

**Laserspektroskopische und quantenchemische
Untersuchungen zur Photophysik der
Anilinderivate in Überschallmolekularstrahlen**

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften

vorgelegt beim Fachbereich Chemie
der Johann Wolfgang Goethe-Universität
in Frankfurt am Main

von
Uwe Lommatzsch
aus Frankfurt am Main

Frankfurt 1998

vom Fachbereich Chemie (14) der
Johann Wolfgang Goethe-Universität als Dissertation angenommen.

Dekan: Prof. Dr. Egert

Gutachter: Prof. Dr. Brutschy, Prof. Dr. Brauer

Datum der Disputation: 11.09.1998

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Johann Wolfgang Goethe-Universität in Frankfurt am Main unter der Anleitung von Prof. Dr. B. Brutschy in der Zeit von Oktober 1995 bis Juni 1998 durchgeführt.

Bedanken möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. B. Brutschy für die Bereitstellung des interessanten Themas, den sehr guten experimentellen Bedingungen und zahlreichen wertvollen Anregungen. Seine ständige Diskussionsbereitschaft und praktische Unterstützung bei den Experimenten haben entscheidend zum Gelingen der Arbeit beigetragen.

Weiterhin danken möchte ich

Herrn Prof. Dr. E.-A. Reinsch für viele wertvolle Hinweise und Erklärungen im Zusammenhang mit den quantenchemischen Rechnungen

Herrn Dr. C. Riehn für seine ständige Bereitschaft zur Diskussion einer Vielzahl theoretischer und experimenteller Fragen, die fast immer zu neuen Anregungen Anlaß gaben

Herrn Dr. A. Steiger für die vielen größeren und kleineren Problemlösungen, die insbesondere den Bereich der elektronischen Peripherie der Apparatur betrafen

Den Mitarbeitern der Werkstatt des Instituts für Physikalische und Theoretische Chemie für die stets schnelle und zuverlässige Reparatur der Düse, wenn die Stabilität der Kapillarzuleitungen vom Doktoranden wieder mal überbeansprucht worden war, sowie für den Bau vieler weiterer nützlicher Dinge

Herrn Dr. J. Herbich für die in Polen gewährte Gastfreundschaft und den zur Verfügung gestellten Substanzen

Der Hermann Willkomm-Stiftung für die großzügige finanzielle Unterstützung

Herrn Prof. Dr. W. Rettig für viele informative und anregenden Diskussionen und die überlassenen Substanzen

Frau Dipl.-Chem. Barbara Rothmund für die freundschaftliche Zusammenarbeit während der gemeinsamen Experimente, dem regen Informationsaustausch zwischen Frankfurt und Berlin, der vergnüglich verbrachten freien Zeit auf den Konferenzen und der Gastfreundschaft in Berlin

Herrn Dr. H.-D. Barth für die Hilfe bei der Justage des OPO

Frau Dr. Schahla Djafari für ihre ständige Hilfsbereitschaft und die angenehme
Zusammenarbeit im Praktikum

Herrn Peter Richter für seine hilfreiche Unterstützung bei der Versorgung mit Literatur

Den Mitarbeitern der Hochschulrechenzentren in Darmstadt (Herr Hahn) und Frankfurt (Frau
Schurawel) für ihre Unterstützung bei Schwierigkeiten mit den Hochleistungsrechnern.

Allen nicht erwähnten Personen und Mitarbeitern des Arbeitskreises danke ich für die gute
Zusammenarbeit und das angenehme Arbeitsklima.

Teile der Dissertation wurden mit pauschaler Genehmigung des Fachbereiches bereits vorab veröffentlicht:

Publikationen:

Supersonic jet studies on the photophysics of 4-dimethylaminobenzonitrile (DMABN) and related compounds: On the origin of the anomalous fluorescence of DMABN clusters in a supersonic jet.

Uwe Lommatzsch, Armin Gerlach, Christoph Lahmann, Bernhard Brutschy

J. Phys. Chem. A **102** (1998) 6421-6435

Ab initio calculations and supersonic jet studies on the geometry of 4-dimethylaminobenzonitrile (DMABN) and related compounds in the ground and excited state

Uwe Lommatzsch, Bernhard Brutschy

Chem. Phys. **234** (1998) 35-57

Hydrogen-bonding in (substituted benzene)·(water)_n clusters with $n \leq 4$

H.-D. Barth, K. Buchhold, S. Djafari, B. Reimann, U. Lommatzsch, B. Brutschy

Chem. Phys. , angenommen

Beiträge zu internationalen Konferenzen:

a) 95. Hauptversammlung der Dt. Bunsengesellschaft für Phys. Chemie, 16.-18. Mai 1996 in Jena.

Laserspektroskopische Untersuchungen zum lichtinduzierten Ladungstransfer in Anilin-Derivaten

Uwe Lommatzsch, Christoph Lahmann, Armin Gerlach, Bernhard Brutschy

b) 18. International Conference on Photochemistry, 3.-8. August 1997 in Warschau, Polen.

Dual fluorescence of DMABN derivatives: Supersonic jet and ab initio studies

Uwe Lommatzsch, Armin Gerlach, Christoph Lahmann, Bernhard Brutschy

c) 17. IUPAC Symposium on Photochemistry, 19.-24. Juli 1998 in Sitges (Barcelona), Spanien.

Dual fluorescence of aminobenzonitriles. A supersonic jet and ab initio study

Uwe Lommatzsch, Bernhard Brutschy

Inhaltsverzeichnis

1. EINLEITUNG	1
1.1 Clusterforschung, Photoinduzierter Ladungstransfer, Laserspektroskopie	1
1.2 Ziele	4
2. THEORETISCHE GRUNDLAGEN	5
2.1 Überschallmolekularstrahlen und Clusterbildung	5
2.2 Spektroskopie an Überschallmolekularstrahlen	9
2.3 Molekülspektroskopie	15
2.3.1 Rotationsspektroskopie	15
2.3.2 Schwingungsspektroskopie	17
2.3.3 Schwingungsstruktur von elektronischen Übergängen	20
2.4 Intermolekulare Wechselwirkungen und deren Beschreibung	21
2.5 Grundlagen der Photophysik und Photochemie in Lösung	26
2.5.1 Strahlungsprozesse	26
2.5.2 Strahlungslose Prozesse	28
2.5.3 Löschprozesse	30
2.6 Photophysik in Überschallmolekularstrahlen	36
2.6.1 Vermiedene Kurvenkreuzungen und konische Durchschneidungen	36
2.6.2 Intramolekulare Schwingungsenergieumverteilung (IVR)	38
2.6.3 Excimerbildung und Elektronentransfer in Überschallmolekularstrahlen	43
2.7 Duale Fluoreszenz der Aminobenzonitrile	52
2.7.1 Experimente zur dualen Fluoreszenz der Aminobenzonitrile	54
2.7.2 Modelle zur dualen Fluoreszenz von DMABN	66
2.8 Quantenchemische Methoden	74
2.8.1 Methoden zur Berechnung der elektronischen Struktur	74
2.8.2 Geometrieoptimierung	88
3. EXPERIMENT	93
3.1 Überschallmolekularstrahl-Experimente	93
3.2 Ab initio Rechnungen	98

4. RESULTATE UND DISKUSSION	100
4.1 Excimerbildung von Fluoren	100
4.2 Duale Fluoreszenz der Anilinderivate im Molekularstrahl	103
4.2.1 Duale Fluoreszenz und homogene Cluster	104
4.2.2 Duale Fluoreszenz und heterogene Cluster	116
4.2.3 Einfluß der Anregungswellenlänge	119
4.2.4 Diskussion der Fluoreszenzspektren	126
4.3 Struktur einiger Anilinderivate: Theorie und Experiment	153
4.3.1 Grundzustand	153
4.3.2 Angeregter Zustand	164
4.3.3 Strukturhinweise aus spektroskopischen Daten	178
4.3.4 Diskussion der ab initio Optimierungen	187
5. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	194
6. ANHANG	197
7. LITERATURVERZEICHNIS	198

Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
BCT	Biradikaloider Ladungstransfer
CI	Konfigurationswechselwirkung
CT	Ladungstransfer
DFT	Dichtefunktionaltheorie
EA	Elektronenaffinität
ET	Elektronentransfer
FE	Fluoreszenz-Anregungsspektroskopie
FWHM	Bandenbreite bei halber Maximumhöhe
HF	Hartree-Fock
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital
IC	Innere Konversion
IP	Ionisationspotential
ISC	Intersystem Crossing
IVR	intramolekulare Schwingungsumverteilung
LE	lokal angeregter Zustand
LIF	Laserinduzierte Fluoreszenz
LUMO	tiefstes unbesetztes Molekülorbital
MO	Molekülorbital
MP2	Møller-Plesset
MPI	Multiphotonenionisation
PES	Fläche der Potentiellen Energie
PICT	Planar intramolecular charge transfer
R2PI	Resonante 2-Photonen-Ionisation
RICT	Rehybridization by intramolecular charge transfer
s.	siehe
Tab.	Tabelle
TICT	Twisted intramolecular charge transfer
TOF-MS	Flugzeit-Massenspektrometrie
vdW	van der Waals

1. Einleitung

1.1 Clusterforschung, Photoinduzierter Ladungstransfer, Laserspektroskopie

Die Forschung an Clustern hat sich in den letzten 40 Jahren zu einem eigenständigen Forschungsgebiet innerhalb des Grenzgebietes zwischen Physik und Chemie entwickelt.^{1,2} Clusterforschung hat ihren Ursprung im 19. Jahrhundert mit Untersuchungen an Kolloiden, Aerosolen und Wolken.³ Bereits im Jahre 1857 wurde in einem Vortrag von M. Faraday mit dem Titel 'Experimental relation of (colloidal) gold to light' über die Wechselwirkung zwischen Photonen und Clustern berichtet.⁴ Dieser, vermutlich ersten, Arbeit über dieses Themengebiet folgten insbesondere in den letzten 20 Jahren mit der breiten Verfügbarkeit von Lasern viele weitere.

Im folgenden wird unter dem Begriff Cluster ein Ensemble von Atomen oder Molekülen verstanden, deren Anzahl N zwischen $N = 3$ und ca. $N = 10^5$ variiert. Zur Abgrenzung von metallischen Clustern werden Aggregate, die im wesentlichen durch Dispersions- und elektrostatische Kräfte gebunden sind, auch als van der Waals (vdW) Cluster bezeichnet. Cluster können unter anderem durch eine Düsenstrahlquelle erzeugt werden, bei der ein Gas ins Vakuum expandiert und dabei Aggregate bildet oder durch Materialabtragung von einer Oberfläche (z.B. durch Laserverdampfung).

Das zunehmende Interesse an Clustern beruht auf der Möglichkeit, daß mit ihrer Hilfe neue Materialien synthetisiert und chemische Reaktionen auf neuartigen Wegen durchgeführt werden können. Ihre Erforschung führt auch zu einem besseren Verständnis der Eigenschaften der kondensierten Materie. Durch die Untersuchung der Entwicklung der physikalischen und chemischen Eigenschaften von Clustern in Abhängigkeit von deren Größe, werden Einblicke in den Aufbau und die Funktion der kondensierten Materie erhalten. Dabei ist es von großem Vorteil, daß Cluster mit experimentellen Methoden untersucht werden können, deren Genauigkeit und Aussagekraft mit der von Experimenten an kleinen Molekülen vergleichbar

sind. Auch können für Cluster die gleichen theoretischen Methoden verwendet werden, wie sie für Moleküle entwickelt wurden. Dazu gehören aufwendige *ab initio* Verfahren zur Beschreibung der Clusterstruktur genauso wie stark vereinfachende empirische Potentialfunktionen. Dadurch ermöglicht die Clusterforschung den Übergang von der Atom- bzw. Molekülphysik zur Chemie und Physik der kondensierten Phase.

Cluster eignen sich auch vorteilhaft zur Untersuchung der komplexen Phänomene bei der Photosynthese, beim Sehprozeß oder bei der Lichtenergiekonversion. Der photoinduzierte Ladungs- und Energietransfer ist für das Leben auf der Erde von größter Bedeutung.⁵ Die von der Sonne gelieferte Energie wird von den Photorezeptoren der Lebewesen absorbiert und an die Stellen im Organismus transportiert an denen die chemischen Primärprozesse der Photosynthese einsetzen. Das dabei wichtigste Molekül ist wohl das Chlorophyll. Es dient sowohl als Antenne bei der Lichtabsorption wie zur primären Ladungstrennung im sog. Reaktionszentrum. Eine weitere wichtige Gruppe von Molekülen bei der Photosynthese sind die Carotinoide (z.B. β -Carotin). Diese Moleküle komplementieren den spektralen Absorptionsbereich des Chlorophylls und ermöglichen dadurch eine effizientere Ausnutzung der Sonnenenergie. Weiterhin schützen die Carotinoide den Organismus durch den Abtransport von überschüssiger Strahlungsenergie vor Strahlungsschäden. Das für den Sehvorgang im Auge verantwortliche Molekül ist das Rhodopsin, welches aus dem Protein Opsin und dem Molekül Retinal besteht. Durch die Absorption von sichtbarem Licht kommt es zu einer Strukturänderung (cis/trans-Isomerisierung) im Retinal. Diese Strukturänderung führt zu einer Reizung der Sehzellen und damit zum Seheindruck. Der Ladungstransfer auf molekularer Ebene ist ebenfalls von großer Bedeutung für elektrische Leiter aus organischen Materialien oder für die Erzeugung und Speicherung von Elektrizität.⁶

Der äußerst komplexe Ladungstransfer in diesen Prozessen wird oft an kleinen, übersichtlicheren, Modellsystemen nachgeahmt. Zu diesen Modellsystemen gehören einfache organische Moleküle, die sowohl eine Akzeptor- wie eine Donorgruppe (Bichromophore) enthalten und dadurch die charakteristischen Merkmale einer Ladungstrennung nach einer Photoanregung zeigen. Besonders geeignet als Modellsysteme sind Moleküle, die im Zustand der Ladungstrennung lumineszieren. Da die Lumineszenz durch innere und äußere Parameter charakteristisch verändert werden kann, können so detaillierte Informationen über die photophysikalischen und photochemischen Eigenschaften des Systems erhalten werden.⁶

Eines der bekanntesten Moleküle mit diesen Eigenschaften ist 4-Dimethylaminobenzonitril (DMABN). Das Emissionsspektrum dieser Verbindung besteht in polaren Lösungsmitteln aus zwei Emissionsbanden (duale Fluoreszenz), wobei die eine Bande die Folge eines Ladungstransfers ist. Seit der Entdeckung dieses Phänomens⁷ im Jahre 1959 wurden unzählige Experimente zur Aufklärung der dualen Fluoreszenz durchgeführt, welche bis heute nicht vollständig verstanden ist. Weiterhin kann an diesem Molekül die Rolle von Symmetrie-Prinzipien bei der Ladungstrennung und die damit verbundenen Strukturänderungen im angeregten Zustand untersucht werden. Eine der häufigsten Strukturänderungen eines Moleküls, die mit einer Photoanregung einhergeht, und gleichzeitig einer der fundamentalsten chemischen Prozesse, ist die Drehung um eine Einfach- oder Doppelbindung.⁸ Diese Strukturänderung ist unter anderem verantwortlich für den Seehprozeß und wurde auch für DMABN postuliert. Die stark umgebungsabhängigen Fluoreszenzeigenschaften von DMABN machen dieses Molekül weiterhin zu einer idealen Modellverbindung für die Entwicklung neuer Fluoreszenzsonden bzw. -marker, wie sie z.B. bei der Detektion in der Chromatographie oder bei der DNA-Sequenzierung eingesetzt werden.⁹

Die lichtinduzierten Prozesse in DMABN wurden insbesondere mit laserspektroskopischen Methoden studiert.¹⁰ Die Verfügbarkeit von Lasern als neuartige Anregungsquelle für spektroskopische Untersuchungen erlaubte es in den letzten 20 Jahren, Experimente mit extrem hoher spektraler, räumlicher und zeitlicher Auflösung und Empfindlichkeit durchzuführen.¹¹ Die Forschung an Clustern wurde durch den kombinierten Einsatz von Laserspektroskopie und der Molekularstrahl-Technik wesentlich verbessert. Die Kombination beider Techniken erlaubt es, genaue Informationen über die Energetik und Struktur von Molekülen und Clustern zu erhalten.¹² So wurden beispielsweise die elektronisch angeregten Zustände von einigen der biologisch äußerst bedeutenden Porphyrine durch Laserspektroskopie mit schwingungsaufgelöster Struktur gemessen.¹³

Die Kombination der beiden Methoden führte auch in der Analytischen Chemie zur Entwicklung äußerst leistungsfähiger Verfahren.¹⁴ Dazu gehört die Laserinduzierte Fluoreszenz an organischen Molekülen, bei der Nachweisgrenzen im 10-100 ng Bereich erreicht wurden.^{13,15} Die Kombination von resonanter Multiphotonen-Ionisation mit Lasern und nachfolgender Massenspektrometrie kann in Überschallmolekularstrahlen zum extrem empfindlichen (vergleichbar GC/MS) und isomerenspezifischen Nachweis von Molekülen

verwendet werden, wie beispielsweise den polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen Benzo[a]pyren oder Benzofuran.^{16,17} Die Verfahren der resonanten Multiphotonenionisation und der Laserinduzierten Fluoreszenz finden auch in dieser Arbeit Anwendung.

Die rasanten Fortschritte in der Miniaturisierung von Bauteilen (Large scale integration) in der Halbleitertechnologie erlauben es heute, Geometrien von Molekülen und Clustern auf sehr hohem theoretischem Niveau zu berechnen.¹⁸ Durch Vergleich der theoretischen und der experimentellen Ergebnisse können so Einblicke in die intermolekularen Wechselwirkungen erhalten werden. Diese Ergebnisse können dann ihrerseits verwendet werden, um Berechnungen der Struktur von Biomolekülen auf niedrigerem theoretischem Niveau zu verbessern.

Diese wenigen Beispiele sollten deutlich machen, welchen Umfang und Bedeutung die Forschung an und mit Clustern seit M. Faraday's Vortrag angenommen hat.

1.2 Ziele

In der vorliegenden Arbeit sollte mit laserspektroskopischen und quantenchemischen Methoden die Photophysik und damit das Phänomen der dualen Fluoreszenz von DMABN und verwandter Anilinderivate in einem Überschallmolekularstrahl untersucht werden. Dazu gehörte

- die Bedingungen (wie Clustergröße und Anregungsenergie) zu ermitteln, unter denen duale Fluoreszenz beobachtet werden kann
- den Einfluß stufenweise zunehmender Solvation auf das Fluoreszenzspektrum zu untersuchen
- die Struktur von DMABN und einer Reihe verwandter Verbindungen experimentell und theoretisch zu bestimmen

mit dem vorrangigen Ziel, die Ursache der dualen Fluoreszenz von DMABN in einem Überschallmolekularstrahl zu studieren.

Die dabei untersuchten Cluster können als Modellsysteme zum Studium des Ladungstransfers, als dem dominierenden Prozeß in der chemischen Reaktivität, angesehen werden.

2. Theoretische Grundlagen

2.1 Überschallmolekularstrahlen und Clusterbildung

Ein Molekularstrahl wird gebildet, wenn ein Gas aus einer Kammer hohen Druckes durch eine kleine Öffnung in eine Kammer niedrigen Druckes (Vakuum) expandiert.¹⁹⁻²¹ In der Regel ist die Öffnung zwischen beiden Kammern in Form einer Düse ausgebildet, die entweder gepulst oder kontinuierlich betrieben werden kann. Ist der Durchmesser d der Öffnung größer als die mittlere freie Weglänge λ der Teilchen im Hochdruckgebiet, dann kommt es zur Bildung eines Überschallmolekularstrahles (auch Jet genannt). Unter diesen Bedingungen finden in der Expansionsöffnung eine Vielzahl von Stößen der Teilchen untereinander und mit der Wand statt. Diese bewirken solange einen Energieaustausch und eine Energieanpassung (-äquilibration) zwischen den (identischen) Teilchen, bis schließlich keine Stöße mehr zwischen ihnen stattfinden. Dadurch liegen die Teilchen in einer Entfernung von wenigen Düsendurchmessern hinter der Düsenöffnung isoliert vor und besitzen alle ungefähr gleiche Geschwindigkeit (Abb. 1). Die räumliche Fläche, ab der die Teilchen isoliert vorliegen, wird auch als 'sudden death' Fläche bezeichnet.²² Ein Überschallmolekularstrahl weist im Vergleich zu einem effusiven Strahl (der unter der Bedingung $\lambda > d$ entsteht) eine sehr tiefe Temperatur auf und ist stark vorwärts gerichtet.

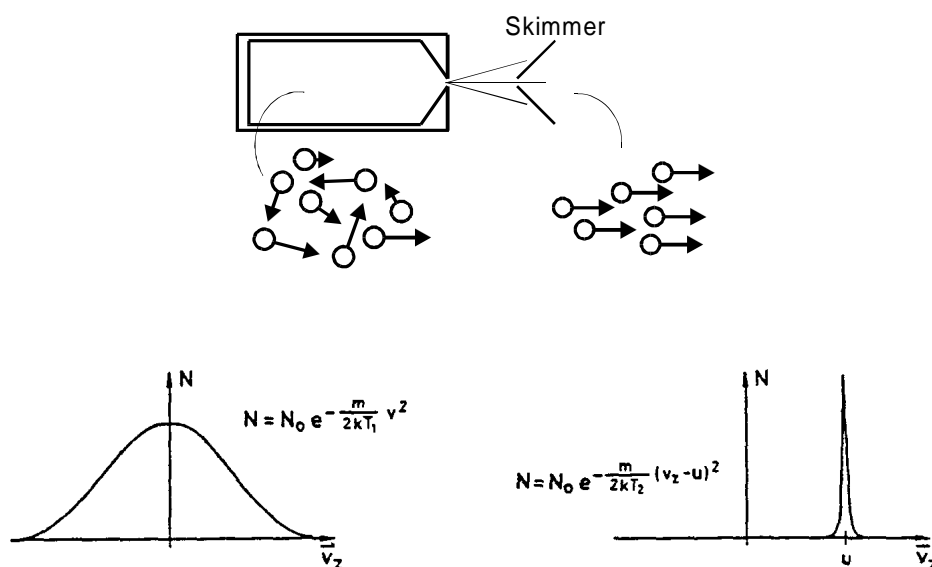


Abb. 1 Adiabatische Molekularstrahlexpansion und die Geschwindigkeitsverteilungen der Moleküle im Reservoir und nach der Expansion im Jet.

Die Abkühlung der Moleküle durch eine Überschallstrahlexpansion ist theoretisch bislang nicht vollständig erklärbar.²²⁻²⁴ Unter Zuhilfenahme einer Reihe von Näherungen (ideales Gas, isentropischer Fluß) ist die Abnahme der Temperatur T im Überschallmolekularstrahl die Folge der durch die Expansion hervorgerufenen Umwandlung der (ungerichteten) thermischen Bewegung der Moleküle in eine gerichtete Bewegung. Dabei sind die energetischen Verhältnisse bei einem Gas mit der Wärmekapazität C_p und der Masse m , welches sich nach der Expansion mit der Geschwindigkeit u ausbreitet, vor und nach der Expansion durch $C_p T_{\text{Quelle}} = C_p T_{\text{jet}} + mu^2/2$ gegeben. Durch die gerichtete Bewegung in der Expansion muß für die Innere Energie des Gases ein zusätzlicher kinetischer Energieterm berücksichtigt werden und es gilt für die Temperatur $T_{\text{jet}} < T_{\text{Quelle}}$. Der Begriff Überschallmolekularstrahl erklärt sich durch die mit abnehmender Temperatur sinkende Schallgeschwindigkeit c , für welche mit dem Adiabatenkoeffizient $\gamma = C_p/C_v$ gilt: $c = (\gamma kT/m)^{1/2}$. Mit der Definition der Machzahl M durch die Gleichung $M = u/c$ kommt es bei einer Temperaturabnahme im Strahl deshalb zu hohen Machzahlen, obwohl die Flußgeschwindigkeit u tatsächlich kaum erhöht ist. Der Begriff der Temperatur ist in diesem Zusammenhang komplex. Selbst für ein monoatomares Gas können zwei verschiedene Temperaturen (gegeben durch die Verteilungsfunktion) angegeben werden, eine für die Translationsbewegung entlang der Jetachse und eine für die dazu senkrechte Bewegung. Für Moleküle gibt es neben der Translation noch weitere Freiheitsgrade (Rotation, Vibration), denen ebenfalls über die entsprechenden Verteilungsfunktionen eine Temperatur zugeordnet werden kann. Zwischen diesen Temperaturen existiert kein Gleichgewicht, und im allgemeinen beobachtet man in einer Überschallexpansion $T_{\text{vib}} > T_{\text{rot}} > T_{\text{trans}}$. Dies ist eine Folge der gequantelten Umwandlung von Innerer Energie in Translationsenergie, welche für größere energetische Abstände zwischen den Zuständen ineffektiver wird.²³ Da für Rotationsniveaus die Energieabstände am kleinsten sind, werden die Rotationsfreiheitsgrade stärker als die Schwingungen abgekühlt.

Ein Überschallmolekularstrahl weist für spektroskopische Untersuchungen eine Reihe entscheidender Vorteile auf, die überwiegend eine Folge der tiefen Temperaturen im Strahl sind.¹¹

I.) Die niedrige Temperatur bewirkt, daß die Moleküle sich nur in den tiefsten Rotations- und Schwingungszuständen befinden. Dadurch vereinfachen sich Absorptions- und Emissions-Spektren ganz erheblich, da die Zahl der möglichen Übergänge drastisch reduziert ist. **II.)** Die isolierten Bedingungen führen dazu, daß ein einzelnes Molekül bzw. ein Cluster ohne

Wechselwirkung mit einem äußeren Medium spektroskopiert werden kann (insbesondere ist keine Energieabgabe durch Stöße möglich). **III.)** Die tiefen Temperaturen ermöglichen die Bildung von stabilen vdW Aggregaten (Clustern). Die Mechanismen der Clusterbildung in einer Überschallexpansion sind bis heute nicht völlig verstanden. Die meisten Modelle gehen davon aus, daß durch einen Stoß zwischen 2 Teilchen sich zunächst ein (instabiles) Dimer bildet, welches innerhalb seiner Lebenszeit mit einem dritten Teilchen kollidieren muß, damit die Überschußenergie abgeführt werden kann. Die Aggregation weiterer Teilchen an das Dimer kann dann durch einfache Additionsschritte erfolgen, wobei die Überschußenergie in innere Freiheitsgrade des Clusters überführt wird, von denen nur wenige zu einer Dissoziation führen.²³

Um (unerwünschtes) extensives Clustern zu vermeiden, wird in der sog. Seedgas Technik das zu untersuchende Molekül in geringer Konzentration (<1%) einem Trägergas (in der Regel ein Edelgas) beigemischt. Dadurch werden die Expansionseigenschaften im wesentlichen durch das Edelgas bestimmt und die überwiegende Zahl der Stöße findet zwischen Edelgasatomen untereinander und dem Seedgas und dem Edelgas statt, wodurch die Bildung von Clustern erschwert wird (aber in geringerem Umfang immer noch stattfinden kann). Ein Edelgas als Trägergas hat weiterhin den Vorteil, daß es keine inneren Freiheitsgrade besitzt und deshalb eine sehr effiziente Abkühlung erreicht werden kann (bezüglich der Translation bis auf etwa 1 K). Im allgemeinen wird die beste Abkühlung für die schwereren Edelgase Xe und Kr gefunden, das Edelgas He hat jedoch den Vorteil, daß es kaum Komplexe mit dem zu untersuchenden Molekül bildet. Häufig wird ein Molekularstrahl kurz nach der Düsenöffnung noch durch einen Skimmer kollimiert, der nur die Teilchen im Zentrum der Expansion durchläßt.

Probleme, die mit der Spektroskopie an Überschallmolekularstrahlen einhergehen, sind: 1.) Die Zusammensetzung des Strahles (d.h. welche Teilchen bzw. Teilchengrößen vorliegen) ist *a priori* unbekannt. 2.) Für Cluster in einem Überschallmolekularstrahl ist die Bildung verschiedener Isomere möglich (z.B. können bei einer Benzolexpansion gleichzeitig Dimere mit Sandwich- und T-Struktur vorliegen).²⁵ 3.) Die Teilchenverteilung im Molekularstrahl ist sowohl parallel wie vertikal zur Strahlachse inhomogen.^{22,23} So wird für eine Expansion aus Teilchen unterschiedlicher Masse häufig gefunden, daß die leichteren Teilchen eine größere Vorwärtsgeschwindigkeit haben als die schwereren (velocity slip).²⁶ Die Trennung von leichten

und schweren Teilchen senkrecht zur Strahlachse (Mach number Focusing)²⁷⁻²⁹, bei der sich die schwereren Teilchen auf der Achse anreichern, wurde in einer Reihe von Experimenten untersucht. Dabei wird der sog. Anreicherungsfaktor $\Phi = (n_S/n_C) / (n_{0,S}/n_{0,C})$ definiert, wobei n die Teilchendichte der beiden Spezies S und C an der Düsenöffnung (n_0) und in einem Abstand r ist. Für diesen Faktor wurden Werte von 1 (d.h. keine Trennung) bis zu einem Wert, der dem Verhältnis der Massen von S und C entspricht, gefunden und theoretisch vorhergesagt. Die Ursache der räumlichen Trennung von zwei verschiedenen schweren Komponenten ist die Folge unterschiedlicher Translationsgeschwindigkeiten der beiden Komponenten. Für den Anreicherungsfaktor wurde mit den vertikalen Geschwindigkeitskomponenten der beiden Komponenten $S_{\perp S} = u_S/(m_S/2kT_{\perp S})^{1/2}$ und $S_{\perp C} = u_C/(m_C/2kT_{\perp C})^{1/2}$ und der Flußgeschwindigkeit u für eine isentropische Expansion und dem Geometriefaktor ξ folgender Ausdruck angegeben:

$$\Phi = \left\{ 1 - \exp\left[-(S_{\perp S}\xi)^2\right] \right\} / \left\{ 1 - \exp\left[-(S_{\perp C}\xi)^2\right] \right\} \quad (2.1)$$

Darüber hinaus führt auch die sog. Druckdiffusion zu einer Veränderung der lateralen Zusammensetzung des Strahles.

Vor kurzem wurde auch von einer räumlichen Trennung zwischen Clustern mit unterschiedlicher Masse berichtet.^{29,30} Dabei kam es in einer Expansion aus CH₃I und Ar nicht nur zu einer Trennung der beiden Komponenten, sondern auch zwischen den unterschiedlich schweren Clustern (CH₃I)_n. Die für einzelne Moleküle gefundene Trennung tritt also auch für Cluster auf, wobei die Ursache hier ebenfalls auf unterschiedliche Temperaturen zurückgeführt wurde.

Diese Eigenschaften des Molekularstrahls sind von einer Vielzahl von Parametern (z.B. Düsentemperatur, Druck, Form der Düse, Güte des Vakuums,...) abhängig und können nur schwer auf kontrollierte Weise verändert werden. Dies ist einer der Gründe, warum an unterschiedlichen experimentellen Aufbauten, in im Prinzip gleichen Experimenten, teilweise unterschiedliche Ergebnisse gefunden werden. Es ist deshalb unbedingt notwendig, eine möglichst große Kenntnis über die Clustergrößen, -geometrien und der räumlichen Verteilung der Cluster zu haben. Dies kann durch eine Reihe unterschiedlicher spektroskopischer Verfahren und spezieller optischer Abbildungen erfolgen.

Neben der im folgenden Abschnitt beschriebenen Spektroskopie an Überschallmolekularstrahlen, hat die Molekularstrahltechnik entscheidend zum Forschungsgebiet der Molekularen Dynamik beigetragen.³¹ Dabei werden durch Streuexperimente an gekreuzten Molekularstrahlen mit Hilfe der winkelselektiven Streuung intermolekulare Wechselwirkungen und chemische Elementarprozesse auf molekularer Ebene untersucht.

2.2 Spektroskopie an Überschallmolekularstrahlen

Die geringe Teilchendichte in Überschallmolekularstrahlen erfordert die Anwendung spezieller Techniken mit hoher Empfindlichkeit zur Aufnahme von Absorptions- und Emissionsspektren.^{11,20,32,33} Als Anregungsquelle finden dabei nahezu ausschließlich Laser Verwendung. Während die Absorptionsspektroskopie Informationen über die (Schwingungs-) Zustände im elektronisch angeregten Zustand liefert, erhält man aus der Emissionsspektroskopie diese Informationen für den Grundzustand.

Zur Aufnahme eines Absorptionsspektrums bedient man sich indirekter Verfahren. Dazu gehört die **Fluoreszenzanregungsspektroskopie** (FE-Spektroskopie) bei der die Anregungswellenlänge des Lasers in dem interessierenden Wellenlängenbereich (typischerweise der Energiebereich, der dem $S_1 \leftarrow S_0$ Übergang des Moleküls entspricht) durchgestimmt und die gesamte Intensität der vom Molekül emittierten Fluoreszenz detektiert wird (Abb. 2).

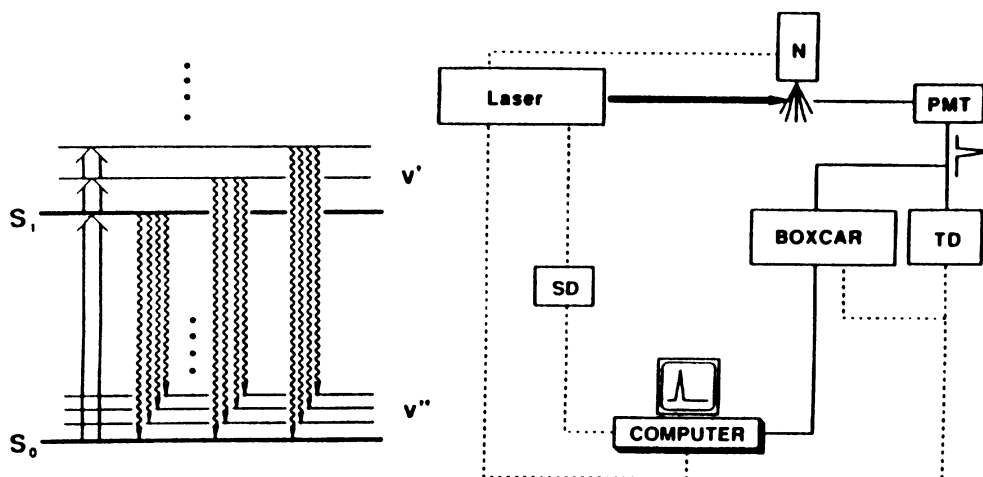


Abb. 2 Termschema und experimenteller Aufbau für die Fluoreszenzanregungsspektroskopie; N bezeichnet die Düse und PMT den Photomultiplier zur Detektion der insgesamt emittierten Fluoreszenz. Die restlichen Abkürzungen bezeichnen Geräte, die zur zeitlichen Steuerung des Experimentes notwendig sind. (Abb. entnommen Ref. [32])

Zur Emission von Fluoreszenz kommt es immer dann, wenn das Molekül die Anregungsstrahlung absorbieren kann. Trägt man daher die totale Emissionsquantenausbeute gegen die durchgestimmte Wellenlänge des Lasers auf, erhält man das Absorptionsspektrum. Das FE-Spektrum entspricht genau dann dem Absorptionsspektrum, wenn es zu keiner strahlungslosen Relaxation kommt. Die Intensität der gesamten Fluoreszenz I_f ist gegeben durch $I_f = G I_0 (1 - \exp(-\epsilon c l)) \phi$. Dabei ist I_0 die Intensität der Anregungsstrahlung, ϵ der molare Extinktionskoeffizient, c die Konzentration der absorbierenden Spezies, l die Länge der detektierten Wechselwirkungszone, ϕ die Fluoreszenzquantenausbeute und G ein Geometriefaktor. Unter den in einem Jet vorherrschenden Bedingungen ist $\epsilon c l \ll 1$ und es gilt näherungsweise $I_f = G I_0 \epsilon c l \phi$. Damit ist das bei der Fluoreszenzanregungsspektroskopie detektierte Signal proportional dem Absorptionskoeffizienten ϵ und der Quantenausbeute ϕ . Für die Fälle in denen ϕ von der Anregungswellenlänge unabhängig ist, entspricht das FE-Spektrum exakt dem Absorptionsspektrum.²³

Ein zweites Verfahren zur Aufnahme des Absorptionsspektrums beruht auf der sog. **Resonanten Multi-Photonen-Ionisation (REMPI)** in Kombination mit der Flugzeitmassenspektrometrie (s. unten).^{34,35} Dieses Verfahren besitzt gegenüber der FE-Spektroskopie den großen Vorteil massenselektiv zu sein, d.h. man kann bei einem Gemisch von Molekülen, das Spektrum einer einzigen Spezies zuordnen.

Moleküle oder Cluster mit einem Ionisationspotential von ca. 8 eV können durch Photonen mit ca. 4 eV Energie (≈ 300 nm) ionisiert werden, wenn mehrere Photonen gleichzeitig ('echte' MPI über virtuelle Zwischenzustände) oder sehr schnell hintereinander (resonante MPI über reale Zwischenzustände) von der Spezies absorbiert werden. In der einfachsten Realisierung dieses Verfahrens werden zwei Photonen gleicher Wellenlänge (sog. **one-color resonant two-photon-ionization 1C-R2PI**) vom Molekül nacheinander absorbiert, wobei eine Absorption nur stattfindet, wenn die Energie des ersten Photons resonant zu einem real existierenden Zwischenzustand (z.B. den vibronischen Zuständen im S_1) des Moleküls ist. Voraussetzung für die Ionisation eines Moleküls durch 1C-R2PI ist, daß das halbe Ionisationspotential kleiner als die Energie eines einzelnen Photons ist (und damit des Zwischenzustandes). Das gebildete Ion wird anschließend mit extrem hoher Empfindlichkeit in einem Flugzeit-Massenspektrometer nachgewiesen (Abb. 3). Registriert man die Ionenintensität bei einer bestimmten Masse in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge des Lasers, erhält man das massenselektive

Absorptionsspektrum. Voraussetzung dafür ist, daß im Zwischenzustand keine sehr schnelle Relaxation stattfindet und der Ionisationsquerschnitt, ausgehend vom Zwischenzustand, von der Anregungswellenlänge des Lasers unabhängig ist.²⁴ Eine Schwierigkeit des Verfahrens liegt in der Möglichkeit von (Cluster-) Fragmentationen während des Ionierungsprozesses, die zu einer Verfälschung der Spektren führen können. Dies kann durch Doppelresonanz-Experimente festgestellt werden.³⁶

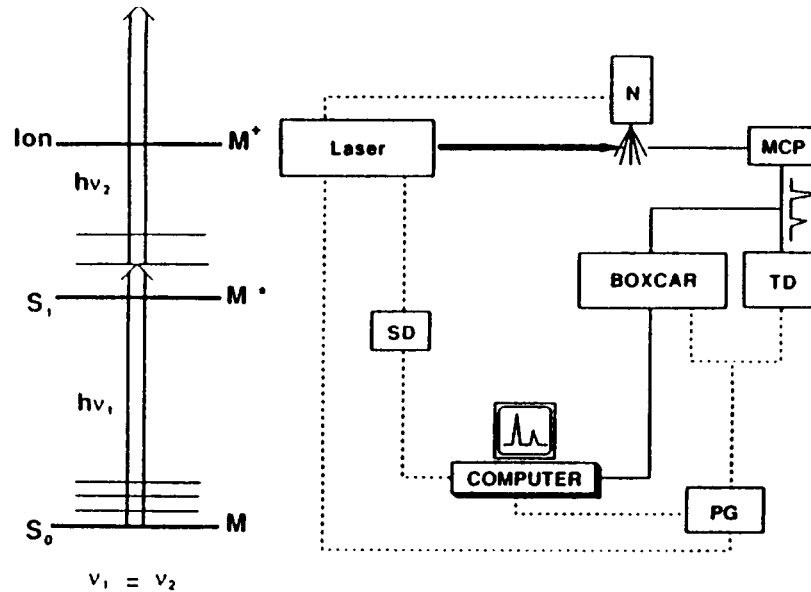


Abb. 3 Termschema und experimenteller Aufbau für die R2PI Spektroskopie. MCP bezeichnet den Multi-Channelplate-Detektor zur Registrierung der Ionen. (Anderen Abkürzungen wie bei Abb.2). (Abb. entnommen Ref. [32])

Emissionsspektren in einem Überschallmolekularstrahl werden analog zur Spektroskopie an Lösungen aufgenommen, jedoch mit wesentlich höherer spektraler Auflösung. Die Wellenlänge des Lasers wird auf die Energie eines bestimmten Zustandes (z.B. des schwingungslosen S_1 Zustandes) eingestellt und die vom Molekül emittierte Fluoreszenz durch einen Spektrographen (d.h. Monochromator ohne Ausgangspalt) dispergiert und registriert (Abb. 4). Im Gegensatz zu Spektren in Lösungen erhält man so das Emissionsspektrum, welches von einem *einzelnen* Zustand ausgeht, sog. **Dispergierte Emissions (DE)-Spektroskopie** (auch SVLF ('single vibronic level fluorescence')-Spektroskopie genannt).³⁷

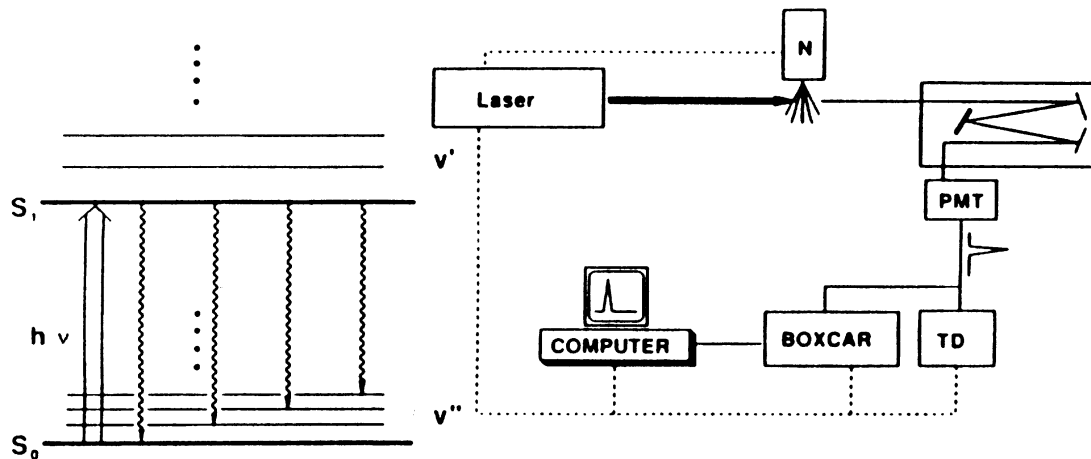


Abb. 4 Termschema und experimenteller Aufbau zur Aufnahme von DE Spektren. In der Abbildung wird ein Monochromator und ein Photomultiplier (PMT) zur Dispersion und Detektion der Emission verwendet. Alternativ kann auch ein Spektrograph zusammen mit einer CCD-Kamera oder einem Diodenarray eingesetzt werden. (Abb. entnommen Ref. [32])

Flugzeit-Massenspektrometrie

Werden die durch die MPI erzeugten Ionen mit unterschiedlichem Masse/Ladung Verhältnis m/z in einem elektrischen Feld beschleunigt, erlangen die Ionen unterschiedliche Geschwindigkeiten.^{38,39} Dadurch haben verschiedene Ionenmassen entlang einer feldfreien Driftstrecke unterschiedliche Flugzeiten und können getrennt und massenanalysiert werden ('time-of-flight mass spectrometry', TOF-MS). Die Flugzeit t der Ionen nach Beschleunigung in einem elektrischen Feld der Länge s mit der elektrischen Feldstärke E und einer Driftstrecke der Länge D ist gegeben durch $t = D [m/2zeEs]^{1/2}$. Die Massenauflösung eines Flugzeit-Massenspektrometers wird begrenzt durch a) die unterschiedlichen Entstehungsorte der Ionen im Beschleunigungsfeld (Ortsauflösung) und b) der zum Zeitpunkt der Ionisation vorliegenden kinetischen Energieverteilung der Ionen (Energieauflösung).³⁹ Beides führt zu einer Verbreiterung der kinetischen Energieverteilung für die Ionen gleicher Masse nach der Beschleunigung, welche eine breitere Verteilung der Flugzeiten und damit eine Verbreiterung des Massenpeaks bewirkt. Zur Verbesserung der Massenauflösung wurde von Wiley und McLaren ein Aufbau mit zwei Beschleunigungsfeldern unterschiedlicher Stärke vorgeschlagen.⁴⁰ Durch Wahl geeigneter Parameter (wie Beschleunigungsspannung und Detektorentfernung) können diese beiden Verbreiterungseffekte verkleinert werden und so die Auflösung erhöht werden.

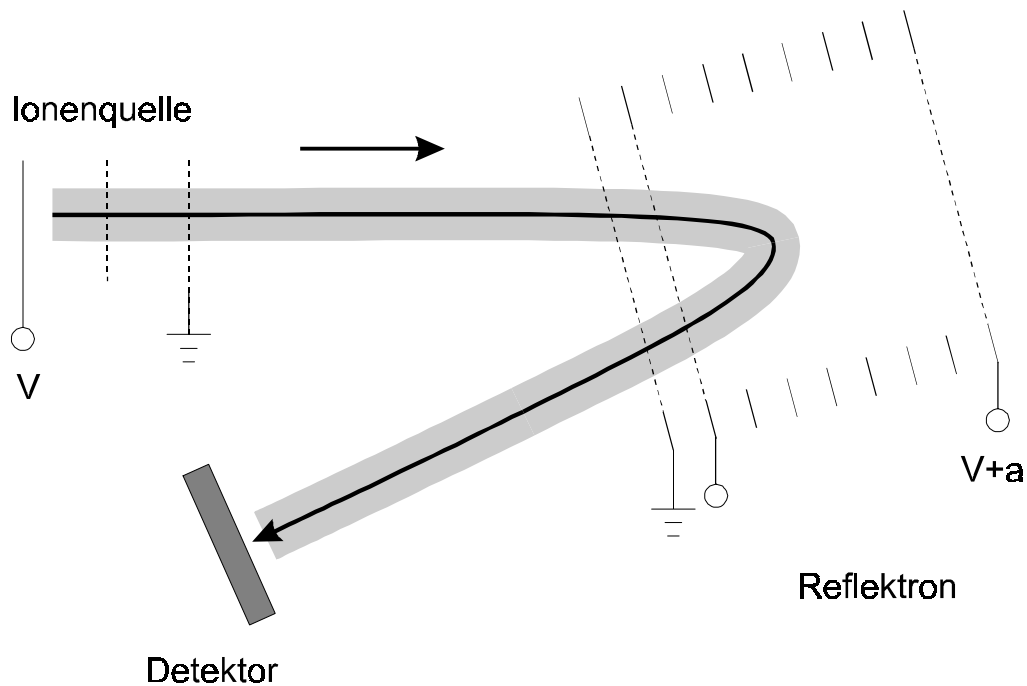


Abb. 5 Schematischer Aufbau eines Reflektron-Flugezeitmassenspektrometers mit einem zweistufigen Beschleunigungsfeld, an dem die Spannung V abfällt. Am Reflektoren liegt ein um a erhöhtes Potential an.

Durch Einbau eines weiteren Beschleunigungsfeldes in die Driftstrecke (sog. **Reflektron**), welches so ausgelegt ist, daß die Ionen wie bei einem Spiegel reflektiert werden, kann eine noch weiter verbesserte Auflösung erhalten werden (Abb. 5).⁴¹ Ionen gleicher Masse aber unterschiedlicher kinetischer Energie tauchen unterschiedlich tief in den Ionenspiegel ein und werden dadurch entsprechend verlangsamt bzw. beschleunigt, was zur Erhöhung der Massenaufklärung führt. Ein Reflektron erlaubt es weiterhin metastabile Zerfälle (d.h. Zerfälle entlang der Driftstrecke) zu erkennen und quantitativ auszuwerten.⁴² Weitere Verfahren zur Verbesserung der Massenaufklärung verwenden gepulste Abzugsfelder (sog. 'time-lag-focusing') oder mehrere gekoppelte Flugzeitmassenspektrometer.⁴³

Multiphotonenionisation und Fragmentation

Bei der Ionisation von Molekülen bzw. Clustern durch Multiphotonenprozesse muß immer die Möglichkeit der Fragmentation mit in Betracht gezogen werden.⁴⁴⁻⁴⁷ Unter Fragmentation ist dabei sowohl die Dissoziation eines vdW-Clusters, wie das Auseinanderbrechen von kovalenten Bindungen innerhalb eines Moleküls zu verstehen. Die Fragmentation kann eine Folge der Absorption von zusätzlichen Photonen durch das Ion sein oder durch Überschußenergie im ionischen Zustand verursacht werden. Im Falle des sog. 'Ladder Switching'-Mechanismus ist das Ausmaß der Fragmentation von der Laserintensität abhängig. Bei dieser

Art der Fragmentation absorbiert das Ion weitere Photonen bis es in Fragmente zerfällt. Diese Fragmente können dann ihrerseits weitere Photonen absorbieren und weiter zerfallen. Durch diesen Prozeß kann Benzol über $C_xH_y^+$ Fragmente bis zum Fragmentation C^+ abgebaut werden.³⁴ Eine Fragmentation des Ions tritt auf, wenn die Schwingungsenergie im Ion die Dissoziationsgrenze eines bindenden ionischen Zustandes überschreitet oder die Potentialfläche eines ionischen Zustandes dissoziativ ist. Die Schwingungsanregung im Ion wird durch das Franck-Condon (FC)-Prinzip bestimmt. Für eine Reihe von Molekülen (Benzol, Toluol, Anilin, Phenol) wurde gefunden, daß bei REMPI Prozessen im Ion die Schwingungsanregung des Zwischenzustandes beibehalten wird;⁴⁶ d.h. es gilt für für die Schwingungsquantenzahlen beim ionisierenden Übergang die Vorzugsregel ('propensity rule') $\Delta v = 0$. Für den Fall gleicher Geometrien im Ion und im Zwischenzustand kann dies leicht durch das Franck-Condon-Prinzip verstanden werden. Bei einer Photoionisation aus dem schwingungslosen Zwischenzustand mit hoher Überschußenergie bedeutet dies, daß die Überschußenergie im wesentlichen durch das Photoelektron abgeführt wird.

Aus Platzgründen kann hier nicht weiter auf die äußerst komplexen Prozesse bei der Photoionisation (wie die Bedeutung von superexcited states, Rydberg-Zuständen oder dem Einfluß der Laserpulslänge) eingegangen werden. Es sei daher auf die Referenzen 44,46-48 verwiesen.

Neben diesen in der vorliegenden Arbeit verwendeten spektroskopischen Methoden gibt es eine ganze Reihe anderer, häufig komplexerer, spektroskopischer Verfahren. Dazu gehören Doppelresonanz-Verfahren (IR-UV oder UV-UV)⁴⁹, mit denen unterschiedliche Isomere detektiert werden können⁵⁰, Rotationskohärenzspektroskopie zur Bestimmung von Molekül/Clusterstrukturen⁵¹, Photoelektronenspektroskopie zur Bestimmung von Orbitalenergien^{52,53} und das sog. 'Stimulated Emission Pumping' (SEP) zur Spektroskopie des Grundzustandes.⁵⁴

2.3 Molekülspektroskopie

Das Gebiet der Molekülspektroskopie wird aus Platzgründen nur kurz vorgestellt, wobei die Betonung auf den in diesem Gebiet häufig verwendeten Näherungen liegt.^{37,55,56} Die Komplexität von UV-Molekülspektren ist die Folge von Übergängen zwischen elektronischen Zuständen, die ihrerseits noch schwingungs- und rotationsangeregt sein können. Aufgrund der sehr unterschiedlichen Energien, die mit diesen Zuständen verknüpft sind, können sie meist getrennt behandelt werden, d.h. die Gesamtenergie E setzt sich additiv aus $E = E_{el} + E_{vib} + E_{rot}$ zusammen. Tatsächlich ist diese Unabhängigkeit jedoch nicht immer gegeben.

2.3.1 Rotationsspektroskopie⁵⁷

Für ein sich drehendes ausgedehntes Objekt ist in der klassischen Physik die Beziehung zwischen Drehimpuls L und der Winkelgeschwindigkeit ω gegeben über den Tensor des Trägheitsmomentes I :

$$\mathbf{L} = \mathbf{I} \boldsymbol{\omega} \text{ bzw. } \begin{pmatrix} L_x \\ L_y \\ L_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} I_{xx} & I_{xy} & I_{xz} \\ I_{yx} & I_{yy} & I_{yz} \\ I_{zx} & I_{zy} & I_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \omega_x \\ \omega_y \\ \omega_z \end{pmatrix}.$$

Durch eine Ähnlichkeitstransformation kann \mathbf{I} diagonalisiert werden und man erhält ein neues Koordinatensystem, das sog. Hauptachsen-System ('principal axis system') mit den drei Haupt-('principal') Trägheitsmomenten $I_A (=I_{xx})$, $I_B (=I_{yy})$ und $I_C (=I_{zz})$. Die drei Achsen des neuen Koordinatensystems, mit dem Molekülschwerpunkt im Ursprung, werden mit a , b und c bezeichnet, so daß die Ungleichung $I_A \leq I_B \leq I_C$ erfüllt wird. Der Ausdruck $\Delta = I_C - I_A - I_B$ wird als Inertialeffekt bezeichnet und sollte für ein planares Molekül gleich Null sein. Abweichungen davon sind die Folge einer nichtplanaren Geometrie und/oder großer konformativer Flexibilität des Moleküls. Die Rotationskonstanten sind definiert durch $A[\text{cm}^{-1}] = h / 8\pi^2 c I_A$ usw. . Moleküle, für welche die Ungleichung $I_A < I_B < I_C$ gilt, werden als asymmetrische Kreisel bezeichnet. Für einen starren asymmetrischen Kreisel gilt für den Hamiltonoperator \hat{H} mit dem Drehimpulsoperator \hat{J}

$$\hat{H} = \frac{\hat{J}_a^2}{2I_A} + \frac{\hat{J}_b^2}{2I_B} + \frac{\hat{J}_c^2}{2I_C},$$

für den jedoch keine analytische Lösung möglich ist. Jeder asymmetrische Kreisel kann als ein Intermediat zwischen einem prolaten Rotor ($I_B=I_C \neq I_A$) und einem oblaten Rotor ($I_A=I_B \neq I_C$) angesehen werden. Für die Rotationsenergien F dieser symmetrischen Rotoren gilt:

$$\begin{aligned} F(J, K_a) &= BJ(J+1) + (A-B)K_a^2 && \text{prolat} \\ F(J, K_c) &= BJ(J+1) - (B-C)K_c^2 && \text{oblat.} \end{aligned}$$

Dabei ist J die Rotationsquantenzahl für den Gesamtdrehimpuls und die K 's ($= 0, \pm 1, \dots, \pm J$) seine Komponenten entlang der Achsen a bzw. c . Der Asymmetrieparameter $\kappa = (2B - A - C)/(A - C)$ gibt an, inwieweit ein asymmetrischer Kreisel einem prolaten ($\kappa = +1$) oder einem oblaten ($\kappa = -1$) Rotor ähnelt. Die doppelte Entartung von K bei einem symmetrischen Kreisel ist bei einem asymmetrischen Kreisel aufgehoben und die einzelnen Rotationszustände werden mit der (guten) Quantenzahl J und den (schlechten) Quantenzahlen K_a, K_c bezeichnet. Für die Energien der Rotationszustände des asymmetrischen Rotors gilt:

$$F(J_{K_a, K_c}) = 1/2 (A+C)J(J+1) + (1/2)(A-C)E'(J_{K_a, K_c}; \kappa).$$

Für $E'(J_{K_a, K_c}; \kappa)$ gibt es zahlreiche tabellierte Näherungen. Alternativ können die Energien auch durch numerische Verfahren berechnet werden.

Für einen nicht-starren Rotor ist die Rotationsenergie weiterhin von der Stärke der Rotation (Zentrifugalverzerrung) und des Schwingungszustandes abhängig. Für ein zweiatomiges Molekül gilt dann für den Rotationsterm $F_v(J)$:

$$F_v(J) = B_v J(J+1) - D_v [J(J+1)]^2 + H_v [J(J+1)]^3 + \dots$$

Dabei ist D die Zentrifugalverzerrungskonstante und H_v die Glieder höherer Ordnung, welche außerdem von Schwingungszustand v abhängen. Diese Korrekturen berücksichtigen den veränderten Kern-Kern Abstand bei starker Rotations bzw. Schwingungsanregung, der ein anderes Trägheitsmoment zur Folge hat.

Die Auswahlregeln für einen asymmetrischen Rotor sind für J : $\Delta J = 0, \pm 1$. Bezüglich K sind sie von der Richtung des Übergangsmomentes abhängig. In Abhängigkeit von der Orientierung des (Übergangs)Dipolmomentes relativ zu den Haupt-Trägheitsachsen wird dabei unterschieden zwischen Übergängen vom a -, b - oder c -Typ.

Ist das Dipolmoment entlang der a-(b,c) Achse orientiert, unterliegt der asymmetrische Rotor den folgenden a(b,c)-Typ Auswahlregeln:

a-Typ: $\Delta K_a = 0$, $\Delta K_c = \pm 1$; **b-Typ:** $\Delta K_a = \pm 1$, $\Delta K_c = \pm 1$; **c-Typ:** $\Delta K_a = \pm 1$, $\Delta K_c = 0$.

Der Typ des Überganges ist entscheidend für das Aussehen eines Rotations-Schwingungsspektrums (d.h. die Ausprägung von P, Q und R Zweig).

Eine der Hauptanwendungen der Rotationsspektroskopie ist die Bestimmung der Molekülstruktur aus den Rotationskonstanten, die mit den Bindungslängen und -winkeln verknüpft sind. Dabei müssen aus den Rotationskonstanten insgesamt $(3n-6)$ Strukturparameter bestimmt werden. Je nachdem, welche Rotationskonstanten verwendet werden, erhält man unterschiedliche Strukturen. Man spricht von sog. r_0 Strukturen, wenn die Rotationskonstanten für den schwingungslosen Zustand verwendet wurden oder von r_e Strukturen, wenn die Rotationskonstanten sich auf die Geometrie am Minimum der Potentialkurve beziehen (Einfluß der Nullpunktsschwingung). Es ist leicht erkennbar, daß bei großen Molekülen drei Rotationskonstanten nicht ausreichen, um $(3n-6)$ Unbekannte zu bestimmen. Durch Isotopensubstitution des Moleküls können jedoch zusätzliche Rotationskonstanten gewonnen werden. Eine Isotopensubstitution verändert nicht die Potentialfläche (und damit r_e), hat jedoch andere Rotationsenergien zur Folge. Eine komplette Bestimmung der Struktur durch Isotopenaustausch kann mit Hilfe der Kraitchman-Gleichungen erfolgen und führt zu sog. r_s Strukturen. Solche Strukturen wurden bislang jedoch nur für sehr wenige Moleküle (z.B. Formaldehyd) bestimmt.³⁷

2.3.2 Schwingungsspektroskopie

Nach Trennung der Kernbewegung eines zweiatomigen Moleküls in Schwerpunkts- und Relativkoordinaten ist die Schrödinger-Gleichung für das schwingende System mit der effektiven Masse μ gegeben durch:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \psi + V(r)\psi = E\psi .$$

Das Potential $V(r)$ kann als Lösung der elektronischen Schrödinger-Gleichung erhalten werden, wird im allgemeinen jedoch als empirische Funktion in Form einer Taylor-Reihenentwicklung (Dunham-Potential) geschrieben:

$$V(r) = V(r_e) + \left. \frac{dV}{dr} \right|_{r_e} (r - r_e) + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2V}{dr^2} \right|_{r_e} (r - r_e)^2 + \dots$$

Mit $V(r_e) = 0$ verschwinden die ersten beiden Terme in diesem Ausdruck und unter Vernachlässigung aller höheren Terme, mit Ausnahme des quadratischen (harmonische Näherung), sind die Eigenwerte des harmonischen Oszillators gegeben durch $E_\nu = \hbar\omega(\nu + \frac{1}{2})$ mit der Schwingungsquantenzahl $\nu = 0, 1, 2, \dots$ und

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{mit} \quad k = \left. \frac{d^2V}{dr^2} \right|_{r_e}.$$

Die zugehörigen Eigenfunktionen sind durch die Hermite'schen Polynome gegeben. Reale Systeme zeigen jedoch kein harmonisches Verhalten (Anharmonizität). Die Anharmonizität kann durch höhere Glieder in der Taylor-Entwicklung oder durch eine andere Form des Potentials V (z.B. das Morse-Potential) berücksichtigt werden. Die Wellenfunktionen des anharmonischen Oszillators werden üblicherweise als Linearkombination der Wellenfunktionen des harmonischen Oszillators beschrieben.

Die Intensität I eines Überganges zwischen zwei Schwingungszuständen $|m\rangle$ und $|n\rangle$ ist proportional zum Quadrat des Übergangsdipolmomentes

$$I \propto |\langle n | \vec{\mu}(r) | m \rangle|^2.$$

In der harmonischen Näherung resultiert daraus die Auswahlregel $\Delta\nu = \pm 1$. Unter Berücksichtigung der (mechanischen) Anharmonizität werden auch Übergänge mit $\Delta\nu = \pm 2, 3, \dots$ erlaubt. Daneben führt auch die sog. elektrische Anharmonizität zu diesen erweiterten Auswahlregeln. Für das Übergangsdipolmoment gilt, wenn das Dipolmoment in

einer Taylor-Reihe entwickelt wird: $M_{\nu', \nu''} = \vec{\mu}_e \langle n | m \rangle + \left. \frac{d\vec{\mu}}{dr} \right|_{r_e} \langle n | r - r_e | m \rangle + \dots$

Aufgrund der Orthogonalität der harmonischen Schwingungswellenfunktionen verschwindet der erste Term und der zweite Term ist für die Auswahlregel $\Delta\nu = \pm 1$ verantwortlich. Werden auch die höheren Glieder in dieser Taylor-Entwicklung berücksichtigt, so kommt es ebenfalls zu den erweiterten Auswahlregeln $\Delta\nu = \pm 2, 3, \dots$

Die Beschreibung der Schwingungsbewegung eines mehratomigen Moleküls ist deutlich komplexer. Zur Beschreibung werden massegewichtete kartesische Auslenkungs koordinaten

$q_i = (m_i)^{1/2}(x_i - x_{i,\text{Glgw.}})$ für die $3N$ Molekülkoordinaten der N Kerne der Masse m_i in ihrer Gleichgewichtslage $x_{i,\text{Glgw.}}$ eingeführt. Die Potentialfunktion $V(r)$ lautet in diesen Koordinaten:

$$V = V(q_i = 0) + \sum_i \left. \frac{\partial V}{\partial q_i} \right|_{q_i=0} q_i + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \left. \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right|_{q_i=0, q_j=0} q_i q_j + \dots$$

Mit $V(0) = 0$ verschwinden die ersten beiden Terme und in der harmonischen Näherung ist das Potential nur durch den dritten Term gegeben. Die zweite Ableitung des Potentials definiert die

Kraftkonstanten f_{ij} mit $f_{ij} = \left. \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right|_{q_i=0}$.

Diese symmetrische Matrix \mathbf{f} aus $3N \times 3N$ Kraftkonstanten besitzt $3N$ Eigenwerte λ , von denen 6 (bzw. 5 für lineare Moleküle) den Wert 0 annehmen. Die dazugehörigen Freiheitsgrade entsprechen den Translations- und Rotationsbewegungen des Moleküls. Die zu den jeweiligen Eigenwerten gehörenden sog. Normalkoordinaten können aus den kartesischen Auslenkungs koordinaten durch die Transformationsmatrix \mathbf{l} , die \mathbf{f} diagonalisiert, erzeugt werden. Die Transformationsmatrix \mathbf{l} ist gegeben durch $\mathbf{l}\mathbf{f}^T = \mathbf{\Lambda}$, wobei die Diagonalelemente λ von $\mathbf{\Lambda}$ die Eigenwerte von \mathbf{f} sind.[#] Aus der linearen Transformation $\mathbf{Q} = \mathbf{l}\mathbf{q}$ folgen die Normalkoordinaten Q_i mit $Q_i = \sum_j l_{ij} q_j$. Es kann gezeigt werden, daß unter Verwendung von

Normalkoordinaten für die potentielle und kinetische Energie gilt: $T = \frac{1}{2} \sum \dot{Q}_i^2$ und

$V = \frac{1}{2} \sum \lambda_i Q_i^2$. Man sieht, daß der kinetische Energieterm T und die potentielle Energie V des

Hamiltonoperators damit keine Kreuzterme mehr haben, welche die verschiedenen Koordinaten miteinander verknüpfen. Das System verhält sich also wie ein Satz aus $(3N-6)$ voneinander unabhängigen harmonischen Oszillatoren. Die Schwingungswellenfunktion kann damit als ein Produkt aus $(3N-6)$ harmonischen Oszillator-Wellenfunktionen geschrieben werden: $\psi = \psi_1(Q_1) \psi_2(Q_2) \dots \psi_{3N-6}(Q_{3N-6})$. Die Energie ergibt sich dann aus $G = \sum \hbar \omega_i (v_i + \frac{1}{2})$, wobei die Energien der Schwingungen über $\omega = \lambda^{1/2}$ mit den Eigenwerten von \mathbf{f} verknüpft sind. In einem realen System hat das Potential auch kubische und höhere Terme und die Anharmonizität führt dazu, daß die Normalmoden miteinander gekoppelt

[#] \mathbf{l}^T ist die transponierte Matrix von \mathbf{l} .

werden. Die I Matrix und damit die Definition der Normalkoordinaten wird jedoch auch bei Anharmonizität beibehalten. Neben dem Bild der Normalmoden wird in bestimmten Fällen (z.B. bei hoher Schwingungsanregung) auch das sog. 'local-mode' Modell angewandt.³⁷

Neben der Anharmonizität muß in genaueren Betrachtungen auch die Molekülrotation berücksichtigt werden. Die Berücksichtigung der Rotationsbewegung führt zu einem die Coriolis-Kräfte berücksichtigenden Term im Hamiltonoperator, der eine exakte Trennung zwischen der Rotations- und der Vibrationsbewegung verhindert. Es kommt so zu einer Kopplung der Rotationswellenfunktion mit der Schwingungswellenfunktion.

2.3.3 Schwingungsstruktur von elektronischen Übergängen

Die Energie für einen vibronischen Übergang ist gegeben durch die Differenz der zwei vibronischen Terme, d.h. $h\nu = T_e + G'(v_1', v_2', \dots) - G''(v_1'', v_2'', \dots)$, wobei T_e die Energiedifferenz zwischen den Minima beider Potentialkurven und G die Schwingungsenergie im jeweiligen Zustand ist.

Für einen *erlaubten* elektronischen Übergang von einem Zustand $|i\rangle$ nach $|f\rangle$ sind die Auswahlregeln für die Schwingungen durch das FC-Prinzip gegeben. Die Intensität ist proportional zum Quadrat des Übergangsdipolmomentes $M_{e',v',e'',v''} = \langle f_e | \vec{\mu} | i_e \rangle \langle n_i | m_i \rangle \dots$. Für totalsymmetrische Schwingungen führt dies zur Auswahlregel $\Delta v_i = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ wobei die Intensität dem FC-Faktor $|\langle n_i | m_i \rangle|^2$ proportional ist. Für nicht-totalsymmetrische Schwingungen lautet die Auswahlregel $\Delta v_i = \pm 2, \pm 4, \pm 6$, da z.B. für $\Delta v = 2$ die Symmetrie einer mit 2 Quanten besetzten nicht-totalsymmetrischen Schwingung wieder totalsymmetrisch ist $(\Gamma^{\psi_n} \otimes \Gamma^{\psi_n}) = A$.

Durch nicht-totalsymmetrische Schwingungen können jedoch auch *verbotene* elektronische Übergänge ermöglicht werden (Herzberg-Teller-Kopplung). Dabei gelten für die nicht-totalsymmetrischen Schwingungen die Auswahlregeln $\Delta v_i = \pm 1, \pm 3, \pm 5 \dots$. Die vibronische Kopplung, die den eigentlich verbotenen elektronischen Übergang ermöglicht, ist eine Folge des Zusammenbruchs der Born-Oppenheimer Näherung. Die Schwingungs- und elektronischen Freiheitsgrade können nicht länger separiert werden und die Symmetrie der vibronischen Wellenfunktion $\Gamma^{el} \otimes \Gamma^{vib} = \Gamma^{vibronic}$ muß berücksichtigt werden, d.h. das Übergangsmoment

$\int \psi_{vibronic}^* \vec{\mu} \psi_{vibronic} d\tau$. Ist ein Quant einer nicht-totalsymmetrischen Schwingung angeregt, ändert sich die Gesamtsymmetrie des vibronischen Zustandes, so daß insgesamt die Symmetrie eines elektronischen Zustandes erreicht werden kann, in den der Übergang erlaubt ist (sog. 'Stehlen' oder 'Borgen' von Intensität).

2.4 Intermolekulare Wechselwirkungen und deren Beschreibung

Kräfte, die zwischen Molekülen mit abgeschlossenen Schalen wirken, werden als intermolekulare Kräfte bzw. vdW-Kräfte bezeichnet.⁵⁸ Man unterscheidet zwischen Dispersions- (Induktions-) Kräften, die unspezifisch sind und nicht vollständig gesättigt werden können und H-Brückenbindungen sowie Elektronenpaar-Donor-Akzeptor Kräften, die spezifisch sind und einer Sättigung unterliegen.

Zwischen zwei Molekülen mit einem permanenten Dipolmoment μ_1 bzw. μ_2 in einem Abstand r kommt es zu einer attraktiven Wechselwirkung, deren gemittelte Energie U gegeben ist durch

$$U_{Dipol-Dipol} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{2\mu_1^2\mu_2^2}{3k_B T r^6}$$

mit k_B als Boltzmann Konstante und der absoluten Temperatur T . Die optimale Orientierung für zwei Dipole ist eine anti-parallele Anordnung. Die alternative Anordnung, in der die beiden Dipole in Form einer Kette ('head to tail') hintereinander angeordnet sind, kann für voluminöse Moleküle gelegentlich jedoch energetisch günstiger sein. Hohe Temperaturen wirken einer Ausrichtung der Dipole entgegen und verringern deshalb die attraktive Wechselwirkung.

Weiterhin kann ein Molekül mit einem permanenten Dipolmoment in einem benachbarten Molekül ein Dipolmoment induzieren. Das induzierte Dipolmoment ist dabei in Richtung des permanenten Dipols orientiert. Die über alle möglichen Orientierungen gemittelte Wechselwirkungsenergie ist gegeben durch

$$U_{Dipol-induz.Dipol} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{\alpha_1\mu_2^2 + \alpha_2\mu_1^2}{r^6}$$

Danach ist die Wechselwirkung um so stärker, je größer die Polarisierbarkeit α des unpolaren Moleküls ist. Eine Temperaturabhängigkeit besteht nicht.

Die Wechselwirkungsenergie zwischen zwei Molekülen ohne permanentes Dipolmoment ist gegeben durch die Dispersionswechselwirkung

$$U_{\text{Dispersion}} = -\frac{3\alpha_1\alpha_2}{2r^6} \cdot \left(\frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \right)$$

mit dem Ionisationspotential I . Die Attraktion durch Dispersionswechselwirkung ist die Folge von Fluktuationen in der Ladungsverteilung eines Moleküls, die dazu führt, daß in einem benachbarten Molekül eine damit gekoppelte Ladungsfluktuation auftritt. Dispersionskräfte sind sehr kurzreichweitig und sind bei Molekülen mit großer Polarisierbarkeit (z.B. Aromaten mit ausgedehnten elektronischen π -Systemen) stärker ausgeprägt.

Zur anderen Gruppe von intermolekularen Kräften gehört die Bindung durch Wasserstoffbrücken. H-Brücken werden zwischen einer polarisierten X-H Gruppe und einer negativ polarisierten Akzeptorgruppe beobachtet. Auch das π -System von aromatischen Verbindungen kann als Akzeptor fungieren. H-Brücken haben meist eine Bindungsenthalpie von 10..40 kJ/mol und sind damit ca. 10 mal schwächer als kovalente Bindungen und ca. 10 mal stärker als nicht-spezifische intermolekulare Wechselwirkungen. H-Brücken sind charakterisiert durch eine verlängerte X-H Bindung, einer Abnahme der Schwingungsfrequenz für die X-H Streckschwingung und einem gegenüber den vdW-Radien verringerten Abstand zwischen dem H-Brücken-Donor und -Akzeptor.

Eine weitere spezifische intermolekulare Wechselwirkung ist die Bildung von Charge-Transfer (CT)-Komplexen zwischen einem Donormolekül D und einem Akzeptor A (auch Donor/Akzeptor-Komplexe genannt). Die Bindung in einem CT Komplex ist nach Mulliken eine Folge der unspezifischen Wechselwirkung zwischen den Molekülen D...A und der Coulombanziehung infolge eines Elektronentransfers im Grundzustand $[D^+\cdots A^-]$. Das spektroskopische Kennzeichen eines CT Komplexes im Grundzustand ist das Auftreten einer sog. CT-Absorption, die im allgemeinen strukturlos ist und ohne das gleichzeitige Vorliegen von D und A nicht auftritt.

Solvation und Lösungsmittel: Unter Solvation versteht man das Umgeben eines gelösten Moleküls oder Ions mit einer Hülle von mehr oder weniger fest gebundenen Lösungsmittelmolekülen. Wichtige Aspekte in diesem Zusammenhang sind die Solvationsenergie, die Koordinationszahl, die Stabilität der Solvathülle gegen den Austausch von Solvatmolekülen sowie die Feinstruktur der Solvathülle. Unter bevorzugter Solvation ('preferential solvation')

versteht man, daß in einem Gemisch aus mehreren Lösungsmitteln, die den gelösten Stoff umgebende Solvathülle eine andere Zusammensetzung hat, als es dem makroskopischen Verhältnis entspricht. Dies ist eine Folge der Anreicherung eines bestimmten Lösungsmittels in der Solvathülle auf Grund nicht spezifischer Wechselwirkungen (in diesem Zusammenhang auch 'dielectric enrichment' genannt) oder von H-Brücken bzw. CT-Komplexen. Zu den wichtigsten, ein Lösungsmittel klassifizierenden Größen, gehören das Dipolmoment μ , die Viskosität ξ , die Dielektrizitätskonstante ϵ , die Polarisierbarkeit α und die Brechzahl n . Die Polarität eines Lösungsmittels wird bestimmt durch die Dielektrizitätskonstante und der Größe des permanenten Dipolmomentes. Beide Größen sind nicht direkt miteinander korreliert und der Begriff der Polarität eines Lösungsmittels ist daher unscharf definiert. Das Dipolmoment ist entscheidend für die Orientierung eines gelösten Moleküls in der Solvathülle, wobei häufig auch elektrische Momente höherer Ordnung nicht vernachlässigt werden können. Die Dielektrizitätskonstante ist im wesentlichen ein Maß für die Fähigkeit des Lösungsmittels Ladungen zu trennen. Häufig ist die makroskopische Dielektrizitätskonstante ϵ nicht geeignet, molekulare-mikroskopische Wechselwirkungen ausreichend genau zu beschreiben. Dies ist u.a. eine Folge der Abnahme von ϵ in der direkten Umgebung des gelösten Stoffes durch die eingeschränkte Orientierungsmöglichkeit in der Solvathülle. Die ungenaue Beschreibung eines Lösungsmittels bezüglich seiner Polarität führte daher zur Einführung von empirischen Parametern (z.B. $E_T(30)$).

Lösungsmiteleinfluß auf Absorption und Fluoreszenz: Absorptions- und Emissionsspektren in unterschiedlichen Lösungsmitteln unterscheiden sich aufgrund der intermolekularen Wechselwirkungen zwischen dem Chromophor und dem Lösungsmittel häufig in ihrer spektralen Lage (Solvatochromie), Intensität und Bandenform.⁵⁸⁻⁶¹ Unter negativer Solvatochromie versteht man bei zunehmender Lösungsmittelpolarität eine hypsochrome (Blau)-Verschiebung der Bande und unter positiver Solvatochromie eine bathochrome (Rot)-Verschiebung. Der Lösungsmiteleinfluß auf die Spektren ist primär von der Natur des elektronischen Übergangs (z.B. $\pi \rightarrow \pi^*$ oder $n \rightarrow \pi^*$) abhängig. Eine ausgeprägte Solvatochromie findet man für die Moleküle bei denen sich die Ladungsverteilung (Dipolmoment) im Grundzustand deutlich von der im elektronisch angeregten Zustand unterscheidet. Je nach Lösungsmittel und Art des Chromophors ergeben sich unterschiedlich starke Einflüsse. Für einen *nicht-polaren Chromophor* in einem *unpolaren Lösungsmittel* ist die entscheidende Wechselwirkung die Dispersionswechselwirkung. Die Verschiebung der

Absorptionsbande kann in diesen Fällen häufig mit dem Ausdruck $(n^2-1)/(2n^2+1)$ linear korreliert werden. Für einen *polaren Chromophor* in einem *polaren Lösungsmittel* sind im wesentlichen die Dipol-Dipol-Kräfte für die Verschiebung der Absorptionsbande entscheidend. Für den Fall, daß die elektronische Anregung des Chromophors zu einer Vergrößerung seines Dipolmomentes führt, kommt es zu einer Rotverschiebung. Dies ist Folge einer Stabilisierung des primär angeregten FC-Zustandes durch die Solvathülle, die aufgrund des höheren Dipolmomentes stärker als im Grundzustand ist. Bei einer Verringerung des Dipolmomentes im angeregten Zustand wird der Grundzustand durch das Lösungsmittel stärker stabilisiert und es kommt zu einer Blauverschiebung mit zunehmender Lösungsmittelpolarität. Zu einem gegenläufigen Effekt kann es kommen, wenn die Polarisationswechselwirkung, die im angeregten Zustand meist größer ist, einen die Blauverschiebung übertreffenden bathochromen Effekt ausübt. Dies ist in Abb. 6 nochmals verdeutlicht.

