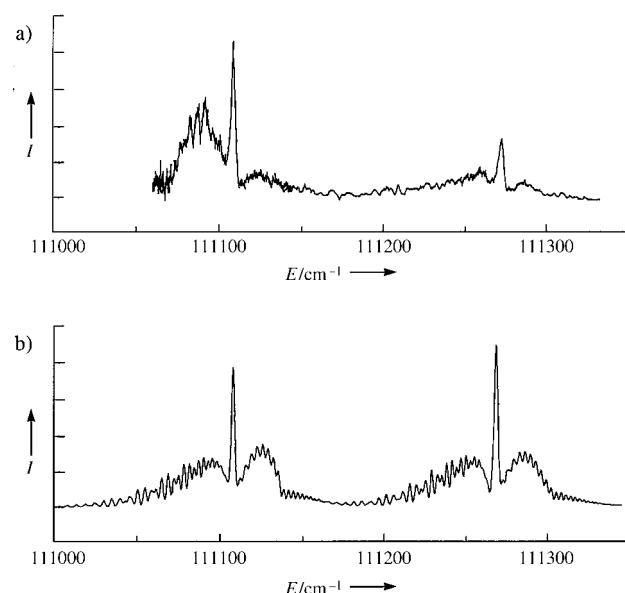


Abb. 17. a) Experimentelles<sup>[88]</sup> und b) simuliertes<sup>[89]</sup> Einphotonen-ZEKE-Spektrum von  $\text{CO}_2$  entsprechend dem  $\tilde{X}^+2\Pi_{g,i}(000)$  ( $i = 1/2, 3/2$ )  $\leftarrow \tilde{X}^1\Sigma_g^+(000)$ -Übergang.

gen und zur Verstärkung von Übergängen mit höherem Drehmoment führen. Diese Untersuchung ergab auch eine Nichtübereinstimmung mit einer von Cossart-Magos et al. beschriebenen Rydberg-Extrapolierung für die Ionisierungsenergie.<sup>[90]</sup> Diese Abweichung von  $10 \text{ cm}^{-1}$  ist bei weitem zu groß, um als experimenteller Fehler erklärt werden zu können. Möglicherweise wurde hier eine Störung in der Rydberg-Serie, die zur Extrapolation nach  $n \rightarrow \infty$  herangezogen wurde, noch nicht korrekt berücksichtigt.

## 4. ZEKE-Spektren größerer Moleküle

### 4.1. Benzol

Das neutrale Benzolmolekül hat eine hexagonale, planare Struktur mit  $D_{6h}$ -Symmetrie;<sup>[91-94]</sup> im elektronischen Grundzustand ist die Elektronenkonfiguration  $(a_{2u})^2(e_{1g})^4$ . Bei der Ionisation wird ein  $e_{1g}$ -Elektron aus dem höchsten Molekülorbital entfernt, wobei ein ungepaartes  $e_{1g}$ -Elektron zurückbleibt. Dies führt zu einem doppelt entarteten elektronischen Grundzustand ( $^2E_{1g}$ ) des Kations. Nach dem Jahn-Teller-Theorem<sup>[95]</sup> gibt es für jedes nichtlineare Molekül in einem entarteten elektronischen Zustand eine Verzerrung entlang mindestens einer nicht totalsymmetrischen Normalkoordinate. Dies führt zu einer Aufspaltung der Funktion der potentiellen Energie, so daß sich das Potentialminimum nicht mehr auf der symmetrischen Position befindet.<sup>[1, 95-97]</sup> Mehrere Autoren haben Strukturveränderungen des Benzol-Kations<sup>[98, 99]</sup> untersucht unter Verwendung von Modellrechnungen, die drei äquivalente  $D_{2h}$ -Strukturen voraussagen.<sup>[98]</sup> Diese Strukturen sind als lokal verzerrte Geometrien des Benzolmoleküls vorstellbar, wie dies aus Abbildung 18 deutlich wird. Die Verzerrung zur  $D_{2h}$ -Symmetrie kann tatsächlich experimentell in einer Matrix bei tiefer Temperatur nachge-

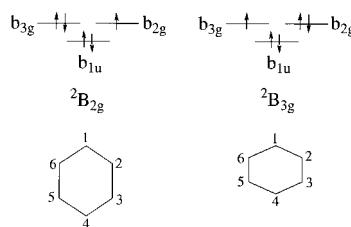


Abb. 18. Verzerrte Strukturen des Benzol-Kations, das durch Entfernung eines  $e_{1g}$ -Elektrons aus Benzol erhalten wird, entsprechend einer Symmetriereduktion von  $D_{6h}$  nach  $D_{2h}$ . Die Verzerrung führt zu einer gestreckten (links) oder einer gestauchten Struktur (rechts).

wiesen werden.<sup>[100]</sup> Die ESR-Spektren des  $C_6H_5^+$ -Ions in einer Freon-Matrix weisen auf eine größere Spindichte am  $C_1$ - und  $C_4$ -Atom bei 4.2 K hin, aber auf gleiche Spindichte bei 100 K (Abb. 19). Daher stellt sich die Frage, ob die  $D_{2h}$ -Struktur statisch ist und bei höheren Temperaturen durch Kollisionen mit der Matrix destabilisiert wird oder ob eine dynamische  $D_{2h}$ -Struktur durch die Matrix stabilisiert wird.

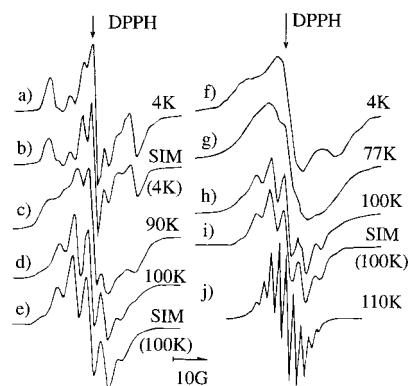


Abb. 19. ESR-Spektrum des Benzol-Kations in einer Freonmatrix bei Temperaturen zwischen 4 K und 110 K.<sup>[100]</sup> Die Spektren (a)–(e) wurden in  $CFCl_3$ , die Spektren (f)–(j) in  $CFCl_2CF_2Cl$  mit verschiedenen Konzentrationen des Solvats aufgenommen. SIM: simulierte Spektren. DPPH: ESR-Standard Diphenylpicrylhydrazyl-Radikal. Bei höheren Temperaturen deuten die Spektren auf die höchstmögliche Symmetrie ( $D_{6h}$ ) hin, während bei 4 K zwei verschiedene Spindichten im Intensitätsverhältnis 4:2 verzeichnet werden, was auf eine verzerrte  $D_{2h}$ -Struktur hinweist.

Die experimentell bestimmte Stabilisierungsenergie<sup>[101]</sup> von  $266 \text{ cm}^{-1}$  entspricht ungefähr der halben Nullpunktsenergie der niedrigsten aktiven Jahn-Teller-Normalschwingung. Bei einer schwachen Jahn-Teller-Kopplung ist die Stabilisierungsenergie für die verzerrte Symmetrie kleiner als die Nullpunktsenergie der Jahn-Teller-aktiven Schwingungsmoden. Isoliert, d.h. unter stoßfreien Bedingungen, würden sich die drei äquivalenten  $D_{2h}$ -Strukturen des Kations dynamisch ineinander umwandeln, und der Grundzustand des Kations wäre weiterhin durch die  $D_{6h}$ -Symmetriegruppe beschrieben. Bei starker Jahn-Teller-Kopplung würde das Kation viel Zeit in einer dieser drei Strukturen verbringen und deswegen der Symmetriegruppe  $D_{2h}$  angehören. Die Kenntnis der Struktur und Symmetrie des isolierten Benzol-Kations ist nicht nur wünschenswert, um quantenmechanische Modellrechnungen zu überprüfen, sie ist auch für die organische Chemie von fundamentaler Bedeutung. Die rotationsaufgelöste Photo-

elektronenspektroskopie ermöglicht eine eindeutige Bestimmung der Symmetrie des Kations. Die Molekülsymmetriegruppe kann aus den Rotationsübergängen und durch gruppentheoretische Überlegungen abgeleitet werden.<sup>[1, 102]</sup>

Wenn ein Quant einer Jahn-Teller-aktiven Normalschwingung angeregt wird (für Benzol Normalschwingungen mit  $e_{2g}$ -Symmetrie,<sup>[95]</sup>  $\nu_{6-9}$  nach Wilsons Notation<sup>[103]</sup>), führt die lineare dynamische Jahn-Teller-Kopplung zu einer Aufspaltung in zwei Schwingungszustände mit dem Drehimpuls  $j = \pm 1/2$  und  $j = \pm 3/2$ .<sup>[1, 104]</sup> Die quadratische dynamische Jahn-Teller-Kopplung spaltet die  $j = \pm 3/2$ -Bande in zwei Unterzustände auf und lässt den  $j = \pm 1/2$ -Zustand zweifach entartet.<sup>[1]</sup> Die Anregung einer  $e_{2g}$ -Normalschwingung in einen Schwingungszustand  $E_{1g}$  ergibt Schwingungszustände mit der Symmetrie  $B_{1g} \oplus B_{2g} \oplus E_{1g}$ . Wechselwirkungen erster Ordnung heben die vierfache Entartung auf und führen zu zwei zweifach entarteten Schwingungszuständen der Symmetrie  $B_{1g} \oplus B_{2g}$  bzw.  $E_{1g}$ . Wechselwirkungen höherer Ordnung können nur den  $B_{1g} \oplus B_{2g}$ -Zustand, aber nicht den von sich aus zweifach entarteten  $E_{1g}$ -Zustand aufspalten. Für die Bestimmung des Ausmaßes der vibronischen Kopplung ist eine eindeutige Zuordnung der einzelnen, aufgespaltenen Schwingungszustände und eine exakte Vermessung ihrer Energien notwendig. Die rotationsaufgelöste ZEKE-Spektroskopie ist die geeignete Methode für die eindeutige Zuordnung der Symmetrie der Schwingungszustände und damit auch der Schwingungsmoden des Benzol-Kations. Man erhält so verlässliche Werte für die vibronische Kopplungsstärke.

Ein erster Versuch zur Beantwortung der Frage, ob eine statische oder dynamische  $D_{2h}$ -Struktur vorliegt, wurde durch Gasphasen-PES<sup>[101]</sup> unternommen. Das in Abbildung 20 dargestellte PE-Spektrum wurde mit Flugzeittechnik und Zweiphotonen-Zweifarben-(1+1')-Ionisation über den  $S_1 6^1$ -Zwischenzustand erhalten. Die bei diesem Spektrum festgestellte

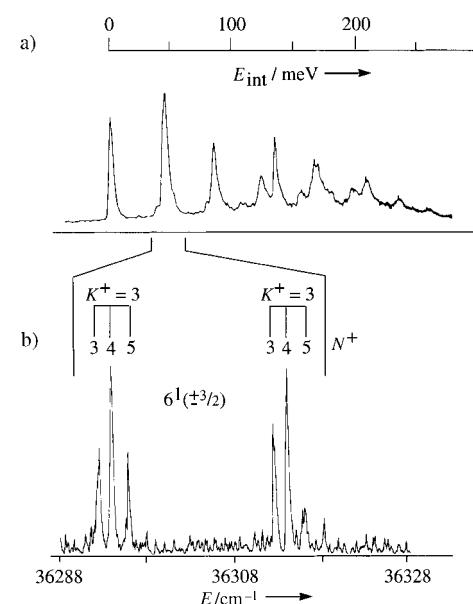


Abb. 20. a) Flugzeit-PE-Spektrum<sup>[101]</sup> mit beschränkter Schwingungsauflösung und b) rotationsaufgelöstes ZEKE-Spektrum<sup>[32]</sup> der vibronischen Bande  $6^1(3/2)$  des Benzol-Kations.

Schwingungsstruktur wurde dem  $0^0$ -Schwingungsursprung und der  $6^1$ -Progression zugeordnet; die  $6^1(3/2)$ - und  $6^1(1/2)$ -Zustände weisen eine lineare Jahn-Teller-Aufspaltung auf. Bei diesem Experiment wurden weder eine quadratische Jahn-Teller-Aufspaltung des  $6^1(3/2)$ -Zustands in die beiden  $B_{1g}$ - und  $B_{2g}$ -Komponenten noch aufgelöste Rotationsstrukturen festgestellt.

Der Rotationszustand eines planaren symmetrischen Kreisels wird durch zwei Quantenzahlen beschrieben (Abb. 21):

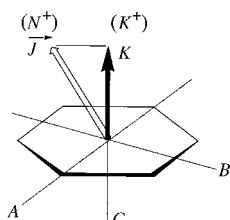


Abb. 21. Konventionen für Benzol als symmetrischer Kreisel: Im Neutralmolekül wird die Gesamtdrehimpulsquantenzahl als  $J$  und ihre Projektion auf die Achse größter Symmetrie als  $K$  bezeichnet; beim Kation wird der Elektronenspin vernachlässigt, und der Gesamtdrehimpuls wird als  $N^+$  mit der Projektion  $K^+$  bezeichnet.

Für den Grundzustand  $S_0$  und den Zwischenzustand  $S_1$  des neutralen Benzolmoleküls sind dies die Quantenzahl  $J$  des Gesamtdrehimpulses und die Quantenzahl  $K$  für seine Projektion auf die Molekülhauptachse. Für das Benzol-Kation mit dem Elektronenspin  $S=1/2$  werden die Rotationszustände (unter der Annahme nur schwacher Spin-Bahn-Wechselwirkung) durch die Quantenzahl  $N^+$ , die den Gesamtdrehimpuls ohne Elektronenspin beschreibt, und die Projektionsquantenzahl  $K^+$  charakterisiert. In entarteten Schwingungszuständen müssen die Rotationszustände, die durch Coriolis-Wechselwirkung aufgespalten werden, durch eine weitere Quantenzahl,  $\pm l$ ,<sup>[11]</sup> unterschieden werden.

Die Bestimmung der Rotationsstruktur des Benzol-Kations und die Zuordnung der Rotationsübergänge im ZEKE-Spektrum ermöglichen die Zuordnung der vibronischen Symmetriegruppe zum entsprechenden Schwingungszustand. Dies geschieht in ähnlicher Weise wie bei Ammoniak.<sup>[47,48]</sup> Beginnend mit der bekannten Symmetriespezies des Zwischenzustands, in dem nur ein rovibronischer Zustand besetzt ist, werden die möglichen Endzustände nach gruppentheoretischen Überlegungen bestimmt. Die Symmetrieerhaltung der Kernspinwellenfunktion und die Auswahlregeln für die elektronische Symmetriespezies sowie die Kopplung der Drehmomente beschränken die möglichen Übergänge in hohem Maße; abhängig von der vibronischen Symmetriespezies des Endzustands treten nur bestimmte Rotationsprogressionen auf.<sup>[48,32]</sup>

Abbildung 22 zeigt das ZEKE-Spektrum der Übergänge in den ionischen Grundzustand über den Zwischenzustand  $S_1 6^1(J=1, K'=1, +l)$ ;<sup>[32]</sup> die Rotationsniveaus in  $S_1 6^1$  sind in Übereinstimmung mit der Literatur<sup>[92]</sup> zugeordnet. Das auffälligste Merkmal in der Rotationsstruktur sind Progressionen bei der Gesamtbahndrehimpulsquantenzahl  $N^+$  (ohne Elektronenspin) des ionischen Grundkörpers. Für Übergänge zwischen bindenden Zuständen gelten die Auswahlregeln  $\Delta J=0, \pm 1$  und  $\Delta K=0, \pm 1$ . Hier jedoch kann das ZEKE-Elektron bei einem Übergang von einem bindenden in einen nichtbindenden Zustand das Drehmoment durch Vektorkopplung in Abhängigkeit vom Typ der Partialwellenfunktion (s, p, d,...) kompensieren, so daß höhere Änderungen des Rotationsdrehimpulses möglich sind.<sup>[48]</sup>

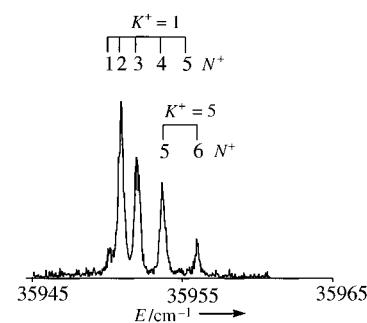


Abb. 22. Rotationsaufgelöstes ZEKE-Spektrum von Benzol am vibronischen Ursprung ( $E_{1g}$ ) des Benzol-Kations über den  $S_1 6^1(J=1, K'=1)$ -Zwischenzustand. Zwei Rotationsprogressionen mit  $K^+=1$  und  $K^+=5$  sind zu erkennen.<sup>[32]</sup>

Es ist interessant, den Effekt der Anregung einer Jahn-Teller-aktiven Schwingungsmodus zu beobachten und zu sehen, wie vibronische Wechselwirkungen die Struktur des Ionengrundzustands beeinflussen. Die elektronische Wellenfunktion hängt wegen der vibronischen Kopplung von der Schwingungscoordinate ab. Entsprechend dem Jahn-Teller-Theorem sollte die Anregung einer entarteten Schwingung in einem entarteten elektronischen Zustand die Entartung aufheben, und die Aufspaltung in Schwingungszustände verschiedener Energie wäre zu erwarten.<sup>[94,102]</sup>

Bei der Anregung von  $\nu_6$  ist die zweite Komponente der  $\nu_6$ -Bande mit dem vibronischen Drehmoment  $j=\pm 3/2$  durch den quadratischen dynamischen Jahn-Teller-Effekt in zwei Zustände,  $B_{1g}$  und  $B_{2g}$ , aufgespalten.<sup>[104]</sup> Da beide vibronischen Zustände zur B-Symmetriespezies gehören und ihre Rotationskonstanten sehr nahe beieinander liegen sollten, erwartet man für die beiden Zustände sehr ähnliche Rotationsstrukturen. Abbildung 23 zeigt das ZEKE-Spektrum über den Zwischenzustand  $S_1 6^1(J=1, K'=1, +l)$ .<sup>[32]</sup> Man sieht zwei klar getrennte Schwingungszustände mit beinahe gleichen Rotationsstrukturen, die beide einer Progression mit  $K^+=3$  zugeordnet werden können. Zusammen mit den Symmetriee-Auswahlregeln für die ZEKE-Spektroskopie weist dies auf die vibronischen Symmetriespezies  $B_{1g}$  und

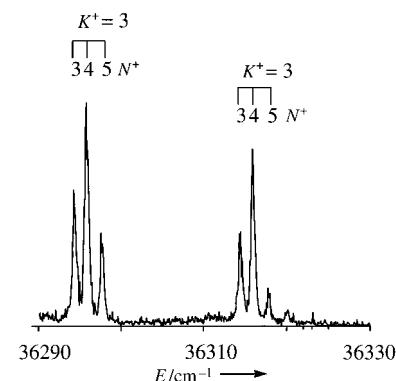


Abb. 23. Rotationsaufgelöstes ZEKE-Spektrum von Benzol am unteren  $6^1$ -Jahn-Teller-Zustand  $6^1(\pm 3/2)$  über den  $S_1 6^1(J=1, K'=1)$ -Zwischenzustand. Die beiden Bänder sind die vibronischen  $B_{1g}$ - und  $B_{2g}$ -Bänder, die durch die quadratische Jahn-Teller-Wechselwirkung aufgespalten sind. Für jede Bande wird nur eine Rotationsprogression mit  $K^+=3$  registriert.<sup>[32]</sup>

$B_{2g}$  hin. Diese Komponenten müssen den beiden Jahn-Teller-Zuständen  $6^1(j=\pm 3/2)$  zugeordnet werden. Die Aufspaltungen jedes Satzes von zwei Übergängen mit denselben Quantenzahlen  $N^+$  und  $K^+$  stimmen innerhalb von  $\pm 0.1 \text{ cm}^{-1}$  überein; die durchschnittliche Aufspaltung der Zustände beträgt  $20 \text{ cm}^{-1}$ .