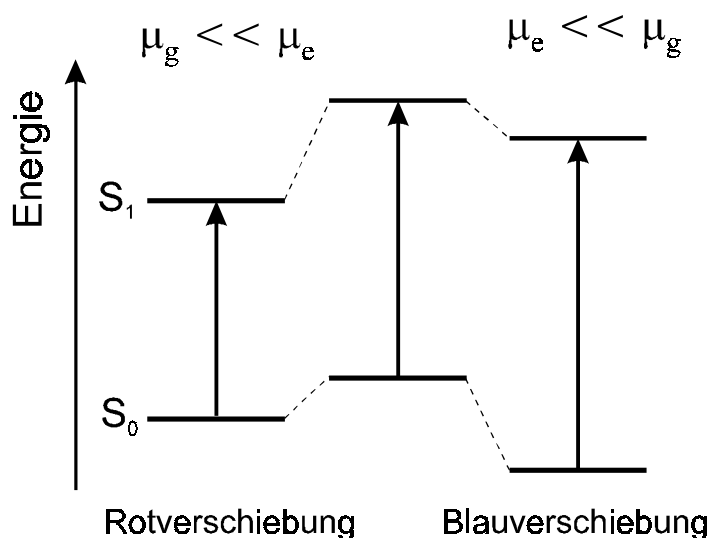


Abb. 6 Verschiebung der Absorptionsbanden in polaren Lösungsmitteln in Abhängigkeit vom Dipolmoment im angeregten Zustand μ_e und Grundzustand μ_g .

Für eine genauere Betrachtung muß außerdem der Einfluß der Solvathülle auf das Dipolmoment des Chromophors berücksichtigt werden. Ein polarer Chromophor verursacht eine elektronische Polarisation der ihn umgebenden Lösungsmittelmoleküle, die zur Bildung eines sog. Reaktionsfeldes führt. Dieses wechselwirkt auf den Chromophor zurück und kann dadurch die elektronische Struktur des Chromophors und dessen Dipolmoment ändern. Ansätze zur Berechnung der Verschiebung von Absorptionsbanden wurden unter anderem von McRae-Bayliss und Liptay entwickelt, die beide auf der Reaktionsfeldtheorie von Onsager beruhen.

Für die Solvatochromie der Fluoreszenzspektren (Stokes-Verschiebung) gelten im Prinzip die analogen Modelle. Zusätzlich muß jedoch das zeitliche Verhalten des Systems, d.h. die Fluoreszenzlebensdauer τ_e ($\sim 10^{-8}$ s) des angeregten Chromophors im Vergleich zur Relaxationszeit τ_r (bei Raumtemperatur 10^{-12} .. 10^{-10} s) für die Neuorientierung der Solvatmoleküle im angeregten Zustand berücksichtigt werden. Für den Fall $\tau_r \gg \tau_e$ erfolgt die Emission so schnell, daß es zu keiner Neuorientierung der Moleküle in der Solvathülle kommen kann und die 0_0^0 Übergangsenergie[#] in Absorption und Emission gleich ist. Im Falle $\tau_r \ll \tau_e$ kommt es im Franck-Condon (FC)-angeregten Zustand zu einer Umorientierung der Solvatmoleküle. Aus diesem neuen Gleichgewichtszustand erfolgt die Fluoreszenz in den FC-Grundzustand, in dem die Solvathülle um den Chromophor in der Regel zunächst ebenfalls ungünstig orientiert ist und es nachfolgend erneut zu einer Umorientierung der Solvatmoleküle kommt (Abb. 7).

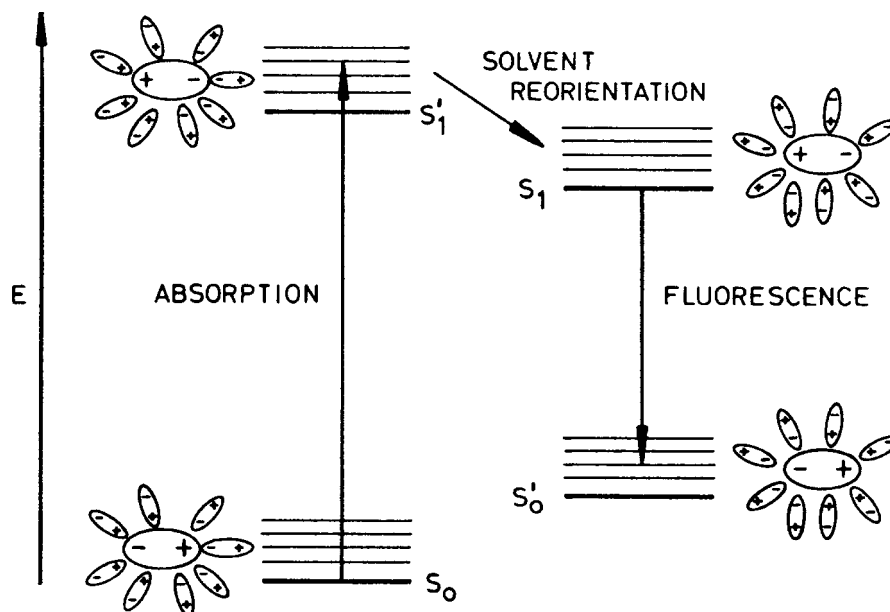


Abb. 7 Stokes-Verschiebung der Emission durch die Reorientierung der Lösungsmittelmoleküle. (Abb. entnommen Ref. [58])

[#] Der Ausdruck 0_0^0 bezeichnet den Übergang zwischen dem nicht Schwingungs-angeregten Grundzustand und dem schwingungslosen elektronisch angeregten Zustand.

Für den Fall, daß der Chromophor im angeregten Zustand ein höheres Dipolmoment als im Grundzustand besitzt, kommt es mit zunehmender Lösungsmittelpolarität zu einer Rotverschiebung der Emissionsbande. Für diese Verschiebung wurde von Liptay und Lippert, unter der Bedingung $\tau_r \ll \tau_e$, folgende Beziehung aufgestellt:⁶²

$$\left(\tilde{\nu}_{eg}^{0(a)} - \tilde{\nu}_{eg}^{0(f)}\right) = + \frac{2}{hc a_w^3} \left[\frac{\epsilon_r - 1}{2\epsilon_r + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \right] \left| \mu_e - \mu_g \right|^2 + const. \quad (2.2).$$

Dabei sind $\tilde{\nu}_{eg}^{0(a)}$ bzw. $\tilde{\nu}_{eg}^{0(f)}$ die Energien für das Absorptions- bzw. Fluoreszenzmaximum und a_w ist die Größe ('cavity'-Radius) des Chromophors. Diese und ähnliche Gleichungen können auch dazu benutzt werden, das Dipolmoment des Chromophors zu bestimmen.

Werden Emissionsspektren mit ausreichend hoher Zeitauflösung ($< ns$) aufgenommen, so kann oft eine zeitabhängige Fluoreszenzverschiebung (time-dependent Stokes-shift, TDSS) beobachtet werden.⁶³ Sie ist eine Folge der dynamischen Nicht-Gleichgewichts-Solvatation des angeregten Chromophors. Sie tritt auf, wenn die Solvatmoleküle stark an die Ladungsverteilung des Chromophors gekoppelt sind. Der TDSS ist proportional zur zeitabhängigen dielektrischen Reibung ('dielectric friction'), die ein Maß für die dynamische Wechselwirkung des polaren Chromophors mit den ihn umgebenden Lösungsmittelmolekülen ist.

2.5 Grundlagen der Photophysik und Photochemie in Lösung

Absorbiert ein Molekül elektromagnetische Strahlung ausreichender Energie (im allgemeinen Strahlung im UV-VIS Bereich) kommt es zu einer elektronischen Anregung im Molekül. Für das angeregte Molekül gibt es zur Rückkehr in den stabileren Grundzustand drei unterschiedliche Möglichkeiten.^{60,64-66}

2.5.1 Strahlungsprozesse

Bei Strahlungsprozessen kehrt das Molekül durch Emission elektromagnetischer Strahlung in energetisch tiefer liegende Zustände zurück. Man unterscheidet zwischen Fluoreszenz, bei der ein Übergang zwischen Zuständen gleicher Spinmultiplizität erfolgt und Phosphoreszenz, bei der die Spinmultiplizitäten der beteiligten Zustände unterschiedlich sind. Aufgrund unterschiedlicher Übergangswahrscheinlichkeiten für beide Prozesse liegt die typische Zeitskala

für Fluoreszenz im ns- bis μs -Bereich und für Phosphoreszenz im μs bis s - Bereich. Eine Spiegelsymmetrie zwischen dem (schwingungsaufgelösten) Fluoreszenzspektrum und dem Absorptionsspektrum beobachtet man, wenn die Abstände zwischen den Schwingungsniveaus im Grund- und im angeregten Zustand ähnlich sind. Dies ist eine Folge des FC-Prinzips. In Lösung erfolgt die Absorption im wesentlichen aus den tiefsten schwingungsangeregten Zuständen, wodurch Übergänge in elektronisch angeregte Zustände mit hoher Schwingungsanregung zunehmend geringere Intensität aufweisen. Umgekehrt erfolgt die Emission aus dem tiefsten elektronisch angeregten Zustand (Regel von Kasha) hauptsächlich in die Grundzustandsniveaus mit geringer Schwingungsanregung, da die Schwingungsanregung im angeregten Zustand durch Stöße mit dem Lösungsmittel abgebaut wird (Abb. 8). Häufig überlappen der niederenergetische Teil des Absorptionsspektrums und der hochenergetische Teil des Emissionsspektrums. Die Differenz zwischen den 0_0^0 Übergängen wird als anomale Stokes-Verschiebung bezeichnet. Sie ist eine Folge der Lösungsmittelrelaxation im elektronisch angeregten Zustand, welche zu unterschiedlichen $S_1 - S_0$ Abständen für Absorption und Emission führt, da die Zeitskala der Relaxation weitgehend ohne Einfluß auf die Absorption ist.

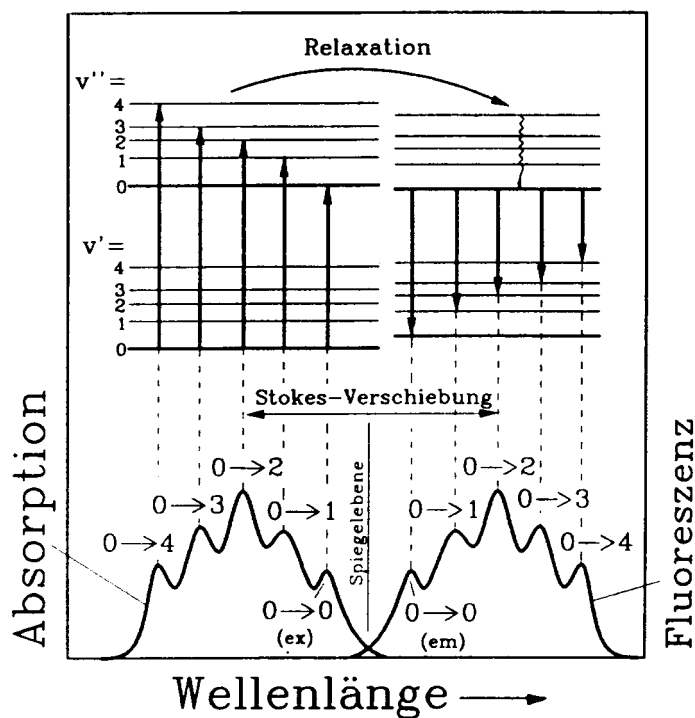


Abb. 8 Termeschema und Spiegelsymmetrie zwischen Absorption und Emission bei ähnlichen Schwingungsenergien im Grund- und angeregten Zustand. (Abb. entnommen Ref. [59])

2.5.2 Strahlungslose Prozesse

Bei strahlungslosen Prozessen erfolgt die Rückkehr des Moleküls in den Grundzustand ohne Emission von Strahlung und ohne die *Notwendigkeit* von Stößen mit dem Lösungsmittel. Man unterscheidet zwischen innerer Konversion (IC) und intersystem crossing (ISC). Im Falle von IC erfolgt der strahlungslose Übergang zwischen Zuständen gleicher Spinmultiplizität und bei ISC zwischen Zuständen unterschiedlicher Spinmultiplizität. Die Wahrscheinlichkeit P für einen strahlungslosen Übergang zwischen zwei Zuständen $|m\rangle$ und $|n\rangle$ mit der Dichte der erreichbaren Endzuständen ρ_n ist gegeben durch Fermi's Goldene Regel:

$$\frac{d}{dt} P_n = \frac{2\pi}{\hbar} H_{nm}^2 \bar{\rho}_n .$$

Unter Annahme der Gültigkeit der Born-Oppenheimer Näherung gilt für das Matrixelement $H_{nm} = \langle E_n | \hat{H}' | E_m \rangle \langle N_n | N_m \rangle$, mit der elektronischen Wellenfunktion E und der Kernwellenfunktion N . Für ISC entspricht der Störoperator H' dem Spin-Bahn-Kopplungsoperator H_{so} , der für die Kopplung der Singlett- und Triplet Zustände verantwortlich ist. In den Punktgruppen C_{nv} , D_n , D_{nh} und D_{nd} transformiert sich keine der Komponenten (x , y , z) von H_{so} wie die totalsymmetrische irreduzible Darstellung (H_{so} transformiert sich wie die Rotationsoperationen R_x , R_y , R_z um die kartesischen Achsen). Dies führt zu den Auswahlregeln für ISC (sog. El-Sayed-Regeln) nach denen ISC zwischen $^{1,3}(n, \pi^*)$ bzw. $^{1,3}(\pi, \pi^*)$ Zuständen verboten ist, und für $^1(n, \pi^*)$ nach $^3(\pi, \pi^*)$ bzw. $^1(\pi, \pi^*)$ nach $^3(n, \pi^*)$ erlaubt ist. Bei den nach El-Sayed verbotenen Übergängen ist das direkte Produkt der elektronischen Wellenfunktionen in beiden Zuständen immer totalsymmetrisch und führt daher für alle Moleküle in den oben aufgeführten Punktgruppen zu einem verschwindenden Matrixelement. Starke Kopplung zwischen Elektronen- und Kernbewegung kann jedoch auch verbotene Übergänge mit geringer Wahrscheinlichkeit ermöglichen. Für die IC ist der Störoperator H' durch den Operator für die kinetische Energie der Kerne H^{Kern} gegeben, der sich wie die totalsymmetrische irreduzible Darstellung der jeweiligen Punktgruppe des Moleküls transformiert. Dies bedeutet, daß für einen erlaubten Übergang bei der IC die Gesamtwellenfunktion $\psi = N \cdot E$ für Anfangs- und Endzustand die gleichen Symmetrieeigenschaften besitzen muß. Es stehen also nur Schwingungszustände mit bestimmter Symmetrie als Akzeptorzustände zur Verfügung, wodurch die Endzustandsdichte $\rho(n)$ in Fermi's Goldener Regel z.T. beträchtlich verkleinert wird. Die Größe des

Matrixelementes $\langle \psi_n | \hat{H}^{Kern} | \psi_m \rangle$ in Fermi's Goldener Regel wird im wesentlichen bestimmt durch das FC-Integral $\langle N_n | N_m \rangle$. Bei einer IC für den Übergang $S_1 \rightarrow S_0$ sind im allgemeinen die FC-Faktoren klein, wie in Abb. 9 verdeutlicht ist.

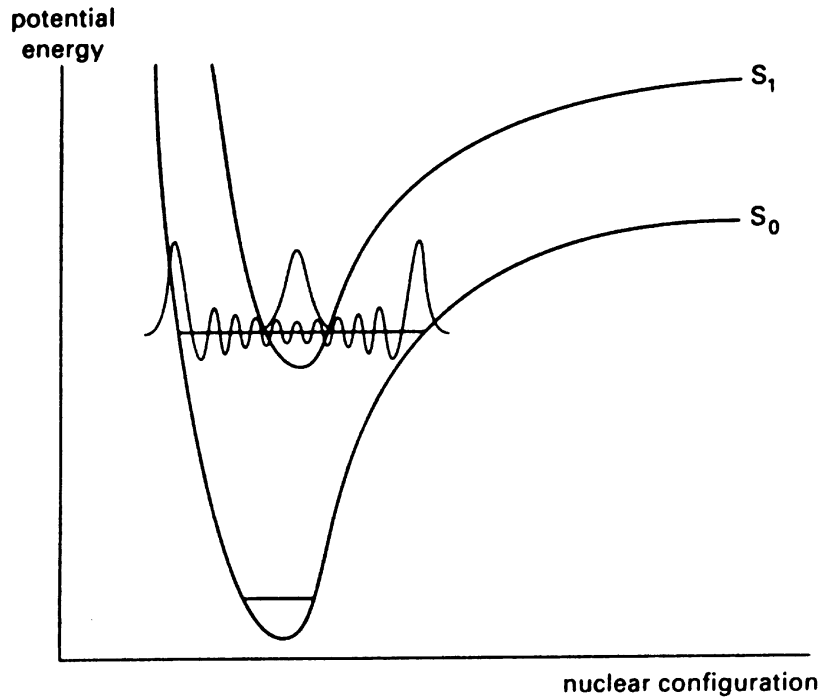


Abb. 9 Einfluß des FC-Faktors auf die IC zwischen dem S_1 und dem S_0 Zustand. Zusätzlich eingezeichnet sind die Schwingungswellenfunktionen. (Abb. entnommen Ref. [64])

Nach Siebrand kann der FC-Faktor $F(E)$ für einen Übergang bei einer Energie E abgeschätzt werden durch

$$F(E) = F(E_0) \left(\frac{\lambda \nu}{N_C} \right)^\nu \left[\frac{(N_H + \nu - 1)!}{(N_H - 1)!} \right] \text{ und } \nu = \frac{E - E_0}{hc\tilde{\nu}}.$$

Dabei ist $\tilde{\nu}$ die Energie der als Akzeptor fungierenden Schwingung und $F(E_0)$ der FC-Faktor bei der Energie des Kreuzungspunktes E_0 , der wie λ als empirischer Parameter dient, um eine quantitative Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment zu erreichen. Nach dieser Gleichung nimmt der FC-Faktor mit zunehmendem Energieabstand $E - E_0$ ab (sog. Energie-Lückengesetz, 'energy gap law'). Da die anharmonischen C-H Streckschwingungen aus Deuterierungs-Experimenten als die wichtigsten Akzeptormoden bei einer IC identifiziert wurden, ist der FC-Faktor auch von der Anzahl der C- und H-Atome N_C und N_H abhängig.

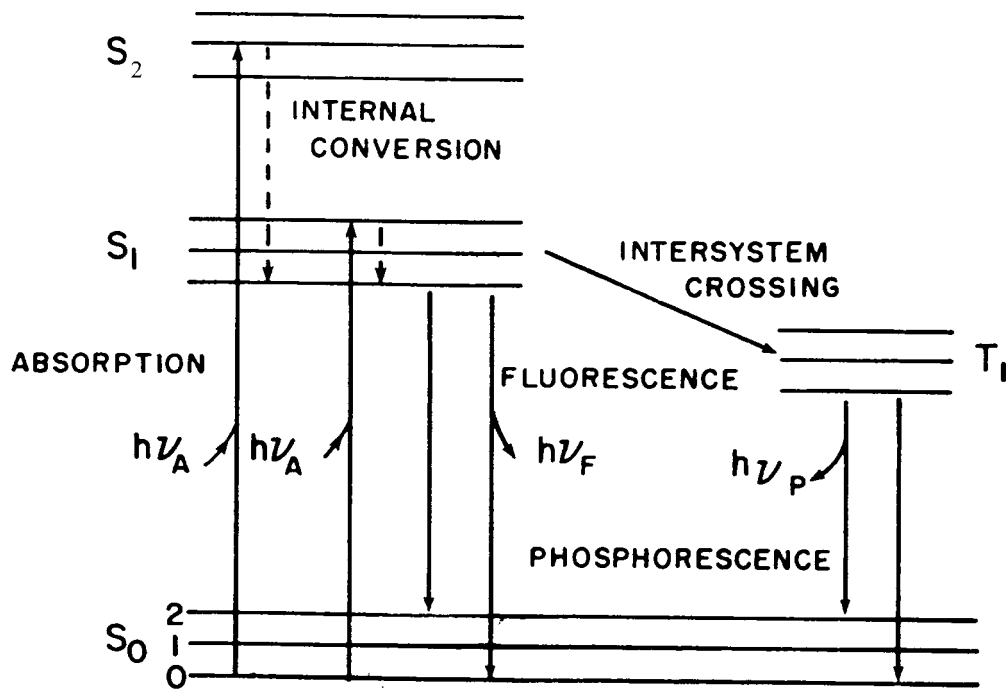


Abb. 10 Jablonski-Diagramm. (Abb. entnommen Ref. [61])

Die bisher erwähnten photophysikalischen Prozesse sind in einem Jablonski-Diagramm in Abb. 10 nochmals zusammengefaßt.

2.5.3 Löschprozesse

Zu den Lösch- (Quench-)prozessen gehören bi- oder höhermolekulare Prozesse, bei denen die Energie des angeregten Moleküls auf andere Moleküle transferiert wird. Zu dieser Art der Relaxation zählt die Bildung von Excimeren und Exciplexen sowie der elektronische Energietransfer und der photoinduzierte Elektronentransfer.

1. Excimere: Der Begriff Excimer ('excited dimer') bezeichnet einen Komplex aus zwei identischen Molekülen, der im elektronisch angeregten Zustand wesentlich stabiler gebunden ist als im Grundzustand. Die Bindung im Grundzustand ist so gering, daß ein Excimer im Grundzustand meist dissoziiert vorliegt. Seine Bildung wird durch $M + M^* \rightarrow (MM)^*$ beschrieben.^{67,68} Ein Excimer kann durch die oben beschriebenen Mechanismen (z.B. Fluoreszenz oder IC) in den Grundzustand relaxieren. Im Unterschied zur "normalen" Monomerfluoreszenz beobachtet man für den zeitlichen Verlauf der Excimerfluoreszenz zunächst eine Intensitätszunahme und dann eine Abnahme. Dieses Verhalten ist eine Folge der

(diffusionskontrollierten) Bildung des Excimers aus den beiden Molekülen. Die Bildung von Excimeren wird für die meisten aromatischen Kohlenwasserstoffe in ausreichend konzentrierten Lösungen beobachtet. Voraussetzung ist dabei im allgemeinen, daß die elektronischen π -Systeme beider Partner sich ausreichend nahe genug kommen können, um eine sog. Sandwichstruktur bilden zu können. Excimere werden in Abschnitt 2.6.3 ausführlicher behandelt.

2. Exciplexe: Einer der Gründe für die hohe Reaktivität von Molekülen im elektronisch angeregten Zustand ist die Abnahme der Ionisierungsenergie IE (Zunahme der Elektronen-Donorstärke) und die gleichzeitige Zunahme der Elektronenaffinität EA (Zunahme der Elektronen-Akzeptorstärke) infolge der Photoanregung. Dies ist in Abb. 11 veranschaulicht. Die Bildung von Exciplexen ist eine Folge dieser erhöhten Reaktivität.

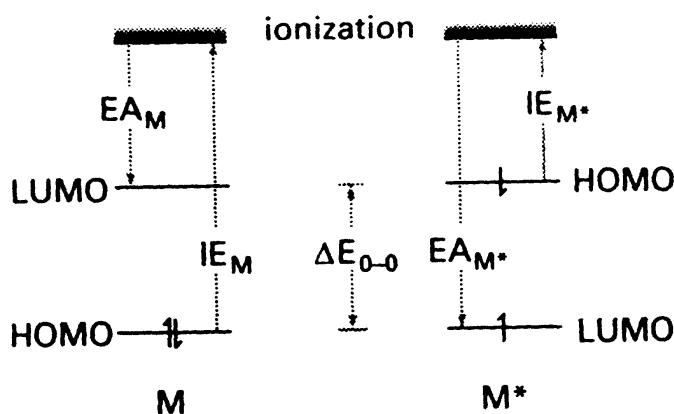


Abb. 11 Zunahme der Elektronenaffinität und Abnahme der Ionisierungsenergie nach Photoanregung in einem einfachen HOMO/LUMO Bild. (Abb. entnommen Ref. [64])

Exciplexbildung gleicht der Bildung von Excimeren mit dem Unterschied, daß zwei unterschiedliche Moleküle den Komplex bilden $M^* + Q \rightarrow (MQ)^*$. Die Wellenfunktion eines Exciplexes (**excited complex**) setzt sich zusammen aus 'exciton resonance' (ER) und 'charge-transfer' (CT) - Anteilen⁶⁹, d.h. $\Psi_{(MQ)^*} = a\Psi_{(M^*Q)} + b\Psi_{(MQ^*)} + c\Psi_{(M-Q^+)} + d\Psi_{(M+Q^-)}$. Die excitonischen Zustände ($M^*Q \leftrightarrow MQ^*$) werden dabei durch die Wellenfunktionen $\Psi_{(M^*Q)}$ bzw. $\Psi_{(MQ^*)}$ und die CT-Zustände ($M-Q^+ \leftrightarrow M+Q^-$) durch $\Psi_{(M-Q^+)}$ bzw. $\Psi_{(M+Q^-)}$ beschrieben. Normalerweise tragen die CT-Wellenfunktionen am stärksten zur Gesamtwellenfunktion bei, wobei das Verhältnis der Koeffizienten c zu d durch die Redox Eigenschaften von M und Q bestimmt ist.

Das spektroskopische Kennzeichen der Bildung von Exciplexen ist, wie bei Excimeren, das Auftreten einer strukturlosen und rotverschobenen Emissionsbande. Die Energie der Exciplex-Emission kann sowohl mit der Lösungsmittelpolarität wie mit den Redox Eigenschaften von M

und Q korreliert werden. Diese experimentelle Befunde deuten auf einen Elektronentransfer (ET) bei der Exciplexbildung hin. Bei einer Elektronentransferreaktion in Lösung[#] ohne Photoanregung ändert sich die Freie Enthalpie beim Elektronenübergang zwischen einem Elektronendonator Q und einem Akzeptor M um den Betrag

$$\Delta G (MQ \rightarrow M-Q^+) = IE_Q - EA_M - \Delta H_{\text{solv}} + W_p.$$

Dabei berücksichtigen ΔH_{solv} bzw. W_p die Solvation des polaren Komplexes bzw. die Coulomb-Anziehung zwischen M und Q. Im Falle der Exciplexbildung muß zusätzlich noch die Anregungsenergie ΔE_{00} berücksichtigt werden, welche zu einer veränderten Elektronenaffinität EA_{M^*} des angeregten Moleküls M führt, die mit $EA_{M^*} = EA_M + \Delta E_{00}$ angenähert werden kann (vgl. Abb. 11). Dies resultiert in

$$\Delta G (M^*Q \rightarrow (M-Q^+)^*) = IE_Q - EA_M - \Delta E_{00} - \Delta H_{\text{solv}} + W_p$$

als Änderung für die Freie Enthalpie bei der Exciplexbildung. Für eine exaktere Betrachtung muß außerdem die (geringe) Änderung der Freien Enthalpie, die mit der Bildung eines Komplexes aus vorher getrennten Molekülen einhergeht, betrachtet werden. Für Prozesse in Lösung werden statt der molekularen Größen IE und EA häufig die Redoxpotentiale E von Q und M verwendet, wodurch das Problem der Berechnung von ΔH_{solv} verkleinert wird. Systematische Studien⁷⁰ an Exciplexsystemen, bestehend aus Anilinderivaten und kondensierten aromatischen Kohlenwasserstoffen, führten zu einer linearen Beziehung zwischen der Energie der Exciplexemission $h\nu_e^{\text{max}}$ und den Redoxpotentialen E der Komponenten: $h\nu_e^{\text{max}} = E(Q/Q^+) - E(M/M) - 0.15 \pm 0.10 \text{ eV}$ (Rehm-Weller-Gleichung)⁷⁰. Weitere Hinweise auf einen ET bei der Exciplexbildung liefern die transienten Absorptionsspektren von Exciplexen und deren Lösungsmittelabhängigkeit. Die transienten Absorptionsspektren entsprechen mit zunehmender Lösungsmittelpolarität einer Superposition der Absorptionsspektren der getrennten und solvatisierten Radikationen M- und Q+. Damit einhergehend wird in stark polaren Lösungsmitteln häufig ein Löschen der Exciplexemission beobachtet, welches auf die Dissoziation des Exciplexes in die Radikationen zurückzuführen

[#] Hier und im folgenden wird immer nur die eine Möglichkeit des Elektronentransfers in Betracht gezogen. Für die Bildung von M+Q- gelten die analogen Gleichungen.

ist. Die ionischen Zustände werden in polaren Lösungsmitteln energetisch stark begünstigt und die Exciplexemission daher zugunsten der Radikationenbildung zurückgedrängt.

3. Energietransfer: Der Transfer von Anregungsenergie in einem bimolekularen Prozeß kann durch $M^* + Q \rightarrow M + Q^*$ ausgedrückt werden. Diese Prozeß wird auch als Sensibilisierung bezeichnet, da Q elektronisch angeregt wird, obwohl zunächst M in einem möglicherweise günstigeren (unter wirtschaftlichen, technischen Gesichtspunkten) spektralen Bereich angeregt wurde. Voraussetzung für diesen Prozeß ist, daß die Energie von Q^* nicht größer als die von M^* ist. Es wird zwischen mehreren verschiedenen Energietransferprozesse unterschieden:

"Energietransfer durch Strahlung"; Hierbei wird die Emission von M^* durch Q reabsorbiert. Voraussetzung für diesen Prozeß ist der Überlapp des Emissionsspektrums von M mit dem Absorptionsspektrum von Q. Die Wahrscheinlichkeit P des Energietransfers ist proportional der Fläche, mit der sich die Emissions- und Absorptionsspektren von M und Q überlappen.

"Strahlungsloser Energietransfer"; Strahlungsloser Energietransfer kann nach dem Coulomb- oder nach dem Elektronen-Austausch Mechanismus erfolgen. Der Coulomb-Energietransfer beruht auf der langreichweitigen Dipol-Dipol-Wechselwirkung. Die Dipol-Oszillationen des angeregten Moleküls M^* induzieren eine entsprechende Dipoloszillation in Q. Diese Kopplung kann über große intermolekulare Abstände r erfolgen (bis zu 100 Å). Das Resultat der Coulomb-Wechselwirkung ist, daß M^* in den Grundzustand zurückkehrt und gleichzeitig Q angeregt wird. In der Dipol-Dipol-Näherung wurde von Förster für die Wahrscheinlichkeitsrate des Coulomb-Energietransfers der Ausdruck

$$\frac{d}{dt} P_n = \tau_M^{-1} \left(\frac{r_0}{r} \right)^6$$

angegeben, wobei τ_M die Strahlungslebensdauer von M ist. Die Konstante r_0 ist abhängig von der Größe und der Orientierung der Übergangsmomente von M und Q sowie vom Überlapp der Absorptions- und Emissionsspektren.

Der alternative Elektronen-Austausch Energietransfer ist sehr viel kurzreichweitiger und beruht auf einer Störung der Molekülorbitale des Energiedonors- und akzeptors. Im Gegensatz zum Coulomb-Mechanismus erfolgt hier ein physikalische Transfer von Elektronen zwischen Donor und Akzeptor. Der Prozeß kann durch den simultanen Transfer des "angeregten Elektrons"

von M in das LUMO von Q und dem Elektron-Transfer aus dem HOMO von Q in das LUMO von M veranschaulicht werden, wie es in Abb. 12 dargestellt ist.

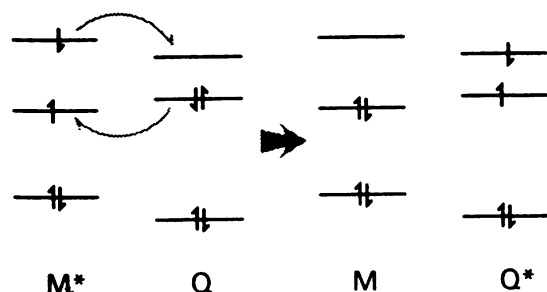


Abb. 12 Strahlungsloser Energietransfer durch den Elektronen-Austausch-Mechanismus. (Abb. entnommen Ref. [64])

Nach Dexter ist die Wahrscheinlichkeitsrate für den Energietransfer bei einem Elektronen-Austausch-Mechanismus gegeben durch den Überlapp der Absorptions- und Emissionsspektren und dem intermolekularen Abstand von M und Q. Im Unterschied zum Coulomb-Mechanismus hat die Stärke der Übergangsdipolmomente der $M \rightarrow M^*$ und $Q^* \rightarrow Q$ Übergänge bei diesem Mechanismus keine Bedeutung.

4. Photoinduzierter Elektronentransfer:

Photoinduzierter Elektronentransfer wird durch die Reaktionsgleichung $M^* + Q \rightarrow M^+ + Q^-$ beschrieben.⁷¹ Die Produkte dieser Reaktion sind identisch mit denen, wie sie bei der Dissoziation eines Exciplexes in stark polaren Lösungsmitteln erhalten werden. Deshalb kann die vorherige Bildung eines Exciplexes beim photoinduzierten Elektronentransfer nicht ausgeschlossen werden und ist in einer Vielzahl von Fällen auch sicherlich von Bedeutung. Die Änderung der Freien Enthalpie bei einem photoinduzierten Elektronentransfer in Lösung ist näherungsweise gegeben durch $\Delta G = E(Q/Q^+) - E(M^+/M) - \Delta E_{00}$.

Nach der Theorie von Marcus findet der Elektronentransfer am Kreuzungspunkt der Potentialkurven der Edukte und der Produkte statt.⁷² Bei der entsprechenden Kernkonfiguration unterscheiden sich die Edukte und Produkte nur in ihrer elektronischen Konfiguration (d.h. dem Ort des zu transferierenden Elektrons). Unter Edukten und Produkten werden dabei nicht nur die beiden beteiligten Moleküle angesehen, sondern auch die sie umgebenden Solvatmoleküle. Das System erreicht den Kreuzungspunkt der Potentialkurven durch Änderungen der Konformation des Reaktandenpaares sowie der Reorientierung und Repolarisation der Solvatmoleküle. In der Ableitung von Marcus wird

angenommen, daß es zu einem Übergang von der Edukt-Potentialfläche zu der des Produktes kommt, sobald das System den Kreuzungspunkt erreicht. Eine Bewegung entlang der Edukt-Potentialfläche, über den Kreuzungspunkt hinweg, wird vernachlässigt. Für die Geschwindigkeitskonstante k_r für den bimolekularen Elektronentransfer kann nach Marcus geschrieben werden: $k_r \propto e^{-\Delta G^*/RT}$. Die Freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G^* = W_r + \Delta G_{outer}^\ddagger + \Delta G_{inner}^\ddagger$ setzt sich dabei zusammen aus Beiträgen für die Coulomb-Wechselwirkung W_r der Reaktanden und den Reorganisationsenergien ΔG^\ddagger für die sog. 'outer sphere' (Solvatmoleküle) und für die sog. 'inner sphere' (Änderung von Bindungslängen und -winkeln der Reaktanden), um die Gleichgewichtsgeometrie am Kreuzungspunkt zu erreichen. Mit diesem Ansatz wird für die Freie Aktivierungsenthalpie der Ausdruck

$$\Delta G^* = W_r + \frac{\lambda}{4} \left\{ 1 + \frac{\Delta G_0 + W_p - W_r}{\lambda} \right\}^2 \quad (2.3)$$

erhalten (Dabei ist $\lambda \sim (\Delta G_{outer}^\ddagger + \Delta G_{inner}^\ddagger)$ und W_p die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Produkten).

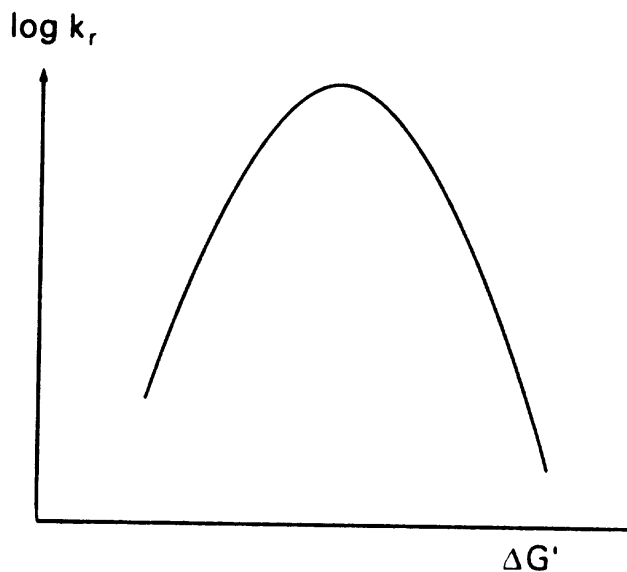


Abb. 13 Abhängigkeit der Elektronentransfergeschwindigkeit von der Änderung der Freien Enthalpie (die hier mit $\Delta G' = \Delta G_0 + W_p$ leicht modifiziert wurde) nach Marcus. (Abb. entnommen Ref. [64])

Die Geschwindigkeit des Elektronentransfers in Abhängigkeit von der Änderung der Freien Energie ΔG_0 beim Elektronentransfer nach Gl. 2.3 ist in Abb. 13 dargestellt. Die Abbildung zeigt, daß sowohl bei Zunahme der Freien Enthalpie (kleiner werdender Triebkraft) wie auch bei Abnahme der Freien Enthalpie (größer werdender Triebkraft) die Geschwindigkeit für den Elektronentransfer abnimmt. Der Bereich der Kurve, bei dem mit stärker werdender Triebkraft die Geschwindigkeit des ET's wieder abnimmt, wird als invertierter Marcus-Bereich bezeichnet.

2.6 Photophysik in Überschallmolekularstrahlen

2.6.1 Vermiedene Kurvenkreuzungen und konische Durchschneidungen

Sowohl eine vermiedene Kurvenkreuzung wie eine konische Durchschneidung erlauben es einem System die Potentialflächen zweier elektronischer Zustände zu wechseln (sog. Trichter).⁷³⁻⁷⁵ Ihre Bedeutung ist nicht auf die Gasphase beschränkt.

Eine vermiedene Kurvenkreuzung ist die Folge der Wechselwirkung zwischen zwei Zuständen d_1 und d_2 mit den Wellenfunktionen ϕ_1 und ϕ_2 bei einer bestimmten Kerngeometrie r_c . Gibt es zwischen diesen beiden Zuständen keinerlei Wechselwirkung, können sich die Zustandsflächen ohne jede Störung kreuzen, d.h. ϕ_1 und ϕ_2 sind zu jedem Zeitpunkt exakte Lösungen der Schrödinger-Gleichung. Im Falle einer Wechselwirkung zwischen beiden Zuständen stellen die Wellenfunktionen ϕ_1 und ϕ_2 am Punkt (und in der Umgebung) der Kurvenkreuzung keine exakten Lösungen mehr dar (sog. diabatische Wellenfunktionen). Die exakten Lösungen ψ_1 und ψ_2 (adiabatische Wellenfunktionen) sind eine Linearkombination (Mischung) der diabatischen Funktionen ϕ_1 und ϕ_2 und führen zu einer vermiedenen Kurvenkreuzung.⁷⁴ Eine Wechselwirkung zwischen zwei Zuständen ist immer dann gegeben, wenn die Zustände gleiche Symmetrie besitzen (Abb. 14). Zu einer vermiedenen Kreuzung kommt es deshalb auch zwischen zwei sich kreuzenden elektronischen Zuständen unterschiedlicher Symmetrie, wenn eine Verzerrung der Molekülgeometrie das Symmetrieelement, welches beide Zustände unterscheidet, zerstört. Eine Kurvenkreuzung ohne Wechselwirkung ist nur für Zustände unterschiedlicher Symmetrie möglich (sog. erlaubte Kurvenkreuzung).

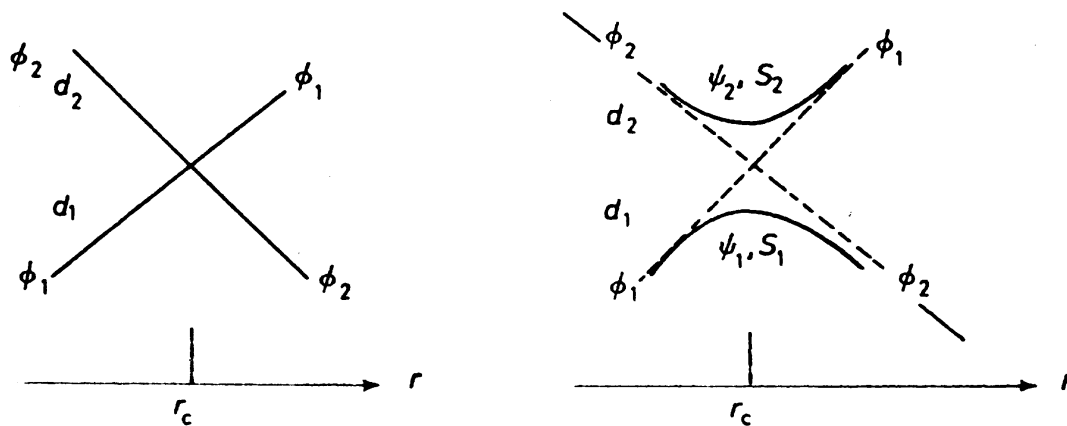


Abb. 14 Erlaubte Kurvenkreuzung bei unterschiedlicher Symmetrie der Zustände ϕ_1 und ϕ_2 (links) und vermiedene Kurvenkreuzung im Falle gleicher Symmetrie (rechts). (Abb. entnommen Ref. [74])

In der Region der vermiedenen Kurvenkreuzung kommen sich die beiden Potentialflächen sehr nahe, so daß ein Übergang zwischen ihnen möglich wird. Solche Übergänge zwischen Potentialflächen treten beispielsweise bei der IC auf. Mit Hilfe der zeitabhängigen Störungstheorie wurde von Landau und Zener ein Ausdruck für die Wahrscheinlichkeit P eines Überganges zwischen zwei Potentialflächen bei der Geometrie r_c abgeleitet, wonach gilt $P = \exp[-(\pi^2/h)(\Delta E^2/v\Delta S)]$.⁷⁶ Danach steigt die Übergangswahrscheinlichkeit mit abnehmendem energetischem Abstand ΔE zwischen beiden Kurven, mit zunehmender Steilheit ΔS der Kurven und mit zunehmender Geschwindigkeit v , mit welcher das System den Punkt der vermiedenen Kreuzung erreicht. Nach diesem Modell verläuft der Prozeß der inneren Konversion auf einer Zeitskala, die mehreren Kernschwingungsperioden entspricht. Neuere Experimente zeigen jedoch auch das Auftreten von schnelleren IC Prozessen, die mit dem Auftreten einer konischen Durchschneidung erklärt werden.⁷³

Das Prinzip der konischen Durchschneidung geht auf E. Teller zurück, der beobachtete, daß für mehratomige Moleküle die Nichtüberkreuzungsregel nicht streng gilt und Zustände gleicher Symmetrie sich an einer konischen Durchschneidung treffen können. Bei einem strahlungslosen Übergang an einer konischen Durchschneidung (d.h. an einer nicht vermiedenen Kurvenkreuzung) durchläuft das System diesen Punkt innerhalb einer einzigen Schwingungsperiode (100% Landau-Zener-Wahrscheinlichkeit). Eine Verlangsamung von IC Prozessen beruht in diesem Fall auf einer Barriere zwischen der Geometrie des FC-angeregten Zustandes und der Durchschneidungsgeometrie und nicht auf einer Barriere am Kreuzungspunkt zwischen den beiden Zuständen. Zwei über eine konische Durchschneidung verbundene Potentialflächen sind in Abb. 15 gezeigt.

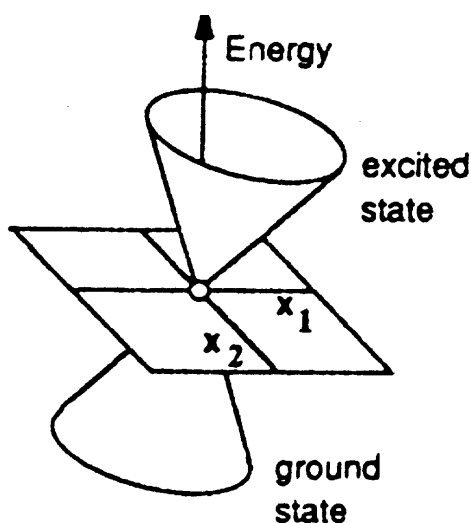


Abb. 15 Konische Intersektion zwischen zwei elektronischen Zuständen im Raum zweier spezieller Koordinaten x_1 und x_2 in der die Doppelkonusform ersichtlich wird. (Abb. entnommen Ref. [73])

Die namensgebende Doppelkonusform, der sich in einem Punkt schneidenden Potentialflächen, kann nur gesehen werden, wenn die Energie gegen zwei besondere interne Molekülkoordinaten aufgetragen wird. Die beiden Koordinaten ergeben sich aus

$$x_1 = \frac{\partial(E_1 - E_2)}{\partial q} \quad \text{und} \quad x_2 = \left\langle C_1' \left(\frac{\partial H}{\partial q} \right) C_2 \right\rangle$$

mit dem Vektor q , welcher der Kernausslenkung entspricht und C_1 und C_2 als den CI ('configuration interaction') Eigenvektoren in einem CI Problem mit dem Hamiltonoperator H . Jede Bewegung entlang der Koordinaten x_1 und x_2 vom Apex des Konus weg, führt zu einer Aufhebung der Entartung, während Bewegungen entlang der restlichen $(n-2)$ Koordinaten die Entartung bestehen lassen. Auf diesem Sachverhalt beruht auch die Lokalisierung von konischen Durchschneidungen in quantenchemischen Rechnungen. Dabei wird unter Beibehaltung der Entartung bei festen Werten von x_1 und x_2 die Energie des $(n-2)$ dimensionalen Raumes minimiert. Das Auftreten von konischen Durchschneidungen wird u.a. für die Photophysik von Retinal und die sog. 'channel 3' Region von Benzol (Quenchen der Fluoreszenz bei Überschußanregung) verantwortlich gemacht.⁷³

2.6.2 Intramolekulare Schwingungsenergieumverteilung (IVR)

Die intramolekulare Schwingungsenergieumverteilung (IVR) gehört zu den wichtigsten und fundamentalsten Prozessen in der Chemie.⁷⁷⁻⁸⁰ Sie ist von großer Bedeutung bei unimolekularen Reaktionen und im Hinblick auf die Steuerung von chemischen Reaktionen durch eine gezielte bindungsselektive Anregung. IVR ist weiterhin untrennbar mit dem photoinduzierten Ladungstransfer unter isolierten Bedingungen verknüpft.⁸¹⁻⁸³

Die Bedeutung der IVR für die Chemie kann Abb. 16 entnommen werden.⁷⁸ Der Kern aller chemischen Transformationen ist das Erzeugen und Brechen von Bindungen. Das Potentialkurvendiagramm zeigt den Reaktionspfad einer typischen chemischen Reaktion, in der aus Reaktanden Produkte gebildet werden. Im Bereich der Potentialkurve, die den Produkten bzw. den Reaktanden entspricht, ist die Bewegung der Kerne auf die unmittelbare Umgebung der lokalen Minima beschränkt. Die hier wirkenden Kräfte können in guter Näherung als quadratisch (harmonisch) beschrieben werden. Die Schwingungsmoden können daher als ungekoppelte harmonische Oszillatoren betrachtet werden. Schwingungsenergie, die in einer dieser Moden lokalisiert ist, bleibt die gesamte Zeit in dieser Mode. Ein Energietransfer in

andere Moden ist nicht möglich. Bei einer chemischen Reaktion bricht in der Nähe des Übergangszustandes die harmonische Näherung jedoch zusammen und die IVR wird von Bedeutung. Ein Verständnis der IVR ist daher die Grundlage zur Vorhersage von Reaktionsgeschwindigkeiten

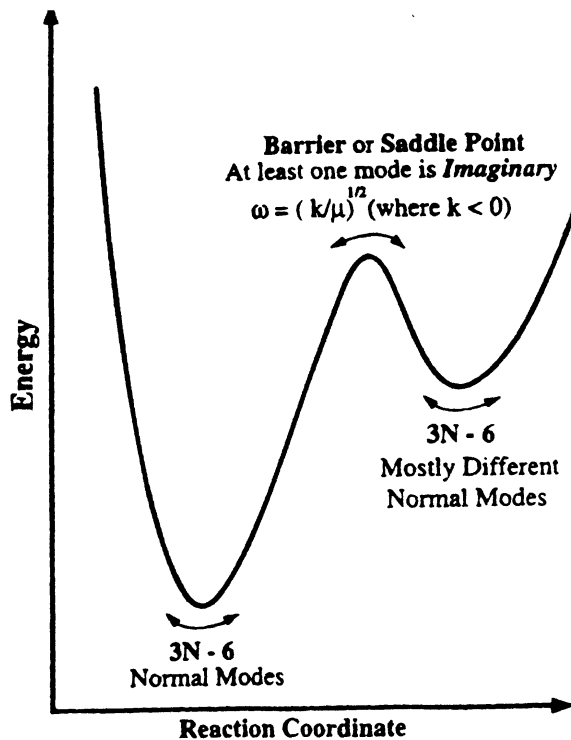


Abb. 16 Reaktionspfad einer chemischen Reaktion, bei der in Nähe des Übergangszustandes die Normalmoden-Beschreibung zusammenbricht. (Abb. entnommen Ref. [78])

Eine anschauliche Vorstellung über die Prozesse bei der IVR wird erhalten, wenn man sich ein aus Federn und Bällen aufgebautes Molekülgerüst vorstellt. Wird eine Feder (Bindung) ausgelenkt, so verteilt sich die ursprünglich auf eine Bindung lokalisierte Anregung mit der Zeit über das gesamte molekulare Gerüst. Bei einem isolierten mehratomigen Molekül, bei dem durch eine spezielle Art der Anregung die Energie ursprünglich lokalisiert ist (d.h. es schwingt beispielsweise nur eine Bindung), kommt es analog zu einer Energieumverteilung in die anderen Bereiche des Moleküls. Die theoretische Beschreibung von IVR ist schwierig, da es sich um einen inhärenten dynamischen Prozeß handelt, während molekulare Eigenzustände inhärent statisch sind. Selbst wenn man einen Eigenzustand ψ_n als Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung kennt, ist die Wahrscheinlichkeitsverteilung $\psi_n^* \psi_n$ und alle Erwartungswerte zeitunabhängig. Daß dennoch eine Dynamik infolge einer lokalisierten Anregung stattfindet, liegt daran, daß der ursprünglich angeregte "Zustand" *kein* Eigenzustand des molekularen Hamiltonoperators ist. Im Gegensatz zu einem Eigenzustand besitzt ein

solcher "Zustand" eine zeitabhängige Wahrscheinlichkeitsverteilung. Ein wichtiger Punkt in diesem Zusammenhang ist die Art und Weise wie dieser angeregte Zustand erzeugt wird. Mit sehr schmalbandigen Lasern (cw-Betrieb) werden üblicherweise Eigenzustände angeregt. Lokalisierte Anregungen sind also nicht möglich (außer der Eigenzustand entspricht einer lokalisierten Anregung). Erst mit hinreichend kurzen (d.h. spektral breiten) Laserpulsen kann eine lokalisierte Anregung erreicht werden. In einem solchen Anregungsprozeß wird eine Überlagerung von molekularen Eigenzuständen mit einer bestimmten Phasenbeziehung angeregt. Diese Kombination von Zuständen wird als *bright state* bezeichnet. Die Kombination der Eigenzustände, welche nicht radiativ an den Grundzustand gekoppelt sind (z.B. weil sie nur eine geringe Übergangswahrscheinlichkeit haben) wird dagegen als *dark state* bezeichnet. Da der angeregte Zustand spezifisch von den Anregungsbedingungen (Zeitdauer bzw. spektrale Breite des Pulses) abhängt, wird er auch als 'zero order bright state' (ZOBS) bezeichnet. Dieser ZOBS ist wegen der unterschiedlichen Phasenabhängigkeit der Eigenzustände in der Linearkombination nicht stationär und es kann daher zu einem dynamischen Prozeß kommen.

Ein echter Eigenzustand (d.h. eine Lösung des wahren Hamiltonoperators) kann als eine Linearkombination von Basisfunktionen, die den jeweiligen Normalmoden (in harmonischer Näherung) entsprechen, geschrieben werden. Ein ZOBS ist seinerseits die Linearkombination von solchen Eigenzuständen, so daß der ZOBS beispielsweise genau einer harmonischen Normalmode (Basisfunktion) entspricht. Dies soll an einem Beispiel verdeutlicht werden. Sind $|1,0\rangle$ und $|0,2\rangle$ zwei Basisfunktionen eines Moleküls, die den Normalmoden ν_1 ($\Delta\nu = 1$) und ν_2 ($\Delta\nu = 2$) entsprechen, dann sind die Eigenzustände des Moleküls eine Mischung dieser beiden Funktionen: " $|1,0\rangle$ " = $a * |1,0\rangle + b * |0,2\rangle$ und " $|0,2\rangle$ " = $c * |1,0\rangle + d * |0,2\rangle$. Die Eigenzustände sind dabei mit Anführungszeichen versehen, da die Quantenzahlen streng nur für die Normalmoden gelten. Es soll damit jedoch ausgedrückt werden, daß der jeweilige Eigenzustand im wesentlichen den Charakter der Normalmode $|1,0\rangle$ bzw. $|0,2\rangle$ hat. Wird das Molekül nun in einen ZOBS angeregt dann gilt für die Wellenfunktion $\Psi(t=0) = |1,0\rangle = e * "$ $|1,0\rangle$ " + $f * "$ $|0,2\rangle$ ". Dieser ZOBS ist zeitabhängig: $\Psi(t) = e(t) * "$ $|1,0\rangle$ " + $f(t) * "$ $|0,2\rangle$ ", z.B. könnte das System zwischen den reinen $|1,0\rangle$ und $|0,2\rangle$ Zuständen hin und her oszillieren.

Bei der IVR kommt es also zu einer Kopplung zwischen den Basisfunktionen, die durch anharmonische Terme in der Potentialfunktion oder Coriolis-Kräfte hervorgerufen wird.

Alternativ kann die IVR auch als Phasenentwicklung der molekularen Eigenzustände betrachtet werden.

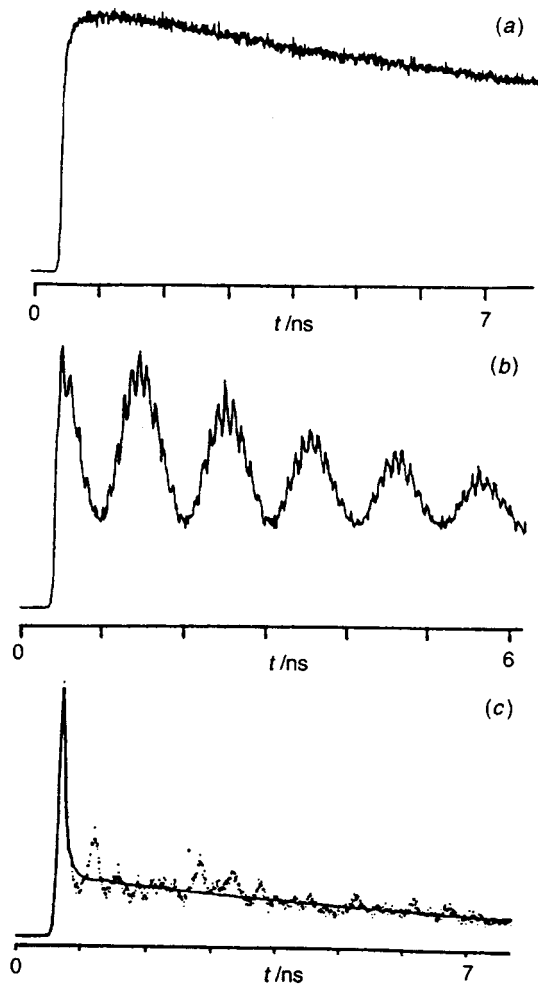


Abb. 17 Fluoreszenzabklingkurven aus dem S_1 Zustand von Anthracen bei Anregung in Bereiche unterschiedliche Zustandsdichten bei einer Schwingungsanregung von (a) 390 cm^{-1} ; Man beobachtet nur langsame Umverteilung, (b) 1420 cm^{-1} ; Es kommt zum Auftreten von 'quantum beats' und (c) 1792 cm^{-1} ; Schnelle Umverteilung mit biexponentiellem Abfall. (Abb. entnommen Ref. [77])

IVR kann sowohl mit zeitaufgelösten wie mit frequenz aufgelösten Methoden untersucht werden. Eine typische Beobachtung, die mit der Zustandsdichte bei der Anregungsenergie im Molekül korreliert, ist in Abb. 17 unter Zuhilfenahme zeitaufgelöster Messungen dargestellt.⁷⁷ Erfolgt die Anregung in einen Bereich niedriger Zustandsdichte ('sparse region'), d.h. es wird praktisch nur *ein* Eigenzustand angeregt, dann erfolgt die IVR mit einer sehr kleinen Geschwindigkeitskonstanten. Erfolgt umgekehrt die Anregung in eine Region sehr hoher Dichte (statistische IVR) ist die Energieumverteilung sehr schnell, wobei sich dabei häufig ein biexponentielles Verhalten mit einer schnellen und einer langsamen Komponente zeigt. Eine Anregung in den Bereich zwischen diesen beiden Regionen führt zu einem oszillativen Verhalten, d.h. zu einer teilweisen Wiederkehr des ursprünglich erzeugten Zustandes. Es kommt zum Auftreten von quantum beats, deren zeitlichen Periode mit dem Energieabstand

der Niveaus verknüpft ist. Weiterhin macht sich IVR bemerkbar durch die Verbreiterung von Absorptionsbanden und durch spektrale Kongestion in den Emissionsspektren.

Das Ziel jeder theoretischen Beschreibung der IVR ist es, das Ausmaß und die Wege der Energieumverteilung für jede nur denkbare Art der Anregung von Schwingungen im Molekül zu beschreiben. Eine der ältesten Theorien ist die Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus (RRKM) - Theorie zur Beschreibung von unimolekularen Reaktionen. Sie geht davon aus, daß die IVR ein sehr schneller Prozeß ist, bei dem jede Information über den ursprünglichen Ort der Anregung verloren geht. Andere Modelle sind das tier-Modell und Theorien, die, ähnlich wie die RRKM-Theorie, auf einer Korrelationen mit der Zustandsdichte beruhen.

Die Korrelationen mit der Zustandsdichte im Bereich der Anregungsenergie beruhen auf dem Abfall der Autokorrelationsfunktion $|\langle \psi(t) | \psi(t=0) \rangle|^2$ der näherungsweise mit $e^{-\Gamma t}$ erfolgt. Die exponentielle Zerfallsrate Γ ist dabei durch Fermi's Goldene Regel gegeben: $\Gamma = 2\pi \langle V^2 \rangle \rho$ mit der gemittelten Zustandsdichte ρ und dem Nicht-Diagonal-Matrixelement $\langle V^2 \rangle^{1/2}$ der Potentialfunktion V . Die Autokorrelation ist das Betragsquadrat des zeitabhängigen Überlapps von $\Psi(t=0)$ mit $\Psi(t)$ und ist damit ein Maß für den Energiefluß aus dem ZOBS heraus.

Beim sog. tier-Modell wird berücksichtigt, daß die Geschwindigkeit der IVR nicht ausschließlich mit der Zustandsdichte korreliert werden kann. In diesem Modell wird davon ausgegangen, daß die Umverteilung durch eine Staffelung ('tiers') von Zuständen erfolgt, die mit dem bright state gekoppelt sind (Abb. 18). Die Energie breitet sich dabei vom bright state ausgehend über starke Anharmonizitäten niedriger Ordnung (oder Coriolis-Kopplung) zu einer Reihe (tier) von fast entarteten Zuständen aus, die dann ihrerseits sukzessive über anharmonische Terme höherer Ordnung mit dem nächsten 'tier' gekoppelt sind. Man erhält so ein hierarchisches Kopplungsschema mit einem sequentiellen Energiefluß. Die Geschwindigkeit der IVR ist gegeben durch die Kopplungsstärke und Lage der ersten paar 'tiers'. Jedes 'tier' repräsentiert dabei ein bestimmtes Niveau, welches mit dem bright state koppelt, aber nicht die gesamte Dichte der verfügbaren Zustände umfaßt. Man spricht in diesem Zusammenhang auch von sog. 'doorway states', die den bright state der vollen Dichte der verfügbaren rovibronischen Zustände zugänglich machen.

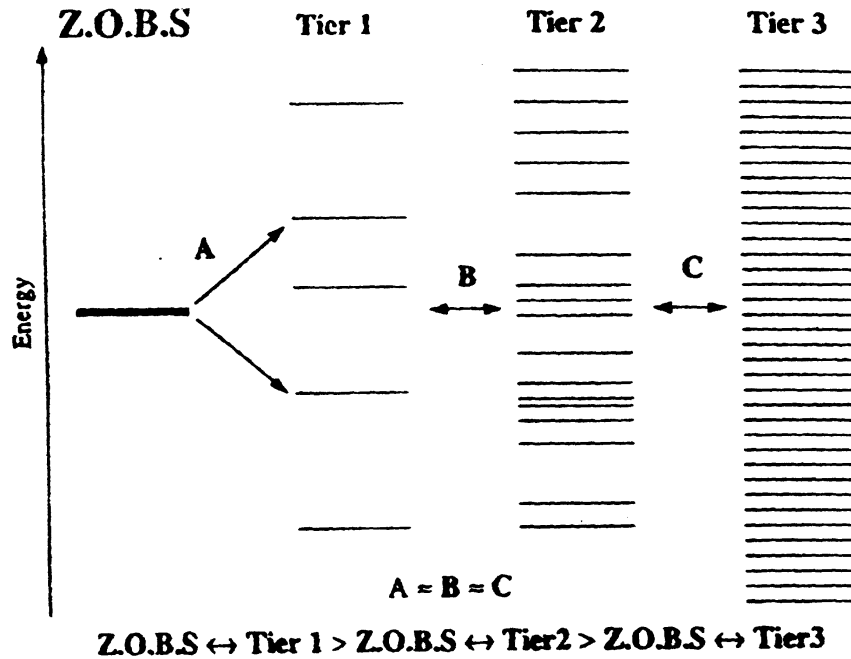


Abb. 18 Das sog. 'tier'-Modell, welches schematisch den sequentiellen Fluß aus dem ZOBS in andere Zustände zeigt. (Abb. entnommen Ref. [78])

IVR ist weiterhin für die (Prä-)Dissoziation von Clustern von großer Bedeutung.⁸⁴ Hier zeigten Experimente, daß die Prädissoziation des Clusters teilweise eine direkte Folge der Anregung ist (z.B. beim NO Dimer) und teilweise erst nach IVR im Cluster auftritt (z.B. beim DF Trimer).⁷⁷

2.6.3 Excimerbildung und Elektronentransfer in Überschallmolekularstrahlen

Die Photophysik von Molekülen in Überschallmolekularstrahlen kann sich aufgrund der isolierten Bedingungen in der Gasphase erheblich von der in flüssiger Phase unterscheiden. Daher werden Excimere und Exciplexe hier nochmals unter Berücksichtigung dieser Unterschiede ausführlicher besprochen.

Das spektroskopische Kennzeichen für die Bildung von Excimeren ist das Auftreten einer gegenüber dem 0_0^0 Übergang stark rotverschobenen Emission, die mit einem Quenchen der Monomeremission einhergeht. Bei der Excimerbildung in der Gasphase müssen (mindestens) fünf elektronische Zustände und drei Potentialminima berücksichtigt werden (Abb. 19).^{85,86} Die tiefste Potentialkurve entspricht dem elektronischen Grundzustand der beiden Monomere, die ein flaches Minimum bei einem relativ großen intermolekularen Abstand aufweist. Dieses Minimum ermöglicht die Bildung von schwach gebundenen vdW-Clustern in einem Überschall-

molekularstrahl. Für die Potentialfläche (PES) des elektronisch angeregten Zustandes müssen die 'exciton resonance' (ER) $M^*M \Leftrightarrow MM^*$ und die 'charge resonance' (CR) $M+M^- \Leftrightarrow M^-M+$ Zustände berücksichtigt werden. Die Kopplung der beiden ER Zustände führt zur Bildung von zwei diabatischen Zuständen $\Phi_{-}(ER)$ und $\Phi_{+}(ER)$. Analog führt die Kopplung der CR Zustände zur Bildung von zwei diabatischen Zuständen $\Phi_{-}(CR)$ und $\Phi_{+}(CR)$. Die adiabatische Potentialfläche des ersten elektronisch angeregten Zustandes kann nun durch Kopplung des tieferen diabatischen Zustandes $\Phi_{-+}(ER)$ mit dem symmetriegleichen $\Phi_{-+}(CR)$ Zustand erhalten werden. Die so erhaltene Potentialfläche weist zwei Minima auf und wird bei sehr kurzen intermolekularen Abständen noch durch die vdW-Repulsion modifiziert. Ein lokales Minimum ('local excited state', LE Zustand) findet sich bei einem relativ großen intermolekularen Abstand (vergleichbar mit dem Abstand im elektronischen Grundzustand), während sich das globale Minimum bei einem kürzerem Abstand befindet. Dieses globale Minimum ist der Excimerzustand.

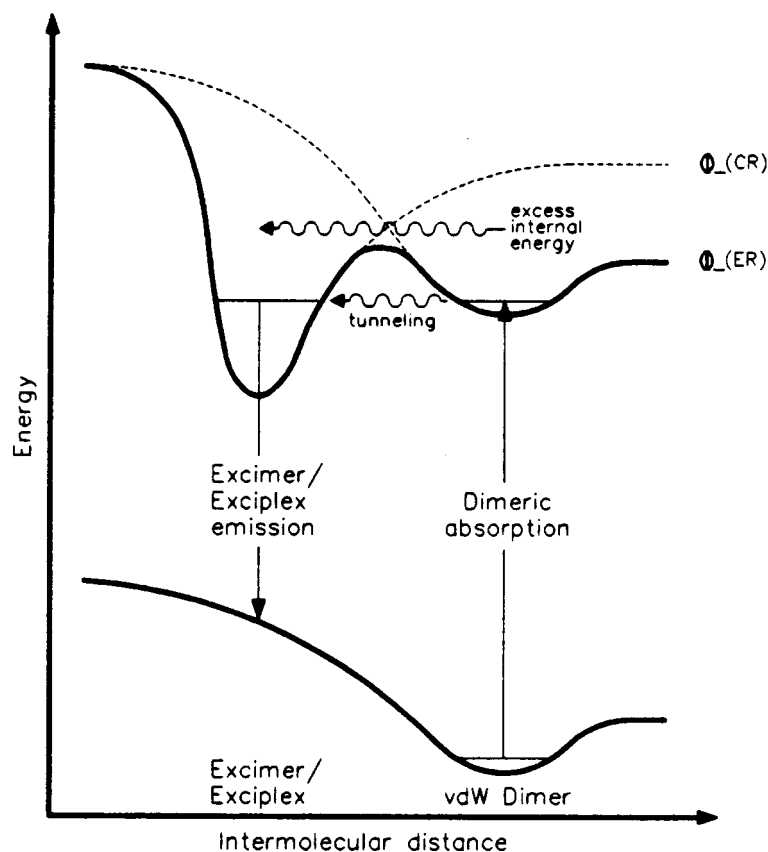


Abb. 19 Schematische Darstellung der Excimerbildung im Molekularstrahl. Punktiert eingezeichnet sind die beiden energetisch tieferen diabatischen Zustände $\phi_{-}(ER)$ und $\phi_{-}(CR)$ aus deren Kopplung die adiabatische PES des ersten elektronisch angeregten Zustandes resultiert. (Abb. entnommen Ref. [17])

Der Excimerzustand kann aufgrund des Franck-Condon-Prinzips durch Lichtanregung nicht direkt aus dem Grundzustandsminimum heraus populiert werden. Er kann jedoch durch Relaxation aus dem zunächst angeregten LE Zustand entweder durch einen Tunneleffekt oder durch Folgen einer barrierenlosen Trajektorie entlang von in Abb. 19 nicht gezeigten Freiheitsgraden oder mit Hilfe von innerer Überschußenergie gebildet werden. Die spektroskopische Folge dieser Relaxation in den Excimerzustand ist die breite und rotverschobene Komponente im Emissionsspektrum, da die Emission auf einer repulsiven Grundzustandsfläche endet.

Im folgenden soll näher auf die ER und CR Wechselwirkung eingegangen werden.^{87,88} Dabei werden drei Annahmen gemacht: 1.) Zwischen den beiden Untereinheiten im Excimer kommt es zu keinem Überlapp der Elektronenhüllen. 2.) Die Wellenfunktion des Excimers kann in eine elektronische und eine Kern-Wellenfunktion separiert werden (sog. 'strong coupling limit'). 3.) Die identischen Moleküle des Excimers können durch eine Symmetrieoperation ineinander überführt werden.

Mit diesen Annahmen kann für die Wellenfunktion des elektronisch angeregten Dimers geschrieben werden: $\Psi_{\pm} = 1/2^{1/2} (\psi_1' \psi_2 \pm \psi_1 \psi_2')$ (Dabei sind die ungestrichenen Funktionen die Grundzustandswellenfunktionen der beiden Untereinheiten und die gestrichenen Größen die Wellenfunktionen des angeregten Zustandes). Die Energiedifferenz zwischen den beiden Anregungszuständen Ψ_+ und Ψ_- ist näherungsweise gegeben durch die Dipol-Dipol-Wechselwirkung der beiden Übergangsmomente \mathbf{M}_1 und \mathbf{M}_2 für beide Untereinheiten bei einem intermolekularen Ebenenabstand r : (Dabei ist E die Anregungsenergie für das ungestörte Monomer und V die potentielle Energie des Systems)

$$V_{\pm} = E \pm \mathbf{M}_1 \mathbf{M}_2 / r^3 \quad (2.4)$$

Die Wechselwirkungsenergie ist von der relativen Orientierung der beiden Untereinheiten (Übergangsmomenten) abhängig. Sie ist im Falle paralleler Übergangsmomente am größten und verschwindet für eine orthogonale Orientierung. Der Zustand der 'out-of-phase' (Ψ_-) Linearkombination ist der niedrigere der beiden Anregungszustände, wenn die Übergangsmomente zueinander parallel aber senkrecht zur Verbindungslinie ihrer Schwerpunkte orientiert sind (Abb. 20). Sind die Übergangsmomente zueinander parallel und in Richtung der Verbindungslinie ihrer Schwerpunkte orientiert, ist die 'in-phase'-Kombination (Ψ_+) der energetisch günstigere Anregungszustand (Abb. 21). Für das Übergangsmoment des

Dimers gilt $M_{\pm} = 1/2^{1/2} (M_1 \pm M_2)$. Damit sind Strahlungsübergänge aus dem 'out-of-phase' (Ψ_-) Zustand in den Grundzustand verboten und werden nur mit geringer Wahrscheinlichkeit beobachtet.^{85,88}

Die potentielle Energie V des Systems kann unter Berücksichtigung der CR Wechselwirkung näherungsweise durch

$$V = IP - EA - C(r) \quad (2.5)$$

beschrieben werden. Die stabilisierende Wechselwirkung kommt dabei durch die Coulombanziehung $C(r)$ zwischen beiden Untereinheiten zustande. Um das Bild der Excimerstabilisierung zu vervollständigen, muß noch die Wechselwirkung zwischen den CR Zuständen und ER Zuständen durch eine Konfigurationswechselwirkungsrechnung (CI) berücksichtigt werden.⁸⁹

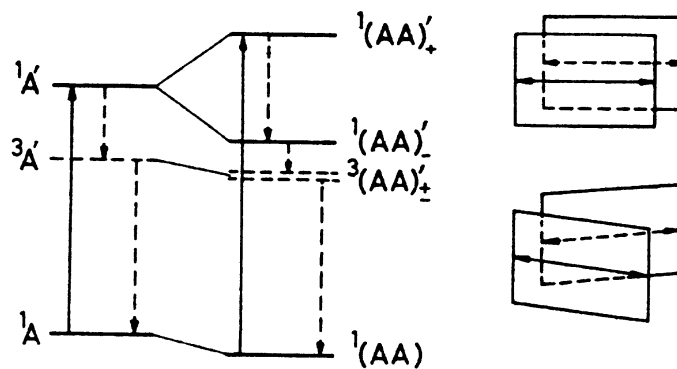


Abb. 20 Excitonaufspaltung im Falle senkrecht zur Verbindungslinie orientierter Übergangsmomente. Der Ausdruck $M_1 \cdot M_2$ in Gl. (2.4) wird positiv, wodurch der tiefste elektronisch angeregte Singlett-Zustand die out-of-phase (Ψ_-) Kombination wird.

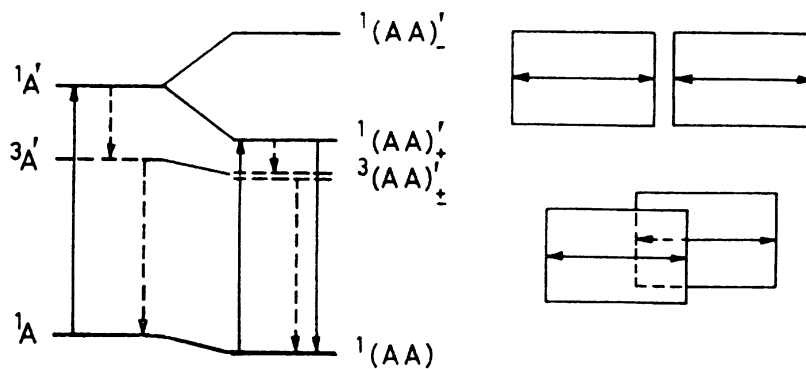


Abb. 21 Excitonaufspaltung im Falle zur Verbindungslinie orientierter Übergangsmomente. Der Ausdruck $M_1 \cdot M_2$ in Gl. (2.4) wird negativ, wodurch der tiefste elektronisch angeregte Singlett-Zustand die in-phase (Ψ_+) Kombination wird. (Abb. entnommen Ref. [88])

Die Bildung von Excimeren in Überschallmolekularstrahlen wurde ausführlich von den Gruppen von Levy und von Lim untersucht.^{17,90} Während nach Lim die Excimerbildung beim Fluoren-Dimer im wesentlichen auf der ER Wechselwirkung beruht, zeigte Levy an Benzofuranen, daß hier die Excimerstabilisierung nur mit einem CI Ansatz (d.h. Berücksichtigung von ER und CR Wechselwirkung) wiedergegeben werden kann. Nach Levy wird das lokale Minimum in der Potentialkurve des angeregten Zustandes im wesentlichen durch die vdW Anziehung und die ER Wechselwirkung verursacht. Das globale (Excimer) Minimum ist dagegen eine Folge der Wechselwirkung mit CR Zuständen, die mit abnehmendem intermolekularem Abstand an Einfluß gegenüber den ER Zuständen gewinnen. Dies wurde an dem Dibenzofuran/Furan "Excimer" demonstriert, bei dem die Übergangsmomente beider Monomereinheiten zueinander orthogonal orientiert sind und damit die Dipol-Dipol Exciton Kopplung verschwindet. In der Interpretation von Lim sind die beiden Minima im angeregten Zustand eine Folge der starken Geometrieabhängigkeit der ER Wechselwirkung und des unterschiedlichen Ursprungs der Excitonaufspaltung (S_1 bzw S_2). Bei einer dem Grundzustand vergleichbaren Geometrie ist danach die ER Wechselwirkung (S_1 -Aufspaltung) von wesentlich geringere Bedeutung als bei einer Excimergeometrie (S_2 -Aufspaltung). Die unterschiedliche Stärke der ER Wechselwirkung führt so zu zwei Minima in der Potentialkurve. Dies wurde aus der Korrelation zwischen der Bildungseffizienz von 'Excimeren' aus zwei leicht verschiedenen Molekülen und deren S_1 Energien abgeleitet.

Bei einem Elektronentransfer (ET) in der kondensierten Phase kann keine Unterscheidung zwischen intramolekularen Prozessen und durch die Umgebung hervorgerufenen Prozessen getroffen werden. Die Laserspektroskopie an Überschallmolekularstrahlen ermöglicht es dagegen, den photoinduzierten ET ohne Einfluß der Umgebung (bzw. unter definierter Solvation) zu studieren. Photoinduzierter ET in einem im Grundzustand gebundenen molekularen System AD aus einem Elektronenakzeptor A und einem Donor D kann als ein Prozeß angesehen werden, bei dem es zunächst zu einer lokalen Anregung (LE) unter Bildung von AD^* bzw. A^*D kommt, welche dann von einem ET gefolgt wird, d.h. $AD + hv \rightarrow A^*D \rightarrow AD^+$.^{23,91,92} Die typischen AD Systeme, die in der Gasphase untersucht wurden, lassen sich in zwei Gruppen einteilen: (a) Komplexe, die im Grundzustand im wesentlichen durch vdW-Kräfte gebunden sind und (b) Bichromophore D-B-A, d.h. Supermoleküle in denen die Akzeptor- und Donorgruppe über eine (flexible) aliphatische Brücke B verbunden sind. Die theoretische Beschreibung eines ET *innerhalb* eines

elektronischen π -Systems eines einzelnen Moleküls muß davon unterschieden werden, wengleich jedoch eine Reihe von Ähnlichkeiten existieren.