Die Unterschiede in der Energie der Bandenursprünge der  $6^1(j=\pm 1/2)$ -Bande und der  $6^1(j=\pm 3/2)$ -Bande betragen  $331$  bzw.  $311 \text{ cm}^{-1}$ . Dies entspricht ungefähr der Hälfte der Schwingungsenergie der  $\nu_6$ -Mode. Deshalb ist das Benzol-Kation ein gutes Beispiel für intermediäre Kopplung, bei der die Schwingungsfrequenz der Jahn-Teller-aktiven Mode und die dazugehörigen Kopplungsstärken fast die gleichen Werte aufweisen.<sup>[103]</sup> Mit den präzisen Energiewerten für die Komponenten der  $\nu_6$ -Bande, die von der vibronischen Wechselwirkung beeinflusst werden, können die Resultate der quantenchemischen ab-initio-Rechnungen sehr genau überprüft werden. Ein Vergleich mit 1992 veröffentlichten Werten ergibt, wie gut die neuesten dynamischen Jahn-Teller-Berechnungen mehrere aktive Moden berücksichtigen können.<sup>[105]</sup> Der Unterschied zwischen dem berechneten Wert für die  $6^1(j=\pm 1/2)$ -Bande von  $694 \text{ cm}^{-1}$  und dem gemessenen Wert von  $676.4 \text{ cm}^{-1}$  beträgt nur drei Prozent.

1996 wurde die Bestimmung der Symmetriespezies vibronischer Zustände durch rotationsaufgelöste ZEKE-Spektroskopie beschrieben.<sup>[53]</sup> Wie hier am Beispiel der  $\nu_6$ -Mode gezeigt wurde, kann durch die Analyse des ZEKE-Spektrums das globale Minimum der Struktur des Benzol-Kations als gestreckt  $D_{2h}$ -symmetrisch beschrieben werden, mit dem Vorbehalt, daß die Energiedifferenz der Verzerrungsisonomere an der Pseudorotationskoordinate nur einige Prozent der Nullpunktsenergie an dieser Koordinate beträgt. Die Gestalt des Kations sollte daher als fluktuierende, dynamische  $D_{6h}$ -Struktur betrachtet werden. Die Analyse der gesamten, wegen der Mehrmoden-Jahn-Teller-Kopplung sehr unregelmäßigen Schwingungsstruktur ist ein bedeutender Beitrag zum Verständnis des Jahn-Teller-Effekts und der vibronischen Wechselwirkungen. Bisher war eine experimentelle Hochauflösungs-Analyse des Kations von Benzol, dem Prototyp eines aromatischen Moleküls, das oft das Thema theoretischer Studien ist, nicht möglich.<sup>[105]</sup>

## 4.2. para-Difluorbenzol

Die Auflösung der Schwingungsstruktur größerer Molekülionen ist ebenfalls eine wichtige Anwendung der ZEKE-Spektroskopie in der Chemie. Die beträchtlich verbesserte Auflösung ermöglicht es, niederfrequente Schwingungen zu messen und Kombinationsbanden, die im Photoelektronenspektrum überlagert sind (siehe Abb. 3), aufzulösen. Wie die meisten größeren Molekülionen fluoresziert das Kation von *para*-Difluorbenzol (*p*-DFB) nicht, und fluoreszenzspektroskopische Methoden sind daher nicht anwendbar. Ab-initio-Rechnungen von Niessen et al.<sup>[106]</sup> liefern eine Elektronenkonfiguration der äußeren Molekülorbitale von *p*-DFB von  $\dots(b_{2u})^2(b_{3g})^2(b_{3u})^2(b_{1g})^2(b_{2g})^2(a_u)^0(b_{3u})^0$  innerhalb der  $D_{2h}$ -Symmetriegruppe. Die  $\text{He}^1$ - und  $\text{He}^{\text{II}}$ -Photoelektronenspektren<sup>[4, 34, 107, 108]</sup> lassen erkennen, daß die Symmetrie des

elektronischen Grundzustands für das *p*-DFB-Kation  ${}^2B_{2g}$  ist.

Das ZEKE-Spektrum des schwingungsgenauen  $S_1$ -Zustands ist in Abbildung 24 gezeigt.<sup>[33]</sup> Der untersuchte Bereich erstreckt sich von der Ionisierungsenergie bis ungefähr

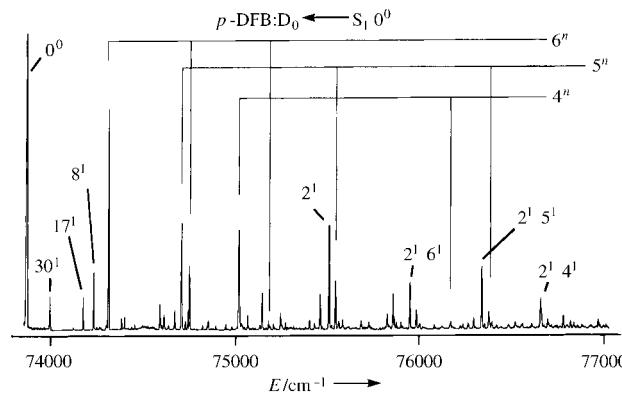


Abb. 24. Schwingungsaufgelöstes ZEKE-Spektrum von *para*-Difluorbenzol über den  $S_1$ -Schwingungsursprung ( $0^0$ ) als Zwischenresonanz.<sup>[33]</sup>  $D_0$  bezeichnet hier den Ionengrundzustand.

$3000 \text{ cm}^{-1}$  darüber. Die Mehrheit der Banden dieses Spektrums wurde definitiv den Schwingungszuständen des *p*-DFB-Kations zugeordnet. Neben dem vertikalen Übergang in den schwingungsgenauen Zustand des Kations wird das Spektrum von Übergängen in totalsymmetrische Moden und ihre Kombinationsbanden dominiert. Die stärksten Übergänge sind  $6^1$ ,  $5^1$ ,  $4^1$  und  $2^1$  und verschiedene Kombinationen von zwei ihrer Quanten, doch treten auch die nicht totalsymmetrischen Moden  $\nu_{30}$ ,  $\nu_{17}$  und  $\nu_8$  auf. Diese Moden werden auch in Kombination mit  $a_g$ -Moden beobachtet. Einige Übergänge im ZEKE-Spektrum konnten in der vorliegenden Analyse nicht eindeutig identifiziert werden.

Abbildung 25 zeigt das ZEKE-Spektrum mit  $S_1 6^1$  als resonantem Zwischenzustand. Für die  $\nu_6$ -Mode wird eine

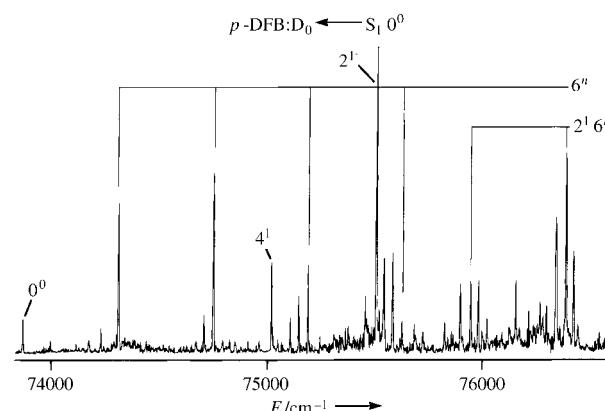


Abb. 25. Schwingungsaufgelöstes ZEKE-Spektrum von *para*-Difluorbenzol über den  $S_1 6^1$ -Zustand als Zwischenresonanz.<sup>[33]</sup>  $D_0$  bezeichnet hier den Ionengrundzustand.

Progression mit vier Quanten mit der maximalen Intensität für das  $6^2$ -Niveau beobachtet. Diese Verschiebung des Franck-Condon-Maximums in Richtung höherer Schwingungsanregung in  $\nu_6$  wurde ebenfalls im entsprechenden Flugzeit-PE-Spektrum festgestellt.<sup>[107,108]</sup> Das ZEKE-Spektrum enthält wiederum hauptsächlich Übergänge in symmetrische Moden. Auch hierfür wurden die plausibelsten Zuordnungen unter Berücksichtigung von Kombinationsbanden in der Literatur<sup>[107]</sup> angegeben. Die ausgeprägteste Eigenschaft des ZEKE-Spektrums ist die starke Aktivität der  $a_g$ -Moden  $\nu_2 - \nu_6$  (die  $a_g$ -Schwingung  $\nu_1$  wurde bisher durch konventionelle PE-Spektroskopie nicht nachgewiesen und liegt mit Ausnahme des ZEKE-Spektrums aus dem  $S_1 0^0$ -Zustand außerhalb des Scan-Bereichs der hier erwähnten Experimente).

An dieser Stelle soll die beschränkte Gültigkeit der  $\Delta v = 0$ -Vorzeichenregel für *p*-DFB betont werden, die bereits vorher bei der Ionisation aromatischer Moleküle aus ihren  $S_1$ -Zuständen festgestellt wurde.<sup>[109]</sup> Das Versagen dieser Regel ist nicht überraschend, da sie nur zutreffen sollte, wenn die Geometrien des  $S_1$ - und des ionischen Zustands ähnlich sind (dies trifft z. B. für Rydberg-Zustände und ihre zugehörigen Ionen zu). Für die verschiedenen Anregungen in den  $S_1$ -Zustand gibt es einige Banden in Kombination mit einem Quant der Mode 6 mit ähnlicher Intensität wie der des dominierenden  $\Delta v = 0$ -Übergangs ( $D_0 30^1 6^1 \leftarrow S_1 30^1$ ,  $D_0 9^2 6^1 \leftarrow S_1 9^2$  und  $D_0 17^1 6^1 \leftarrow S_1 17^1$ ). Für den  $S_1 6^1$ -Zwischenzustand wird das Franck-Condon-Maximum für die  $6^2$ -Schwingung im Kation beobachtet. Dies stimmt mit den vorher veröffentlichten PE-Spektren<sup>[107]</sup> überein (die höhere Intensität der  $2^1$ -Bande im ZEKE-Spektrum aus  $S_1 0^0$  ist auf die Farbstoffintensitätsdispersion zurückzuführen). Die Verschiebung des Franck-Condon-Maximums hin zu  $6^2$  lässt den Schluß zu, daß sich die Geometrie des  $S_1$ -Zustands und des ionischen Zustands in bezug auf diese Mode unterscheiden, so daß die maximale Überlappung für den ersten Oberton im Ion und nicht für die Fundamentale erreicht wird.

Innerhalb der Franck-Condon-Näherung (und in Abwesenheit jeder anderen Kopplung) sollten keine Übergänge auftreten, für die die Symmetrie der Schwingungswellenfunktion im  $S_1$ -Zustand von der des Ions verschieden ist. Die wichtigsten Übergänge, die die Symmetrie-Auswahlregeln verletzen, gehören zu den Schwingungsmoden  $\nu_8$ ,  $\nu_{17}$  und  $\nu_{30}$ . Das Auftreten dieser drei Schwingungen verschiedener Symmetrie kann nicht durch vibronische Kopplung (zu einem angeregten elektronischen Zustand) erklärt werden. Ein möglicher Mechanismus wäre die Kanalkopplung zwischen ZEKE-Rydberg-Zuständen mit Rydberg-Zuständen niedriger Hauptquantenzahl  $n$ , die zu höheren Schwellen konvergieren.

Um die Zuordnung der Schwingungen im *p*-DFB-Kation zu stützen und die experimentell festgestellten Schwingungsfrequenzen zu überprüfen, wurden ab-initio-Rechnungen durchgeführt.<sup>[33]</sup> Diese untermauern die aufgrund des Experiments getroffene Zuordnung der Frequenzen für die Schwingungen des Kations und weisen auf eine  $D_{2h}$ -Struktur des  $S_0$ - und des ionischen Grundzustands hin. Beim  $S_1$ -Zustand zeigen sich Abweichungen von der  $D_{2h}$ -Symmetrie, hauptsächlich entlang der  $\nu_8$ -Koordinate.

### 4.3. Pyrazin

Pyrazin dient schon seit langem als Modell zum Verständnis des Intersystem Crossing (ISC), da der  $S_1$ - $T_1$ -Abstand klein genug ist, um eine begrenzte Anzahl von Triplettzuständen zu ermöglichen, die zu einem bestimmten Singulettzustand isoenergetisch sind. Die Spin-Bahn-Wechselwirkung von  $T_1$  und  $S_1$  führt zu einem Satz gemischter Singulett-Triplett-Zustände (molekularer Eigenzustände). Hillenbrand et al.<sup>[110]</sup> verwendeten die ZEKE-Spektroskopie zur Untersuchung des Ausmaßes der Singulett-Triplett-Mischung. Das von ihnen aufgenommene ZEKE-Spektrum als Funktion der Energie über der ersten Ionisationsgrenze für eine Anregungswellänge des ersten Lasers, die dem  $S_1$ - $S_0$ -0-Übergang entspricht, ist in Abbildung 26 dargestellt. Überraschenderweise

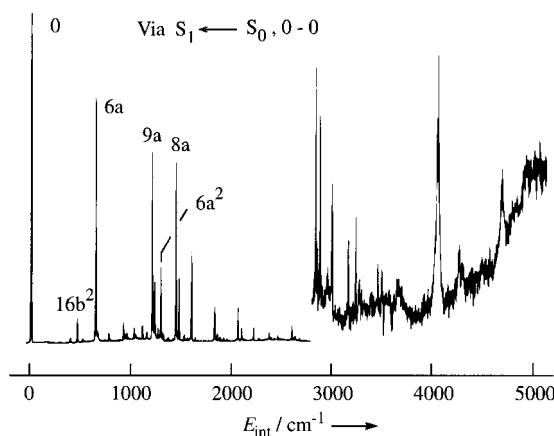


Abb. 26. Schwingungsaufgelöstes ZEKE-Spektrum von Pyrazin über den  $S_1 0^0$ -Zwischenzustand.<sup>[110]</sup>

wurden nicht nur die Übergänge von  $S_1$  in den elektronischen Grundzustand des Ions (Abb. 26 links), sondern auch von  $T_1$  ausgehende Übergänge (Abb. 26 rechts) detektiert. Der Triplettzustand  $T_1$  wird im Experiment über Pyrazin-Argon-Cluster besetzt. Das ISC wird im Cluster verstärkt, und durch Verdampfung von Argon wird ein kaltes Triplett-Monomer erzeugt. Mit der Zuordnung der Schwingungen im Pyrazin-Ion wurden auch die Linien zugeordnet, die zur Ionisation des Triplettzustands gehören (einschließlich einer gewissen Schwingungsstruktur des Triplettzustands selbst).

## 5. Torsionsbewegungen in der ZEKE-Spektroskopie

### 5.1. Interne Rotation des Toluol-Kations

Das Auftreten von Bewegungen mit großer Amplitude, z. B. in Molekülclustern (siehe unten) oder in Systemen mit internen Rotoren (z. B. mit einer Methylgruppe), wurde während der letzten Jahre mit besonderem Interesse verfolgt. Die ZEKE-Experimente der Arbeitsgruppe um Weisshaar eröffneten die Möglichkeit, diese Systeme bei der Ionisation zu studieren.<sup>[111]</sup> Die Beschreibung des Toluolmoleküls und

seiner Torsionszustände beruht auf der exakten Klassifizierung nach der irreduziblen Darstellung in der Molekül-symmetriegruppe  $G_{12}$ ,<sup>[102]</sup> die isomorph zur Punktgruppe  $D_{3h}$  ist.

Das Eigenwertproblem eines ungehinderten, starren, an ein unbewegliches Gerüst gebundenen  $\text{CH}_3$ -Kreisels reduziert sich auf eine eindimensionale Schrödinger-Gleichung. Die Eigenfunktionen sind  $\Phi_{\text{tor}}(\alpha) = (2\pi)^{-1/2} e^{\pm im\alpha}$  mit den zugehörigen Eigenwerten  $E_m = Bm^2$ . Dabei ist  $B$  die effektive Rotationskonstante für die Methylgruppe in bezug auf den starren Molekülrahmen und  $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$  die Rotationsquantenzahl. Für Toluol hat das Torsionspotential eine sechszählige Symmetrie. Eine kleine Torsionsstörung der Gestalt  $V(\alpha) = (V_6/2)(1 - \cos 6\alpha)$  lässt die Zustände für  $m = \pm 1, \pm 2, \pm 4$  und  $\pm 5$  zweifach entartet, hebt aber die Entartung der Niveaus für  $m = \pm 3$  und  $m = \pm 6$  auf. Man definiert  $\alpha = 0$ ,

wenn eine C-H-Bindung in der Ebene des Benzolrings liegt (ekliptische Geometrie); für  $\alpha = \pi/6$  steht eine C-H-Bindung senkrecht zum Ring (gestaffelte Geometrie). In der Reihenfolge zunehmender Energie (Abb. 27) beobachtet man die Zustände  $0a'_1$ ,  $1e''$ ,  $2e'$ ,  $3a''_2$  und  $3a''_1$  (oder umgekehrt),  $4e'$  usw. Bandenintensitäten im  $S_1-S_0$ - und Kation- $S_1$ -Spektrum lassen erkennen, welcher  $|m| = 3$ -Zustand die niedrigere Energie hat und liefern somit die absolute Phase des Torsionspotentials. Für negatives  $V_6$  (Potentialminimum bei  $\alpha = \pi/6$ , gestaffelte Geometrie) liegt  $3a''_2$  unterhalb  $3a''_1$ , wie im  $S_1$ -Zustand des Toluols. Für positives  $V_6$  (Potentialminimum bei  $\alpha = 0$ , ekliptische Geometrie) liegt  $3a''_1$  unterhalb  $3a''_2$ , wie im Toluol-Grundzustand.

Ohne Kopplungen zwischen Torsion und Molekülrotation oder Torsion und Elektronenbewegung müssen erlaubte Übergänge die Symmetriespezies des Torsionszustands erhalten:  $\Gamma'_{\text{tor}} \otimes \Gamma''_{\text{tor}} \supset a'_1$ . Die Energiezustände  $0a'_1$  und  $1e''$  von  $S_0$ , die im Molekularstrahl besetzt sind, sollten demnach nur Übergänge zu den  $a'_1$ - und  $e''$ -Zuständen von  $S_1$  erlauben. Das  $S_1 \leftarrow S_0$ -REMPI-Spektrum weist jedoch neben den überlappenden  $0-0(a'_1 \leftarrow a'_1)$ - und  $1-1(e'' \leftarrow e'')$ - auch die deutlich schwächeren  $2-1(e'' \leftarrow e'')$ -,  $3-0(a''_1 \leftarrow a'_1)$ - und  $4-1(e'' \leftarrow e'')$ -Übergänge auf (schwache torsionselektronische Kopplung).

ZEKE-Spektren von Toluol über mehrere Zwischenzustände von  $S_1$  sind in Abbildung 28 dargestellt. Die jeweils auf den Bandenursprung bezogenen Übergangsfrequenzen aus dem  $S_1$ -Zustand in die Torsionszustände des Toluol-Kations ( $0, 15, 54$  und  $75 \text{ cm}^{-1}$ ) unterscheiden sich nicht wesentlich von denen für  $S_1 \leftarrow S_0$  ( $0, 15, 55$  und  $77 \text{ cm}^{-1}$ ). Daraus wurde gefolgt, daß die Torsionsbarrieren im Kation und im  $S_1$ -Zustand ziemlich ähnlich sind. Für das Kation wurde jedoch eine zusätzliche Bande ca. bei  $45 \text{ cm}^{-1}$  gefunden.

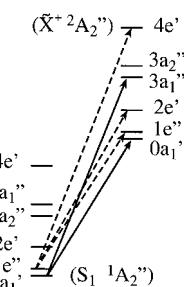


Abb. 27. Annäherungsweise freie Rotationszustände und  $G_{12}$ -Symmetrieklasse für Toluol ( $S_1$ ) und das Toluol-Kation. Die Pfeile bezeichnen die stärksten ZEKE-Übergänge (für  $\omega_1 = 37475 \text{ cm}^{-1}$ ), was den 0-0- und 1-1-Rotorübergängen von  $S_1 \leftarrow S_0$  entspricht. Man beachte die unterschiedliche Reihenfolge der  $3a''_1$  und  $3a''_2$ -Niveaus im  $S_1$ -Zustand und im Kation.<sup>[111]</sup>

ZEKE-Spektren von Toluol über mehrere Zwischenzustände von  $S_1$  sind in Abbildung 28 dargestellt. Die jeweils auf den Bandenursprung bezogenen Übergangsfrequenzen aus dem  $S_1$ -Zustand in die Torsionszustände des Toluol-Kations ( $0, 15, 54$  und  $75 \text{ cm}^{-1}$ ) unterscheiden sich nicht wesentlich von denen für  $S_1 \leftarrow S_0$  ( $0, 15, 55$  und  $77 \text{ cm}^{-1}$ ). Daraus wurde gefolgt, daß die Torsionsbarrieren im Kation und im  $S_1$ -Zustand ziemlich ähnlich sind. Für das Kation wurde jedoch eine zusätzliche Bande ca. bei  $45 \text{ cm}^{-1}$  gefunden.

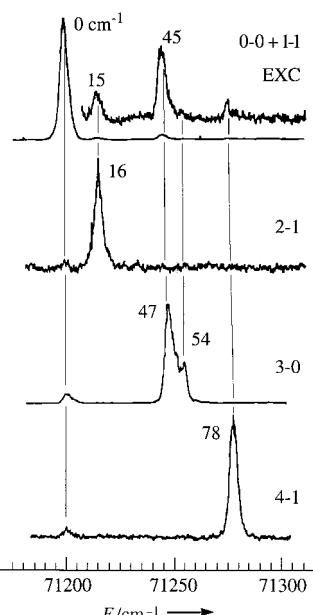


Abb. 28. ZEKE-Spektren von Toluol nahe dem Ursprung des Kationengrundzustands  $\tilde{X}^+ 2A_2''$ . EXC bezeichnet die verwendeten  $S_1 \leftarrow S_0$ -Torsionsübergänge (siehe Abb. 27).<sup>[111]</sup>

Bei  $2e'$ -Anregung von  $S_1$  erhält man eine schwache ZEKE-Bande bei  $0 \text{ cm}^{-1}$  (als  $1e'' \leftarrow 2e'$  zugeordnet) und eine stärkere Bande bei  $16 \text{ cm}^{-1}$  ( $2e'' \leftarrow 2e'$ ), bei  $4e'$ -Anregung eine schwache ZEKE-Bande bei  $0 \text{ cm}^{-1}$  ( $1e'' \leftarrow 4e'$ ) und eine starke bei  $78 \text{ cm}^{-1}$  ( $4e'' \leftarrow 4e'$ ). Für die Anregung des  $3a''_1$ -Niveaus ergibt sich eine schwache ZEKE-Bande bei  $0 \text{ cm}^{-1}$  ( $0a'_1 \leftarrow 3a''_1$ ), eine starke bei  $47 \text{ cm}^{-1}$  (vermutlich  $3a''_1 \leftarrow 3a'_1$ ), und eine mäßig starke Bande (ca. 30 % der Intensität der starken Bande) bei  $54 \text{ cm}^{-1}$  (vermutlich  $3a''_2 \leftarrow 3a'_1$ ). Für die Anregung über den Torsionsgrundzustand  $0a'_1$  des  $S_1$ -Zustands ist die ZEKE-Bande bei  $47 \text{ cm}^{-1}$  wesentlich stärker als die Bande bei  $54 \text{ cm}^{-1}$ .

Unter der Annahme, daß die Kopplung zwischen der Torsion und der Elektronenbewegung  $a_2 \leftrightarrow a_1$ -Übergänge erlaubt,  $a \leftrightarrow e$ -Übergänge jedoch nicht, und aufgrund der Tatsache, daß die  $47\text{-cm}^{-1}$ -Bande dreimal intensiver als die  $54\text{-cm}^{-1}$ -Bande ist, wird für die Ionisation über den  $3a''_1$ -Zustand von  $S_1$  die  $47\text{-cm}^{-1}$ -Bande dem  $3a''_1 \leftarrow 3a'_1$ -Übergang und die  $54\text{-cm}^{-1}$ -Bande dem  $3a''_2 \leftarrow 3a'_1$ -Übergang zugeordnet. Diese Zuordnungen symmetrieverbotener Übergänge im ZEKE-Spektrum bedeuten einen größeren Schritt in Richtung des Verständnisses von Bewegungen großer Amplitude und der Rolle der Kopplung zwischen Torsion und Elektronenbewegung.

## 5.2. Torsionsbewegungen im Tolan-Kation

Das (1+1')-REMPI-ZEKE-Spektrum von Tolan wurde von Okuyama et al. zwischen  $63500$  und  $66500 \text{ cm}^{-1}$  aufgenommen.<sup>[112]</sup> Abbildung 29 zeigt einen Vergleich der ZEKE-Spektren, aufgezeichnet aus verschiedenen Torsionszwischenzuständen ( $T^n$ ) des  $S_1 B_{1u}$ -Zustands mit  $0$  ( $T^0$ ),  $2$  ( $T^2$ ) und  $4$  Torsionsquanten ( $T^4$ ). Für die Anregung in den Ursprung des  $S_1$ -Zustands (Abb. 29a) beobachtet man als dominanten Peak

den Ursprung des Kations und die totalsymmetrische Schwingung  $B^{+1}$ . Es gibt aber auch ein Signal geringer Intensität für die Torsionsmoden mit ungerader Quantenzahl (bezeichnet als  $T^{+1}$ ) und den geradzahligen Oberton  $T^{+2}$ . Für die Anregung von  $S_1$  mit zwei Torsionsquanten wurden ähnliche Ergebnisse erhalten (Abb. 29b). Der stärkste Übergang zeigt

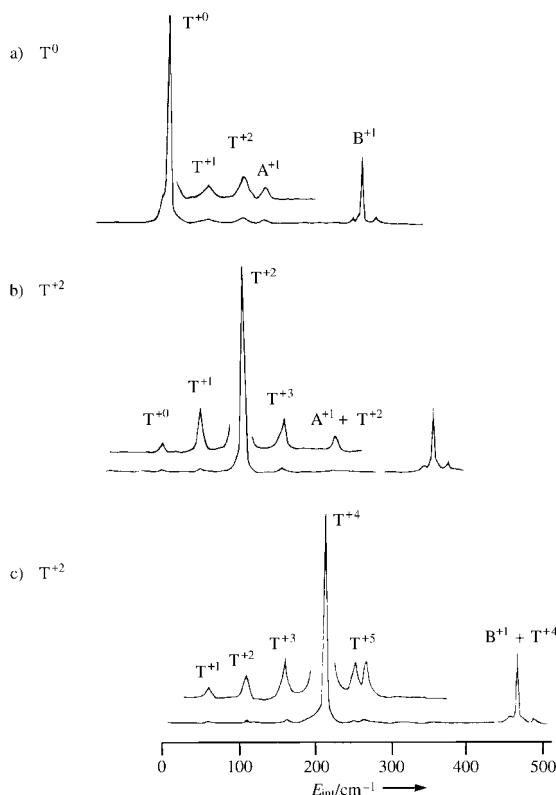


Abb. 29. (1+1')-ZEKE-Spektren von Tolan über die a)  $T^0$ -, b)  $T^2$ - und c)  $T^4$ -Niveaus des  $S_1 1^1B_{1u}$ -Zustands.<sup>[112]</sup> T bedeutet Torsionsschwingung.

sich bei  $\Delta\nu=0$  (in diesem Fall zu  $T^{+2}$ ); auch die  $B^{+1}$ -Schwingung wird in Kombination mit dem  $T^{+2}$ -Oberton detektiert. Weitere, allerdings weitaus weniger intensive Peaks gibt es für den Ursprung des Kations ( $T^{+0}$ , symmetrieerlaubt) und Übergänge mit ungeraden Torsionsquantenzahlen im Ion ( $T^{+1}$  und  $T^{+3}$ , Franck-Condon-verboten). Ähnliches wurde für die Anregung des vierten Torsionsobertons des  $S_1$ -Zustands festgestellt. Bei dieser Anregung ist wiederum der  $\Delta\nu=0$ -Übergang bevorzugt, aber auch Torsionsoberlöte mit ungeraden Quantenzahlen, also symmetrieverbotene Übergänge, treten auf.

Wie in Abbildung 29 zu sehen ist, können ungeradzahlige Niveaus der Torsionsmode klar, wenn auch intensitäts schwach, detektiert werden. Innerhalb der Punktgruppe  $D_{2h}$  hat die Torsionsmode die Symmetrie  $a_u$ . Für eine umfassende Strukturänderung bei der Photoionisation gibt es keinen Hinweis. Die Existenz schwacher Banden mit ungerader Torsionsquantenzahl ist eine klare Verletzung des Franck-Condon-Prinzips. Ähnliches wurde bei einer Reihe anderer ZEKE-spektroskopisch untersuchter Moleküle festgestellt; man kann dies deshalb als allgemeines Phänomen für Ionisationsübergänge betrachten.

## 6. Radikale

### 6.1. Benzylradikal

Das Benzylradikal war das erste ZEKE-spektroskopisch untersuchte Radikal. Das von Weisshaar et al.<sup>[113]</sup> aufgenommene ZEKE-Spektrum ist in Abbildung 30 wiedergegeben.

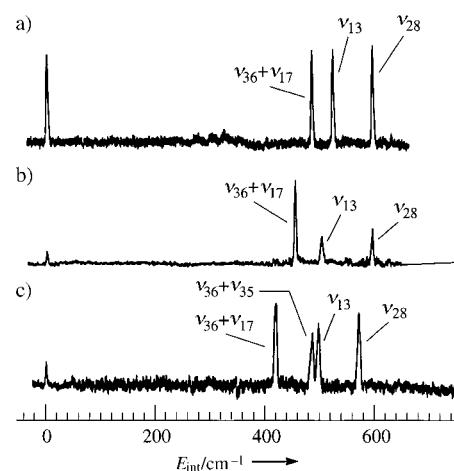


Abb. 30. ZEKE-Spektren der drei Benzyl-Isotopomere a) ( $H_7$ ), b) ( $\alpha$ - $D_2$ ), c) ( $D_7$ ).<sup>[113]</sup>

ben. Die vibronische Kopplung im Zwischenzustand (die  $A^1$ -,  $A^2$ - und  $A^3$ -Zustände, die durch vibronische Kopplung des  $1^2A_2$ - $2^2B_2$ -Systems entstehen) ermöglicht die Beobachtung von Schwingungszuständen des Benzyl-Kations im ZEKE-Spektrum mit  $a_1$ - und  $b_1$ -Symmetrie (Punktgruppe  $C_{2v}$ ). Die Frequenzen der Out-of-plane-Schwingungsmoden des Benzylkations, die durch Vermessen von Kombinationsbanden und ab-initio-Rechnungen erhalten werden, zeigen, daß die Bindung zwischen der exocyclischen  $CH_2$ -Gruppe und dem Benzolring im Ion entscheidend mehr Doppelbindungscharakter aufweist als im Neutralmolekül. Die ZEKE-Spektren der ( $H_7$ )-, ( $\alpha$ - $D_2$ )- und ( $D_7$ )Benzylisotopomere liefern die adiabatischen Ionisierungsenergien von  $58465 \pm 5$ ,  $58410 \pm 5$  bzw.  $58382 \pm 5$   $cm^{-1}$ . Das Vorliegen beider Übergänge,  $\nu_{13}(a_1)$  und  $\nu_{28}(b_1)$ , ist ein eindeutiger Beweis für vibronische Mischung in den  $A^1$ -,  $A^2$ - und  $A^3$ -Zuständen und spricht dafür, daß beide elektronischen Komponenten des  $1^2A_2$ - $2^2B_2$ -Systems im ZEKE-Spektrum nachgewiesen werden.

### 6.2. Methylradikal

Das planare, mit  $NH_3^+$  isoelektronische Methylradikal wurde von White et al. untersucht.<sup>[114]</sup> Dies war die erste rotationsaufgelöste ZEKE-Messung eines mehratomigen Radikals. Die Einphotonen-Ionisation wurde durch einen durchstimmmbaren VUV-Laser erreicht. Abbildung 31 zeigt das ZEKE-Spektrum des Methylradikals. Die Rotationsstruktur ist der in parallelen ( $\Delta K=0$ ) Übergängen zwischen bindenden elektronischen Zuständen im  $CH_3$ - und  $CD_3$ -Radikal sehr ähnlich; es gibt kaum Hinweise auf  $\Delta K=\pm 1$ -Subbanden.

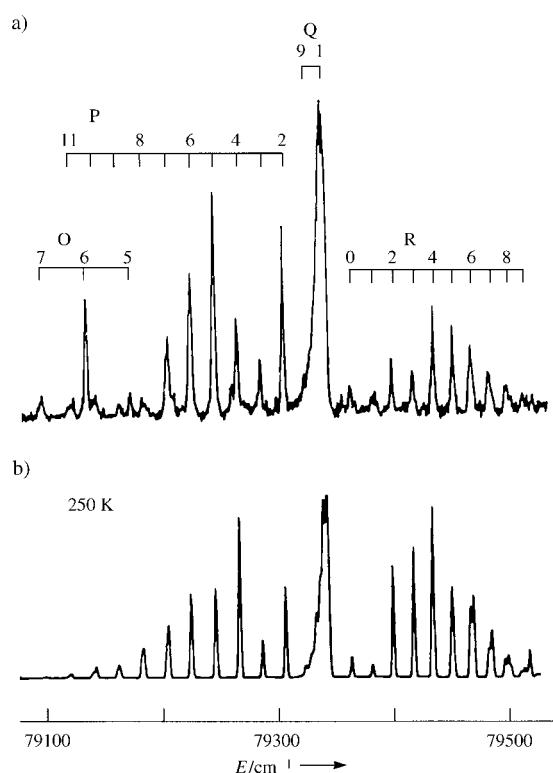


Abb. 31. a) Gemessenes und b) simuliertes rotationsaufgelöstes Einphotonen-ZEKE-Spektrum des Methylradikals mit Zuordnung der O-, P-, Q- und R-Übergänge.<sup>[114]</sup>

Unter der Annahme, daß hauptsächlich P-, R- und Q-Zweige zum Spektrum beitragen, stimmt die Simulation mit dem experimentell erzielten ZEKE-Spektrum ziemlich gut überein. Das ausschließliche Auftreten von  $\Delta K=0$ -Übergängen lässt vermuten, daß nur die  $ka_1$ -Kontinua für die Banden verantwortlich sind, doch scheint dies den Ergebnissen der Analyse der Rydberg-Serien zu widersprechen.

## 7. Wasserstoffbrückengebundene Cluster

Ein in den letzten Jahren wegen seiner enormen Relevanz für biologische Systeme mit besonderer Aufmerksamkeit verfolgtes Thema ist die Wasserstoffbrückenbindung.<sup>[115]</sup> Die ausführliche Untersuchung der Wasserstoffbrückenbindung in diesen Systemen ist aber nicht einfach, und folglich lag der Schwerpunkt bisher auf kleineren Systemen, die sich leichter interpretieren lassen. Die größten Erfolge wurden bei der Untersuchung von 1:1-Komplexen im Molekularstrahl erzielt.<sup>[116, 117]</sup> Viele Studien wurden an neutralen Komplexen durchgeführt, nur wenige an Ionen. Diese Spezies sind jedoch von großer Bedeutung, da Prozesse wie die Solvatation von Wechselwirkungen ionischer Spezies mit neutralen Molekülen abhängen. Es gibt nur wenige derartige Untersuchungen, da die Erzeugung ausreichender Mengen an ionischen Komplexen in der Gasphase schwierig ist (wenngleich die Infrarotspektroskopie von Ionen ein äußerst intensiv bearbeitetes Gebiet ist<sup>[118–120]</sup>). Konventionelle PE-Spektroskopie bietet keine hinreichende Auflösung zur Bestimmung der niedrigen

frequenten intermolekularen Schwingungen, wie dies in Abbildung 32 für Phenol, Phenol-Wasser und Phenol-(Wasser)<sub>n</sub> deutlich wird.

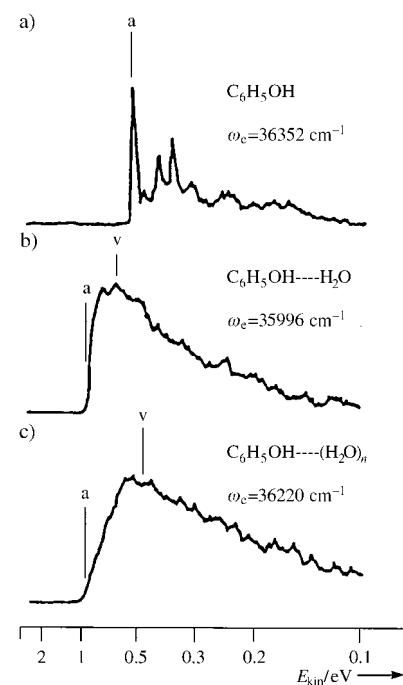


Abb. 32. PE-Spektrum von a) Phenol, b) Phenol-Wasser und c) höheren Phenol-Wasser-Clustern über den  $S_1$ -Zwischenzustand.<sup>[127]</sup>

Der Großteil der Untersuchungen wasserstoffbrückengebundener Spezies durch ZEKE-Spektroskopie wurde in einem unserer Laboratorien in der Mitte der 90er Jahre durchgeführt. Die ersten fünf wasserstoffbrückengebundenen Cluster, die alle Phenol als Protonendonator enthalten, sind: Phenol-Wasser ( $\text{PhOH}-\text{H}_2\text{O}$ ),<sup>[40–42, 121]</sup> Phenol-Methanol ( $\text{PhOH}-\text{MeOH}$ ),<sup>[43]</sup> Phenol-Ethanol ( $\text{PhOH}-\text{EtOH}$ ),<sup>[44]</sup> das Phenol-Dimer ( $\text{PhOH}-\text{PhOH}$ ),<sup>[45]</sup> und Phenol-Dimethylether ( $\text{PhOH}-\text{DME}$ ).<sup>[46]</sup> Diese Cluster wurden in einer umfassenderen Übersicht beschrieben.<sup>[18]</sup> Die experimentellen Details für die Untersuchung von Phenol-Wasser-Systemen sind in den oben erwähnten ZEKE-Studien ausführlich dargelegt. Um den Phenol-Wasser-Komplex zu erzeugen, werden Phenol (erhitzt auf bis zu 100 °C) und Wasserdampf (Partialdruck 10–50 mbar) mit bis zu 6 bar Argon oder Neon als Trägergas durch eine 300-μm-Düse in eine Vakuumkammer expandiert. Zur Aufzeichnung eines ZEKE-Spektrums wurde der erste Farbstofflaser auf den resonanten  $S_1$ -Zwischenzustand des Komplexes abgestimmt, der zweite Farbstofflaser über die Ionisierungsschwelle, um die ZEKE-Rydberg-Zustände zu besetzen. Diese wurden anschließend durch einen verzögerten Abzugsimpuls von ca. 0.7 V cm<sup>-1</sup> (Verzögerungszeit 2 μs) feldionisiert.