Die für den ET relevanten elektronischen Zustände sind der Grundzustand $|g\rangle$ von AD, der tiefste elektronisch angeregte Zustand $|LE\rangle$ (entspricht A^*D) und der ionische Zustand $|ion\rangle$ (entspricht A^-D^+). Der ionische Zustand ist durch die Coulomb-Anziehung stark gebunden und hat daher einen kleineren Gleichgewichtsabstand A-D als die anderen beiden Zuständen. Die wesentlichen Eigenschaften des AD Systems werden bestimmt durch die Energie des LE Zustandes und des ionischen Zustandes im relevanten Bereich des Konfigurationsraumes. Der Konfigurationsraum Q kann durch sechs Koordinaten beschrieben werden, die den intermolekularen Abstand und die Eulerwinkel umfassen. Die drei für den ET wichtigen sechs-dimensionalen Potentialflächen (PES) sind damit $V_g(Q)$, $V_{LE}(Q)$ und $V_{ion}(Q)$ für den Grundzustand, den LE-Zustand und den ionischen Zustand mit den Gleichgewichtsgeometrien Q_g , Q_{LE} und Q_{ion} . In Abhängigkeit von der Energielücke zwischen $V_{LE}(Q)$ und $V_{ion}(Q)$ kann das System in vier verschiedene Gruppen eingeteilt werden (Abb. 22)

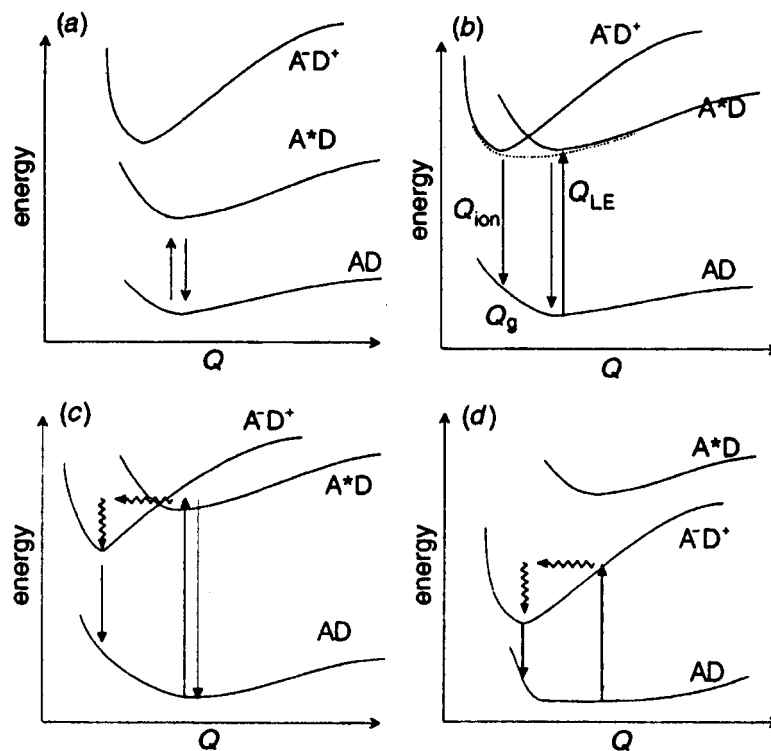


Abb. 22 Schematische Darstellung der PES in den vier für den Elektronentransfer relevanten Fällen a)-d). (Abb. entnommen Ref. [91])

a) Im gesamten Bereich gilt $V_{\text{ion}} \gg V_{\text{LE}}$, d.h. der LE und der $|\text{ion}\rangle$ Zustand sind nahezu ungestört. Ein ET ist energetisch nicht möglich und das angeregte System relaxiert durch resonante Emission $A^*D \rightarrow AD$, wie im Falle von vdW-Komplexen, die aus aromatischen Molekülen und beispielsweise Edelgasatomen bestehen.

b) Der $|\text{LE}\rangle$ und der $|\text{ion}\rangle$ Zustand sind nahezu resonant, d.h. $V_{\text{LE}}(Q_{\text{LE}}) \approx V_{\text{ion}}(Q_{\text{ion}})$. Damit ist ein ET reversibel und Absorptions- und Emissionsspektren werden verursacht von Übergängen, die vom A^*D Zustand ausgehen bzw. enden, welcher aber durch den ionischen Zustand A^-D^+ gestört sind.

c) Die Potentialkurven des $|\text{LE}\rangle$ und des $|\text{ion}\rangle$ Zustandes kreuzen sich, so daß die Schwingungszustände des LE Zustandes resonant zu einer hohen Schwingungszustandsdichte des ionischen Zustandes sind, die praktisch ein Kontinuum bilden, d.h. es gilt $V_{\text{LE}}(Q_{\text{ion}}) > V_{\text{ion}}(Q_{\text{ion}})$ und $V_{\text{ion}}(Q_{\text{LE}}) > V_{\text{LE}}(Q_{\text{LE}})$. Unter diesen Bedingungen findet ein irreversibler ET statt: $|\text{LE}\rangle \rightarrow |\text{ion}\rangle$. Für den zunächst angeregten $|\text{LE}\rangle$ Zustand gibt es die Möglichkeit durch resonante Fluoreszenz $A^*D \rightarrow AD + h\nu$ oder durch Exciplex-Emission $A^-D^+ \rightarrow AD + h\nu$ nach einem vorangegangenen ET zu zerfallen. Das Verhältnis der Quantenausbeuten beider Emissionen ist dabei vom relativen Verhältnis der Reaktionskanäle im angeregten Zustand abhängig.

d) Für den Fall, daß der ionische Zustand im gesamten Bereich der tiefste elektronisch angeregte Zustand ist, findet ein Übergang zwischen AD und A^-D^+ in Absorption und Emission statt. Absorptions- und Emissionsspektren sind daher diffus, wie bei den CT-Komplexen in der kondensierten Phase.

Im folgenden wird nur der Fall c) näher ausgeführt. Es muß jedoch angemerkt werden, daß die Übergänge zwischen den verschiedenen Systemen fließend sind.

Die Zustände AD , A^*D und A^-D^+ sind keine Eigenzustände des molekularen Hamiltonoperators, sondern diabatische Zustände. Um die adiabatischen Zustände zu erhalten, muß die Kopplung zwischen diesen Zuständen berücksichtigt werden. Aufgrund der großen Energielücke zwischen den anderen Zuständen wird nur die Kopplung zwischen dem $|\text{LE}\rangle$ und dem $|\text{ion}\rangle$ Zustand durch das elektronische Kopplungselement $H_{\text{LE,ion}}(Q)$ berücksichtigt. Dieses Kopplungselement ist nach Beens und Weller dem Überlappintegral S_{DA} der im ET involvierten Molekülorbitale proportional. In einfachster Näherung sind das für den Fall A^*D bzw. A^-D^+ gerade die obersten besetzten Orbitale ϕ von D und A.

Damit gilt für das Kopplungselement

$$H_{LE,ion}(Q) = kS_{DA} = k \langle (\varphi_{HOMO})_D (\varphi_{HOMO})_A \rangle_Q.$$

Dieses Kopplungselement ist stark von der Geometrie Q abhängig. Es ändert sich exponentiell mit dem intermolekularen Abstand R_{AD} und hängt außerdem von der Orientierung zwischen A und D ab. Durch Diagonalisierung des Hamiltonoperators erhält man zwei adiabatische Zustände $|A\rangle$ und $|B\rangle$, wobei für die PES des energetisch tieferen Zustandes $|A\rangle$ gilt:

$$V_A(Q) = \bar{V}(Q) - \left\{ 4[H_{LE,ion}(Q)]^2 + [V_{LE}(Q) - V_{ion}(Q)]^2 \right\}^{1/2} / 2$$

mit $\bar{V}(Q) = [V_{LE}(Q) + V_{ion}(Q)] / 2$. Die elektronische Wellenfunktion $|A(Q)\rangle$ ist gegeben durch $|A(Q)\rangle = a(Q)|LE\rangle + b(Q)|ion\rangle$ mit $a = \cos \theta$ und $b = \sin \theta$ und $2\theta = \arctan \{ 2H_{LE,ion}(Q) / [V_{LE}(Q) - V_{ion}(Q)] \}$. Die starke Abhängigkeit des, durch die Größe von a und b gegebenen, Charakters der Wellenfunktion $|A\rangle$ von der Geometrie Q zeigt sich in der starken Geometrieabhängigkeit von $H_{LE,ion}(Q) \sim S_{AD}$ und der Energiedifferenz $|V_{LE}(Q) - V_{ion}(Q)|$. Bei der LE-Gleichgewichtsgeometrie Q_{LE} gilt im betrachteten Fall $V_{ion}(Q) \gg V_{LE}(Q)$ und damit $a^2(Q) \gg b^2(Q)$, während bei der Gleichgewichtsgeometrie Q_{ion} , die umgekehrten Verhältnisse gelten $b^2(Q) \gg a^2(Q)$.

Ein ET kann nun auf zwei alternative Arten beschrieben werden: **(1.)** in einer diabatischen Basis, bei welcher der $|LE\rangle \rightarrow |ion\rangle$ Übergang als ein irreversibler Übergang von diskreten Zuständen zu Kontinuumszuständen im statistischen Limit der Theorie der strahlungslosen Übergänge betrachtet wird oder **(2.)** in einer adiabatischen Basis, als eine Bewegung auf der PES des $|A\rangle$ Zustandes von der Q_{LE} Region mit überwiegendem LE Charakter hin zur Q_{ion} Region mit überwiegendem ionischen Charakter. Die Wahl des Basissatzes ist abhängig von der Stärke der elektronischen Kopplung zwischen dem $|LE\rangle$ und $|ion\rangle$ Zustand. Am Kreuzungspunkt Q_c der beiden diabatischen Kurven, d.h. für $V_{LE}(Q_c) = V_{ion}(Q_c)$, gilt: $V_A(Q_c) = \bar{V}(Q_c) - H_{LE,ion}(Q_c)$ und $a^2(Q_c) = b^2(Q_c)$. Für die Kopplung entscheidend sind die Größe der Kopplungskonstanten $H_{LE,ion}(Q_c)$ und der energetische Unterschied ΔV zwischen dem Kreuzungspunkt Q_c und dem Minimum des LE Zustandes ($\Delta V = V(Q_c) - V_{LE}(Q_{LE})$). Es können zwei Fälle unterschieden werden (Abb. 23):

(I) *schwache Kopplung*; Sie liegt vor, wenn $\Delta V > H_{LE,ion}(Q_c)$. In diesem Fall hat die PES des $|A\rangle$ Zustandes zwei lokale Minima, die durch eine Barriere mit der ungefähren Höhe $\Delta V_A = \Delta V - H_{LE,ion}(Q_c)$ getrennt sind. Außerhalb des Gebietes Q_c wird der $|A\rangle$ Zustand gut durch die jeweiligen diabatischen Wellenfunktionen $|LE\rangle$ bzw. $|ion\rangle$ beschrieben. Im Bereich Q_{LE} liegt praktisch der reine $|LE\rangle$ Zustand vor, so daß das Absorptionsspektrum dem nahezu ungestörten $AD \rightarrow A^*D$ Übergang entspricht. Unter der Annahme eines konstanten elektronischen Kopplungselementes im Bereich der Kurvenkreuzung, ist die Geschwindigkeit für einen ET von den verschiedenen vibronischen Zuständen $|v_{LE}\rangle$ des $|LE\rangle$ Zustandes in das Quasikontinuum des $|ion\rangle$ Zustandes faktisch nur eine Funktion des FC-Faktors. Nach Fermi's Goldener Regel gilt im eindimensionalen Fall für die ET-Geschwindigkeitskonstante $k_{ET} = (1/h) [V_{LE,ion}(Q)]^2 FC(v_{LE}) \rho_{ion}$. Alternativ kann der ET auch als ein Tunnelprozeß durch die Barriere in der Potentialkurve des $|A\rangle$ Zustandes angesehen werden.

(II) *starke Kopplung*; Sie liegt vor, wenn $H_{LE,ion}(Q_c) \geq \Delta V$. In diesem Fall besitzt die PES des $|A\rangle$ Zustandes keine Barriere und die $|LE\rangle$ und $|ion\rangle$ Zustände sind im Bereich Q_c stark gekoppelt. Die dadurch vorhandene hohe Zustandsdichte bewirkt, daß die einzelnen Absorptionsübergänge überlappen und die Absorptionen breit und strukturlos werden. Die Dynamik im angeregten Zustand entspricht der Bewegung eines Wellenpaketes entlang der Potentialkurve des $|A\rangle$ Zustandes mit anfänglich $a^2(Q) \approx 1$ in die Region Q_{ion} mit $b^2(Q) \approx 1$, was einer Ladungstrennung entspricht.

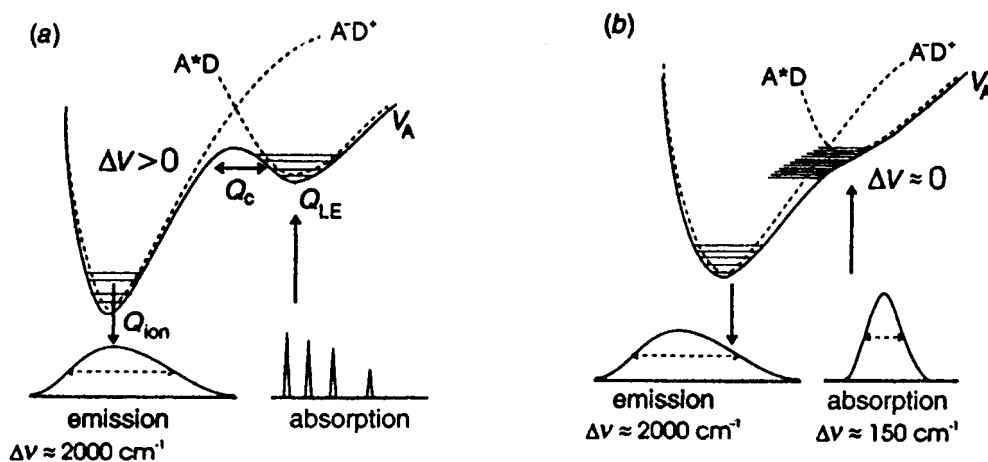


Abb. 23 Potentialkurve für den $|A\rangle$ Zustand und den Einfluß auf Absorption- und Emissions-Spektren im Falle (a) schwacher Kopplung und (b) starker Kopplung. (Abb. entnommen Ref. [91])

Die Geschwindigkeit des ET's kann aus Messungen der Lebensdauer des freien A^* und des A^*D Zustandes oder aus dem Verhältnis der Quantenausbeuten von Exciplex- und resonanter Emission bestimmt werden. Ist k_{ET} zu groß, um direkt gemessen werden zu können, kann sie auch aus der homogenen Linienverbreiterung von rovibronischen Übergängen im Absorptionsspektrum bestimmt werden.

2.7 Duale Fluoreszenz der Aminobenzonitrile

Lippert untersuchte 1959 das Fluoreszenzemissionsspektrum von DMABN in einer Reihe unterschiedlicher Lösungsmittel.⁷ In polaren Lösungsmitteln beobachtete er Emissionsspektren, die sich aus zwei Banden zusammensetzten (duale oder anomale Fluoreszenz) (Abb. 24). Die kürzerwellige Bande (L_b oder b^* Emission), die von der Lösungsmittelpolarität weitgehend unabhängig ist, wurde der gewöhnlichen Emission aus dem sog. 'locally excited' (LE)-Zustand zugeordnet, die längerwellige Bande (L_a oder a^* Emission), deren Verschiebung stark lösungsmittelabhängig ist, der Emission aus einem Ladungstransfer- (CT) Zustand. Seit dieser Entdeckung wurden eine Vielzahl von Experimenten zur dualen Fluoreszenz durchgeführt und eine Reihe sich z.T. stark widersprechender Erklärungen veröffentlicht.⁹³

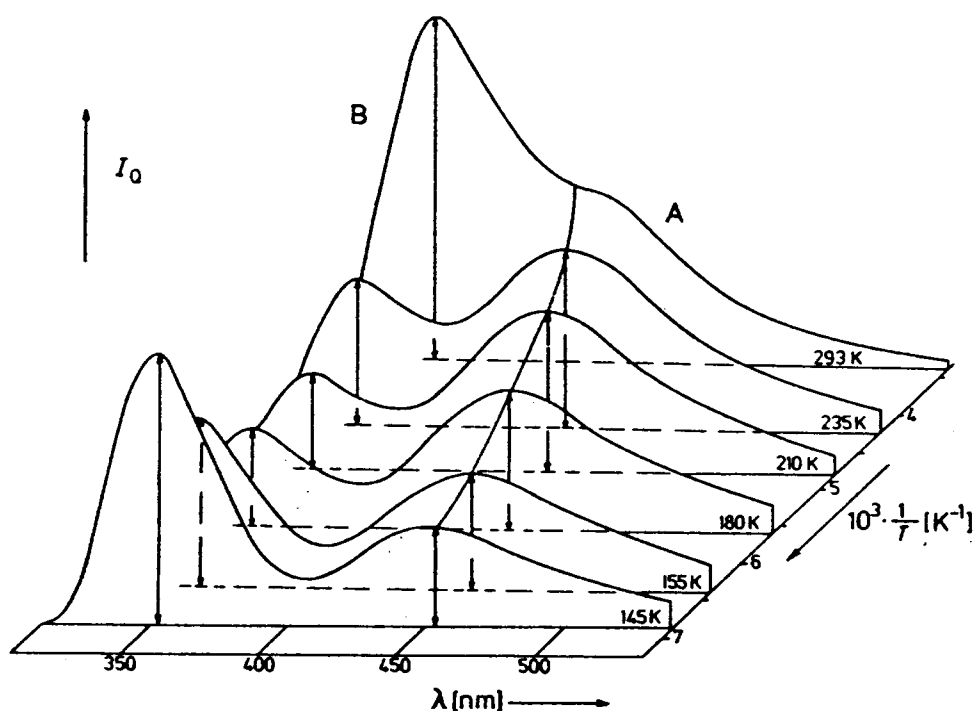


Abb. 24 Emissionsspektren von DMABN in n-Butylchlorid bei unterschiedlichen Temperaturen. Der LE Zustand wird durch die Symmetrieklassifizierungen B oder L_b und der CT Zustand durch A oder L_a bezeichnet. (Abb. entnommen Ref. [6])

Die publizierte Literatur zu diesem Thema ist zu umfangreich und auch zu widersprüchlich, als daß sie hier auch nur ansatzweise umfassend wiedergegeben werden könnte. Statt dessen werden die wichtigsten experimentellen Befunde und die heute diskutierten Modellvorstellungen zur dualen Fluoreszenz zusammengefaßt. Diese Modelle werden, soweit es zum Verständnis der Experimente notwendig ist, im folgendem kurz beschrieben und im Anschluß an die experimentellen Resultate ausführlicher behandelt.

Eines der ältesten und heute weitgehend akzeptierten Modelle führt die duale Fluoreszenz von DMABN auf einen intramolekularen Ladungstransfer (ICT) zwischen der Dimethylaminogruppe (Donor) und der Benzonitrilgruppe (Akzeptor) zurück.⁹⁴⁻⁹⁷ Der ICT ist dabei mit einer Verdrillung der Dimethylaminogruppe gekoppelt, so daß das lone pair Orbital des Amino-Stickstoffs vom π -System des Phenylringes entkoppelt wird und im CT Zustand die Dimethylaminogruppe orthogonal zum Phenylring orientiert ist. Der Mechanismus entspricht einer adiabatischen Photoreaktion, bei der sich der Dihedralwinkel (Twistwinkel), der die Dimethylaminogruppe und den Phenylring umfaßt, ändert. Der Prozeß wurde daher mit der Abkürzung TICT (twisted intramolecular CT) versehen (Abb. 25). Die rotverschobene Emission ist die Folge der großen Grundzustandsrepulsion bei der TICT Geometrie.

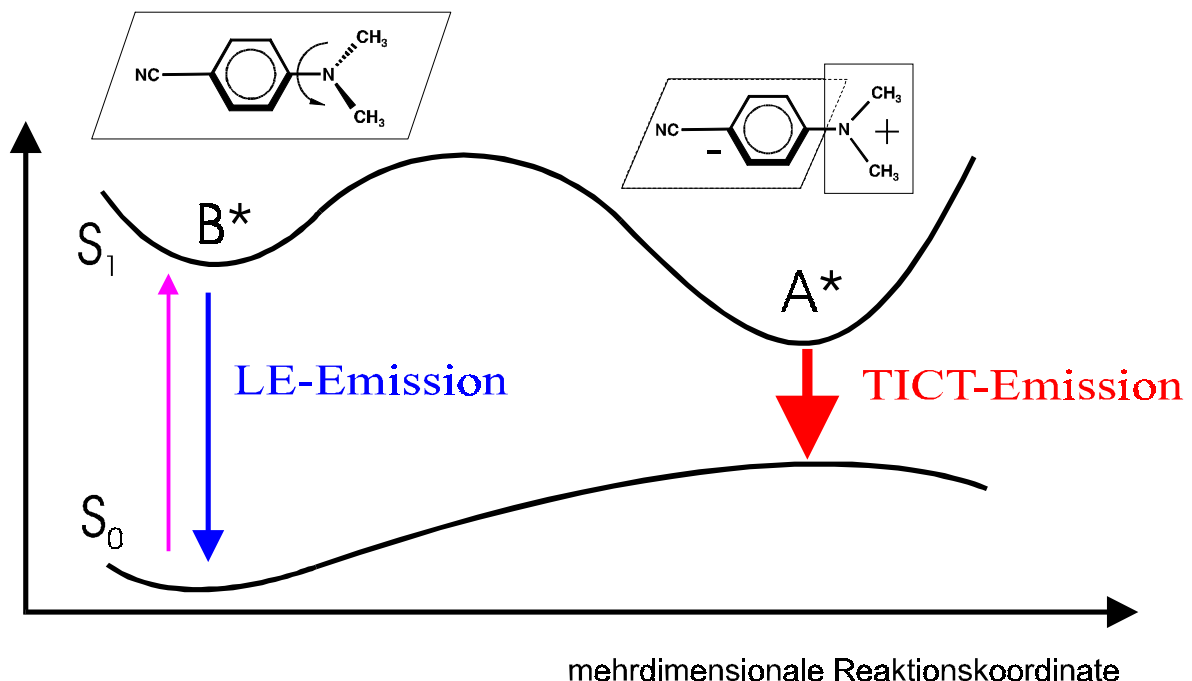
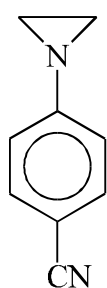


Abb. 25 Schematische Darstellung des TICT-Modells, bei dem es durch eine Verdrillung der Dimethylaminogruppe zum Auftreten einer rotverschobenen Emission (a* Bande) kommt. Die Reaktionskoordinate umfaßt in neueren Interpretationen neben dem Twistwinkel auch andere inter- und intramolekulare Koordinaten. Polare Lösungsmittel verkleinern die Barriere zwischen dem B* (= LE) Zustand und dem A* (= CT) Zustand und bewirken weiterhin eine energetische Absenkung des stark polaren TICT Zustandes.

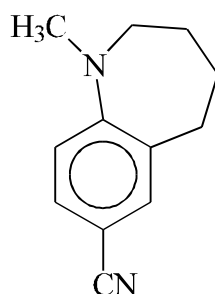
Nach einem anderen, vor kurzem vorgeschlagenen, Modell kommt es zur dualen Fluoreszenz durch einen ICT, der mit einem Abknicken der Nitrilgruppe innerhalb der Phenylringebene verbunden ist. Dieses sog. RICT (**re**hybridisation by **ICT**) Modell entspricht praktisch dem TICT Modell, jedoch wird die Reaktionskoordinate bezüglich des Twistwinkels gegen die Konformation der Nitrilgruppe ausgetauscht.⁹⁸ Ein weiteres Modell, der PICT (**p**lanarer **ICT**) Mechanismus, erklärt die duale Fluoreszenz durch eine lösungsmittelinduzierte Jahn-Teller-Kopplung zwischen dem S_1 und S_2 Zustand von DMABN.⁹⁹ Die entscheidende Reaktionskoordinate für diesen Prozeß ist der Übergang von einer pyramidalen Dimethylaminogruppe zu einer mit planarer Konformation. Neben diesen Modellen, die von einem intramolekularen Ladungstransfer ausgehen, wurde auch ein intermolekularer Mechanismus vorgeschlagen.¹⁰⁰ Danach ist eine *spezifische* Wechselwirkung zwischen dem Chromophor und einem oder mehreren Lösungsmittelmolekülen unter Bildung von Exciplexen, jedoch ohne ausgeprägten Ladungstransfer, für die duale Fluoreszenz verantwortlich.

2.7.1 Experimente zur dualen Fluoreszenz der Aminobenzonitrile

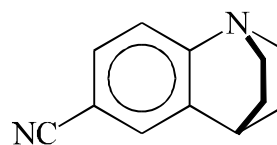
Experimente zur dualen Fluoreszenz von DMABN wurden in der flüssigen Phase und an Molekularstrahlen durchgeführt. Weiterhin wurden eine Vielzahl quantenchemischer Rechnungen publiziert. Die Strukturformeln und Abkürzungen der im folgenden erwähnten Verbindungen sind in den Abb. 26 und 38 (S. 104) zusammengefaßt.



P3C



NMC7



CBQ

Abb. 26 Strukturformeln von P3C, NMC7 und CBQ. Bei diesen Derivaten von DMABN ist die Konformation und Flexibilität der Aminogruppe auf gezielte Weise verändert. Neben P3C, bei dem sich der Amino-Stickstoff in einem 3-gliedrigen Ring befindet, wurden auch die entsprechenden Derivate PxC mit einem x-gliedrigem Ring untersucht.

Konformationsabhängigkeit. Nach Lipperts Entdeckung wurden insbesondere von Grabowski und Mitarbeitern eine Vielzahl weiterer Studien durchgeführt, die neben DMABN auch eine Reihe von Modellverbindungen einschlossen.^{6,95} Bei diesen Modellverbindungen ist die Konformation der Aminogruppe durch Derivatisierung von DMABN fixiert. Zu den Modellverbindungen gehörten EIN, TMCA und CBQ, bei denen sich die Aminogruppe entweder starr in der Molekülebene befindet (EIN)¹⁰¹ oder aus der Phenylringebene herausgedreht ist (TMCA und CBQ).^{102,103} Die Verbindungen mit der erzwungenen planaren Konformation (EIN) zeigten keine duale Fluoreszenz, sondern nur b* Emission. Dagegen wurde bei den Molekülen mit herausgedrehter Aminogruppe nur a* Emission beobachtet. Diese Experimente trugen wesentlich zur Entwicklung des TICT-Modells bei.

In jüngerer Zeit wurde von Zachariasse und Mitarbeiter der Einfluß der Inversionsmode des Amino-Stickstoffs auf die duale Fluoreszenz untersucht.^{99,104} In der Reihe der Modellverbindungen P3C bis P8C, bei denen sich der Amino-Stickstoff in einem 3- bis 8 gliedrigem Ring befindet, wurde eine starke Abnahme des a*/b* Fluoreszenzintensitätsverhältnisses mit kleiner werdender Ringgröße beobachtet. Für die Verbindung P3C mit dem kleinsten heterocyclischen Ring wird auch in stark polaren Lösungsmitteln keine a* Emission beobachtet. Dies wurde auf die mit abnehmender Ringgröße höhere Inversionsbarriere zurückgeführt. Im Unterschied zu EIN wird für die Modellverbindung NMC7, bei der ebenfalls eine orthogonale Konformation der Aminogruppe durch den heterocyclischen Ring verhindert wird, duale Fluoreszenz mit überwiegender a* Emission beobachtet.¹⁰⁴ Dies wurde mit der im Vergleich zu EIN erhöhten Flexibilität der Aminogruppe in NMC7 erklärt. Zwar ist die Einnahme einer 90° Konformation der Aminogruppe für NMC7 nicht möglich, jedoch zeigen eigene *ab initio* Geometrieoptimierungen auf HF/3-21G Niveau, daß die Aminogruppe im Grundzustand bereits erheblich vorverdrillt ist. NMC7 kann also weder als eine planare noch als eine TICT-Modellverbindung betrachtet werden.

Energielücke zwischen S_1 und S_2 . Von Zachariasse et al. wurde ein Zusammenhang zwischen dem energetischen Abstand des S_1 und S_2 Zustandes und dem Auftreten von dualer Fluoreszenz hergestellt.⁹⁹ Danach tritt duale Fluoreszenz nur auf, wenn beide Zustände energetisch nahe beieinander liegen. Liegen dagegen beide Zustände weit auseinander, kommt es ausschließlich zu b* Emission, wenn der L_b Zustand dem S_1 entspricht bzw. zu a* Emission, wenn der L_a Zustand dem S_1 entspricht (Abb. 27). Dieser Zusammenhang erklärt das ausschließliche Auftreten von b* Fluoreszenz bei ABN (Energiedifferenz $\Delta E(L_b-L_a) = - 0.37$ eV)

und von a^* Emission bei CBQ ($\Delta E(L_b-L_a) = 0.39 \text{ eV}$). Bei DMABN ist der energetisch tiefere L_b Zustand nur 0.21 eV vom L_a Zustand entfernt und duale Fluoreszenz wird beobachtet.¹⁰⁵

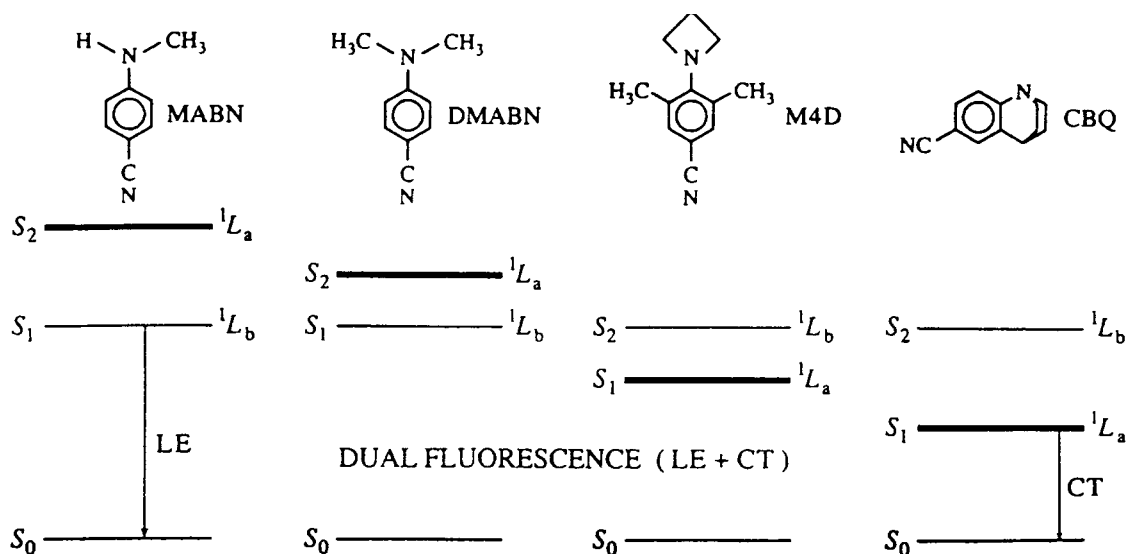


Abb. 27 Zusammenhang zwischen dem energetischen Abstand des S_1 und S_2 Zustandes und dem Auftreten von dualer Fluoreszenz. Während für MABN und CBQ nur eine Emissionsbande gefunden wird, tritt bei DMABN und M4D duale Fluoreszenz auf. (Abb. entnommen Ref. [104])

Polarisation der Absorptions- und Emissionsbanden. Bei DMABN ist die Absorption in den L_b Zustand entlang der langen Trägheitsachse (a-Achse) polarisiert, die langwellige Kante jedoch entlang der kurzen Trägheitsachse (b-Achse), die sich in der Molekülebene befindet (Abb. 28).⁶

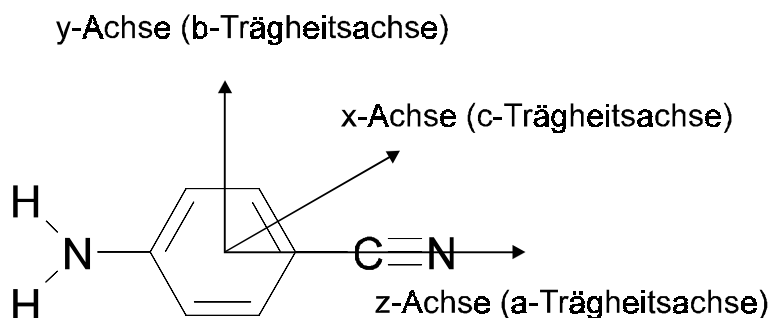


Abb. 28 Anordnung der Achsen im kartesischen und im Hauptachsen-Koordinatensystem für ABN. Bei DMABN ist die Achsenanordnung identisch.

Für die b^* Emissionsbande wird gleichfalls eine gemischte Polarisation beobachtet. Die kurzwellige Kante ist entlang der b-Achse polarisiert, ansonsten überwiegt die dazu orthogonale Polarisation. Die Absorption und Emission in bzw. aus dem L_a Zustand ist entlang der a-Achse polarisiert.^{106,107} Infolgedessen besitzt bei DMABN der tiefste angeregte Zustand

(in der Punktgruppe C_2) B Symmetrie und der nächsthöhere S_2 Zustand, der den größten Teil der Intensität trägt, A Symmetrie. Dies wird auch durch Messungen und Berechnungen der Oszillatorenstärke für die Übergänge in den L_b bzw. L_a Zustand bestätigt.¹⁰⁵

Konzentrationsabhängigkeit. In sehr verdünnten Lösungen wurde keine Abhängigkeit des Intensitätsverhältnisses der LE/CT Emission von der Konzentration an DMABN gefunden.¹⁰⁸ Bei höheren Konzentrationen ($> 10^{-3}$ mol/l) oder bei schlechter Löslichkeit des Chromophors (z.B. bei tiefen Temperaturen in Lösungen des Chromophors in Kohlenwasserstoffen) wurde jedoch eine Konzentrationsabhängigkeit gefunden, die zumindest teilweise der Bildung von Excimeren (Dimeren) zugeordnet wurde.¹⁰⁹⁻¹¹² Khalil führte aus diesen Experimenten die duale Fluoreszenz in *verdünnter* Lösung auf eine Excimerbildung zurück, was jedoch von Mataga et al. widerlegt wurde.^{108,109}

Absorptions- und Emissionsspektren. Das Absorptionsspektrum von DMABN in n-Heptan besteht aus zwei sich nahezu überlappenden Banden mit Absorptionsmaxima bei 4.00 eV (S_1) und bei 4.42 eV für die intensitätsstärkere zweite Bande (S_2). In einem polarerem Lösungsmittel (Diethylether) wird die intensivere Bande um ~ 0.1 eV rotverschoben. Dies wird als Anzeichen für einen Ladungstransfer und ein größeres Dipolmoment im S_2 Zustand interpretiert. Das Emissionsspektrum von DMABN in einem unpolaren Lösungsmittel (Cyclohexan) besteht ebenfalls aus zwei Banden. Die "normale" Fluoreszenz (LE) hat ihr Maximum bei 3.6 eV, während die zweite Bande als sehr schwache Schulter bei 3.2 eV erscheint. In polarerem Lösungsmitteln kommt es zu einer Intensitätsabnahme der LE Bande, während die CT Bande stark an Intensität gewinnt.¹¹³⁻¹¹⁵ Außerdem wird die CT Bande stärker rotverschoben. Im Gegensatz dazu bleibt die Position der LE Bande von der Lösungsmittelpolarität nahezu unbeeinflusst. Das Emissionsmaximum der CT Bande konnte mit der Polarität des Lösungsmittels unter Anwendung der Solvatochromiegleichungen nach Lippert, Mataga und Liptay korreliert werden.⁶ Die Emissions-Quantenausbeuten zeigen eine komplizierte Temperaturabhängigkeit.¹¹⁶ In der Regel wird mit zunehmender Temperatur eine geringe Zunahme der Quantenausbeute der CT Emission beobachtet. Die LE Emission durchläuft mit zunehmender Temperatur ein Intensitätsminimum. Aus Messung der Temperaturabhängigkeit der Quantenausbeuten und kinetischen Experimenten wurden die Geschwindigkeitskonstanten (Aktivierungsenergien) für die Bildung des CT Zustandes aus dem LE Zustand bestimmt.¹¹⁷⁻¹¹⁹ Hier gelangte man zu sich widersprechenden Resultaten.

Zunächst wurde keine oder nur eine geringe Aktivierungsbarriere zwischen dem LE und CT Zustand gefunden.¹²⁰ Experimente mit besserer zeitlicher Auflösung berichten jedoch von einer Aktivierungsbarriere zwischen 1 und 5 kcal/mol, welche mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels abnimmt.^{118,119}

Einfluß der Lösungsmittelviskosität. Eine Abhängigkeit der CT Emission von der Lösungsmittelviskosität wird erwartet, wenn der Chromophor große konformative Änderungen nach der Photoanregung erfährt (z.B. bei einer Verdrillung der Aminogruppe). Zunächst wurde von einer starken Abhängigkeit der CT Emission von der Viskosität der Lösungsmittels berichtet.⁹⁶ Nachfolgend zeigte eine andere Gruppe jedoch, daß das Emissionsverhalten von der Viskosität des Lösungsmittels kaum beeinflusst wird, sondern die Polarität der ausschlaggebende Faktor ist.¹²¹ Keine Abhängigkeit von der Viskosität wurde auch bei Derivaten von DMABN mit längeren Alkylketten an der Aminogruppe gefunden, bei denen der Viskositäts-Effekt stärker ausgeprägt sein sollte, wenn eine Verdrillung der Aminogruppe stattfindet.¹⁰⁴

Korrelation der Emissionsenergien mit den Moleküleigenschaften. Im Rahmen des TICT-Modells bzw. dem damit verknüpften Prinzip des minimalen Überlapps, ist eine Korrelation der CT-Emissionsenergie mit den Redoxpotentialen der Dimethylaminogruppe und der Benzonitrileinheit zu erwarten (wie bei einem intramolekularen Exciplex; vgl. mit Rehm-Weller-Gl., S. 32).⁶ Dies konnte jedoch für DMABN und eine Reihe verwandter Verbindungen nicht bestätigt werden.¹²² Gleichwohl war zuvor, von genau dieser Korrelation berichtet worden.¹²³

Jet-Experimente. Die Resultate der verschiedenen Arbeitsgruppen aus den spektroskopischen Untersuchungen an Überschallmolekularstrahlen sind im allgemeinen in guter Übereinstimmung, führten jedoch zu unterschiedlichen Interpretationen.¹²⁴ Für das jet-gekühlte und isolierte DMABN wurde keine duale Fluoreszenz beobachtet, sondern ausschließlich Emission aus dem LE-Zustand.¹²⁵⁻¹²⁷ Kobayashi et al. untersuchten 1:1 Komplexe von DMABN mit Ar, H₂O und CF₃H.¹²⁸ Auch für diese Komplexe wurde generell keine CT Fluoreszenz gefunden. Zur Erklärung wurde angenommen, daß *ein* Lösungsmittelmolekül nicht ausreicht, um den (TI)CT Zustand zu stabilisieren, wobei insbesondere auch die Geometrie des Komplexes, d.h. der Ort an dem das Lösungsmittelmolekül an den Chromophor bindet, von Bedeutung ist. Für

den 0_0^0 Übergang der 1:1 Komplexe im Absorptionsspektrum wurden unterschiedliche Verschiebungen gegenüber dem isolierten DMABN gefunden. Für H_2O und CF_3H wurde eine leichte Blauverschiebung beobachtet, die mit der ungünstigen Orientierung der polaren Lösungsmittelmoleküle nach der Anregung von DMABN erklärt wurde. Infolge der Photoanregung soll es zu einer veränderten Ladungsverteilung (Umkehrung des lokalen Dipolmomentes) im Benzonitril-Teilsystem kommen, die für die ursprüngliche Orientierung der Lösungsmittelmoleküle energetisch ungünstig ist. Eine Abhängigkeit der 0_0^0 Übergangsenergie von der Geometrie des 1:1 Clusters (mit CH_4 , H_2O , Aceton, Acetonitril und CH_2Cl_2 als Komplexpartner) beobachteten auch Bernstein et al.^{125,129} Bei den Clustergeometrien, bei denen sich das Lösungsmittelmolekül im Bereich der Benzonitrilgruppe befindet, wurde eine geringe Verschiebung und eine zum isolierten DMABN ähnliche Schwingungsstruktur in der Absorption gefunden. Eine starke Rotverschiebung und ein völlig verändertes Schwingungsmuster wurde für Clustergeometrien beobachtet, bei denen die Bindung im Bereich der Dimethylaminogruppe erfolgt. Die Clusterstruktur wurde aus diesen Beobachtungen her abgeleitet und teilweise durch spektrales Lochbrennen bestätigt. Kajimoto et al. bestimmte aus Messungen der Rotationskonturen im Absorptionsspektrum die Geometrien der $\text{DMABN}\cdot\text{Ar}$ und $\text{DMABN}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 1:1 Cluster.¹³⁰ Für den $\text{DMABN}\cdot\text{Ar}$ Cluster wurde eine Struktur gefunden, bei der sich das Ar-Atom ca. 350 pm oberhalb des Benzolringes befindet. Beim Wassercluster soll sich das Wassermolekül in der Ebene des Phenylringes befinden und an die Nitrilgruppe und den Phenylring gebunden sein.

Die Auswirkungen extensiver Clusterbildung auf das Emissionsspektrum von DMABN wurde von Phillips et al. untersucht.¹²⁷ Die dabei untersuchten Cluster bestanden aus mehreren Molekülen des Chromophors (DMABN) und einer Reihe verschiedener Lösungsmittelmolekülen. Unter diesen Bedingungen wurde bei den Komplexen mit polaren Lösungsmitteln eine zweite rotverschobene Emissionsbande gefunden. Das Auftreten von dualer Fluoreszenz wurde außerdem auf die Bildung homogener Cluster von DMABN zurückgeführt. Von einer rotverschobenen Emission durch die Bildung homogener DMABN Cluster (Dimer) war zuvor auch schon von Zewail berichtet worden.¹³¹

Ein Handicap der meisten Jet-Experimente (mit Ausnahme der Experimente von Bernstein et al., aber insbesondere der von Phillips et al.) besteht in der fehlenden Information bezüglich der Zusammensetzung des Molekularstrahles. Sowohl die Fluoreszenzanregungs- wie die Emissionsexperimente wurden in den meisten Untersuchungen ohne Masseninformatio-

durchgeführt. Dadurch ist die Zuordnung der Spektren zu einer bestimmten Clustergröße und -sorte stark erschwert (insbesondere H₂O kann als Verunreinigung leicht in einer Düsenstrahlexpansion vorkommen).

Neben DMABN wurden Jet-Untersuchungen auch an einer Vielzahl verwandter Verbindungen durchgeführt. Für TMCA wurde ein schwingungsstrukturloses Absorptionsspektrum beobachtet, während das Emissionsspektrum eine starke Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge zeigte.¹³² Mit zunehmender Anregungsenergie wurde eine Verschiebung des Emissionsmaximums von 380 nm zu 335 nm beobachtet. Die langwellige Emissionsbande wurde der Emission aus einem CT Zustand (S₁ in diesem Fall) zugeordnet. TMCA ist damit eines der wenigen mit DMABN direkt verwandten Moleküle, welches im isolierten Zustand CT Emission zeigt. Für das Esterderivat von DMABN, dem Dimethylaminobenzoessäuremethylester DMABME (Me)₂N-C₆H₄-COOMe wurde von Jouvét et al. unter isolierten Bedingungen im Fluoreszenzanregungsspektrum ein mit zunehmender Anregungsenergie schwach ansteigender Untergrund beobachtet. Dies wurde ebenfalls der Bildung eines (TI)CT Zustandes zugeschrieben.¹³³⁻¹³⁵ Aus den Rotationskonturen der rovibronischen Übergänge des Esters wurde eine gemischte Polarisation abgeleitet, welches ebenfalls auf eine Kopplung mit einem zweiten elektronisch angeregten Zustand (TICT) hindeutet.

Von Herbich et al. wurden heterocyclische Derivate von DMABN und deren Komplexe mit Methanol und Acetonitril untersucht.¹¹⁴ Das Auftreten von dualer Fluoreszenz für die heterogenen Komplexe wurde dabei durch einen TICT-Mechanismus erklärt.

Spezifische Wechselwirkungen. Hinweise auf eine spezifische Wechselwirkung zwischen DMABN und dem Lösungsmittel wurden von verschiedenen Gruppen berichtet. Cazeau et al. fanden, daß die Anwesenheit von "Wasserspuren" (d.h. c_{H₂O} ≤ 10⁻⁵ mol/l) im Lösungsmittel zu einer Intensitätszunahme bzw. überhaupt erst zum Auftreten der a* Emission führt.¹³⁶ So wurde gezeigt, daß die anomale Emissionsbande von DMABN in Diethylether eine Folge von Wasser in diesem Lösungsmittel ist. Auch das Auftreten von dualer Fluoreszenz für Diethylaminobenzoessäureethylester (DEABEE) in dem unpolaren Lösungsmittel Methylcyclohexan (erstmalig von Rettig berichtet, als Beispiel für duale Fluoreszenz in einem unpolaren Lösungsmittel)¹³⁷ wurde auf Restkonzentrationen von Wasser zurückgeführt. Aus diesen Experimenten wurde geschlossen, daß die duale Fluoreszenz durch eine Verdrillung der

Dimethylaminogruppe (TICT) und dem Vorliegen eines über H-Brücken gebundenen Grundzustands-Komplexes von DMABN mit Wasser (oder einem protischen Lösungsmittel) verursacht wird. Der Vollständigkeit halber sei noch angefügt, daß zur Erklärung der Temperaturabhängigkeit angenommen wurde, daß der TICT-Zustand über den schwingungsangeregten tiefsten Triplettzustand gebildet wird.

Kosower et al. beobachteten, daß das a^*/b^* Emissionsintensitätsverhältnis von DMABN in deuteriertem Propandiol wesentlich kleiner ist als in dem undeuteriertem Alkohol.¹³⁸ Daher wurde angenommen, daß die a^* Emission durch einen Protontransfer vom Lösungsmittel zur Nitrilgruppe (negativ polarisiert nach einem intramolekularem Ladungstransfer) von DMABN hervorgerufen wird. Weiterhin wurden die Absorptions- und Emissionsmaxima von DMABN in verschiedenen Lösungsmitteln gegen den Lösungsmittelpolaritätsparameter $E_T(30)$ aufgetragen. Dabei konnten die einzelnen Meßwerte nicht linear korreliert werden, woraus abgeleitet wurde, daß unterschiedliche Spezies für Absorption und Emission verantwortlich sind. Nach Kosower et al. wird die Absorption durch DMABN-Dimere (in Benzol und Cyclohexan) und durch DMABN-Monomere (in Alkoholen, Acetonitril ..) verursacht. Zur b^* Emission (!) tragen das planare DMABN, das verdrillte DMABN (in Alkoholen, Acetonitril..) und das DMABN-Dimer (in Benzol und Cyclohexan) bei, während die a^* Emission durch das protonierte Monomer verursacht wird.

Wichtige Hinweise auf eine spezifische Wechselwirkung zwischen dem Chromophor und dem Lösungsmittel als Ursache der dualen Fluoreszenz wurden von Varma et al. gefunden.¹³⁹ Für Lösungen von DMABN in einem Gemisch aus einem unpolaren und einem in geringer Konzentration vorliegendem polaren Lösungsmittel wurde eine lineare Abhängigkeit des a^*/b^* Intensitätsverhältnisses von der Konzentration des polaren Lösungsmittels gefunden.¹⁴⁰ Da keine Abhängigkeit von der Konzentration an DMABN vorlag, wurde die Bildung von Komplexen im Grundzustand ausgeschlossen. Die anomale Emissionsbande wurde daher der Bildung von Exciplexen mit 1:1 Stöchiometrie zugeschrieben. Dies wurde weiterhin dadurch bestätigt, daß für das Quenchen (Auftreten) der b^* (a^*) Fluoreszenz ein lineares Stern-Volmer Verhalten gefunden wurde. Für TMCA wurde die gleiche lineare Abhängigkeit von der Konzentration des polaren Lösungsmittels gefunden. Die Tatsache, daß aber für TMCA nur eine Emissionsbande beobachtet wird, wurde einem starken Überlapp zwischen der "normalen" und der anomalen Emission zugeschrieben.¹⁴¹ Eine duale Fluoreszenz von TMCA in unpolaren Lösungsmitteln wurde nicht beobachtet. Die Bindung des Exciplexes wurde durch eine 2-

Zentren, 3-Elektronen Bindung zwischen den lone pair Orbitalen des Amino-Stickstoffs und des Lösungsmittels erklärt.¹⁴⁰ Es wurde weiterhin ausgeschlossen, daß die spektrale Verschiebung der anomalen Bande durch Lösungsmittelpolarisationseffekte verursacht wird. Das Maximum der anomalen Bande von DMABN in Cyclohexanol bei 460 nm verschiebt sich zu 490 nm in Hexafluorpropan-2-ol, obwohl die Dielektrizitätskonstanten beider Lösungsmittel sich kaum unterscheiden ($\epsilon = 15$ bzw. 16). Als ein weiteres Anzeichen für eine Exciplexbildung wurde das diffusionskontrollierte Quenchen der gesamten Fluoreszenzintensität angesehen, wenn Elektronenakzeptoren wie SF₆ oder CCl₄ zu Lösungen von DMABN gegeben wurden. Mit Hilfe der ESR Spektroskopie konnte in solchen Lösungen CCl₄⁻ nachgewiesen werden (welches durch seinen Zerfall in CCl₃ und Cl⁻ Radikalreaktionen initiiert und damit ein Signal induziert).¹⁰⁰ Die Entstehung von Ionen (z.B. DMABN⁺) in Folge einer gepulsten Laseranregung von DMABN in Methanol und Acetonitril wurde außerdem mit transienten Leitfähigkeitsmessungen (photoinduzierte elektrische Leitfähigkeit) nachgewiesen.¹⁴² Auch dieses Verhalten ist typisch für eine Exciplexbildung.

Das Auftreten von dualer Fluoreszenz durch Exciplexbildung wurde auch für Lösungen von DMABN in Cyclohexan beobachtet, denen geringe Mengen der unpolaren Lösungsmittel Benzol oder Toluol zugesetzt waren.¹⁴³ Trägt man das Intensitätsverhältnis der a*/b* Emission gegen die Konzentration des zugesetzten unpolaren aromatischen Lösungsmittels auf, findet man auch hier eine lineare Abhängigkeit mit einem kleinen quadratischen Term. Die rotverschobene Emission wurde daher der Bildung von Exciplexen der Stöchiometrie 1:1 und 1:2 zugeschrieben. In den Emissionsspektren (nach Dekonvolution) zeigte sich weiterhin ein isosbestischer Punkt, der ebenfalls charakteristisch für die Bildung von Exciplexen ist.¹⁴⁴

Eine ähnliche Beobachtung bezüglich einer spezifischen Wechselwirkung zwischen dem Chromophor und dem Lösungsmittel wurde auch von Wang berichtet.^{145,146} Er fand, daß sowohl die b* Emission von DMABN in iso-Oktan, wie die a* Emission in Acetonitril effektiv durch tertiäre Alkylamine gequenchet wird. Dabei zeigten die Amine mit voluminöseren Alkylgruppen geringerer Quenchraten. Nach Wang wird der Quenchprozeß durch die Verdrillung der Dimethylaminogruppe ermöglicht, welche zu einem Radikal-Kation Charakter der Aminogruppe führt. Durch einen nucleophilen Angriff des Alkylamins am (einfach besetzten) lone pair Orbital des Amino-Stickstoffs von DMABN soll es dann zu einem Löschprozeß kommen. Die unterschiedlichen Quenchraten sind eine Folge dieser kurzreichweitigen Wechselwirkung zwischen DMABN und den unterschiedlich großen

Aminen. Das auch die b^* Emission durch Amine gequencht wird, liegt an der bereits im B^* Zustand verdrillten Konformation der Dimethylaminogruppe, die zu einem radikalähnlichen Charakter führt.

Struktur von DMABN. Von besonderer Bedeutung für die Photophysik von DMABN ist die innere Rotation der Dimethylaminogruppe relativ zum Phenylring. Daher wurden eine Reihe von Versuchen (in der Gasphase) unternommen, die Konformation dieser Gruppe und die Potentialkurve für diese Torsionsbewegung zu bestimmen. Ausgehend von einer Franck-Condon-Analyse des R2PI Spektrums bestimmte Bernstein et al. den Twistwinkel im LE Zustand von DMABN zu 30° .¹⁴⁷ Für den Grundzustand wurde eine nicht-getwistete und pyramidale Aminogruppe abgeleitet. Das von Bernstein et al. abgeleitete Potential für die Twistbewegung im angeregten Zustand weist jedoch die falsche Symmetrie auf. Eine FC-Analyse von Gordon et al. mit einem Potential richtiger Symmetrie kommt jedoch zu einem ähnlichen Twistwinkel im angeregten Zustand (jedoch zu anderen Potentialbarrieren).¹⁴⁸ Aus den Rotationskonturen von Übergängen im R2PI Spektrum und einem Mikrowellenspektrum wurde von Kajimoto et al. für DMABN eine um 30° gedrehte und planare Dimethylaminogruppe im angeregten Zustand und eine nicht gedrehte, aber pyramidale (15°) Aminogruppe im Grundzustand abgeleitet. In zeitaufgelösten transienten IR-Spektren in flüssiger Phase wurde von Hamaguchi et al. eine Abnahme der Nitril-Schwingungsfrequenz im angeregten Zustand beobachtet, die als Folge der mit einem ICT gekoppelten Verdrillung der Dimethylaminogruppe interpretiert wurde.¹⁴⁹

Die Grundzustandsstruktur von DMABN wurde von zwei Gruppen durch Röntgenstrukturanalyse mit unterschiedlichen Ergebnissen bestimmt. Zachariasse et al. berichtete von einer pyramidalen und nicht gedrehten Konformation der Dimethylaminogruppe¹⁵⁰, während Launay et al. eine planare und leicht gedrehte (ca. 4°) Konformation fanden.¹⁵¹ Eine der letzteren Röntgenstruktur entsprechende Konformation wurde auch durch Photoelektronenspektroskopie abgeleitet, wobei die bestimmte Struktur jedoch mit einem sehr großen Meßfehler behaftet war.¹⁵²

Messung von Dipolmomenten. Dipolmomente können sowohl durch solvatochromische Messungen, bei denen die Energiedifferenz zwischen der b^* und a^* Emission mit der Polarität und Polarisierbarkeit des Lösungsmittels korreliert wird, sowie durch mehr direkte Methoden,

wie beispielsweise zeitaufgelöste Mikrowellenleitfähigkeitsmessungen (TRMC), bestimmt werden. Aber auch TRMC Messungen werden durch Beiträge zum Verlustsignal, die von allen dipolaren Spezies (also z.B. DMABN im LE und CT Zustand sowie Triplettzustände) herrühren, erschwert. Für DMABN wurde aus diesen Messungen ein Dipolmoment von 6.6 D im Grundzustand, von 9.7 D im S_1 und von 17 D im CT Zustand bestimmt.¹¹⁹ Das theoretische Dipolmoment von DMABN bei dem ein vollständiger Ladungstransfer von 1 Elementarladung erfolgt ist, beträgt ungefähr 33 D.⁹⁹

Bedeutung von Triplett-Zuständen.^{93,115,153} Mit zunehmender Lösungsmittelpolarität nimmt die Gesamt-Fluoreszenz-Quantenausbeute von DMABN ab. Dies wird auf eine Zunahme der IC in den Grundzustand und auf ISC in den tiefsten Triplett-Zustand zurückgeführt. Laserinduzierte Opto-akustische Spektroskopie zeigte, daß dabei ISC der bedeutendste Deaktivierungskanal aus dem ersten angeregten Singulett-Zustand von DMABN ist. Nach dieser Studie erfolgt die Relaxation von DMABN in Acetonitril zu 60% in den Triplett-Zustand, zu 38% durch IC und nur mit 2% durch Fluoreszenz. Aus der geringen Größe des Dipolmomentes für die Triplett-Spezies wurde abgeleitet, daß der Triplett Zustand keinen CT Charakter besitzt.

Zeitaufgelöste Messungen. Aus Messungen der Fluoreszenzabklingkurven von DMABN in 1,4-Dioxan wurde die Zeit für die Einstellung des Gleichgewichtes (99%) zwischen dem LE und CT Zustand mit 160 ps angegeben.¹¹⁹ Eine dynamische Solvatochromie-Studie von DMABN in Glyceroltriacetat wurde von Nordio et al. durchgeführt.¹⁵⁴ Die zeitaufgelöste dispergierte Fluoreszenz (Auflösung einige 10 ps) zeigt, daß in den ersten 200 ps nach Anregung die b^* Fluoreszenz dominiert und danach an Intensität verliert, während zum gleichen Zeitpunkt die a^* Emission stark an Intensität gewinnt. Es wird also eine klare Vorläufer-Nachläufer Beziehung zwischen dem B^* und A^* Zustand beobachtet. Der Prozeß ist jedoch komplexer, weil eine transiente Stokes-Verschiebung für die a^* Bande beobachtet wird, bei der die hochenergetische Kante an Intensität verliert und die niederenergetische Kante an Intensität gewinnt. Die Ergebnisse wurden durch einen intramolekularem Ladungstransfer mit niedriger intrinsischer Barriere und starker Kopplung an das Lösungsmittel interpretiert.

Theoretische Untersuchungen. Von den theoretischen Untersuchungen zur dualen Fluoreszenz werden hier nur die neueren Ergebnisse aus *ab initio* Rechnungen aufgeführt. Nur diese erfolgten auf einem ausreichend hohen Niveau, um das komplizierte Verhalten von DMABN

annähernd richtig beschreiben zu können. Insbesondere von semi-empirischen und Kraftfeld-Methoden kann nicht erwartet werden, daß sie die Photophysik von DMABN richtig beschreiben können, da die ungewöhnliche Photophysik kaum mit der anderer Moleküle vergleichbar ist bzw. die Parametrisierungen nicht für diese Substanzklasse erfolgten. Für diese zahlreichen Rechnungen sei auf die Referenzen in [155] hingewiesen.

In einer *ab initio* Rechnung von Roos et. al. wurde der Grundzustand von DMABN auf dem CASSCF Niveau (mit 12 Elektronen und 9 aktiven Orbitalen im active space) mit einem DZP Basissatz optimiert.¹⁰⁵ Die Potentialkurven entlang der Twistkoordinate und der Waggingkoordinate (Aminopyramidalisierung) wurden für den Grundzustand und die ersten beiden angeregten Zustände zusätzlich auf dem CASPT2 Niveau mit einem ANO Basissatz berechnet. Danach hat der Grundzustand von DMABN entlang der Waggingkoordinate ein Minimum bei einem Dihedralwinkel $C_{\text{phenyl}}-C_{\text{ipso}}-N_{\text{amino}}-C_{\text{methyl}}$ von 21.2° . Für die Barriere zum planaren Grundzustand wurde näherungsweise ein Wert von 3 kcal/mol erhalten. Entlang der Twistkoordinate hat der Grundzustand ein Minimum bei einem Twistwinkel von 0° und ein Maximum bei 90° . Die gleiche Form der Potentialkurve ergab sich für den ersten elektronisch angeregten B_2 Zustand (S_1). Für den nächsthöheren angeregten Zustand A_2 werden unterschiedliche Potentialkurven gefunden, je nachdem ob die Dimethylaminogruppe planar oder pyramidal (21°) ist. Für die pyramidale Konformation hat der A_2 Zustand ein Minimum bei 90° , während bei nicht pyramidaler Konformation das Minimum bei 60° und ein lokales Maximum bei 90° auftritt. Im Falle der pyramidalen Konformation ist der A_2 Zustand gegenüber dem B_2 Zustand bei einer 90° Verdrillung um 0.84 eV abgesenkt (TICT-Zustand). Die TICT-Konformation im A_2 Zustand weist mit einem Dipolmoment von 16 D typischen CT Charakter auf, welcher auch aus einer Analyse der Ladungsverteilung folgt. Die effektive Ladungsverteilung zeigt, daß beim Übergang vom S_0 zum TICT Zustand ca. 0.8e Ladung von der Dimethylaminogruppe auf den Benzolring (0.7e) und auf die Nitrilgruppe (0.1e) übertragen werden. Die Rechnungen unterstützen damit den TICT Mechanismus.

Gleichwohl sind nach Roos et al. die unterschiedlichen photophysikalischen Eigenschaften der DMABN Derivate eher auf die Energielücke zwischen dem LE und CT Zustand, sowie auf die Form der Potentialkurven im Grund- und im angeregten Zustand, zurückzuführen. So unterscheidet sich ABN von DMABN durch einen größeren S_1/S_2 Abstand bei der Grundzustandsgeometrie und einer größeren Barriere hin zu einer getwisteten Konformation auf der S_1 Potentialkurve.

Weitere *ab initio* Rechnungen wurden von Sobolewski et al. durchgeführt.^{98,156} Dabei wurde DMABN auf dem HF und CIS/3-21G Niveau im Grund- und angeregten Zustand optimiert. Die Energien und Eigenschaften der Zustände wurden dann auf dem CASPT2 Niveau (12 Elektronen und 11 Orbitale im active space) mit einem DZP Basissatz berechnet. Für den Grundzustand wurde eine planare Geometrie mit C_{2v} Symmetrie gefunden. Im angeregten Zustand wurden zwei (stabile) Ladungstransfergeometrien gefunden (wobei die Stabilität der Zustände nicht durch eine Frequenzanalyse überprüft wurde). Der energetisch tiefste CT Zustand entspricht dem TICT Zustand und hat C_{2v} Symmetrie. Der energetisch zweittiefste CT Zustand besitzt C_s Symmetrie, wobei die Nitrilgruppe in der Phenylringebene abgewinkelt ist (C-C-N Bindungswinkel 126°). Dieser Zustand wurde mit RICT (rehybridisation by ICT) bezeichnet, da die Stabilisierung dieses Zustandes durch eine $sp \rightarrow sp^2$ Umhybridisierung am Kohlenstoffatom der Nitrilgruppe erfolgt. Beide CT-Zustände weisen ein Dipolmoment von ca. 15 D auf.

Der angeregte Zustand von DMABN wurde auch von Gould et al. auf dem CIS/6-31G(d) Niveau optimiert.¹⁵⁷ Für die Geometrie im LE Zustand wurde eine um ca. 30° verdrillte Dimethylaminogruppe gefunden. Für den CT Zustand wurde eine weitere Verdrillung der Aminogruppe auf ca. 90° gefunden. Die Frequenzanalyse für diesen Zustand zeigte jedoch eine imaginäre Frequenz, weshalb die Geometrie einem Übergangszustand zugeordnet wurde. Weiterhin weisen die beiden optimierten Zustände das falsche Übergangsdipolmoment auf, worauf die Autoren jedoch nicht hinwiesen.

2.7.2 Modelle zur dualen Fluoreszenz von DMABN

Die große Zahl an Untersuchungen zur dualen Fluoreszenz von DMABN sind verknüpft mit dem Interesse an einem der fundamentalsten und einfachsten chemischen Prozesse, nämlich der Drehung um eine Bindung.⁶ Bei den meisten Molekülen kann diese Reaktion im Grundzustand beobachtet werden, bei einigen bedeutenden Systemen wird dieser Prozeß jedoch durch die Anregung mit Licht gesteuert. Das bekannteste Molekül in diesem Zusammenhang ist das Rhodopsin, bei dem nach Lichtanregung eine cis/trans Isomerisierung auftritt.^{158,159} Andere Beispiele für eine lichtgesteuerte Verdrillung um eine Bindung sind die Isomerisierungen von Stilbenen und Azobenzolen. Bei diesen Molekülen verläuft die cis/trans Isomerisierung auf einer ps-Zeitskala und ermöglicht dadurch die potentielle Verwendung dieser Moleküle als

optische Schalter. Die bei einem Ladungstransfer auftretende Ladungstrennung ist weiterhin von großer theoretischer Bedeutung für Symmetrie-Prinzipien und kann an DMABN relativ leicht untersucht werden. Damit eine Ladungstrennung erfolgen kann, muß es zu einem Bruch von Symmetrie kommen. Beispielsweise sind die beiden CR-Zustände in einem symmetrischen Excimer so stark gekoppelt, daß es zu keinem Ladungstransfer kommen kann (d.h. das beobachtete Dipolmoment ist 0). Erst infolge einer Symmetrierniedrigung kann es zu einer spontanen Ladungstrennung kommen. Eine Symmetrierniedrigung entsteht durch Kopplung an Lösungsmittelfluktuationen oder durch eine Änderung der Geometrie des Komplexes (Moleküls).⁶ Dazu gehört beispielsweise die Einnahme einer Konformation mit minimaler Überlappung der Chromophore. Die Bedeutung dieses Symmetriebruchs ist auch für das Verständnis des symmetrischen Aufbaus der Moleküle im Reaktionszentrum des Photosyntheseapparates von großer Bedeutung.

TICT. Das TICT Modell beruht auf den Arbeiten von Grabowski et al., der die duale Fluoreszenz von DMABN auf eine Konformationsänderung der Dimethylaminogruppe im angeregten Zustand zurückführte. Danach ist DMABN im B* Zustand (nahezu) planar, während im A* Zustand die Dimethylaminogruppe um 90° verdrillt ist. Mit der Entkopplung der Donorgruppe (Dimethylaminogruppe) vom Akzeptorsystem (Benzonitrilgruppe) in der TICT Konformation ist gleichzeitig ein intramolekularer Ladungstransfer verbunden. Durch die orthogonale Konformation der Dimethylaminogruppe im TICT Zustand endet die a* Emission auf einem repulsiven Grundzustandspotential und ist daher rotverschoben und strukturlos. Weiterhin wird der stark polare TICT Zustand durch (polare) Lösungsmittel energetisch abgesenkt und trägt somit auch zur Rotverschiebung der a* Bande bei. Zwischen dem TICT und dem LE Zustand kann sich ein Gleichgewicht einstellen, wobei die Energiebarriere zwischen beiden Zuständen sowohl durch die intrinsische Barriere in DMABN wie durch die Viskositätseigenschaften des Lösungsmittels bestimmt wird.

Das TICT-Modell wurde insbesondere von Rettig weiterentwickelt und auch zur Erklärung der Photophysik einer Vielzahl anderer Donor-Akzeptorsysteme herangezogen.^{8,120} Die Reaktionskoordinate in der adiabatischen Photoreaktion ist danach nicht nur eine Funktion des Twistwinkels, sondern umfaßt auch die Umorientierung des Lösungsmittels sowie möglicherweise Konformationsänderungen der Dimethylaminogruppe bezüglich einer planaren bzw. pyramidalen Geometrie. Der Entkopplung der Donor- und Akzeptororbitale im TICT

Zustand liegt das Prinzip des minimalen Überlapps zugrunde. Die Kopplung zwischen Donor- und Akzeptorsystem im B^* Zustand führt zu relativ kleinen Dipolmomenten in diesem Zustand, während im TICT Zustand der Ladungstransfer voll ausgeprägt ist. Das Prinzip des minimalen Überlapps erlaubt es, das Auftreten von dualer Fluoreszenz (bzw. von TICT Zuständen) vorherzusagen. Danach wird ein TICT Zustand gebildet, wenn er energetisch günstiger ist als der B^* Zustand, d.h. $E_{B^*} - E_{TICT} > 0$. Die Energie des TICT Zustandes ergibt sich dabei aus $E_{TICT} = IP(D) - EA(A) + C + E_{solv}$. Dabei ist C die Coulombanziehung zwischen dem Donor- und Akzeptorsystem (mit dem Ionisationspotential IP und der Elektronenaffinität EA) im TICT-Zustand und E_{solv} die Energie aus der Lösungsmittelstabilisierung. Mit diesem Modell kann das Ausbleiben der dualen Fluoreszenz für EIN (keine Verdrillung möglich), für ABN (IP zu groß, um TICT Zustand ausreichend abzusenken), und für DMABN in unpolaren Lösungsmitteln (E_{solv} nicht ausreichend) erklärt werden. Aufgrund der Kritik am TICT-Modell durch neue experimentelle Befunde wurde das TICT-Modell von Rettig dahingehend erweitert, daß die duale Fluoreszenz der Anilinderivate zwar hauptsächlich auf einem TICT Mechanismus beruht, aber bestimmte andere Mechanismen (z.B. Exciplexbildung) manchmal zusätzlich mit von Bedeutung sein können. Das ursächlich zugrunde liegende Prinzip bleibt aber die Verdrillung der Dimethylaminogruppe. Das TICT Modell ist von allen Erklärungen, die für das Phänomen der dualen Fluoreszenz gegeben wurden, am weitesten ausgebaut und von den meisten Wissenschaftlern akzeptiert.

In neuerer Zeit wurde der TICT Mechanismus mit der Theorie der biradikaloiden Zustände vereint, um ein gemeinsames Modell für die Verdrillung um Einfach- und Doppelbindungen zu schaffen. Biradikale besitzen ein Paar entarteter Singlett- und Triplettzustände im Grundzustand, während Systeme bei denen diese Entartung im angeregten Zustand auftritt, als Biradikaloide bezeichnet werden. Die Modellsysteme für biradikaloide Zustände sind Ethylen (Drehung um Doppelbindung) und Aminoboran (Drehung um Einfachbindung), jeweils in verdrillter Konformation. Der Unterschied zwischen beiden Systemen besteht im energetischen Abstand zwischen dem HOMO und dem LUMO. Während bei Ethylen beide Orbitale entartet sind, trennt eine Energielücke δ die beiden Orbitale in Aminoboran. Dies führt dazu, daß der Grundzustand von Ethylen eine sog. dot-dot Konfiguration aufweist, bei der sich je *ein* Elektron in jedem Orbital befindet. In Aminoboran führt dagegen die Aufspaltung δ dazu, daß trotz Elektron-Elektron-Repulsion beide Elektronen sich im HOMO befinden und damit eine sog. hole-pair Konfiguration einnehmen. Im angeregten Zustand ($HOMO \rightarrow LUMO$) kommt es bei Ethylen zur Bildung einer hole-pair Konfiguration, die einer Ladungstrennung

gleichkommt (sog. "sudden polarization"). Bei Aminoboran wird dagegen im angeregten Zustand eine dot-dot Konfiguration eingenommen, die ebenfalls einer Ladungstrennung entspricht, weil die Zentren unterschiedliche Kernladung haben. Dieser letztere Fall entspricht dem TICT Mechanismus.

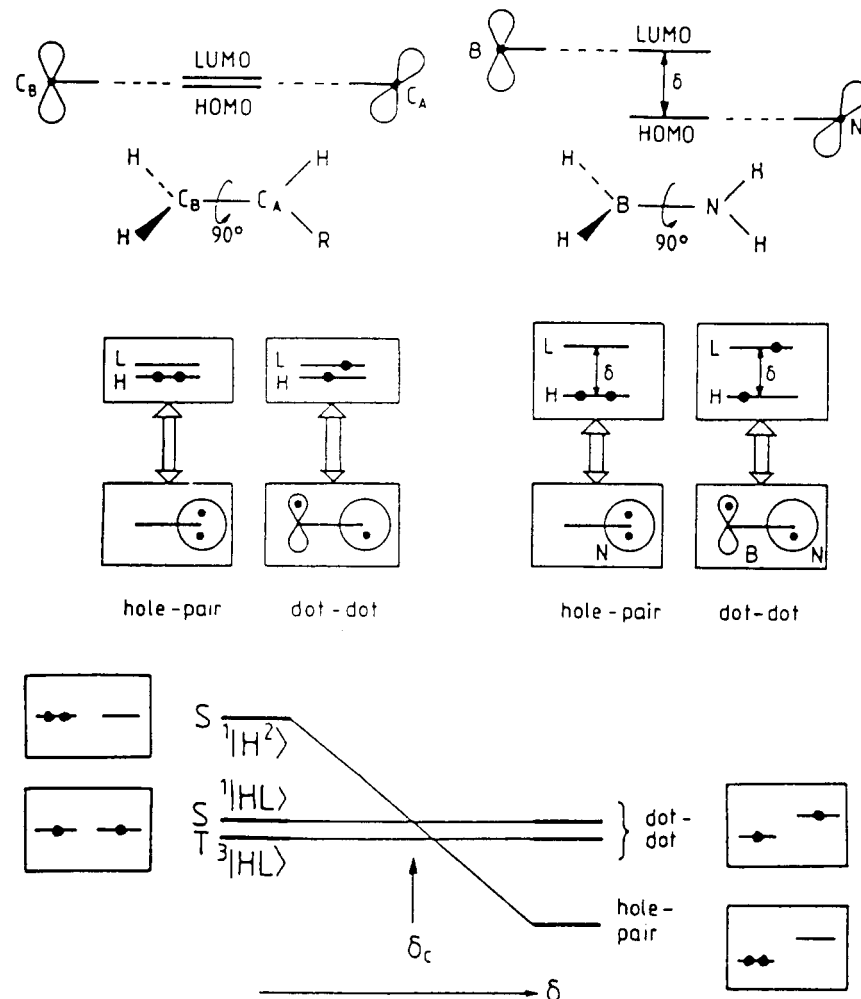


Abb. 29 Biradikaloide Zustände für ein Ethylenderivat (mit kleiner Orbitalenergiedifferenz δ) und Aminoboran (mit großer Energiedifferenz δ). Beide Moleküle liegen in verdrillter Konformation vor. Das Ethylenderivat liegt im Grundzustand in der dot-dot Konfiguration $|HL\rangle$ und im elektronisch angeregten Zustand in der hole-pair Konfiguration $|H^2\rangle$ vor. Beim Aminoboran sind die Verhältnisse umgekehrt. (Abb. entnommen Ref. [8])

Der variable Parameter in diesem Modell ist die Orbitalenergiedifferenz δ . Diese kann durch Substitution an der Ethylendoppelbindung oder dem Austausch der Zentren, an denen die Verdrillung stattfindet, gegen Atome mit anderer Kernladung (z.B. C gegen N oder B), verändert werden. Aus dem Modell der biradikaloiden Zustände (auch Biradikaloider

Ladungstransfer (BCT) genannt) kann beispielsweise abgeleitet werden, daß für Donor-Akzeptor substituierte Stilbene (die in der Größe von δ dem Aminoboran ähneln) die dot-dot Konfiguration im angeregten Zustand im Gegensatz zu TICT Molekülen eher unpolar ist, da die Kernladungen an beiden Zentren gleich sind.

Eine weitere Vorhersage dieses Konzeptes ist, daß cis-trans-Isomerisierung im Grundzustand das entgegengesetzte solvatokinetische Verhalten wie im angeregten Zustand zeigen, da bei der biradikaloiden Geometrie Grund- und angeregter Zustand eine entgegengesetzte elektronische Struktur besitzen (dot-dot bzw. hole-pair). Dies ist das sog. Yin-Yang Prinzip.

Das Modell der biradikaloiden Zustände erklärt auch das Auftreten von Trichtern in der Potentialfläche des angeregten Zustandes durch die Größe der Orbitalenergiedifferenz δ . Die relative Lage der PES von Systemen mit unterschiedlich großer Energiedifferenz δ ist in Abb. 30 dargestellt.

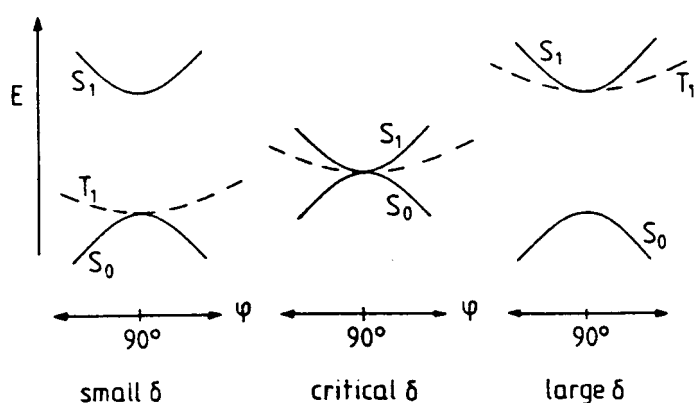


Abb. 30 Auftreten eines Trichters bei der biradikaloiden Geometrie zwischen den Potentialflächen bei einer kritischen Orbitalenergiedifferenz δ_{krit} . (Abb. entnommen Ref. [8])

Für eine kritische Energieaufspaltung δ_{krit} kommt es zu einer Berührung der S_1 und S_0 Potentialflächen, während für kleine δ der Triplettzustand mit dem S_0 entartet ist und für große δ der Triplettzustand mit dem S_1 entartet ist. Das Berühren der Potentialflächen bei δ_{krit} entspricht einem Trichter von der S_1 Potentialfläche nach S_0 . Über diese Trichter kann eine ultraschnelle Relaxation $S_1 \rightarrow S_0$ stattfinden, wie sie z.B. vermutlich in den Retinalpigmenten beim Sehprozeß auftritt.

Es gibt eine Reihe von Limitierungen innerhalb des Konzeptes der biradikaloiden Zustände. In diesem einfachen Modell wird die Wechselwirkung mit anderen Zuständen vernachlässigt (z.B. Zustände, die von den π Orbitalen von aromatischen Substituenten herrühren). Das Modell der biradikaloiden Zustände wurde weiterhin in letzter Zeit dahingehend kritisiert, daß die CT

Zustände eigentlich keinen biradikalen Charakter haben (sondern eher zwitterionischen)¹⁶⁰ und daß die Konsequenzen aus diesem Modell nur eine Folge einer nicht ausreichenden quantenmechanischen Beschreibung sind (Vernachlässigung des Zusammenbruchs der Born-Oppenheimer Näherung).¹⁶¹

PICT: In diesem von Zachariasse vorgeschlagenen Modell wird die Konformation am Amino-Stickstoff (planar bzw. pyramidal) als die entscheidende Reaktionskoordinate für den ICT in DMABN angesehen.^{99,104} Diese Schlußfolgerungen wurden u. a. aus den Experimenten an P3C bis P8C gezogen. Der intramolekulare Ladungstransfer ist danach gekoppelt mit dem Übergang von einer pyramidalen Dimethylaminogruppe im S_0 Zustand zu einer planaren im CT Zustand (PICT, 'planar' ICT). Eine große konformative Änderung (wie im TICT Modell) wird ausgeschlossen, da ein Einfluß der Lösungsmittelviskosität auf die ICT Reaktion nicht beobachtet wird. Die planare Konformation im CT Zustand wird außerdem durch die fehlende Korrelation zwischen dem Maximum der CT Emission und den Redoxpotentialen von Donor- und Akzeptorsystem unterstützt, die eine Entkopplung beider Gruppen im CT Zustand ausschließt.¹²² Nach dem PICT Modell findet ein ICT statt, wenn (1.) der energetische Abstand zwischen S_1 und S_2 ausreichend klein ist und (2.) die Energiebarriere zwischen dem LE und PICT Zustand ausreichend klein ist, um während der Lebensdauer des LE Zustandes überwunden werden zu können. Das entscheidende Element in diesem Modell ist die vibronische Kopplung zwischen dem S_1 und dem S_2 Zustand, die teilweise auch durch das Lösungsmittel induziert wird (Solvens-induzierte Jahn-Teller Kopplung).¹¹³ Wie beim TICT Modell wird von einer reversiblen ICT Reaktion im angeregten Zustand zwischen dem LE und dem PICT Zustand ausgegangen. Die Rotverschiebung der CT Bande wird durch die hohe Repulsionsenergie im FC-Grundzustand bei der CT Geometrie erklärt, die eine Folge der Geometrieänderung im CT Zustand ist und durch die, infolge der großen Änderung des Dipolmomentes, ungünstigen Orientierung der Solvatmoleküle verstärkt wird.