### 7.1. Phenol-Wasser

Dem Phenol-Wasser-Komplex und der Reihe von Komplexen Phenol-(Wasser)<sub>n</sub> ( $n=1–4$ ) wurde in den letzten 10–15 Jahren viel Aufmerksamkeit zuteil. Zur Untersuchung

wurden mehrere experimentelle Techniken angewendet (für eine umfassende Übersicht siehe Lit.[18]), und eine Reihe von ab-initio-Studien für den neutralen Grundzustand wurde veröffentlicht.<sup>[122–125]</sup> Diese stimmen alle dahingehend überein, daß das Wassermolekül symmetrisch bezüglich der Spiegelebene des Phenolrings gebunden ist und der Komplex daher  $C_s$ -symmetrisch ist. Die experimentellen Untersuchungen des 1:1-Komplexes konzentrierten sich auf den ersten angeregten Singulettzustand  $S_1$  (gebildet durch  $\pi^* \leftarrow \pi$ -Anregung des Phenolrings), obwohl auch Informationen über den Grundzustand  $S_0$  erhältlich sind. Das (1+1')-REMPI-Spektrum des PhOH-H<sub>2</sub>O-Komplexes ist nur wenig strukturiert.<sup>[126]</sup> Da der Übergang in den schwingungslosen Zustand die stärkste Intensität aufweist, ist anzunehmen, daß die Geometrien des  $S_1$ - und  $S_0$ -Zustands ziemlich ähnlich sind – zumindest entlang der Koordinaten der Wasserstoffbrückenbindung. Weiterhin lassen sich zwei intermolekulare Schwingungen erkennen: die relativ starke Strettschwingung  $\sigma$  bei 156 cm<sup>-1</sup> und die schwache In-plane-wagging-Schwingung  $\gamma'$  bei 121 cm<sup>-1</sup>. Die Zuordnung dieser Banden hat sich über die Jahre gefestigt und kann nun als sicher gelten, wofür ein Vergleich eines qualitativ hochwertigen (1+1')-REMPI-Spektrums des Phenol-Wasser-Komplexes mit ab-initio-Rechnungen spricht.<sup>[42, 122, 130]</sup>

Vor den ZEKE-Studien<sup>[40–42, 121]</sup> gab es anders als bei den neutralen Zuständen des 1:1-PhOH-H<sub>2</sub>O-Komplexes kaum Informationen über die intermolekularen Schwingungen des ionischen Komplexes. Bei einem herkömmlichen (Einfarben-Zweiphotonen)-Flugzeit-PE-Spektrum (REMPI-PES),<sup>[127]</sup> aufgenommen über den schwingungslosen  $S_1$ -Zustand, werden die interessantesten intermolekularen Schwingungsmoden nicht aufgelöst (siehe Abb. 32). Zweifarben-Photoionisationseffizienz-Messungen (REMPI-PIE)<sup>[128]</sup> über den schwingungslosen  $S_1$ -Zustand und über das  $S_1$ -Niveau, angeregt mit einem Quant der intermolekularen Strettschwingung, enthielten mindestens eine Bande für eine intermolekulare Schwingung als Progression im Ionenausbeutensignal. Diese Schwingung bei 242 cm<sup>-1</sup> wurde der intermolekularen Strettschwingung des ionischen Komplexes zugeordnet. Jedoch wurde keine weitere der insgesamt sechs möglichen intermolekularen Moden erhalten.

1994 wurde der 1:1-PhOH-H<sub>2</sub>O-Komplex einschließlich des dreifach deuterierten Komplexes (in dem alle an Sauerstoff gebundenen Wasserstoffatome durch Deuteriumatome ersetzt waren) in einer ausführlicheren ZEKE-Studie untersucht.<sup>[42]</sup> Abbildung 33 zeigt die ZEKE-Spektren für den nichtdeuterierten Komplex, die über die Anregung von drei vibronischen Zwischenzuständen ( $S_1 0^0$ ,  $S_1 \sigma^1$  und  $S_1 \gamma'^1$ ) erhalten wurden. Aus den (d<sub>1</sub>)-, (d<sub>2</sub>)- und (d<sub>3</sub>)-ZEKE-Spektren wurde die feldfreie Ionisierungsenergie  $E_i$  (korrigiert um die Verschiebung durch das Abzugsfeld) als  $64027 \pm 4$  cm<sup>-1</sup> ermittelt. Dieser Wert stimmte für alle drei Zwischenzustände innerhalb des experimentellen Fehlers überein. Die Ionisierungsenergie dieses Komplexes ist gegenüber der des isolierten Phenolmoleküls<sup>[129]</sup> ( $68626 \pm 4$  cm<sup>-1</sup>) um  $4601 \pm 8$  cm<sup>-1</sup> abgesenkt. In einer weiteren Arbeit wurden die teildeuterierten (d<sub>1</sub>)–(d<sub>3</sub>)-Komplexe untersucht.<sup>[121]</sup>

Fünf der sechs möglichen intermolekularen Schwingungen wurden mittlerweile identifiziert. Wie oben angegeben, ist die

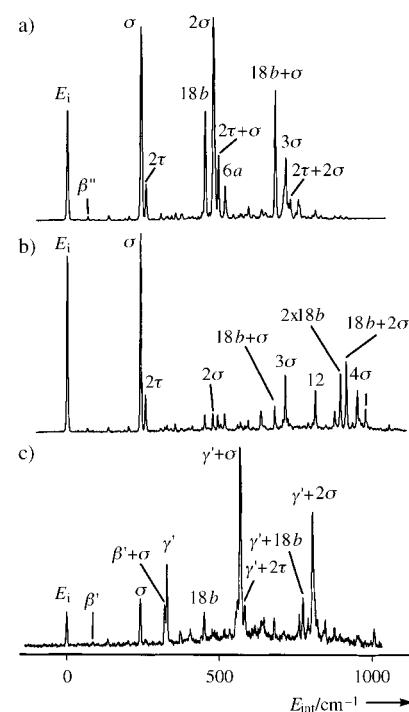


Abb. 33. ZEKE-Spektrum von Phenol-Wasser a) über den Schwingungs-ursprung des  $S_1$ -Zustands ( $0^0$ ), b) über die intermolekulare, in  $S_1$  angeregte Strettschwingung ( $\sigma^1$ ) und c) über die intermolekulare, in  $S_1$  angeregte In-plane-wagging-Schwingung ( $\gamma'$ ).<sup>[42]</sup>

deutlichste Eigenschaft die Progression der intermolekularen Strettschwingung, die auch in Kombination mit anderen intermolekularen Moden gefunden wird. Diese lange Progression (fünf Quanten) der intermolekularen Strettschwingung weist auf die erwartete große Bindungslängenänderung der Wasserstoffbrücke bei der Ionisation hin. Es ist interessant, daß diese Progression so stark ist (sie tritt auch bei PIE-Messungen auf<sup>[128]</sup>), und Franck-Condon-Faktor-Berechnungen ließen eine Verringerung der Bindungslänge um 0.018 Å vermuten. Die Progression selbst weist eine beträchtliche Anharmonizität auf, ein allgemeines Merkmal von ZEKE-Spektren wasserstoffbrückengebundener Komplexe. Die Zunahme der Frequenz der intermolekularen Strettschwingung vom  $S_0$ -Zustand (155 cm<sup>-1</sup>)<sup>[122]</sup> über den  $S_1$ -Zustand (157 cm<sup>-1</sup>)<sup>[42]</sup> zum Kation (240 cm<sup>-1</sup>) verdeutlicht die große Steigerung der Bindungsenergie bei der Ionisation. Die anderen beobachteten Schwingungen sind: die Out-of-plane-Biegeschwingung ( $\beta''$ ) bei 67 cm<sup>-1</sup>, die In-plane-Biegeschwingung ( $\beta'$ ) bei 84 cm<sup>-1</sup>, der erste Oberton der Torsionsmode (2τ) bei 257 cm<sup>-1</sup> und die In-plane-wagging-Schwingung ( $\gamma'$ ) bei 328 cm<sup>-1</sup>. Mehrere Argumente wurden für die Zuordnung dieser Moden angeführt, z. B. die Größe der Schwingungsfrequenz-Verschiebung bei Deuterierung. Vergleiche mit den Ergebnissen von ab-initio-Berechnungen<sup>[125]</sup> sowie die Änderung der Intensität bei verschiedenen vibronischen Zwischenzuständen des  $S_1$ -Zustands. Hierfür mag Abbildung 33 als Beispiel dienen. Die intermolekulare In-plane-wagging-Schwingung ( $\gamma'$ ) des Ions ist im ZEKE-Spektrum über den intermolekularen  $S_1 \gamma'^1$ -Zustand (Abb. 33c) deutlich stärker als in den ZEKE-Spektren über den  $S_1 \sigma^1$ -Zustand (Abb. 33b) bzw. den  $S_1$ -Ursprung (Abb. 33a). Die sechste intermoleku-

lare Schwingung wurde möglicherweise auf der Grundlage eines ZEKE-Spektrums durch den  $S_1$ -Zwischenzustand ( $145\text{ cm}^{-1}$ ) identifiziert;<sup>[130]</sup> es handelt sich um die Out-of-plane-wagging-Schwingung  $\gamma''$  bei  $261\text{ cm}^{-1}$ .

Ein weiterer interessanter Punkt ist, daß die intramolekulare  $\nu_{18b}$ -Schwingung bei  $450\text{ cm}^{-1}$  stark mit der intermolekularen Strettschwingung koppelt. Damit wurde erklärt, warum diese Schwingung so dominant im ZEKE-Spektrum des Komplexes auftritt, während sie im ZEKE-Spektrum des isolierten Phenols nur sehr schwach zu sehen ist. Die Kopplung wurde anhand von Normalmoden-Bildern identifiziert, die aus ab-initio-Berechnungen<sup>[125]</sup> der Frequenzen erhalten wurden.

## 7.2. Phenol-Methanol

Bei der Untersuchung des PhOH-MeOH-Komplexes wurde ähnlich wie beim PhOH-H<sub>2</sub>O-Komplex vorgegangen: Phenol wurde erhitzt und der erhaltene Dampf mit Methanol (Partialdruck 20–100 mbar) in Argon (bis 6 bar) expandiert. Das (1+1')-REMPI-Spektrum war wegen der Dichte einer ganzen Reihe von Schwingungen schwierig zu interpretieren.<sup>[18]</sup> Für die Ionisation wurden Schwingungszustände von  $S_1$  als Zwischenzustände benutzt. Das ZEKE-Spektrum<sup>[43]</sup> aus dem schwingungslosen  $S_1$ -Zustand ist besonders auffällig (Abb. 34), da es Progressionen von ca. 10 Quanten einer

Schwingung bei  $34\text{ cm}^{-1}$  festgestellt, diesmal in Kombination mit einer dritten intermolekularen Mode bei  $52\text{ cm}^{-1}$ . Das ZEKE-Spektrum aus dem  $S_1$ -Zustand mit einem Quant der intermolekularen Mode niedrigster Frequenz wies dieselben Schwingungen, aber eine grundsätzlich unterschiedliche Franck-Condon-Einhüllende auf, was die Zuordnung einer vierten intermolekularen Mode  $\eta_4$  bei  $153\text{ cm}^{-1}$  erlaubte. Man erhielt eine leicht unterschiedliche Einhüllende der  $34\text{ cm}^{-1}$ -Schwingung bei der Anregung über den  $S_1$ -Zustand, angeregt mit einem Quant der intermolekularen Strettschwingung  $\sigma$ . Die anderen beiden intermolekularen Moden des PhOH-MeOH-Kations mit den Werten  $76\text{ cm}^{-1}$  und  $158\text{ cm}^{-1}$  wurden aus einem ZEKE-Spektrum bestimmt, das aus einer Kombinationsbande gemessen wurde. Wie beim PhOH-H<sub>2</sub>O-System wurden für das Kation des PhOH-MeOH-Komplexes alle sechs intermolekularen Moden durch ZEKE-Spektren identifiziert, bei denen verschiedene intermolekulare Schwingungsniveaus in  $S_1$  als Zwischenresonanzen verwendet wurden.

## 8. van-der-Waals-Komplexe

Die erste ZEKE-Untersuchung von van-der-Waals-Komplexen wurde von Chewter et al. am Benzol-Argon-Komplex durchgeführt.<sup>[133]</sup> Das ZEKE-Spektrum enthielt nur einen Peak, der der Ionisierungsschwelle zugeordnet wurde. Diese war gegenüber dem Benzol-Ursprung um  $172\text{ cm}^{-1}$  verschoben. Ausgehend von diesem Spektrum und der ziemlich kleinen Änderung der Ionisierungsenergie wurde der Schluß gezogen, daß die Ionisation des Komplexes nicht zu einem drastischen Anstieg der Bindungsenergie des Argons führt.

Anilin-Argon und Anilin-(Argon)<sub>2</sub> wurden als Beispiele für Komplexe mit Benzolderivaten von Knee et al. intensiv ZEKE-spektroskopisch untersucht.<sup>[134]</sup> Die von ihnen aufgenommenen Spektren wurden auf den Ursprung des Anilin-Kations normiert (Abb. 35). Die Ionisierungsenergie von Anilin-Argon wurde zu  $62168 \pm 4\text{ cm}^{-1}$  bestimmt, was bedeutet, daß das Kation gegenüber dem  $S_0$ -Zustand um  $113\text{ cm}^{-1}$  und gegenüber dem  $S_1$ -Zustand um  $60\text{ cm}^{-1}$  stärker gebunden ist. Ein Vergleich der ZEKE-Spektren von Anilin-Argon und des  $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergangs im Neutralmolekül (Bieske et al.<sup>[135]</sup>) ergibt, daß das ZEKE-Spektrum eine vielfältigere Schwingungsstruktur aufweist, speziell eine Progression einer Schwingung mit  $15\text{ cm}^{-1}$ . Die Analyse der intermolekularen van-der-Waals-Moden für den  $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergang hat zur Klassifizierung der symmetrischen Strettschwingung  $s_z$  ( $49\text{ cm}^{-1}$ ), der symmetrischen Bandenschwingung  $b_x$  ( $22\text{ cm}^{-1}$ ) und der asymmetrischen Biegeschwingung  $b_y$  ( $19\text{ cm}^{-1}$ ) geführt. Die Bewegung von Argon entlang der  $C_2$ -Rotationsachse (im  $C_{2v}$ -symmetrischen Anilin) entspricht der symmetrischen Biegeschwingung. Die asymmetrische Biegeschwingung verläuft senkrecht zur  $C_2$ -Achse über die aromatische Ebene. Grund- und Oberschwingungen der zwei symmetrischen Moden sind erlaubt und treten im  $S_1$ -Spektrum, wenn auch mit geringer Intensität, auf, was auf eine nur kleine Geometrieveränderung bei der  $S_1 \leftarrow S_0$ -Anregung hinweist. Durch Vergleich mit dem  $S_1$ -Spektrum haben Knee et al. die  $15\text{-cm}^{-1}$ -Mode der symmetrischen Biegeschwingung

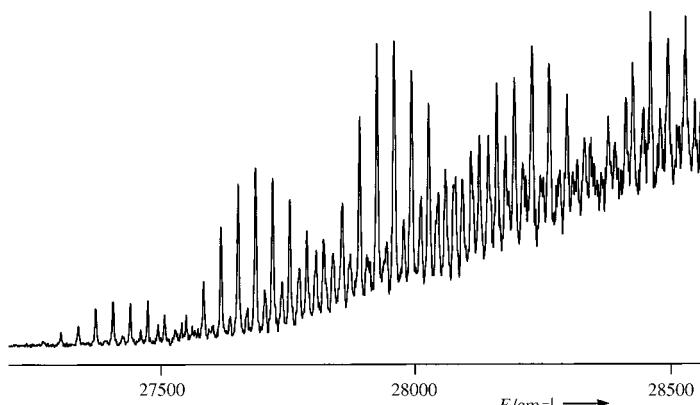


Abb. 34. ZEKE-Spektrum von Phenol-Methanol über den Schwingungsursprung von  $S_1 0$ .<sup>[43]</sup>

niederfrequenten Schwingungsmoden aufweist,  $\eta_1$ <sup>[131]</sup> mit  $34\text{ cm}^{-1}$ , zusammen mit Komponenten einer anharmonischen Progression der intermolekularen Strettschwingung bei  $278\text{ cm}^{-1}$ . Dieses Muster läßt eine wesentliche Änderung der Geometrie bei der Ionisation vermuten. Die adiabatische Ionisierungsenergie wurde zu  $63207 \pm 4\text{ cm}^{-1}$  (feldfreier Wert) bestimmt, was einem deutlichen Anstieg der Bindungsenergie um  $5421 \pm 8\text{ cm}^{-1}$  gegenüber der im  $S_0$ -Zustand entspricht. Verdeutlicht wird dies auch durch den Wert für die intermolekulare Strettschwingung, der deutlich größer ist als die durch Streufluoreszenzspektroskopie<sup>[132]</sup> erhaltenen Werte von  $176\text{ cm}^{-1}$  im  $S_1$ -Zustand<sup>[43]</sup> und  $162\text{ cm}^{-1}$  im  $S_0$ -Zustand. Zusätzlich wurde zwischen diesen Komponenten ein weiterer Satz von Progressionen der intermolekularen

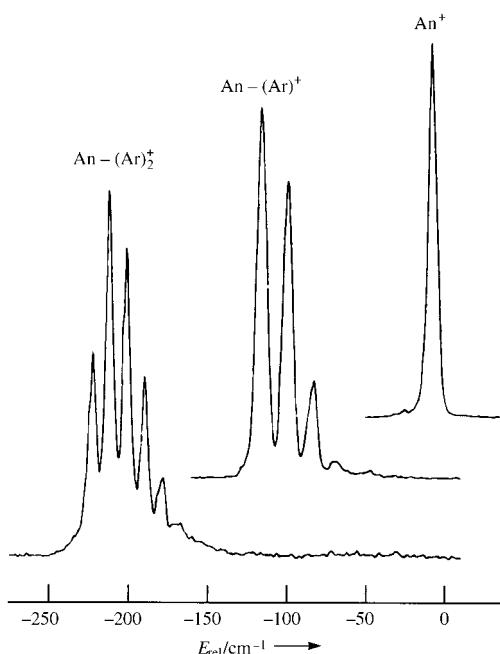


Abb. 35. ZEKE-Spektrum von Anilin-Argon-Komplexen an der Ionisierungsschwelle, bezogen auf die Ionisierungsenergie des Anilin-Kations.<sup>[134]</sup>

des Kations zugeordnet.<sup>[134]</sup> Die relativ lange Progression weist gemäß dem Franck-Condon-Prinzip auf eine deutliche Verzerrung der Geometrie entlang der Normalkoordinaten der symmetrischen Biegeschwingung bei der Ionisation hin. Dies wurde durch eine positive Ladung am Stickstoffatom erklärt, die die Argon-Gleichgewichtslage in Richtung der Aminogruppe verschiebt. Eine ab-initio-Rechnung, die diese Zuordnung stützt, wurde nicht beschrieben.

Für Anilin-(Argon)<sub>2</sub> wurde eine Verschiebung von 220 cm<sup>-1</sup> relativ zu S<sub>0</sub> und von 113 cm<sup>-1</sup> relativ zu S<sub>1</sub> bei einer Ionisierungsenergie von 62061 ± 4 cm<sup>-1</sup> erhalten. Die Änderung der Bindungsenergie ist gegenüber dem 1:1-Komplex fast genau verdoppelt. Der intensivste Peak innerhalb der van-der-Waals-Schwingungsprogression ist nicht am Ursprung für das Ion, sondern beim zweiten Glied der Progression der 11-cm<sup>-1</sup>-Mode. Nach der Symmetrieanalyse von Bieske et al.<sup>[135]</sup> für das S<sub>1</sub>-Spektrum von Anilin-(Argon)<sub>2</sub> und der von ihnen aufgestellten Klassifikation wurde die Progression im ZEKE-Spektrum der symmetrischen Biegeschwingung entlang der C<sub>2</sub>-Achse zugeordnet und als b<sub>x</sub> bezeichnet. Diese Schwingung hat eine Frequenz von 15 cm<sup>-1</sup> im S<sub>1</sub>-Zustand, bei der Ionisation wurde wieder eine Verringerung der Frequenz festgestellt.

### 8.1. Übertragung von Schwingungsenergie und Prädissoziation im S<sub>1</sub>-Zustand

Die Anregung einer intramolekularen Schwingung (z.B. im Anilinring) kann zur Dissoziation des Anilin-Argon-Komplexes führen, wobei die Energie der intramolekularen Schwingung in Translationsenergie umgewandelt wird.<sup>[136]</sup> Abbildung 36 zeigt ein Potentialschema zur Untersuchung solcher S<sub>1</sub>-Dynamiken. Das Pumpphoton regt eine intramo-

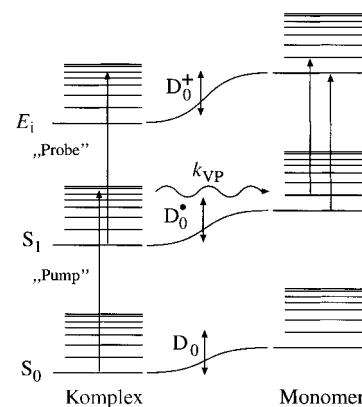


Abb. 36. Energieniveauschema der intramolekularen Energieumverteilung und der Dissoziation in einem van-der-Waals-Cluster. D<sub>0</sub>: Dissoziationsenergie.

lekulare Schwingung im S<sub>1</sub>-Zustand des neutralen van-der-Waals-Moleküls an. Die durch den ionisierenden Laser erreichte Ionisationsgeschwindigkeit konkurriert mit der Prädissoziationsgeschwindigkeit (Geschwindigkeitskonstante k<sub>VP</sub>). Abhängig von der Zeitskala des Experiments, d.h. der Verzögerung zwischen Pump- und Ionisationslaserpuls, treten im ZEKE-Spektrum entweder die Schwingungen des Anilin-Argon-van-der-Waals-Komplexes oder die des Anilin-Kations auf. Bei kleinem Zeitunterschied (d.h. Zeitüberlappung beider Laserpulse) erwartet man hauptsächlich Ionisation in stabile van-der-Waals-Cluster, während man bei längeren Verzögerungen (d.h. nennenswerte Prädissoziation) mit Schwingungen des Monomer-Kations im ZEKE-Spektrum rechnet.

Von besonderem Interesse als intramolekulare Schwingung ist der Oberton der Inversionsschwingung des Anilinrings (bezeichnet mit I). Der erste Oberton dieser Schwingung ist im S<sub>1</sub> ← S<sub>0</sub>-Übergang bei 762 cm<sup>-1</sup> deutlich zu erkennen. Diese Schwingung sollte mit der Bewegung des Argonatoms über dem Anilinring deutlich wechselwirken. Tatsächlich weist das ZEKE-Spektrum beim Pumpen des I<sub>0</sub>-Übergangs Strukturen auf, die sowohl dem Reaktanten (Anilin-Argon) als auch dem Produkt (Anilin) zugeschrieben werden müssen. Abbildung 37 zeigt die ZEKE-Spektren für verschiedene Verzögerungszeiten des Ionisationslaserpulses (bezogen auf den Pumplaser). Bei genauerer Betrachtung erkennt man, daß bei zeitlicher Überlappung von Pump- und Ionisations-

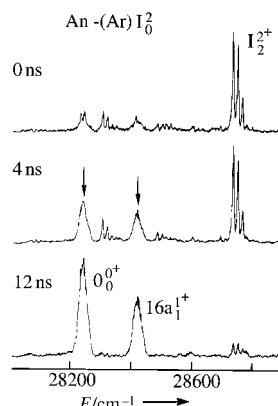


Abb. 37. ZEKE-Spektrum von Anilin-Argon über den S<sub>1</sub>, I<sub>0</sub><sup>2</sup>-Zustand (762 cm<sup>-1</sup>, d.h. ca. 300 cm<sup>-1</sup> oberhalb der Dissoziationsenergie von S<sub>1</sub>) des Komplexes bei unterschiedlicher Verzögerungszeit zwischen Pump- und Ionisationslaser.<sup>[136]</sup>  
↓: Endzustände des Anilinmonomers, die mit zunehmender Verzögerungszeit ansteigen und damit ein Maß für die Dynamik im S<sub>1</sub>-Zustand (Dissoziation und IVR (intermolecular vibrational redistribution)) sind.

laserpuls die Spektren hauptsächlich den Anilin-Argon-van-der-Waals-Komplex wiedergeben. Mit zunehmender Verzögerungszeit werden die Banden des van-der-Waals-Komplexes schwächer, und es erscheinen Schwingungsbanden des Monomers (siehe Pfeile in Abb. 37), die bei 4 und 12 ns Verzögerungszeit vorherrschen. Unter Berücksichtigung der Energien und der gemessenen  $S_1 \leftarrow S_0$ -Anregungsspektren sowie der ZEKE-Spektren des Anilin-Monomers gelang es Knee et al.,<sup>[134]</sup> die Schwingungspeaks im ZEKE-Spektrum bei 12 ns Verzögerungszeit dem Übergang in den Ursprung für das Anilin-Kation (als  $0^0+$  bezeichnet) und dem Übergang der  $\nu_{16a}$ -Schwingung mit einem Quant in das Ion mit ebenfalls einem Quant (als  $16a_1^+$  bezeichnet) zuzuordnen. Die Spektren führten daher zum Schluß, daß der Prädissociationskanal entweder zum schwingungslosen Monomer oder zu dem mit einem Quant der  $\nu_{16a}$ -Schwingung angeregten Monomer führt. Die dem Monomer zugeschriebenen ZEKE-Banden sind deutlich breiter als die, die nicht der Prädissociation zuzuordnen sind. Die Breite von ca.  $28 \text{ cm}^{-1}$  wurde mit der Rotationsanregung des Monomers begründet, das durch Dissoziation im  $S_1$ -Zustand entstanden ist.

## 9. Massenaufgelöste ZEKE-Messungen

Die PFI von ZEKE-Rydberg-Zuständen führt zur Bildung eines Elektrons und eines Kations, das ebenfalls nachgewiesen werden kann. Diese massenselektive Methode, die als Mass Analysed Threshold Ionization (MATI) bezeichnet wird, wurde von Johnson et al. vorgeschlagen.<sup>[137]</sup> Die Kationen müssen in Gegenwart anderer spontaner Ionen nachgewiesen werden, so daß für die normale ZEKE-Spektroskopie die einfache Detektion des Elektrons geeigneter ist; jedoch bietet MATI zusätzliche Informationen über die Masse.

Die Vorteile der Kombination von Massenauflösung und ZEKE-Spektroskopie werden besonders bei der Untersuchung der Dissoziationswege von zerfallenden Systemen wie Molekülclustern deutlich. Ein Beispiel dafür ist die Dissoziation des Benzol-Argon-van-der-Waals-Komplexes. Ein Experiment von Krause und Neusser et al.<sup>[138, 139]</sup> ergab hierbei folgende Resultate (die Frequenz des ersten Lasers wurde auf den Zwischenzustand des in einem Überschallmolekularstrahl erzeugten Benzol-Argon-Komplexes eingestellt): Der  $6^1$ -Übergang ist gegenüber dem entsprechenden Übergang im Benzol um  $21 \text{ cm}^{-1}$  zu niedrigerer Energie hin verschoben. Unter diesen Bedingungen ist die Selektivität der Anregung des Zwischenzustands sehr gut; damit ist eine ausschließliche Ionisation des Benzol-Argon-Komplexes möglich. Die Detektion erfolgte dann beim Auftrittspotential der Ionen  $C_6H_6Ar^+$  und  $C_6H_6^+$ . Die massenaufgelösten ZEKE-Spektren sind in Abbildung 38 gezeigt. Das untere Spektrum wurde bei der Masse 78 u erhalten (Photonenenergie in Resonanz mit dem  $6^1$ -Zustand von Benzol); man erkennt die vibronische Struktur des Benzol-Kations.

Abbildung 38b zeigt das entsprechende ZEKE-Spektrum bei einer Masse von 118 u (Photonenenergie in Resonanz mit dem  $6^1$ -Zustand des Benzol-Argon-Komplexes). Das erhaltene ZEKE-Spektrum ist gegenüber dem Benzol-ZEKE-Spek-

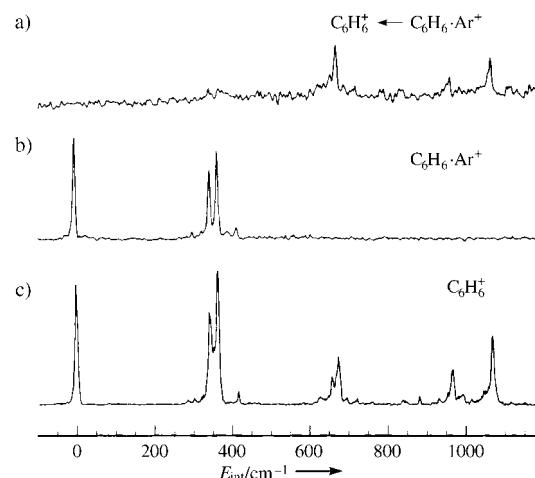


Abb. 38. Massenaufgelöste ZEKE-Spektren für zwei Massenkanäle. a) ZEKE-Spektrum von Benzol-Argon, gemessen im Massenkanal von Benzol (78 u). Die Benzol-Kationen wurden durch PFI der Fragment-ZEKE-Rydberg-Zustände von Benzol erzeugt, die aus dem Zerfall des Benzol-Argon-Komplexes entstehen.<sup>[138]</sup> b) ZEKE-Spektrum von Benzol-Argon über den  $S_1 6^1$ -Zwischenzustand, gemessen durch die Detektion der Benzol-Kationen, die durch PFI der ZEKE-Rydberg-Zustände von Benzol-Argon erzeugt werden (118 u). c) ZEKE-Spektrum des Benzol-Monomers über den  $S_1 6^1$ -Zwischenzustand, gemessen durch die Detektion der Benzol-Kationen, die durch PFI der ZEKE-Rydberg-Zustände von Benzol erzeugt werden (78 u).

trum wegen der größeren Bindungsenergie im Ion um  $127 \text{ cm}^{-1}$  zu niedrigerer Energie hin verschoben. Beim Vergleich dieser beiden ZEKE-Spektren wird deutlich, daß die Schwingungszustände oberhalb des  $4^1$ -Zustands im ZEKE-Spektrum des Benzol-Argon-Komplexes verschwinden. Diese hochenergetischen Schwingungen erscheinen jedoch im ZEKE-Spektrum für die Masse 78 u (Abb. 38a), das aus der Dissoziation des  $C_6H_6Ar^+$ -Kations hervorgeht, da der Zwischenzustand des neutralen Clusters im Experiment selektiv gepumpt wird. Daß das Spektrum des Clusterkations bei der Masse des Fragments erhalten wird, ist ziemlich erstaunlich. Die Dissoziation des Benzol-Argon-Kations findet innerhalb von weniger als  $100 \mu\text{s}$  und bei einer inneren Energie von weniger als  $629 \text{ cm}^{-1}$  (Position von  $16^1 6^1 \pm 3/2$ ) statt.

Dies führt zum zwingenden Schluß, daß das Elektron im ZEKE-Rydberg-Zustand dissoziative Prozesse im Ionenrumpf nicht wahrnimmt. Höhere Multipolmomente und sogar Dissoziationsdynamiken des Rumpfes rufen keine ausreichende Störung des Coulomb-Potentials hervor, um das ZEKE-Rydberg-Elektron zu emittieren. Daher ist dieses Elektron nach dem Dissoziationsprozeß weiterhin an die positive Ladung des Fragment-Ions gebunden. Durch ein gepulstes Feld kann dieses Elektron entfernt werden; das dabei entstehende Ion wird von spontanen Ionen abgetrennt, und das MATI-Signal wird gemessen. Diese Messung ermöglicht daher die Bestimmung oberer und unterer Grenzen der Dissoziationsenergie. Eine Untersuchung an *p*-DFB-Argon führte zu ähnlichen Ergebnissen.<sup>[140]</sup> In einer weiteren Untersuchung an Benzol-Krypton wurde die Dissoziationsenergie in einem engeren Bereich bestimmt; damit wurde ein Vergleich mit den fortgeschrittensten theoretischen Vorhersagen möglich.<sup>[141, 142]</sup>

Viel höhere Dissoziationsenergien wurden in einem Experiment erreicht, in dem Benzol-ZEKE-Rydberg-Zustände<sup>[143]</sup> 4 eV über der Ionisationsgrenze angeregt wurden. Diese Anregung führte zu starker Fragmentierung.<sup>[144]</sup> Trotz der hohen Translationsenergie der Fragmente konnte klar herausgestellt werden, daß das Rydberg-Elektron beim Ionenrumpf des Fragments verbleibt. Die ZEKE-Rydberg-Zustände des ionischen Tochterfragments wurden in diesen massenaufgelösten ZEKE-Experimenten anschließend durch PFI ionisiert.<sup>[145]</sup> Dies war äußerst überraschend und wird sich sicherlich auf experimentelle Reaktionsdynamik-Studien auswirken, bei denen Fragmente in langlebigen ZEKE-Rydberg-Zuständen „geparkt“ werden.

MATI-Experimente am wasserstoffbrücken- und van-der-Waals-gebundenen Komplex Phenol-Wasser-Argon<sup>[146]</sup> sollten aufschlußreich sein für die Untersuchung von Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Typen intermolekularer Bindungen während der Fragmentierung. In diesem System wurden bereits schnelle IVRs von der intermolekularen Wasserstoffbrückenbindung in die van-der-Waals-Bindung nachgewiesen, die infolgedessen dissoziert. Die Photoionisationseffizienzkurve für  $[\text{PhOH}-\text{H}_2\text{O}-\text{Ar}]^+$  enthält Stufen, die den intensiven Peaks im PFI-ZEKE-Spektrum entsprechen. Auffälligerweise sind diese Stufen ziemlich verbreitert, da die niederfrequenten intermolekularen van-der-Waals-Schwingungen des Argonatoms und deren Kombination mit den ebenfalls niederfrequenten Moden der Wasserstoffbrückenbindung eine hohe Dichte von Schwingungszuständen nahe der Ionisierungsschwelle erzeugen. Oberhalb einer bestimmten Photonenergie bleibt die Intensität des  $[\text{PhOH}-\text{H}_2\text{O}-\text{Ar}]^+$ -Signals konstant, während die des  $[\text{PhOH}-\text{H}_2\text{O}]^+$ -Signals steigt, was die Fragmentierung des Mutterions belegt. Die Energiedifferenz zwischen dem Auftrittspotential im  $[\text{PhOH}-\text{H}_2\text{O}]^+$ -Massenkanal und dem Punkt, an dem das  $[\text{PhOH}-\text{H}_2\text{O}-\text{Ar}]^+$ -Signal konstant wird, liefert eine obere Grenze für die Dissoziationsenergie von  $[\text{PhOH}-\text{H}_2\text{O}-\text{Ar}]^+$  zu  $[\text{PhOH}-\text{H}_2\text{O}]^+$ . Dieser Wert sollte ziemlich nahe der Dissoziationsenergie liegen, da die Dichte der optisch zugänglichen Schwingungszustände nahe der Dissoziationschwelle hoch ist.<sup>[146]</sup>

## 10. Metalle, Metalloxide und Carbid-Cluster

Ein neues Anwendungsgebiet der ZEKE-Spektroskopie wurde im Bereich der Metallcarbide und Metalloxid-Systeme erschlossen. Man nimmt an, daß analoge Systeme eine bedeutende Rolle bei der Katalyse spielen; daher ist es von großem Interesse, diese Verbindungen massenselektiv zu präparieren, um ihre Struktur und möglicherweise ihre Reaktivität in Abhängigkeit von der bekannten Zusammensetzung zu untersuchen.

Das Silber-Dimer  $\text{Ag}_2$  wurde von Németh et al. untersucht.<sup>[147]</sup> Sie erhielten ein gut aufgelöstes ZEKE-Spektrum und verbesserte Werte für die Schwingungsfrequenzen und die Ionisierungsenergie. Darüber hinaus ließ das ZEKE-Spektrum von  $\text{Ag}_2$  Anregungen im Kation mit sehr hohen Schwingungsquantenzahlen ( $v^+=10$ ) erkennen. Diese Nicht-Franck-Condon-Einhüllende wurde durch Kanalkopplung

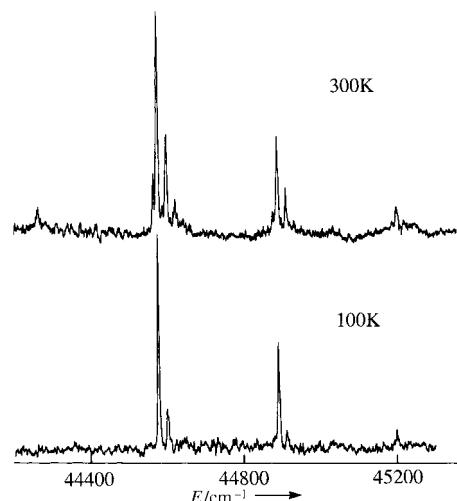
der ZEKE-Rydberg-Zustände mit Zuständen niedriger Hauptquantenzahl  $n$  erklärt. Dies führt zu anomal hohen Intensitäten für Franck-Condon-verbogene Übergänge.<sup>[148]</sup>

Kleine Vanadium-, Niob- und Yttrium-Cluster wurden von Yang et al. untersucht.<sup>[149-151]</sup> Beim Vanadium-Dimer erhielten sie Übergänge vom A-Zustand zu zwei Spin-Bahn-Komponenten mit  $\Omega=1/2$  und  $\Omega=3/2$ ,<sup>[150,151]</sup> was die  ${}^4\Sigma_g^-$ -Symmetrie des Grundzustands in Übereinstimmung mit vorhergehenden experimentellen und theoretischen Arbeiten bestätigt. Für die Rotationsverteilungen in den  ${}^4\Sigma_g^- \leftarrow \text{A}^3\Pi_{1u}$ - und  ${}^4\Sigma_g^- \leftarrow \text{A}^3\Pi_{2u}$ -Übergängen wurden auffallende Unterschiede bei den Rotationsvorzugsregeln festgestellt. Das adiabatische Ionisationspotential wurde zu  $51271.1 \text{ cm}^{-1}$  bestimmt.

Die in diesen Experimenten eingesetzte Apparatur enthält eine Laserquelle zum Verdampfen des Metalls, das dann durch einen gepulsten Helium-Überschallstrahl mitgerissen wird.<sup>[149]</sup> Die so gebildeten Cluster werden in einem Zwei-farbenexperiment angeregt. Speziell für das Niob- und Nioboxid-System und seine Rolle in der heterogenen Katalyse bleibt die Frage der geometrischen Struktur ein wichtiges ungelöstes Problem. Um den Vorteil der Cluster-Oberflächen-Analogie so gut wie möglich auszuschöpfen, ist es notwendig, die Struktur von Metallclustern mit mehreren Übergangsmetall-Atomen mit oder ohne Liganden zu ergründen. Es hat sich als schwierig erwiesen, dieses Problem mit konventionellen spektroskopischen Techniken anzugehen. Die Vielzahl eng zusammenliegender Schwingungszustände bereits bei kleinen Übergangsmetall-Clustern war hier für die Anwendung der meisten spektroskopischen Methoden das größte Hindernis.