RICT: Nach *ab initio* Optimierungen auf dem CIS Niveau (Energien auf CASPT2 Niveau) wurde von Sobolewski et al. für den intramolekulare Ladungstransferzustand von DMABN eine Geometrie mit planarer Konformation und einer in der Ebene abgeknickten Nitrilgruppe (Bindungswinkel C-C-N 126°) vorgeschlagen. Dieser als RICT (rehybridization by ICT)-Zustand bezeichnete Zustand besitzt ebenfalls ein sehr großes Dipolmoment (16.4 D) und ist bei dieser Geometrie der tiefste elektronisch angeregte Zustand. Der RICT Zustand ist

adiabatisch mit dem S_3 Zustand bei der Geometrie des Grundzustandes korreliert, der 3.3 eV oberhalb des S_1 liegt. Eine Geometrieänderung im Rahmen des RICT-Modells ist in Übereinstimmung mit den Walsh-Regeln, die ebenfalls eine nicht-lineare Geometrie vorhersagen. Ein anderer, energetisch jedoch etwas günstigerer, Ladungstransferzustand wurde auch für die TICT Geometrie gefunden. Es wurde daher postuliert, daß RICT und TICT Bildung miteinander in Konkurrenz stehen und beide Mechanismen die Ursache der rotverschobenen Fluoreszenz sind. Die beiden ICT Zustände unterscheiden sich jedoch fundamental in ihrer elektronischen Struktur. Im TICT Prozeß wird Ladung von der Dimethylaminogruppe auf das Benzonitril-System übertragen, während beim RICT Prozeß das Dimethylanilinsystem die Ladung auf die Nitrilgruppe überträgt. Der Phenylring fungiert also in einem Fall als Elektronenakzeptor und im anderen als Donor.

Ein Ladungstransferzustand bei einer RICT Geometrie wurde theoretisch auch für Moleküle ohne Aminogruppe (z.B. Benzonitril) und für Dimethylaminobenzoacetylen (DACET) vorhergesagt. Die Beobachtung eines Untergrundes im Fluoreszenzspektrum von Benzonitril im Jet wurde von Levy et al. als Bestätigung für die RICT-Hypothese angesehen.¹⁶² Von Zachariasse et al. wurden für DACET in Lösung jedoch keinerlei Anzeichen einer dualen Fluoreszenz gefunden.¹⁶³

In einer neueren Publikation wurde nach einer genaueren Rechnung von Sobolewski et al. der RICT Prozeß als Konkurrenzprozeß zum TICT Prozeß für DMABN dann wieder ausgeschlossen.¹⁶⁴ Der RICT Prozeß wurde jedoch weiterhin für die Photophysik von DACET verantwortlich gemacht, bei dem der RICT Kanal ein Quenchen der dualen Fluoreszenz verursacht und damit erklärt, warum für dieses Molekül keine duale Fluoreszenz beobachtet wird.

Exciplexbildung: Die Experimente, die auf eine spezifische Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und Chromophor bei der dualen Fluoreszenz von DMABN hinweisen, wurden von Varma et al. mit der Bildung von Exciplexen erklärt.¹⁰⁰ Die Erklärung geht dabei auf einen früheren Vorschlag von Chandross et al. zurück.¹⁶⁵ Die Art der Bindung zwischen Chromophor und Solvatmolekül ist dabei von der Art des Lösungsmittels abhängig. Für die Wechselwirkung mit aromatischen Lösungsmitteln wird im Exciplex ein Überlapp der π -Orbitale von Chromophor und Solvatmolekül angenommen, der zu einer verstärkten Delokalisation des π -Systems führt. Die negative Ladung im Benzonitril-Subsystem wird dabei

durch die Austausch-Wechselwirkung stabilisiert. Das Fehlen einer dualen Fluoreszenz für ABN wird erklärt durch die, im Vergleich zu DMABN, nicht ausreichende negative Ladung im Benzonitril-Subsystem, um eine Exciplexbildung zu bewerkstelligen. Der Exciplex soll weiterhin durch die Wechselwirkung des geladenen Phenylrings mit den Alkylsubstituenten der Aminogruppe stabilisiert werden. Für diese Stabilisierung ist es erforderlich, daß die Aminogruppe stärker pyramidal wird. Dadurch kann das Fehlen von dualer Fluoreszenz bei EIN der fehlenden Flexibilität der Aminogruppe zugeschrieben werden, die eine Pyramidalisierung verhindert und deshalb nicht ausreichend zur Stabilisierung beiträgt.

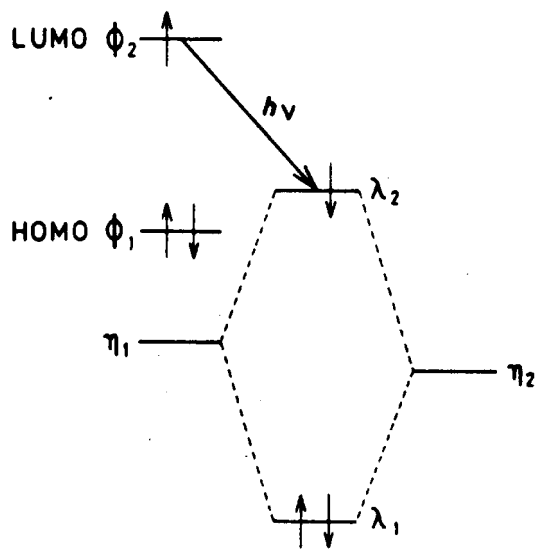


Abb. 31 MO-Bindungsschema für eine Exciplexbildung zwischen DMABN und einem Lösungsmittelmolekül mit lone pair Orbital. (Abb. entnommen Ref. [140])

Für die Bildung von Exciplexen in Lösungsmitteln mit lone-pair Orbitalen wird ein anderes Bindungsmodell vorgeschlagen. Danach kommt die Exciplexbildung durch einen Überlapp der lone-pair Orbitale der Dimethylaminogruppe und denen des Solvatmoleküls zustande. Die Bindung kann durch das folgende einfache MO-Bild beschrieben werden (Abb. 31). Die lone-pair Orbitale von DMABN und dem Lösungsmittel-Molekül werden mit η_1 und η_2 bezeichnet. Kommt es zu einer Überlappung beider Orbitale werden zwei neue Orbitale λ_1 und λ_2 mit den Energien ε_1 und ε_2 gebildet. Die Energien dieser Orbitale können durch Störungsrechnung erhalten werden.¹⁴⁰ Der Vergleich mit den π -Orbitalen (HOMO und LUMO) von DMABN zeigt, daß das neue Orbital λ_2 sich energetisch zwischen dem HOMO und dem LUMO befindet. Die Bindung im Exciplexzustand, bei der sechs Elektronen zu berücksichtigen sind, wird durch die Elektronenkonfiguration $(\lambda_1)^2$ (HOMO)² $(\lambda_2)^1$ (LUMO)¹ beschrieben. Diese Exciplex-Konfiguration hat eine geringere Energie als die, bei der alle Orbitale doppelt besetzt sind, mit Ausnahme des LUMO und HOMO, die nur einfach besetzt sind (entsprechend der

Konfiguration $(\lambda_1)^2 (\text{HOMO})^1 (\lambda_2)^2 (\text{LUMO})^1$). Die Rotverschiebung der a^* Bande ist eine Konsequenz des Elektronenübergangs vom LUMO in das Orbital λ_2 .

2.8 Quantenchemische Methoden

2.8.1 Methoden zur Berechnung der elektronischen Struktur

Die theoretische Chemie hat zum Ziel, chemische Strukturen und Reaktionen, basierend auf den Gesetzen der Physik, zu berechnen.¹⁶⁶⁻¹⁶⁹ Es wird dadurch möglich, Informationen über chemische Reaktionen zu gewinnen, die experimentell gar nicht oder nur schwer zu erhalten sind und es können theoretische Modelle mit dem Experiment verglichen werden.

Zu den Hauptaufgaben der theoretischen Chemie gehört die Berechnung von Molekülenergien und -eigenschaften (wie dem Dipolmoment) und die Berechnung der Molekülstruktur (Geometrieoptimierungen).

Im Gegensatz zu den Kraftfeld-Verfahren, die auf der klassischen Physik beruhen, verwenden die elektronischen Strukturmethoden dazu die Gesetze der Quantenmechanik. Sämtliche Informationen über ein Molekül können durch Lösen der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung $i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H \Psi$ erhalten werden. Das Lösen der Schrödinger-Gleichung ist für

Mehrelektronensysteme computertechnisch jedoch sehr aufwendig. Deswegen werden eine Reihe von Näherungen beim Lösen der Schrödinger-Gleichung angewandt. Semi-empirische Methoden (z.B. AM1, PM3) lösen eine Näherungsform der Schrödinger-Gleichung unter Zuhilfenahme von Parametern, die aus Experimenten gewonnen wurden. Semi-empirische Verfahren sind computertechnisch nicht sehr aufwendig und geben gute bis akzeptable Ergebnisse für Systeme, für die gute Parametersätze existieren. Für angeregte Zustände sind aber die meisten Verfahren nicht parametrisiert und deshalb oft nicht in der Lage, die Potentialkurve für angeregte Zustände wiederzugeben.

Methoden, welche die Schrödinger-Gleichung nur mit Hilfe der Prinzipien der Quantenmechanik und ohne Verwendung von Parametern lösen, werden als *ab initio* Verfahren bezeichnet. Ist das Potential V nicht von der Zeit abhängig, dann kann die

Wellenfunktion als Produkt einer Ortsfunktion und einer zeitabhängigen Funktion geschrieben werden und man erhält die zeitunabhängige Schrödingergleichung $H\psi=E\psi$. Der Hamilton-Operator setzt sich zusammen aus den Termen für die kinetische Energie T der Kerne und der Elektronen sowie dem Potential V in dem sich die Kerne (s) und Elektronen (i) bewegen: $H = T_e + T_k + V_{ek} + V_{ee} + V_{kk}$ bzw. ausgeschrieben in atomaren Einheiten

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i^{\text{Elektronen}} (\nabla^2(i)) - \frac{1}{2} \sum_s^{\text{Kerne}} \frac{1}{m_s} (\nabla^2(s)) - \sum_i^{\text{Elektronen}} \sum_s^{\text{Kerne}} \left(\frac{Z_s}{r_{is}} \right) + \sum_{i<j}^{\text{Elektronen}} \left(\frac{1}{r_{ij}} \right) + \sum_{s<t}^{\text{Kerne}} \left(\frac{Z_s Z_t}{R_{st}} \right) \quad (2.6).$$

Dieser Hamilton-Operator berücksichtigt keine relativistischen und magnetischen Effekte wie Spin-Bahn Kopplung. Ansonsten beschreibt er das System jedoch exakt.

Eine zentrale Näherung in den meisten *ab initio* Verfahren ist die Trennung der Kernbewegung von der Elektronenbewegung. Im Rahmen dieser sog. Born-Oppenheimer Näherung wird die Bewegung der Elektronen in einem Feld statischer Kernpositionen behandelt. Man erhält in dieser Näherung die elektronische Schrödinger-Gleichung $H^{\text{el}}\psi^{\text{el}} = U\psi^{\text{el}}$, wobei in H^{el} der Term für die kinetische Energie der Kerne fehlt. Die dazugehörige elektronische Wellenfunktion $\psi^{\text{el}}(r, R=\text{const.})$ hängt parametrisch von den Kernkoordinaten R ab. U ist die gesamte elektronische Energie des Systems. Löst man die elektronische Schrödinger-Gleichung für eine Vielzahl von Kernpositionen kann die Potentialfläche $U(R)$ berechnet werden. Die Born-Oppenheimer Näherung ist problematisch für angeregte Zustände sowie für die Fälle, bei denen sich Potentialkurven nahe kommen.

Für die Kernbewegung erhält man in der Born-Oppenheimer Näherung eine Schrödinger-Gleichung mit dem Hamilton-Operator $H^{\text{Kern}} = T_k + U$, die von Gl. (2.6) getrennt gelöst werden kann. Da in der Regel $U(R)$ aber nicht vollständig bekannt ist, wird zur Lösung der Schrödinger-Gleichung für die Kernbewegung statt dessen häufig eine empirische Potentialfunktion für $U(R)$ angesetzt.

Im folgenden wird nur die elektronische Schrödinger-Gleichung behandelt. An das Verfahren, welches zur Lösung der Schrödinger-Gleichung eingesetzt wird, werden eine Reihe von Anforderungen gestellt. Die wohl wichtigste Anforderung an das Verfahren ist das Kriterium der Größenkonsistenz ('size consistency'). Darunter versteht man in vereinfachter Form, daß ein größenkonsistentes Verfahren zu additiven Energien für unendlich voneinander entfernte

Systeme führt (d.h. man erhält für ein System AB die gleiche Energie, wenn man die Untersysteme A und B gemeinsam in unendlichem Abstand voneinander berechnet oder die Summe der Energien der getrennt berechneten Untersysteme A und B bildet). Diese Eigenschaft ist für einen Vergleich von kleinen und großen Molekülen wichtig. Eine zweite Anforderung an das Verfahren ist die Erfüllung des Variationsprinzips, d.h. die berechnete Energie sollte eine obere Grenze zur exakten Energie sein. Diese Anforderungen werden nicht von allen Verfahren zur Lösung der Schrödinger-Gleichung erfüllt. So sind CI Rechnungen nicht größenkonsistent und die Coupled Cluster Theorie genügt nicht dem Variationsprinzip (s. unten).

An die Wellenfunktion ψ wird die Anforderung gestellt, daß sie normierbar ist und dem Pauli-Prinzip entspricht. In der Molekülorbital-Theorie wird die Gesamtwellenfunktion eines Systems durch Ein-Elektronen-Funktionen (Orbitale) angenähert. Die Wellenfunktion für ein einzelnes Elektron ist dabei das Produkt aus dem von den kartesischen Koordinaten abhängigem Molekülorbital (MO) $\psi(x,y,z)$ und der Spinwellenfunktion $\alpha(\rho)$ bzw. $\beta(\rho)$ (mit $\rho = \pm 1/2$). Man erhält so die Spinorbitale $\chi(x,y,z,\rho) = \psi\alpha$ bzw. $=\psi\beta$. Zur Erfüllung des Pauli-Prinzips wird die Gesamtwellenfunktion eines Moleküls mit abgeschlossenen Schalen und n Elektronen in Form einer sog. Slaterdeterminante aus den Spinorbitalen gebildet

$$\Psi = (n!)^{-1/2} \begin{vmatrix} \psi_1(1)\alpha(1) & \psi_1(1)\beta(1) & \psi_2(1)\alpha(1) & \dots & \psi_{n/2}(1)\beta(1) \\ \psi_1(2)\alpha(2) & \psi_1(2)\beta(2) & \psi_2(2)\alpha(2) & \dots & \psi_{n/2}(2)\beta(2) \\ & & & \vdots & \\ \psi_1(n)\alpha(n) & \psi_1(n)\beta(n) & \psi_2(n)\alpha(n) & \dots & \psi_{n/2}(n)\beta(n) \end{vmatrix}.$$

Der Index bezieht sich dabei auf das MO und die Ziffer in Klammern bezeichnet das Elektron. Die MO's werden aus einer Linearkombination von definierten Ein-Elektronen-Funktionen, den sog. Basisfunktionen gebildet $\psi_i = \sum_j c_{ij} \chi_j$. Die Basisfunktionen in dieser

Linearkombination werden durch die Wahl des sog. Basissatzes bestimmt (s. dort). Zur Lösung der Schrödinger-Gleichung ist es nun notwendig, die Expansionskoeffizienten c_{ij} für die einzelnen Basisfunktionen, welche die MO's bilden, zu bestimmen. Dies kann durch das Hartree-Fock Self-consistent-field (HF-SCF) Verfahren erfolgen. Zunächst wird jedoch näher auf die Basissätze eingegangen.

Basissätze:¹⁷⁰⁻¹⁷²

Das Konzept der Basissätze wird am Beispiel des H₂ Moleküls vorgestellt. Die exakte elektronische Wellenfunktion von H₂ bei unendlich großem Kernabstand lautet:

$$\Psi_{H_2}(1,2) = \frac{1}{2^{1/2}} A 1s_l(1)1s_r(2)[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \quad (2.7),$$

wobei 1s für die H-Atom 1s Atomorbitale der Form $1s = \left(\frac{1}{\pi}\right)^{1/2} e^{-r}$ am linken (l) und rechten Kern (r) steht (Der Operator A stellt das antisymmetrische Verhalten der Wellenfunktion sicher). Im Falle eines aus Mehrelektronen-Atomen bestehenden Moleküls sind Atomorbitale nicht mehr exakt zu bestimmen und es werden häufig Slaterfunktionen ('slater type orbitals', STO) der allgemeinen Form $r^{n-1} e^{-\xi r} Y_{lm}(\theta, \phi)$ verwendet. Bei kürzeren Kernabständen ist Gl. (2.7) nicht mehr länger exakt, stellt aber eine sehr gute Approximation für H₂ dar, wenn die Orbitale so angepaßt werden, daß sie die Molekülbindung reflektieren. Die wichtigste Anpassung besteht darin, die "Größe" der Orbitale (gegeben durch ζ) anzupassen. Wird eine solche Wellenfunktion mit dem optimalen Koeffizienten $\zeta = 1.17$ in Gl. (2.7) verwendet, erhält man für H₂ eine Dissoziationsenergie von 3.76 eV bei einem exp. Wert von 4.72 eV (Zum Vergleich: Die Dissoziationsenergie beträgt unter Verwendung von Gl. (2.7) mit $\zeta = 1$ nur 3.14 eV). Der gleiche Effekt kann erzielt werden, wenn statt einer Funktion pro Zentrum zwei Funktionen verwendet werden, d.h. $1s_i \rightarrow c_1 1s_i(\zeta_1) + c_2 1s_i(\zeta_2)$ (2.8).

Mit $\zeta_1 = 1.0$ und $\zeta_2 = 1.5$ erhält man bei optimierten c's mit Gl. (2.8) eine Dissoziationsenergie von 3.74 eV. Statt den nichtlinearen Parameter ζ optimieren zu müssen, können nun jedoch die linearen Parameter c_1 und c_2 optimiert werden. Eine weitere Anpassung der Wellenfunktion kann durch die Verwendung von Polarisationsfunktionen erzielt werden. Während die sog. Doppel-zeta Basissätze in Form von Gl. (2.8) es den Orbitalen erlauben, ihre "Größe" zu verändern, kann durch Polarisationsfunktionen die "Form" von Orbitalen verändert werden. Polarisationsfunktionen sind Orbitale mit höherem Drehimpuls als zur Beschreibung des Grundzustandes eines Atoms nötig sind. Für H besteht die Verwendung von Polarisationsfunktionen z.B. im Einfügen von p-Funktionen $1s_i \rightarrow c_1 1s_i(\zeta_s) + c_2 2p\sigma_i(\zeta_p)$ (2.9). Die Verwendung optimierter Parameter in Gl. (2.9) führt zu einer Dissoziationsenergie von 4.12 eV für H₂. Weitere Verbesserungen können durch Einfügen von diffusen Funktionen (die insbesondere für elektronisch angeregte Zustände wichtig sind) erzielt werden. Diffuse

Funktionen sind eine Art vergrößerte Variante von s- und p- Funktionen, die es dem Orbital erlauben, einen größeren Raum einzunehmen.

Die Verwendung von STO-Funktionen ist in *ab initio* Rechnungen wegen dem damit verbundenem Rechenaufwand oft nicht möglich. Deshalb wurden von Boys Gauss-Funktionen (GTO, 'gaussian type orbitals') der Form $x^l y^m z^n e^{-\zeta r^2}$ vorgeschlagen. Ist $l = m = n = 0$ spricht man von s-Typ GTO's, ist $l + m + n = 1$ dann von p-Typ GTO's, usw... . Der Vorteil dieser Funktionen besteht in einer einfacheren Integralberechnung. Der wesentliche Nachteil von GTO's besteht in ihrem fehlerhaften Verhalten in Kernnähe, wo sie zu stark abflachen (Abb. 32).

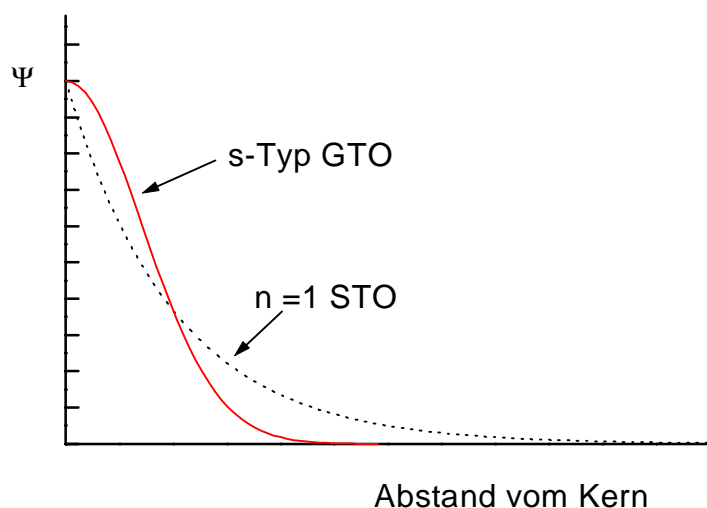


Abb. 32 STO und GTO Wellenfunktion und deren unterschiedliches Verhalten in Kernnähe.

Aus diesem Grund benötigt man zur Erzielung vergleichbarer Ergebnisse wesentlich mehr GTO-Funktionen als STO-Funktionen. Die Rechenzeit in *ab initio* Rechnungen auf HF-Niveau ist von der Zahl der Funktionen N stark abhängig und ist ungefähr proportional zu N^4 . Aus diesem Grund werden einzelne GTO's g_i häufig durch eine fixe Linearkombination zu einer sog. kontrahierten Gauss-Funktion χ zusammengefaßt $\chi_j = \sum_i d_{ji} g_i$. Die einzelnen GTO's in dieser Linearkombination werden als einfache Gauss-Funktionen ('primitives') bezeichnet. Durch die Kontraktion wird die Zahl der Koeffizienten, die durch die *ab initio* Rechnungen bestimmt werden müssen (s. unten), wesentlich kleiner. Das MO für eine HF-Rechnung wird durch eine Linearkombination der kontrahierten Gauss-Funktionen $\psi_i = \sum_j c_{ji} \chi_j$ gebildet. Durch die Kontraktion müssen nur noch die Koeffizienten c_{ji} für die kontrahierten Gauss-

Funktionen bestimmt werden, da die Kontraktionskoeffizienten d und die Exponenten ζ in den 'primitives' durch die Wahl des Basissatzes festgelegt sind. Diese Koeffizienten wurden von verschiedenen Autoren zuvor so optimiert, daß z.B. möglichst gute atomare Energien (für ζ und für d) mit dem jeweiligen Basissatz erhalten wurden. Aus diesen Arbeiten resultieren die große Zahl an publizierten Basissätzen.

Im folgenden wird kurz auf die Nomenklatur der Basissätze bei der Kontraktion von Basisfunktionen eingegangen. Die allgemeinste Schreibweise beschreibt die Kontraktion zu einem sog. Doppel-zeta Basissatz beispielsweise mit $(9s5p)/[3s2p]$. Dies bedeutet, daß ein Atom (in der Periode Li-Ne) durch neun unkontrahierte s und fünf unkontrahierte p Funktionen beschrieben wird (insgesamt also $9 + 5 \times 3 = 24$ primitives).[#] Diese werden nun so kontrahiert, daß das Atom danach durch drei s und zwei p Funktionen (also $3 + 2 \times 3 = 9$ kontrahierte GTO's) beschrieben wird (Nach der Kontraktion wird das Atom also durch die Funktionen $1s, 2s, 2s', 2p$ und $2p'$ beschrieben).

Die Bezeichnung Doppel-zeta für diesen Basissatz kommt daher, daß jedes Atom durch zwei Funktionen mit unterschiedlichem ζ beschrieben wird (d.h. alle s - und p -Orbitale sind doppelt vorhanden). Würden drei Funktionen verwendet werden, spräche man entsprechend von einem Tripel-zeta Basissatz. Es handelt sich weiterhin um einen split-valence Doppel-zeta Basissatz, da nur die Valenzorbitale (d.h. $2s$ und $2p$, aber nicht $1s$) durch mehrere kontrahierte Funktionen beschrieben werden. Für einen vollen (full) Doppel-zeta Basissatz hätte man die kontrahierten Funktionen $1s, 1s', 2s, 2s'$ und $2p, 2p'$.

Die genaue Form der Kontraktion kann aus der Schreibweise $[3s2p]$ nicht abgeleitet werden, aber im allgemeinen wird immer ein ähnliches Schema eingehalten. Das Kontraktionsschema ist meist so, daß die äußerste 'primitive' (also die Funktion mit dem kleinsten Exponenten) unkontrahiert bleibt und alle anderen kontrahiert werden. Im vorliegenden Fall bedeutet dies, daß von den beiden p -Typ Funktionen, die eine aus vier p Funktionen kontrahiert ist und die andere der fünften p -Funktion entspricht. Analog sind die $1s$ und $2s$ Funktionen aus acht $1s$ 'primitives' kontrahiert, während $2s'$ die neunte $1s$ 'primitive' ist. Daß für die inneren

[#] Die Multiplikation der Zahl der p -Funktionen mit dem Faktor 3 berücksichtigt die drei Raumrichtungen, in welche die Funktionen orientiert sein können.

Funktionen mehr 'primitives' verwendet werden, liegt daran, daß diese Funktionen wegen ihrer Kernnähe am meisten zur Energie beitragen.

Unter einer 'segmented contraction' versteht man, daß 'primitives' nur in einer einzigen kontrahierten Basisfunktion vorkommen, während bei einer 'general contraction' die gleiche 'primitive' in mehreren Basisfunktionen vorkommen kann. Werden Funktionen verwendet, deren Koeffizienten auf Pople zurückgehen, wird eine andere Bezeichnung der Basissätze verwendet. So folgt aus der Bezeichnung 6-31G, daß es sich um einen Split-valence Basissatz handelt (erkennbar am -), die inneren Orbitale aus 6 'primitives' kontrahiert sind (d.h. 1s ist aus sechs Funktionen kontrahiert), es sich um einen Double-zeta Basissatz handelt (erkennbar daran, daß zwei Ziffern dem Bindestrich folgen) und die beiden Valenzorbitale aus 3 bzw. 1 Funktion kontrahiert sind (d.h. 2p ist kontrahiert aus drei p 'primitives' und 2p' aus einer p 'primitive'). Werden zusätzlich diffuse oder Polarisationsfunktionen hinzugefügt, wird dies mit einem + bzw. einem * (oder (d)) kenntlich gemacht. Zur Verdeutlichung, die Abkürzung 6-311+G bedeutet, daß es sich um einen split-valence Tripel-zeta Basissatz handelt, bei dem die s Funktion aus 6 Funktionen und die drei p, p', p'' Funktionen aus 3, 1 und 1 'primitive' kontrahiert sind. Zusätzlich wurden den Valenzorbitalen noch diffuse Funktionen hinzugefügt.

HF-Theorie

Die HF-Theorie basiert auf dem Variationsprinzip der Quantenmechanik. Nach dem Variationsprinzip gilt $E' = \int \Phi^* \hat{H} \Phi d\tau > E$ (wobei E die exakte Energie ist und Φ eine Versuchswellenfunktion). Der Ansatz für die Ein-Determinanten-Wellenfunktion beim HF-SCF Verfahren lautet

$$\psi_{HF} = (n!)^{-1/2} \det\{\chi_1 \chi_2 \dots \chi_i \chi_j \dots \chi_n\} \quad (2.10).$$

Dabei ist n die Zahl der Elektronen und χ_p sind die Spinorbitale, die eine Linearkombination der N atomaren Basisfunktionen ϕ_μ sind: $\chi_p = \sum_{\mu}^N c_{\mu p} \phi_\mu$. Die Koeffizienten $\{c_{\mu p}\}$ werden durch Anwendung des Variationsprinzips mit Hilfe des SCF-Verfahrens bestimmt. Mit diesem Verfahren erhält man die Wellenfunktion, die den energetisch besten Wert liefert (mit den Einschränkungen, daß (1.) nur eine Einfach-Slaterdeterminante verwendet wird und (2.) in Abhängigkeit vom jeweiligen Basissatz).

Aus der Anwendung des Variationsprinzips $\frac{\partial E}{\partial c_{\mu i}} = 0$ (für alle μ, i) folgen die Roothaan-Hall

Gleichungen (unter der Annahme realer Orbitale)

$$\sum_{\mu} (F_{\mu\nu} - \varepsilon_p S_{\mu\nu}) c_{\nu p} = 0 \text{ mit der Fock-Matrix } F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{core} + \sum_{\lambda\sigma} \sum_i c_{\mu i} c_{\nu i} (\mu\lambda||\nu\sigma).$$

Darin ist $H_{\mu\nu}$ der Ein-Elektronen Kern Hamiltonoperator

$$H_{\mu\nu}^{core} = \int \varphi_{\mu} \hat{H}^{core}(1) \varphi_{\nu}(1) d\tau_1 \text{ mit } \hat{H}^{core}(1) = -\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2} \right) - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{1A}}$$

und die Doppelsumme enthält die sog. Zwei-Elektronen-Integrale

$$(\mu\lambda||\nu\sigma) = \iint \varphi_{\mu}(1) \varphi_{\nu}(2) (1/r_{12}) [\varphi_{\lambda}(1) \varphi_{\sigma}(2) - \varphi_{\sigma}(1) \varphi_{\lambda}(2)] d\tau_1 d\tau_2.$$

Durch diesen Term wird der Elektron-Elektron-Abstoßungsterm V_{ee} berücksichtigt, wobei in der HF-Näherung das einzelne Elektron nur die Durchschnittsverteilung der anderen Elektronen sieht. Die momentane Elektronenwechselwirkung wird also vernachlässigt. Die Roothaan-Hall Gleichung kann auch in Matrix-Form geschrieben werden:

$$FC = SC\varepsilon \quad (2.11).$$

Dabei ist ε eine Diagonalmatrix deren einzelne Elemente ε_i den Ein-Elektron-Orbital-Energien der Molekülorbitale χ_i entsprechen. S ist die Überlappungsmatrix $S_{\mu\nu} = \int \varphi_{\mu} \varphi_{\nu} d\tau$.

Löst man diese Gleichungen, d.h. findet man die Koeffizienten $c_{\mu i}$, dann ist die elektronische Energie gegeben durch

$$E^{ee} = \frac{1}{2} \sum_{\mu=1}^N \sum_{\nu=1}^N P_{\mu\nu} (F_{\mu\nu} + H_{\mu\nu}^{core}) \text{ mit der HF-Dichtematrix } P \text{ } P_{\mu\nu} = 2 \sum_{i=1}^N c_{\mu i} c_{\nu i}.$$

Zur elektronischen Energie wird dann im allgemeinen noch die Kern-Kern-Abstoßung

$V_{kk} = \sum_{A<B}^M \sum \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$ hinzu addiert. Die Lösung der Roothaan-Hall Gleichungen muß durch

ein iteratives Verfahren erfolgen, da die Fock-Matrix F von der Molekülorbitalmatrix C abhängt, Gl. (2.11) also nicht linear ist. Dieses sog. SCF-Verfahren ist in Abb. 33 dargestellt.

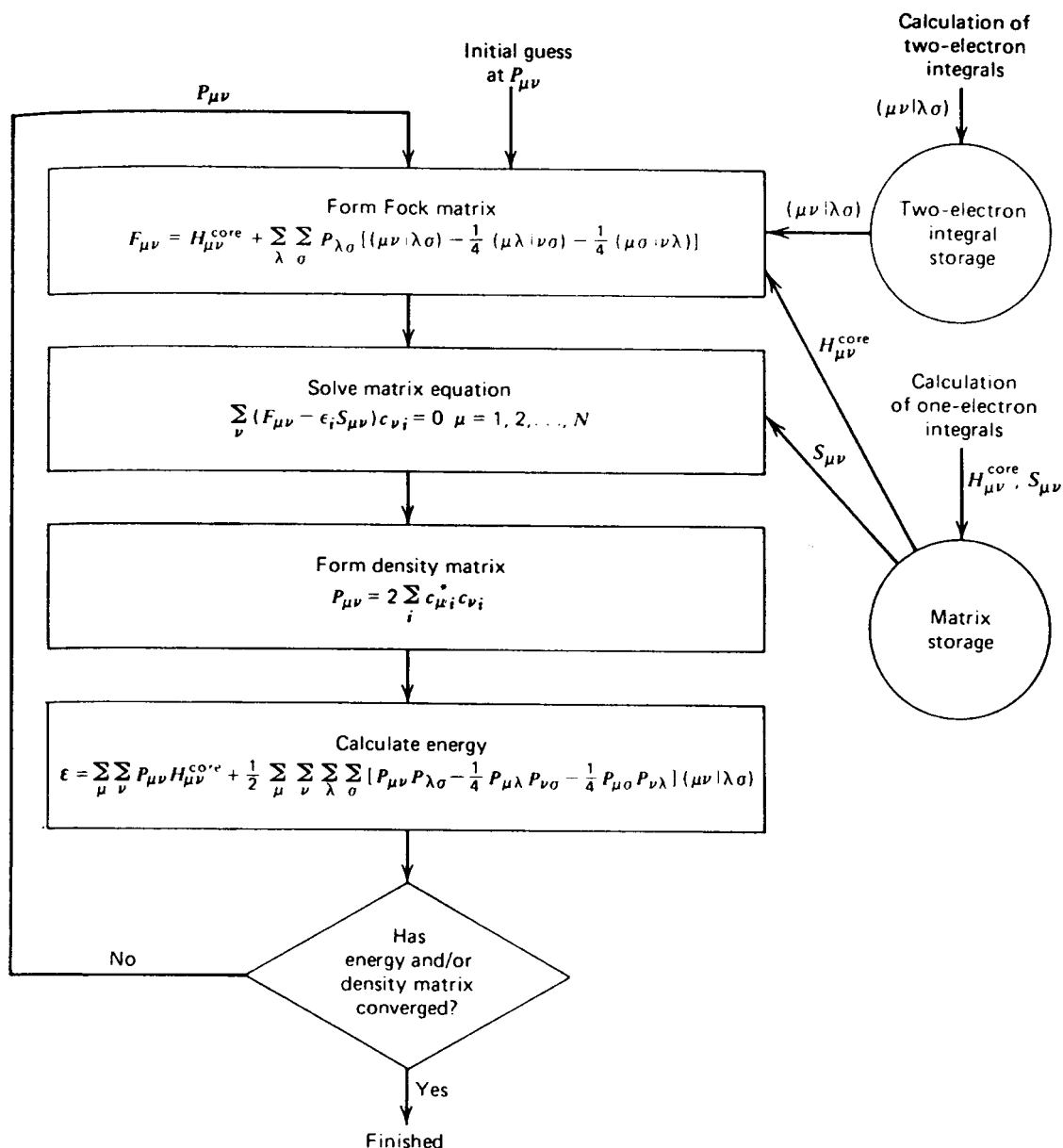


Abb. 33 Ablauf-Schema einer SCF-Rechnung. (Abb. entnommen Ref. [167])

Beim SCF-Verfahren werden zunächst die Ein- und Zweielektronenintegrale berechnet, dann eine erste Annahme für die MO-Koeffizienten gemacht und die Dichtematrix gebildet. Anschließend wird die Fock-Matrix berechnet und die Roothaan-Hall Gleichungen gelöst und mit den dadurch erhaltenen Koeffizienten die Energie berechnet. Falls keine Konvergenz erreicht wurde, wird mit der neu erhaltenen Dichtematrix ein neuer SCF-Zyklus gestartet. Ist das Verfahren konvergiert, d.h. ändern sich die Orbitale und Energien nicht mehr, dann erhält man einen Satz Orbitale, deren Anzahl der Zahl der Basisfunktionen entspricht. Die $(n/2)$ energetisch tiefsten Orbitale werden als besetzte Orbitale und die restlichen Orbitale als virtuelle Orbitale bezeichnet.

Elektronenkorrelation

Obwohl die HF-Energie zu ungefähr 99% der Gesamtenergie beiträgt, führt die Vernachlässigung der momentanen Wechselwirkung (Korrelation) zwischen den Elektronen dazu, daß keine akkuraten Energien für Moleküle erhalten werden.^{173,174} Die Differenz zwischen der exakten nicht-relativistischen Energie des Systems und der HF-Energie wird als Elektronenkorrelationsenergie bezeichnet. Ein Verfahren zur Berücksichtigung der Elektronenkorrelation ist die Konfigurationswechselwirkungsmethode ('configuration interaction', CI). Sie beschreibt die Wellenfunktion Ψ nicht durch eine einzige Slaterdeterminante, sondern durch eine Linearkombination mehrerer Determinanten. Die Slaterdeterminante in Gl. (2.10) stellt nur *eine* Möglichkeit für den Ansatz der elektronischen Wellenfunktion dar. Weitere Determinanten können erhalten werden, indem statt der ursprünglich besetzten Spinorbitale virtuelle Spinorbitale besetzt werden. Schreibt man für die Slaterdeterminante der HF-Wellenfunktion $\Phi_0 = |\phi_1\phi_2\dots\phi_a\phi_b\dots\phi_n|$ wobei ϕ_a und ϕ_b zu den n besetzten Spinorbitalen des HF Grundzustandes gehören, so kann eine einfach angeregte Determinante dadurch erzeugt werden, daß ein einzelnes Elektron in dem besetzten Spinorbital ϕ_a in ein virtuelles Spinorbital ϕ_p angeregt wird: $\Phi_a^p = |\phi_1\phi_2\dots\phi_p\phi_b\dots\phi_n|$. Analog kann eine doppelt angeregte Determinante durch Anregung von zwei Elektronen $\phi_a \rightarrow \phi_p$ und $\phi_b \rightarrow \phi_q$ erzeugt werden, d.h. $\Phi_{ab}^{pq} = |\phi_1\phi_2\dots\phi_p\phi_q\dots\phi_n|$. In der gleichen Weise können so auch höher angeregte Determinanten gebildet werden.

Eine verbesserte elektronische Wellenfunktion wird durch Linearkombination dieser angeregten Determinanten erhalten

$$\Psi = C_0\Phi_0 + \sum_{a,p} C_a^p\Phi_a^p + \sum_{\substack{a<b \\ p<q}} C_{ab}^{pq}\Phi_{ab}^{pq} + \sum_{\substack{a<b<c \\ p<q<r}} C_{abc}^{pqr}\Phi_{abc}^{pqr} \dots \dots (2.12).$$

Werden alle möglichen Determinanten berücksichtigt, spricht man von voller Konfigurationswechselwirkung (full CI).

Die Energie, die mit einer full-CI Wellenfunktion erhalten wird, ist nur dann die exakte Energie, wenn auch der Basissatz vollständig ist. Der bei Verwendung kleinerer Basissätze entstehende Fehler wird als 'basis set truncation error' bezeichnet. Der Energieunterschied

zwischen einer HF- und einer full CI Rechnung mit dem gleichen Basissatz wird als Basissatz-Korrelationsenergie bezeichnet. Die Zahl der möglichen Determinanten in Gl. (2.12) ist mit $\binom{2M}{n}$ für ein System bestehend aus n Elektronen und M Basisfunktionen so groß, daß solche

Rechnungen, außer für die kleinsten Moleküle, nicht praktikabel sind. Die Zahl der Determinanten in einer CI Rechnung wird zwar dadurch reduziert, daß nur die Determinanten berücksichtigt zu werden brauchen, die der Orts- und Spin- Symmetrie des gewünschten Zustandes entsprechen, bleibt aber dennoch sehr groß. Deshalb werden in der sog. 'limited CI' für die Linearkombination der Wellenfunktion nur Determinanten verwendet, bei denen eine beschränkte Anzahl von Elektronen angeregt sind. Berücksichtigt die Linearkombination nur die einfach und zweifach angeregten Determinanten, spricht man von CISD (CI singles and

doubles). Die Lösung der Schrödinger-Gleichung mit dem Ansatz $\Psi_s = \sum_{J=1}^L C_{J_s} \Phi_J$ (Gl. (2.12)

in abgekürzter Schreibweise) für die Wellenfunktion (wobei die Koeffizienten C wieder durch Anwendung des Variationsprinzips bestimmt werden) führt auf die Matrixgleichung $\mathbf{HC} = \mathbf{CE}$ mit $H_{IJ} = \int \Phi_i^* H \Phi_j dx_1 dx_2 \dots dx_n$ und der Diagonalmatrix E mit den Energien E_s und der L×L Matrix der Koeffizienten C. Auf die Lösung dieser Gleichung kann hier nicht näher eingegangen werden.

Ein Problem von 'limited CI' Rechnungen ist das Fehlen von Größenkonsistenz (size-consistency), welche aber z.B. durch die Davidson-Korrektur teilweise berücksichtigt werden kann. In CI - Rechnungen werden die Koeffizienten für die Molekülorbitale aus einer HF-Rechnung erhalten und während der CI Rechnung nicht mehr verändert (optimiert). Bei sog. **Multikonfigurations- und Multireferenzverfahren** werden sowohl die Koeffizienten c der Molekülorbitale wie die Koeffizienten C der Determinanten optimiert. Zu den Multikonfigurationsverfahren gehört die CASSCF ('complete active space SCF') Methode, bei der die Molekülorbitale in drei Gruppen eingeteilt werden. In einen Satz *inaktiver Orbitale*, welche die ganze Rechnung über doppelt besetzt bleiben, einen Satz *virtueller Orbitale*, die unbesetzt bleiben und in einen Satz sog. aktiver Orbitale. Die in einer CASSCF Rechnung verwendeten Determinanten (CSF's, 'configuration state functions') entsprechen allen möglichen Konfigurationen, die entstehen, wenn man die aktiven Elektronen über die aktiven Orbitale verteilt. Die Art der Orbitale, die als aktiv gewählt werden, hängt von dem jeweiligen Molekül ab. Ihre Auswahl erfordert sowohl Erfahrung wie Experimentieren. Typischerweise ist

die Anzahl der aktiven Orbitale und Elektronen in einer CASSCF-Rechnung in der Größenordnung von 10 (d.h. 5 Orbitale sind virtuelle Orbitale). In dem theoretisch leistungsfähigsten Verfahren, dem MRCI (multi-reference CI) -Verfahren werden für eine CI Rechnung mehrere (statt nur einer) Referenzkonfigurationen verwendet, aus denen die angeregten Determinanten erzeugt werden. Beispielsweise können durch eine MCSCF Rechnung (ähnlich einer CASSCF Rechnung) die Determinanten bestimmt werden, deren Koeffizienten C_{J_s} ein bestimmtes Gewicht überschreiten. Mit diesen Determinanten (Referenzkonfigurationen) wird dann in einer MRCI Rechnung eine CI Prozedur durchgeführt, d.h. aus jeder der Referenzkonfigurationen werden wieder angeregte Determinanten gebildet. In dieser CI Rechnung werden dann alle Koeffizienten C_{J_s} optimiert.

Ein anderes, die Elektronenkorrelation berücksichtigendes Verfahren, welches den Vorteil der Größenkonsistenz hat (aber dafür nicht dem Variationsprinzip genügt), ist das Møller-Plesset-Verfahren. Es basiert auf der Störungstheorie und verwendet als den Hamilton-Operator nullter Ordnung den Ein-Elektronen Fockoperator. Die Berechnung der Störungsenergie in zweiter Ordnung wird als MP2 (höhere Ordnungen entsprechend als MP3, MP4..) bezeichnet. Ein weitaus anspruchsvolleres Verfahren, welches Elektronenkorrelation berücksichtigt, ist die sog. *Coupled Cluster* (CC)-Theorie. In diesem Verfahren wird ein exponentieller Ansatz für die Wellenfunktion gewählt mit $\Psi = \exp(T)\Psi_0$, wobei $T = T_1 + T_2 + \dots$ Anregungs-Operatoren sind, welche eine lineare Kombination von allen einfach, doppelt,... angeregten Konfigurationen erzeugen. Mit $T = T_1 + T_2$ spricht man von CCSD ('coupled cluster-singles and doubles'). Auch dieses Verfahren ist größenkonsistent und ist in der Lage Molekülgeometrien und Energien mit sehr hoher Genauigkeit zu berechnen.

Eine Alternative zu den Verfahren, die auf der HF-Theorie basieren, ist die Dichtefunktionaltheorie (DFT).¹⁷⁵ Elektronenkorrelation wird in diesem Verfahren inhärent berücksichtigt und ist dabei gleichzeitig weniger rechenaufwendig (in der Regel). Nach dem Hohenberg-Kohn-Theorem ist die Grundzustandsenergie, wie alle anderen elektronischen Grundzustandseigenschaften, eindeutig durch die Elektronendichte bestimmt. Das bedeutet, daß die elektronische Energie E ein Funktional $E[\rho]$ der Elektronendichte ρ ist, wobei $\rho(r)$ die totale Elektronendichte an einem Punkt r eines elektronischen Systems ist. Das Hohenberg-Kohn-Theorem liefert leider jedoch nicht die genaue Form des Funktionals. Nach Kohn und Sham wird die elektronische Energie in mehrere Terme aufgeteilt, die ihrerseits dann durch ein

genähertes Funktional beschrieben werden: $E = E^T + E^V + E^J + E^{XC}$. E^T entspricht der kinetischen Energie der Elektronen, E^V der potentiellen Energie der Elektron-Kern-Anziehung und der Kern-Kern Abstoßung, E^J ist die Elektron-Elektron Abstoßung und E^{XC} die Austauschwechselwirkungsenergie (exchange-correlation), die den Rest der Elektronenkorrelation berücksichtigt. Alle Terme, mit Ausnahme von E^V sind eine Funktion der Elektronendichte. $E^T + E^V + E^J$ entsprechen der klassischen Energie einer Ladungsverteilung $\rho(r)$. Der Term E^{XC} berücksichtigt die Austauschenergie (eine Folge der Antisymmetrie der Wellenfunktion) und die dynamische Korrelation der einzelnen Elektronen. E^{XC} ist vollständig durch die Elektronendichte bestimmt und wird im allgemeinen nochmals in zwei Teile aufgespalten $E^{XC}(\rho) = E^X(\rho) + E^C(\rho)$, die als Austausch- und als Korrelationsterm bezeichnet werden. Die entsprechenden Funktionale werden als Austausch- bzw. als Korrelationsfunktional bezeichnet. Dabei können die Funktionale unterschiedlichen Types sein. Funktionale, die nur von der Elektronendichte ρ abhängen, werden als lokal bezeichnet, während Funktionale, die von ρ und dem Gradienten $\nabla\rho$ abhängen als Gradienten-korrigiert bezeichnet werden. Die einzelne Form der Funktionale wird hier aus Platzgründen nicht wiedergegeben. Die Bezeichnungen der DFT-Methoden geben an, welche Funktionale jeweils verwendet werden. So steht BLYP für Becke's Gradienten-korrigiertes Austauschfunktional zusammen mit dem Gradienten-korrigierten Korrelationsfunktional von Lee, Yang und Parr. Die Abkürzung B3LYP steht für ein Hybrid-Funktional bei dem der Term E^{XC} aus einem Funktional, welches die HF-Austauschenergie und die DFT Korrelationsenergie berücksichtigt, beschrieben wird: $E^{XC}_{\text{hybrid}} = c_{\text{HF}}E^X_{\text{HF}} + c_{\text{DFT}}E^{XC}_{\text{DFT}}$. DFT Rechnungen laufen mit Ausnahme des Termes für E^{XC} , der nicht analytisch berechnet werden kann, im Prinzip wie HF-Rechnungen ab. Der Term E^{XC} wird durch numerische Integration unter Verwendung von Gitterpunkten, die Kreisschalen um jedes Atom bilden, berechnet. Das in Gaussian94 verwendete (75,302) Gitter enthält 75 Radialschalen mit jeweils 302 Punkten pro Atom (entsprechen 22650 Integrationspunkten). Um die Zahl der Integrationspunkte zu reduzieren wird ein sog. 'pruned' Gitter verwendet, bei dem die innersten und äußeren Schale weniger Punkte aufweisen (ca. 7500 Punkte bei (75,302)p).

Berechnung angeregter Zustände¹⁷⁶

Die Berechnung von angeregten Zuständen ist im Vergleich zu den Grundzustandsrechnungen wesentlich weniger weit entwickelt. Zu den Schwierigkeiten gehört u.a. die Fähigkeit der

Methode, ein Kollabieren des Verfahrens zu verhindern, wenn der angeregte und der Grundzustand gleiche Symmetrie und Multiplizität aufweisen (bzw. die Molekülsymmetrie C_1 ist). Zu den wenigen Verfahren, die neben der Berechnung von Energien angeregter Zustände auch Geometrieoptimierungen ermöglicht, gehört die Methode der Konfigurationswechselwirkung im Raum der einfachen Substitutionen (CIS, 'configuration interaction-singles'). Das Verfahren verwendet die Orbitale aus einer HF-Prozedur in einem gewöhnlichen CI Verfahren, in dem nach den höheren Lösungen gesucht wird. Die angeregten Determinanten werden erzeugt durch Austausch eines besetzten gegen ein virtuelles Orbital. Ein Nachteil des Verfahrens ist, daß die Spinorbitale nach dem Variationsprinzip für den Grundzustand optimiert wurden und das Besetzen der virtuellen Orbitale daher eher einer Ionisation als einer Anregung entspricht. Dies führt insbesondere zu einer starken Überschätzung von Anregungsenergien durch das CIS Verfahren (bis zu 1 eV). Es wurde aber für eine Reihe von Molekülen (z.B. Formaldehyd, Ethylen und Pyridin) gezeigt, daß die Form der Potentialkurve (PES) für den angeregten Zustand und damit die optimierten Geometrien von zufriedenstellender Qualität sind.

Das CIS Verfahren schreibt die Wellenfunktion des angeregten Zustandes als Linearkombination aller möglichen einfach angeregter Determinanten:

$$\Psi_{CIS} = \sum_{ia} a_{ia} \psi_{ia} \quad \text{mit } \psi_{ia} = (n!)^{-1/2} \det \{ \chi_1 \chi_2 \dots \chi_a \chi_j \dots \chi_n \}.$$

Die CI-Koeffizienten sind die normierten Eigenvektoren der Hamilton-Matrix

$$\langle \psi_{ia} | H | \psi_{jb} \rangle = [E_{HF} + \varepsilon_a - \varepsilon_i] \delta_{ij} \delta_{ab} - (ja || ib)$$

mit dem antisymmetrischen 2-Elektronenintegral in der MO-Basis

$$(pq || rs) = \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} c_{\mu p} c_{\nu q} c_{\lambda r} c_{\sigma s} (\mu\nu || \lambda\sigma).$$

Die Eigenwerte E_{CIS} der Hamilton-Matrix sind die CIS Gesamtenergien der jeweiligen angeregten Zustände. Die Gesamtenergie des CIS Zustandes kann auch geschrieben werden als

$$E_{CIS} = E_{HF} + \sum_{ia} a_{ia}^2 (\varepsilon_a - \varepsilon_i) - \sum_{ijab} a_{ia} a_{jb} (ja || ib).$$

Die CIS-Wellenfunktion beschreibt reine Spinzustände (keine Spinkontamination) und ist eine differenzierbare Funktion. Dadurch können für die CIS-Wellenfunktion erste und zweite Ableitungen auf analytischem Wege gebildet werden, wodurch Geometrieoptimierungen ermöglicht werden

Eine weitere Methoden zur Berechnung angeregter Zustände ist das CASSCF-Verfahren, welches die Elektronenkorrelation auf höherem Niveau berücksichtigt. Das Verfahren kann durch eine nachfolgende Störungsrechnung verbessert werden, die der dynamischen Elektronenkorrelation Rechnung trägt. Dieses Verfahren wird dann als CASPT2 bezeichnet. Diese Methode liefert neben dem MRCI-Verfahren die qualitativ zuverlässigsten Ergebnisse, erfordert jedoch hohen Rechenaufwand.

2.8.2 Geometrieoptimierung

Neben der Berechnung der elektronischen Struktur können die oben erwähnten Verfahren auch zur Bestimmung von Gleichgewichts-Molekülgeometrien durch Geometrieoptimierungen verwendet werden.¹⁷⁷⁻¹⁷⁹ Dabei wird durch spezielle Algorithmen das Minimum auf der PES gesucht. Das Minimum auf einer PES (genauer ein stationärer Punkt) ist dadurch ausgezeichnet, daß die erste Ableitung der Energie nach allen Kernkoordinaten q_i verschwindet. Die Ableitung nach allen Kernkoordinaten bildet einen Vektor, der als Gradient bezeichnet wird. In Analogie zur klassischen Mechanik sind die negativen Komponenten des Gradienten gleich der Kraft, die auf den jeweiligen Atomkern wirkt.

Bei einer Geometrieoptimierung wird die Molekülgeometrie solange variiert, bis die Bedingungen für einen stationären Punkt auf der PES erfüllt sind (genauer, einen festgelegten Wert nahe Null unterschreiten). Ein Gradient von Null charakterisiert einen stationären Punkt auf der PES, kann aber nicht zwischen Minima, Maxima und Sattelpunkten unterscheiden. Um den Typ eines stationären Punktes zu bestimmen, muß daher die zweite Ableitung der Energie bezüglich der Kernkoordinaten bestimmt werden. Die einzelnen Ableitungen bilden eine Matrix, die auch als Hess'sche Matrix bezeichnet wird. Die Komponenten der Matrix entsprechen den jeweiligen Kraftkonstanten der Bindungen (für ein quadratisches Potential). Ein Minimum ist gekennzeichnet durch ausschließlich positive Eigenwerte der Hess'schen Matrix, während ein Sattelpunkt negative Eigenwerte aufweist. Ein Sattelpunkt 1. Ordnung mit

genau einem negativen Eigenwert kann einem Übergangszustand einer chemischen Reaktion entsprechen und ist daher ebenfalls von Interesse.

Die Berechnung der 1. und 2. Ableitung der Energie kann auch zur Bestimmung anderer Moleküleigenschaften herangezogen werden. Da die Elemente der Hess'schen Matrix innerhalb der harmonischen Näherung den Kraftkonstanten entsprechen, werden sie zur Berechnung von Schwingungsfrequenzen verwendet. Die Schwingungsfrequenzen ergeben sich dabei aus den Eigenwerten der Hess'schen Matrix. Die Berechnung höherer Ableitungen liefert anharmonische Korrekturen.¹⁸⁰ Weiterhin kann durch gemischte Ableitungen, z.B. einmal bezüglich der Kernkoordinaten und einmal bezüglich einer Komponente des elektrischen Feldes, die Ableitung des Dipolmomentes erhalten werden, welche zur Bestimmung von Linienintensitäten von Schwingungsübergängen benötigt wird.

Die Effizienz einer Optimierung hängt von mehreren Faktoren ab: (1) der Start-Geometrie, (2) der Wahl des Koordinatensystems, (3) dem Optimierungsalgorithmus und (4) der Güte der Hess'schen Matrix und deren Auffrischungsprozedur im Verlauf der Optimierung (für quasi-Newton Algorithmen).

Als Koordinatensysteme für eine Optimierung, kommen im wesentlichen drei Systeme in Betracht: (1.) kartesische Koordinaten, (2.) nicht redundante interne Koordinaten (Z-Matrix) und (3.) redundante interne Koordinaten.¹⁸¹ Das gewählte Koordinatensystem bestimmt die Topologie einer PES und kann deshalb eine Optimierung entscheidend beeinflussen (z.B. kann ein langgestrecktes Tal in einem anderen Koordinatensystem ein völlig anderes Aussehen haben). Das günstigste Koordinatensystem ist im allgemeinen dasjenige, bei dem die einzelnen Koordinaten nur schwach oder gar nicht gekoppelt sind.

Die Wahl des geeigneten Koordinatensystems ist abhängig von der Art des zu optimierenden Moleküls und dem Optimierungsalgorithmus. Für kleine polycyclische und flexible Moleküle haben sich die redundanten internen Koordinaten als überlegen herausgestellt. Redundante interne Koordinaten (d.h. Bindungslängen, Bindungswinkel und Dihedralwinkel) werden aus vorgegebenen kartesischen Koordinaten bestimmt, indem zunächst alle interatomaren Abstände bestimmt werden. Zwei Atome werden als gebunden betrachtet, wenn der Abstand ein bestimmtes Vielfaches (das 1.3 fache bei Gaussian94) der Summe der Atomradien

unterschreitet. Bindungswinkel werden jeweils zwei Atomen zugeordnet, die an das gleiche dritte Atom gebunden sind. Dihedralwinkelkoordinaten werden jedem Paar von Atomen zugeordnet, die an die entgegengesetzten Enden einer Bindung gebunden sind. Zusätzlich werden in bestimmten Fällen noch weitere Dihedralwinkel generiert, z.B. bei einem planaren Molekül eine Koordinate, die eine Bewegung aus der Ebene heraus ermöglicht. Die Verwendung von redundanten internen Koordinaten erfordert jedoch bei jedem Optimierungsschritt eine Koordinaten-Transformation des Gradienten und der Hess'schen Matrix.

Das Minimum einer (mehrdimensionalen) Funktion zu finden, ist ein Standardproblem der numerischen Mathematik. *Ab initio* Optimierungen unterscheiden sich jedoch von diesen Standardproblemen dadurch, daß hier die Berechnung des Funktionswertes (Energie) der Rechenzeit-aufwendigste Schritt in der Minimumssuche ist. Deshalb muß ein effizienter Algorithmus versuchen, mit möglichst wenigen Schritten auszukommen, selbst wenn dadurch der Algorithmus aufwendiger wird. Geometrieoptimierungen sind wegen der Limitiertheit von Computer-Ressourcen auf die *ab initio* Methoden beschränkt, für welche die erste (und zweite) Ableitung analytisch berechnet werden kann (z.B. HF, MP2, DFT, CIS). Optimierungen mit Methoden, bei denen die Ableitung numerisch berechnet werden muß (z.B. CCSD), sind im allgemeinen nicht praktikabel.

Es können drei grundlegend verschiedene Arten von Algorithmen zur Energieminimierung einer Struktur unterschieden werden: (1.) ausschließliche Verwendung des Funktionswertes, (2.) Verwendung des Funktionswertes und des Gradienten oder zumindest Teilen der 1. Ableitung, (3.) Verwendung des Funktionswertes sowie der 1. und 2. Ableitung (Newton-Methode).

Üblicherweise werden Algorithmen des 2. Typs verwendet, die auch als Quasi-Newton Methode bezeichnet werden, wenn sie mit der Hess'schen Matrix arbeiten. Für die Quasi-Newton Methoden wird dabei jedoch vermieden, die (aufwendig zu berechnende) Hess'sche Matrix explizit zu berechnen. Statt dessen wird eine angenäherte (Start-)Hess'sche-Matrix durch die Information des Gradienten im Laufe der Optimierung schrittweise verbessert.¹⁸²

Im folgenden wird das Prinzip des sog. Berny-Algorithmus beschrieben, wie er in Gaussian 94 implementiert ist. Er gehört zur Gruppe der Quasi-Newton Algorithmen. Nicht eingegangen

wird auf komplexere Fähigkeiten des Broyden-Algorithmus, wie dem Einfrieren von Koordinaten während der Optimierung oder der Optimierung von Übergangszuständen.

Die Potentialfläche beim Optimierungsschritt k am Punkt \mathbf{x}_k wird durch den quadratischen Ausdruck

$$E(\mathbf{x}) = E_k + \mathbf{g}_k^T (\mathbf{x} - \mathbf{x}_k) + \frac{1}{2} (\mathbf{x} - \mathbf{x}_k)^T \mathbf{B}_k (\mathbf{x} - \mathbf{x}_k) \quad (2.13)$$

näherungsweise beschrieben, mit der Energie E_k , dem Gradienten \mathbf{g}_k und der (genäherten) Hess'schen Matrix \mathbf{B}_k .

Die einzelnen Schritte innerhalb dieses Algorithmus bestehen in:

- (1.) Für die (Start-)Geometrie \mathbf{x}_k wird eine Abschätzung der Hess'schen Matrix generiert. Handelt es sich um den ersten Punkt der Optimierung, wird \mathbf{B}_k näherungsweise durch ein Valenzkraftfeld erzeugt (alternativ kann auch eine Einheitsmatrix gewählt werden).
- (2.) Für die Geometrie \mathbf{x}_k wird die Energie E_k und der Gradient $\mathbf{g}_k = dE/d\mathbf{x}$ berechnet.
- (3.) Die Hess'sche Matrix wird verbessert, so daß die Modellfläche (gegeben durch Gl.(2.13)) der momentanen Energie und dem Gradienten, sowie der des vorhergehenden Punktes entspricht (fällt für den 1. Optimierungsschritt weg). Das Auffrischen der Hess'schen Matrix geschieht durch den Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) Algorithmus.

Danach ist die neue inverse Hess'sche Matrix $\mathbf{H} = \mathbf{B}^{-1}$ gegeben durch

$$H_k = \left[I - \frac{\Delta x_k \Delta g_k^T}{\Delta x_k^T \Delta g_k} \right] H_{k-1} \left[I - \frac{\Delta x_k \Delta g_k^T}{\Delta x_k^T \Delta g_k} \right]^T + \frac{\Delta x_k \Delta x_k^T}{\Delta x_k^T \Delta g_k} \text{ mit } \mathbf{I} = \mathbf{H}_0.$$

(4.) Bestimmung des Minimums auf der Modellfläche, aus dem die Änderung der Geometrie \mathbf{p}_k berechnet wird. Die Bedingung $dE/d\mathbf{x}$ führt zu dem quasi-Newton-Schritt für die Geometrieänderung $\mathbf{p}_k = \mathbf{x} - \mathbf{x}_k = -\mathbf{H}_k \mathbf{g}_k$. Es wird also die inverse Matrix der Hess'schen Matrix benötigt.

(5.) Durchführung einer Minimierung entlang der vorgeschlagenen Richtung der Geometrieänderung (sog. line search). Dabei wird $E(\mathbf{x}_k + \alpha \mathbf{p}_k)$ in Bezug auf α durch das Anpassen einer quadratischen Kurve minimiert, die den momentanen und den (besten) vorherigen Punkt miteinander so verbindet, daß die Energie und der Gradient an den beiden Punkten mit denen der Kurve übereinstimmen. Das Minimum wird dann interpoliert.

(6) Erzeugen der neuen Geometrie $\mathbf{x}_{k+1} = \mathbf{x}_k + \alpha_{\min}\mathbf{p}_k$. Ist der Gradient \mathbf{g}_k und die vorhergesagte Änderung der Geometrie \mathbf{p}_k klein genug (d.h. unterschreiten der Gradient und der Verschiebungsvektor (jeweils der Mittelwert (rms) und die größte Komponente in jedem Vektor) einen bestimmten Grenzwert), wird die Optimierung beendet. Ansonsten wird bei Schritt (2) ein neuer Zyklus begonnen.

Aus Symmetriegründen sind nur die Komponenten des Gradienten von Null verschieden, die zur totalsymmetrischen Darstellung der jeweiligen Punktgruppe gehören. Dies bedeutet, daß eine gradientenorientierte Optimierung nicht in der Lage ist, die Symmetrie eines Moleküls im Laufe der Optimierung zu erniedrigen. Dies muß insbesondere in den Fällen berücksichtigt werden, bei denen die Startgeometrie eine hohe Symmetrie aufweist.

Auf die Berechnung von Ableitungen von Wellenfunktionen kann hier nicht eingegangen werden. Es soll jedoch erwähnt werden, daß die Berechnung der ersten und der zweiten Ableitung für die post-HF Methoden extrem aufwendig wird, da die sog. 'coupled perturbed' HF-Gleichungen (CPHF), z.B. für MP2 oder die 'coupled perturbed' MCSCF-Gleichungen (CPMCSCF), z.B. für CASSCF gelöst werden müssen.

3. Experiment

3.1 Überschallmolekularstrahl-Experimente

Der Aufbau der Apparatur für die Jet-Experimente erfolgte im Rahmen der Dissertation von Dr. C. Lahmann und ist dort ausführlich beschrieben.¹⁸³ Es wurden jedoch seitdem nahezu alle wesentlichen Komponenten der Apparatur ausgetauscht bzw. verbessert. Zur Verbesserung der Massenauflösung wurde ein Reflektron-Flugzeitmassenspektrometer (Diplomarbeit Dipl.-Phys. A. Gerlach) eingebaut¹⁸⁴ und das Fluoreszenzdetektionssystem durch die Verwendung einer CCD-Kamera verbessert (Diplomarbeit Dipl.-Chem. A. Schmidt).¹⁸⁵ Weitere Änderungen betreffen die Verwendung eines neuen Lasersystems sowie eine veränderte Düsenkonstruktion.

Die Apparatur für die Überschallstrahlexperimente besteht aus zwei Kammern, die über einen Skimmer mit einem Durchmesser von 5.0 mm verbunden sind (Abb. 34). Jede Kammer wird von einer 1000 l/s Turbomolekularpumpe (Turbovac 1000, Leybold-Heraeus) evakuiert, die von einer Roots- und einer Drehschieberpumpe differentiell gepumpt werden. Der dadurch erzielte Druck in den beiden Kammern wird mit Kaltkathodenmanometern gemessen und beträgt unter Betriebsbedingungen typischerweise 10^{-6} bzw. 10^{-7} mbar. Die erste Kammer enthält die Strahlquelle (Düse) und ist der Ort für die Fluoreszenzexperimente. Die Fluoreszenz wird in einer Entfernung von ca. 5-10 mm von der Düse angeregt und rechtwinklig zum Laserstrahl und dem Molekularstrahl detektiert. Dabei wird die Fluoreszenz durch einen retro-reflektierenden Spiegel und zwei Linsen auf den Eingangsspalt eines Spektrographen (Chromex 250 IS) mit einer Brennweite $f = 250$ cm abgebildet. Der Spektrograph enthält drei Gitter mit 300, 600 und 1200 Linien/mm (geblazed bei jeweils 500, 400 und 400 nm) und toroidale Spiegel, um eine Abbildungsverzerrung in der Bildebene zu vermeiden. Die Emissionsspektren wurden im allgemeinen in der 1. Ordnung und bei einer Eintrittsspaltbreite von 80 μm aufgenommen. Die dispergierte Emission wird auf eine CCD-Kamera (LaVision, FL-III) abgebildet, die mit einem Bildverstärker ausgestattet ist. Die Photonen der Fluoreszenz treffen im Bildverstärker auf eine Photokathode, in der eine Umwandlung in Elektronen stattfindet, welche dann durch ein Channelplate verstärkt werden. Nach der Verstärkung

werden die Elektronen durch eine Phosphorschicht in Photonen zurück konvertiert, welche dann vom CCD-Chip registriert werden. Der CCD-Chip besteht aus 1024×256 Pixel mit einer Pixelfläche von $27 \times 27 \mu\text{m}^2$, der es erlaubt mit dem niedrig dispergierenden Gitter einen spektralen Bereich von ca. 200 nm simultan zu registrieren (lange Seite des Chips entspricht der Wellenlänge). Der Bildverstärker hat eine Zeitauflösung von 5 ns (kürzeste Gate-Länge). Im allgemeinen wurde die Fluoreszenz im Zeitfenster kurz (\sim ps) nach der Anregung (zur Unterdrückung von gestreutem Anregungslicht) bis 400 ns nach der Anregung detektiert. Die Spektren wurden üblicherweise für ca. 2-3 Minuten aufgenommen (entspricht ca. 1000 Einzelspektren). Das Signal/Rausch-Verhältnis kann bei Verwendung eines CCD-Chips als Detektor durch ein bestimmtes Ausleseverfahren (Binning) weiter verbessert werden. Weiterhin können Spektren durch digitale Filterung der registrierten Bilder geglättet werden. Die Steuerung der Fluoreszenzdetektion erfolgt durch einen PC. Die Wellenlängenkalibrierung erfolgte mit einer Hg-Lampe (Oriel 6035) nach den angegebenen Wellenlängen in Ref. [186]. Für das niedrig dispergierende Gitter wird in 1. Ordnung eine Auflösung von $\sim 60 \text{ cm}^{-1}$ erreicht. Die Emissionsspektren wurden nicht auf die Wellenlängenempfindlichkeit des Detektors korrigiert, da bei einer Testmessung (mit p-Kresol als Standard) nur eine geringe Variation über den interessierenden Wellenlängenbereich festgestellt wurde.

Nachdem die Moleküle den Skimmer passiert haben, werden sie in der zweiten Kammer ionisiert und durch ein sich darin befindendes Reflektron-Flugzeitmassenspektrometer massenanalysiert. Die Fluglänge im TOF-MS beträgt ca. 75 cm, resultierend in Flugzeiten von typischerweise 20 μs . Die Ionisation erfolgt durch 1C-R2PI mit einer Laserintensität von $< 10^6 \text{ W/cm}^2$ in einem zweistufigen Beschleunigungsfeld in dem die Ionen auf ca. 2.6 keV beschleunigt werden. Die Ionen werden durch einen dualen Microchannelplate-Detektor mit Chevron-Design nachgewiesen. Das Detektor-Signal wird anschließend durch einen 300 MHz Verstärker (Phillips, Model 771) verstärkt und in einem Digital-Speicheroszilloskop (LeCroy 9310) registriert. Über eine GPIB-Schnittstelle können die Spektren auf einen Rechner übertragen werden. Üblicherweise wurden die Massenspektren und ein Meßpunkt in einem R2PI Spektrum über 25 bis 50 Einzelspektren gemittelt. Die erreichte Massenauflösung beträgt $M/\Delta M = 600$ bei einer Masse von 100 amu.

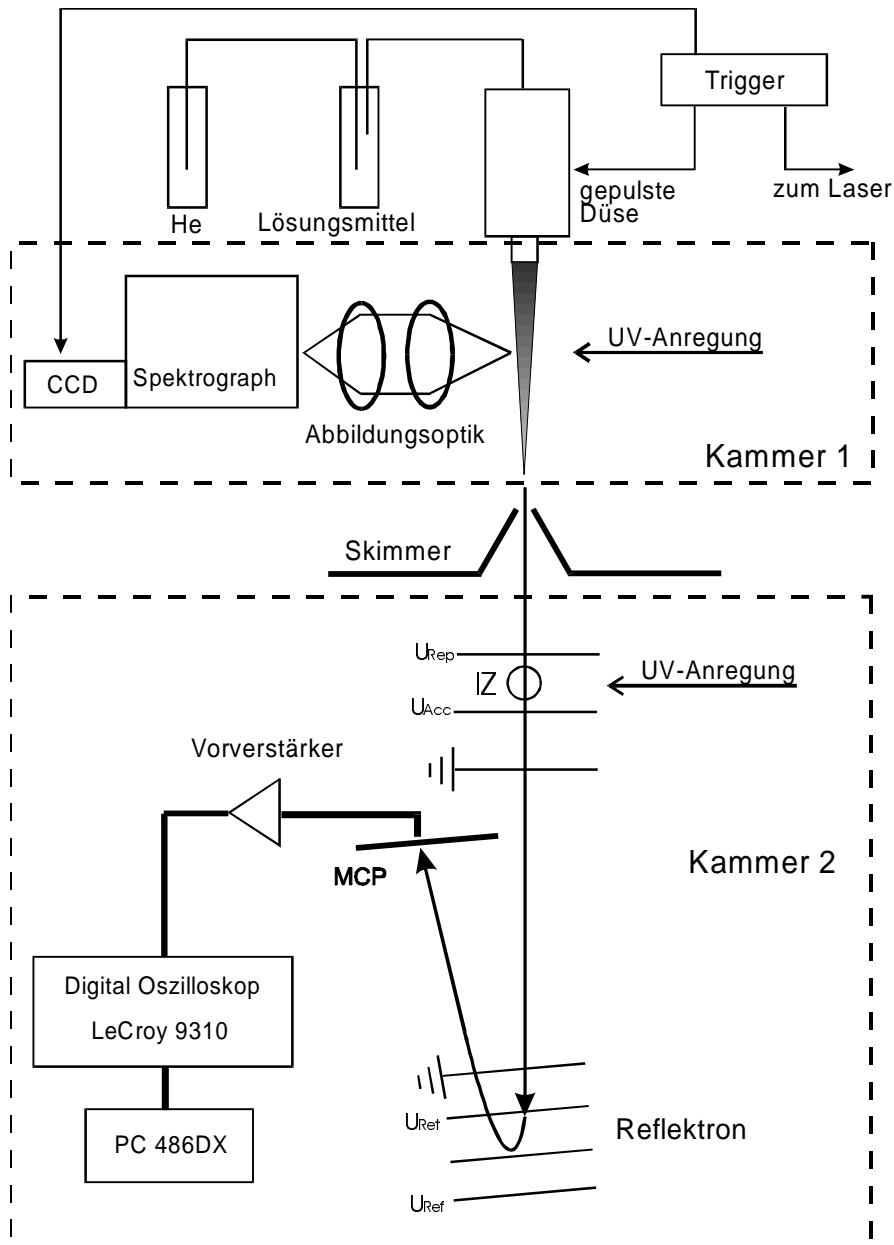


Abb. 34 Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus der Überschallmolekularstrahl- experimente. In Kammer 1 erfolgen die Fluoreszenzexperimente und in Kammer 2 die R2PI Flugzeit- Massenspektrometrie.

Durch einen beweglichen Spiegel kann der Laserstrahl auf einfache Weise abwechselnd in eine der beiden Kammern eingeführt werden. Es wird dadurch möglich, Emissionsspektren und TOF-Massenspektren nahezu zeitgleich (d.h. kurz hintereinander) aufzunehmen. Die zeitliche Steuerung des Experimentes (Triggerung) erfolgt über einen digitalen Verzögerungsgenerator (Stanford Research, DG 535), der Startpulse für den Laser, die Düse und die Fluoreszenzdetektion erzeugt. Die Triggerung des Experimentes erfolgte so, daß der Laser extern getriggert wurde, der zeitlich vorangehende Startpuls für die Düse dazu variabel variiert

wurde und die Fluoreszenzdetektion zum Zeitpunkt der Laseranregung einsetzte. Durch diese variable Triggerung wird es möglich die unterschiedlichen Flugzeiten von der Düse bis in beide Kammern zu kompensieren und für die Fluoreszenzanregung, wie für die Ionisation, den gleichen Teil des Expansionspulses anzuregen. Die Triggerung des Oszilloskops zur Registrierung der Massenspektren erfolgt durch eine das Laserlicht registrierende Photodiode, um die Flugzeiten vom Jitter des Lasers unabhängig zu machen.

Dieser experimentelle Aufbau hat zum Ziel, die Zusammensetzung des Expansionspulses durch TOF-Massenspektrometrie analysieren zu können und dadurch Kenntnis über die, für die dispergierte Fluoreszenz, angeregten Moleküle/Cluster zu erlangen. Der Schwierigkeit der unterschiedlichen lateralen Verteilung von Clustergrößen senkrecht zur Strahlachse wird durch die Verwendung des zweidimensionalen Fluoreszenzdetektors (CCD-Kamera) begegnet, der das Erkennen und Korrigieren des "Mach number focusing" im Jet ermöglicht. Durch diese beiden apparativen Komponenten können die mit der Verwendung von Molekularstrahlen verbundenen Probleme, wie sie in Abschnitt 2.1 beschrieben wurden, minimiert werden.

Der Molekularstrahl wird durch eine gepulste Düse (General Valve, series 9) mit einer konischen Düsenöffnung und einem Durchmesser von 500 μm erzeugt. Der Stempel in der Düse wird elektromagnetisch durch einen Pulser (Hewlett Packard 214B) bei typischen Pulsspannungen von 75 V (Maximalamplitude) und Pulslängen von 900 μs betrieben. Dichtungen und Stempel in der Düse bestehen aus temperaturbeständigen Polymeren (Kalrez[®] bzw. Vespel[®]), um die Düse bei Temperaturen zwischen 20° und 180° betreiben zu können. Die zu untersuchenden Substanzen wurden direkt hinter der Düse eingefüllt und mit einem flexiblen Heizkabel erhitzt, welches um die Düse gewickelt wird. Die Temperaturmessung an der Düse erfolgte durch ein kalibriertes Thermoelement direkt am Düsenausgang. Als Trägergas wurde He (Messer-Griesheim, 99.996%) bei typischen Stagnationsdrücken von 3-4 bar über eine Kapillare von außen der Düse zugeführt.

Die UV-Strahlung zur Anregung kommt von einem optisch parametrischen Oszillator OPO (Continuum Sunlite), welcher von einem Nd:YAG - Laser (Continuum, Powerlite 8000) gepumpt wird.¹⁸⁷ Der Nd:YAG - Laser besteht aus einem Oszillatorkristallstab und einem Verstärkerstab, die beide durch Blitzlampen gepumpt werden. Zur Erzeugung kurzer Pulse (ns) wird ein Q-switch verwendet. Weiterhin wird der Oszillator durch Einstrahlen der genauen

Oszillatorfrequenz geseedet und dadurch schmalbandiger gemacht. Die Seed-Strahlung mit geringer Intensität kommt von einem monolithischen Nd:YAG Ringlaser, der seinerseits von einem Diodenlaser gepumpt wird. Die Fundamentale des Nd:YAG Lasers (1064 nm) wird anschließend durch Frequenzverdopplung und Frequenzmischung mit Hilfe zweier nicht-linearer Kristalle zunächst verdoppelt und danach „verdreifacht“. Der resultierende 355 nm Pumpstrahl mit einer Energie von ca. 300 mJ wird dann zum Pumpen des OPO verwendet.