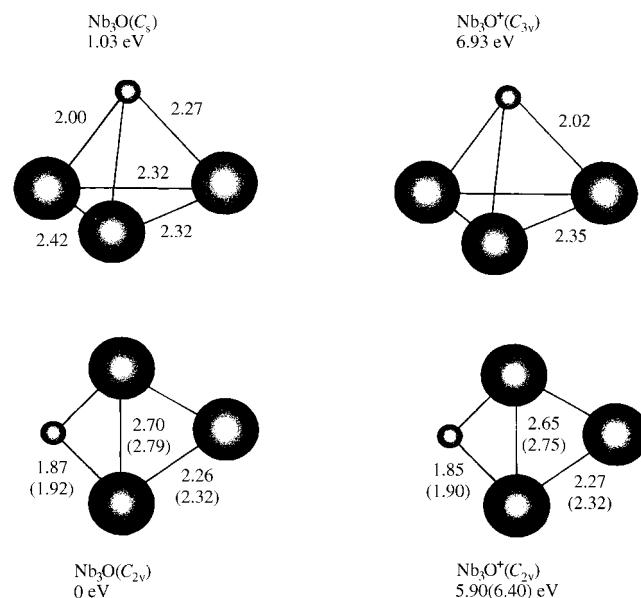
Wegen fehlender experimenteller Daten über die Struktur kleiner Übergangsmetall-Cluster ist man oft auf Geometrien angewiesen, die aus der Elektronenstruktur berechnet wurden. Die Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Rechnungen und andere ab-initio-Methoden wurden angewendet; die Gültigkeit der unterschiedlichen theoretischen Ansätze wird intensiv und kontrovers diskutiert. In den Arbeiten von Yang et al.<sup>[149,151]</sup> erscheint die Anwendung der DFT ziemlich vernünftig in Anbetracht der Schwierigkeiten solcher Systeme. Es wäre besonders interessant, wenn man damit Strukturen für Übergangsmetall-Cluster mit bis zu sieben oder acht Atomen und Bindungslängen, einschließlich der für Metall-Ligand- und Metall-Metall-Bindungen, erhielte.

Die Kombination von ZEKE-Spektroskopie mit ab-initio-Berechnungen ermöglicht die Bestimmung der Struktur von Übergangsmetall-Systemen, eine vielversprechende Entwicklung, mit der ab-initio-Rechnungen für große chemische Systeme möglich werden. Die Elektronenkonfiguration des Niobatoms von  $\text{Nb}_3\text{O}$  im Grundzustand ist  $4d^4 5s^1$ . Die Elektronenstruktur eines Moleküls mit drei Niobatomen ist sehr komplex, da das Niobatom 15 Elektronenterme unterhalb 2 eV aufweist. Bemerkenswerterweise enthält das ZEKE-Spektrum von  $\text{Nb}_3\text{O}$  (Abb. 39) eine komplett aufgelöste Schwingungsstruktur,<sup>[151]</sup> die einfach zugeordnet und mit multidimensionalen Franck-Condon-Faktoren simuliert werden kann. Diese Franck-Condon-Faktoren wurden unter Verwendung der stabilen Geometrien und harmonischen Frequenzen berechnet, die aus der DFT-Rechnung für das

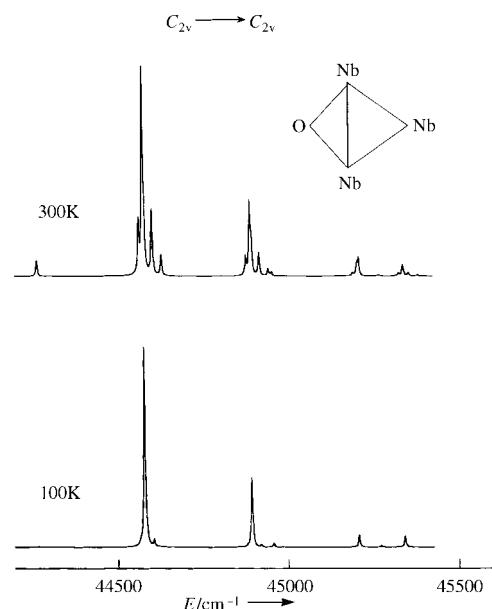
Abb. 39. ZEKE-Spektrum von  $\text{Nb}_3\text{O}$  bei 300 K und 100 K.<sup>[151]</sup>

neutrale  $\text{Nb}_3\text{O}$ -Molekül und das  $\text{Nb}_3\text{O}^+$ -Ion erhalten wurden. Die Übereinstimmung zwischen dem experimentellen und dem simulierten ZEKE-Spektrum demonstriert die Leistungsfähigkeit des ZEKE-Ansatzes, hier zusammen mit DFT-Elektronenstruktur- und Franck-Condon-Berechnungen, bei der Lösung von Fragen zur Struktur dieser Übergangsmetall-Cluster.

Die Strukturen minimaler Energie und die Relativenergien für  $\text{Nb}_3\text{O}$  und  $\text{Nb}_3\text{O}^+$  sind in Abbildung 40 dargestellt. Man

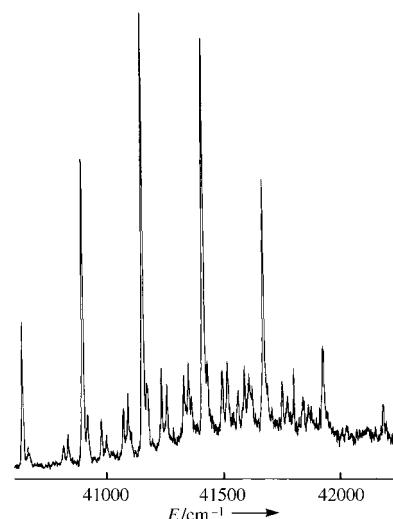
Abb. 40. Durch DFT-Rechnungen ermittelte Geometrien und Relativenergien für  $\text{Nb}_3\text{O}$  und  $\text{Nb}_3\text{O}^+$ .<sup>[151]</sup>

erhielt diese Geometrien durch Minimierung der Gesamtenergie ohne Symmetriebeschränkungen.<sup>[151]</sup> Die stabilste Struktur für  $\text{Nb}_3\text{O}$  und  $\text{Nb}_3\text{O}^+$  ist planar und  $C_{2v}$ -symmetrisch. Das Sauerstoffatom ist mit gleichlangen Bindungen an zwei Niobatome gebunden; gleichzeitig liegen im Cluster zwei Niob-Niob-Bindungslängen vor. Wie eine Simulation unter Verwendung der  $C_{2v}$ -Struktur ergibt, stimmen die experimentellen ZEKE-Spektren (Abb. 41) mit dieser Geometrie

Abb. 41. Simulation der in Abbildung 39 gezeigten ZEKE-Spektren unter Annahme der in Abbildung 40 dargestellten Strukturen.<sup>[151]</sup>

perfekt überein (siehe Abb. 39). Dies bestätigt, daß dreidimensionale Strukturen wie die in Abbildung 40 gezeigten den angeregten Zuständen zuzuordnen sind, die hier keine Rolle spielen.

Ein noch ausgeprägter strukturiertes Spektrum wird vom Cluster  $\text{Nb}_3\text{C}_2$  erhalten. Das ZEKE-Spektrum mit mehreren Schwingungsprogressionen ist in Abbildung 42 dargestellt.<sup>[152]</sup>

Abb. 42. ZEKE-Spektrum von  $\text{Nb}_3\text{C}_2$ .<sup>[152]</sup>

Für diesen Cluster wurde, wiederum in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der DFT-Rechnungen, eine  $C_1$ -Struktur für das Neutralmolekül und eine  $D_{3h}$ -Struktur für das Kation ermittelt (Abb. 43 b). Die Simulation des ZEKE-Spektrums unter Verwendung eines multidimensionalen Franck-Condon-Ansatzes erscheint ziemlich vernünftig, obwohl nicht alle Merkmale des ZEKE-Spektrums wiedergegeben werden (Abb. 43 a). Damit liefert die ZEKE-Spektroskopie in Kom-

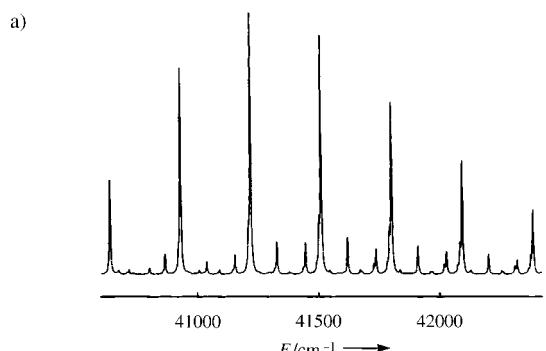


Abb. 43. a) Simuliertes ZEKE-Spektrum von  $\text{Nb}_3\text{C}_2$ . b) Durch DFT-Rechnungen ermittelte Strukturen.<sup>[152]</sup>

bination mit ab-initio-Berechnungen Informationen über die Schwingungen kleiner Übergangsmetall-Cluster. Die Übereinstimmung zwischen dem experimentellen und dem simulierten Spektrum reicht aus, um die Geometrie der komplexen Übergangsmetall-Cluster bestimmen zu können.

## 11. Anionen

Die ZEKE-spektroskopische Untersuchung von Anionen ist ziemlich problematisch, da die PFI-Variante der ZEKE-Methode (siehe Abb. 5–8) wegen der fehlenden Rydberg-Zustände nicht zu einer Verbesserung der Auflösung führt, und Elektronen werden nur knapp über der Schwelle innerhalb eines kleinen Energiebereichs nachgewiesen (siehe Abb. 4). Dies bedeutet wiederum, daß der Ionisationsbereich noch sorgfältiger gegen elektrische und magnetische Streufelder abgeschirmt werden muß. Neumark et al. wendeten als erste die ZEKE-Methode auf die Photodetachment-Spektroskopie an und sind seither auf diesem Gebiet sehr aktiv.<sup>[64]</sup> Sie wendeten diese Methode erfolgreich für Germanium-Cluster,<sup>[154]</sup> Silicium-Cluster,<sup>[155]</sup> Halogenidionen-Molekül-Cluster<sup>[156,157]</sup> und Übergangszustandskomplexe<sup>[65]</sup> an. Ihr erstes ZEKE-Photodetachment-Spektrum erhielten sie 1989 für das  $\text{SH}^-$ -Ion<sup>[153]</sup> (Abb. 44). Darin ist die Rotationsstruktur des entsprechenden Neutralmoleküls, des SH-Radikals, deutlich zu erkennen.

Bäßmann et al.<sup>[158]</sup> konstruierten ein Hochauflösungs-Spektrometer für Anionen (Auflösung  $1.5 \text{ cm}^{-1}$ ), mit dem sie Spektren des  $\text{I}^-$ - $\text{H}_2\text{O}$ -Clusters erhielten. Diese Spektren werden von zwei niederfrequenten Moden bei  $45 \text{ cm}^{-1}$  und  $210 \text{ cm}^{-1}$  dominiert, die der  $\text{I}-\text{H}_2\text{O}$ -Streckschwingung und der In-plane-Biegeschwingung zugeordnet wurden. Die Fein-

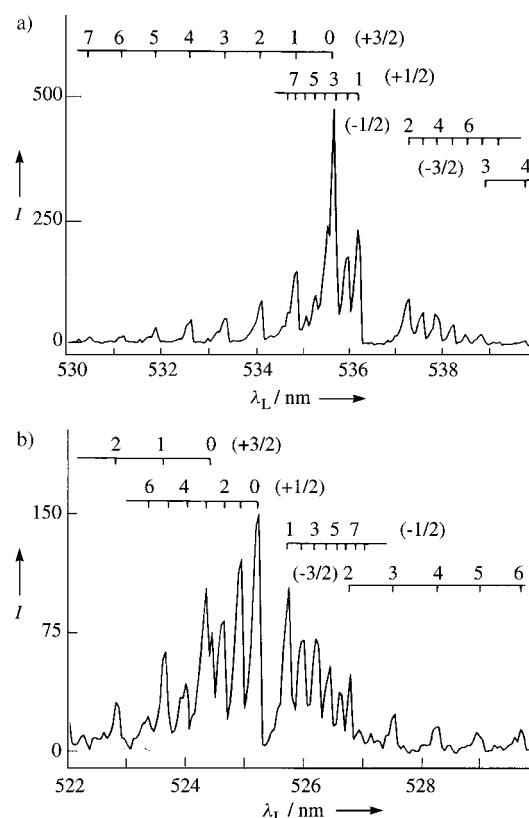


Abb. 44. ZEKE-Photodetachment-Spektrum von  $\text{SH}^-$  mit Rotationsauflösung für a)  $\text{SH}(^2\Pi_{3/2}) \leftarrow \text{SH}^{-1}(\Sigma^+)$  und für b)  $\text{SH}(^2\Pi_{1/2}) \leftarrow \text{SH}^{-1}(\Sigma^+)$ . Die  $\text{SH}^-J'$ -Werte sind angegeben; die  $\Delta J$ -Werte stehen in Klammern.<sup>[153]</sup>

struktur wurde einer Rotationsanregung um die Iod-Sauerstoff-Achse zugeschrieben. In Zukunft wird es vielleicht möglich sein, die Auflösung von Anionenspektren solcher Halogenidionen-Molekül-Komplexe zu verbessern, indem man neue, „dipolgebundene“ angeregte Zustände heranzieht, die vor einiger Zeit bei solchen Clustern festgestellt wurden.<sup>[159,161]</sup> Die Anregung des Grundzustands des Komplexes zum schwach bindenden angeregten Zustand und anschließende PFI könnte eine Variante von ZEKE-PFI für Anionen werden.<sup>[160]</sup>

Metalle und Mischcluster, die den anderen wichtigen Anwendungsbereich bilden, wurden zuerst von Ganteför et al.<sup>[39,162,163]</sup> und später von Drechsler et al.<sup>[164,165]</sup> bearbeitet. Die Photodetachment-Spektroskopie ist eine nützliche Methode, da mit ihr eine Massenauflösung geladener Cluster erreicht werden kann und die aus dem Photodetachment-Spektrum erhaltenen Informationen direkte Rückschlüsse auf das Neutralmolekül zulassen.

### 11.1. Übergangszustände

Entgegen der althergebrachten allgemeinen Auffassung ist es – mit der ZEKE-Spektroskopie – möglich, direkte Messungen am Übergangszustand einer chemischen Reaktion durchzuführen. Die ZEKE-Spektroskopie ermöglicht die Betrachtung solcher Systeme aus einem anderen Blickwinkel

als dem der neuesten Femtosekunden-Pump-probe-Experimente.

Während der Protonenaustauschreaktion  $A + HB \rightarrow AH + B$  bildet sich ein Übergangszustand, in dem sich das Proton zwischen den beiden Molekülen A und B befindet.<sup>[166]</sup> Diese Komplexe wurden von Neumark et al. durch Photodetachment von  $AHB^-$ -Komplexen studiert.<sup>[167-169]</sup> Die Komplexe  $CIHCl^-$ ,  $BrHBr^-$ ,  $IHI^-$  und  $H_2F^-$ <sup>[170]</sup> wurden mit konventioneller Photodetachment-Spektroskopie untersucht. Ab-initio-Rechnungen für diese Spezies wurden ebenfalls durchgeführt; die Arbeiten bis Anfang 1993 wurden von Klepeis et al. in ihrer detaillierten Untersuchung des  $FHCl^-$ -Komplexes zusammengefaßt.<sup>[171]</sup> Bis heute wurde nur eine experimentelle Studie dieser Komplexe unter Verwendung von ZEKE-Spektroskopie durchgeführt, nämlich die von Waller et al.<sup>[65]</sup> für  $IHI^-$ . Dieses System zog in den 90er Jahren viel Aufmerksamkeit auf sich; Schatz et al.<sup>[172]</sup> führten an ihm eine ab-initio-Studie durch.

Weaver et al. untersuchten die Komplexe  $IHI^-$  und  $IDI^-$  durch konventionelle Photodetachment-Spektroskopie.<sup>[168]</sup> Einer der Gründe für diese Arbeit war, daß einer Matrixisolationsstudie von Ellison und Ault<sup>[173]</sup> zufolge  $IHI^-$  linear und zentrosymmetrisch ist, wie für den Übergangszustand der Reaktion  $I + HI \rightarrow IH + I$  auch erwartet wird. Auf der Basis von Berechnungen wurde auch die Existenz der bindenden Zustände des  $IHI^-$ -Komplexes vorhergesagt.<sup>[174]</sup> Somit wurde erwartet, daß der vertikale (intensivste) Bereich des Photodetachment-Spektrums direkte Informationen über den  $IHI^-$ -Übergangszustand liefert. Abbildung 45 zeigt ein vereinfach-

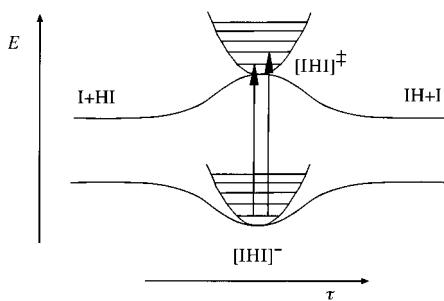


Abb. 45. Schematische Darstellung eines Teils der  $[IHI]$ -Reaktionskoordinate mit den Niveaus der  $v_3$ -Schwingung im  $IHI^-$ -Ion und im aktivierten Komplex.

tes Potential des  $IHI^-$ -Ions und des entsprechenden  $IHI^-$ -Übergangszustands. Das Photoelektronen-Photodetachment-Spektrum (siehe Abb. 8 zum Vergleich mit dem ZEKE-Spektrum) wurde durch Photodetachment von Anionen definierter Masse durch die vierte harmonische Schwingung eines Nd:YAG-Lasers erhalten. Die resultierenden Elektronen wurden bezüglich ihrer kinetischen Energie analysiert; die erhaltene Auflösung betrug ca. 8 meV. Eine Serie dreier Peaks wurde einer Progression doppelter Quanten der asymmetrischen Strettschwingung  $v_3$  zugeordnet.

Die Simulation des Spektrums deutete darauf hin, daß jedem dieser Übergänge in der asymmetrischen Mode ein Quant der symmetrischen Strettschwingung entsprechen sollte, was aber im Spektrum nicht aufgelöst war. Man konnte jedoch wegen der schlechten Auflösung nicht sicher sein, ob

überhaupt einige  $IHI^-$ -Zustände bindend sind. Am wahrscheinlichsten für einen bindenden Zustand war ein schmaler Peak im  $IDI^-$ -Spektrum. Maßgeblicher war jedoch das ZEKE-Spektrum<sup>[65]</sup> (siehe Abb. 8), das klar aufgelöste Bänder enthält. Die  $IHI^-$ -Ionen wurden hier wie im vorangegangenen Experiment erzeugt und selektiert, doch schloß sich daran ein Photodetachment durch einen abstimmbaren Farbstofflaser an; die experimentelle Auflösung lag zwischen 1 und 2 meV. Bei dieser höheren Auflösung wurden die erwarteten symmetrischen Strettschwingungen des  $IHI^-$ -Komplexes bei den Übergängen  $v_3 = 0, 2$  und  $4$  sichtbar. Sie wiesen deutlich verschiedene Linienbreiten auf, die auf die unterschiedlichen Lebenszeiten der Niveaus im Neutralkomplex hinweisen. Zum Beispiel wurden im  $v_3 = 4$ -Niveau zwei Komponenten einer Progression ( $93 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ ) detektiert und  $v_1 = 0$  und  $1$  zugeordnet; die Linienbreiten entsprechen einer Lebensdauer von 180 bzw. 120 fs. Dabei auftretende „heiße Bänder“ hatten eine Schwingungsstruktur, die im wesentlichen mit den Daten der Matrixisolationsexperimente übereinstimmte.<sup>[173]</sup> Bei der  $v_3 = 2$ -Progression waren die Peaks etwas breiter ( $100 \text{ cm}^{-1}$ ), und die Abstände betragen ebenfalls ca.  $100 \text{ cm}^{-1}$ . Im Unterschied dazu gab es beim  $v_3 = 0$ -Niveau eine Reihe von Peaks, deren Abstände zwischen 160 und (bei höherer Laserenergie)  $200 \text{ cm}^{-1}$  variierten. Dies wurde allerdings erwartet, da Berechnungen zufolge das Photodetachment in diesen Endzustand nur zu direkten Streuzuständen und nicht zu quasibindenden Zuständen führt. Interessanterweise erbrachte der Vergleich zwischen dem ZEKE-Experiment und den Berechnungen, daß nur hohe Rotationsniveaus des  $IHI^-$ -Komplexes eine nennenswerte Amplitude in Schwellennähe haben. Zu beachten ist, daß sowohl ein dreidimensionales adiabatisches Modell<sup>[175]</sup> als auch eine ab-initio-Berechnung<sup>[172]</sup> auf eine scharfe Bande an der Schwelle hinweisen, die im ZEKE-Spektrum nicht erscheint.

## 11.2. Metallcluster

Eine Reihe anionischer Metallcluster wurde von Ganteför et al.<sup>[161-163]</sup> untersucht. Die Cluster werden durch Laserverdampfung einer Metallprobe im Edelgasjet erzeugt; die Mischung aus Anionen, Kationen und Neutralmolekülen passiert dann einen Skimmer. Anschließend werden die Anionen beschleunigt, was zur Trennung von Clustern verschiedener Masse führt. Cluster einer ausgewählten Masse werden dann in einem ZEKE-Photodetachment-Experiment bestrahlt. Zuerst wurden das Gold-Dimer und das Silber-Trimer untersucht.<sup>[161]</sup> Bei  $Au_2^-$  ergab sich eine Progression in der Schwingungsfrequenz des Neutralmoleküls, die zu  $146 \text{ cm}^{-1}$  bestimmt wurde. Man registrierte auch heiße Bänder im Spektrum, die auf die Schwingungsfrequenz des Anionengrundzustands (ca.  $188 \text{ cm}^{-1}$ ) schließen ließen. Die 0-0-Bande des ZEKE-Spektrums wurde als Elektronenaffinität angenommen und lieferte einen Wert von  $1.9400 \pm 0.0005 \text{ eV}$ . Eine Franck-Condon-Faktor-Analyse ergab eine Schwingungstemperatur des Probengases von  $165 \pm 30 \text{ K}$ .

Das ZEKE-Spektrum von  $Ag_3^-$  enthielt nur einen Peak.<sup>[162]</sup> Dies mag zunächst etwas überraschen, da das  $Ag_3^-$ -Ion linear

ist,  $\text{Ag}_3$  hingegen als gleichseitiges Dreieck vorliegt. Es gibt allerdings einen linearen Zustand von  $\text{Ag}_3$ , der 0.05 eV oberhalb des Dreiecks-Zustands<sup>[176]</sup> liegt, und es wurde angenommen, daß das Photodetachment in diesen Zustand für das ZEKE-Spektrum verantwortlich ist. Das Gold-Hexamer  $\text{Au}_6^-$  wurde ebenfalls untersucht;<sup>[163]</sup> das ZEKE-Spektrum enthielt eine Schwingungsprogression von  $107 \text{ cm}^{-1}$ , die auch im Elektronenausbeutespektrum vorhanden war. Diese Untersuchungen belegen, daß aus dem ZEKE-Photodetachment-Spektrum grundlegende Informationen über Metallcluster erhalten werden können. Die für Anionen mögliche Massenselektivität, zusammen mit der Empfindlichkeit der ZEKE-Methode, ist ein leistungsfähiges Werkzeug, um über neutrale Moleküle Informationen zu erhalten, die durch andere Methoden nur schwer zugänglich sind.

### 11.3. Silicium-Cluster

Das ZEKE-Spektrum des  $\text{Si}_3^-$ -Komplexes wurde von Arnold und Neumark mit einer Auflösung von 10 bis  $15 \text{ cm}^{-1}$  aufgenommen.<sup>[155]</sup> Nur die breite, höherenergetische Bande (X) führt zu einem ZEKE-Spektrum. Die Struktur in diesem Spektrum wird von einer Progression mit einem Abstand von  $337 \text{ cm}^{-1}$  beherrscht; sichtbar sind auch schwächere Banden und ein Peak, der gegenüber dem Ursprung der  $337 \text{ cm}^{-1}$ -Progression um  $385 \text{ cm}^{-1}$  rotverschoben ist. Für die Diskussion der Zuordnung der Banden im Spektrum mußte die Elektronenstruktur des  $\text{Si}_3^-$ -Moleküls berücksichtigt werden. Die Elektronenkonfiguration der ersten beiden Zustände ( $D_{3h}$ -Symmetrie) ist  $(1a_1)^2(1e')^4(2a_1)^2(1a_2'')^2(2e')^2$ , was zu drei elektronischen Zuständen führt,  $^3\text{A}_2$ ,  $^1\text{E}'$  und  $^1\text{A}_1$ . Der  $^1\text{E}'$ -Zustand ist Jahn-Teller-verzerrt und spaltet in zwei Zustände auf. Die Zustände  $^1\text{A}_1$  und  $^1\text{B}_2$  entstehen durch die Aufhebung der Entartung der  $e'$ -Orbitale beim Übergang zur  $C_{2v}$ -Symmetrie, was zu  $a_1$ - und  $b_2$ -Orbitalen führt. Das Anion hat  $^2\text{E}'$ -Symmetrie und ist ebenfalls Jahn-Teller-verzerrt – zu einem  $^2\text{A}_1$ - und einem  $^2\text{B}_2$ -Zustand.

Nach QCISD(T)-Berechnungen<sup>[177]</sup> ist der  $^2\text{A}_1$ -Zustand der Grundzustand (QCISD(T) = Quadratic Configuration Interaction Singles Doubles (Triples)). Wegen der aus der Berechnung resultierenden großen Unterschiede der Bindungswinkel im Anion und im Neutralmolekül ordneten Arnold und Neumark die  $337 \text{ cm}^{-1}$ -Bande der symmetrischen Biegeschwingung  $\nu_2$  des  $^1\text{A}_1$ -Zustands zu. Jedoch ergaben andere Berechnungen, daß dies nicht richtig sein konnte, da die sich daraus ergebenden Schwingungsfrequenzen viel zu niedrig wären. Daher wurde die Zuordnung zum  $^3\text{A}_2'$ -Zustand vorgenommen. QCISD(T)- und Self-consistent-field(SCF)-Rechnungen lieferten einen Wert, der mit der gemessenen Frequenz nicht gut übereinstimmte, wesentlich bessere Werte lieferten DFT-Rechnungen.<sup>[178]</sup> Deshalb wurde die Bande X dem  $^3\text{A}_2' \leftarrow ^2\text{A}_1$ -Photodetachment mit der  $337 \text{ cm}^{-1}$ -Progression als  $\nu_2$ -Schwingung des Neutralmoleküls zugeordnet. Einige der schwächeren Peaks wurden Kombinationen der  $\nu_2$ -Progression mit je einem Quant der  $\nu_1$ -Schwingung (gemessen bei  $501 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ ), andere Peaks wurden heißen Banden zugeordnet. Schließlich wurden Simulationen durchgeführt, um das Spektrum besser interpretieren zu können. Die beste

Übereinstimmung wurde bei Berücksichtigung des quadratischen Jahn-Teller-Effekts erzielt, wenngleich noch Unstimmigkeiten zwischen den berechneten und den experimentellen Daten bestanden.

Das Photodetachment-Spektrum von  $\text{Si}_4^-$  ist reich an Schwingungsstrukturen. Die Zuordnung der Banden dieses Spektrums war spekulativ, doch ergaben ein ZEKE-Spektrum<sup>[179]</sup> und ab-initio-Rechnungen eine damit konsistente Zuordnung (Abb. 46). Die Bande X lieferte keinen Beitrag

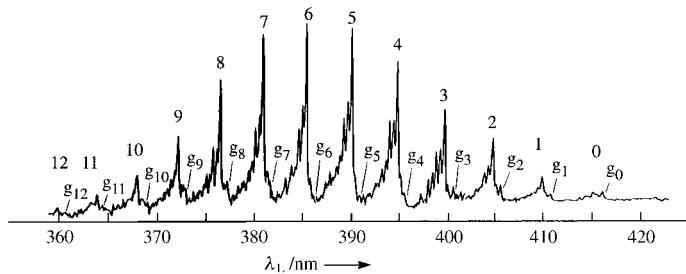


Abb. 46. ZEKE-Photodetachment-Spektrum von  $\text{Si}_4^-$  mit aufgelöster Schwingungsstruktur der A-Bande.<sup>[179]</sup>

zum ZEKE-Signal, während die Bande A für eine reichhaltige Schwingungsstruktur sorgte. Nur ein kleiner Teil der B-Bande (als B' bezeichnet) sowie die Bande C ergaben ein ZEKE-Signal. Die Bande A ist in Abbildung 46 dargestellt; den Schwingungskomponenten ist eine weitere Struktur überlagert (Abstand  $312 \text{ cm}^{-1}$ ) auf. Die Intensitäten der schwachen Banden an beiden Seiten der intensivsten Peaks variierten mit den Bedingungen der molekularen Expansion, so daß anzunehmen ist, daß diese heißen Banden aus Schwingungsanregungen im Anion stammen. Die schwächeren Strukturen an der höherenergetischen Seite der intensiven Banden wurden in zwei Progressionen von ca. 50 und  $30 \text{ cm}^{-1}$  aufgeteilt; diejenigen an der Seite niedrigerer Energie hatten Abstände von 25 und  $53 \text{ cm}^{-1}$ . Die Bande A konnte unter Berücksichtigung der ab-initio-Berechnung<sup>[177]</sup> dem  $^3\text{B}_{3u} \leftarrow ^2\text{B}_{2g}$ -Photodetachment zugeordnet werden, in bezug auf die Energie und die Schwingungsfrequenz (die harmonische Frequenz der  $\nu_2$ -Mode des  $^3\text{B}_{3u}$ -Zustands wurde zu  $306 \text{ cm}^{-1}$  berechnet) sowie aufgrund dessen, was man bei den Änderungen der Geometrie der neutralen und anionischen Zustände erwartet. Die Lokalisierung des Ursprungs dieser Progression erwies sich wegen der geringen Intensität am Bandenanfang als schwierig. Franck-Condon-Simulationen zusammen mit ab-initio-Rechnungen führten zu dem Schluß, daß der in Abbildung 46 als 0 bezeichnete Peak tatsächlich der Bandenursprung ist. Die weniger ausgeprägten Strukturen wurden durch Franck-Condon-Berechnungen und durch Vergleich mit den Ergebnissen von ab-initio-Berechnungen zugeordnet.

Die Bande B' wies wieder eine Progression mit einem Abstand von  $300 \pm 6 \text{ cm}^{-1}$  auf, die von schwächeren Peaks flankiert wurde. Die Zuordnung dieser Bande beruhte darauf, daß es der Berechnung<sup>[177]</sup> zufolge in diesem Bereich nur einen Zustand gibt, der durch s-Wellen-Photodetachment aus dem Anion gebildet werden kann; dies ist der  $^1\text{B}_{3u}$ -Zustand. Es wurde postuliert, daß das unregelmäßige Schwingungs-

muster der schwächeren Strukturen auf vibronischer Kopplung zwischen den Elektronenzuständen basiert, die im Bereich der Bande A (Abb. 46) liegen sollten, aber nicht bei Photodetachment einer s-Wellenfunktion gebildet werden konnten.

Die Bande C' ist wegen einer nur partiellen Diskriminierung von Elektronen höherer kinetischer Energie ziemlich breit. Die Struktur bestand aus einer Progression von ca.  $430\text{ cm}^{-1}$ , die Zuordnung zum  ${}^3\text{B}_{1u} \leftarrow {}^2\text{B}_{2g}$ -Photodetachment-Übergang<sup>[177]</sup> wurde als die wahrscheinlichste angesehen.

#### 11.4. Metalcarbid-Cluster

Im Rahmen einer Studie über katalytisch aktive Spezies wurde  $\text{FeC}_2^-$  von Drechsler et al.<sup>[164, 165]</sup> untersucht. Sie erhielten ein sehr hochauflöste ZEKE-Spektrum, wie der Vergleich mit den Photodetachment-Photoelektronenspektren bei einer Anregungswellenlänge von 532 nm und 355 nm erkennen lässt (Abb. 47). Diese Arbeit lieferte einen wesentlich verbesserten Wert für die Elektronenaffinität von  $\text{FeC}_2^-$  ( $15955\text{ cm}^{-1}$ ). Die Schwingkonstanten der Fe-C-Schwin-

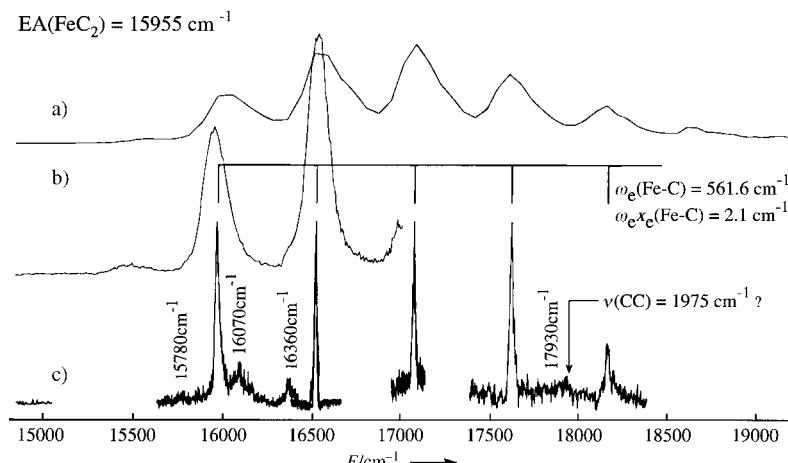


Abb. 47. Photodetachment-PE-Spektren (festgelegte Photonenergie) von  $\text{FeC}_2^-$ ; a) 355, b) 532 nm. c) ZEKE-Photodetachment-Spektrum von  $\text{FeC}_2^-$ .<sup>[164]</sup>

gung wurden zu  $\omega_e = 561.6$  und  $\omega_e x_e = 2.1\text{ cm}^{-1}$  bestimmt. Es gab auch Anzeichen für eine andere Schwingung bei  $1975\text{ cm}^{-1}$ , die der C-C-Schwingung zugeordnet wurde. Des Weiteren wiesen die Spektren heiße Bänder auf, die aus der Anregung im Anion stammen. Besonders beachtenswert ist, daß in diesen Experimenten eine Auflösung von  $1.5\text{ cm}^{-1}$  erzielt wurde, der bisherige Rekord für ZEKE-Photodetachment-Spektren.

#### 12. Zusammenfassung

Die ZEKE-Spektroskopie ist wegen ihrer beispiellosen Auflösung ein nützliches Werkzeug zur Untersuchung einer Vielzahl von molekularen Systemen. In diesem Aufsatz haben wir einige typische Beispiele vorgestellt, wobei wir uns

hauptsächlich auf die hochauflösten Spektren von Molekülkationen konzentriert haben. Die Ausdehnung der Anwendung auf Radikale, Anionen und von dort auf Neutralmoleküle beginnt gerade erst. Weltweit leisten viele Arbeitsgruppen Beiträge zur rasanten Weiterentwicklung dieser Methode, was unter anderem in vier europäischen Forschungskonferenzen (Kreuth 1991, Giens 1993, Lenggries 1995, Emmetten 1997) dokumentiert wurde. Zweifellos wird die Zukunft ein besseres Verständnis der Natur der ZEKE-Rydberg-Zustände und eine Erweiterung der Anwendungen auf Anionenspektren und Neutralmoleküle bringen. Die ZEKE-Spektroskopie wird auch, in Fortsetzung der ersten direkten Messungen von Übergangszuständen in chemischen Reaktionen, die Untersuchung von transienten Spezies wie Radikalen und Stoßkomplexen ermöglichen.<sup>[65]</sup> Alle diese anfänglichen Beispiele werden sicherlich, wie bei jeder spektroskopischen Methode, die sich noch im Entwicklungsstadium befindet, mit einer großen Zahl von Anwendungen weiter fortgesetzt werden, die dann eine feste Basis für die neue Methode bilden.

Ein anderer wichtiger chemischer Aspekt betrifft die Dynamik von Clustern mit Wasserstoffbrückenbindungen.

Es wurde versucht, den Protonentransfer in solchen Systemen durch kurze Laserpulse im Femto- und Picosekundenbereich zu erforschen.<sup>[180]</sup> Die Kombination dieser Pump-probe-Technik mit ZEKE-Detektion<sup>[181]</sup> sollte besonders gut geeignet sein, um die Protonentransfer-Koordinate vom angeregten  $S_1$ -Zustand zum Ion zu ermitteln.<sup>[182]</sup> Zusammen mit massenaufgelöster ZEKE-Technik können der Protonentransfer und die Fragmentierungskanäle im Ion verfolgt werden.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß wir gerade am Anfang einer vielversprechenden neuen spektroskopischen Methode stehen, die neue Einblicke in die Chemie von Kationen ermöglicht, von schwer zugänglichen Neutralmolekülen sowie von metastabilen Systemen, die in Reaktionsmischungen, Clustern, van-der-Waals-Komplexen und freien Radikalen vorhanden sind.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Europäischen Union für ihre Unterstützung. Ferner danken wir Dr. Caroline Dessent (York) für die gewissenhafte Korrektur des Manuskripts sowie Dipl.-Phys. Franz Hompf (York) und Dipl.-Chem. Wolf Dietrich Geppert (York) für die Übersetzung ins Deutsche. Weiterer Dank gebührt Herrn John Olive (York) und Frau Sabine Mayr (München) für ihre technische Unterstützung.