Ein OPO liefert zwar monochromatisches und kohärentes Licht, ist aber kein Laser im eigentlichen Sinne (wird aber in dieser Arbeit dennoch aus sprachlichen Gründen als Laser bezeichnet).¹⁸⁸ Generell beruht die Verstärkung von Schwingungen durch parametrische Verstärkung auf einer Energiezufuhr in das schwingende System durch eine periodische Veränderung eines Parameters. Die Veränderung muß dabei phasenrichtig und mit der doppelten Eigenfrequenz des schwingenden Systems ausgeführt werden. Man kann so die Energie der Pumpschwingung ω_p auf die interessierende Signalschwingung ω_s übertragen. Im Bereich der optischen Frequenzen besteht die Änderung des Parameters in der Modulation der optischen Dielektrizitätskonstanten eines Festkörperkristalls (z.B. β -Bariumborat, BBO) durch eine Pumpwelle hoher Intensität (zur Erzielung der nichtlinearen Effekte). Durch die nichtlineare Wechselwirkung zwischen der Pumpstrahlung und dem nichtlinearen Material kommt es zu einem sog. optischen parametrischen Prozeß bei dem aus dem Pump-Photon zwei neue Photonen ω_s (Signal) und ω_i (Idler) erzeugt werden. Energie- und Impulserhaltung verlangen dabei für die Energie $\omega_p = \omega_s + \omega_i$ und für die Wellenvektoren $\vec{k}_p = \vec{k}_s + \vec{k}_i$. Das Verhältnis von ω_s zu ω_i ist vom sog. Phasenanpassungswinkel abhängig, der angibt unter welchem Winkel der Pumpstrahl auf den Kristall trifft. Durch Verändern des Phasenanpassungswinkels (d.h. Drehen des Kristalls) kann so eine Wellenlängendurchstimmbarkeit erreicht werden. Die Bandbreite der Ausgangssignale kann durch das Einfügen von dispersiven Elementen (z.B. Gitter) in den Oszillator und durch sog. Typ-II Phasenanpassung, bei der Signal- und Pumpwelle gleiche Polarisation aufweisen, verringert werden. Mit OPO's gelang es eine Durchstimmbarkeit von 330 nm bis 2.2 μm zu erzielen.¹⁸⁸

Beim hier verwendeten OPO wird der Pumpstrahl des Nd:YAG Lasers durch einen Strahlteiler in zwei Strahlen mit ca. 20 % und 80 % Energie geteilt. Der schwächere Strahl dient zum Pumpen des Oszillators, welcher aus einem BBO Kristall und einem Gitter mit Spiegel besteht. Durch Drehen des Oszillatorkristalls (Phasenanpassung) und des Gitters kann eine

Wellenlängenselektion im Bereich von 440 bis 710 nm erfolgen. Die Kombination von Gitter und Spiegel erlaubt es weiterhin sehr schmalbandige Strahlung zu erzeugen. Der Signal-Ausgang des Oszillators wird danach mit dem intensiveren Teil des Pumpstrahles in Überlapp gebracht und durch zwei nichtlineare Verstärker-Kristalle (OPA, optical parametric amplification) verstärkt. Danach werden Signal- und Idler-Photonen durch dichroitische Spiegel voneinander getrennt und die Signal-Photonen durch einen weiteren nichtlinearen Kristall frequenzverdoppelt. Die Steuerung (Phasenanpassung) des Verdopplerkristalls erfolgt dabei durch einen computergesteuerten "Autotracker".

Der Laser liefert UV-Strahlung im Bereich von 223-350 nm mit einer Pulsenergie von 1.5 - 2 mJ bei einer Pulslänge von ~ 8 ns. Die spektrale Bandbreite im visuellen Wellenlängenbereich wurde zu 0.1 cm^{-1} bestimmt. Die Wellenlängen-Kalibrierung erfolgte durch ein aus Fabry-Perot-Interferometern bestehendem "Wavemeter" (Atos, LM-007) in regelmäßigen Abständen zwischen den Messungen.

Ein kleiner Anteil der Messungen erfolgten mit einem anderen Lasersystem, welches ausführlich in Ref. [183] beschrieben ist. Dieses System besteht aus einem Farbstofflaser (Lambda Physik, LPD 3000), welcher von einem XeCl-Excimer Laser (Lambda Physik, EMG 101 MSC) gepumpt wird. Die UV-Strahlung wird auch hier durch Frequenzverdopplung der Laseremission des Farbstofflasers generiert.

3.2 Ab initio Rechnungen

Die Rechnungen wurden mit den *ab initio* Programmpaketen Gaussian94¹⁸⁹ und Molpro¹⁹⁰ durchgeführt. Zur grafischen Darstellung und Erzeugung von Molekülkoordinaten wurden die Programme Spartan¹⁹¹ und Viewmol¹⁹² verwendet. Geometrieoptimierungen wurden mit dem Berny-Algorithmus in redundanten internen Koordinaten durchgeführt. Die Konvergenzkriterien für die Optimierungen waren die Standardeinstellungen in Gaussian94. Unterschiedliche Startgeometrien wurden gewählt, um das globale Minimum zu finden. Intramolekulare Schwingungen wurden in der harmonischen Näherung unter Verwendung analytischer Ableitungen berechnet. Rechnungen auf MP2 Niveau wurden in der frozen core (fc) - Näherung durchgeführt. In den DFT Rechnungen wurde das Hybrid-Funktional B3LYP verwendet, welches eine Kombination aus Becke's 3-Parameter Austauschfunktional und dem Korrelationsfunktional von Lee, Yang und Parr ist.¹⁷⁵ Das Funktional ist in Gaussian94 im

Vergleich zum Originalvorschlag von Becke leicht verändert. Das standardmäßige ‘fine integration’ Gitter (73,302)_p wurde zur Integration verwendet. Die angeregten Zustände wurden mit der CIS-Methode in fc-Näherung optimiert.

Die Rechnungen erfolgten auf einer SGI Power Challenge (Parallelrechner mit 10 R10000 MIPS Prozessoren a 400 MFLOPS, 4 GB RAM, 18 GB Festplatte, IRIX 6.2, am HRZ Frankfurt), einem Fujitsu VPP 300 (Vektorrechner mit 6 Prozessorelementen, 12 GB RAM und 2×18 GB Festplatte, overall peak performance 13.2 GFLOPS, UXP/V R.4, am HRZ Darmstadt) und einer arbeitskreiseigenen SGI Indigo (R4000 MIPS, 64 MB RAM, IRIX6.2). Die Steuerung des Parallelrechners in Frankfurt geschieht über das LoadL-Queue System und die des Vektorrechners in Darmstadt über das NQS Queuesystem.

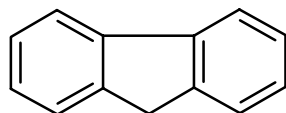
Die insgesamt verbrauchte Rechenzeit für alle durchgeführten Rechnungen betrug ca. 2400 h auf der Power Challenge und 400 h auf dem Vektorrechner.

Im folgenden Kapitel werden zunächst die Ergebnisse der Jet-Experimente vorgestellt und ihre Bedeutung für das Phänomen der dualen Fluoreszenz diskutiert. Daran anschließend werden die Ergebnisse der *ab initio* Berechnungen gezeigt und in Zusammenhang zu den Jet-Experimenten gesetzt.

4. Resultate und Diskussion

4.1 Excimerbildung von Fluoren

Itoh und Saigusa untersuchten 1985 das Fluoren-Dimer in einem Überschallmolekularstrahl.¹⁹³ Dabei beobachteten sie bei Anregung des S_1 Zustandes des Fluoren vdW-Dimers die Bildung eines Excimers. Die Bildung des Excimers manifestierte sich im Emissionsspektrum durch das Auftreten einer stark rotverschobenen und strukturlosen Bande. Das Absorptionsspektrum des Dimers ist gegenüber dem 0_0^0 Übergang des Monomers um 226 cm^{-1} rotverschoben. Die Übergänge in der Nähe ($\sim 60\text{ cm}^{-1}$) des elektronischen Ursprungs wurden der anharmonischen Progression einer intermolekularen Mode zugeordnet, die durch die Excitonwechselwirkung in zwei Teilsysteme (Ψ_+ und Ψ_-) aufgespalten ist. Diese Excitonaufspaltung der Progression einer intermolekularen Mode wurde durch Rechnungen und Experimente mit deuteriertem Fluoren bestätigt, wenn es auch bezüglich der genauen Peakzuordnung Uneinigkeit gibt.^{194,195} In der Analyse von Saigusa und Lim ist die Progression die Folge einer starken Strukturänderung im angeregten Zustand, die zur Bildung der Excimergeometrie führt. Die Excitonwechselwirkung wird sowohl für das Potentialminimum bei der Geometrie des lokal angeregten vdW-Dimers wie bei der des Excimers verantwortlich gemacht. Dabei wird die Stabilisierung bei der Geometrie des vdW-Dimers AA^* durch die Excitonwechselwirkung der S_1 Zustände verursacht und bei der Excimergeometrie durch die Excitonaufspaltung der S_2 Zustände von Fluoren. Dadurch ist die Excitonwechselwirkung sehr stark von der Geometrie abhängig und erklärt so die zwei Minima auf der adiabatischen Potentialfläche für das angeregte vdW Dimer bzw. den Excimer.^{90,196} Im Gegensatz zu dieser Interpretation wurde von Levy die Bedeutung von CR-Zuständen neben der Excitonwechselwirkung für die Stabilisierung des Excimers betont.¹⁷ Trotz dieser unterschiedlichen Interpretationen gehört Fluoren damit zu den am besten untersuchten und analysierten Excimersystemen in einer Überschallstrahlexpansion.



Strukturformel von Fluoren.

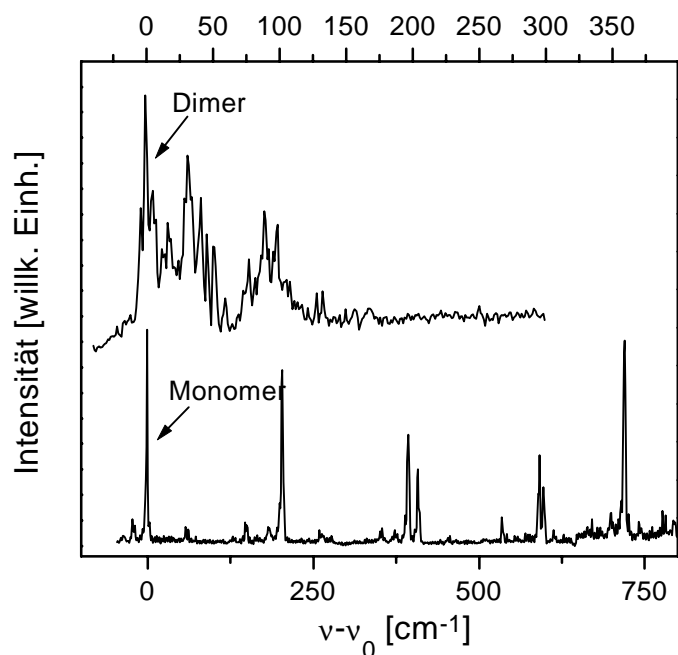


Abb. 35 R2PI-Spektren des Fluorene Monomers und Dimers. Der 0_0^0 Übergang des Monomers ist bei 33774 cm^{-1} und der des Dimers bei 33542 cm^{-1} . Zu beachten sind die unterschiedlichen Skalen für das Monomer und das Dimer.

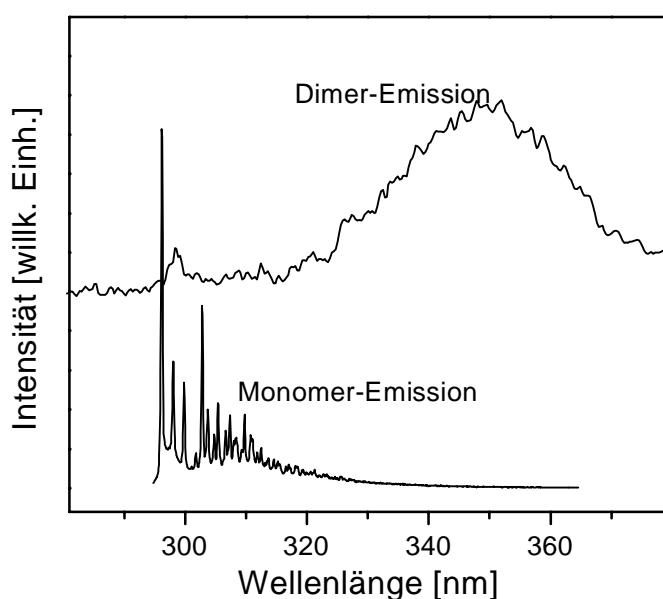


Abb. 36 Dispergierte Emission bei Anregung des 0_0^0 Übergang des Monomers in einer Expansion, die nur Monomer enthält (unten) und bei Anregung des 0_0^0 Übergang des Dimers in einer Expansion, die nur Monomer und Dimer enthält (oben). Durch die gegenüber dem Monomer rotverschobene Anregung wird im Emissionsspektrum keine Monomeremission beobachtet.

Fluorene ist damit eine ideale Verbindung, um die Funktionsfähigkeit und die Genauigkeit des in dieser Arbeit verwendeten experimentellen Aufbaus zu überprüfen. Die R2PI Spektren des Fluorene Monomers und Dimers sind in Abb. 35 gezeigt. Sie entsprechen völlig den publizierten Spektren. Die Emissionsspektren nach Anregung des 0_0^0 Übergang des vdW-Dimers bzw. des Fluorene Monomers sind in Abb. 36 dargestellt. Beim Fluorene-Dimer ist die Rotverschiebung der Emissionsbande gegenüber der Anregungswellenlänge und das Fehlen einer "LE" Emission (vom vdW-Dimer) deutlich zu erkennen. Dies sind klare Belege auf eine äußerst effiziente Excimerbildung, die bereits bei Anregung des 0_0^0 Überganges einsetzt. Bei Anregung des

Monomers (ohne daß Dimer in der Expansion vorliegt) wird ausschließlich die viel kürzerwellige und stark strukturierte LE Emission beobachtet. Damit eignet sich Fluoren ausgezeichnet zur Überprüfung der Korrelation zwischen Massenspektrum und Emissionsspektrum. Dies ist in Abb. 37 gezeigt, in der die Emissionsspektren und die dazugehörigen Massenspektren bei 0_0^0 Anregung des Monomers gezeigt sind. Solange im Massenspektrum nur Monomer detektiert wird, besteht das Emissionsspektrum ausschließlich aus der Monomeremission mit einem Maximum bei $\lambda = 305$ nm. Werden die Expansionsbedingungen so geändert, daß es in der Expansion auch zur Bildung von Dimeren kommt (erkennbar im Massenspektrum), tritt im Emissionsspektrum zusätzlich die Excimerbande auf.

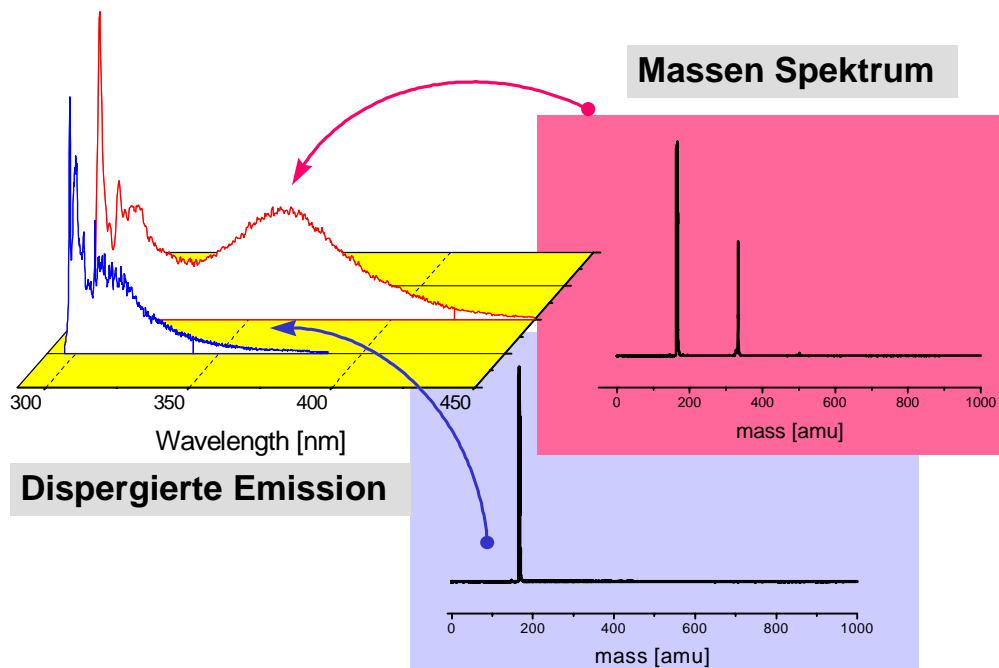


Abb. 37 Dispergierte Emission bei Anregung des 0_0^0 Übergang des Monomers unter zwei unterschiedlichen Expansionsbedingungen, die durch die Flugzeit-Massenspektren charakterisiert werden. Bei einer Düsentemperatur von 65°C tritt im Massenspektrum nur ein Peak bei einer Masse von 166 amu (entspricht dem Fluoren Monomer) auf. Das dazugehörige Emissionsspektrum zeigt nur die LE Bande. Die Erhöhung der Düsentemperatur auf 85°C führt zum zusätzlichen Auftreten eines Peaks bei 332 amu (Fluoren Dimer) im Massenspektrum und zum Auftreten einer rotverschobenen Excimer-Emission im Fluoreszenzspektrum.

Diese Experimente zeigen, daß (a) die Apparatur prinzipiell zum Aufnehmen von Emissions- und R2PI Spektren verwendet werden kann und (b) eine Korrelation zwischen Massenspektrum und Emissionsspektrum möglich ist (d.h. das Massenspektrum ist repräsentativ für die Zusammensetzung des Molekularstrahles am Ort der Fluoreszenzanregung). Man kann also anhand des Massenspektrums die Spezies, die zur Emission beitragen, identifizieren.

4.2 Duale Fluoreszenz der Anilinderivate im Molekularstrahl

Bei diesen Experimenten standen zwei Fragestellungen im Vordergrund. Einerseits wurde versucht die Bedingungen zu bestimmen, unter denen duale Fluoreszenz von Anilinderivaten in einem Molekularstrahl beobachtet werden kann. Dazu wurde der Einfluß der Clustergröße, der Clusterzusammensetzung und der Anregungswellenlänge auf das Fluoreszenzverhalten untersucht. Zum anderen wurde versucht, aus diesen Ergebnissen die Ursache(n) des Auftretens der dualen Fluoreszenz abzuleiten.

Zur Klärung dieser Fragestellungen wurden Untersuchungen an einer Reihe von Modellverbindungen mit bestimmten konformativen Eigenschaften durchgeführt. Dabei standen sowohl das Monomer wie homogene Cluster (d.h. Selbstkomplexe) und heterogene Cluster (d.h. ein Chromophor zusammen mit Lösungsmittelmolekülen) im Blickpunkt. Die Strukturformeln der untersuchten Verbindungen sind zusammen mit den im Text verwendeten Abkürzungen in Abb. 38 gezeigt. Die Verbindungen ABN, DMABN, OMCA, TMCA und EIN unterscheiden sich u.a. in der konformativen Beweglichkeit der Aminogruppe. Während für ABN keinerlei Einschränkung der konformativen Beweglichkeit der Aminogruppe durch sterische Effekte zu erwarten ist, führt in der Reihe DMABN, OMCA und TMCA die sterische Repulsion durch die Methylgruppen zu einer zunehmenden Verdrillung der Dimethylaminogruppe im Grundzustand. Bei EIN ist die Konformation der Aminogruppe durch den fünf-gliedrigen Ring weitgehend in einer planaren Konformation fixiert. Die Verbindung DEOL unterscheidet sich von DMABN durch den Austausch der Akzeptorgruppe, was eine Änderung des Donor/Akzeptorsystems darstellt. Wie sich zeigen wird, ermöglicht erst die Untersuchung der gesamten Gruppe von Molekülen eine Aussage über den Ursprung der dualen Fluoreszenz.

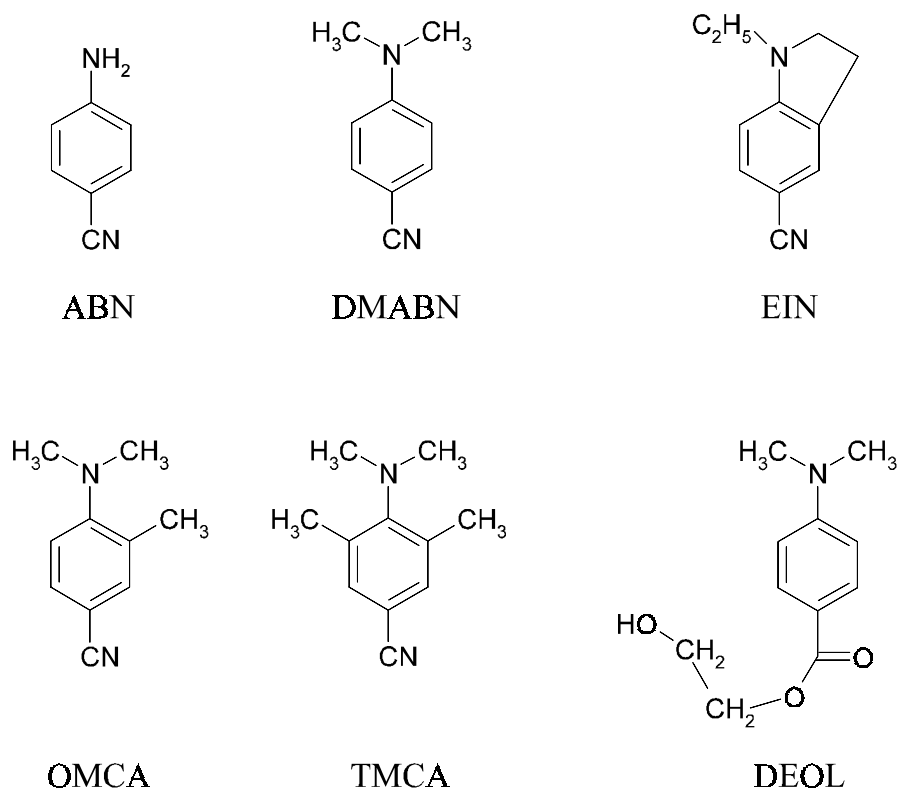


Abb. 38 Strukturformeln der untersuchten Verbindungen: 4-Aminobenzonitril (ABN), 4-Dimethylaminobenzonitril (DMABN), 1-Ethyl-2,3-dihydro-Indol-5-carbonitril (EIN), 4-Dimethylamino-3-Methylbenzonitril (OMCA), 4-Dimethylamino-3,5-Dimethylbenzonitril (TMCA) und 4-Dimethylamino-Benzoessäure-2-Hydroxy-Ethylester (DEOL).

OMCA und TMCA wurden von Dr. J. Herbich (Polish Academy of Science, Warschau) und EIN von Prof. Dr. W. Rettig (Humboldt-Universität, Berlin) zur Verfügung gestellt. DEOL wurde von Dipl.-Chem. Barbara Rothmund (Humboldt-Universität, Berlin) synthetisiert und zur Verfügung gestellt. Die restlichen Moleküle waren kommerziell erhältlich (Fluka, p.a. Qualität). Während bislang von Jet-Experimenten mit EIN und DEOL in der Literatur nicht berichtet wurde, sind für die anderen Moleküle Ergebnisse aus Jet-Experimenten teilweise bereits publiziert worden. Darauf wird im nachfolgenden an den jeweiligen Stellen hingewiesen (s. dazu auch S. 58 Jet-Experimente).

4.2.1 Duale Fluoreszenz und homogene Cluster

In den folgenden Experimenten wurde untersucht, wie sich die Fluoreszenz des Monomers durch die Bildung von Selbstkomplexen (homogenen Clustern) verändert. Die Aufnahme von Emissionsspektren in Abhängigkeit von der Clustergröße erfordert eine genaue

Charakterisierung der Zusammensetzung des Überschallmolekularstrahles. Die im Experiment abgefragte Clustergrößenverteilung in der Überschallstrahl-Expansion ist von den Expansionsbedingungen (wie der Düsentemperatur und der Dauer der Düsenöffnung) und dem Anregungszeitpunkt relativ zum Öffnungszeitpunkt der gepulsten Düse abhängig. Das typische zeitliche Profil einer Clusterverteilung ist in Abb. 39 am Beispiel einer homogenen Expansion von TMCA gezeigt. Die zu unterschiedlichen Zeitpunkten nach Öffnung der Düse aufgenommenen Massenspektren zeigen, daß zu Beginn und Ende der Expansionsphase nur Monomer vorliegt. In der dazwischenliegenden Zeit kommt es Bildung von Dimeren und Clustern, wobei eine gewisse Symmetrie der Clusterverteilung in zeitlicher Hinsicht beobachtet wird. Durch Abfragen des Expansionspulses zu unterschiedlichen Zeiten kann also die Art und Größe der angeregten Spezies variiert werden. Die Massenspektren in Abb. 39 demonstrieren weiterhin deutlich, welche Probleme und Unsicherheiten auftreten, wenn Fluoreszenz-Experimente im Jet ohne Massen-Kontrolle der in der Expansion vorliegenden Teilchen durchgeführt werden, d.h. die zur Emission beitragenden Teilchen unbekannt sind.

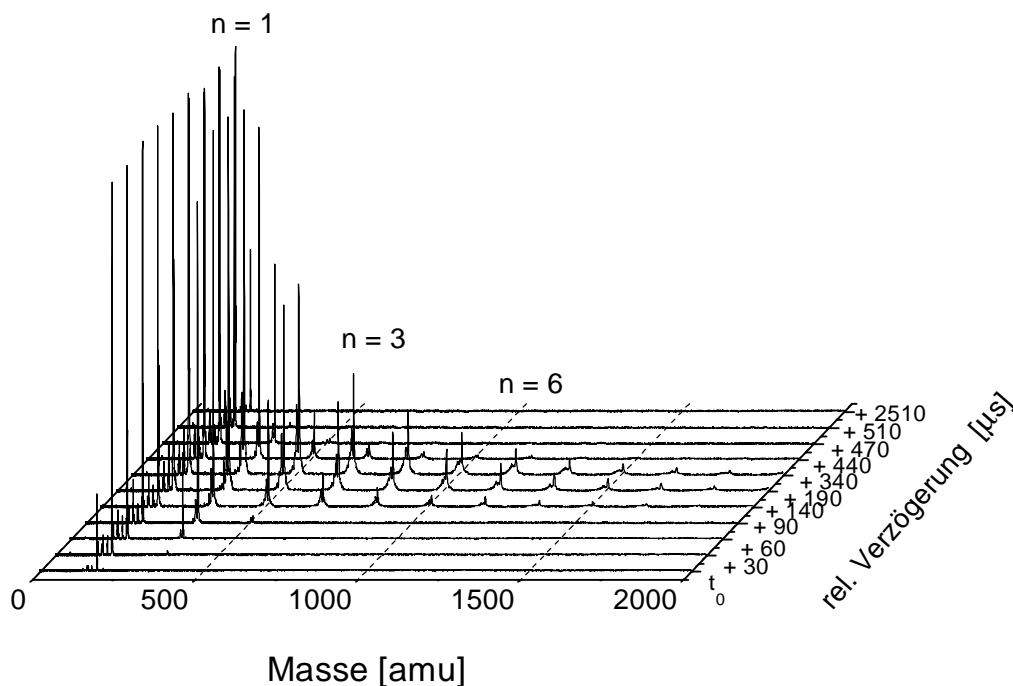


Abb. 39 Flugzeit-Massenspektren einer homogenen Expansion von TMCA zu unterschiedlichen Zeitpunkten nach Öffnung der Düse (Bei konstanter Länge und Amplitude des Ansteuerpulses für die Düse). Die vier kleinen Peaks vor dem Monomerpeak bei einer Masse von 174 amu sind Fragmente, die durch Abspaltung der Methylgruppen entstehen. Die Düsentemperatur betrug 115 °C. Die Ordinate der Spektren entspricht der Intensität des Ionensignals in willkürlichen Einheiten und ist in dieser, wie in einer Reihe der nachfolgenden Massenspektren, aus graphischen Gründen nicht dargestellt.

Das gezeigte zeitliche Profil der Expansion ist die Folge der unterschiedlichen Strahlabkühlung zu den jeweiligen Expansionszeitpunkten. Zum Anfang und Ende der Expansion (Düsenöffnung) reicht die Abkühlung für eine Cluster-Kondensation nicht aus und es wird daher nur Monomer beobachtet. Die Ursache der fehlenden Abkühlung ist vermutlich eine nicht ausreichend hohe Teilchen-Stoßrate im druckreduzierten Randbereich des Gaspulses bei Öffnung und Schließung der Düse. In der dazwischenliegenden Zeit führt die hohe Stoßrate zur Bildung von Clustern.

Die Spektren zeigen auch, daß es zur Korrelation von Massen- und Fluoreszenzspektren unbedingt notwendig ist, die Flugzeit der Moleküle von der Fluoreszenzkammer zur Ionisationskammer zu berücksichtigen. Damit der gleiche Teil der Expansion angeregt wird, muß die Anregung in der Fluoreszenzkammer zeitlich früher, als in der ~ 15 cm weiter entfernten Ionisationskammer, erfolgen. Die benötigte Zeitdifferenz beträgt ca. $70 \mu\text{s}$ und ergibt sich näherungsweise aus der Strahlgeschwindigkeit der He-Expansion von ca. $2 \cdot 10^5$ cm/s. Diese Verzögerungsdauer konnte auch aus den Messungen an Fluoren bestätigt werden.

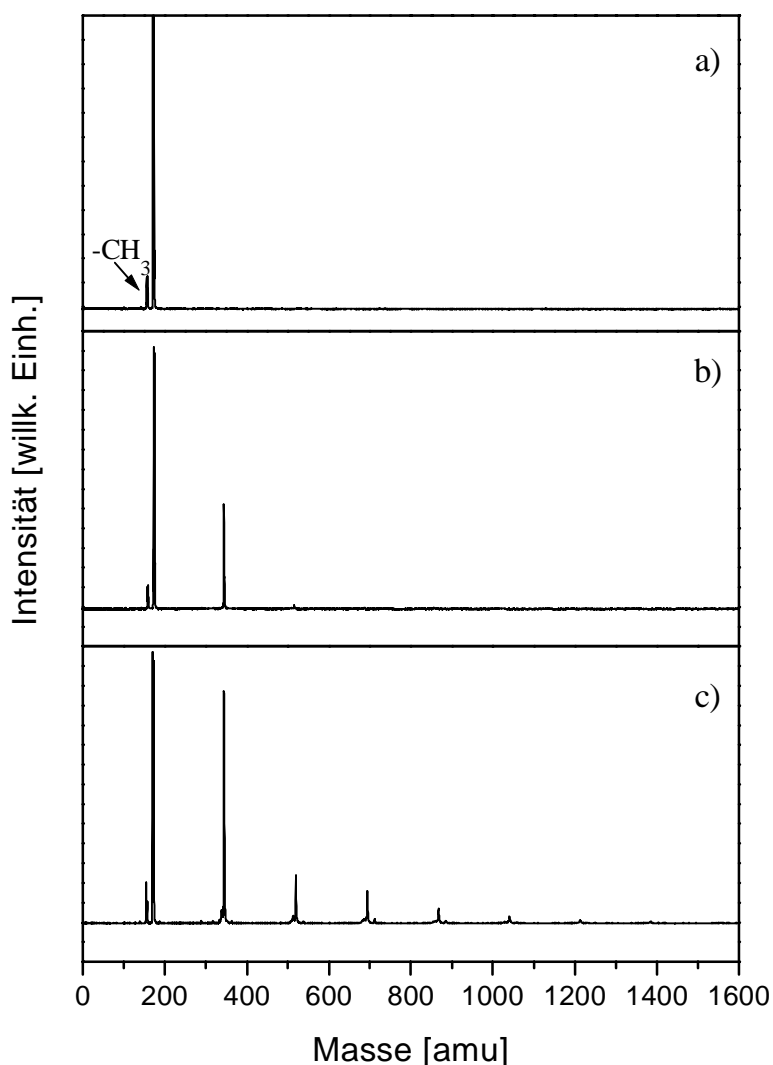


Abb. 40 Flugzeit-Massenspektren einer homogenen Expansion von EIN bei unterschiedlichen Expansionsbedingungen. Für a) wurde eine niedrige Temperatur ($80 \text{ }^\circ\text{C}$) und eine kurze Pulsdauer gewählt, für b) eine Temperatur von $100 \text{ }^\circ\text{C}$ und für c) eine Temperatur von $110 \text{ }^\circ\text{C}$ und eine verlängerte Pulsdauer.

In Abb. 40 sind drei typische TOF-Massenspektren am Beispiel von EIN gezeigt, deren Clustergrößenverteilungen repräsentativ für die in den folgenden Fluoreszenzexperimenten untersuchten Expansionsbedingungen sind. Eine niedrige Ofentemperatur und kurze Expansionspulse wurden zur ausschließlichen Erzeugung von Monomeren in der Expansion eingesetzt (Abb. 40a). Erhöhung der Ofentemperatur und Verlängerung des Expansionspulses führen zur Bildung von Monomeren und Dimeren (Abb. 40b). Eine weitere Vergrößerung dieser Parameter bewirkt die Bildung von Clustern mit einer Größe $n < 10$ (Abb. 40c). Darüber hinaus kann auch durch die zeitliche Variation des Abfragepulses eine weitere Selektion der gewünschten Clustergröße erfolgen. Die in Abb. 40 a)-c) gezeigten Clustergrößenverteilungen für EIN sind stellvertretend für alle untersuchten Verbindungen gezeigt und werden im folgenden mit 'Monomer', 'Dimer' und 'Cluster' zur Charakterisierung der Molekularstrahlzusammensetzung bezeichnet.

Für die folgenden Fluoreszenzexperimente ist die Anregungswellenlänge jeweils der 0_0^0 Übergang des Monomers (außer eine andere Wellenlänge ist angegeben). Die Energien der 0_0^0 Übergänge der untersuchten Verbindungen sind in Tab. 1 zusammengefasst.

Tabelle 1. Energien ($\pm 1 \text{ cm}^{-1}$) der 0_0^0 Übergänge der untersuchten Moleküle aus den R2PI-Spektren.

Molekül	0_0^0 Übergang [cm^{-1}]
EIN	30753
DMABN	32257
OMCA	32662
TMCA	~ 32700
DEOL	33047
ABN	33493

Tabelle 2. Emissionsmaxima und Bandenbreiten (FWHM) der Fluoreszenz in den Jet-Experimenten.

Verbindung	Maximum der LE Emission [nm]	Maximum der rotverschobenen Emission [nm]	FWHM der LE Emission [cm^{-1}]	Verschiebung LE/CT Emission [cm^{-1}]
DMABN	330	390/410	4400	4660/5900
ABN	319	395	3900	6030
OMCA	346	405	5870	4210
TMCA	?	400	-	-
EIN	350	390	4080	2930
DEOL	325	425	3280	7200

Die Fluoreszenzspektren wurden so normiert, daß die Maxima ungefähr gleiche Intensität aufweisen. Die Emissionsmaxima und Bandenbreiten der Fluoreszenzbanden in den folgenden Jet-Experimenten sind in Tab. 2 angegeben.

Fluoreszenzspektren der Anilinderivate

DMABN: Die Fluoreszenz-Emissionsspektren von DMABN zeigen eine starke Abhängigkeit von der Größe der angeregten Cluster (Abb. 41). Für das Monomer wird eine einzelne Bande, die nicht völlig aufgelöst ist, mit einem Maximum bei 330 nm beobachtet. Mit der Bildung von Aggregaten im Jet kommt es zum Auftreten einer dazu rotverschobenen zusätzlichen Bande. Für eine Clusterverteilung, die im wesentlichen aus Monomer und Dimer besteht, ist das Maximum der rotverschobenen Bande bei 390 nm. Die Bildung von größeren Clustern verschiebt das Maximum zu 410 nm. Die beiden verschiedenen Emissionsmaxima werden leicht erkennbar, wenn das Monomerspektrum vom Dimeren- bzw. Clusterspektrum subtrahiert wird (s. Ref. [184]). Die LE Emissionsbande unterscheidet sich bei der verwendeten Monochromatorauflösung für die unterschiedlichen Clusterverteilungen nicht.

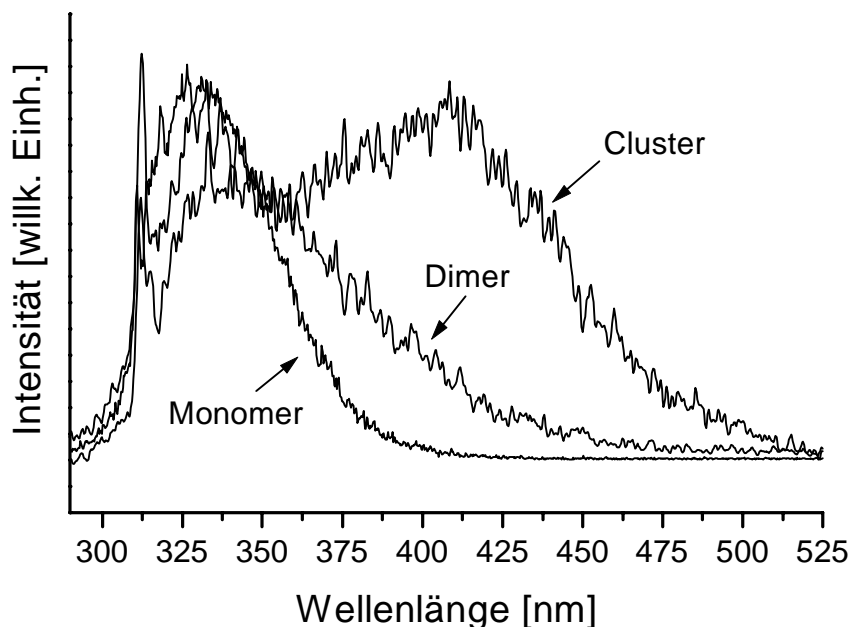


Abb. 41 Dispergierte Emission von DMABN bei 0_0^0 Anregung des Monomers. Die Düsensentemperatur betrug 75 °C für das Monomer- und 85 °C für das Dimer/Cluster- Spektrum.

Erfolgt die Anregung für die Fluoreszenzspektren rotverschoben zum 0_0^0 Übergang des Monomers kann der Beitrag des Monomers zum Emissionsspektrum drastisch reduziert werden. Durch die rotverschobene Anregung werden nur noch die Cluster, die generell niedrigere 0_0^0 Energien als das Monomer haben, zur Fluoreszenz angeregt (sowie geringe Mengen an nicht abgekühltem ('hot') Monomer). Die Emission des Monomers wird dadurch größtenteils unterdrückt. Die Emissionsspektren mit einer um 600 cm^{-1} zum 0_0^0 Übergang des Monomers rotverschobenen Anregung sind in Abb. 42 gezeigt. Eine LE Emission kann nahezu nicht mehr beobachtet werden. Die durch das Dimer hervorgerufene rotverschobene Emission hat das Maximum bei 390 nm , während die Bildung von Clustern das Maximum zu 410 nm weiter bathochrom verschiebt. Die Maxima der rotverschobenen Fluoreszenz sind damit bei beiden Anregungswellenlängen (0_0^0 bzw. $0_0^0 - 600\text{ cm}^{-1}$) identisch.

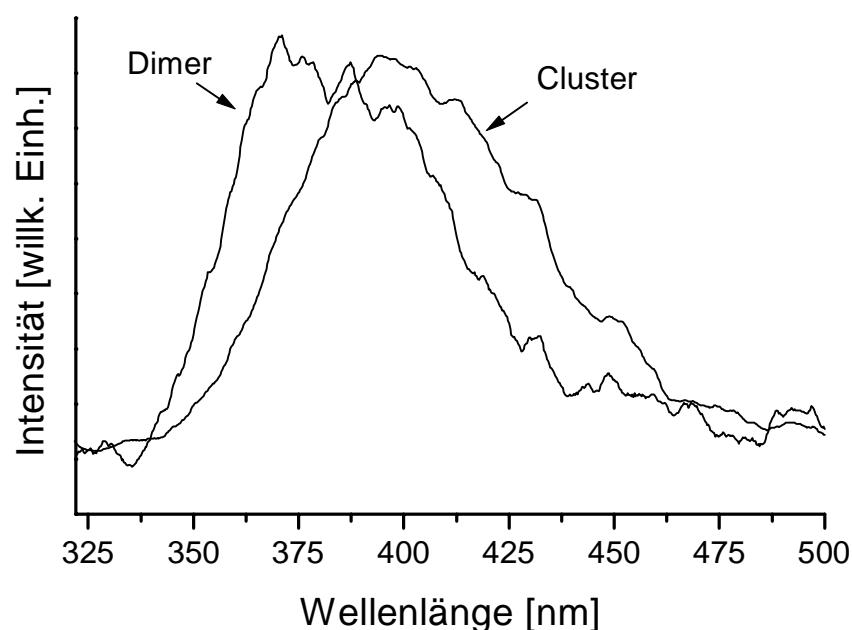


Abb. 42 Dispergierte Emission einer homogenen Expansion von DMABN bei einer um 600 cm^{-1} zum 0_0^0 Übergang des Monomers rotverschobenen Anregung. Die Düsentemperatur betrug $85\text{ }^\circ\text{C}$.

Für das Dimer von DMABN wurde weiterhin das Absorptionsspektrum aufgenommen. Dies erfolgte sowohl durch Messen des R2PI- wie des Fluoreszenzanregungs-Spektrums. Beide Spektren sind in Abb. 43 gezeigt.

Das R2PI Spektrum des DMABN Dimers setzt bei $\sim 320\text{ nm}$ nur langsam ein und zeigt bis zum 0_0^0 Übergang des Monomers keine auflösbaren Strukturen. Für das Fluoreszenz-Anregungsspektrum wurde die Emission im Wellenlängenbereich von $360 - 400\text{ nm}$, welche

der Emission des Dimers entspricht, registriert. Dieses Spektrum zeigt im untersuchten Wellenlängenbereich das gleiche monotone Ansteigen des Absorptionssignals wie das R2PI Spektrum. Im langwelligeren Anregungsbereich war die Fluoreszenzintensität so gering, daß sie nicht mehr detektiert werden konnte. Dies erklärt das, im Vergleich zum R2PI Spektrum, anfänglich weniger steile Ansteigen des Fluoreszenz-Anregungsspektrums im langwelligen Anregungsbereich.

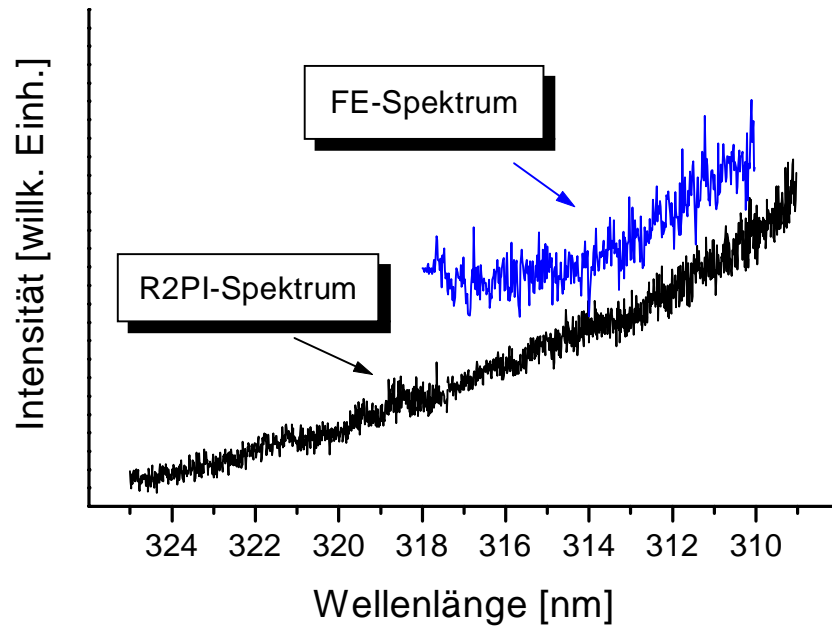


Abb. 43 R2PI-Spektrum des DMABN Dimers und Fluoreszenz-Anregungsspektrum (FE) bei Detektion der rotverschobenen Fluoreszenz im Bereich von 360-400 nm.

OMCA: Die dispergierte Emission des Monomers von OMCA hat ein Maximum bei 345 nm und besitzt bei der benutzten Monochromatorauflösung keine auflösbare Schwingungsstruktur. Expansionsbedingungen, die zur Bildung von Dimeren führen, erzeugen eine neue rotverschobene Bande mit einem Maximum bei 405 nm (Abb. 44). Die Bildung größerer Cluster bewirkt eine geringe Rot-Verschiebung und eine leichte Intensitätszunahme (relativ zur LE Emission) dieser Bande.

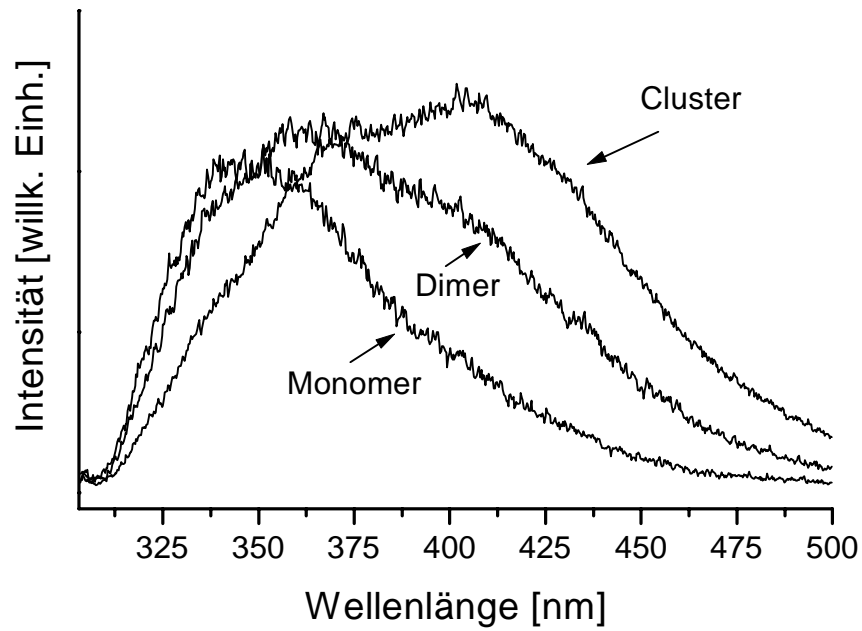


Abb. 44 Dispergierte Emission von OMCA bei einer Anregungswellenlänge von 300 nm (0_0^0 Bereich des Monomers). Die Düsentemperatur betrug 90 °C für das Monomer- und 100 °C für das Dimer/Cluster- Spektrum.

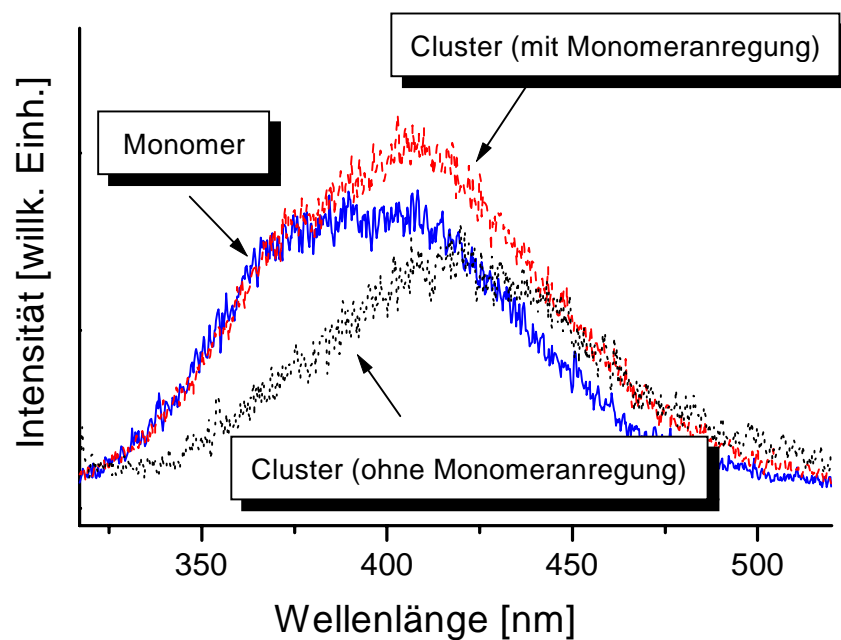


Abb. 45 Dispergierte Emission einer homogenen Expansion von TMCA bei einer Anregungswellenlänge von 301 nm (0_0^0 Bereich des Monomers). Die Düsentemperatur betrug 100 °C für das Monomer- und 115 °C für das Cluster- Spektrum. Das Emissionsspektrum der Cluster ohne Monomeranregung wurde bei einer Anregungswellenlänge von 311 nm aufgenommen.

TMCA: Das Emissionsspektrum des TMCA Monomer ist, wie bereits von Kajimoto et al. beobachtet¹³², außergewöhnlich (Abb. 45). Zum einen beobachtet man eine starke Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge (s.dort) und zum anderen ist es extrem breit. Das Maximum der Monomeremissions liegt bei 390 nm. Das Emissionsspektrum der höheren Cluster unterscheidet sich von dem des Monomers nur durch eine leichte relative Intensitätszunahme des niederenergetischen Bereichs der Bande. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, daß eine eventuell vorhandene Emission der Cluster durch die breite Monomeremission überdeckt wird und deshalb nicht beobachtet wird. Dies wird auch nicht durch das Emissionsspektrum der Cluster, welche rotverschoben zum 0_0^0 Übergang des Monomers angeregt wurden, vollständig geklärt (Abb. 45). In diesem Emissionsspektrum, bei dem das Monomer nicht zur Fluoreszenz beiträgt, wird im langwelligen Teil der Emission das gleiche Spektrum wie für das Monomer gefunden. Der kurzwellige Teil der Emissionsbande ist jedoch von deutlich geringerer Intensität.

EIN: Das bei der verwendeten Monochromatorauflösung nicht völlig aufgelöste Emissionsspektrum des Monomers von EIN besitzt ein Maximum bei 350 nm. Drei, teilweise aufgelöste, Übergänge sind der höherenergetischen Flanke dieser Bande überlagert (Abb. 46). Mit der Bildung von Dimeren in der Expansion entwickelt sich eine zweite rotverschobene Bande mit einem Maximum bei 390 nm. Die Bildung höherer Cluster bewirkt nahezu keine weitere Veränderung des Emissionsspektrums.

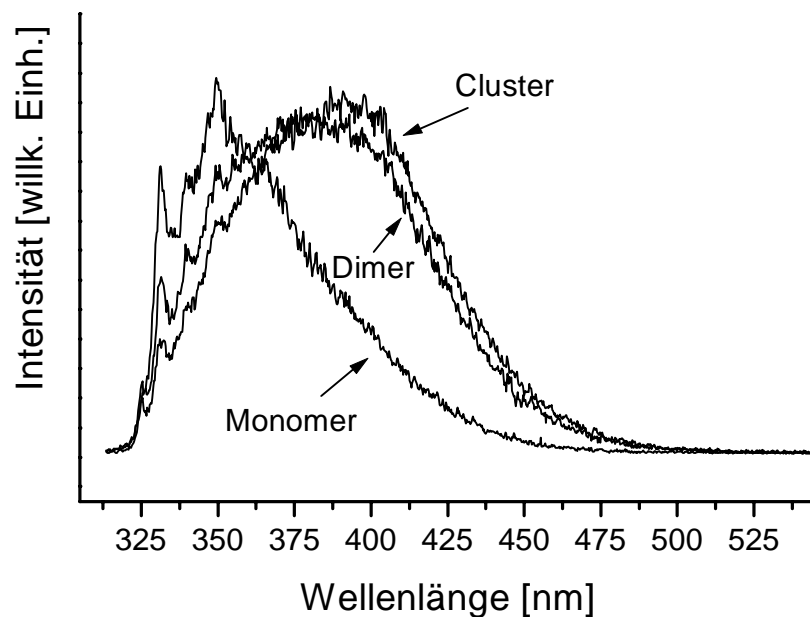


Abb. 46 Dispergierte Emission von EIN bei 0_0^0 Anregung des Monomers. Die Düsensentemperatur betrug 80 °C für das Monomer- und 110 °C für das Dimer/Cluster- Spektrum.

ABN: Bei niedriger Auflösung liegt das Maximum der Monomeremission von ABN bei 320 nm. Im Gegensatz zu den bisher vorgestellten Molekülen führt die Bildung von Dimeren nicht zum Auftreten einer neuen rotverschobenen Bande, sondern läßt das Emissionsspektrum unverändert (Abb. 47). Nur bei Expansionsbedingungen, bei denen im Massenspektrum $(\text{ABN})_n$ Cluster mit $n \geq 4$ nachgewiesen werden, kommt es zum Auftreten einer neuen Bande, die mit einem Maximum bei 395 nm stark rotverschoben ist. Die TOF-Massenspektren von ABN zeigen eine bemerkenswerte Auffälligkeit (Abb. 48). Unabhängig von der Anregungswellenlänge wird für die Cluster $(\text{ABN})_n$ mit $n = 3, 6, 9$ und 12 eine, im Vergleich zu ihrem direkt benachbarten Cluster mit geringerer Masse, auffallend erhöhte Intensität des Massenpeaks beobachtet (sog. magische Zahlen). Dies deutet auf eine besondere Stabilität dieser Clustergrößen hin, da sonst üblicherweise ein (exponentieller) Abfall der Massenpeakintensität mit der Clustergröße beobachtet wird (siehe z.B. Abb. 39). Da dieses Phänomen bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen beobachtet wurde, kann ein Resonanzeffekt im R2PI Prozeß als Ursache ausgeschlossen werden.

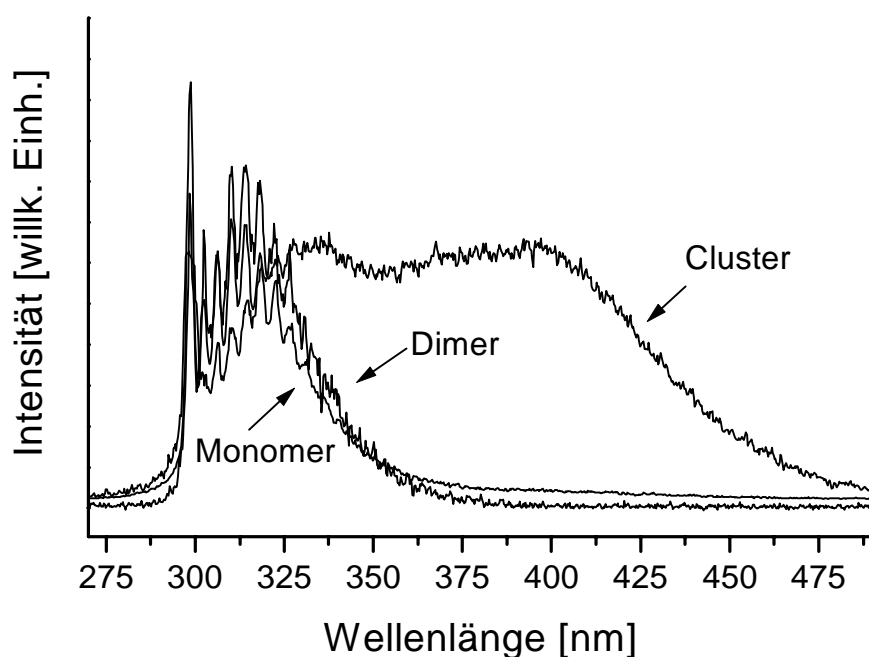


Abb. 47 Dispergierte Emission von ABN bei 0_0^0 Anregung des Monomers. Die Düsentemperatur betrug 85 °C für das Monomer- und 95 °C für das Dimer/Cluster- Spektrum.

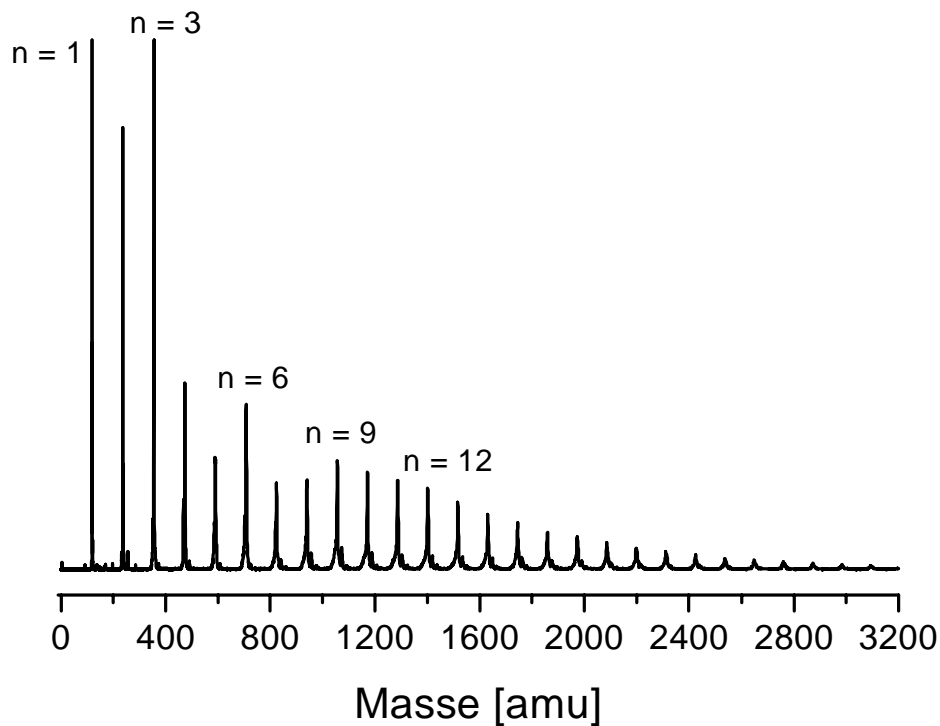


Abb. 48 Flugzeit-Massenspektrum einer homogenen Expansion von ABN bei 0° Anregung des Monomers und einer Düsentemperatur von 95°C . (Monomerintensität reduziert dargestellt).

DEOL: Das Emissionsspektrum von DEOL besitzt ein Maximum bei 325 nm . Die Bildung von Dimeren in der Expansion führt zum Auftreten einer neuen rotverschobenen Bande mit einem Maximum bei 425 nm (Abb. 49). Erschwert wurden die Messungen an den Clustern von DEOL durch das Auftreten von heterogenen Clustern mit Wassermolekülen und einer Molekülfragmentation, bei der es zur Abspaltung von Teilen des Ester-Systems kommt. Diese Probleme sind im Massenspektrum in Abb. 50 gezeigt. Deshalb kann nicht vollständig ausgeschlossen werden, daß in den Emissionsspektren der DEOL Cluster auch andere Spezies (wie Fragmente oder DEOL-Wasser Cluster) zur Emission beitragen. Sie sollten dann aber aufgrund ihrer niedrigen Konzentration nur zu einer geringen Modifikation der Emissionsspektren führen.

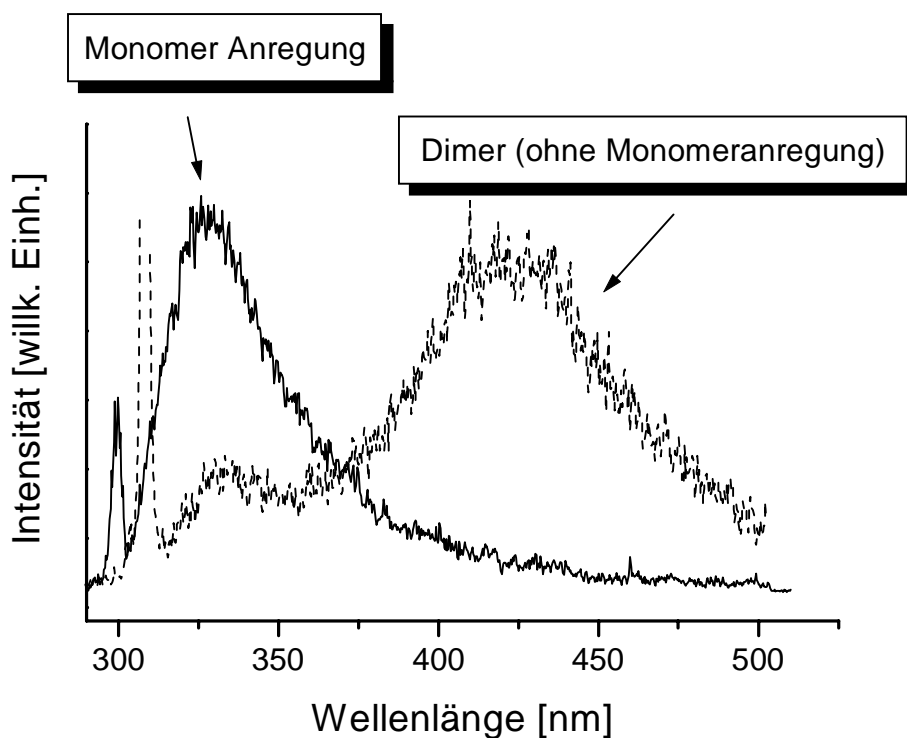


Abb. 49 Dispergierte Emission von DEOL Monomer (-) bei $0_0^0 + 320 \text{ cm}^{-1}$ Anregung und DEOL Dimer (···) bei Anregung ohne Monomer (Anregungswellenlänge 308 nm; 580 cm^{-1} rotverschoben gegenüber dem 0_0^0 Übergang des Monomers). Die Düsentemperatur betrug $95 \text{ }^\circ\text{C}$ für das Monomer- und $105 \text{ }^\circ\text{C}$ für das Dimer- Spektrum.

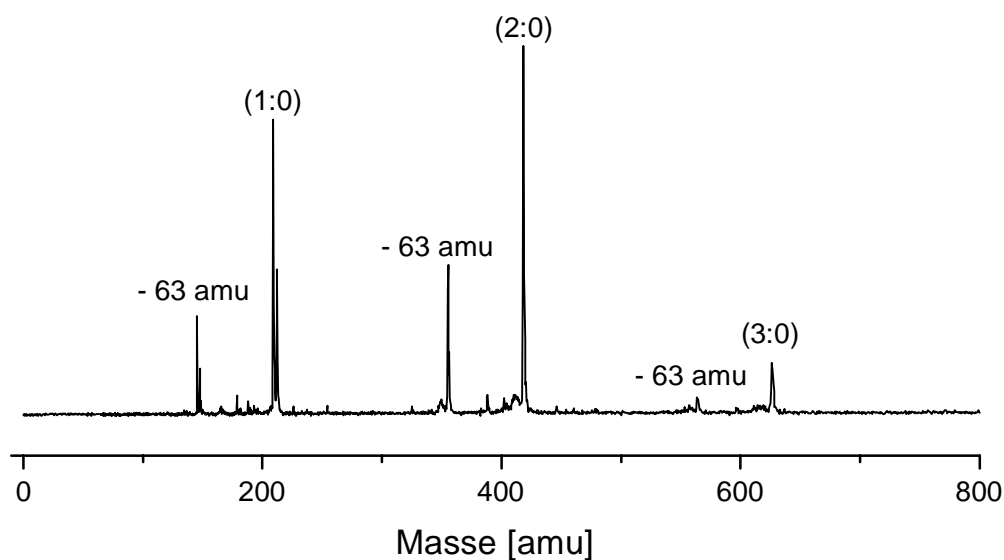


Abb. 50 Flugzeit-Massenspektrum einer DEOL-Expansion bei einer Anregungswellenlänge von 308 nm. Die Peaks bei einer um 63 amu gegenüber dem Mutterpeak verminderten Masse sind Fragmente des Esters bei dem die OEtOH-Gruppe abgespalten wurde. Die zwischen dem Mutterpeak und Fragmentpeak liegenden Signale sind ebenfalls auf Fragmentationen in der Estereinheit zurückzuführen. Heterogene Cluster mit H_2O sind in diesem Massenspektrum (fast) nicht zu beobachten.

4.2.2 Duale Fluoreszenz und heterogene Cluster

Neben den homogenen Expansionen, in denen die Chromophormoleküle quasi selbst als Lösungsmittel fungieren, wurden auch heterogene Expansionen untersucht. Diese bestanden aus dem Chromophor und Lösungsmittelmolekülen, wie beispielsweise THF oder Acetonitril. Untersucht wurden die heterogenen Cluster von ABN und EIN mit den Lösungsmitteln Cyclohexan, THF und Acetonitril, deren Polarität in dieser Reihe zunimmt.[§] Die Bestimmung der Zusammensetzung der Jet-Expansion durch R2PI TOF-MS ist im Falle der heterogenen Cluster gegenüber den homogenen Clustern erschwert. Ursache dafür ist eine bei der Photoionisation häufig feststellbare Fragmentation heterogener Cluster, die mit bis zu 100 % Effizienz verlaufen kann³⁶, d.h. ein (1:3) Cluster wird im Massenspektrum nicht beobachtet, da er völlig zum (1:2) Cluster fragmentiert.[#] Dieser Unterschied zu den homogenen Clustern ist auf die relativ geringe Größe der Lösungsmittelmoleküle (geringere Zustandsdichte, welche ein anderes IVR-Verhalten bedingt) und auf die schwächere Bindung zwischen Chromophor und Lösungsmittel zurückzuführen (z.B. bei Cyclohexan im wesentlichen Dispersionswechselwirkung). Weiterhin können auch unterschiedliche Cluster-Gleichgewichtsstrukturen für homogene und heterogene Cluster zu unterschiedlichem Fragmentationsverhalten beitragen. Aus diesem Grund muß bei der Bestimmung der Clustergrößen durch die R2PI TOF-MS davon ausgegangen werden, daß wenn im Massenspektrum nur ein (1:1) Cluster nachgewiesen wird, tatsächlich auch höhere Cluster, z.B. (1:3), in der Expansion vorliegen können. Eine sichere Feststellung von Fragmentationen kann durch Doppelresonanz-Experimente erfolgen, die im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht durchgeführt wurden. Die Expansionsbedingungen (Ofentemperatur) wurden jedoch so gewählt, daß zumindest die Existenz von (2:m) Clustern ausgeschlossen werden kann, welche auch im Massenspektrum nicht beobachtet wurden. Ein typisches TOF-Massenspektrum einer heterogenen Expansion, welches für die Clusterverteilungen in den nachfolgend gezeigten Emissionsspektren repräsentativ ist, zeigt Abb. 51.

[§] Heterogene Cluster von DMABN mit unterschiedlichen Lösungsmitteln wurden in den Diplomarbeiten [184,185] und in der Dissertation [183] untersucht.

[#] Hier wird die Bezeichnung (n:m) für einen Cluster eingeführt, der aus n Chromophor- und m Lösungsmittelmolekülen besteht.

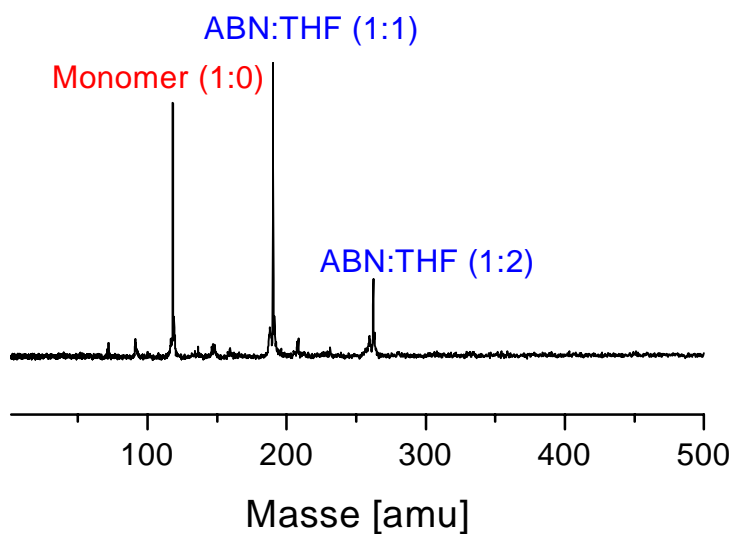


Abb. 51 Für die Clusterverteilungen in den Emissionsspektren repräsentatives Flugzeit-Massenspektrum einer heterogenen Expansion von ABN und THF bei einer Anregungswellenlänge von 300 nm und einer Düsentemperatur von 85 °C.

In Abb. 52 sind die Emissionsspektren von ABN, welches mit THF bzw. Acetonitril komplexiert wurde, zusammen mit dem des unkomplexierten Chromophors dargestellt.

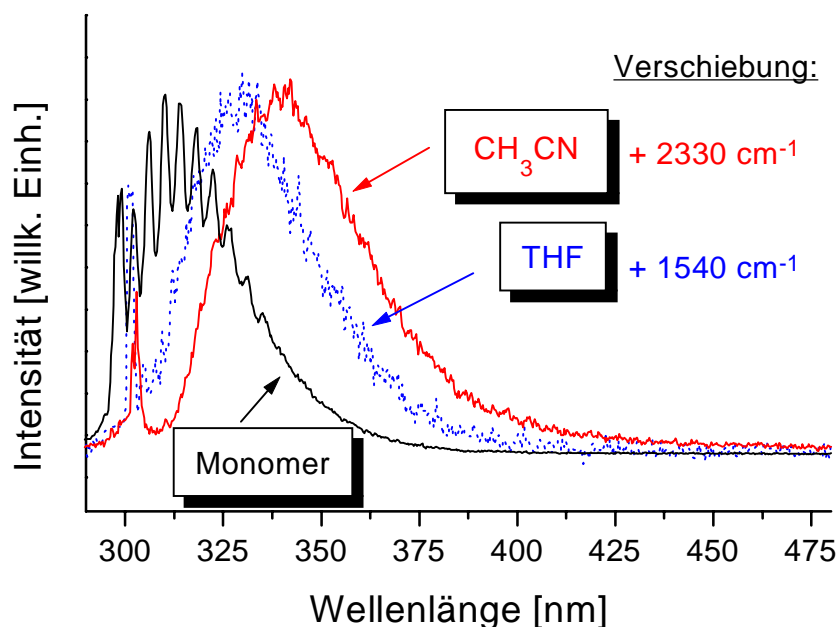


Abb. 52 Dispergierte Emission von heterogenen Expansionen von ABN mit THF (···) bzw. Acetonitril (-) bei einer Anregungswellenlänge von 300 nm (160 cm^{-1} rotverschoben gegenüber dem 0_0^0 Übergang des Monomers). Zum Vergleich ist noch das Emissionsspektrum des unkomplexierten Monomers bei 0_0^0 Anregung dargestellt.

Die Emissionsbande des Monomers wird durch die heterogenen Komplexe in Abhängigkeit vom verwendeten Lösungsmittel unterschiedlich weit rotverschoben. Im Falle der Komplexe mit THF verschiebt sich das Emissionsmaximum gegenüber der Monomeremission um 1540 cm^{-1} und im Falle von Acetonitril um 2330 cm^{-1} . Die Intensität der Fluoreszenz war zu gering, um die Spektren mit höherer Monochromatorauflösung messen zu können. Eine Schwingungsstruktur wird deshalb nicht beobachtet.

Bei EIN, welches mit Cyclohexan, THF und Acetonitril komplexiert wurde, zeigt sich ein ähnliches Verhalten (Abb. 53). Auch hier kommt es durch die Komplexe zu einer unterschiedlich starken Verschiebung der Monomeremissionsbande. Die Verschiebung für Acetonitril und THF beträgt 2220 cm^{-1} bzw. 1580 cm^{-1} und ist damit vergleichbar mit der Verschiebung für die ABN Komplexe. Am schwächsten ist die Verschiebung für die Cluster mit Cyclohexan, wo die Verschiebung nur 160 cm^{-1} beträgt.

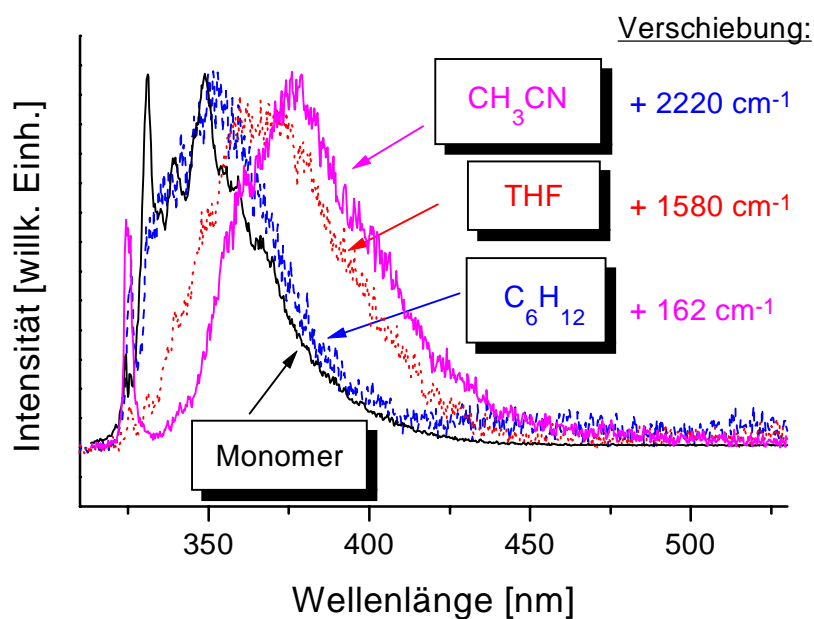


Abb. 53 Dispergierte Emission von heterogenen Expansionen von EIN mit Cyclohexan (- - -) bzw. THF (···) bzw. Acetonitril (-) bei einer Anregungswellenlänge von 325.6 nm (40 cm^{-1} rotverschoben gegenüber dem 0_0^0 Übergang des Monomers). Zum Vergleich ist noch das Emissionsspektrum des unkomplexierten Monomers bei 0_0^0 Anregung dargestellt. Die Düsensentemperatur betrug 80 °C .

4.2.3 Einfluß der Anregungswellenlänge

In den folgenden Experimenten wurde der Einfluß der Anregung mit Überschußenergie auf das Emissionsverhalten untersucht. Dabei war von Interesse, ob dadurch eine eventuelle Barriere zu einem (TI)CT Zustand überwunden werden kann und duale Fluoreszenz auftritt.

DMABN: Das Emissionsspektrum des DMABN Monomers bei einer Anregungsenergie von $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ oberhalb der Energie des 0_0^0 Übergangs ist in Abb. 54 gezeigt. Die Überschußanregung führt im Emissionsspektrum zu einem Verlust der Schwingungsstruktur und zu einer leichten Rotverschiebung und Verbreiterung der Emissionsbande. Eine neue rotverschobene Emissionsbande wird nicht beobachtet.

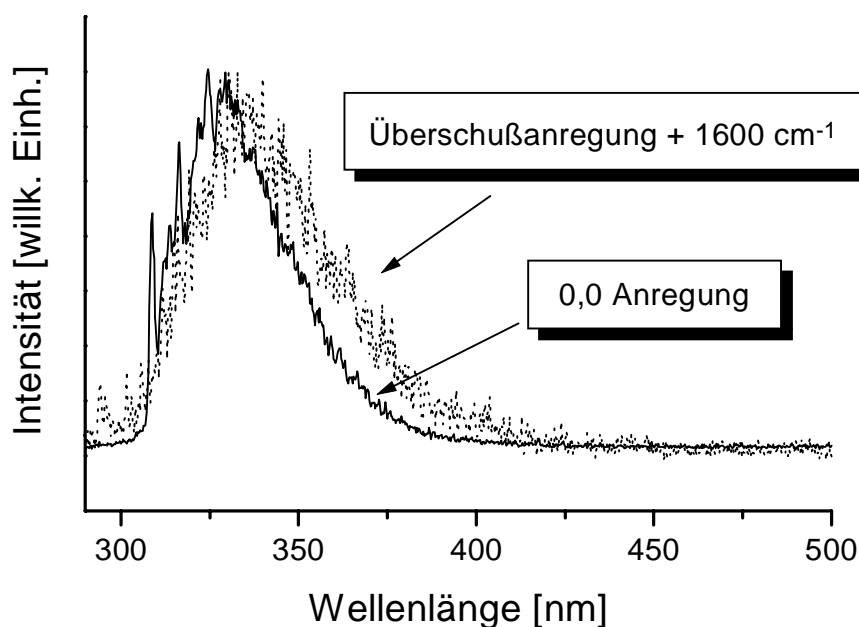


Abb. 54 Dispergierte Emission des DMABN Monomer bei 0_0^0 Anregung (-) und bei Anregung mit einer Überschußenergie von 1600 cm^{-1} (...). Düsentemperatur wie in Abb. 41.

ABN: Die Monomeremission von ABN zeigt bei einer 400 bzw. 1600 cm^{-1} über dem 0_0^0 Übergang liegenden Anregungsenergie, bei der gewählten Monochromatorauflösung, keinerlei auflösbare Schwingungsstrukturen mehr (Abb. 55). Das Maximum der Emission liegt, wie bei Anregung des 0_0^0 Übergangs, nahezu unverändert bei 320 nm. Es kommt jedoch zu einer leichten Verbreiterung der Emissionsbande. Auch das Emissionsspektrum der ABN Dimere bleibt bei Anregung mit Überschußenergie nahezu unverändert (Abb. 56). Das Auftreten einer zusätzlichen Bande, im Vergleich zum Monomerspektrum, wird nicht beobachtet. Es kann also

auch durch Überschüßanregung keine duale Fluoreszenz für die kleinen Cluster (Dimer und Trimer) von ABN induziert werden.

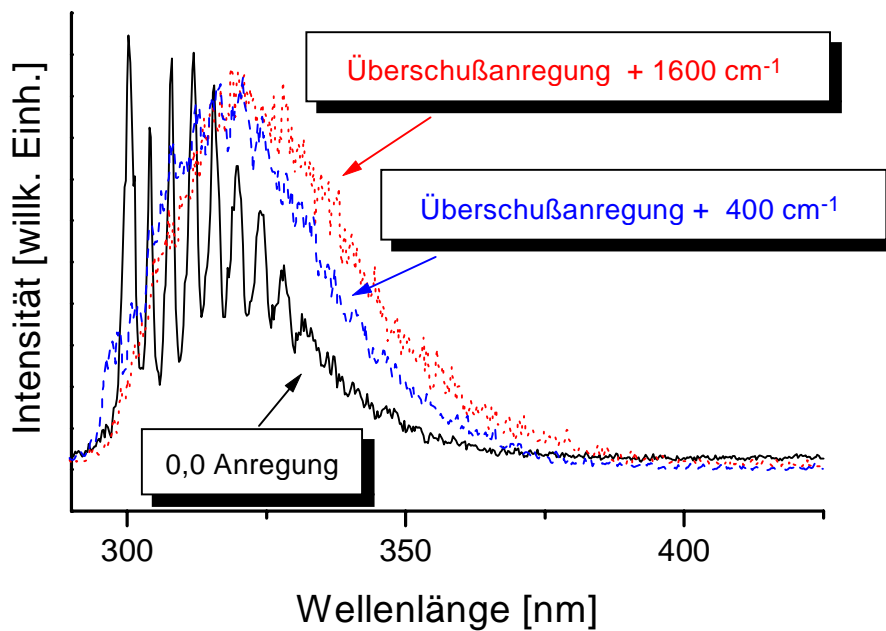


Abb. 55 Dispergierte Emission einer Jet-Expansion, die nur ABN Monomer enthält, bei 0_0^0 Anregung, bei 400 cm^{-1} (- - -) und bei 1600 cm^{-1} (...) Überschüßenergie.

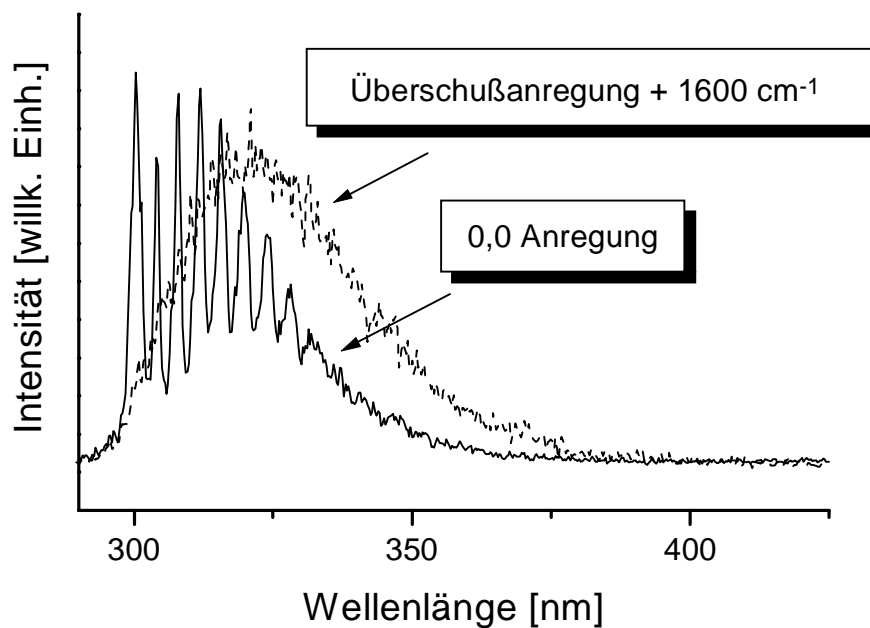


Abb. 56 Dispergierte Emission einer Jet-Expansion, die Monomer und Dimer von ABN enthält, bei 0_0^0 Anregung (-) und bei 1600 cm^{-1} (...) Überschüßenergie.

OMCA: Für die Monomeremission von OMCA wird bei einer 4800 cm^{-1} über dem 0_0^0 Übergang liegenden Anregungsenergie eine Verbreiterung der Bande und eine leichte Rotverschiebung des Emissionsmaximums gefunden (Abb. 57). Da bei der verwendeten Monochromatorauflösung bereits bei Anregung des 0_0^0 Übergangs nahezu keine Schwingungsstruktur beobachtet werden konnte, überrascht es nicht, auch im Emissionsspektrum bei Überschußanregung keine auflösbare Struktur zu finden.

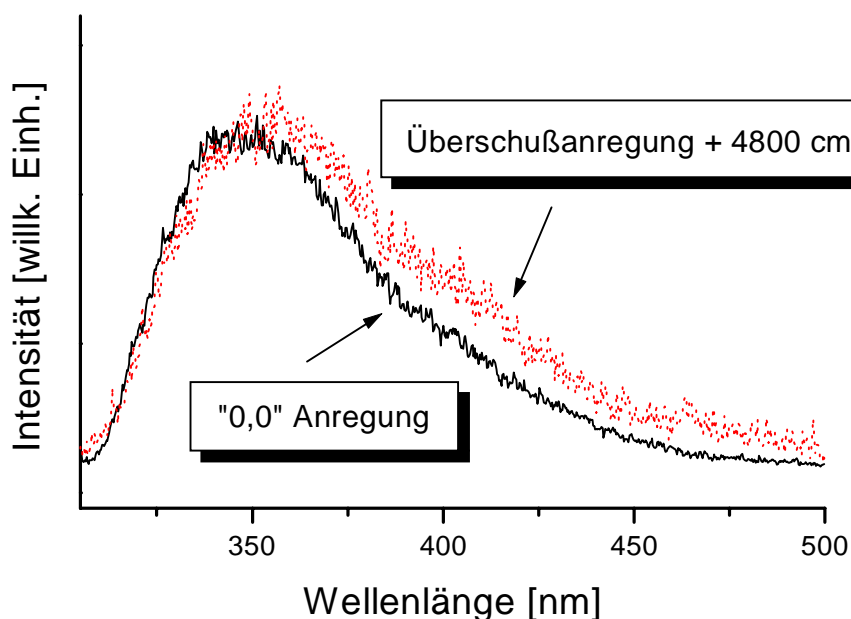


Abb. 57 Dispergierte Emission einer Jet-Expansion, die nur OMCA Monomer enthält, bei Anregung des 0_0^0 -Bereiches (-) und bei 4800 cm^{-1} (...) Überschußenergie.

TMCA: Mit zunehmender Anregungsenergie verschiebt sich das Emissionsmaximum des TMCA Monomers überraschenderweise hypsochrom (Abb. 58). Bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{\text{anreg}} = 307\text{ nm}$ ist das Maximum der Emission bei 410 nm , während es sich für $\lambda_{\text{anreg}} = 273\text{ nm}$ (ca. 4000 cm^{-1} Überschußenergie) zu 375 nm verschiebt. Dies wurde zuvor schon von Kajimoto et al. beobachtet.¹³² Im Gegensatz zu deren Experimenten ist die Blauverschiebung der Emission hier jedoch etwas geringer und es kann kein völliges Quenchen der Fluoreszenz im langwelligen Bereich der Emission beobachtet werden. Diese Abweichungen mögen auf die wesentlich niedrigere Auflösung (Bandbreite) des von Kajimoto verwendeten Monochromators und auf unterschiedliche Wellenlängenempfindlichkeiten der Fluoreszenzdetektoren zurückzuführen sein (wobei der in dieser Arbeit verwendete Detektor nur eine geringe Wellenlängenempfindlichkeit zeigt). Da die Experimente von Kajimoto et al.

ohne Masseninformaton des Molekularstrahles durchgeführt wurden, können auch Störungen im Jet zu der Abweichung beitragen.

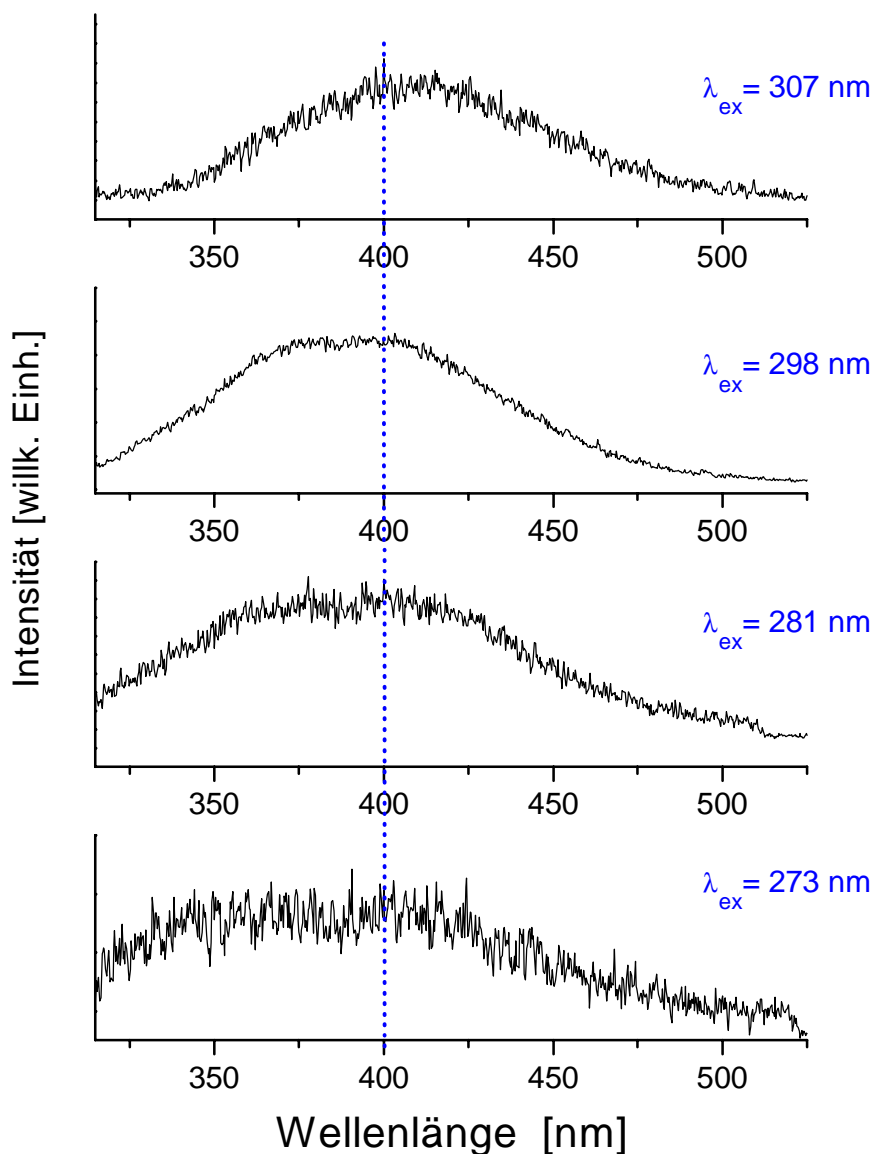


Abb. 58 Dispergierte Emission des TMCA Monomers bei unterschiedlicher Anregungswellenlänge λ_{ex} .

EIN: Bei einer Überschussenergie von 1500 cm^{-1} oberhalb des 0_0^0 Übergangs besteht das Emissionsspektrum des Monomers aus einer einzigen Bande mit einem Maximum bei 350 nm in der keine Strukturen mehr auflösbar sind (Abb. 59). In bezug auf die rotverschobene Emission der Cluster von EIN kommt es bei dieser Überschussanregung zu einem Quenchprozeß. Die rotverschobene Emissionsbande der Dimere und Cluster ist nahezu verschwunden und deren Spektren ähneln denen des Monomers bei Überschussanregung.

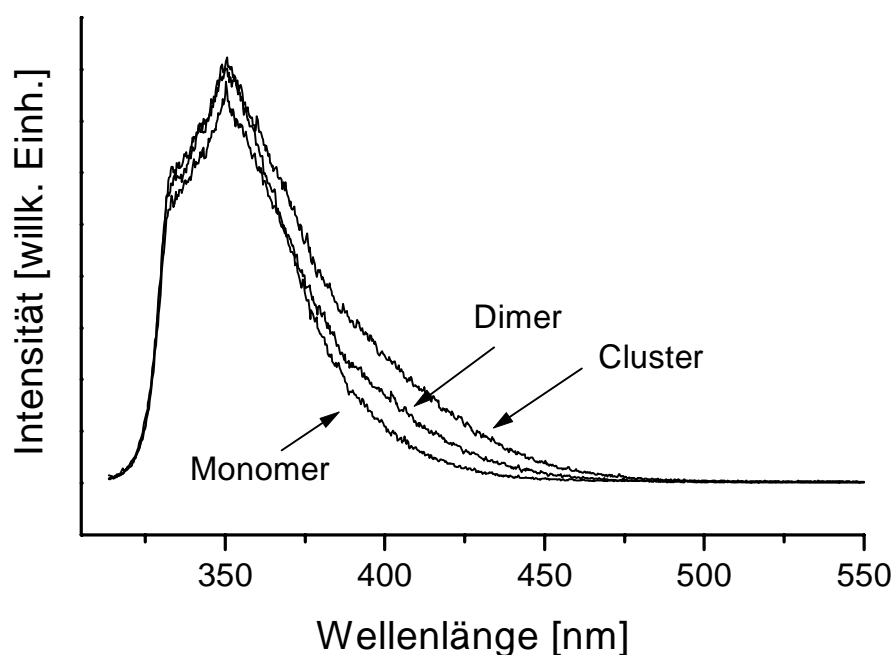


Abb. 59 Dispergierte Emission einer Expansion von EIN bei einer Anregung mit einer Überschußenergie von 1500 cm^{-1} . Düsentemperatur wie in Abb. 46.

DEOL: Das R2PI Spektrum von DEOL ist in Abb. 60 gezeigt. Zur Identifikation der Übergänge bietet sich ein Vergleich mit dem Absorptionsspektrum des 4-Dimethyl-Aminobenzoesäure-ethylesters (DMABEE) an, welcher sich von DEOL nur durch die fehlende OH Gruppe unterscheidet. Der Vergleich der Spektrenanfänge von DEOL und DMABEE¹⁹⁷ zeigt, daß die überwiegende Zahl der Übergänge für beide Moleküle gleich sind, aber bei DEOL zusätzliche Übergänge auftreten (Abb. 61). Die Ethanolgruppe in DEOL führt also zu keiner starken Störung des Dimethylanilin-Systems, welches in Analogie zu DMABN, für die Schwingungsstruktur vermutlich verantwortlich ist. Die zu DMABEE zusätzlichen Übergänge können auf die Reduktion der Molekülsymmetrie (Lockerung der Auswahlregeln) und auf mit der Ethanolgruppe verbundene niederenergetische Schwingungsmoden zurückgeführt werden. Für DEOL wurde an einer anderen Apparatur von Frau Dipl.-Chem. Barbara Rothmund (Humboldt-Universität, Berlin) auch ein Fluoreszenz-Anregungsspektrum aufgenommen, welches ebenfalls in Abb. 60 gezeigt ist. Es ist in hervorragender Übereinstimmung mit dem hier gemessenen R2PI Spektrum.

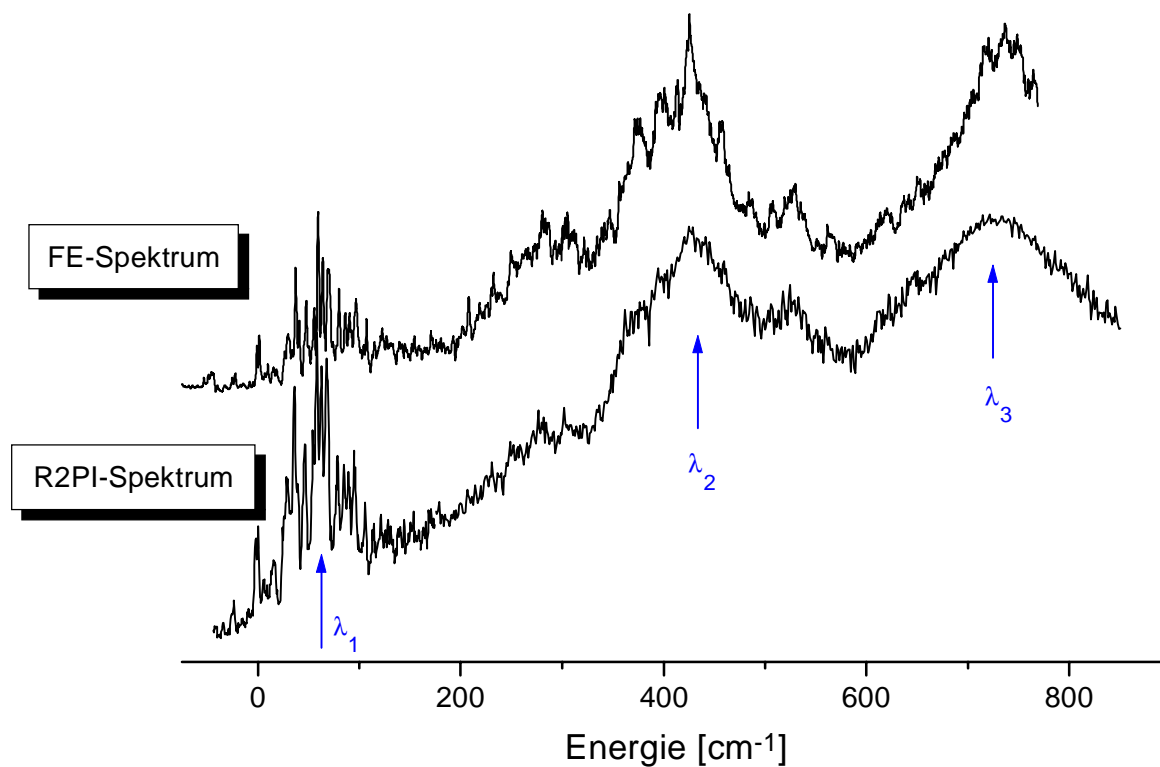


Abb. 60 R2PI-Spektrum und Fluoreszenz-Anregungsspektrum von DEOL. Das FE-Spektrum wurde von Fr. Barbara Rothmund (Humboldt-Universität, Berlin) aufgenommen. Die Anregungswellenlängen für die Emissionsspektren sind mit λ_{1-3} gekennzeichnet.

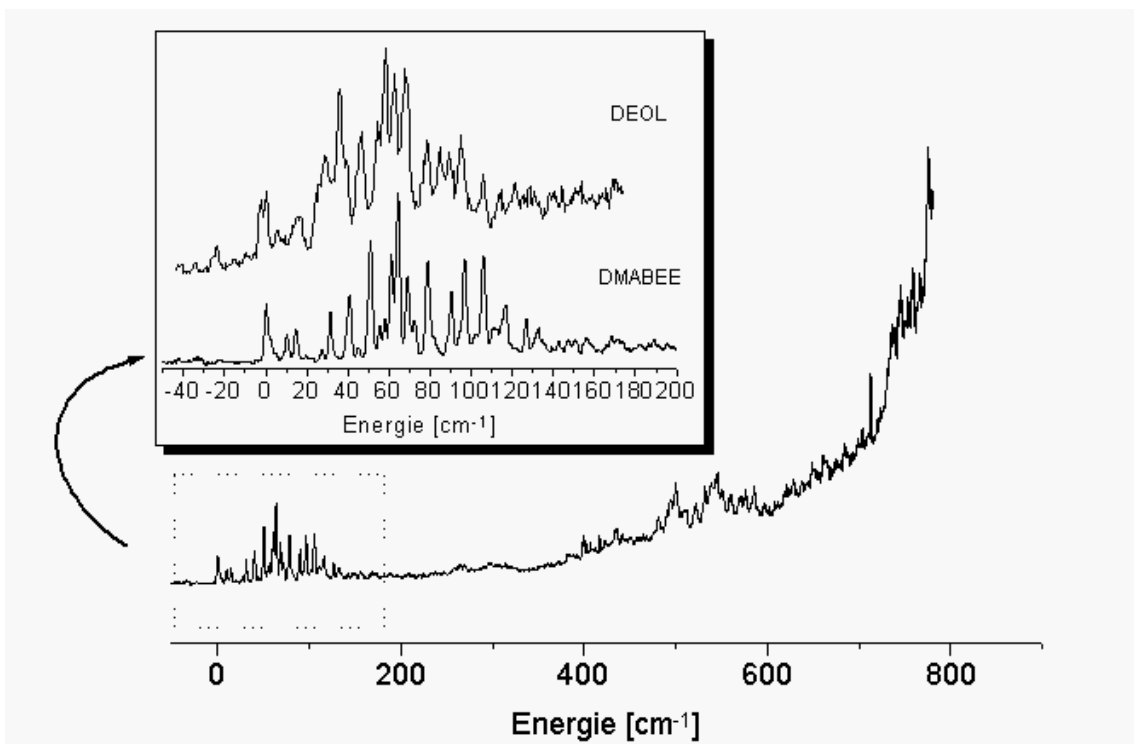


Abb. 61 Fluoreszenz-Anregungsspektrum des DMABEE Monomers (von Fr. Barbara Rothmund (Humboldt-Universität, Berlin) zur Verfügung gestellt). Der Einsatz vergleicht den 0_0^0 Bereich für DMABEE und DEOL.

Auffällig in den Absorptionsspektren von DEOL sind die zwei breiten Absorptionsbanden bei 440 cm^{-1} und 750 cm^{-1} , welche bei DMABEE nicht beobachtet werden. Eine Anregung in diese Absorptionsbanden führt im Emissionsspektrum des Monomers zum Auftreten einer rotverschobenen Emission mit geringer Intensität, deren ungefähres Maximum bei $\lambda = 380\text{ nm}$ liegt (Abb. 62). Zum Vergleich ist in Abb. 62 auch das Emissionsspektrum bei Anregung eines Übergangs in der Nähe des 0_0^0 Überganges gezeigt, bei dem diese rotverschobene Emission fehlt.

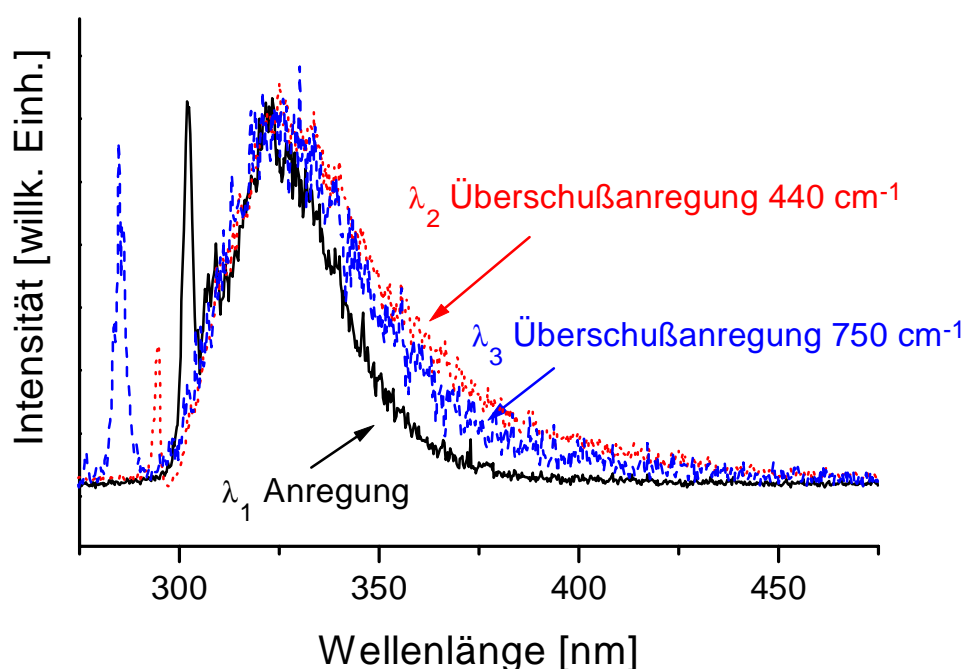


Abb. 62 Dispergierte Emission des DEOL Monomers bei den unterschiedlichen Anregungswellenlängen, die in Abb. 60 gezeigt sind. Die Emissions-Spektren bei Überschüßanregung unterscheiden sich deutlich von denen für ABN (Abb. 55) oder DMABN (Abb. 54). Während für DEOL bei einer Emissionswellenlänge von 400 nm (65 nm vom Emissionsmaximum entfernt) noch deutlich Fluoreszenz auftritt (insbesondere bei der λ_2 Anregung), ist für ABN und DMABN in dieser Entfernung von Emissionsmaximum kein Unterschied zwischen 0_0^0 und Überschüß-Anregung zu erkennen.

4.2.4 Diskussion der Fluoreszenzspektren

Zusammenfassend läßt sich festhalten, daß bei fast allen untersuchten Verbindungen für das isolierte Monomer keine duale Fluoreszenz beobachtet wird. Auch Anregung mit Überschußenergie verändert dieses Verhalten nicht. Die Bildung von Selbstkomplexen führt zum Auftreten einer zusätzlichen, rotverschobenen Emissionsbande. Bei den Selbstkomplexen von EIN kommt es bei Anregung mit hoher Überschußenergie zum Löschen (Quenchen) der rotverschobenen Bande, während für das ABN Dimer auch unter diesen Anregungsbedingungen keine duale Fluoreszenz auftritt. Die Bildung heterogener Komplexe aus Chromophor und Lösungsmittel bewirkt bei ABN und EIN eine Verschiebung der LE Bande. Duale Fluoreszenz im Jet wird für die meisten der untersuchten Systeme also nur beobachtet, wenn es zur Bildung von Selbstkomplexen kommt.

Monomerfluoreszenz

Mit Ausnahme von TMCA und DEOL tritt für das jet-gekühlte und isolierte Monomer keine rotverschobene Fluoreszenz auf. Das Fehlen von dualer Fluoreszenz für DMABN zeigt, daß dieses Phänomen untrennbar mit dem Vorhandensein von Lösungsmittelmolekülen verknüpft ist. Auch durch Anregung mit Überschußenergie ($1600 \text{ cm}^{-1} \cong 0.2 \text{ eV}$) kann für das isolierte DMABN keine duale Fluoreszenz induziert werden. Um das Phänomen der dualen Fluoreszenz für dieses Molekül zu beschreiben, müssen daher sowohl intramolekulare wie intermolekulare Prozesse berücksichtigt werden. Erklärungen, welche das Phänomen ausschließlich auf einen intramolekularen Prozeß zurückführen, vernachlässigen die volle Komplexität der anomalen Fluoreszenz von DMABN in Lösung. Die Rolle des Lösungsmittels kann in einem spezifischem oder unspezifischem Effekt bestehen, was hier jedoch ungeklärt bleibt.

Ist die Ursache der dualen Fluoreszenz in Lösung ein Exciplex-Mechanismus, dann erklärt sich das Ausbleiben der rotverschobenen Emission für das isolierte Monomer durch den fehlenden Exciplexpartner (spezifischer Effekt des Lösungsmittels). Andererseits kann im Rahmen des TICT Modells das Fehlen einer rotverschobenen Emission für das Monomer eine Folge der besonderen Bedingungen sein, denen ein Molekül im Molekularstrahl unterliegt. Durch das Fehlen eines (polaren) Lösungsmittels kann der CT Zustand nicht genügend stabilisiert und die Barriere zwischen dem LE und dem TICT Zustand so hoch sein, daß sie selbst bei

Überschußanregung nicht überwunden werden kann. Der unspezifische Lösungsmiteleinfluß besteht für diesen Fall in der Eröffnung des richtigen Reaktionskanales durch Energielaxation über Stöße und einer normalen Solvationsverschiebung der CT Bande.

Wie nachfolgend ausgeführt wird, ist in beiden Fällen die Photophysik von DMABN zusätzlich durch das Wechselspiel zwischen Schwingungsenergieumverteilung (IVR) und der für einen CT Zustand günstigen Relaxationsdynamik bestimmt. Die Bedeutung von IVR in der Photophysik der untersuchten Anilinderivate zeigt sich im Ausmaß der spektralen Kongestion in den einzelnen Emissionsspektren. Bei Anregung des 0_0^0 Überganges nimmt bei gleicher Monochromatorauflösung ($\sim 60 \text{ cm}^{-1}$) die Zahl der auflösbaren Strukturen in der Emission von ABN über DMABN hin zu OMCA und TMCA ab und die Fluoreszenz-Bandenbreite gleichzeitig zu.

Die Ursache für die unterschiedlichen Emissionsspektren (in Bezug auf Kongestion und Bandenbreite) könnte in der besonderen Rolle der Methylgruppen bei diesen Verbindungen zu suchen sein. In der obigen Reihe von Molekülen nimmt die Zahl der Methylgruppen und damit auch die Geschwindigkeit und das Ausmaß von IVR zu.⁷⁷ So ist beispielsweise die IVR-Geschwindigkeit bei p-Fluor-Toluol durch die als innerer Rotator wirkende Methylgruppe um ein Vielfaches höher als in p-Difluorbenzol.¹⁹⁸ Die in Richtung TMCA zunehmende Kongestion und Verbreiterung der Emissionsspektren der Anilinderivate würde mit dieser Zunahme an IVR korrelieren.

Das unterschiedliche Verhalten der Anilinderivate kann daher vielmehr mit der Schwingungsumverteilung und dem Erreichen eines für einen CT kritischen Relaxationskanales verbunden sein, als mit bestimmten konformativen Eigenschaften (auch in Lösung). Im Fall von TMCA, dem Molekül mit den meisten internen Rotoren, wird der CT Zustand durch eine diesen Übergang begünstigende IVR erreicht. In OMCA kommt es nur noch zu einer starken Verbreiterung und Kongestion der Emissionsbande, während für DMABN und ABN der Übergang in einen CT Zustand deutlich erschwert oder nicht möglich ist. Diese Überlegungen sind dabei nicht auf einen intramolekularen Ladungstransfer beschränkt. Ein ähnlicher Effekt wird auch für die leichte Exciplexbildung von 1-Cyano-2-Methyl-Naphtalin und die deutlich erschwerte Exciplexbildung für 1-Cyano-Naphtalin, wo die Methylgruppe fehlt, verantwortlich gemacht.¹⁰ Die Anwesenheit von Methylgruppen führt zu einer wesentlich schnelleren IVR und erleichtert so den Übergang in den CT Zustand. Die vom TICT-Modell angenommene große Bedeutung der Grundzustandskonformation für das Auftreten von dualer

Fluoreszenz erscheint daher nicht ursächlich für das Auftreten der dualen Fluoreszenz zu sein (zumindest nicht im Jet). Nicht die Vorverdrillung der Dimethylaminogruppe, sondern die durch die Methylgruppen beschleunigte Schwingungsenergieumverteilung übt einen entscheidenden Einfluß auf das Auftreten von dualer Fluoreszenz aus. Dieser Zusammenhang zwischen dualer Fluoreszenz und durch Methylgruppen beschleunigte IVR ist zwar vermutlich bei den hier untersuchten Molekülen gegeben, muß aber nicht bei allen bekannten Molekülen, die duale Fluoreszenz zeigen, vorliegen. Für eine ganze Reihe von Verbindungen kann jedoch ein derartiger Zusammenhang für wahrscheinlich angenommen werden. Dazu gehört beispielsweise das Stellungen-Isomer vom OMCA, bei welchem sich die Methylgruppe in meta-statt ortho-Position zur Aminogruppe befindet. Die Emissionsspektren dieser beiden Isomere in Ethanol sind nahezu identisch.⁹⁴ Nach dem TICT-Modell sollten die unterschiedlichen Konformationen der Dimethylaminogruppe in diesen beiden Molekülen jedoch zu einem unterschiedlichen Emissionsverhalten führen. Da die Quantenausbeuten dieser Verbindungen nicht publiziert sind, kann der kinetische Einfluß der verschiedenen Substitutions-Positionen nicht evaluiert werden (nach dem Hammond-Postulat besteht aber oft ein direkter Zusammenhang zwischen Kinetik und Energetik). Ein Einfluß der Methylgruppen wird auch bei einer anderen Verbindung, einem zweifach Methyl-substituiertem N-Phenylpyrrol-Derivat von DMABN sichtbar. Bei ihr wird im Vergleich zur unsubstituierten Verbindung eine deutlich stärkere Rotverschiebung der Emission beobachtet.⁶

Bei den Verbindungen NMC7 bzw. CBQ, die duale Fluoreszenz bzw. ausschließlich CT Emission zeigen, fehlen zwar Methylgruppen, aber die elektronische Struktur dieser Moleküle ist auch nicht mit der von DMABN vergleichbar, da der S_1 Zustand L_a Charakter hat (vgl. Abb. 27). Diese Moleküle können daher nicht zur Überprüfung des Zusammenhangs zwischen IVR und dualer Fluoreszenz herangezogen werden.

Neben dem unterschiedlichen IVR-Verhalten ist auch die energetische Abfolge der elektronisch angeregten Zustände mitbestimmend. Diese Hypothese wird durch das „normale“ Verhalten (Rotverschiebung und Verbreiterung) der Emissionsbande von OMCA bei Anregung mit zunehmender Überschußenergie unterstützt. Obwohl OMCA nahezu die gleiche Grundzustandsgeometrie wie TMCA besitzt (insbesondere in Bezug auf den Twistwinkel)[#], wird hier keine zu TMCA analoge Wellenlängenabhängigkeit in der Emission des Monomers beobachtet. Dies ist nach dem TICT-Modell für zwei Moleküle mit sehr ähnlicher Geometrie

[#] siehe hierzu Abb. 78 und 79.

nicht zu erwarten. Neben einer zusätzlichen Methylgruppe unterscheiden sich OMCA und TMCA vermutlich vor allem in ihren S_1 und S_2 Potentialflächen. Falls bei TMCA der S_1 Zustand tatsächlich einem CT Zustand entspricht (Hypothese von Kajimoto), würde dies bedeuten, daß das Einbringen einer zweiten ortho-Methylgruppe in OMCA eine Umkehrung der energetischen Abfolge der angeregten Zustände (d.h. $S_1 = L_a$ und $S_2 = L_b$) und somit eine starke Störung des elektronischen Systems verursacht. In diesem Falle wären die Unterschiede in der Photophysik zwischen DMABN bzw. OMCA und TMCA nicht eine Folge unterschiedlicher Grundzustandsgeometrien, sondern eine Folge der veränderten energetischen Abfolge der Potentialflächen im elektronisch angeregten Zustand.

Das Emissionsverhalten von TMCA wurde von Kajimoto et al. im Rahmen des TICT-Modells durch eine kombinierte Emission aus dem S_1 und dem S_2 Zustand erklärt.¹³² Die Emission mit einem Maximum von 410 nm bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda = 307$ nm wurde der Emission aus einem CT Zustand (= S_1 für TMCA) zugeordnet. Diese Zuordnung erfolgte durch Analogie mit der Bandenzuordnung von TMCA in Lösung. Die Blau-Verschiebung des Emissionsmaximums zu 375 nm bei einer Anregungsenergie von $\lambda = 273$ nm, die mit einem nahezu völligen Quenchen der CT Emission einhergeht, wurde der Emission aus dem S_2 Zustand zugeordnet. Damit wäre TMCA eines der wenigen Moleküle, welches im isolierten Zustand eine TICT-Emission zeigt. Die Interpretation der Emission von TMCA durch Kajimoto et al. beruht auf einem Vorschlag von Rotkiewicz et al., wonach die Anregung aus dem Grundzustand bei einer Geometrie mit einem Torsionswinkel von 80° erfolgt.¹⁰² Bei niedrigen Anregungsenergien wird nur der S_1 (TICT) Zustand erreicht, der eine orthogonale Gleichgewichtsgeometrie für die Dimethylaminogruppe aufweist. Mit zunehmender Anregungsenergie kann auch der S_2 Zustand (mit einem Torsionswinkel $< 80^\circ$) erreicht werden und die kurzwellige Emission wird beobachtet. Dies ist in Abb. 63 nochmals dargestellt. Zwei Punkte lassen an der Vollständigkeit dieser Interpretation jedoch Zweifel aufkommen. Von Bischof et al. wurde das Dipolmoment von TMCA in der Gasphase im S_1 Zustand zu 11.7 D bestimmt.¹⁹⁹ Dieser Wert ist für einen ICT zu gering, als daß man tatsächlich von einem TICT Zustand ausgehen kann (in Lösung gemessenes Dipolmoment von DMABN im TICT Zustand ca. 16 D). Weiterhin ist nicht ohne weiteres verständlich, warum bei Anregung in den S_2 Zustand keine innere Konversion in den CT Zustand und damit CT Emission erfolgt, obwohl dessen Zustandsdichte mit kurzwelligerer Anregungsenergie sehr viel größer wird. Weiterhin zeigen die *ab initio* Berechnungen (s. unten), daß für TMCA der Torsionswinkel im

Grundzustand nicht 80° (wie von Kajimoto et al. angenommen), sondern eher 90° beträgt und TMCA damit praktisch bereits TICT Geometrie besitzt. Merkwürdig ist auch das Fehlen jeglicher Struktur im R2PI-Spektrum von TMCA (Spektrum nicht gezeigt). Das Fehlen eines auflösbaren 0_0^0 Überganges kann nicht auf verschwindende FC-Faktoren für diesen Übergang zurückgeführt werden, wenn man den Vergleich mit dem R2PI-Spektrum von DMABN heranzieht. Bei DMABN kommt es trotz einer Verdrillung der Dimethylaminogruppe um $\sim 22^\circ$ beim $S_1 \leftarrow S_0$ Übergang zu einem auflösbaren 0_0^0 Übergang (s. *ab initio* Rechnungen). Dagegen sollte nach dem TICT Modell für TMCA diese Strukturänderung sogar kleiner sein. Die Strukturlosigkeit des Absorptionsspektrums von TMCA deutet daher darauf hin, daß für TMCA eine starke Kopplung mit einem anderen Zustand (d.h. ein schneller Relaxationsprozeß) auftritt bzw. das Potentialbild, wie es in Abb. 63 gezeigt ist, nicht zutreffend ist.

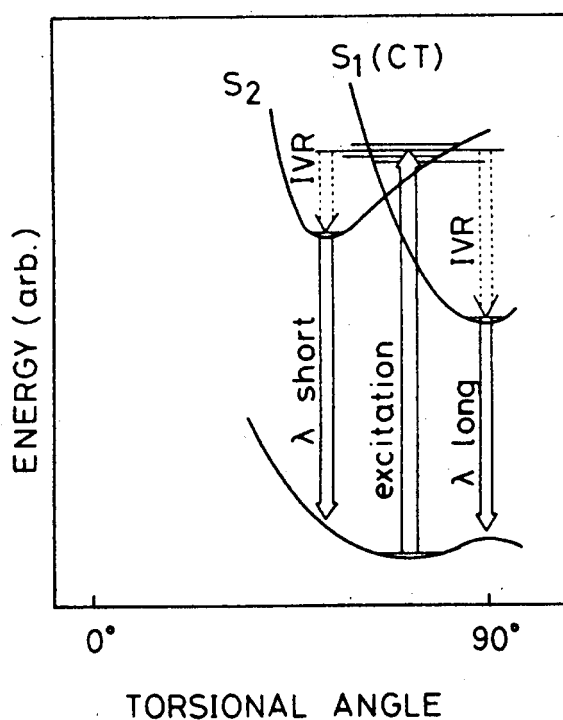


Abb. 63 Schematische Darstellung der Potentialkurven als Funktion des Twistwinkels für das isolierte TMCA. (Abb. entnommen Ref. [132])

All dies sind Hinweise, daß der Twistwinkel nicht die einzig ausschlaggebende Ursache für die unterschiedlichen photophysikalischen Eigenschaften der Aminobenzonitrile ist. Eine Korrelation zwischen den photophysikalischen Eigenschaften und dem Twistwinkel des jeweiligen Aminobenzonitrils kann das TICT Modell daher nur unzureichend bestätigen, da Unterschiede im IVR-Verhalten und der elektronischen Struktur nicht berücksichtigt werden. Dies soll jedoch nicht bedeuten, daß eine Verdrillung der Aminogruppe nicht stattfindet. Es

ist aber anzunehmen, daß andere, mindestens ebenso wichtige, Vorgänge entscheidend zur dualen Fluoreszenz mit beitragen.

In diesem Zusammenhang ist auch das unterschiedliche Emissionsverhalten von EIN im Vergleich zu OMCA und TMCA von Bedeutung. Im Gegensatz zu den beiden letzteren Verbindungen wird für die planare Modellverbindung EIN bei der gegebenen Monochromatorauflösung ein strukturiertes Emissionsspektrum beobachtet (bei Anregung des 0_0^0 Bereiches). Da die Zustandsdichte im Grundzustand für EIN sicherlich nicht geringer als für OMCA und TMCA ist, muß dieses Verhalten im angeregten Zustand begründet sein. Die kaum vorhandene Kongestion (im Vergl. zu OMCA) im Emissionsspektrum von EIN hat vermutlich zwei Ursachen. Zum einen besitzt EIN nur eine einzige Methylgruppe, die als interner Rotor zur Beschleunigung der IVR beitragen kann und zum anderen ist in EIN der CT Zustand energetisch weit vom LE Zustand entfernt. In Analogie dazu zeigt auch die Verbindung MABN, die aus DMABN durch H-Atom Substitution einer Methylgruppe abgeleitet werden kann und damit nur eine Methylgruppe besitzt, ebenfalls nur LE Emission (vgl. Abb. 27).

Die Verbreiterung und Rotverschiebung der Monomer-Emissionsbande von ABN, DMABN, OMCA und EIN *mit zunehmender Anregungsenergie* ist die Folge der Kopplung von Schwingungsmoden im angeregten Zustand (IVR) und der nicht streng gültigen Auswahlregel $\Delta v = 0$ (Vorzugsregel, 'propensity rule') für die vibronischen Übergänge. Die Rotverschiebung der Emissionsbande wird verursacht durch die Abnahme der Schwingungsfrequenzen der Moden im angeregten Zustand, was anschaulich durch die Schwächung einer Bindung durch die Anregung eines Elektrons in ein antibindendes Orbital erklärt werden kann. Da das Emissionsspektrum das Abbild der Schwingungszustände im Grundzustand ist, sind die jeweiligen Übergänge rotverschoben. Die Verbreiterung der einzelnen vibronischen Übergänge, die zur völligen Kongestion in den Emissionsspektren bei Überschußanregung führt, kann durch IVR erklärt werden. Zum besseren Verständnis ist dies in Abb. 63 graphisch dargestellt. Im Molekularstrahl ist das Molekül vor der Lichtanregung im schwingungslosen Grundzustand. Die Übergänge in Schwingungszustände im angeregten Zustand mit nicht verschwindendem FC-Faktor führen zu den Banden (Peaks) im Absorptionsspektrum. Emission aus diesen Zuständen erfolgt in die jeweils zugehörigen Schwingungszustände im Grundzustand ($\Delta v = 0$) und die Übergänge sind daher rotverschoben. Die Zustände, die im Absorptionsspektrum in Erscheinung treten, sind nur eine kleine Zahl der tatsächlich

vorhandenen Zustände im Molekül, welche in der Mehrzahl verschwindende FC-Faktoren haben. Über anharmonische Kopplungen können diese dunklen Zustände (in bezug auf die Absorption) jedoch mit den absorbierenden Zuständen koppeln. Diese Kopplung ist zwar im allgemeinen klein (z.B. wird eine hochfrequente C-H Streckschwingung nur gering mit einer dazu entarteten nieder-frequenten Mode mit einer darin befindlichen großen Zahl von Quanten koppeln), sie kann mit zunehmender Zustandsdichte (d.h. bei nahezu entarteten Zuständen) bei Überschußanregung jedoch rasch an Bedeutung gewinnen. Die Verbreiterung der Emissionslinien wird dadurch verursacht, daß diese dunklen Zustände zwar einen verschwindenden FC-Faktor für die Absorption aus dem Grundzustand haben, aber große FC-Faktoren für die Emission in ihre entsprechend angeregten Schwingungszustände im Grundzustand. Die Emission in diese Zustände ist verbreitert, da die Schwingungsfrequenzen in S_0 und S_1 nicht exakt gleich sind und somit ein größeres Energieintervall erreicht wird (Abb. 64). Dieses Modell erklärt hinreichend die Veränderung der Emissionsspektren von ABN, DMABN, OMCA und EIN mit zunehmender Anregungsenergie.

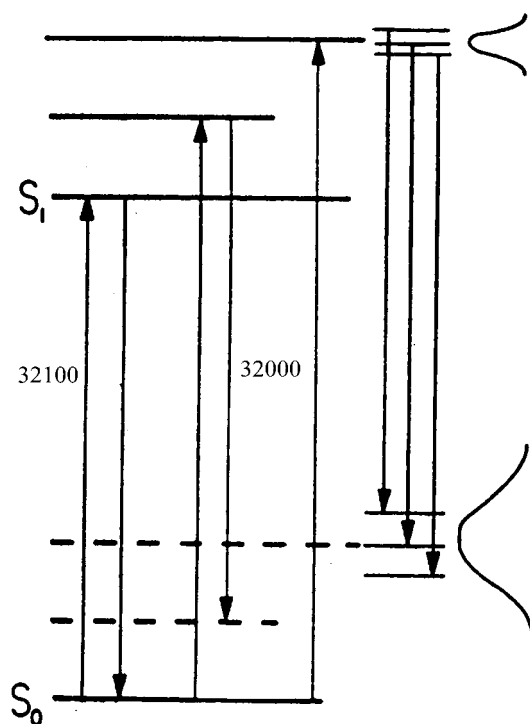


Abb. 64 Rotverschiebung und Verbreiterung der Emission durch Überschußanregung mit willkürlich angegebenen Übergangsenergien in cm^{-1} für den 0_0^0 Übergang und die Emission aus dem schwingungsangeregten S_1 Zustand.

Diskussion und Abbildung in enger Anlehnung an Ref. 200.

Neben TMCA wurden auch für das Monomer von DEOL Anzeichen einer rotverschobenen Emission gefunden (Abb. 62). Das R2PI Spektrum von DEOL zeigt bei 475 und 755 cm^{-1} zwei stark verbreiterte Banden hoher Intensität. Bei Anregung dieser Absorptionen kommt es zum

Auftreten einer rotverschobenen Emission geringer Intensität. Die Kongestion der Absorption in diesen beiden Gebieten zeigt das Vorliegen eines schnellen Relaxationsprozesses im angeregten Zustand an. Die energetische Position der beiden Absorptionsbanden liegt im Bereich der Energie von Phenylringmoden. Sie können jedoch auch mit Moden der Ethanolgruppe in Verbindung gebracht werden. Die letztere Annahme wird unterstützt durch das Fehlen entsprechender Übergänge bei dieser Energie im Absorptions-Spektrum von DMABEE (welches DEOL mit Ausnahme der Ethanolgruppe gleicht) und *ab initio* Berechnungen[#], die zwei entsprechende Moden der EtOH-Gruppe in diesem Bereich finden (bei 550 cm^{-1} Torsion der -EtOH Gruppe und bei 760 cm^{-1} Torsion um die $\text{RH}_2\text{C-OH}$ Bindung). Dies könnte ein Hinweis auf eine starke konformative Änderung der Ethanolgruppe relativ zum Phenylring sein, die mit einem schnellen Relaxationsprozeß im angeregten Zustand einhergeht. In Betracht für diesen Relaxationskanal kommen (1.) ein Protonentransfer von der Ethanolgruppe zur Carbonylgruppe, (2.) Bildung eines (TI)CT Zustandes, der durch die Ethanolgruppe induziert wird und (3.) intermolekulare Exciplexbildung zwischen der Ethanolgruppe und dem Anilinsystem. Alle drei Prozesse würden zu einem anderen FC-Bereich bei der Emission führen, in dem der Grundzustand repulsiv ist und so die rotverschobene Fluoreszenz verursachen. Die Tatsache, daß die rotverschobene Emission nur geringe Intensität aufweist, kann auf die zu Gunsten des LE Zustandes verschobene Gleichgewichtslage zwischen LE und CT (oder Protonentransferzustand) Zustand zurückgeführt werden. Für den Fall, daß der CT Zustand oberhalb des LE Zustandes liegt, ist dessen Zustandsdichte bei den Überschußanregungsenergien kleiner und ein solches Verhalten zu erwarten. Ein weiteres Indiz für die Bildung eines CT Zustandes (oder Protonentransferzustandes) ist die relativ hohe Intensität der beiden breiten Absorptionsbanden, was auf eine Kopplung mit einem anderen elektronischen Zustand mit größerer Oszillatorenstärke hindeutet. Im Falle eines CT's würde dies bedeuten, daß dieser durch die Ethanolgruppe induziert wird, welche dann praktisch als polares Lösungsmittel oder Exciplexpartner wirken würde.

Auch für die Ester-Verbindung Dimethyl-aminobenzoessäuremethylester DMABME $(\text{Me})_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-COOMe}$ wurde bei Anregung mit Überschußenergie von einer schwachen rotverschobenen Emission berichtet.¹³⁴ Im Gegensatz zu DEOL zeigt das Absorptionsspektrum für DMABME aber keine ähnlichen Auffälligkeiten. In diesem Zusammenhang sei darauf

[#] Rechnung auf CIS/3-21G Niveau

hingewiesen, daß bei DMABME für die Fluoreszenz im gesamten spektralen Bereich das gleiche zeitliche Verhalten beobachtet wurde und die rotverschobene Fluoreszenz daher nicht auf die Emission aus einem anderen Zustand (TICT) hinweist.²⁰¹ Daher sind die rotverschobenen Emissionen von DMABME und DEOL möglicherweise nicht gleichen Ursprungs. Zeitaufgelöste Messungen für DEOL könnten hier zusätzliche Informationen liefern.

Das gleichzeitige Vorliegen von spektral scharfen und breiten Banden im Absorptionsspektrum wird oft auch dem gleichzeitigen Vorliegen zweier Isomere zugeschrieben, von denen nur ein Isomer CT-aktiv ist.⁹¹ Die sich gleichenden R2PI und Fluoreszenzanregungsspektren (bei Detektion der LE Emission) von DEOL deuten aber darauf hin, daß die schmalen und die breiten Absorptionsbanden bei 475 und 755 cm^{-1} durch ein einziges Isomer verursacht werden. Falls die unterschiedlich breiten Absorptionsfeatures auf zwei unterschiedliche Isomere zurückzuführen wären, von denen beispielsweise eins nur LE Fluoreszenz und das andere nur CT Emission zeigt, wäre diese Gleichheit nicht zu erwarten.

Fluoreszenz der homogenen Cluster

Das Auftreten von zwei Emissionsbanden in den homogenen Expansionen der untersuchten Chromophore konnte durch die Korrelation der Massenspektren mit den Emissionsspektren eindeutig auf die Bildung von Selbstkomplexen zurückgeführt werden. Mit der Ausnahme von ABN und TMCA kann die rotverschobene Bande auf die Emission des jeweiligen Dimers zurückgeführt werden. Dies wird durch die Massenspektren eindeutig belegt. Auch die Gleichartigkeit des Fluoreszenzanregungs-Spektrums (mit Detektion der rotverschobenen Emission) mit dem R2PI Spektrum für das DMABN Dimer zeigt, daß die rotverschobene Fluoreszenz zweifelsfrei auf das Dimer zurückgeführt werden kann.

Die Verwendung dieses experimentellen Aufbaus erlaubt es weiterhin auszuschließen, daß beispielsweise bestimmte Kontaminationen (wie Chromophor-Wasser Komplexe) die Ursache der rotverschobenen Bande sind. Gelegentlich wurden jedoch in der Tat heterogene Komplexe aus Chromophor und Wassermolekülen in der Überschallstrahlexpansion beobachtet. In diesen Fällen wurde entweder die Substanz in der Düse ausgewechselt oder das Experiment solange verzögert, bis keine Aggregate diesen Typs mehr im Massenspektrum beobachtbar waren.

Das Komplexe des Chromophors mit Wasser als Kontamination in einer Expansion einen nicht zu vernachlässigenden Sachverhalt darstellen, ist in Abb. 65 gezeigt. Die Abbildung zeigt das Emissionsspektrum für eine Expansion von ABN, in der es (unbeabsichtigt) zur Bildung von heterogenen Komplexen mit Wasser kommt. Man sieht deutlich, wie es durch die heterogenen Cluster zum Auftreten einer intensiven und stark rotverschobenen Bande kommt, die in der entsprechenden Expansion ohne Wasser-Kontamination fehlt.

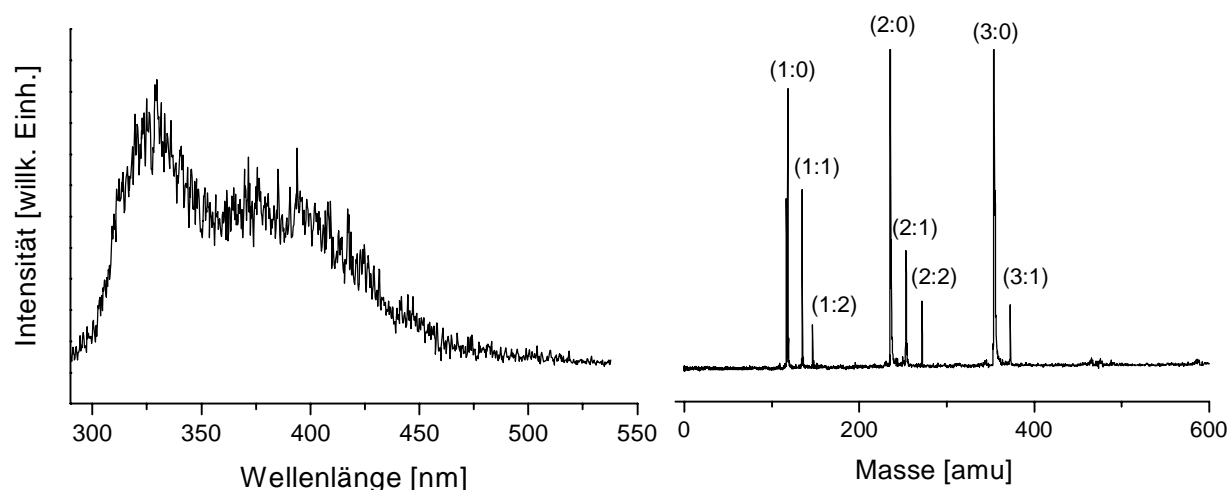


Abb. 65 Dispergierte Emission einer "homogenen" ABN Expansion, in der Wasser als Kontamination auftritt, wie im nebenstehenden Massenspektrum gezeigt ist. Die Anregungswellenlänge ist um 50 cm^{-1} gegenüber dem 0_0^0 Übergang des Monomers rotverschoben.

Bei anderen Meßapparaturen, bei denen keine Informationen über die Strahlzusammensetzung vorliegen, kann das Auftreten von solchen Phänomenen leicht zu Fehlinterpretationen führen. Die Herkunft des Wassers ist vermutlich bei den Chromophoren selbst zu suchen, bei denen das Wasser vermutlich im Kristallgitter eingebaut ist. Diese Vermutung wird dadurch gestützt, daß insbesondere bei den Esterverbindungen häufig Wasserkontaminationen beobachtet wurden, was im Hinblick auf die Synthese dieser Verbindungen leicht verständlich ist. Kontaminationen des Lösungsmittels durch Wasser wurden auch bei Experimenten in der flüssigen Phase für das Auftreten von dualer Fluoreszenz verantwortlich gemacht¹³⁶ und bedürfen daher großer Aufmerksamkeit.

Die Ursache der rotverschobenen Bande für die homogenen Komplexe kann nicht *a priori* angegeben werden. Eine Schlußfolgerung ist nur möglich, wenn die Emissionsspektren aller untersuchten Moleküle im Zusammenhang betrachtet werden. Die rotverschobene Fluoreszenz

der DMABN Dimere kann mehrere Ursachen haben. Sie kann die Folge der Bildung eines Excimers sein oder durch einen TICT Zustand hervorgerufen werden. Diesen letzten Fall kann man sich vorstellen, als den Übergang eines Chromophors in einen TICT Zustand, der im Dimer durch den Komplexpartner, der praktisch als polares Lösungsmittel fungiert, ermöglicht wird. Alternativ zur Bildung eines TICT Zustandes könnte auch ein PICT oder RICT Prozeß im Dimer stattfinden. Diesen Modellen ist allen gemeinsam, daß die rotverschobene Emission die Folge von Übergängen ist, die auf dem repulsiven Teil der Potentialfläche des Grundzustandes bei der Geometrie des relaxierten angeregten Zustandes enden. Diese formale Ähnlichkeit der möglichen Ursachen erschwert eine eindeutige Zuordnung. Das deutlichste Unterscheidungsmerkmal zwischen diesen Möglichkeiten ist die Geometrie der Moleküle im relaxierten angeregten Zustand. Diese ist jedoch sowohl experimentell wie theoretisch leider nur äußerst schwer zu bestimmen.

Die Tatsache, daß eine rotverschobene Fluoreszenz für die homogenen Cluster *aller* untersuchten Verbindungen (mit Ausnahme von TMCA) gefunden wird, schließt die Erklärungen, die für die duale Fluoreszenz in (verdünnter) Lösung gegeben wurden, aus. Das Auftreten einer rotverschobenen Emission für die Selbstaggregate von ABN und EIN neben DMABN zeigt, daß weder ein TICT, PICT oder RICT Prozeß die Ursache sein können. Weder für ABN noch für EIN wird in polaren Lösungsmitteln anomale Fluoreszenz beobachtet. Im Rahmen des TICT Modells wird dies für ABN durch die reduzierte Donorfähigkeit (fehlende Methylgruppen) der Aminogruppe und im Falle von EIN durch die blockierte Twistbewegung der Aminogruppe erklärt.⁶ Innerhalb des PICT Modells wird das Fehlen von dualer Fluoreszenz für ABN und EIN in Lösung durch den großen energetischen Abstand zwischen S_1 und S_2 bzw. durch die eingeschränkte konformative Beweglichkeit der Aminogruppe erklärt.⁹⁹ Ein RICT Prozeß scheidet ebenfalls als Ursache aus, da dieser für die untersuchten Ester aufgrund der fehlenden Nitrilgruppe nicht möglich ist. Offensichtlich sind also diese drei Modelle nicht in der Lage, die hier gemachten Beobachtungen im Jet zu erklären. Die übrigbleibende Erklärung für den Ursprung der dualen Fluoreszenz der Selbstkomplexe ist damit ein Excimer-Mechanismus.

Eine Excimerbildung bei den Selbstkomplexen wird von einer Reihe zusätzlicher Anhaltspunkte gestützt. Dazu gehört das Fehlen einer rotverschobenen (Excimer-) Emission für die kleinen Cluster ($n \leq 3$) von ABN und das auffällige Intensitätsmuster im dazugehörigen

Massenspektrum, welches eine erhöhte Stabilität für bestimmte Clustergrößen zeigt. Die Bevorzugung von Clustergrößen $(ABN)_n$ mit einer Periodizität von 3 kann nicht verstanden werden, wenn man eine Sandwichstruktur für diese Cluster annimmt. Es ist statt dessen plausibel anzunehmen, daß das Dimer eine kettenförmige (head-to-tail) Konformation besitzt, die durch eine H-Brücke bzw. durch elektrostatische Wechselwirkung zwischen der Aminogruppe und der Nitrilgruppe stabilisiert wird. Für das Trimer kann eine cyclische Struktur angenommen werden, welche ebenfalls über H-Brücken stabilisiert wird (Abb. 66).

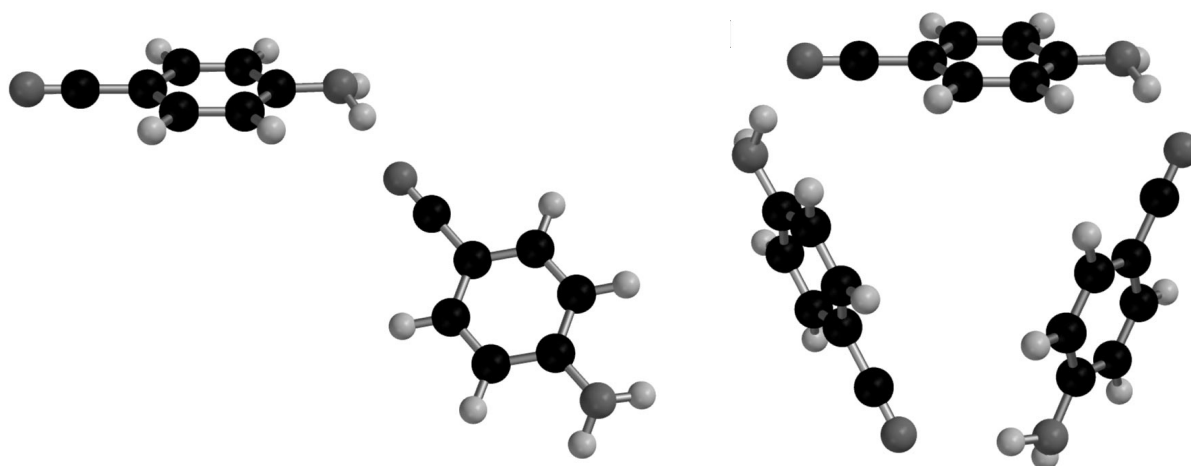


Abb. 66 Postulierte Strukturen des ABN Dimers und Trimers, die durch die Ausbildung von H-Brücken bestimmt sind.

Im Falle des Trimers kommt es zur Ausbildung einer maximalen Anzahl von H-Brücken und würde damit die besondere Stabilität dieser Struktur erklären. Für die Cluster mit den Größen $n = 6, 9$ und 12 könnten ähnliche cyclische Strukturen vorliegen. Die Zahl der möglichen Geometrien ist hier jedoch zu groß, als das ein Strukturvorschlag gemacht werden kann.

H-Brückenbindungen dieser Art wurden für ABN in der Röntgenstruktur¹⁵⁰, für das (planare) Benzonitril-Dimer²⁰² und für den Benzonitril · Wasser Cluster im Jet nachgewiesen.²⁰³ Damit ist es wahrscheinlich, daß auch für die ABN Cluster H-Brücken das beherrschende Strukturelement sind. Die auffällige Intensitätsverteilung im Massenspektrum könnte auch eine Folge von Clusterfragmentationen im R2PI Prozeß sein. Dies würde zwar bedeuten, daß das Massenspektrum die Intensitätsverteilung der Cluster in der Expansion nicht korrekt widerspiegelt, aber gleichzeitig auch auf die hohe Stabilität dieser Clustergrößen hindeuten.

Die vorgeschlagene kettenförmige und zyklische Struktur für das ABN Dimer und Trimer liefern eine mögliche Erklärung für das Fehlen der rotverschobenen Emissionsbande für diese kleinen Clustergrößen. Setzt man voraus, daß für eine Excimerbildung eine Art Sandwichkonformation der Untereinheiten erforderlich ist, dann erklärt die fehlende Sandwich-Geometrie bzw. der große intermolekulare Abstand der kleinen Cluster von ABN das Ausbleiben der dualen Fluoreszenz. Die Ausbildung solcher durch intermolekulare H-Brücken stabilisierte Strukturen ist bei den untersuchten Verbindungen nur für ABN möglich und erklärt damit die Sonderstellung dieses Moleküls. Im Falle der größeren Cluster sollte jedoch eine Unterstruktur, in der beispielsweise zwei ABN Moleküle eine Sandwich-Geometrie einnehmen, leicht möglich sein. Für diese größeren Cluster von ABN ($n > 3$) wird in der Tat auch duale Fluoreszenz beobachtet. Aus diesen Beobachtungen wird geschlossen, daß das Auftreten von dualer Fluoreszenz eine Sandwichkonformation innerhalb des Clusters voraussetzt. Dies ist ein direkter Hinweis auf das Vorliegen eines Excimer-Mechanismus.

Weitere Hinweise für eine Excimeremission liefert die Fluoreszenz des DMABEE Dimers, die in der Dissertation von Dr. C. Lahmann untersucht wurde.¹⁸³ Die im Jet für DMABEE gefundene rotverschobene Emissionsbande bei 410 nm ist nahezu identisch mit der in konzentrierten Lösungen des Esters in unpolaren Lösungsmitteln.²⁰⁴ Aufgrund der Konzentrationsabhängigkeit in Lösung wurde diese Bande der Bildung von Excimeren zugeschrieben. Auch für die anderen Moleküle (DMABN, EIN und OMCA) werden in Lösung und im Jet unter bestimmten Voraussetzungen ähnliche Emissionsspektren gefunden. In Tieftemperatur-Experimenten in unpolaren Lösungsmitteln wurde von Rotkiewicz et al. bei hohen Konzentrationen der Chromophore ebenfalls eine rotverschobene Emission beobachtet.¹¹⁰ Die Emissionsmaxima dieser Fluoreszenz sind für DMABN, OMCA und 1-Methyl-2,3-Dihydro-Indol-5-Carbonitril MIN (vergleichbar mit EIN) nahezu identisch mit denen, die hier für die entsprechenden Dimere im Jet gefunden wurden. Das Auftreten von dualer Fluoreszenz in den konzentrierten Lösungen wurde von Rotkiewicz et al. mit der Bildung von Dimeren erklärt. Es wurde jedoch sowohl die Bildung von Excimeren, wie die Ausbildung eines TICT Zustandes im Dimer für möglich gehalten.¹¹⁰

Für die Cluster von TMCA konnte kein überzeugender Hinweis auf eine Excimeremission gefunden werden. Dies mag auf die sterische Repulsion der beiden zusätzlichen Methylgruppen zurückzuführen sein, welche die Bildung einer Excimergeometrie verhindert. Eine einfache

Berücksichtigung der vdW-Radien von TMCA zeigt, daß für das Dimer eine starke Überlappung der Phenylringe (π -Systeme) nicht möglich ist (Abb. 67). Für die sterisch ebenfalls anspruchsvollen Verbindungen EIN und DEOL ist dagegen jedoch das Einnehmen einer Sandwichkonformation leicht möglich. Andererseits kann auch die besondere elektronische Struktur von TMCA und die, im Vergleich zu DMABN, andere Lage der Übergangsmomente (die vermutlich entlang der Winkelhalbierenden in der a,b-Ebene (Abb. 28) orientiert sind) für das Fehlen der Excimeremission verantwortlich sein. Beispielsweise könnte eine leicht verdrehte anti-parallele Dimergeometrie eine zueinander orthogonale Orientierung der Übergangsmomente und damit eine verschwindende Exciton-Kopplung verursachen (s. Abschnitt 2.6.3). Zuletzt ist es auch möglich, daß die Excimeremission nur schwach ist und von der breiten Emission des Monomers überdeckt wird. Interessant ist in diesem Zusammenhang auch, daß in Lösung keine Dimere von TMCA beobachtet wurden.¹¹⁰

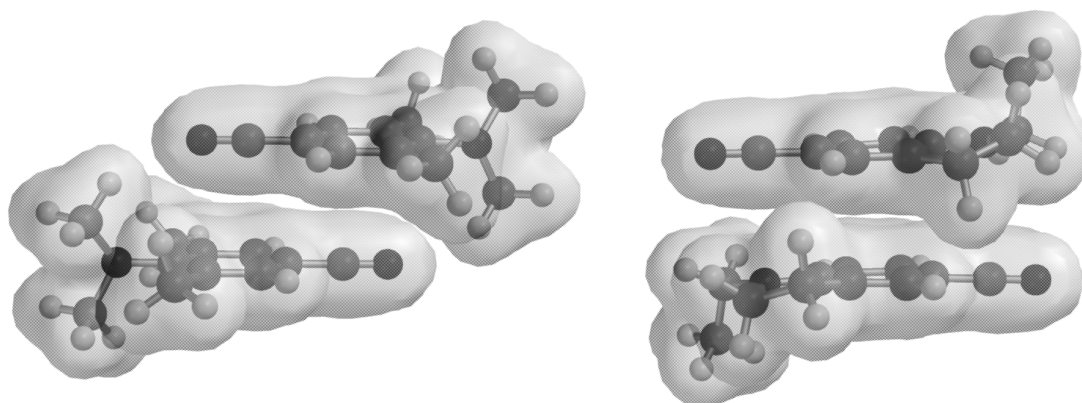


Abb. 67 Geometrie des TMCA Dimers (links) unter Berücksichtigung der vdW-Radien, die dazu führt, daß die Phenylringe sich nicht übereinander befinden. Zum Vergleich ist rechts die postulierte Struktur des EIN Dimers gezeigt, in der die Überlappung der elektronischen π -Systeme leicht möglich ist. Der Abstand zwischen den Phenylringen beträgt in beiden Fällen 365 pm.

Einen weiteren Hinweis auf einen Excimer-Mechanismus liefern auch die stark unterschiedlichen Geometrien und elektronischen Strukturen der untersuchten Moleküle (s. Abschnitt 4.3). Trotz der z.T. gravierenden Unterschiede wird ein nahezu gleiches Emissionsverhalten der Cluster beobachtet. Sollte ein überwiegend *intramolekularer* Prozeß für die duale Fluoreszenz der homogenen Cluster verantwortlich sein, würde man dies kaum erwarten. Im Falle eines Excimer-Mechanismus sind die Unterschiede in den intramolekularen Eigenschaften der Moleküle jedoch von geringerer Relevanz. Die Energie eines Excimers wird, neben dem intermolekularen Abstand, im wesentlichen durch das Übergangsdipolmoment und

die Donor-/Akzeptor-Eigenschaften der Moleküle bestimmt. Diese sind in der untersuchten Gruppe von Molekülen jedoch sehr ähnlich. Für alle Moleküle (außer TMCA) besitzt der tiefste elektronisch angeregte Zustand L_b Symmetrie und ein kleines Übergangsdipolmoment. Weiterhin ist mit Ausnahme der Ester für alle Verbindungen das Akzeptorsystem die Benzonitrilgruppe und das Donorsystem eine Aminogruppe.

Die Kombination dieser Hinweise läßt einen Excimer-Mechanismus damit als Ursache der dualen Fluoreszenz als die wahrscheinlichste erscheinen. Für einige der untersuchten Systeme kann jedoch eine zur Excimerbildung alternative oder zusätzliche Ursache nicht völlig ausgeschlossen werden (z.B. TICT für das DMABN Dimer). Aber es erscheint nicht sehr wahrscheinlich, daß z.B. in DMABN ein anderer Mechanismus aktiv ist als in EIN. Dies und die Schwierigkeit zu erklären, warum Excimerbildung für DMABN unter diesen Bedingungen nicht stattfinden sollte, läßt als einzige Ursache der dualen Fluoreszenz bei den Selbstkomplexen die Excimerbildung zu.

Ein Excimer-Mechanismus wird auch gestützt durch eine Abschätzung der energetischen Verhältnisse im Falle der Excimerbildung beim DMABN Dimer (vgl. 2.6.3, S. 43). Bei der Berechnung der ER Wechselwirkung müssen sowohl der L_b wie der L_a Zustand berücksichtigt werden. Infolge des sehr viel größeren Übergangsdipolmomentes in den L_a Zustand wird die Excitonaufspaltung dieses Zustandes zur dominierenden Stabilisierung. Unter Verwendung von berechneten Werten für die Oszillatorenstärke und dem energetischen Abstand zwischen dem L_b und dem L_a Zustand erhält man aus Gl. (2.4) (s. Seite 45), bei Berücksichtigung der Excitonresonanz-Wechselwirkung des L_a Zustandes, eine Excimer-Stabilisierungsenergie von 0.28 eV (relativ zum L_b Zustand und bei einem intermolekularen Abstand von 3.5 Å). Bei einer Anregungsenergie von 4.0 eV beträgt die Excimer-Emissionsenergie für das DMABN Dimer 3.18 eV (~ 390 nm oder 26000 cm^{-1}). Es bleiben damit 0.5 eV (~ 4000 cm^{-1}) übrig, die sich auf die Repulsionsenergie im Grundzustand und die zusätzliche Stabilisierung im angeregten Zustand durch die CR Wechselwirkung verteilen (Abb. 68). Da eine Energie von 0.5 eV zu hoch ist, um ausschließlich durch die Repulsion im Grundzustand hervorgerufen zu werden, ist davon auszugehen, daß die CR Wechselwirkung einen zusätzlichen Beitrag zur Stabilisierung des Excimers liefert. Dies wird auch dadurch unterstützt, daß ein intermolekularer Ladungstransfer bereits bei einem intermolekularen Abstand von ~ 400 pm energetisch möglich wird. Diese Distanz kann mit Hilfe von Gl. (2.5) berechnet werden, wenn man das IP des

elektronisch angeregten DMABN's mit 3.51 eV ($= \text{IP} - E(L_b)$) und die Elektronenaffinität mit 0.26 eV ($=$ Elektronenaffinität von Benzonitril) annähert.²⁰⁵ Diese Abschätzungen zeigen, daß eine Excimerbildung von der Energetik her in der Lage ist, eine rotverschobene Fluoreszenz der beobachteten Größe zu verursachen. Auch die stärker rotverschobene Excimeremission des DMABEE Dimers kann überraschend gut durch diese einfache Abschätzung erklärt werden. Die Energie der Excimeremission des DMABEE Dimers ist um 0.2 eV ($\sim 1700 \text{ cm}^{-1}$) geringer als die für DMABN. Um nahezu den gleichen Betrag unterscheidet sich auch die Energiedifferenz zwischen dem L_b und L_a Zustand bei DMABN und DMABEE.¹³⁵ In DMABN sind diese beiden Zustände um 0.19 eV ($\sim 1500 \text{ cm}^{-1}$) getrennt, während im Ester beide Zustände sehr dicht beieinander liegen. Bei Annahme gleicher Oszillatorenstärke bewirkt die Excitonaufspaltung, des im Ester wesentlich tiefer liegenden L_a Zustandes, dann eine dieser Differenz entsprechende stärkere Absenkung des Excimerzustandes und damit eine stärkere Rotverschiebung. Die Energie der rotverschobenen Emission des DEOL-Dimers ist von gleicher Größe wie für DMABEE. Dies zeigt, daß auch für die Cluster von DEOL eine Excimerbildung die Ursache der rotverschobenen Emission ist. Da für die anderen Moleküle (z.B. OMCA oder EIN) die Übergangsmomente nicht genau bekannt sind und auch nicht ohne weiteres mit denen für DMABN gleichgesetzt werden können, wird für diese Moleküle keine Abschätzung vorgenommen.

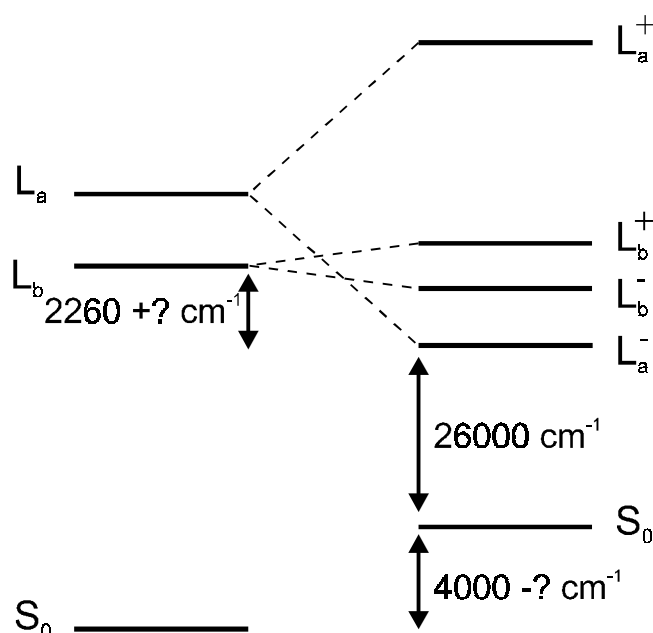


Abb. 68 Abschätzung der energetischen Verhältnisse bei der Excimerbildung von DMABN unter Berücksichtigung der Excitonaufspaltung des L_b und des L_a Zustandes. Das Fragezeichen deutet den zusätzlichen Energiebeitrag an, der durch die CR-Wechselwirkung entsteht. Die Aufspaltung des L_b Zustandes beträgt 39 cm^{-1} .

Auch aus der Verschiebung des 0_0^0 Überganges des DMABN Dimers im Vergleich zum Monomer kann eine Abschätzung der Bindungsenergie des Dimers vorgenommen werden. Die Rotverschiebung des " 0_0^0 Überganges" des Dimer um $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ zeigt, daß die Bindungsenergie im angeregten Zustand mindestens um diesen Betrag größer als im Grundzustand ist. Dieser große Wert für die Bindungsenergie ist in Übereinstimmung mit einem excimergebundenen System im angeregten Zustand und ist damit ein weiteres, von den Emissionsspektren unabhängiges Indiz, für eine Excimerbildung. Der Unterschied zwischen der so ermittelten Bindungsenergie ($>1000 \text{ cm}^{-1}$) und der durch Berücksichtigung der ER Wechselwirkung berechneten Excimerstabilisierung (2260 cm^{-1}) wird bei Berücksichtigung von zwei Punkten verständlich. Die aus der Verschiebung des " 0_0^0 Überganges" berechnete Bindungsenergie des Dimers im angeregten Zustand wird zusätzlich noch durch die unbekannte Bindungsenergie im Grundzustand erhöht (Abb. 69). Weiterhin ist es aus FC-Gründen nicht möglich, das Excimerminimum direkt aus dem Grundzustandsminimum heraus zu populieren. Deshalb erreicht der beobachtbare " 0_0^0 Übergang" vermutlich nicht das globale Minimum der Potentialkurve des angeregten Zustandes und der so ermittelte Wert für die Bindungsenergie ist nur als untere Grenze zu verstehen (vgl. auch Abb. 70 und dazugehörige Bildunterschrift).

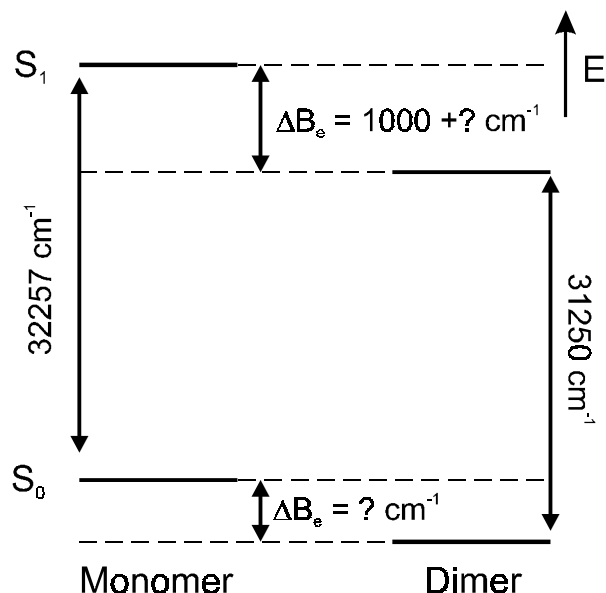


Abb. 69 Abschätzung der Bindungsenergie ΔB_e des DMABN Dimers aus der Rotverschiebung des " 0_0^0 Überganges". Eingezeichnet sind die Energien der 0_0^0 Übergänge des Monomers und des Dimers und die sich daraus ergebende Bindungsenergie für das Dimer im Grund- und im angeregten Zustand.