Eingegangen am 24. April 1996,  
ergänzte Fassung am 3. Juli 1997 [A164]  
Übersetzt von Dipl.-Phys. Franz Hompf, York,  
und Dipl.-Chem. Wolf Dietrich Geppert, York

- [1] G. Herzberg, *Electronic Spectra of Polyatomic Molecules*, Van Nostrand, New York, **1966**.
- [2] F. I. Vilesov, B. I. Kurbatov, A. N. Terenin, *Sov. Phys. Dokl. Engl. Transl.* **1961**, *6*, 490.
- [3] D. W. Turner, M. I. Al Joboury, *J. Chem. Phys.* **1962**, *37*, 3007.
- [4] D. W. Turner, C. Baker, A. D. Baker, C. R. Brundle, *Molecular Photoelectron Spectroscopy*, Wiley, London, **1970**.
- [5] J. Berkowitz, *Photoabsorption, Photoionization and Photoelectron Spectroscopy*, Academic Press, New York, **1979**.
- [6] K. Kimura, S. Katsutama, Y. Achiba, T. Yamazaki, S. Iwata, *Handbook of Hel – Photoelectron Spectra of Fundamental Organic Molecules*, Japan Science Society Press, Tokyo, **1981**.
- [7] P. Baltzer, L. Karlsson, M. Lundqvist, B. Wannberg, *Rev. Sci. Instrum.* **1993**, *64*, 2179.
- [8] K. S. Viswanathan, E. Sekreta, E. R. Davidson, J. P. Reilly, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 5078.
- [9] J. Leahy, K. L. Reid, H. Park, R. Zare, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 4948.
- [10] L. Åsbrink, *Chem. Phys. Lett.* **1970**, *7*, 549.
- [11] A. Niehaus, M. W. Ruf, *Chem. Phys. Lett.* **1971**, *11*, 55.
- [12] S. Southworth, C. M. Truesdale, P. H. Kobrin, D. W. Lindle, W. D. Brewer, D. A. Shirley, *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 143.
- [13] K. Müller-Dethlefs, M. Sander, E. W. Schlag, *Z. Naturforsch. A* **1984**, *39*, 1089.
- [14] K. Müller-Dethlefs, M. Sander, E. W. Schlag, *Chem. Phys. Lett.* **1984**, *112*, 291.
- [15] K. Müller-Dethlefs, E. W. Schlag, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1991**, *42*, 109.
- [16] T. G. Wright, G. Reiser, K. Müller-Dethlefs, *Chem. Br.* **1994**, *30*, 128.
- [17] I. Fischer, R. Lindner, K. Müller-Dethlefs, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1994**, *90*, 2425.
- [18] K. Müller-Dethlefs, O. Dopfer, T. G. Wright, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1845.
- [19] *High Resolution Laser Photoionization and Photoelectron Studies* (Hrsg.: I. Powis, T. Baer, C.-K. Ng), Wiley, Chichester, **1995**.
- [20] „High Resolution Spectroscopy with Photoelectrons“: K. Müller-Dethlefs in Lit.[19], S. 21.
- [21] K. Müller-Dethlefs, E. W. Schlag, E. Grant, K. Wang, B. V. McKoy, *Adv. Chem. Phys.* **1995**, *90*, 1.
- [22] F. Merkt, T. Softley, *Int. Rev. Phys. Chem.* **1993**, *12*, 205.
- [23] H.-J. Dietrich, K. Müller-Dethlefs, L. Y. Baranov, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *76*, 3530.
- [24] H.-J. Dietrich, R. Lindner, K. Müller-Dethlefs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 3399.
- [25] R. Lindner, H.-J. Dietrich, K. Müller-Dethlefs, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *228*, 417.
- [26] E. R. Grant, M. G. White, *Nature* **1991**, *354*, 249.
- [27] K. Wang, V. McKoy, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1995**, *46*, 275.
- [28] G. Reiser, W. Habenicht, K. Müller-Dethlefs, E. W. Schlag, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *152*, 119.
- [29] K. Müller-Dethlefs, W. A. Chupka, E. Eyler, S. D. Colson, Privatsymposium, Yale, **1988**.
- [30] W. A. Chupka, persönliche Mitteilung, **1988**.
- [31] W. A. Chupka, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 4520; *ibid.* **1993**, *99*, 5800.
- [32] R. Lindner, H. Sekiya, K. Müller-Dethlefs, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1384; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1364; R. Lindner, B. Beyl, H. Sekiya, K. Müller-Dethlefs, *ibid.* **1993**, *105*, 631 bzw. **1993**, *32*, 603.
- [33] G. Reiser, D. Rieger, T. G. Wright, K. Müller-Dethlefs, E. W. Schlag, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 4335.
- [34] E. Sekreta, K. S. Viswanathan, J. P. Reilly, *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 5349.
- [35] I. Fischer, A. Strobel, J. Staeker, G. Niedner-Schatteburg, K. Müller-Dethlefs, V. E. Bondybey, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 7171.
- [36] T. Vondrak, S. Sato, K. Kimura, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 2384.
- [37] D. A. Rodham, G. A. Blake, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *264*, 522.
- [38] T. Kitsopoulos, C. J. Chick, Y. Zhao, D. M. Neumark, *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 1441.
- [39] G. Ganterföhr, D. M. Cox, A. Kaldor, *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 8395.
- [40] G. Reiser, O. Dopfer, R. Lindner, G. Henri, K. Müller-Dethlefs, E. W. Schlag, S. D. Colson, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *181*, 1.
- [41] O. Dopfer, G. Reiser, K. Müller-Dethlefs, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 1259.
- [42] O. Dopfer, G. Reiser, K. Müller-Dethlefs, E. W. Schlag, S. D. Colson, *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 974.
- [43] T. G. Wright, E. Cordes, O. Dopfer, K. Müller-Dethlefs, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1993**, *89*, 1609.
- [44] E. Cordes, O. Dopfer, T. G. Wright, K. Müller-Dethlefs, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 7471.
- [45] O. Dopfer, G. Lembach, T. G. Wright, K. Müller-Dethlefs, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1933.
- [46] T. G. Wright, O. Dopfer, E. Cordes, K. Müller-Dethlefs, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5880.
- [47] W. Habenicht, G. Reiser, K. Müller-Dethlefs, *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 4809.
- [48] K. Müller-Dethlefs, *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 4821.
- [49] W. B. Peatman, T. B. Borne, E. W. Schlag, *Chem. Phys. Lett.* **1969**, *3*, 492.
- [50] E. Waterstadt, H.-J. Dietrich, K. Müller-Dethlefs, *Rev. Sci. Instrum.* **1993**, *94*, 3104.
- [51] K. Müller-Dethlefs, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1995**, *75*, 35.
- [52] H. Sekiya, R. Lindner, K. Müller-Dethlefs, *Chem. Lett.* **1993**, 485.
- [53] R. Lindner, K. Müller-Dethlefs, E. Wedom, K. Haber, E. R. Grant, *Science* **1996**, *271*, 1698.
- [54] R. Lindner, H. Sekiya, K. Müller-Dethlefs, *J. Chem. Phys.*, eingereicht.
- [55] L. Y. Baranov, R. Kris, R. D. Levine, U. Even, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 186.
- [56] J. Jortner, M. Bixon, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 5636.
- [57] M. Bixon, J. Jortner, *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 4431.
- [58] M. Bixon, J. Jortner, *Mol. Phys.* **1996**, *89*, 373.
- [59] E. Rabani, R. D. Levine, *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 1937.
- [60] D. Bahatt, U. Even, R. D. Levine, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1744.
- [61] U. Even, M. Ben-Nun, R. D. Levine, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *210*, 416.
- [62] F. Merkt, R. N. Zare, *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 3495.
- [63] F. Merkt, H. Xu, R. N. Zare, *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 950.
- [64] T. N. Kitsopoulos, I. M. Waller, J. G. Loeser, D. M. Neumark, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *159*, 300.
- [65] I. M. Waller, T. N. Kitsopoulos, D. M. Neumark, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 2240.
- [66] D. M. Neumark, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1990**, *43*, 153; R. B. Metz, S. E. Bradforth, D. M. Neumark, *Adv. Chem. Phys.* **1992**, *81*, 1.
- [67] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. I, Spectra of Diatomic Molecules*, Van Nostrand, Princeton, **1950**.
- [68] H. Rudolph, V. McKoy, S. N. Dixit, *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 2570.
- [69] M. Sander, L. A. Chewter, K. Müller-Dethlefs, E. W. Schlag, *Phys. Rev. A* **1987**, *36*, 4543.
- [70] I. Fischer, A. Lochschmidt, A. Strobel, G. Niedner-Schatteburg, K. Müller-Dethlefs, V. E. Bondybey, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 3592.
- [71] S. R. Mackenzie, E. J. Halse, E. Gordon, D. Rolland, T. P. Softley, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *209*, 127.
- [72] M. C. R. Cockett, J. G. Goode, K. P. Lawley, R. J. Donovan, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 5226.
- [73] M. C. R. Cockett, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 16228.
- [74] M. C. R. Cockett, J. G. Goode, R. J. Maier, K. P. Lawley, R. J. Donovan, *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 126.
- [75] R. J. Donovan, A. C. Fleten, K. P. Lawley, T. Ridley, *Chem. Phys.* **1997**, *226*, 217.
- [76] A. Strobel, I. Fischer, A. Lochschmidt, K. Müller-Dethlefs, V. E. Bondybey, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 2024.
- [77] J. W. Hepburn, *Chem. Soc. Rev.* **1996**, *25*, 281.
- [78] A. Wills, D. Cubric, M. Ukai, F. Currell, B. J. Goodwin, T. Reddish, J. Comer, *J. Phys. B* **1993**, *26*, 2601.
- [79] M. Bixon, J. Jortner, *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 1363.
- [80] A. Wills, A. A. Cafolla, J. Comer, *J. Phys. B* **1991**, *24*, 3939.
- [81] P. Morin, I. Nenner, *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *56*, 1913.
- [82] A. Mank, T. Nguyen, J. D. D. Martin, J. W. Hepburn, *Phys. Rev. A* **1995**, *51*, R1.
- [83] L. A. Chewter, M. Sander, K. Müller-Dethlefs, E. W. Schlag, *J. Chem. Phys.* **1987**, *86*, 4737.
- [84]  $\tilde{X}^+$  wird in diesem Beitrag als alternative Bezeichnung für den Kationengrundzustand  $D_0$  polyatomiger Moleküle verwendet.

- [85] S. T. Pratt, P. M. Dehmer, J. L. Dehmer, *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 6233.
- [86] J. K. G. Watson, M. Herman, J. C. van Craen, R. Colin, *J. Mol. Spectrosc.* **1982**, *95*, 101.
- [87] J. C. van Craen, M. Herman, R. Colin, J. K. G. Watson, *J. Mol. Spectrosc.* **1985**, *111*, 185.
- [88] F. Merkt, S. R. Mackenzie, R. J. Rednall, T. P. Softley, *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 8430.
- [89] A. D. Buckingham, B. J. Orr, J. M. Sichel, *Philos. Trans. R. Soc. London A* **1970**, *268*, 147.
- [90] C. Cossart-Magos, M. Jungen, F. Lawney, *Mol. Phys.* **1987**, *61*, 1077.
- [91] J. H. Callomon, T. M. Dunn, I. M. Mills, *Philos. Trans. R. Soc. London A* **1966**, *259*, 499.
- [92] M. Oldani, R. Widmer, G. Grassi, A. Bauder, *J. Mol. Struct.* **1988**, *190*, 31.
- [93] E. Riedle, T. Knittel, T. Weber, H. J. Neusser, *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 4555.
- [94] E. Riedle, J. Pliva, *Chem. Phys.* **1991**, *152*, 375.
- [95] H. A. Jahn, E. Teller, *Proc. R. Soc. London A* **1937**, *161*, 220.
- [96] U. Öpik, M. H. L. Pryce, *Proc. R. Soc. London A* **1956**, *238*, 425.
- [97] I. B. Bersuker, *The Jahn-Teller Effect and Vibronic Interactions in Modern Chemistry*, Plenum, New York, **1984**.
- [98] K. Raghavachari, R. C. Haddon, T. A. Miller, V. E. Bondybey, *J. Chem. Phys.* **1983**, *79*, 1387.
- [99] T. A. Miller, V. E. Bondybey, *Molecular Ions: Spectroscopy, Structure and Chemistry*, North-Holland, Amsterdam, **1983**.
- [100] M. Iwasaki, K. Toriyama, K. Nunome, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 320.
- [101] S. R. Long, J. T. Meek, J. P. Reilly, *J. Chem. Phys.* **1983**, *79*, 3206.
- [102] P. R. Bunker, *Molecular Symmetry and Spectroscopy*, Academic Press, New York, **1979**.
- [103] E. B. Wilson, *Phys. Rev.* **1934**, *45*, 706.
- [104] H. C. Longuet-Higgins, U. Öpik, M. H. L. Pryce, F. R. S. Sack, R. A. Sack, *Proc. R. Soc. London A* **1958**, *244*, 1.
- [105] J. Eiding, W. Domcke, *Chem. Phys.* **1992**, *163*, 133.
- [106] W. von Niessen, G. H. F. Diercksen, L. S. Cederbaum, *Chem. Phys. Lett.* **1977**, *45*, 295.
- [107] M. H. Palmer, W. Moyes, M. Spiers, J. N. A. Ridyard, *J. Mol. Struct.* **1978**, *49*, 105.
- [108] G. Bieri, L. Åsbrink, W. von Niessen, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1981**, *23*, 281.
- [109] X. Song, C. W. Wilkerson, J. Lucia, S. Pauls, J. P. Reilly, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *174*, 377.
- [110] S. Hillenbrand, L. Zhu, P. Johnson, *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 2237.
- [111] K.-T. Lu, G. C. Eiden, J. C. Weisshaar, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 9742.
- [112] K. Okuyama, M. R. C. Cockett, K. Kimura, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 1649.
- [113] G. C. Eiden, F. Weinhold, J. C. Weisshaar, *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 8665.
- [114] J. A. Blush, P. Chen, R. T. Wiedmann, M. G. White, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 3557.
- [115] P. Hobza, R. Zahradník, *Intermolecular Complexes: The Role of van der Waals Systems in Physical Chemistry and in the Biodisciplines*, Elsevier, Amsterdam, **1988**.
- [116] M. Ito, *J. Mol. Struct.* **1988**, *177*, 173.
- [117] M. Ito in *Vibrational Spectra and Structure, Vol. 15* (Hrsg.: J. R. Durig), Elsevier, Amsterdam, **1986**; M. Ito, T. Ebata, N. Mikami, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1988**, *39*, 123; M. Ito, S. Yamamoto, T. Aoto, T. Ebata, *J. Mol. Struct.* **1990**, *237*, 105; M. Gerhards, B. Kimpfel, M. Pohl, M. Schmitt, K. Kleinermanns, *J. Mol. Struct.* **1992**, *270*, 301.
- [118] T. Oka, *Rev. Mod. Phys.* **1992**, *64*, 1141.
- [119] E. Hirota, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 141.
- [120] C. G. Bailey, J. Kim, C. E. H. Dessent, M. A. Johnson, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *269*, 122.
- [121] O. Dopfer, K. Müller-Dethlefs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 8508.
- [122] M. Schütz, T. Bürgi, S. Leutwyler, T. Fischer, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 3763.
- [123] M. Schütz, T. Bürgi, S. Leutwyler, *J. Mol. Struct.* **1992**, *276*, 117.
- [124] D. Feller, M. W. Feyereisen, *J. Comput. Chem.* **1993**, *14*, 1027.
- [125] P. Hobza, R. Burcl, V. Spirko, O. Dopfer, K. Müller-Dethlefs, E. W. Schlag, *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 990.
- [126] R. J. Lipert, S. D. Colson, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 135.
- [127] K. Fuke, H. Yoshiuchi, K. Kaya, Y. Achiba, K. Sato, K. Kimura, *Chem. Phys. Lett.* **1984**, *108*, 179.
- [128] R. J. Lipert, S. D. Colson, *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 4579.
- [129] G. Lembach, Diplomarbeit, Technische Universität München, **1992**.
- [130] O. Dopfer, Dissertation, Technische Universität München, **1994**.
- [131] Für die wasserstoffbrückengebundenen Komplexe PhOH-MeOH, PhOH-EtOH, PhOH-DME und PhOH-PhOH wurde die folgende Nomenklatur für die sechs intermolekularen Schwingungen verwendet:  $\xi_i$  für die Biegeschwingungen und die Torsion ( $i = 1-5$ ) und  $\sigma$  für die Strettschwingung im  $S_1$ -Zustand;  $\eta_i$  für die Biegeschwingungen und die Torsion ( $i = 1-5$ ) und  $\sigma_+$  für die Strettschwingung im ionischen Grundzustand.
- [132] H. Abe, N. Mikami, M. Ito, Y. Udagawa, *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 2567.
- [133] L. A. Chewter, K. Müller-Dethlefs, E. W. Schlag, *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *135*, 219.
- [134] X. Zhang, J. M. Smith, J. L. Knee, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2843.
- [135] E. J. Bieske, A. Z. Vichanco, M. W. Rainbird, A. E. W. Knight, *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 7029.
- [136] X. Zhang, J. L. Knee, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **1994**, *97*, 299.
- [137] L. Zhu, P. M. Johnson, *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 5769.
- [138] H. Krause, H. J. Neusser, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 5923.
- [139] T. L. Grebner, P. V. Unold, H. J. Neusser, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 158.
- [140] G. Lembach, B. Brutschy, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 19758.
- [141] H. J. Neusser, H. Krause, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1994**, *131*, 211.
- [142] T. L. Grebner, Dissertation, Technische Universität München, **1996**.
- [143] W. G. Scherzer, H. L. Selzle, E. W. Schlag, *Z. Naturforsch. A* **1993**, *48*, 1256.
- [144] C. Alt, W. G. Scherzer, H. L. Selzle, E. W. Schlag, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *240*, 457.
- [145] W. G. Scherzer, H. L. Selzle, E. W. Schlag, R. D. Levine, *Phys. Rev. Lett.* **1994**, *72*, 1435.
- [146] O. Dopfer, M. Melf, K. Müller-Dethlefs, *Chem. Phys.* **1996**, *207*, 437.
- [147] G. I. Németh, H. Ungar, C. Yeretzian, H. L. Selzle, E. W. Schlag, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *228*, 1.
- [148] C. Yeretzian, R. H. Hermann, H. L. Selzle, E. W. Schlag, S. H. Lin, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *239*, 61.
- [149] D. S. Yang, A. M. James, D. M. Rayner, P. A. Hackett, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *231*, 177.
- [150] D. S. Yang, A. M. James, D. M. Rayner, P. A. Hackett, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 3129.
- [151] D. S. Yang, M. Z. Zgierski, D. M. Rayner, P. A. Hackett, A. Martinez, D. R. Salahub, P.-N. Roy, T. Carrington, *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 5335.
- [152] D. S. Yang, M. Z. Zgierski, A. Bérces, P. A. Hackett, P.-N. Roy, A. Martinez, T. Carrington, D. R. Salahub, R. Fournier, T. Pang, C. Chen, *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 10663.
- [153] K. Müller-Dethlefs, M. Cockett in *Nonlinear Spectroscopy For Molecular Structure Determination* (Hrsg.: R. W. Field, E. Hirota, J. P. Maier, S. Tsuchiya), Blackwell Science, Oxford, **1998**, S. 167 ff.
- [154] G. Burton, C. Xu, C. C. Arnold, D. M. Neumark, *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 2757.
- [155] C. C. Arnold, D. M. Neumark, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 1779.
- [156] C. C. Arnold, D. M. Neumark, D. M. Cyr, M. A. Johnson, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 1633.
- [157] Y. Zhao, C. C. Arnold, D. M. Neumark, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **1993**, *89*, 1449.
- [158] C. Bäßmann, U. Boesl, D. Yang, G. Drechsler, E. W. Schlag, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1996**, *159*, 153.
- [159] C. E. H. Dessent, C. G. Bailey, M. A. Johnson, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 6336; *ibid.* **1995**, *103*, 2006; D. Serxner, C. E. H. Dessent, M. A. Johnson, *ibid.* **1996**, *105*, 7231.
- [160] M. A. Johnson, persönliche Mitteilung.
- [161] C. E. H. Dessent, J. Kim, M. A. Johnson, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, im Druck.
- [162] G. F. Ganteför, D. M. Cox, A. Kaldor, *Z. Phys. D* **1991**, *19*, 59.
- [163] G. F. Ganteför, D. M. Cox, A. Kaldor, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 4102.
- [164] G. Drechsler, C. Bäßmann, U. Boesl, E. W. Schlag, *Z. Naturforsch. A* **1994**, *49*, 1256.

- [165] G. Drechsler, C. Bäßmann, U. Boesl, E. W. Schlag, *J. Mol. Struct.* **1995**, *348*, 337.
- [166] Übersichten: D. M. Neumark, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1992**, *43*, 153; R. B. Metz, S. E. Bradforth, D. M. Neumark, *Adv. Chem. Phys.* **1992**, *81*, 1; D. M. Neumark, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 33.
- [167] R. B. Metz, T. N. Kitsopoulos, A. Weaver, D. M. Neumark, *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 1463.
- [168] A. Weaver, R. B. Metz, S. E. Bradforth, D. M. Neumark, *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 5558.
- [169] R. B. Metz, A. Weaver, S. E. Bradforth, T. N. Kitsopoulos, D. M. Neumark, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 1377.
- [170] A. Weaver, D. M. Neumark, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **1991**, *91*, 5; S. E. Bradforth, D. W. Arnold, D. M. Neumark, D. E. Manolopoulos, *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 6345.
- [171] N. E. Klepeis, A. L. L. East, A. G. Császár, W. D. Allen, T. J. Lee, D. W. Schwenke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 3865.
- [172] G. C. Schatz, S. Florance, T. J. Lee, C. W. Bauschlicher, Jr., *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *202*, 495.
- [173] C. M. Ellison, B. S. Ault, *J. Phys. Chem.* **1979**, *83*, 832.
- [174] Siehe Zitate in Lit.[168].
- [175] R. B. Metz, D. M. Neumark, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 962.
- [176] S. P. Walch, C. W. Bauschlicher, Jr., S. R. Langhoff, *J. Chem. Phys.* **1986**, *85*, 5900.
- [177] C. M. Rohfing, K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 2114.
- [178] D. A. Dixon, J. L. Gole, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *188*, 560; R. Fournier, S. B. Sinnott, A. DePristo, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 4149.
- [179] C. C. Arnold, D. M. Neumark, *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 3353.
- [180] J. A. Syage, J. Steadman, *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 2497; J. A. Syage, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 12523.
- [181] F. Remacle, U. Even, R. D. Levine, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 19735.
- [182] A. Mühlfordt, U. Even, E. P. Ernsting, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *263*, 178.