Photophysik der Cluster

Ausgehend vom Excimermodell ergibt sich für die Photophysik der Aminobenzonitril-Cluster im Molekularstrahl folgendes Bild.

Die Dynamik des elektronisch angeregten vdW Dimers ist abhängig von der Energielücke und der Stärke der Kopplung zwischen dem LE und dem Excimerzustand. Dabei ist die entscheidende Größe die Abhängigkeit des Kopplungs-Matrixelementes $H_{LE,exc}(Q)$ von der intermolekularen Geometrie (s. Abschnitt 2.6.3). Für die LE Geometrie des DMABN Dimers kann eine Sandwichkonformation mit entgegengesetzter Orientierung beider Chromophore angenommen werden. Eine derartige Konformation ist zum einen infolge der großen Dipolmomente zu erwarten und würde außerdem den Übergang in eine Excimergeometrie stark begünstigen. Zu einer optimalen Excitonresonanz-Wechselwirkung kommt es im Falle einer inversionssymmetrischen Geometrie des Dimers (ideale Sandwich-Konformation), bei der die Übergangsmomente ($S_0 \rightarrow L_b$ bzw. $\rightarrow L_a$) jeweils parallel zueinander orientiert sind. Das Fehlen einer auflösbaren Schwingungsstruktur im R2PI Spektrum des DMABN Dimers erlaubt es zwar nicht, Informationen über dessen Struktur zu gewinnen, zeigt andererseits aber an, daß es wahrscheinlich zu einem schnellen dynamischen Prozeß im angeregten Zustand kommt. Dieser Prozeß ist vermutlich eine schnelle Relaxation aus dem LE Zustand in den Excimerzustand, der durch eine starke Kopplung zwischen diesen beiden Zuständen verursacht wird. Dies hätte eine (nahezu) barrierenlose und damit schnelle Bewegung auf der PES zur Folge. Im Falle des ABN Dimers ist die Barriere zwischen dem LE Zustand und dem Excimerzustand offensichtlich so groß, daß auch bei hoher Überschußanregung ($> 1600 \text{ cm}^{-1}$) ein Übergang in den Excimerzustand nicht erfolgen kann. Dies kann durch die kettenförmige Struktur des über H-Brücken gebundenen ABN Dimers erklärt werden, welche eine geringe Größe für das Kopplungs-Matrixelement $H_{LE,exc}(Q)$ impliziert (da Überlappintegral $S_{DA} \approx 0$).

Damit besteht die Excimerbildung bei den homogenen Clustern der Anilinderivate aus der Anregung des Grundzustands vdW Dimers in den LE Zustand (Abb. 70). Relaxation in den Excimerzustand erfolgt durch eine molekulare Umorientierung in einem barrierenlosen Prozeß oder über eine Energiebarriere hinweg. Der genaue Relaxationsweg wird durch interne Überschußenergie und Tunnelprozesse durch die Barriere beeinflusst. Im Excimerzustand ist der intermolekulare Abstand deutlich kleiner als im LE Zustand bzw. Grundzustand.

Infolgedessen ist der Grundzustand bei der Excimergeometrie repulsiv und verursacht dadurch die breite und rotverschobene Emission.

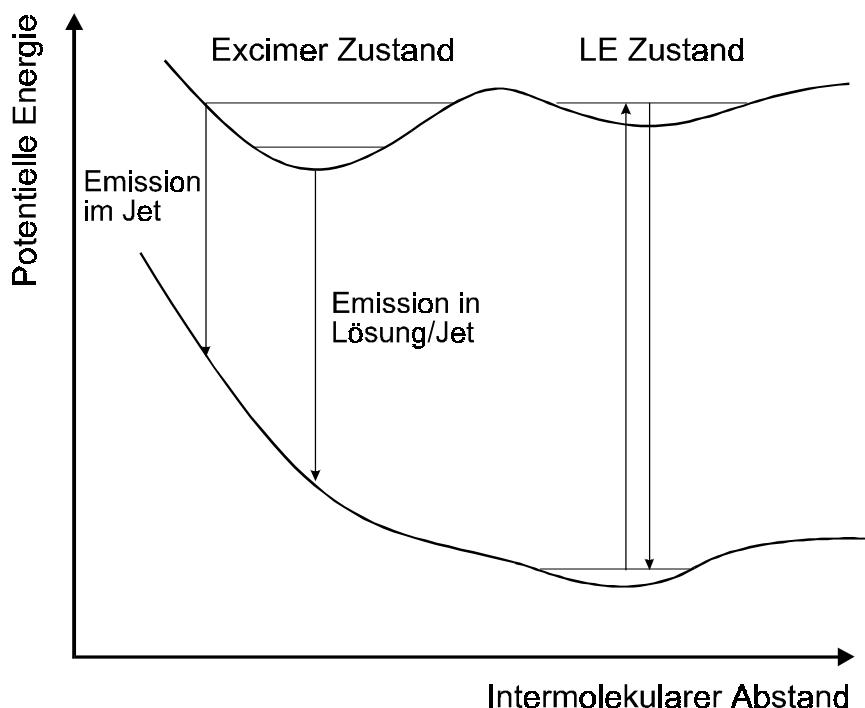


Abb. 70 Schematische Darstellung der Potentialkurven bei der Excimerbildung. Die Excimer-Emission erfolgt in Lösung aus dem Minimum des Excimerzustandes und im Jet vom Rand der Potentialkurve bzw. nach IVR ebenfalls aus dem Excimerminimum. Im Falle des DMABN Dimers entspricht die Form der PES des angeregten Zustandes vermutlich eher der in Abb. 23 b) gezeigten Form, in der eine Barriere zwischen LE und Excimerzustand fehlt.

Beim Übergang vom LE Zustand in den Excimerzustand entsteht ein Dimer (Cluster), dessen intermolekulare Koordinaten stark schwingungsangeregt sind. Die Rotverschiebung der Emission aus einem solchen Zustand ist eine Folge des FC-Prinzips. In einem stark schwingungsangeregten Zustand sind die FC-Faktoren an den klassischen Umkehrpunkten am Rand der Potentialkurve am größten. Dies bewirkt, daß die Übergänge mit höchster Intensität bei sehr kurzen intermolekularen Abständen erfolgen und dadurch auf dem stark repulsiven Teil der Grundzustandspotentialfläche enden. Dieses eindimensionale Bild ist jedoch zu stark vereinfacht. Im angeregten Zustand muß zusätzlich noch IVR zwischen den anderen intra- und intermolekularen niederenergetischen Moden berücksichtigt werden. Excimeremission aus einem Cluster in dem extensive IVR erfolgte, kann durch das gleiche Modell beschrieben werden. In diesem Fall ist jedoch die Reaktionskoordinate in Abb. 70 gegen eine andere, nach der IVR hoch schwingungsangeregte Koordinate auszutauschen. Es ist aber davon

auszugehen, daß die intermolekulare Abstands-Koordinate die größte Bedeutung für die rotverschobene Emission hat. Dies ist daran zu erkennen, daß die Rotverschiebung für alle Excimere von ABN, DMABN und EIN von ungefähr gleicher Größenordnung ist, obwohl die Anzahl und die Art (d.h. die Kopplungsparameter) der niederenergetischen Moden in diesen Molekülen sich stark unterscheiden. Daher sollten diese anderen Moden nicht hauptsächlich zur Rotverschiebung beitragen. Sie beeinflussen jedoch die genaue Verschiebung zwischen den Maxima der LE und der Excimer Emission.

Die starke Ähnlichkeit zwischen den Emissionsspektren der Dimere und der Cluster (z.B. bei EIN) weist darauf hin, daß die Cluster im Excimerzustand im wesentlichen aus einem stark gebundenen Kern-Dimer bestehen, in dem die Anregung lokalisiert ist. Die daran gebundenen restlichen Monomereinheiten sind vermutlich nur schwach an dieses Kern-Dimer gebunden und verursachen nur kleinere Änderungen in der Energetik und den FC-Faktoren. Eine solche Kern-Struktur für Excimercluster wurde auch für das Naphthalin Tetramer berichtet.⁹⁰ Die Ähnlichkeit zwischen den Dimer- und den Cluster-Emissionsspektren ist ebenfalls ein Beleg für das Nichtvorliegen eines intramolekularen Mechanismus als Ursache der dualen Fluoreszenz. Bei einem intramolekularen Mechanismus, wie beispielsweise TICT, sollte eine Vergrößerung der Lösungsmittelhülle um den Chromophor zu einer zunehmenden solvatinduzierten Verschiebung der Emissionsbande führt, welche aber nicht in größerem Umfang beobachtet wird (Bei DMABN kommt es zwar zu einer leichten Verschiebung, aber beispielsweise nicht bei OMCA).

Aus den Jet-Experimenten, die auf einen Excimer-Mechanismus für die Selbstkomplexe hindeuten, kann abgeleitet werden, daß eine Excimerbildung auch in *konzentrierten* Lösungen der Anilinderivate die Ursache der dualen Fluoreszenz ist. Darauf deutet die Ähnlichkeit der Emissionsspektren in beiden Phasen hin und die Notwendigkeit des Vorliegens von jeweils hohen Konzentrationen an Chromophor. Die Bildung eines TICT Zustandes in einem Dimer in Lösung ist daher sehr unwahrscheinlich. In *verdünnten* Lösungen sind jedoch andere Mechanismen (z.B. TICT oder Exciplexbildung) für das Phänomen der dualen Fluoreszenz verantwortlich, da hier eine Excimerbildung ausgeschlossen werden konnte.¹⁰⁹

Mit dem Excimer-Modell lassen sich auch die ähnlichen Rotverschiebungen in den Emissionsspektren erklären, welche von Rotkiewicz et al. in *konzentrierten* Lösungen¹¹⁰ und hier bei den Selbstkomplexen im Jet beobachtet wurden. In Lösung kommt es durch Stöße des

Excimers mit dem Lösungsmittel zur Abgabe von Schwingungsenergie, so daß die Emission vom Excimer-Minimum der PES ausgeht. Für die Cluster in einem Überschallmolekularstrahl ist die Abgabe von Schwingungsenergie an ein äußeres Wärmebad nicht möglich. Jedoch kann durch IVR im elektronisch angeregten Zustand die Schwingungsanregung in der intermolekularen Abstands-Koordinate (Stretch-Mode) abgebaut werden, wodurch die Emission bei dem gleichen intermolekularen Gleichgewichtsabstand wie in Lösung erfolgen kann (d.h. man hat ein relaxiertes Dimer bezüglich der intermolekularen Abstands-Koordinate). Für diesen Fall hat die IVR zur Folge, daß neben den anderen intermolekularen Freiheitsgraden auch die intramolekularen Moden in den Molekülen angeregt werden. Aufgrund des FC-Prinzips bleibt bei der Excimeremission die Schwingungsanregung dieser intramolekularen Moden auch im Grundzustand erhalten (vgl. mit der Diskussion des Einflusses von Überschußanregung auf die Monomeremission auf S. 131). Dies führt im allgemeinen zu einer Verbreiterung und weiteren Rotverschiebung der Excimeremission. Kommt es im angeregten Zustand nicht zu einer vollständigen Umverteilung der Schwingungsenergie im oben ausgeführten Sinne, erfolgt die Emission aus dem intermolekular schwingungsangeregten Dimer bei einem geringeren intermolekularen Abstand als in Lösung. Die fehlende Schwingungsrelaxation im angeregten Zustand wird dann durch die Zunahme der Repulsionsenergie im Grundzustand kompensiert. In nullter Näherung ist die Steigung der Potentialkurve im repulsiven Bereich für den Grund- wie für den angeregten Zustand gleich. Die Energiedifferenz zwischen dem Excimerzustand und dem Grundzustand ist deshalb für verschiedene intermolekulare Abstände ähnlich und man kann daher ähnliche Emissionsenergien in Lösung und im Jet erwarten.

Für das Löschen (Quenchen) der Excimer Emission infolge hoher Überschußanregung bei den Selbstkomplexen von E1N gibt es zwei mögliche Ursachen. Zum einen kann das Quenchen die Folge einer schnellen Cluster-Fragmentation sein. Eine solche Fragmentation müßte dann im $S_{1(?)}$ Zustand auf einer langsameren Zeitskala als der R2PI Prozeß ablaufen, da die Ionensignale des Dimers und der Cluster im Massenspektrum auch bei Überschußanregung noch zu beobachten sind. Andererseits könnte das System auch in einen 'dark state' angeregt werden (also in einen nicht emittierenden Zustand). Dieser Zustand könnte ein Exciton Zustand bei höherer Energie sein, aus welchem Emission in den Grundzustand verboten ist. Experimentell zu unterscheiden wären beide Möglichkeiten durch eine Untersuchung, ob das Quenchen der Excimerfluoreszenz mit zunehmender Anregungsenergie graduell zunimmt (dark state) oder

einen scharfen Anfang hat (Fragmentation). Aufgrund der zur Verfügung stehenden sehr geringen Substanzmengen von EIN waren solche Untersuchungen jedoch leider nicht möglich.

Zum Abschluß der Diskussion der homogenen Clustern erfolgen noch einige Betrachtungen zur Energetik bei der Ionisation der Aminobenzonitrile und deren Clustern. Das Ionisationspotential von DMABN beträgt 63714 cm^{-1} (7.9 eV)²⁰⁵ und die $S_1 \leftarrow S_0$ Übergangsenergie ist 32256 cm^{-1} . Dadurch wird in einem 1C-R2PI Prozeß, der mit dem S_1 Zustand resonant ist, das DMABN Molekül mit einer Überschußenergie von 798 cm^{-1} ionisiert. Die Ionisationspotentiale für das DMABN Dimer bzw. die homogenen Cluster sind generell geringer als für das Monomer. Deshalb werden auch diese Spezies durch zwei Photonen dieser Energie ionisiert. Für ABN ergeben sich ähnliche Verhältnisse. Hier beträgt das Ionisationspotential 65891 cm^{-1} (8.17 eV)²⁰⁵ und die $S_1 \leftarrow S_0$ Übergangsenergie 33490 cm^{-1} . Damit ist die Überschußenergie im ionischen Zustand 1089 cm^{-1} . Auch hier kann erwartet werden, daß die Bildung von Clustern das Ionisationspotential verringert und damit die Ionisation der Cluster durch einen 1C-R2PI Prozeß möglich ist. Da für die anderen Moleküle die Ionisationspotentiale nicht bekannt sind, kann für diese Verbindungen die Überschußenergie infolge der Ionisation nicht abgeschätzt werden. Es ist aber davon auszugehen, daß hier ähnliche energetische Verhältnisse vorliegen. Diese Überlegungen zeigen, daß die photoionisierten Moleküle/Cluster prinzipiell stark schwingungsangeregt sein können (und damit auch fragmentieren können). Erfolgt die Ionisation jedoch über den schwingungslosen S_1 Zustand, ist aufgrund der 'propensity rule' $\Delta v = 0$ davon auszugehen, daß die Überschußenergie im wesentlichen durch das Photoelektron abgeführt wird und Fragmentation nicht zum dominierenden Prozeß wird.^{46,47} Dies ist wichtig, um eine Verfälschung der 1C-R2PI Flugzeit-Massenspektren zu vermeiden.

Informationen über die Photodissoziation im S_1 Zustand der Dimere können den entsprechenden Emissionsspektren von DMABN und EIN bei der zum 0_0^0 Übergang des Monomers rotverschobenen Anregung entnommen werden. In diesen Spektren kann keine Emission beobachtet werden, welche einer Monomeremission zuzuordnen wäre. Dies deutet darauf hin, daß es zu keiner Photodissoziation des Dimers (Clusters) nach dem Schema $(MM)^* \rightarrow M^* + M$ mit nachfolgender Monomeremission kommt (zumindest bei diesen Anregungsenergien). Die Photodissoziation im S_1 Zustand scheint daher im Vergleich zur Relaxation durch Emission langsam zu verlaufen, so daß Photodissoziation nicht zum

dominierenden Zerfallskanal wird. Die Ursache dafür könnte die große Zahl an Freiheitsgraden des Systems sein, welche praktisch als eigenes Wärmebad des Clusters fungieren.

Emission der heterogenen Cluster

Die Emissionsspektren der heterogenen (1:n) Komplexe, bestehend aus ABN bzw. EIN und Lösungsmittelmolekülen, zeigen eine Rotverschiebung der LE Emission, die mit der Polarität des Lösungsmittels zunimmt. Die Maxima der Emissionsbanden entsprechen denen, die auch in der flüssigen Phase in dem jeweiligen Lösungsmittel gefunden werden.¹⁹⁷ Es liegt demzufolge nahe, die Verschiebung als Solvatations-Verschiebung zu interpretieren. Trägt man die Verschiebung der Emissionsmaxima für die heterogenen Komplexe von ABN und EIN gegen

$\Delta f = \left[\frac{\epsilon_r - 1}{2\epsilon_r + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \right]$ aus Gl. (2.2) (s. Seite 26) auf, ergibt sich der in Abb. 71 gezeigte

lineare Zusammenhang (im Falle von ABN mit nur zwei Wertepaaren jedoch ohne Beweiskraft).

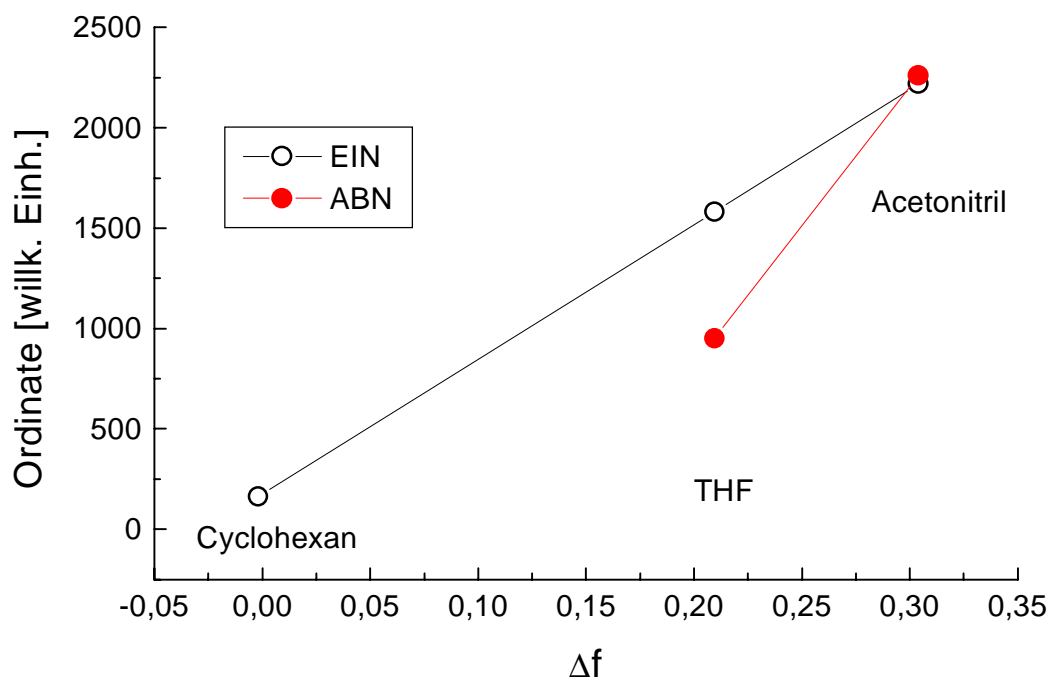


Abb. 71 Auftragung der Verschiebung (gegenüber dem Monomer) der Emissionsmaxima der heterogenen Expansionen von ABN bzw. EIN mit verschiedenen Lösungsmitteln gegen Δf .

Die Steigung der Kurve, die nach Gl. (2.2) durch den Wechselwirkungsradius a und das Dipolmoment bestimmt wird, ist für EIN kleiner als für ABN. Dies kann auf den wesentlich größeren Wechselwirkungsradius a für das voluminöse EIN zurückgeführt werden, der zu

einer kleineren Geraden-Steigung führt. Der Einfluß von a kompensiert bei weitem die für EIN geringfügig größere Differenz der Dipolmomente $(\mu^* - \mu)^2$ (unter Verwendung der berechneten Werte aus den *ab initio* Optimierungen für ABN, $\Delta\mu^2 = 1.96 \text{ D}^2$, und für EIN $\Delta\mu^2 = 5.3 \text{ D}^2$).

Die gute Übereinstimmung zwischen der Kontinuumstheorie und den experimentellen Werten zeigt, daß bereits eine kleine Solvathülle, bestehend aus ca. 3-4 Molekülen, ausreichend ist, um eine Emission wie in flüssiger Phase zu beobachten. Die zugrundeliegenden photophysikalischen Mechanismen müssen im Jet und in Lösung jedoch nicht von gleicher Art sein. Während es in flüssiger Phase im wesentlichen durch die Umorientierung der Lösungsmittelmoleküle zu einer Stabilisierung des angeregten Chromophors kommt, ist unter den isolierten Bedingungen im Jet die IVR zwischen den Clustermoden verantwortlich für die bathochrome Verschiebung der LE Bande. Zusätzlich kann bei einer Photofragmentation im S_1 Zustand durch ein „abdampfendes“ Solvatmolekül Energie aus dem Cluster entfernt werden und dadurch ebenfalls zur Rotverschiebung der Emission beitragen.

Ähnlichkeiten zwischen Jet und Lösungsphase

Trotz der sehr unterschiedlichen Bedingungen zwischen der Lösungs- und der Gasphase werden in dieser Studie interessanterweise in beiden Medien sich stark ähnelnde Phänomene beobachtet.

Dies bezieht sich zum einen auf die Emissionsspektren der homogenen Dimere im Jet im Vergleich zu denen in konzentrierten Lösungen der Chromophore. In beiden Fällen wird eine rotverschobene Fluoreszenz beobachtet, die einer Excimerbildung zugeschrieben werden kann. Zum anderen wird im Falle der gemischten Cluster (Chromophor + Lösungsmittel) ein Emissionsspektrum beobachtet, welches die gleiche polaritätsabhängige Verschiebung aufweist wie die Fluoreszenzspektren in Lösung.[#] Diese beiden Analogien zeigen, daß in beiden Phasen ein ähnliches photophysikalisches Verhalten beobachtet wird, sobald die Verhältnisse (d.h. die Teilchendichte) in Bezug auf die unmittelbare Umgebung des Chromophors sich gleichen. Die Unterschiede zwischen Jet und Lösung, die zum einen auf den isolierten Bedingungen (d.h. keine Energieabgabe durch Stöße möglich) und zum anderen auf den extrem tiefen

[#] Auch für die heterogenen Komplexe aus DMABN und polaren Lösungsmittelmolekülen wird duale Fluoreszenz gefunden und damit das gleiche Verhalten wie in Lösung beobachtet.¹⁸³

Temperaturen (d.h. niedrige Schwingungsanregung und der damit verbundenen Implikation für Aktivierungsbarrieren) im Jet beruhen, scheinen also das Endresultat der Photoanregung nicht entscheidend zu beeinflussen. Offensichtlich übernehmen im Cluster andere Prozesse die Funktion des Energietransfers durch Stöße zwischen Chromophor und Lösungsmittel in der flüssigen Phase. Für diese Aufgabe kommt im Jet nur der Prozeß der IVR in Betracht, bei dem der Cluster als sein eigenes Wärmebad fungiert und so das Lösungsmittel ersetzt.

Mach number focusing

Wie anfangs erwähnt, muß bei der Korrelation zwischen Massenspektren und Emissionsspektren auch die räumliche Trennung zwischen den leichten (Monomer) und schweren Teilchen (Clustern) eines Überschallstrahls berücksichtigt werden.^{27,28} Die Verwendung einer CCD-Kamera mit einem großen Detektor-Chip zur Aufnahme der Emissionsspektren ermöglicht es, die räumliche Trennung von Clustern unterschiedlicher Größe vertikal zur Jet-Richtung direkt zu beobachten. Bei den untersuchten Molekülen wird das Mach number focusing an dem unterschiedlichen Fluoreszenzverhalten der Monomere und der Cluster leicht erkannt.

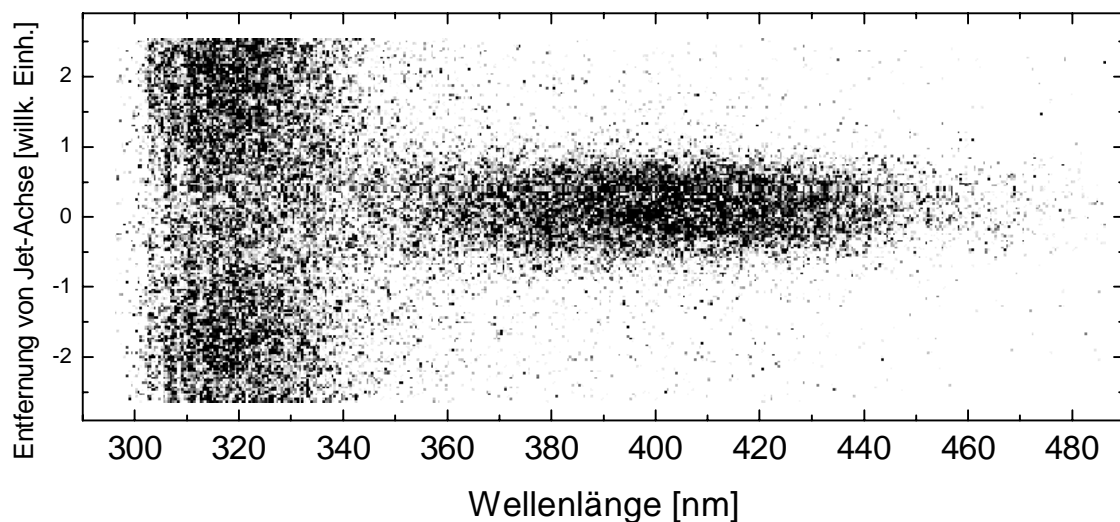


Abb. 72 CCD-Aufnahme der Fluoreszenz einer homogenen ABN Expansion. Die dunkel gefärbten Stellen entsprechen hoher Emissionsintensität. Die gesamte Dimension der y-Achse (vertikale Ausdehnung) des CCD-Chips entspricht näherungsweise einer Objektausdehnung von 5 mm.

Die Abb. 72 zeigt das registrierte CCD-Bild nach Anregung und Dispersion der Fluoreszenz einer homogenen ABN Jet-Expansion. Der zweidimensionale CCD-Detektor am Ausgang des

Spektrographen ermöglicht es, sowohl die Wellenlängendispersion wie die laterale Verteilung der emittierenden Spezies senkrecht zur Molekularstrahlachse aufzunehmen. Die lange Achse des CCD-Bildes entspricht der Wellenlängenchse und die kurze Achse der lateralen Verteilung senkrecht zur Jet-Richtung. Aufgrund der unterschiedlichen Emissionsmaxima von Monomer und Clustern wird ein nicht einheitliches CCD-Bild beobachtet, da beide Spezies voneinander räumlich getrennt sind.

Wie oben gezeigt wurde, ist das Maximum der ABN Monomeremission bei $\lambda = 320$ nm und das der Clusteremission bei $\lambda = 400$ nm. Das CCD-Bild zeigt, daß die Cluster, welche die rotverschobene Fluoreszenz emittieren, sich hauptsächlich auf der Strahlachse (Emission in der Mitte des CCD-Bildes) befinden, wogegen die Monomere, von denen die kurzwellige Emission ausgeht, eine deutlich größere Winkelverteilung aufweisen. Sie können hauptsächlich am Rand der Expansion beobachtet werden (Emission oben und unten im CCD-Bild). Ähnliche Bilder wurden bei allen untersuchten Systemen beobachtet. Die Emissions-Spektren, die erhalten werden, wenn man die Fluoreszenz über unterschiedliche Bereiche des CCD-Chips mittelt, sind in Abb. 73 gezeigt. Wird nur über die Fluoreszenz am Jet-Rand gemittelt, beobachtet man fast nur die kurzwellige Emission. Mittelung im Bereich der Jet-Achse vertauscht die relativen Intensitäten von kurz- zu langwelliger Emission.

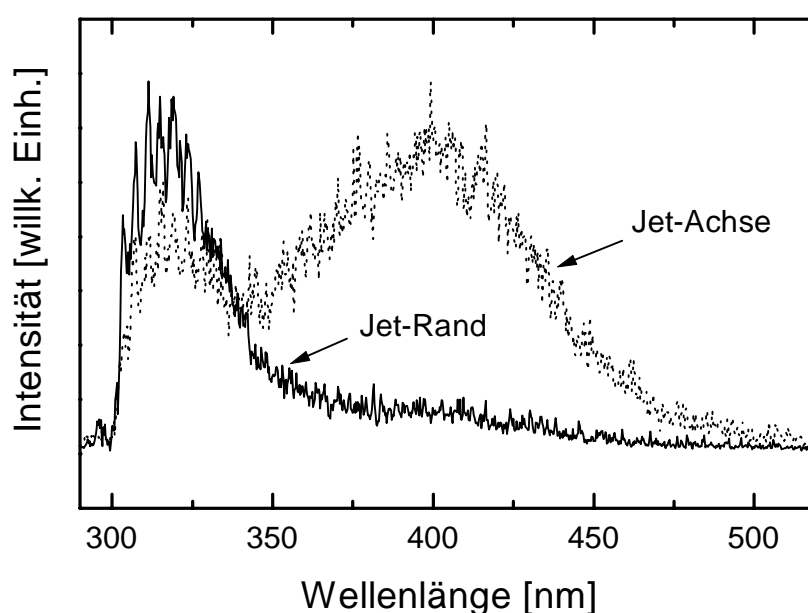


Abb. 73 Emissions-Spektren, die aus der in Abb. 72 gezeigten CCD-Aufnahme erhalten werden, wenn über die Fluoreszenz der Pixelreihen 0-60 und 190-255 (Jet-Rand) bzw. über die Pixelreihen 61-189 (Jet-Achse) gemittelt wird.

Das Mach number focusing tritt immer dann besonders deutlich auf, wenn die Expansionsbedingungen zu einer starken Abkühlung im Molekularstrahl (d.h. zur Clusterbildung) führen. Clusterbildung setzt immer in dem Teil der Expansion ein, in dem die Temperatur am niedrigsten ist. Dies ist normalerweise auf der Strahlachse der Fall. Die räumliche Trennung zwischen den leichten und schweren Komponenten (d.h. Monomer und Cluster) ist die Folge der unterschiedlichen Temperaturen im Falle einer Aggregation. Die nicht abgekühlten und deshalb nicht aggregierten Monomere besitzen eine höhere (Translations-) Temperatur, die zu einer stärkeren lateralen Verteilung führt (vgl. mit Gl. (2.1)).

Durch das Mach number focusing wird auch die Korrelation zwischen Emissions- und Massenspektren beeinflusst. Das Massenspektrometer erfaßt nur die Teilchen, die sich auf der Jet-Achse befinden, und durch den Skimmer gelangen. Dagegen registriert die Fluoreszenzdetektion einen wesentlich größeren Raumwinkel. Der relative Beitrag von Monomeren und Clustern zum detektierten Signal kann sich dadurch in beiden Typen von Spektren unterscheiden. In den Fällen, in denen das Mach number focusing auftrat, wurde deshalb nur die Emission auf der Strahlachse zur Auswertung herangezogen.

4.3 Struktur einiger Anilinderivate: Theorie und Experiment

Die Bestimmung der Molekülstrukturen der untersuchten Verbindungen (insbesondere im angeregten Zustand) ist für das Verständnis des Phänomens der dualen Fluoreszenz essentiell, gleichzeitig jedoch experimentell nur schwer zu bewerkstelligen. Deshalb wurden zur Bestimmung der Struktur von ABN, DMABN, EIN, OMCA, TMCA und DEOL *ab initio* Geometrieoptimierungen durchgeführt. Um eine Aussage über die Verlässlichkeit der dabei erhaltenen Geometrien treffen zu können, wurden die Geometrieoptimierungen auf unterschiedlichen Ebenen der Theorie (Methode + Basissatz) durchgeführt und die theoretischen Ergebnisse mit Daten aus spektroskopischen Untersuchungen verglichen. Dazu gehörten ein Vergleich der theoretischen Schwingungsfrequenzen mit den experimentellen, ein Vergleich der optimierten Grundzustandsgeometrien mit publizierten Röntgenstrukturdaten, und die Simulation von Rotationskonturen von Übergängen in den R2PI Spektren unter Verwendung der berechneten Geometrien.

4.3.1 Grundzustand

Die Grundzustandsgeometrien von ABN, DMABN, EIN, OMCA, TMCA, DEOL und NMC7 wurden auf dem HF, MP2, CISD und DFT Niveau mit den Pople'schen Basissätzen (wie z.B. 6-31G(d)) und dem Doppel-zeta Basissatz von Dunning (cc-pVDZ) optimiert. Dabei wurden wegen der limitierten Computer-Ressourcen bei einigen Molekülen jedoch nicht alle Verfahren angewendet.

Details der optimierten Strukturen sind auf den folgenden Seiten in den Abb. 75-87 zusammengefasst. In allen Abbildungen erfolgt die Angabe der Bindungslängen in pm und der Bindungswinkel in Grad. Die Numerierung der relevanten Atome ist in Abb. 74 dargestellt. Die berechneten Energien und Dipolmomente für alle optimierten Strukturen von ABN, DMABN und EIN sind in Tab. 8 am Ende des Kapitels zusammengestellt.

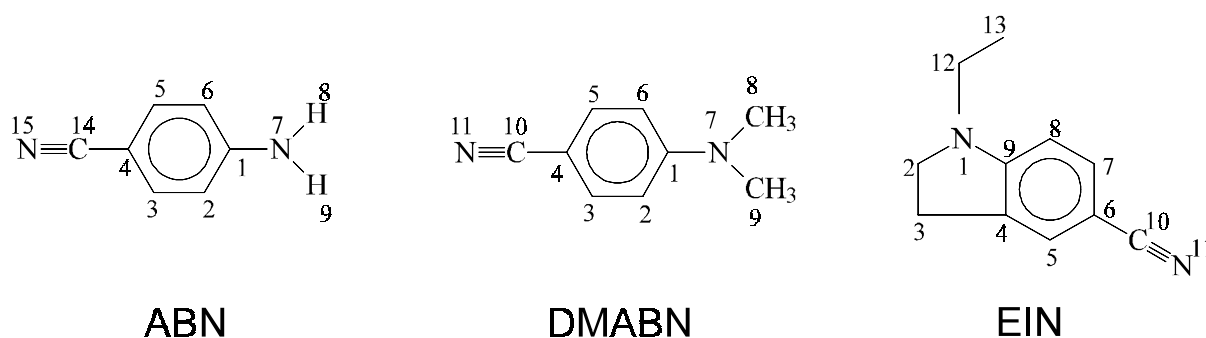


Abb. 74 Numerierung der Zentren in ABN, DMABN und EIN.

Da die berechneten Geometrien auf allen Ebenen der Theorie ähnlich sind, wird im Text nur auf die Struktur Bezug genommen, die auf dem höchsten Niveau für Grund- *und* angeregten Zustand erhalten wurde. Auf Abweichungen von dieser Struktur, die auf anderen Ebenen der Theorie erhalten wurden, wird separat eingegangen. Alle optimierten Geometrien wurden durch eine Frequenzanalyse auf ihre Stabilität hin überprüft (gilt auch für den angeregten Zustand). Die Grundzustandsgeometrie für DMABN und ABN wurde mit der Kristallstruktur aus Ref. [150] und für TMCA aus Ref. [206] verglichen. Für die anderen Moleküle liegen keine Röntgenstrukturergebnisse vor.

ABN: Die Grundzustandsgeometrie von ABN hat auf dem HF/cc-pVDZ Niveau C_s Symmetrie mit einer pyramidalen Aminogruppe (Abb. 75). Der Winkel (der sog. wagging angle) zwischen der Ebene der Aminogruppe und des Phenylrings (definiert durch $C_2-C_4-C_6$) beträgt 39° . Der Amino-Stickstoff befindet sich 5 pm oberhalb des Phenylrings mit den Wasserstoffen im gegenüberliegenden Halbraum. Die Summe der Bindungswinkel am Amino-Stickstoff von 342° entspricht einem pyramidalen Charakter der Aminogruppe. Die C-C Phenyl-Bindungslängen an den Substituenten (C_1-C_2 , C_3-C_4) sind mit ~ 140 pm länger als die C_2-C_3 Bindung in der Mitte des Phenylrings mit 138 pm. Dies wird von einem kleineren C-C-C Bindungswinkel von 119° an den Kohlenstoffzentren begleitet, welche die Substituenten tragen. Die Bindungslängen für die C_1-NH_2 Bindung und die Nitrilgruppe betragen 138 bzw. 114 pm. Alle Bindungslängen sind mit Abweichungen von weniger als 2 pm in guter Übereinstimmung mit der Kristallstruktur. Der Wagging-Winkel wurde in der Röntgenstruktur jedoch zu 34° bestimmt. Diese Abweichung kann der Bildung von H-Brücken im Kristall zugeschrieben werden.

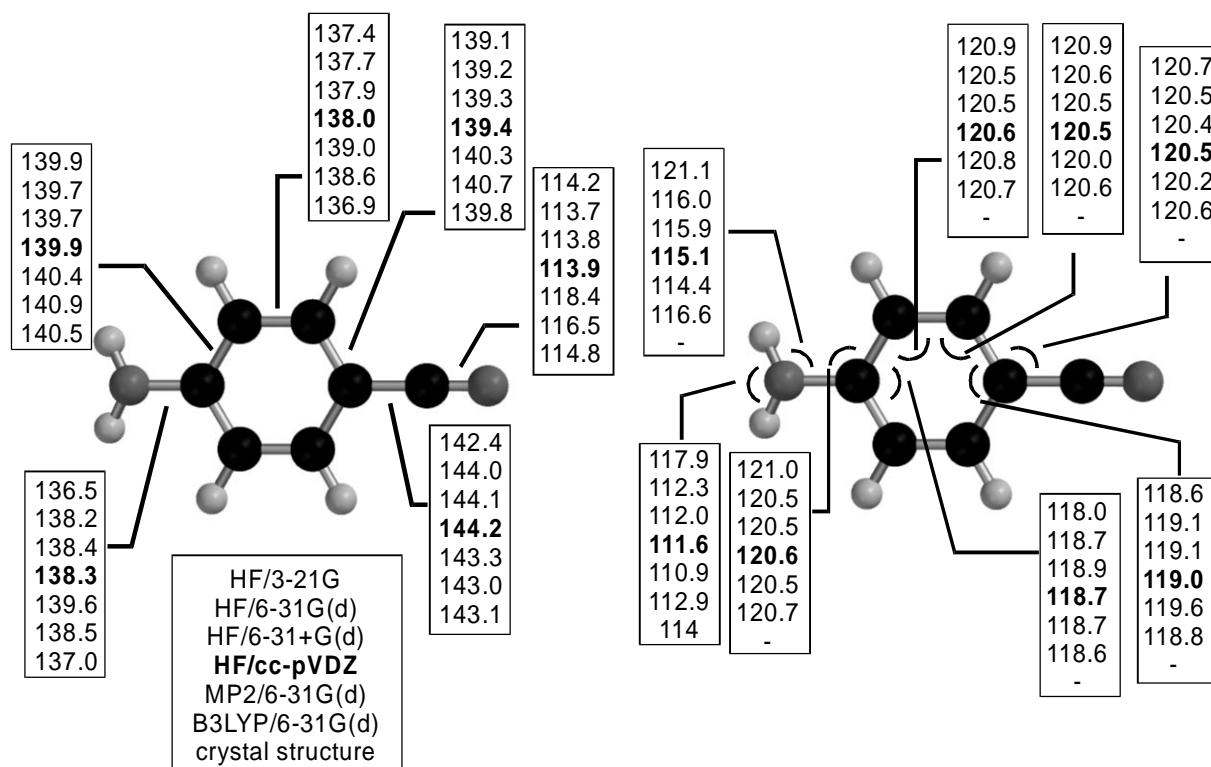


Abb. 75 Grundzustands-Geometrie (Bindungslängen und -winkel) von ABN auf unterschiedlichen Niveaus der Theorie. Die Länge der C-H Bindungen liegen im Bereich zwischen 107 und 108 pm.

Unter Verwendung des Basissatzes 3-21G wird auf dem HF-Niveau eine planare Geometrie gefunden. Dies kann auf die Kleinheit des Basissatzes zurückgeführt werden, da für alle größeren Basissätze eine nicht-planare Geometrie gefunden wird. Auch auf dem MP2 und DFT Niveau ist die Konformation der Aminogruppe der größte Unterschied zu den HF-Rechnungen. Hier wird ein Wagging Winkel von 40° (MP2) bzw. 34° (DFT) gefunden. Weiterhin wird für die Nitril-Bindungslänge ein deutlich höherer Wert von 118 pm (MP2) bzw. 117 pm (DFT) gefunden. Eine Geometrieoptimierung (ohne Frequenzanalyse) auf dem QCISD/3-21G Niveau führte ebenfalls zu einer nicht-planaren Geometrie (10°) und einer Nitril-Bindungslänge von 118 pm. Dies zeigt, daß diese beiden Geometrieparameter stark von der Berücksichtigung der Elektronenkorrelation abhängen. Ihre Berücksichtigung führt dazu, daß auch mit dem kleinen Basissatz 3-21G bei der QCISD Optimierung eine pyramidale Konformation für die Aminogruppe erhalten wird.

Das entlang der langen Molekülachse orientierte Dipolmoment beträgt unabhängig von der verwendeten Methode ca. 6.5 D in guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert von 6.6 D.¹¹⁹

DMABN: Die Grundzustandsgeometrie von DMABN auf dem HF/cc-pVDZ Niveau besitzt ebenfalls C_s Symmetrie (Abb. 76). Der Wagging-Winkel beträgt 15° und die Summe der Bindungswinkel am Amino-Stickstoff ist 357° . Beides deutet auf eine leichte Pyramidalisierung der Dimethylaminogruppe hin. Der Amino-Stickstoff befindet sich 4 pm oberhalb der Phenylringebene mit den Methylgruppen auf der entgegengesetzten Seite. Das Kohlenstoffgerüst des Phenylringes besitzt eine ähnliche Geometrie wie bei ABN. Die Anwendung der MP2/cc-pVDZ Methode führt zu einer stärkeren Pyramidalisierung der Dimethylaminogruppe mit einem Wagging-Winkel von 27° und einer Bindungswinkelsumme am Amino-Stickstoff N_7 von 351° . In der DFT-Optimierung wird überraschenderweise eine planare Konformation der Dimethylaminogruppe gefunden. Die Bindungslängen in der Kristallstruktur weichen von den berechneten Werten nur geringfügig ab (< 2 pm). Die Konformation der Dimethylaminogruppe konnte auch in der Röntgenstruktur nicht eindeutig bestimmt werden. In der Kristallstruktur in Ref. [150] wurde ein Wagging-Winkel von 12° gefunden, während in einer anderen Röntgenstrukturanalyse von einer nahezu planaren Konformation der Dimethylaminogruppe berichtet wurde, die darüberhinaus noch leicht verdrillt (4°) ist.¹⁵¹ Das entlang der langen Molekülachse orientierte Dipolmoment wird zu 7.3 D berechnet, bei einem experimentellen Wert von 6.6 D.¹¹⁹

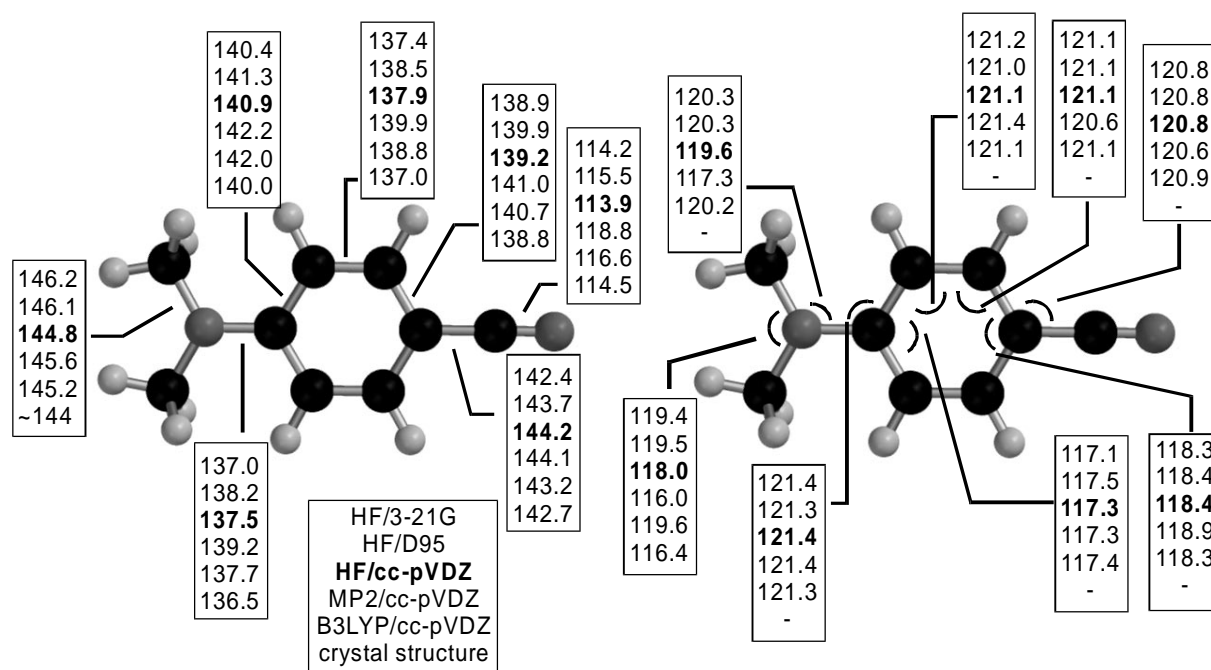


Abb. 76 Grundzustands-Geometrie (Bindungslängen und -winkel) von DMABN auf unterschiedlichen Niveaus der Theorie. Die C-H Bindungslängen liegen zwischen 106 und 107 pm.

EIN: Die Grundzustandsgeometrie von EIN auf dem HF/6-31G(d) Niveau besitzt ein nahezu planares Indolingerüst (Abb. 77). Nur das C₂-Atom im fünf-gliedrigen Ring ist um 32 pm aus der Ebene (definiert durch C₄-C₆-C₈) ausgelenkt. Die Ethylgruppe am Amino-Stickstoff ist zur gleichen Seite hin ausgelenkt und besitzt in guter Näherung eine gestaffelte Konformation. Für die Bindungswinkel im Phenylring ist die Symmetrie entlang einer Achse durch C₆ und C₉ (C₂-Symmetrie-Achse für ABN und DMABN) aufgehoben. Der fünf-gliedrige Ring führt also zu einer Verzerrung des Phenylrings. Für die Optimierungen auf dem MP2 (ohne Frequenzanalyse) und DFT Niveau werden ähnliche Geometrien gefunden. Die größten Unterschiede zur HF-Rechnung liegen in der Auslenkung von C₂ mit + 37 bzw. + 29 pm auf dem MP2 bzw. DFT Niveau, sowie erneut in der längeren Nitril-Bindungslänge. Das Dipolmoment wird zu 7.1 D berechnet und ist entlang der Achse der Nitrilgruppe orientiert.

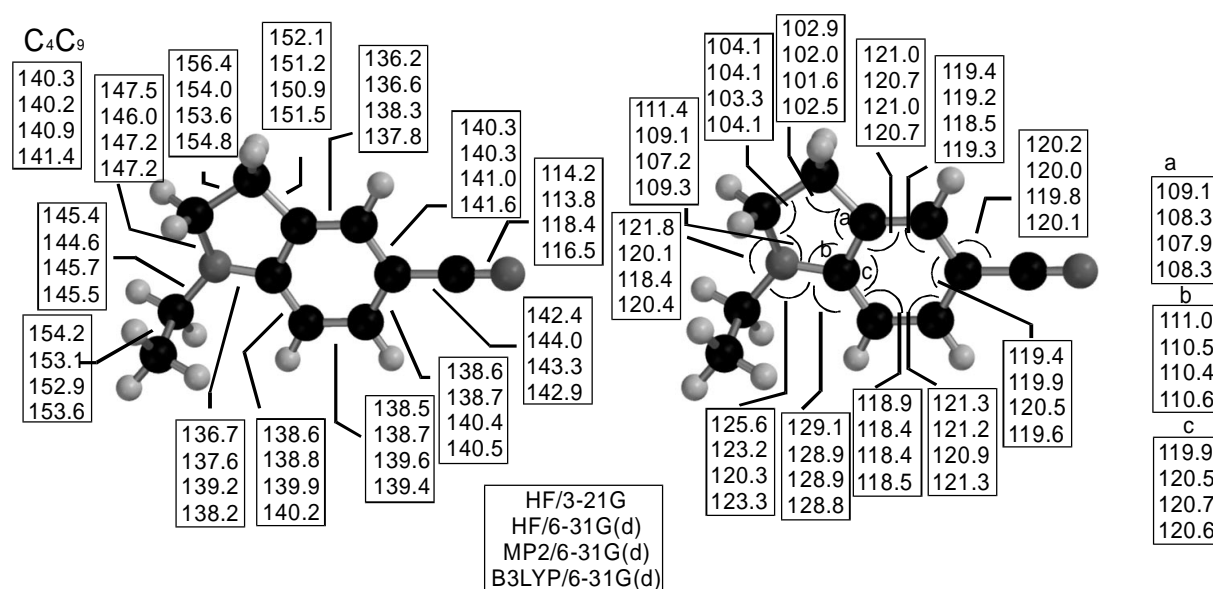


Abb. 77 Grundzustands-Geometrie (Bindungslängen- und -winkel) von EIN auf unterschiedlichen Niveaus der Theorie.

TMCA: Die Grundzustandsgeometrie von TMCA auf dem HF/cc-pVDZ Niveau der Theorie entspricht mit einer verdrillten Dimethylaminogruppe der intuitiven Erwartung (Abb. 78). Der Amino-Stickstoff liegt in der Phenylringebene. Die Dimethylaminogruppe ist mit den beiden Dihedralwinkel[#] C_{9/8}-N₇-C₁-C₂ mit $\tau_1 = 61^\circ$ und $\tau_2 = 96^\circ$ jedoch nicht symmetrisch verdrillt und führt deshalb zu einer pyramidalen Struktur der Dimethylaminogruppe. Dies wird auch durch die Summe der Bindungswinkel am Amino-Stickstoff mit 350.8° bestätigt. Definiert man den Twistwinkel $\theta = (\tau_1 + \tau_2)/2$ und den Pyramidalisierungswinkel $\phi = (\tau_1 - \tau_2)/2$ ergibt sich für

TMCA ein Wert von $\theta = 78.5^\circ$ bzw. $\varphi = 17.5^\circ$. Die sterische Repulsion durch die ortho-Methylgruppen macht sich auch in der im Vergleich zu DMABN deutlich längeren $C_1-N(CH_3)_2$ -Bindung mit einer Bindungslänge von 143 pm (DMABN 138 pm) bemerkbar. Diese Repulsion führt weiterhin zu einem größeren C-C-C Bindungswinkel von 120° am C_1 -Zentrum, welches die Dimethylaminogruppe trägt (bei DMABN 118°). Ansonsten sind die Bindungslängen des Phenylringes in TMCA mit denen in DMABN vergleichbar. Die berechnete Geometrie ist mit zwei Ausnahmen in guter Übereinstimmung mit der publizierten Kristallstruktur in Ref. [206]. Zu den Ausnahmen gehören die $C_1-N(CH_3)_2$ Bindungslänge, die in der Röntgenstruktur 3 pm kürzer ist und ein geringerer Torsionswinkel der Dimethylaminogruppe. Diese Abweichungen sind vermutlich durch Packungseffekte im Festkörper bedingt, da es unwahrscheinlich ist, daß die auf dem HF/cc-pVDZ Niveau berechnete Struktur nicht der Gasphasenstruktur entspricht. Dies kann angenommen werden, da die optimierten Strukturen für die anderen untersuchten Moleküle in guter Übereinstimmung zu den experimentellen Daten sind. Das Dipolmoment wird zu 6.1 D berechnet und ist damit kleiner als in DMABN.

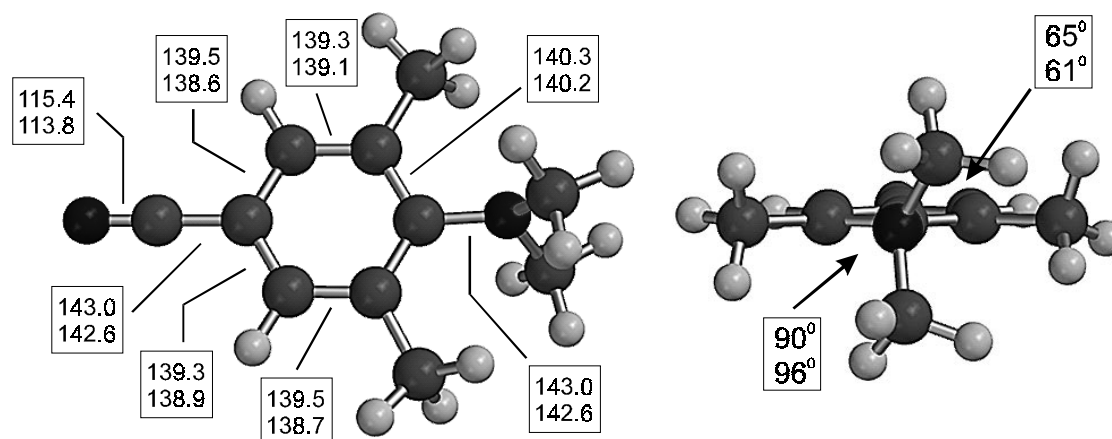


Abb. 78 Grundzustands-Geometrie (Bindungslängen) von TMCA auf HF/cc-pVDZ (unten) und HF/D95 (oben) Niveau. Angegeben sind auch die Dihedralwinkel $C_{Methyl}-N_1-C_{ipso}-C_{Phenyl}$.

OMCA: OMCA hat auf dem HF/cc-pVDZ Niveau eine mit TMCA vergleichbare Geometrie im Grundzustand (Abb. 79). Auch hier ist die Dimethylaminogruppe mit $\tau_1 = 83^\circ$ und $\tau_2 = 36^\circ$ unsymmetrisch verdrillt, wobei die Methylgruppe am Amino-Stickstoff, die der ortho-Methylgruppe benachbart ist, stärker ausgelenkt ist. Die geringere sterische Repulsion der

Numerierung analog zu DMABN

Methylgruppen macht sich durch die im Vergleich zu TMCA etwas geringere $C_1-N(CH_3)_2$ Bindungslänge von 142.5 pm bemerkbar. Im Gegensatz zu TMCA ist das Kohlenstoffzentrum der ortho-Methylgruppe um 8 pm aus der Phenylringebene ausgelenkt. Ansonsten sind die Geometrieunterschiede nur marginal. Das Dipolmoment wird zu 6.2 D berechnet.

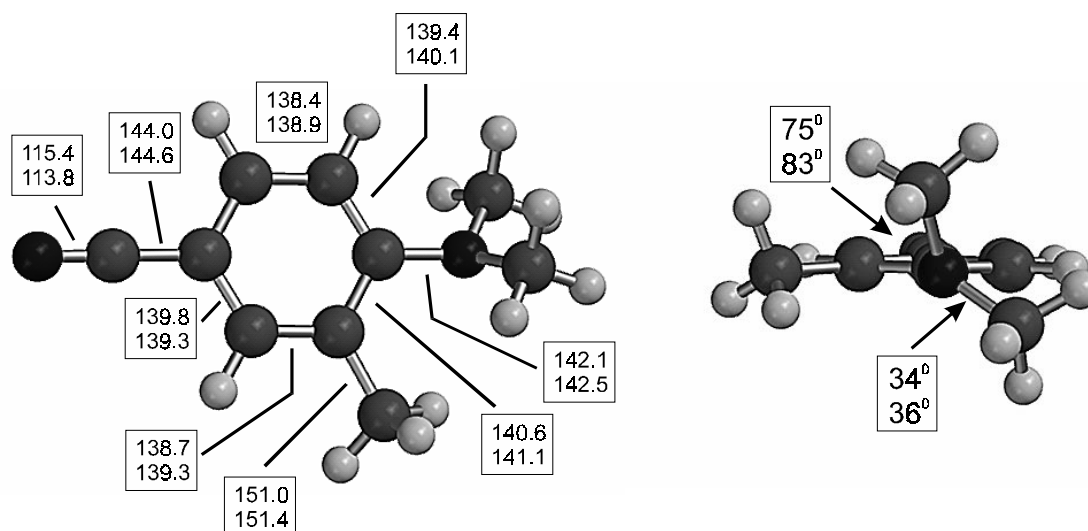


Abb. 79 Grundzustands-Geometrie (Bindungslängen) von OMCA auf auf HF/cc-pVDZ (unten) und HF/D95 (oben) Niveau. Angegeben sind auch die Dihedralwinkel $C_{\text{Methyl}}-N_1-C_{\text{ipso}}-C_{\text{Phenyl}}$.

DEOL: Der Ester DEOL wurde auf dem HF-Niveau mit dem cc-pVDZ und 3-21G Basissatz optimiert. Der wesentliche Strukturunterschied zwischen beiden Basissätzen ist erneut die Konformation der Dimethylaminogruppe. Unter Verwendung der cc-pVDZ Basis wurde für die optimierte Struktur eine planare Aminogruppe gefunden. In der Schwingungsanalyse ergab sich für die Inversionsmode eine imaginäre Frequenz, die anzeigt, daß im stabilen Minimum DEOL eine pyramidale Konformation besitzt. Die Optimierung mit einer gemäß der imaginären Frequenz ausgelenkten Koordinate wurde jedoch nicht wiederholt, um Rechenzeit zu sparen. Mit dieser Einschränkung ist das Phenylgerüst einschließlich der Estergruppe planar (Abb. 80). Die Ethanolgruppe ist aus dieser Ebene herausgewinkelt, so daß es zu einer Wechselwirkung zwischen der -OH Gruppe und dem Carbonyl-Sauerstoff kommt. Der Abstand $-O-H \cdots O=C$ von 199 pm und einer O-H Bindungslänge von 95 pm rechtfertigt jedoch nicht von einer Wasserstoffbrücke zu sprechen, da die dafür typischen Charakteristika fehlen. Die O-H Bindungslänge ist im Vergleich zur Länge in Ethanol nur äußerst geringfügig verändert und das Verhältnis der Abstände der beiden O-Zentren zum H-Zentrum beträgt 2:1.

Von den beiden Kohlenstoffatomen der Ethylgruppe befindet sich das ringnähere Zentrum unterhalb des Phenylringes, während die CH_2-OH Gruppe sich auf der dazu entgegengesetzten

Seite befindet. Die Struktur des Amino-Phenylgerüsts entspricht nahezu der von DMABN und wird daher hier nicht näher erläutert. Das Dipolmoment wird zu 7.0 D berechnet.

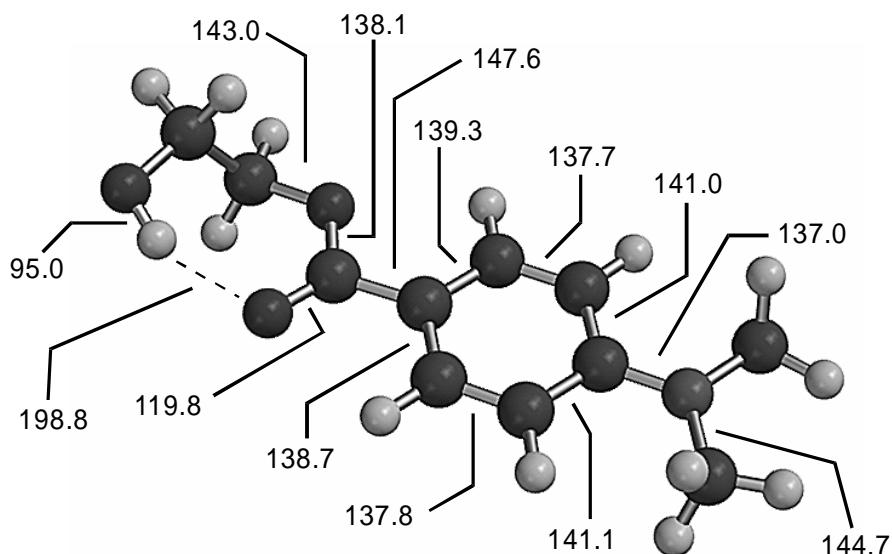


Abb. 80 Grundzustands-Geometrie (Bindungslängen) von DEOL auf HF/cc-pVDZ Niveau.

NMC7: Der auf dem HF/3-21G Niveau berechnete Grundzustand (keine Abbildung) weist Parallelen zu den Strukturen von EIN und TMCA auf. Der siebengliedrige Ring führt zu einer verdrillten Konformation der Aminogruppe mit $\tau_1 = 29^\circ$ und $\tau_2 = 60^\circ$. Der Amino-Stickstoff ist leicht pyramidalisiert mit einer Summe der Bindungswinkel von 354° . Des Phenylgerüst ähnelt aufgrund der C-C-C Bindungswinkel eher EIN als DMABN. Die C_1-NR_2 Bindung ist mit 140 pm länger als in DMABN, aber kleiner als in TMCA. Wie bei EIN ist der Phenylring durch die unterschiedlichen Bindungswinkel, deren Werte von Zentrum zu Zentrum alternierend größer bzw. kleiner werden, verzerrt. Dieses Muster der Bindungswinkelverteilung ist jedoch um genau ein Zentrum im Vergleich zu EIN verschoben. Für das Dipolmoment wurde ein Wert von 6.3 D erhalten.

Schwingungsfrequenzen im Grundzustand

Die berechneten Schwingungsfrequenzen können mit den aus den dispergierten Emissionsspektren gewonnenen Daten verglichen werden. Die Übereinstimmung der theoretischen und der experimentellen Werten ist ein Zeichen für die Qualität einer Optimierung. Die Schwingungsfrequenzen folgen aus der Form der berechneten Potentialhyperfläche, die ihrerseits die Grundlage für die Geometrieoptimierung ist.

Da die theoretischen Schwingungsfrequenzen in der harmonischen Näherung berechnet wurden, werden nur die experimentellen Schwingungen herangezogen, für die ein harmonisches Verhalten zu erwarten ist. Dazu gehören insbesondere die totalsymmetrischen Ringatmungsschwingungen bei niedriger Schwingungsanregung. Für die Aminoinversionsschwingung I wurde gezeigt, daß bei ihr die Berücksichtigung von Anharmonizitäten essentiell ist.²⁰⁷ Anharmonizität ist weiterhin für die niederenergetischen, groß-amplitudigen (large-amplitude) Schwingungen (z.B. Torsion der Methylgruppen) von großer Bedeutung. Diese Schwingungen werden daher nicht in den Vergleich mit einbezogen. Die Zuordnung der Schwingungen erfolgte durch Visualisierung der berechneten Normalmoden mit den Programmen SPARTAN bzw. Viewmol. Für ABN und DMABN wurden von einer Reihe von Autoren bereits eine Zuordnung der experimentellen Schwingungen in der Nomenklatur von Varsanyi²⁰⁸ vorgenommen (im Anhang dargestellt) und damit die Zuordnung wesentlich erleichtert. Vibrationsfrequenzen werden im folgenden nur für ABN, DMABN und EIN berichtet, da nur hier die Emissionsspektren in ausreichend hoher Auflösung aufgenommen werden konnten.

ABN: Das Emissionsspektrum von ABN nach 0_0^0 Anregung ist in Abb. 81 zusammen mit der Zuordnung nach Phillips et al. gezeigt.^{209,210} Diese Zuordnung wird durch die *ab initio* Berechnungen bestätigt. Das Spektrum wird dominiert durch Progressionen der Mode 6a und Kombinationsübergängen mit den Moden 6a, 12 und I. Die der Inversionsmode I zugeordnete Schwingung tritt bei 430 cm^{-1} ($\Delta\nu=2$) auf.

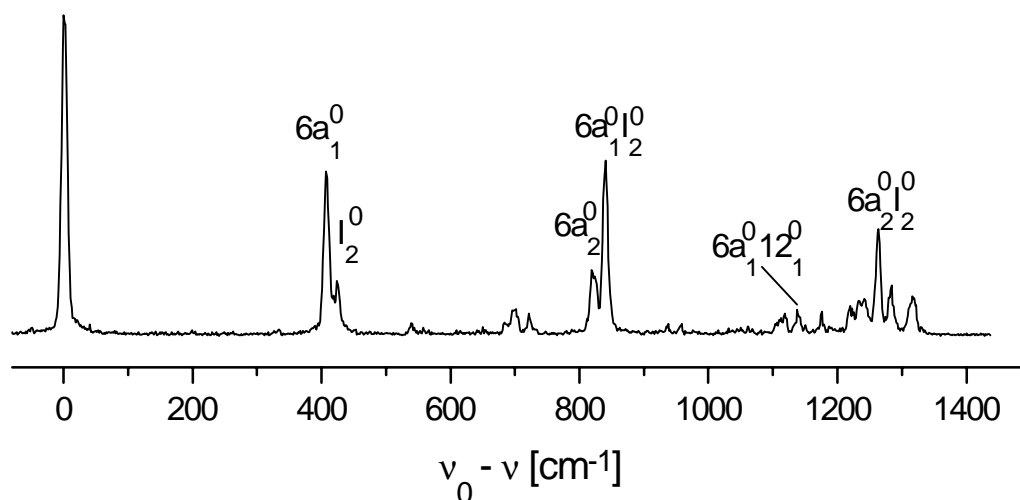


Abb. 81 Dispergierte Emission des ABN Monomers bei 0_0^0 Anregung unter Verwendung des 1200 Linien/mm Gitters in 3. Ordnung. Die Auflösung des Monochromators beträgt $\sim 15\text{ cm}^{-1}$.

Die berechneten und experimentell gefundenen Frequenzen sind in Tab. 3 einander gegenübergestellt. Die Schwingungsfrequenzen auf dem MP2 und dem DFT Niveau sind in sehr guter Übereinstimmung mit dem Experiment. Die Ergebnisse der HF-Rechnungen überschätzen die experimentellen Schwingungsenergien. Diesem gut bekanntem Verhalten wird häufig durch Skalierung mit einem konstanten Faktor begegnet. Auch für ABN liess sich so eine gute Übereinstimmung zwischen den HF-Resultaten und dem Experiment erzielen (Skalierungsfaktor 0.96).

Tabelle 3. Experimentelle und berechnete Schwingungsfrequenzen von ABN im Grundzustand.

Mode	HF	HF	HF	HF	B3LYP	MP2	exp.
	3-21G	6-31G(d)	6-31+G(d)	cc-pVDZ	6-31G(d)	6-31G(d)	
6a	461	446	445	445	419	419	412
12	767	759	757	757	717	726	728
1	904	908	905	905	854	859	886 [#]
13	1304	1292	1290	1274	1210	1232	1223 [#]

entnommen Ref. [210]

DMABN: Das Emissionsspektrum von DMABN nach Anregung des $0_0^0 + 75 \text{ cm}^{-1}$ Übergangs ist in Abb. 82 gezeigt. Die Zahl der Übergänge erschwert eine eindeutige Zuordnung. Zur Vielzahl der Übergänge trägt die im Vergleich zu ABN deutlich größere Zahl niederenergetischer Moden bei. Man beobachtet jedoch auch für DMABN ein strukturiertes Spektrum, das keine Hinweise auf einen CT Relaxationsprozeß im angeregten Zustand liefert. Die berechneten Frequenzen für die Ringatmungsschwingungen sind in Tab. 4 zusammengefaßt, die jedoch den experimentellen Schwingungen nicht eindeutig zugeordnet werden können.

Tabelle 4. Berechnete Schwingungsfrequenzen von DMABN im Grundzustand.

Mode	B3LYP/cc-pVDZ	HF/cc-pVDZ
6a	337	370
12	494	370
1	806	858
13	967	1034

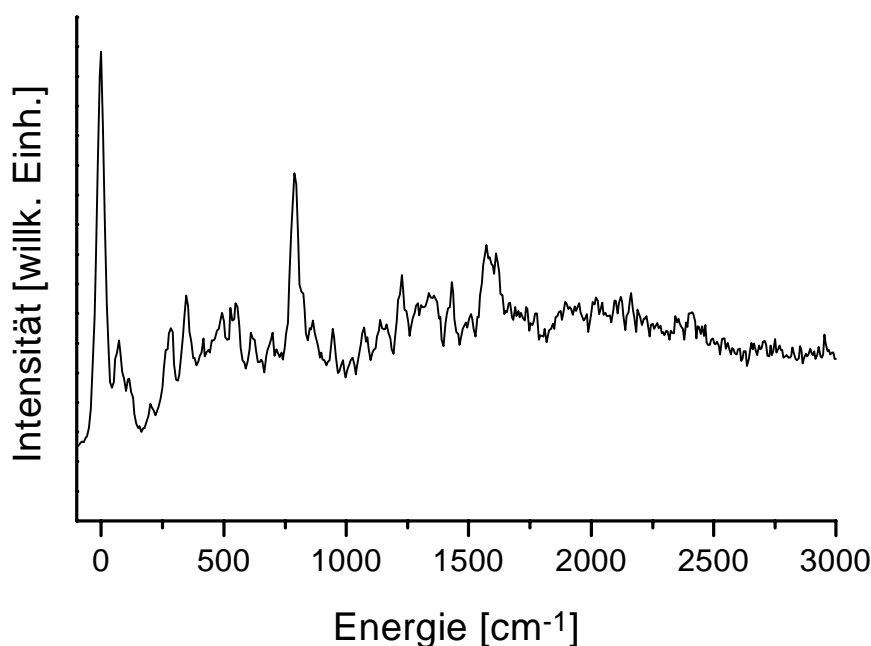


Abb. 82 Dispergierte Emission des DMABN Monomers bei Anregung im Bereich der 0_0^0 Region unter Verwendung des 1200 Linien/mm Gitters in 1. Ordnung. Die Auflösung des Monochromators beträgt $\sim 40 \text{ cm}^{-1}$. Das Spektrum konnte wegen der geringen Quantenausbeute nicht mit höherer Auflösung aufgenommen werden.

EIN: In Abb. 83 sind die Emissionsspektren von EIN nach 0_0^0 Anregung, sowie nach Anregung der vibronischen Übergänge bei $+42$, $+82$ und $+111 \text{ cm}^{-1}$ Überschußanregung gezeigt. Im Emissionsspektrum sind in einem Abstand von ca. 1000 cm^{-1} ($\sim 10 \text{ nm}$) drei prominente Banden zu erkennen, auf die mehrere diskrete Übergänge aufgebaut sind. Die Anregung bei $0_0^0 + 111 \text{ cm}^{-1}$ führt zu einem Verlust dieser (Fein-)Struktur, was auf IVR im angeregten Zustand zurückgeführt werden kann. Die Übergänge im Spektrum nach 0_0^0 Anregung zeigen ein leicht irreguläres Muster mit einem Abstand von ca. 50 cm^{-1} . Wahrscheinlich ist das Spektrum nicht ausreichend hoch aufgelöst, um alle Übergänge sehen zu können (Das R2PI Spektrum zeigt, daß der Abstand der Schwingungsniveaus im angeregten Zustand z.T. deutlich kleiner als das maximale Auflösungsvermögen des Monochromators ist). Die drei starken Banden mit dem Abstand von 1000 cm^{-1} sind vermutlich auf die Progression einer Gerüstschwingung zurückzuführen. Für eine derartige Mode, deren Form die starken Strukturänderungen des Phenylringes im angeregten Zustand (s. Seite 170) widerspiegelt, ergibt sich aus den Rechnungen (HF/6-31G(d)) eine Energie von 1106 cm^{-1} , die damit ein potentieller Kandidat für diese Progression ist.

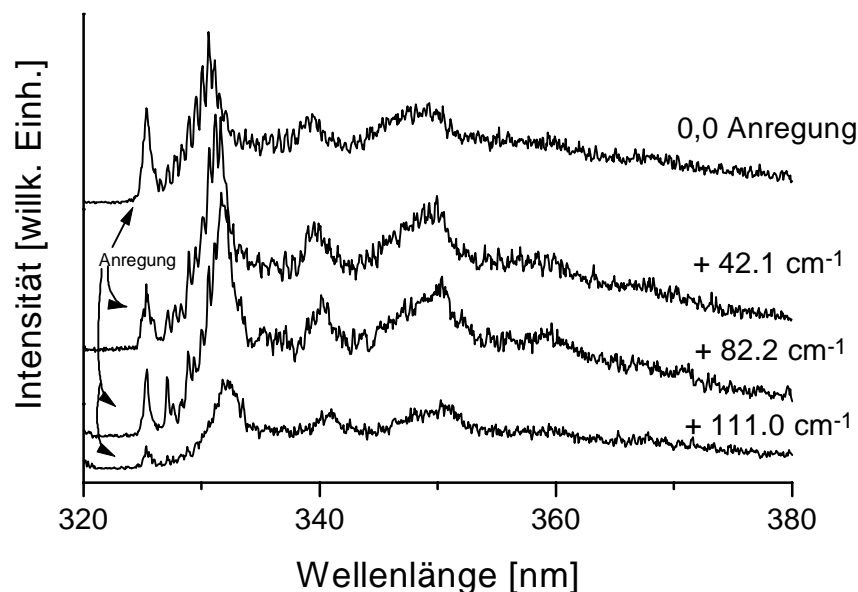


Abb. 83 Dispergierte Emission des EIN Monomers bei Anregung von verschiedenen Übergängen im Bereich der 0_0^0 Region unter Verwendung des 1200 Linien/mm Gitters in 1. Ordnung bei einer Spaltbreite von 40 μm . Die Auflösung des Monochromators beträgt 30 cm^{-1} .

4.3.2 Angeregter Zustand

Der angeregte Zustand von ABN, DMABN und EIN wurde mit dem CIS-Verfahren optimiert. Dabei galt jeweils dem S_1 (LE) Zustand das Interesse. Die Identifizierung dieses Zustandes erfolgte, soweit möglich, unter dem Gesichtspunkt der richtigen Symmetrie. Wenn dies nicht möglich war (z.B. weil die Molekülsymmetrie C_1 war) wurde darauf geachtet, daß die Polarisationsrichtung und die Oszillatorenstärke des Überganges mit den spektroskopischen Beobachtungen übereinstimmte. Mit Ausnahme von ABN wurde nicht versucht, die Molekülgeometrie für einen intramolekularen CT Zustand zu optimieren. Die Startgeometrie für die Optimierungen war die jeweilige zuvor optimierte Grundzustandsgeometrie. Wegen den limitierten Computer-Ressourcen konnte nicht in allen Fällen ein Basissatz verwendet werden, der auch diffuse Funktionen enthält. Es zeigte sich jedoch bei ABN, daß die Verwendung eines Basissatzes ohne diffuse Funktionen (wie 6-31G(d)) zu ähnlichen Resultaten bezüglich der Geometrie führte, wie die Verwendung einer Basis mit diffusen Funktionen (wie 6-31+G(d)). Die Energien für angeregte Zustände werden im Rahmen des CIS-Verfahrens aufgrund der Vernachlässigung der dynamischen Elektronenkorrelation stark überschätzt.¹⁷⁶ Auf Anregungsenergien wird deshalb nicht eingegangen. Auch Dipolmomente (wie alle anderen Ein-Elektron-Eigenschaften) müssen deshalb mit Vorsicht betrachtet werden.

ABN: Der LE Zustand von ABN wurde mit den Basissätzen 3-21G, 6-31G(d), 6-31+G(d) und cc-pVDZ optimiert. Die Symmetrie der 4 tiefsten elektronisch angeregten Singlett-Zustände ist mit zunehmender Energie B_2 , A_1 , $1A_2$ und $2A_2$ (die sich in der C_s Punktgruppe mit der Spiegelebene senkrecht zum Phenylring nach $1A''$, $2A'$, $2A''$, $3A''$ transformieren). Die Oszillatorenstärke für den $S_0 \rightarrow B_2$ (S_1) Übergang ist dabei ca. 10 mal kleiner als für den Übergang in den A_1 (S_2) Zustand. Das Übergangsmoment in den B_2 Zustand ist entlang der kurzen (in-plane) Molekülachse orientiert und für den A_1 Zustand entlang der langen Molekülachse.

Die optimierte Struktur von ABN auf dem CIS/cc-pVDZ Niveau besitzt C_s (nahezu C_{2v}) Symmetrie (Abb. 84). Die Aminogruppe wird im LE Zustand planar und der Amino-Stickstoff befindet sich in der Phenylringebene. In Folge der $S_1 \leftarrow S_0$ Anregung werden die C-C Bindungslängen um ca. 3 pm größer, während die C-H Bindungslängen geringfügig abnehmen (< 1 pm). Die C_1 -NH₂ Bindung wird gegenüber dem Grundzustand um 4 pm kleiner, während die Nitril-Bindungslänge unverändert bleibt. Die gesamte Ringgröße (gemessen als die Entfernung zwischen den Kohlenstoffzentren C_1 und C_4) reduziert sich in Folge der Anregung von 280.0 auf 278.7 pm. Mit der CIS-Elektronendichte wird ein Dipolmoment von 8.0 D berechnet, in guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert von 8.0 D in Cyclohexan.

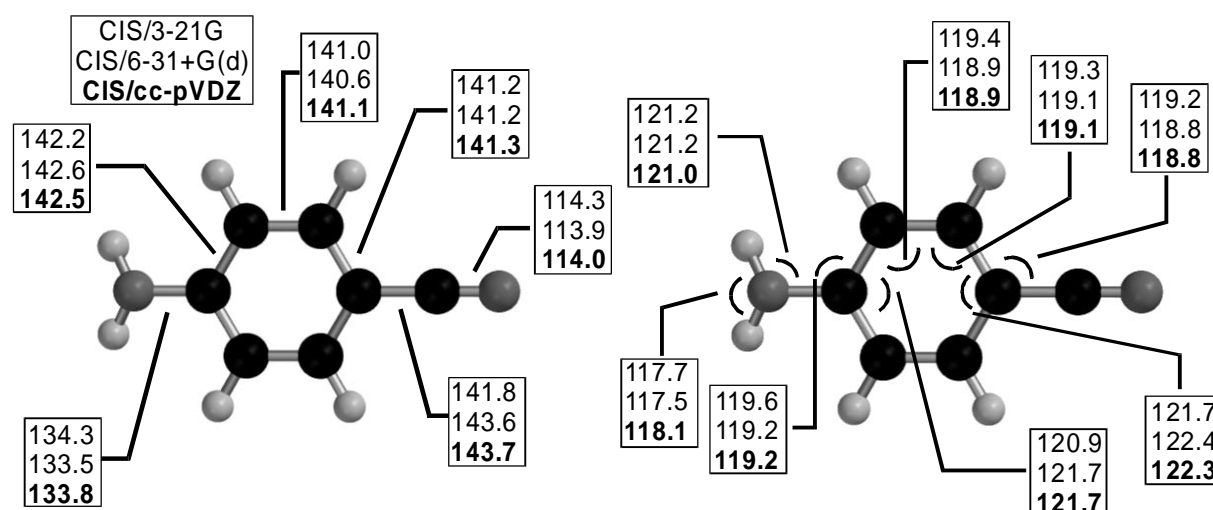


Abb. 84 Geometrie (Bindungslängen und -winkel) im LE-Zustand von ABN auf dem CIS Niveau mit unterschiedlichen Basissätzen.

Die Strukturänderungen bei ABN können als eine Zunahme der Elektronen-Delokalisation durch den verbesserten Überlapp des Amino-Stickstoff lone-pair Orbitals mit dem elektronischen π -System des Phenylringes interpretiert werden. Ähnliche Geometrieänderungen wurden theoretisch und experimentell sowohl für Anilin²¹¹ wie auch für p-Fluoranilin²¹² gefunden. Die unveränderte Nitril-Bindungslänge bei ABN zeigt, daß die Nitrilgruppe vom Anregungsprozeß unbeeinflusst bleibt. Ähnliche Strukturänderungen sind daher, für die sich nur in der para-Substitution unterscheidenden Moleküle ABN, Anilin und p-Fluoranilin, zu erwarten.

Die Geometrieoptimierungen von ABN mit den beiden anderen Basissätzen führten zu ähnlichen Geometrien. Bei der Frequenzanalyse ergaben sich bei diesen Basissätzen jedoch für die optimierten Strukturen zwei (6-31+G(d)) bzw. eine (3-21G) imaginäre Frequenz. Eine Wiederholung der Optimierung mit entsprechend ausgelenkten Koordinaten führte im Falle der Basis 3-21G zu einer chemisch unglaublichen Geometrie (Verzerrung des Phenylringes in der Molekülebene) und für die Basis 6-31+G(d) zu keiner stabilen Struktur. Einzelpunkt-Energieberechnungen zeigten für diesen Basissatz weiterhin, daß eine Auslenkung der Koordinaten, gemäß der Moden mit den imaginären Frequenzen, zu keiner Energie-stabilisierung führten. Diese merkwürdigen Ergebnisse beruhen wahrscheinlich auf Schwierigkeiten ("Fehler") des CIS-Algorithmus bei der Frequenzanalyse, die vermutlich mit der Art und Größe der Basissatzes zusammenhängen. Trotz der imaginären Frequenzen, die eine nicht stabile Struktur anzeigen, werden deshalb die mit diesen beiden Basissätzen erhaltenen Geometrien als Minimumstrukturen angesehen. Aufgrund der Ähnlichkeit zu der mit dem cc-pVDZ Basissatz berechneten Geometrie, bei der keine imaginären Frequenzen gefunden wurden, scheint dies gerechtfertigt zu sein.

CT Zustand von ABN

Angeregt durch die Kritik von Scholes et al.¹⁵⁷ an der Geometrieoptimierung von ABN bezüglich eines CT Zustandes von Sobolewski et al.⁹⁸, wurde diese Optimierung hier mit dem deutlich größeren Basissatz 6-31+G(d) durchgeführt. In der kritisierten Publikation wurde von Sobolewski et al. die RICT Geometrie für ABN und DMABN erstmals gefunden. Scholes hatte die Optimierung von Sobolewski aufgrund der Kleinheit des verwendeten Basissatzes (3-21G) kritisiert. Auf dem CIS/6-31+G(d) Niveau führt die Optimierung für den CT Zustand von

ABN zu C_1 Symmetrie mit einer abgelenkten Nitrilgruppe (Abb. 85). Eine Symmetrieklassifizierung der angeregten Zustände ist wegen der fehlenden Symmetrie nicht möglich. Die Natur der elektronischen Wellenfunktion (Oszillatorenstärke) und die Ladungsverteilung zeigen jedoch, daß der berechnete Zustand dem von Sobolewski berechneten RICT Zustand entspricht. Der $C_4-C_{14}-N_{15}$ Bindungswinkel beträgt 126° und es kann eine starke Zunahme der Nitril-Bindungslänge auf 127 pm (+ 13 pm im Vergleich zum LE Zustand) beobachtet werden. Für die Aminogruppe wird eine pyramidale Konformation mit einem Wagging-Winkel von 17° gefunden. Das Phenylringgerüst hat eine leicht chinoidale Geometrie, die durch eine Abnahme der C_2-C_3 Bindungslänge um 4 pm auf 137 pm verursacht wird. Die pyramidale Aminogruppe ist der wesentlichste Unterschied zu der von Sobolewski gefundenen völlig planaren RICT Struktur. Somit bestätigt die vorliegende Rechnung die Existenz einer stabilen RICT Geometrie. Ihre Relevanz beim Phänomen der dualen Fluoreszenz kann allein dadurch jedoch nicht geklärt werden.

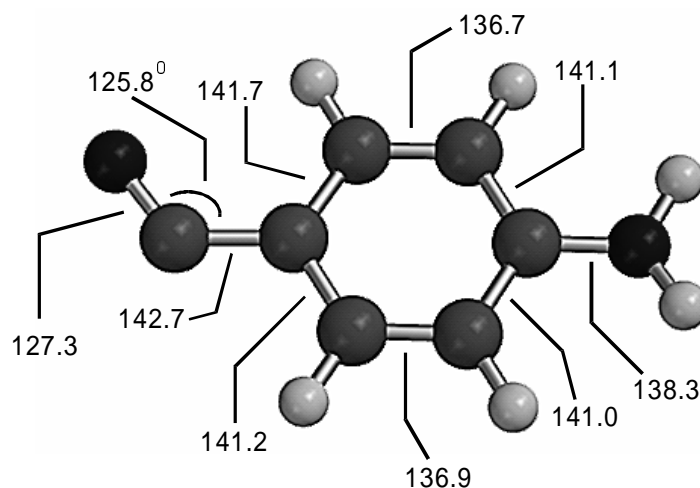


Abb. 85 Geometrie (Bindungslängen und -winkel) von ABN in einem intramolekularen Ladungstransferzustand (RICT) auf CIS/6-31+G(d) Niveau.

Um eine Aussage über die energetische Lage des RICT Zustandes im Vergleich zum LE Zustand machen zu können, wurden die Energien dieser beiden Zustände auf dem CASSCF/6-31+G(d) Niveau berechnet. Der active space umfaßte die zwei tiefsten virtuellen und vier höchsten besetzten π -Orbitale. Auf dem CASSCF Niveau ist der RICT Zustand gegenüber dem LE Zustand unter Vernachlässigung der Nullpunkts-Energien um 0.78 eV stabilisiert, während die Stabilisierung auf dem CIS Niveau nur 0.44 eV beträgt. Für das Dipolmoment im RICT Zustand wird ein Wert von 13.3 D gefunden. Sehr neue Rechnungen auf höherem Niveau (CASPT2) von Sobolewski et al. führten jedoch zu dem Ergebnis, daß der RICT Zustand energetisch höher als der LE Zustand ist.¹⁶⁴ Diese divergierenden Ergebnisse können

auf die Kleinheit des active space in den hier durchgeführten CASSCF Rechnungen zurückgeführt werden. Es sei jedoch angemerkt, daß vorläufige Rechnungen auf dem MRCI Niveau wiederum zeigen, daß das Abknicken der Nitrilgruppe zu einer relativen Stabilisierung des CT Zustandes führt.²¹³

DMABN: Der LE Zustand von DMABN wurde mit dem CIS-Verfahren mit den Basissätzen D95 und cc-pVDZ optimiert. Die Symmetrie der beiden tiefsten elektronisch angeregten Singlett-Zustände bei der Grundzustandsgeometrie ist mit zunehmender Energie A'' (S_1) und A' (S_2). Die Oszillatorenstärken und Orientierungen der Übergangsmomente verhalten sich wie bei ABN, d.h. für den $A'' \leftarrow S_0$ Übergang berechnet man ein Übergangsmoment entlang der kurzen Molekülachse (b-Achse) und eine kleine Oszillatorenstärke und für den $A' \leftarrow S_0$ Übergang ein entlang der langen Achse (a-Achse) orientiertes Übergangsmoment und eine ca. 10 mal größere Oszillatorenstärke. Die Molekülsymmetrie im LE Zustand auf dem CIS/D95 Niveau ist C_1 (Abb. 86). Die Dimethylaminogruppe ist um 22° aus der Phenylringebene herausgedreht (Dihedralwinkel $C_2-C_1-N_7-C_9$). Das Dimethylamino-Stickstoffzentrum befindet sich in der Phenylringebene und die Summe der Bindungswinkel an diesem Zentrum beträgt nahezu 360° . Das Molekül besitzt aufgrund einer kleinen Nichtäquivalenz der Methylgruppen keine C_2 -Symmetrie. Durch die Anregung kommt es weiterhin zu einer deutlichen Strukturänderung im Phenylring. Die C-C Bindungen an den Substituenten-tragenden Zentren werden deutlich länger (145 pm, + 4(6) pm Zunahme), während für die dazwischenliegende C_2-C_3 Bindung eine geringe Abnahme um 1 pm auf 137 pm gefunden wird. Diese Bindungslängenänderung wird durch eine Abnahme des Bindungswinkels $C_4-C_5-C_6$ um 1° auf 120° kompensiert. Die Nitril-Bindungslänge vergrößert sich um 3 pm auf 117 pm und bei der C-CN Bindung kommt es zu einer Abnahme um 4 pm auf 140 pm. Im Gegensatz zu ABN nimmt die Ringgröße, d.h. der Abstand C_1-C_4 , von 283.4 pm auf 285.4 zu. Für das Dipolmoment wird ein Wert von 9.6 D gefunden, der in guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert von 9.9 D ist. Diese Strukturänderungen können als eine Folge der Entkopplung der Dimethylaminogruppe vom π -System des Phenylringes interpretiert werden. Sie zeigen weiterhin, daß, im Gegensatz zu ABN, die Benzonitrilgruppe eine starke Geometrieänderung erleidet. Dies ist ein Hinweis auf einen (partiellen) ICT bei DMABN, der bei ABN offensichtlich nicht stattfindet. Eine Populationsanalyse (Partiellladungsanalyse) mit der CIS-Elektronendichte ist zu ungenau, so daß darauf hier nicht eingegangen wird. Die

Zunahme des Dipolmomentes um nur ~ 3 D schließt einen vollständigen ICT im LE Zustand von DMABN jedoch aus.

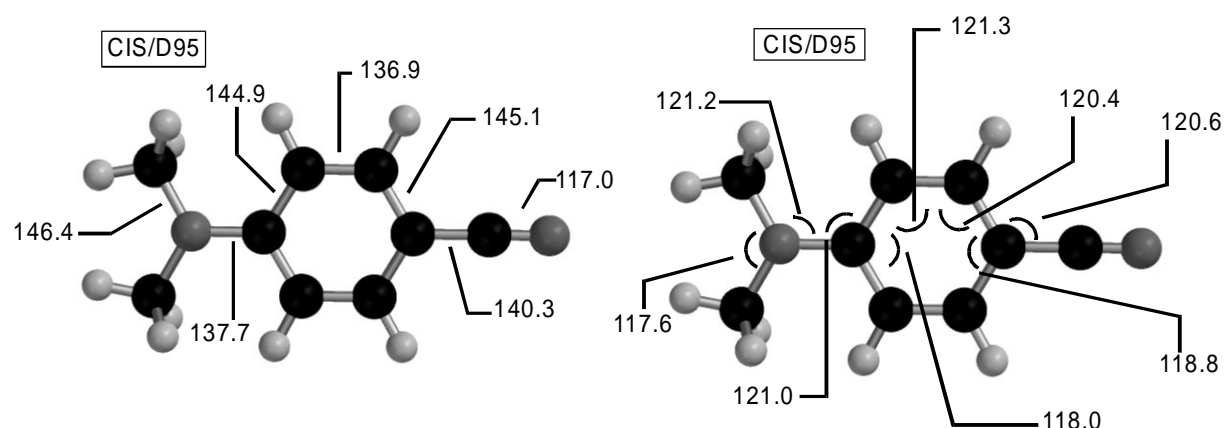


Abb. 86 Geometrie (Bindungslängen und -winkel) von DMABN im LE-Zustand auf dem CIS/D95 Niveau.

Bislang wurde nicht auf die Symmetrie (bzw. den Charakter) des optimierten elektronisch angeregten Zustandes eingegangen. Da die Molekülsymmetrie C_1 ist, kann die Art des Zustandes nur über das Übergangsdipolmoment und die Oszillatorenstärke definiert werden. Im Falle der D95 Basis hat der tiefste angeregte Zustand bei der LE Geometrie den Charakter des A Zustandes ($= A_1$ in der Punktgruppe C_{2v}), was im Widerspruch zu den spektroskopischen Untersuchungen ist, aus denen hervorgeht, daß der tiefste elektronisch angeregte Zustand B ($= B_2$) Symmetrie besitzt. Dieses Mißverhältnis erklärt sich jedoch aus Untersuchungen von Domcke et al.¹⁶⁴ In einer sehr ähnlichen Rechnung (jedoch unter der Symmetrie-Randbedingung einer C_2 Molekülgeometrie) wurde festgestellt, daß bei dieser Geometrie sowohl der A wie der B Zustand ein Minimum haben. Dabei ist der A Zustand energetisch geringfügig günstiger als der B Zustand (CIS-Energien). Bei einer Geometrieoptimierung ohne Symmetrierandbedingungen bezüglich des niedrigsten elektronisch angeregten Zustandes gelangt man demzufolge in den A Zustand. Der "Fehler" bezüglich der Zustandssymmetrie bei der CIS-Optimierung beruht also im wesentlichen auf der energetischen Nähe beider Zustände bei dieser Geometrie, hat jedoch keinen entscheidenden Einfluß auf die Geometrie. Eine vermiedene Kreuzung zwischen den S_1 (L_b) und S_2 (L_a) Potentialflächen bei einem ähnlichen Twistwinkel wurde auch von Roos et al. auf dem viel höheren CASPT2 Niveau berechnet.¹⁰⁵ Dies würde bedeuten, daß das CIS-Verfahren die *relativen* Energieunterschiede zwischen angeregten Zuständen gut wiedergibt. Ein solches Verhalten ist

Schwingungsfrequenzen im LE Zustand

Die berechneten Schwingungsfrequenzen für den angeregten Zustand können mit den Übergängen in den R2PI Spektren von ABN, DMABN und EIN verglichen werden, die in den Abb. 88, 90 und 91 abgebildet sind. Für die Zuordnung der Schwingungen gilt das bereits für den Grundzustand gesagte. Die Bezeichnung der berechneten Normalmoden erweist sich wegen der fehlender Übereinstimmung zu der im Anhang gezeigten Modennotation nach Varsanyi als problematisch. Es wurde aber versucht, in möglichst enger Übereinstimmung zu dieser Notation zu bleiben. Es muß jedoch angemerkt werden, daß die Notation für die Anilinderivate eher ungeeignet ist (um Konsistenz mit anderen Veröffentlichungen zu bewahren, wird sie jedoch beibehalten). Im Unterschied zu den Grundzustandsfrequenzen wurden die Schwingungsfrequenzen mit einem einheitlichen Faktor skaliert, der Ref. [214] entnommen wurde. Die Skalierung von Schwingungsfrequenzen wird bei *ab initio* Rechnungen regelmäßig durchgeführt, um die Defizite der HF-Theorie, die zu einer Überschätzung der Frequenzen führen, zu korrigieren. Da für die CIS-Methode keine eigenen Skalierungsfaktoren abgeleitet wurden, werden die für HF-Rechnungen ermittelten Faktoren verwendet.

ABN: Das R2PI Spektrum von ABN (Abb. 88) wird bestimmt durch einen intensiven 0_0^0 Übergang und totalsymmetrische Übergänge mit den Moden 6a, 12, 1 und 13, welche leicht aufgrund ihrer Rotationskontur (b-Typ) identifiziert werden können. Die Aminoinversions-Mode I tritt bei 807 cm^{-1} ($\Delta\nu=2$) auf.

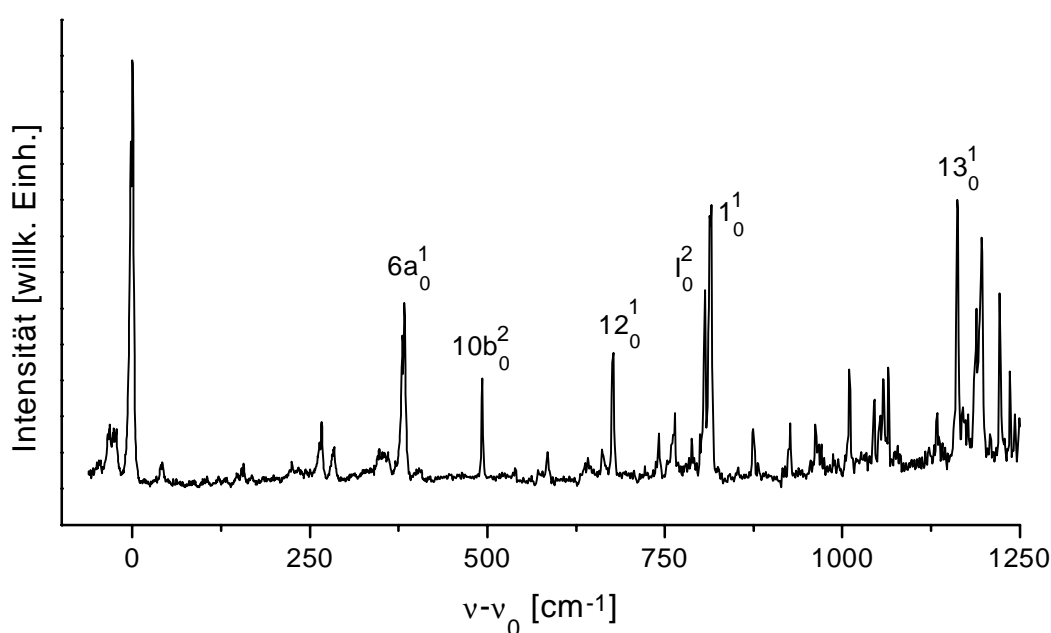


Abb. 88 R2PI Spektrum von ABN.

Die Zuordnung der Übergänge wurde von Ref. [210] übernommen und durch die *ab initio* Berechnungen bestätigt. Die, sich in sehr guter Übereinstimmung befindenden, experimentell und theoretisch gefundenen Schwingungsfrequenzen sind in Tab. 5 einander gegenübergestellt. Die Form der Normalmoden der Ringatmungsschwingungen ist im angeregten Zustand im Vergleich zum Grundzustand z.T. stark verändert (Duschinskii Rotation)²¹⁵. Dies ist für die Mode 1 in Abb. 89 gezeigt, in der auch die Abweichungen zur Nomenklatur von Varsany deutlich wird. Die Schwingungsfrequenzen für die totalsymmetrischen Ringatmungsmoden sind im angeregten Zustand kleiner als im Grundzustand. Das Verhältnis der mit dem cc-pVDZ Basissatz berechneten Schwingungsfrequenzen im S_1 zu denen im S_0 Zustand beträgt für die aufgeführten Schwingungen $\nu'/\nu'' = 0.87$ (Mittelwert). Diese Abnahme der Schwingungsfrequenzen im S_1 Zustand wird verursacht durch den antibindenden Charakter des angeregten Zustandes ($\pi\pi^*$), der zu einer Zunahme der Bindungslängen im Phenylring führt. Damit verbunden ist eine Abnahme der dazugehörigen Kraftkonstanten und damit der Schwingungsfrequenz.

Tabelle 5. Berechnete und experimentelle Schwingungsfrequenzen in cm^{-1} von ABN im LE Zustand.

Mode	RCIS	RCIS	RCIS	exp.
	3-21G	cc-pVDZ	6-31+G(d)	
6a	388	373	376	382
12	678	663	665	678
1	793	796	795	815
13	1165	1116	1136	1162

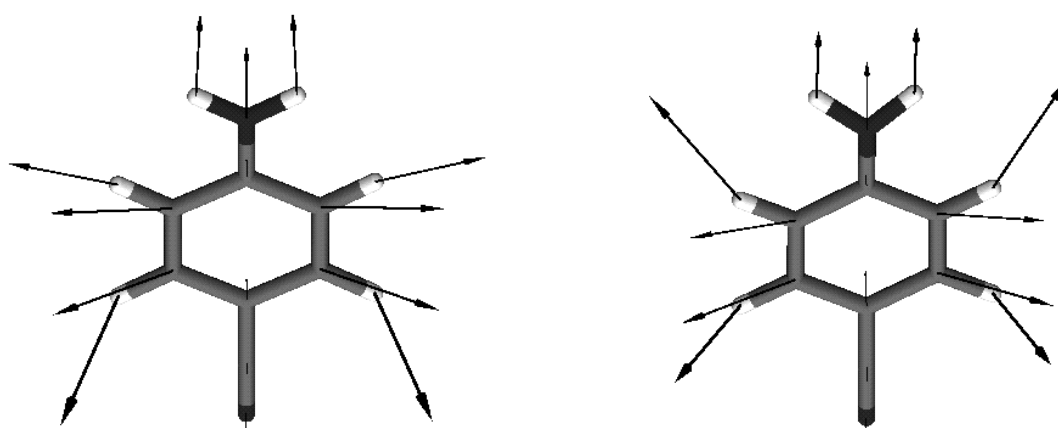


Abb. 89 Form der berechneten Normalmode 1 von ABN im Grund- (links) und im angeregten Zustand (rechts). Der wesentliche Unterschied ist die Bewegung der H-Zentren an den C-Zentren, die der Aminogruppe benachbart sind.

DMABN: Das R2PI Spektrum von DMABN (Abb. 90) besteht aus einem sich wiederholenden Muster von sieben niederenergetischen Übergängen, die von der Dimethylaminogruppe verursacht werden. Dieses charakteristische Muster wiederholt sich im Spektrum in Kombination mit Moden der Energie 373, 494 und 780 cm^{-1} .

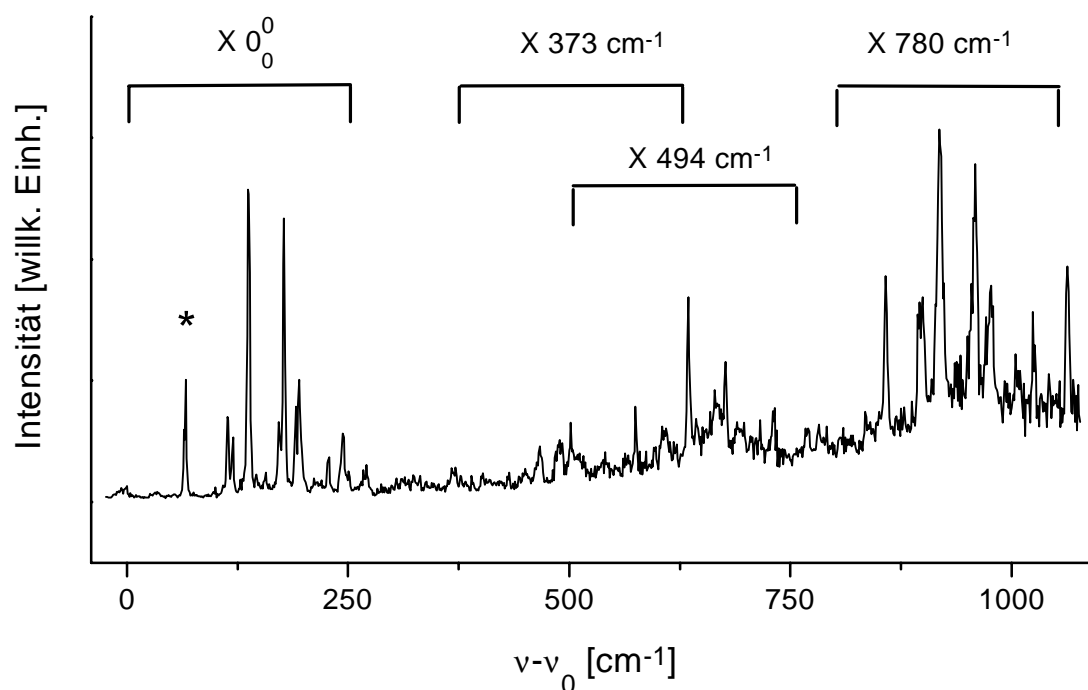


Abb. 90 R2PI Spektrum von DMABN. X bezeichnet die mit der Dimethylaminogruppe verknüpften Moden, die als Kombinationsübergänge mehrfach im Spektrum auftreten.

Die Zuordnung dieser Kombinationsbanden ist in der Literatur widersprüchlich. Phillips et al. ordnete die Übergänge bei den Energien 373, 494 und 780 cm^{-1} den Moden 6a, 10b ($\Delta\nu=2$) und 1 zu¹²⁶, während Kajimoto die beiden letzteren den Moden 6a und 12 zuordnete.¹²⁸ Die *ab initio* Rechnung erlaubt es diese Zuordnungen zu überprüfen (Tab. 11, S. 184). Die berechneten Energien für die Ring-Atmungsschwingungen sind 340, 498, 678 und 793 cm^{-1} . Die dazugehörigen Moden können näherungsweise als 6a, 12, ? und 1 bezeichnet werden. Für die Mode 10b wird eine Schwingungsfrequenz von 300 cm^{-1} ($\Delta\nu=2$) berechnet. Aus diesem Grunde scheint die Zuordnung von Phillips, wenn die Mode 10b gegen 12 ausgetauscht wird, am plausibelsten. Dies wird auch dadurch unterstützt, daß in ABN die Mode 12 ebenfalls aktiv ist und bei einer ähnlichen Energie auftritt.

EIN: Im R2PI Spektrum von EIN sind eine große Zahl von Progressionen niederenergetischer Moden zu erkennen (Abb. 91). Der intensive Übergang bei 30753 cm^{-1} wird dem 0_0^0 Übergang zugeordnet. Ab einer Anregungsenergie von ca. 300 cm^{-1} oberhalb des 0_0^0 Überganges kommt es zu einer starken Zunahme des Untergrundes im Spektrum. Die große Zahl der vibronischen Übergänge verhindert eine explizite Zuordnung des Spektrums. Die Zuordnung des Spektrums ist durch die niedrige Symmetrie (C_1) des Moleküls und durch die zusätzlichen Moden der Ethylgruppe außerordentlich erschwert. Auch kann das Vorliegen von zwei Konformeren im Molekularstrahl nicht ausgeschlossen werden, was ebenfalls zu weiteren Übergängen im Spektrum Anlaß gäbe. Durch den fünf-gliedrigen Ring wird zwar eine gewisse Rigidität in das Molekül eingeführt, gleichzeitig ist er jedoch eine Quelle von niederenergetischen, groß-amplitudigen Schwingungen, ähnlich zu denen, wie sie in Indolin beobachtet werden. Zu diesen Moden zählt die 'pucker' Bewegung des C_2 -Zentrums und die Aminoinversionsmode. Die 'pucker' Bewegung von C_2 ist die Folge der Pseudorotation des fünf-gliedrigen Rings. Da aufgrund der C_4 - C_9 Bindung, die als *eine* rigide Gruppe wirkt, der fünf-gliedrige Ring einem pseudo-vier-gliedrigen Ring entspricht, wird eine Pseudorotation wie bei Cyclobutan beobachtet. Zusätzlich kann es noch zu einer "butterfly" Schwingung entlang der beiden Ringen gemeinsamen C_4 - C_9 Bindung kommen, wie es in Indan beobachtet wird.²¹⁶ Daneben können auch Moden der Ethylgruppe zu Übergängen im Spektrum beitragen.

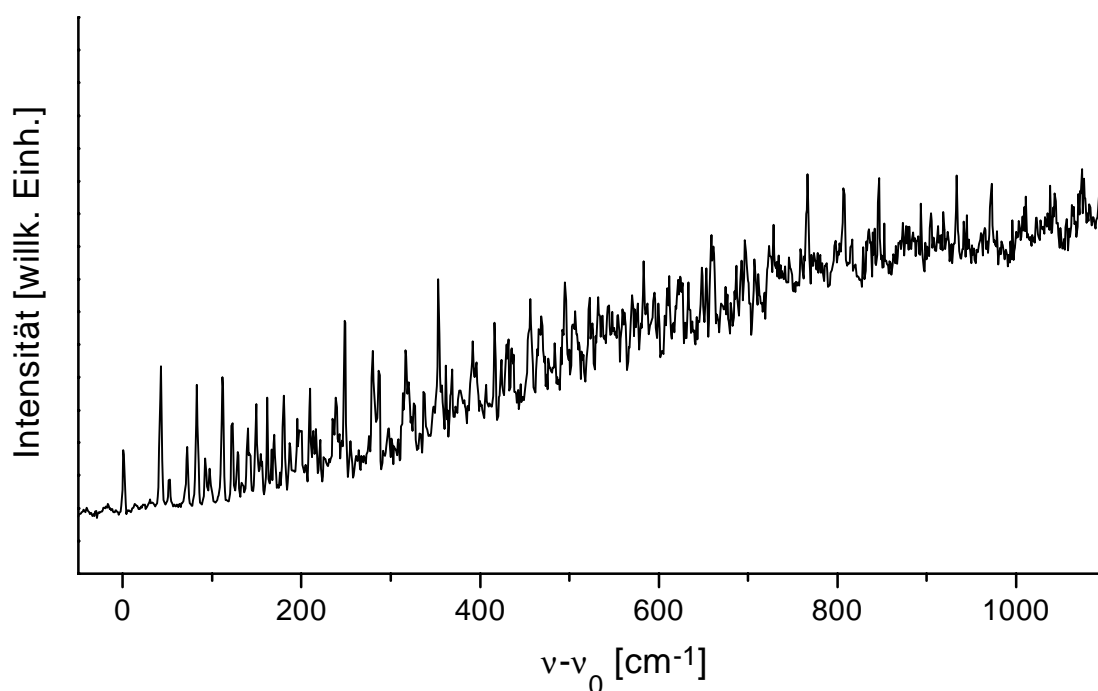


Abb. 91 R2PI Spektrum von EIN.

Mit Hilfe der *ab initio* Rechnungen und den Annahmen, daß (1.) nur ein einziges Isomer zum Spektrum beiträgt, (2.) keine hot bands beobachtet werden, (3.) Anharmonizität vernachlässigbar ist und (4.) der Fehler der berechneten Schwingungsfrequenzen $\pm 10 \text{ cm}^{-1}$ nicht übersteigt, wird versucht eine globale Zuordnung der Übergänge im Spektrum zu geben.

Im Bereich von 300 cm^{-1} oberhalb des 0_0^0 Überganges werden 32 vibronische Übergänge im R2PI Spektrum gefunden. Aus den *ab initio* Rechnungen ergeben sich (im Grund- wie im angeregten Zustand) 9 Moden mit Schwingungswellenzahlen unterhalb von 300 cm^{-1} (Tab. 6). Diese umfassen 3 Typen von Moden: a) komplexe "butterfly" Schwingungen, b) komplexe "puckering" Schwingungen und c) Moden der Ethylgruppe. Die Schwingungen der Typen a) und b) sind darüber hinaus noch gekoppelt mit der Biege-Mode der Nitrilgruppe und der Aminoinversionsmode (Tab. 6).

Tabelle 6. Berechnete Schwingungsmoden im LE Zustand von EIN. Angaben in [cm^{-1}].

Mode	RCIS/3-21G	RCIS/6-31G(d)	Beschreibung der Mode
ν_1	41	37	butterfly
ν_2	80	81	Ethyl Torsion
ν_3	96	99	Twistbewegung des Fünf-Rings
ν_4	152	142	Pucker Mode + Aminoinversion
ν_5	163	153	Nitril Biege-Mode
ν_6	177	160	Twist der Ethylgruppe + butterfly
ν_7	218	219	Methyl Torsion
ν_8	285	273	Ring-Atmungsmode + butterfly
ν_9	307	304	Ring-Atmungsmode

Alle mit diesen Moden verknüpften Übergänge sind symmetrieeerlaubt, aber möglicherweise aus anderen Gründen im R2PI Spektrum nicht aktiv. Von den neun berechneten Moden wird angenommen, daß, außer der Nitril-Biege-Mode (ν_5) und der Methyltorsionsmode (ν_7), alle zum Spektrum beitragen. Übergänge, die auf den Moden ν_5 und ν_7 beruhen, werden in den meisten Anilinderivaten nicht beobachtet und machen daher ein Auftreten bei EIN gleichfalls unwahrscheinlich. Mit den drei Moden ν_{1-3} können unter der Annahme langer Progressionen mit bis zu $\nu' = 5$ insgesamt 14 Peaks innerhalb der ersten 300 cm^{-1} im R2PI Spektrum erklärt werden. Vier weitere Peaks innerhalb dieser ersten 300 cm^{-1} können den Moden ν_4 , ν_6 , ν_8 und ν_9 zugeschrieben werden. Die übrigbleibende Anzahl von 14 beobachteten Übergängen kann nur unter der Annahme von Kombinationsübergängen erklärt werden, in denen ebenfalls Progressionen auftreten müssen. Als Kombinationsübergänge werden $\nu_1\nu_2$, $\nu_1\nu_3$ und $\nu_2\nu_3$

vorgeschlagen. Dieser Vorschlag basiert auf der Zuordnung der 14 Peaks im Bereich des Spektrums zwischen dem 0_0^0 Übergang und 150 cm^{-1} oberhalb davon. Nur 10 Übergänge in diesem Teil des Spektrums können durch Fundamentalübergänge und Obertöne davon erklärt werden. Aus rein kombinatorischen Gründen müssen die 4 übrig bleibenden Peaks, dann Kombinationsübergänge der Moden ν_1 - ν_3 sein (solange keine Sequenzübergänge auftreten). Eine ähnliche Zuordnung der Übergänge wurde auch von Chowdhury et al. für Indolin erhalten.²¹⁷

Damit kann das R2PI Spektrum von EIN durch lange Progressionen in der "butterfly" Mode ν_1 , der Ethyltorsionsmode ν_2 und den Kombinationsmoden $\nu_1\nu_2$ und $\nu_1\nu_3$ erklärt werden (Tab. 7).

Tabelle 7. Lage der beobachteten vibronischen Übergänge von EIN und deren vorläufige Zuordnung. Die Zuordnung ist nicht als explizite Zuordnung zu verstehen, sondern als Illustration, welche Moden zum Spektrum beitragen.

Vibronische Übergänge im R2PI Spektrum: Relative Energien [cm^{-1}]	vorläufige Zuordnung
42, 82, 122, 168, 208	Progression in ν_1
51, 127, 153, 198, 253	Progression in ν_2
72, 144, 215, 279	Progression in ν_3
92	ν_4
132	ν_6
142	ν_8
212	ν_9
96, 149, 179, 220, 247	Kombinations Übergang $\nu_1^n \nu_2$
111, 161, 194, 237, 264	Kombinations Übergang $\nu_1^n \nu_3$
128, 175, 233, 276	Kombinations Übergang $\nu_2^n \nu_3$

Tabelle 8. Berechnete Energien und Dipolmomente aller optimierten Strukturen. Energien in Hartree und Dipolmomente in Debye.

Methode	ABN		DMABN		EIN	
	Dipol	Energie [#]	Dipol	Energie [§]	Dipol	Energie ^{&}
HF/D95	-		7,65	-0,3802458	-	
HF/3-21G	6,78	+1,6334096	7,25	+2,0128748	7,1	+2,5264221
HF/6-31G(d)	6,49	-0,4698586	-		7,06	-0,4377734
HF/6-31+G(d)	6,55	-0,4809237	-		-	
HF/cc-pVDZ	6,45	-0,5035785	7,27	-0,5550644	-	
B3LYP/6-31G(d)	6,75	-2,8490033	-		7,34	-3,8939881
MP2/6-31G(d)	6,51	-1,6669214	-		6,97	-2,1604793
B3LYP/cc-pVDZ	-		7,54	-3,4868714	-	
MP2/cc-pVDZ	-		6,8	-2,0667323	-	
CIS/D95	-		9,57	-0,1759802	-	
CIS/3-21G	7,67	+1,8534839	-		9,34	+2,7304444
CIS/cc-pVDZ	7,97	-0,2954176	-		-	
CIS/6-31+G(d)	7,99	-0,2769190	-		-	
CIS/6-31G(d)	-		-		9,36	-0,2392220

[#] ABN: Energien relativ zu -377 hartree

[§] DMABN: Energien relativ zu -455 hartree

[&] EIN: Energien relativ zu -532 hartree

4.3.3 Strukturhinweise aus spektroskopischen Daten

a) Rotations-Konturen:

Zur Überprüfung der berechneten Geometrien von DMABN und ABN im angeregten Zustand wurden die gemessenen Rotationskonturen von Übergängen in den R2PI Spektren dieser Moleküle mit einer simulierten Bandenkontur verglichen. Die für die Simulation benötigten Rotationskonstanten (d.h. Geometrien) wurden den *ab initio* Berechnungen entnommen und sind in den Tab. 9 und 10 zusammengefaßt. Die Rotationskontur wird simuliert durch Berechnung der rovibronischen Übergänge eines Moleküls vom Typ des asymmetrischen Kreisels. Neben den Rotationskonstanten für den S_0 und den S_1 Zustand geht als Parameter noch die (Rotations-)Temperatur in die Simulation ein. Diese wurde so angepaßt, daß die Bandenbreiten der simulierten und der experimentellen Kontur übereinstimmen. Für die Simulation wurden Übergänge bis zur Rotationsquantenzahl $J = 50$ berücksichtigt. Das simulierte Linienspektrum wurde anschließend noch mit einer Gauss-Kurve mit 3000 MHz (FWHM) gefaltet, um die spektrale Bandbreite des Lasers ($\sim 0.1 \text{ cm}^{-1}$) zu berücksichtigen. Diese spektrale Bandbreite reicht nicht aus, um einzelne rovibronische Übergänge auflösen zu können und man beobachtet daher nur eine Bandenkontur statt des vollständig aufgelösten Rotationsspektrums. Das ursprünglich von Prof. Pratt (University of Pittsburgh, USA) entwickelte Programm für die Simulation wurde freundlicherweise von Prof. Kleinermanns (Heinrich-Heine Universität, Düsseldorf) zur Verfügung gestellt.

Für ABN und DMABN ist bekannt, daß das Übergangsmoment vom Grund- in den LE Zustand entlang der kurzen Molekülachse (b-Achse) orientiert ist. In der C_{2v} Punktgruppe zeigen totalsymmetrische vibronische Übergänge dann bei $S_1 \leftarrow S_0$ ($\tilde{A}_2 \leftarrow \tilde{X}_1$) Anregung die typische doppelköpfige, b-Typ Rotationskontur, bei welcher der Q-Zweig fehlt. Demgemäß wurde die Simulation für Übergänge vom b-Typ durchgeführt.

ABN: Die experimentell gemessene und die simulierte Bandenkontur des 0_0^0 Übergangs von ABN sind in Abb. 92 gezeigt. Die Rotationskonstanten für den Grund- und den LE Zustand wurden den auf dem HF/cc-pVDZ und CIS/cc-pVDZ Niveau berechneten Geometrien entnommen. Die Rotationskonstanten im S_1 Zustand entsprechen damit einer planaren Konformation von ABN. Für die Rotationstemperatur ergab sich ein Wert von 20 K. Zusätzlich ist in Abb. 92 noch eine weitere simulierte Bandenkontur gezeigt, bei der eine

pyramidale Gleichgewichts-Konformation für die Aminogruppe im Grund- und im LE Zustand angenommen wurde. Die beiden simulierten Bandenkonturen unterscheiden sich im Ausmaß der Rotationsstruktur im R-Zweig, die, im Falle der Simulation für eine pyramidale Konformation in beiden Zuständen, wesentlich stärker ausgeprägt ist. Die beste Übereinstimmung mit der experimentellen Rotationskontur zeigt sich für die mit der planaren Konformation im angeregten Zustand simulierte Kontur, da in beiden Spektren die Rotationsstruktur im hochenergetischen Teil des R-Zweiges fehlt.

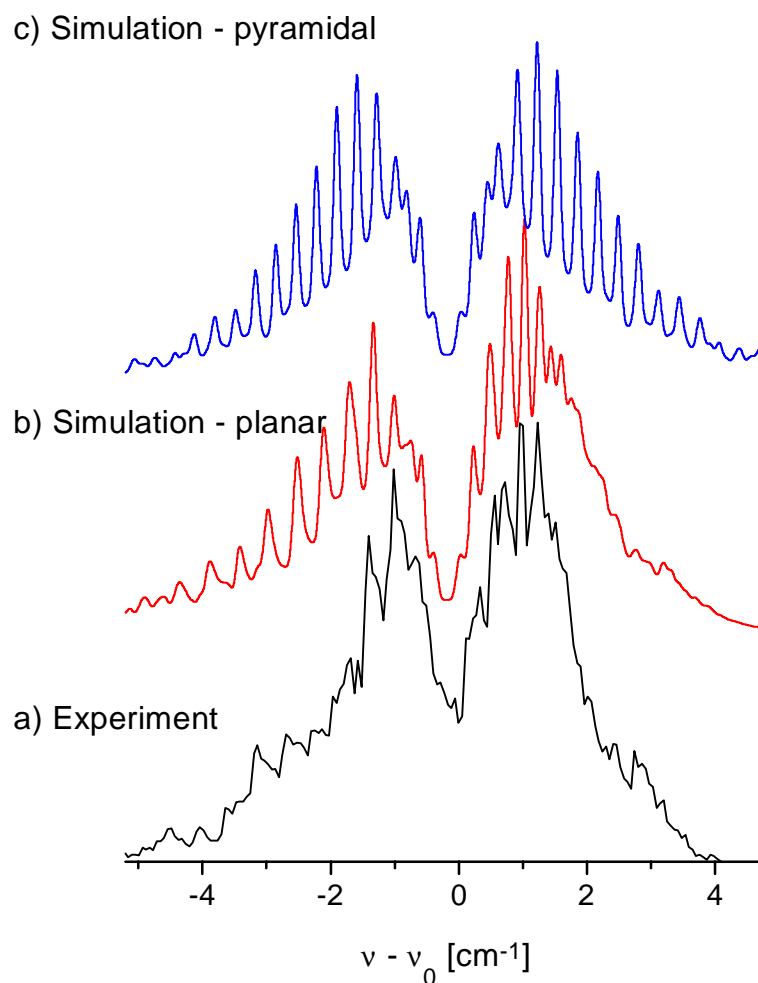


Abb. 92 Rotationskontur des 0_0^0 Übergangs von ABN. a) die experimentell gemessene Kontur, b) die simulierte Kontur für eine planare Aminogruppe im LE Zustand, c) die simulierte Kontur für eine pyramidale Aminogruppe im Grund- und im LE Zustand. Die unter Verwendung der Rotationskonstanten von Meerts et al. aus Ref. [218] simulierte Kontur unterscheidet sich nur geringfügig von der in b) gezeigten Kurve.

Ein vollständig rotationsaufgelöstes Spektrum des 0_0^0 Übergangs von ABN wurde von Meerts et al. aufgenommen.²¹⁸ Die Rotationskonstanten wurden dabei durch eine Fit-Prozedur an das experimentelle Spektrum erhalten. Die von Meerts erhaltenen Rotationskonstanten für den S_1 und S_0 Zustand sind in sehr guter Übereinstimmung mit den hier aus den *ab initio* Geometrieoptimierungen erhaltenen Konstanten (Tab. 9).

Tabelle 9. Rotationskonstanten (in [MHz]) von ABN. Die Angaben in Klammern geben die Differenz $A' - A''$, ... an.

	S_0			S_1		
	A''	B''	C''	A'	B'	C'
Meerts [#]	5579.3	990.3	841.4	5262.7 (-317)	1001.1 (+11)	841.5 (+0.1)
HF/cc-pVDZ [§]	5648.3	995.7	847.1	5357.8 (-291)	1006.4 (+11)	847.2 (+0.1)
MP2/6-31G(d)	5574.1	983.1	836.4			

entnommen Ref. [218] ; § bzw. CIS/cc-pVDZ

Nur im Grundzustand gibt es für die Rotationskonstante A'' eine größere Abweichung, die vermutlich durch den unpräzisen (zu kleinen) Wert für die Nitril-Bindungslänge auf dem HF-Niveau verursacht wird. Dies wird aus den Rotationskonstanten für die auf dem MP2 Niveau optimierten Struktur deutlich. Der wesentliche Unterschied zwischen der MP2 und der HF-Struktur ist die Länge der Nitrilbindung, die auf dem MP2 Niveau 4 pm länger ist, sowie die stärkere Pyramidalisierung der Aminogruppe. Beides verursacht eine Zunahme des Trägheitsmomentes entlang der a-Achse und damit eine Verkleinerung der Rotationskonstante A'' . Die Abweichungen bezüglich dieser Rotationskonstante können daher auf den korrekten Wert für die Nitrilbindungslänge zurückgeführt werden. Meerts et al. leiteten jedoch aus ihren Rotationskonstanten und der Größe des Inertialdefektes von $\Delta I = -0.281 \text{ amu } \text{Å}^2$ eine nicht-planare Geometrie für ABN im LE Zustand ab. Dies ist im Widerspruch zur hier gefundenen planaren Geometrie. Da für die optimierte CIS/cc-pVDZ Geometrie mit einer planaren Aminogruppe der Inertialdefekt jedoch von ähnlicher Größe ist ($\Delta I = -0.279 \text{ amu } \text{Å}^2$), ist die Schlußfolgerung einer nicht-planaren Geometrie nicht zwingend. Die *ab initio* Optimierungen bestätigen vielmehr die Rotationskonstanten aus den hochaufgelösten Untersuchungen von Meerts et al.²¹⁸, zeigen jedoch gleichzeitig, daß die daraus gezogenen Rückschlüsse vermutlich falsch sind.

DMABN: Zur Simulation für DMABN wurde ein Übergang im Bereich des 0_0^0 Übergangs ausgewählt, der im R2PI-Spektrum in Abb. 90 mit einem Stern gekennzeichnet ist. Die simulierte und experimentelle Bandenkontur sind in Abb. 93 gezeigt. Die Rotationskonstanten wurden der *ab initio* Rechnung mit dem D95 Basissatz entnommen und entsprechen einer verdrillten Dimethylaminogruppe im angeregten Zustand (Tab. 10). Für die Rotationstemperatur wurden 14 K erhalten. Diese ist im Vergleich zu ABN niedriger, da das Spektrum mit einem höheren Stagnationsdruck aufgenommen wurde, der zu einer effizienteren Abkühlung im Molekularstrahl führte. Weiterhin ist in Abb. 93 noch eine simulierte Bandenkontur für eine Geometrie mit unverdrillter Konformation der Dimethylaminogruppe gezeigt.

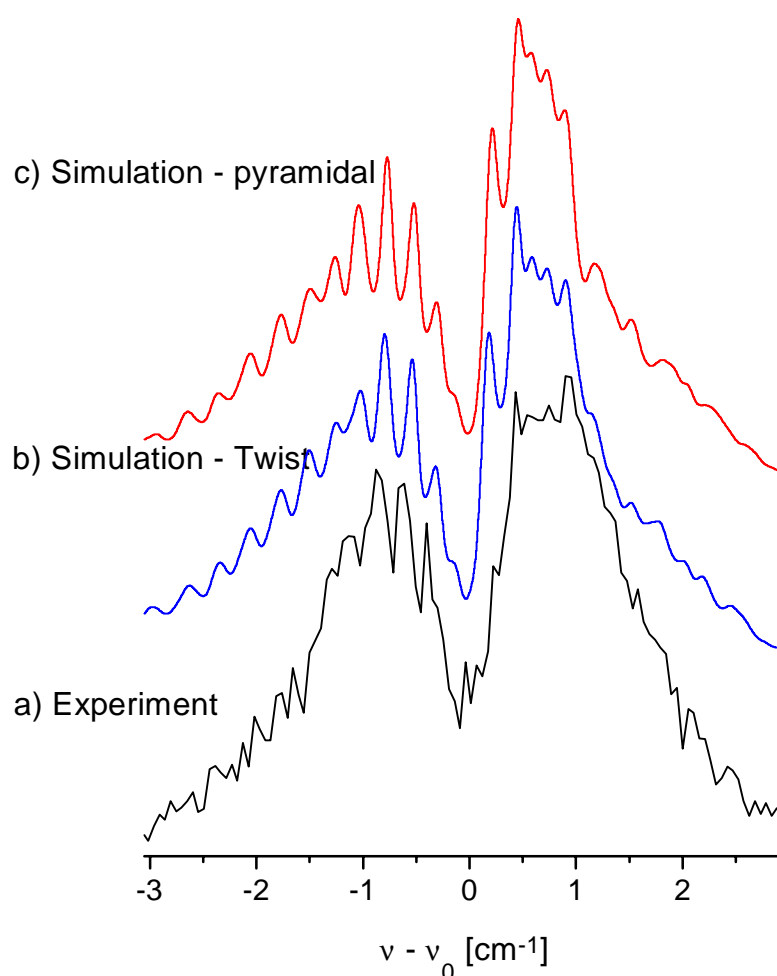


Abb. 93 Rotationskontur des in Abb. 90 mit einem * markierten Übergangs von DMABN. a) die experimentell gemessene Kontur, b) die simulierte Kontur für eine gedrehte Aminogruppe im LE Zustand, c) die simulierte Kontur für eine nicht verdrillte Konformation der Aminogruppe im Grund- und im LE Zustand.

Tabelle 10. Rotationskonstanten (in [MHz]) von DMABN auf dem HF bzw. CIS/D95 Niveau. Die Angaben in Klammern geben die Differenz $A' - A''$, ... an.

S_0			S_1		
A''	B''	C''	A'	B'	C'
3469.2	575.5	496.7	3367.2 (-102)	569.4 (-6)	496.4 (-0.3)

Die beiden simulierten Bandenkonturen sind sich sehr ähnlich. Der Grund für die Unempfindlichkeit der Bandenkonturen bezüglich des Twistwinkels ist eine Folge der Ähnlichkeit der Trägheitsmomente für beide Geometrien, die durch die Größe der Dimethylaminogruppe verursacht ist. Eine eindeutige Überprüfung ist damit nicht möglich. Es bleibt jedoch festzuhalten, daß die simulierte Bandenkontur für die verdrillte Konformation nicht im Widerspruch zur experimentellen Kontur steht.

b) R2PI und DE Spektren:

Aus der Lage der vibronischen Übergänge in den Absorptions- und Emissionsspektren lassen sich im begrenzten Umfang auch Rückschlüsse auf die Molekülgeometrie gewinnen.

DMABN: Das charakteristische Muster der Übergänge von niederenergetischen Moden im R2PI Spektrum von DMABN wird verursacht durch die Dimethylaminogruppe und ist in Abb. 94 nochmals, zusammen mit einem Fluoreszenzanregungsspektrum, in höherer Auflösung gezeigt.

In einer Analyse von Bernstein et al. wurde das Muster der sieben niederenergetischen Übergänge in der 0_0^0 Region einer Progression der Dimethylamino-Torsionsmode und der Aminoinversionsmode (die an der aufgespaltenen Struktur erkennbar ist) zugeordnet.¹⁴⁷ Aus einer FC-Analyse wurde ein Verdrillungswinkel von 30° für die Dimethylaminogruppe im angeregten Zustand abgeleitet. Eine andere Zuordnung wurde von Wallace et al. gegeben, der die niederenergetischen Übergänge den Torsionsmoden der Methylgruppen zuordnete. Die FC-Analyse von Bernstein wurde weiterhin wegen der Verwendung einer falsche Symmetrie für das Potential kritisiert. Die Verwendung eines Potentials richtiger Symmetrie durch Gordon

fürte jedoch zu einem ähnlichen Twistwinkel, wenn auch andere Barrieren für die Torsionsbewegung erhalten wurden.¹⁴⁸

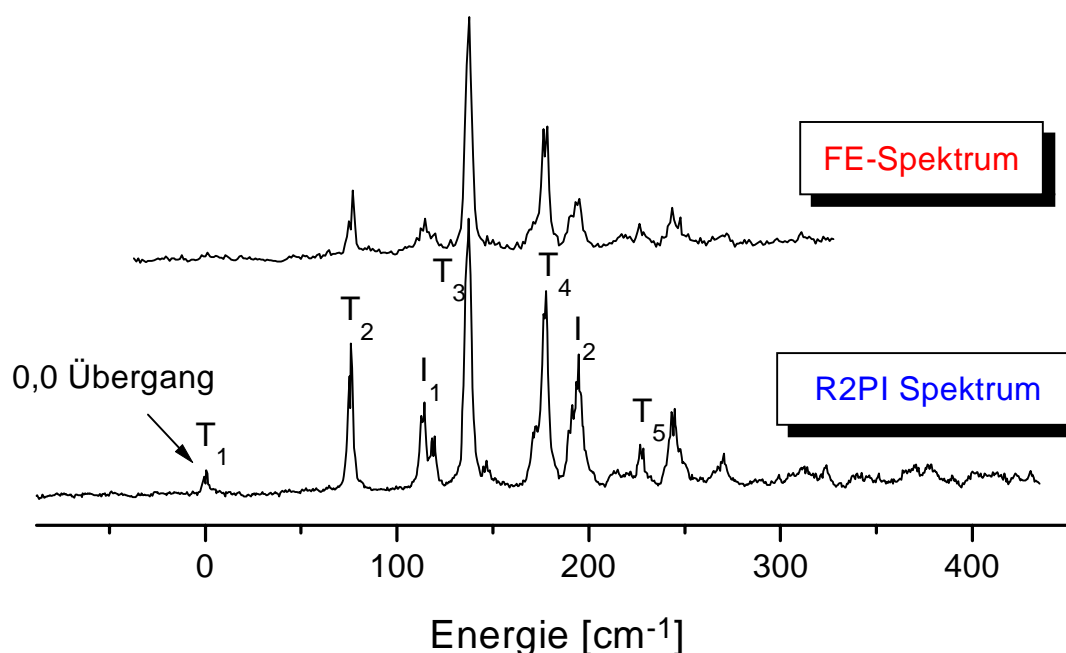


Abb. 94 R2PI und Fluoreszenzanregungsspektrum des 0_0 Bereiches von DMABN. Die Übergänge, die der Progression der Twist- bzw. der Amino-inversions-Mode zugeordnet werden, sind mit T_x bzw. I_y gekennzeichnet.

Die berechneten harmonischen Schwingungsfrequenzen aus den *ab initio* Rechnungen sind für eine eindeutige Zuordnung dieser niederenergetischen Übergänge sicherlich nicht ausreichend genau (Tab. 11). In der Analyse von Bernstein wird von Progressionen der Twistmode mit einer Fundamentalen von 75 cm^{-1} und der Inversionsmode mit einer Fundamentalen von 115 cm^{-1} ausgegangen.¹⁴⁷ Die berechneten Frequenzen für diese Moden sind 34 bzw. 121 cm^{-1} und liegen damit im Bereich der experimentellen Energien. Für die Methyltorsionsmode wird eine Energie von 131 cm^{-1} berechnet. Wenn man davon ausgeht, daß die energetische Reihenfolge der berechneten Mode der Realität entspricht, ist die Zuordnung nach Bernstein wahrscheinlich zutreffend. Die *ab initio* Rechnung findet weiterhin zwei "butterfly"-ähnliche Moden (auch als Amino-inversionsmoden zu beschreiben) mit einer Energie von 46 und 142 cm^{-1} , die möglicherweise für die bislang nicht zugeordneten Übergänge niedriger Intensität bei 146 und 244 cm^{-1} verantwortlich sind. Mit der Annahme der Richtigkeit der FC-Analysen von Bernstein bzw. Gordon folgt damit aus dem R2PI Spektrum von DMABN eine Verdrillung der Dimethylaminogruppe um ca. 30° im LE Zustand.

Tab. 11. Experimentelle und theoretische Schwingungsfrequenzen von DMABN im LE Zustand.

berechnete Schwingungsenergie [cm^{-1}]	Modenform nach <i>ab initio</i> Rechnung	Übergang im R2PI Spektrum [cm^{-1}]	Experimentelle Zuordnung
34	Amino Twist	75, 136, 176, 227	Progression Twist [#]
46	butterfly		
121	Amino Inversion	115, 192	Progression Inversion [#]
131	Methyl Torsion		
141	butterfly	(146)	?
147	butterfly	(244)	?
340	6a	373	6a [§]
498	12	494	10b [§]
678	?		
793	1	780	12 [§]

nach Ref. [147], § nach Ref. [126]

Die Übereinstimmung des 1C-R2PI Spektrums mit dem Fluoreszenzanregungsspektrum bedarf noch eines Kommentars. Für das DMABN Monomer bedeutet dies, daß trotz der großen Geometrieänderung durch die Torsionsbewegung der Dimethylaminogruppe der Ionisationsquerschnitt $S_1 \rightarrow |\text{ion}\rangle$ konstant bleibt. Dies deutet auf ähnliche Potentialkurven im S_1 wie im ionischen Zustand hin. Andererseits ist wegen der weit über dem Ionisationspotential liegenden Ionisierungsenergie davon auszugehen, daß die Dichte der erreichbaren Zustände im Ion sehr hoch ist und damit FC-Faktoren den Ionisationsquerschnitt nicht mehr gravierend beeinflussen.

ABN: Der intensive 0_0^0 Übergang im R2PI Spektrum deutet auf nur geringe Strukturänderungen infolge der Anregung hin (Abb. 88). Die Zunahme der Frequenz für die Amino-inversionsschwingung ($\Delta\nu = 2$) von 430 cm^{-1} im Grundzustand zu 807 cm^{-1} im LE Zustand ist ein klares Anzeichen für eine planare Gleichgewichtskonformation der Aminogruppe im angeregten Zustand. Diese stark unterschiedlichen Schwingungsenergien, welche die Spiegelsymmetrie zwischen Emissions- und Absorptionsspektrum zerstören, sind charakteristisch für unterschiedliche Potentialkurven für diese Mode in beiden Zuständen. Die größere Schwingungsfrequenz im LE Zustand ist eine Folge der Verkleinerung der Barrierenhöhe für die Inversionsmode, die im Falle einer planaren Gleichgewichtskonformation der Aminogruppe völlig verschwindet. Die fehlende Spiegelsymmetrie zwischen R2PI und Emissionsspektrum wurde auch für Anilin gefunden und analog interpretiert (Abb. 95).⁵⁶ Diese spektroskopischen Daten bestätigen damit die *ab initio* Geometrieoptimierungen für ABN.

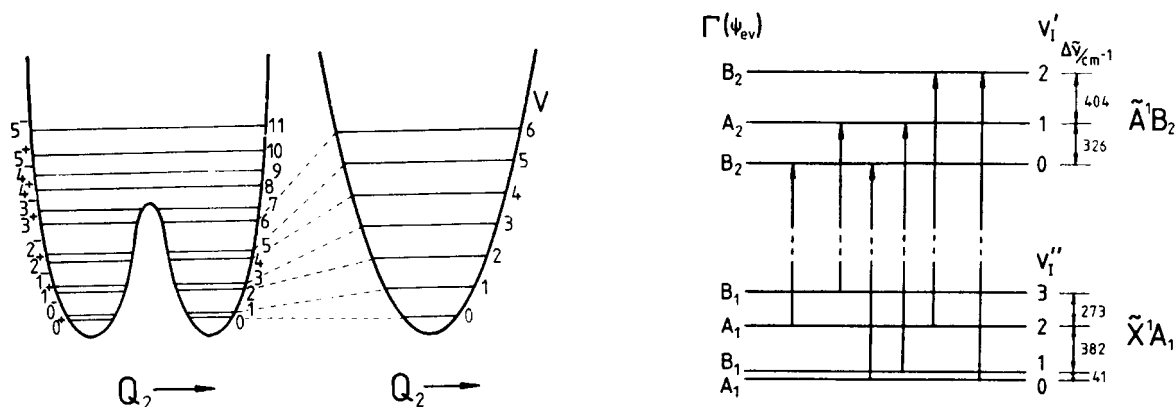


Abb. 95 Potentialkurven und Energieniveaus für die Inversionsmode Q_2 von Anilin im S_0 und S_1 Zustand (aus Ref. [56]). Die Potentialkurve besitzt im Grundzustand, bei einer pyramidalen Gleichgewichtskonformation, ein Doppelminimum und im elektronisch angeregten Zustand, bei einer planaren Gleichgewichtskonformation, ein einziges Minimum. Durch die Inversionsaufspaltung kommt es zu stark unterschiedlichen Energieabständen zwischen den Schwingungsniveaus der Inversionsmode in beiden Zuständen. Dadurch hat die mit zwei Quanten besetzte Inversionsmode bei Anilin eine Energie von 423 cm^{-1} im $S_0 (= A_1)$ und von 730 cm^{-1} im $S_1 (= B_2)$ Zustand.

EIN: Neben dem auffälligen Linienreichtum im R2PI Spektrum von EIN kann eine bemerkenswerte Rotverschiebung des 0_0^0 Übergangs im Vergleich zu den anderen Anilinderivaten beobachtet werden. Die Verschiebung des 0_0^0 Überganges von EIN beträgt gegenüber ABN $\sim 1500 \text{ cm}^{-1}$ (Tab. 1). Die starke Rotverschiebung kann auf die stark verzerrte Phenylringgeometrie im Grund- und im angeregten Zustand von EIN zurückgeführt werden, die kaum Ähnlichkeit mit der unverbrückter Anilinderivate aufweist. Nahezu die gleiche Rotverschiebung wird auch gegenüber OMCA beobachtet. OMCA hat wie EIN einen Alkylsubstituenten in ortho-Position zur Aminogruppe und man könnte daher ähnliche elektronische Strukturen erwarten, was offensichtlich jedoch nicht der Fall ist. Anregungsenergien hängen auf komplexe Art von der Orbitalstruktur ab. Eine einfache Korrelation der $S_1 \leftarrow S_0$ Anregungsenergie mit der HOMO-LUMO Energiedifferenz ist nicht möglich, weil u.a. zweifach angeregte Konfigurationen im angeregten Zustand eine große Rolle spielen (ist aber auch sonst prinzipiell nicht möglich).⁸⁶ Das Blockieren der Twistbewegung durch den fünf-gliedrigen Ring führt also zu einer völlig neuen elektronischen Struktur im elektronischen π -System von EIN. Dies ist ein Hinweis darauf, daß das Einführen oder Ändern von Substituenten an DMABN zu einer komplexen Änderung der elektronischen Struktur (Orbitalenergien) führen kann. Unterschiede im photophysikalischen Verhalten von

Anilinderivaten einzig auf Unterschiede in der Grundzustandsgeometrie oder der Fähigkeit der Twistbewegung zurückzuführen, müssen daher mit Vorsicht begegnet werden. Auf diese Problematik in Zusammenhang mit der Entwicklung des TICT-Modells aus den Modellverbindungsstudien wurde auch bereits von Zachariasse und Roos hingewiesen.^{105,118}

OMCA: Das R2PI Spektrum von OMCA ist in Abb. 96 gezeigt. Im Gegensatz zu Rettschnick et al. wird der Übergang bei 32662 cm^{-1} dem 0_0^0 Übergang des Monomers zugeordnet (10 cm^{-1} blauverschoben zur Angabe von Rettschnick et al.¹¹⁴), da für den von Rettschnick angegebenen Übergang Hinweise auf einen 'hot band' Charakter erhalten wurden (Intensitätsverhältnis abhängig vom Stagnationsdruck).

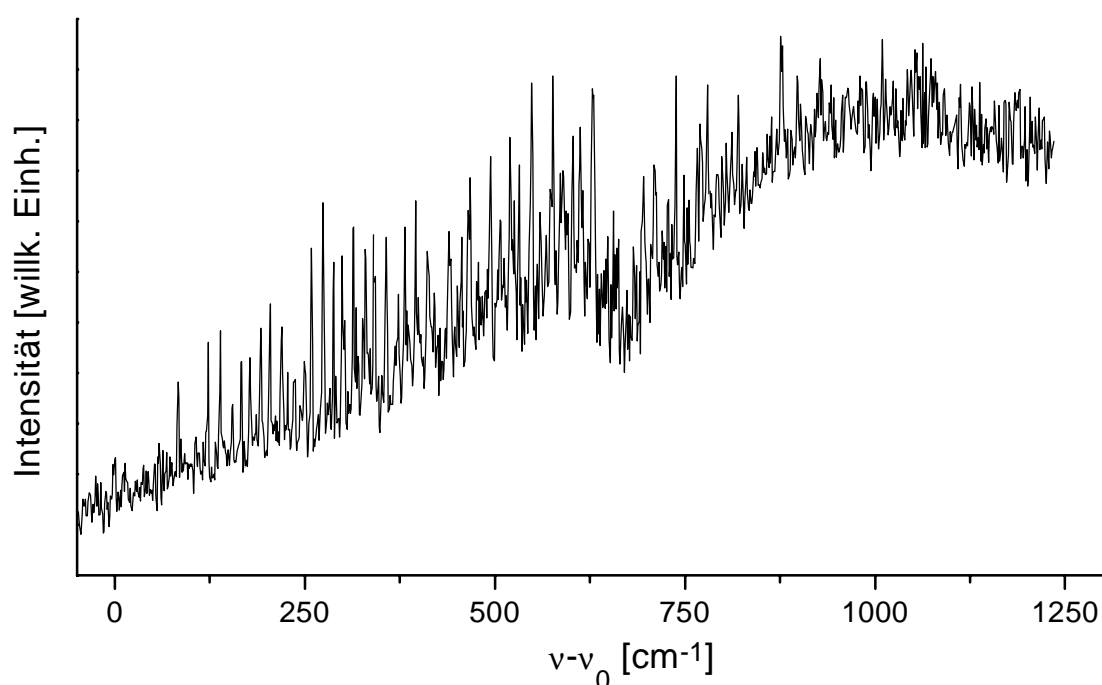


Abb. 96 R2PI Spektrum von OMCA. Die Abnahme des Ionensignals bei $\sim 625\text{ cm}^{-1}$ ist auf Fluktuationen der Laserenergie zurückzuführen.

Das Spektrum ist durch den auffallend großen Linienreichtum und der Zunahme des Untergrundes mit zunehmender Anregungsenergie geprägt (im Vergleich zu DMABN). Das Fehlen eines Peakmusters im Bereich des elektronischen Ursprungs, welches mit dem für DMABN vergleichbar ist, deutet auf eine starke Störung der Potentialfläche des angeregten Zustandes hin. Es ist anzunehmen, daß durch die zusätzliche Methylgruppe die Torsionsbewegung der Dimethylaminogruppe in Richtung auf einen Torsionswinkel von 0° erschwert wird und in Richtung auf einen Torsionswinkel, der größer als im Grundzustand ist,

erleichtert wird. Diese, im Vergleich zu DMABN, veränderten Barrieren bewirken eine Reduktion der Torsionsschwingungsfrequenz und tragen so zur Komplexität des R2PI Spektrums bei. Zusätzlich können Moden der Methylgruppe (interner Rotor) in der ortho-Position zur Komplexität des R2PI Spektrums beitragen.

4.3.4 Diskussion der *ab initio* Optimierungen

Die Ergebnisse der Geometrieoptimierungen können im Hinblick auf die Zuverlässigkeit der *ab initio* Verfahren und im Hinblick auf die Photophysik der untersuchten Anilinderivate diskutiert werden.

Wie der Vergleich mit der Röntgenstrukturanalyse zeigt, wird im Grundzustand die Geometrie der Aminobenzonitrile durch die *ab initio* Verfahren ausgezeichnet beschrieben. Eine gute Übereinstimmung zwischen beiden Geometrien wird bereits auf dem HF-Niveau mit mittelgroßen Basissätzen (6-31G(d)) erzielt. Bestimmte Geometrie-Parameter, namentlich die Konformation der Aminogruppe und die Nitril-Bindungslänge, zeigen jedoch eine starke Abhängigkeit von der verwendeten Methode und Basis. Im Falle von ABN führt sowohl die Berücksichtigung von Elektronenkorrelation (HF \rightarrow CISD/3-21G) wie eine ausreichende Flexibilität des Basissatzes (HF, 3-21G \rightarrow 6-31G(d)) zu einer nicht-planaren Gleichgewichts-Geometrie mit einer pyramidalen Aminogruppe im Grundzustand. Bei DMABN liefern beide post-HF Verfahren (MP2, DFT) unterschiedliche Konformationen für die Dimethylaminogruppe. Dies kann möglicherweise auf die unterschiedliche Art und Weise zurückgeführt werden, mit der diese Verfahren Elektronenkorrelation berücksichtigen. Die größere Nitril-Bindungslänge, die mit den post-HF Verfahren erhalten wird, ist vermutlich auf die Dreifachbindung zurückzuführen, in der Elektronenkorrelation aus offensichtlichen Gründen eine größere Bedeutung hat.

Derartige kritische (d.h. schwer zu berechnende) Geometrieparameter können nur erkannt werden, wenn zur Geometrieoptimierung unterschiedliche Basissätze und Methoden verwendet werden. Um Fehlinterpretationen zu vermeiden, sollte daher immer der Einfluß von Elektronenkorrelation und Basissatzgröße auf die optimierte Struktur untersucht werden.

Die (geringen) Abweichungen zwischen der *ab initio* Geometrie und der Kristallstruktur können unter anderem darauf zurückgeführt werden, daß sich im ersteren Fall das Molekül im isolierten Zustand befindet, während im letzteren Fall die Festkörperstruktur erhalten wird, die

durch intermolekulare Wechselwirkungen im Kristall davon verschieden sein kann. Weiterhin sind auch Röntgenstrukturanalysen nicht von Fehlern befreit, was insbesondere auf die Lokalisierung von H-Zentren zutrifft. Die unterschiedlichen Konformationen der Dimethylaminogruppe (planar bzw. pyramidal) in den beiden publizierten Kristallstrukturen^{150,151} für DMABN sind dafür ein weiterer Beleg. Die Bestimmung der Konformation der Aminogruppe ist also sowohl experimentell wie theoretisch gleichermaßen schwierig. Aufgrund der Tatsache, daß Moleküle nicht starr in der Gleichgewichtskonformation verharren, sondern durch die (Nullpunkts-) Schwingungen flexibel sind, ist die Bestimmung der Konformation der Dimethylaminogruppe vielleicht auch nicht von ausschlaggebender Bedeutung.²¹⁹ Die Inversionsmode (bzw. Pyramidalisierungsmode) führt im Falle beider Gleichgewichtsgeometrien (pyramidal bzw. planar) zu einer ständigen Umwandlung beider Konformationen und macht damit eine Unterscheidung zwischen beiden Strukturen für die Photophysik größtenteils irrelevant.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß *ab initio* Optimierungen auf ausreichend hohem Niveau (etwa ab HF/6-31G(d)) für die Bestimmung von Grundzustandsgeometrien für die hier untersuchten Moleküle eine schnelle, zuverlässige und preiswerte Methode darstellen. Es werden dabei Geometrien erhalten, deren Fehler bezüglich Bindungslängen im Bereich von ~ 2 pm (= 2%) liegen. Dies liegt damit in einem Genauigkeitsbereich, der auch von den meisten anderen Methoden nicht übertroffen wird, wenn man beispielsweise Unterschiede in der Festkörper- und Gasphasenstruktur oder Fehler in der Fit-Prozedur bei rotationsaufgelösten Messungen (Mikrowellenspektroskopie) in Betracht zieht.

Die günstigen Resultate für den Grundzustand setzen sich im angeregten Zustand nicht uneingeschränkt fort. Das CIS-Verfahren ist für Optimierungen des angeregten Zustandes der Anilinderivate nur bedingt geeignet. Dies ist vermutlich im wesentlichen auf die spezifischen Eigenheiten der Anilinderivate zurückzuführen. Sowohl der geringe S_1/S_2 - Abstand, wie die niedrige Symmetrie der untersuchten Moleküle sind Gründe für die Schwierigkeiten der CIS Methode, wie beispielsweise das Finden von "falschen" imaginären Frequenzen bei ABN. Die "falsche" (nicht dem Experiment entsprechende) Polarisation des LE Zustandes von DMABN ist eine Folge der falschen energetischen Abfolge des L_b und des L_a Zustandes, deren Energien bei dieser Geometrie nahezu gleich sind. Den Entwicklern der CIS-Methode sollte jedoch zu gute gehalten werden, daß die exakte Bestimmung von Energien in angeregten Zuständen nicht

Ziel des Verfahrens ist. Die Tatsache, daß die CIS Methode eine den experimentellen Ergebnissen entsprechende Geometrie im angeregten Zustand findet, läßt das CIS Verfahren dennoch als Methode zur Geometrieoptimierung für die Anilinderivate als bedingt geeignet erscheinen. Insbesondere das Finden einer verdrillten Geometrie für DMABN ist erstaunlich. Keine der publizierten semi-empirischen Rechnungen führte zu dieser Struktur. Das ein *ab initio* Verfahren auf relativ einfachem Niveau "von alleine" anfängt, im Laufe der Optimierung die Dimethylaminogruppe aus der Phenylringebene zu drehen, ist daher um so erstaunlicher.

Die berechneten Schwingungsfrequenzen im Grundzustand, für welche die harmonische Näherung gültig ist, sind auf dem MP2 und dem DFT Niveau in sehr guter Übereinstimmung mit den experimentellen Frequenzen. Sowohl die HF- wie die CIS Rechnungen überschätzen die Schwingungsfrequenzen im Grund- bzw. angeregten Zustand. Die Unterschiede zwischen den theoretischen und experimentellen Schwingungsfrequenzen sind eine Folge der Vernachlässigung von Anharmonizitäten und der unvollständigen Berücksichtigung der Elektronenkorrelation in der theoretischen Behandlung. Durch Skalieren mit einem von diesen Rechnungen unabhängig ermittelten Faktor kann eine zufriedenstellende Übereinstimmung erreicht werden. Die gute Übereinstimmung für die Vibrationsenergien bestätigt die Qualität der Potentialkurven und damit der optimierten Geometrien. Die in der Literatur zum Teil vorgenommene Zuordnung von Übergängen in den R2PI- und Emissions-Spektren wird durch die *ab initio* Rechnungen größtenteils bestätigt. Dazu gehört die Zuordnung der niederenergetischen Moden von DMABN zur Twist- und Inversionsbewegung der Dimethylaminogruppe und die Zuordnung der totalsymmetrischen Ringgerüstschwingungen bei ABN. Für EIN konnte die große Zahl an Übergängen im R2PI Spektrum auf lange Progressionen von niederenergetischen Fundamentalschwingungen und deren Kombinationsmoden zurückgeführt werden. Neben der Schwingungsanalyse werden die berechneten Geometrien im angeregten Zustand weiterhin durch die Rotationskonturen und die FC-Analyse der R2PI Spektren von DMABN und ABN bestätigt. Abschließend muß festgehalten werden, daß mit den *ab initio* Methoden, trotz der z.T. gravierenden Näherungen, Ergebnisse erhalten werden, die dem Experiment oft gleichwertig sind. Dies ist im wesentlichen die Folge der Kompensation von mehreren Defiziten in den *ab initio* Methoden und des Basissatzes. Da von dieser Kompensation nicht automatisch ausgegangen werden kann und Rechnungen auf höchstem Niveau der Theorie momentan nicht praktikabel sind, bleiben Experimente jedoch weiterhin unverzichtbar.

Die übereinstimmenden Resultate der *ab initio* Berechnungen und der spektroskopischen Ergebnisse erlauben es, folgende Rückschlüsse auf die Geometrien von ABN, DMABN und EIN im S_0 und im S_1 Zustand zu ziehen. Bei ABN kommt es infolge der Lichtanregung zu einer Planarisierung[#] der ursprünglich pyramidalen Aminogruppe. Die vergrößerte Delokalisation des elektronischen π -Systems manifestiert sich in einer Abnahme der gesamten Phenylringgröße. Die Anregung in den LE Zustand führt bei DMABN zu einer Verdrillung der Dimethylaminogruppe um ca. 22° . Die dadurch verminderte Delokalisation des π -Systems zeigt sich in der Zunahme der Größe des Phenylrings. Auch die Abhängigkeit der $C_{\text{phenyl}}\text{-NR}_2$ Bindungslänge vom Überlapp des lone pair Orbitals des Amino-Stickstoffs mit dem π -System zeigt diesen Effekt. Während es bei ABN zu einer starken Abnahme kommt, bleibt bei DMABN die Bindungslänge nahezu unverändert. Im Falle von EIN kommt es durch den fünf-gliedrigen Ring bereits im Grundzustand zu einer Verzerrung des Phenylrings, die im LE Zustand weiter zunimmt. Die ausgeprägte Zunahme von zwei Bindungslängen des Phenylrings im angeregten Zustand zeigt, daß das Molekül durch die eingeschränkte Flexibilität der Aminogruppe gezwungen wird, eine ungünstige Geometrie einzunehmen. Ob diese Verzerrung die Folge des Versuchs des Moleküls ist, die Aminogruppe zu drehen oder zu planarisieren ist unklar. Eine Drehung scheint jedoch der wahrscheinlichere Grund zu sein, weil eine planare Geometrie, zwar nicht exakt, aber doch näherungsweise bereits im Grundzustand ohne extrem große Verzerrung eingenommen wird.

Die *ab initio* Rechnungen bestätigen damit das Excimer-Modell als Ursache der dualen Fluoreszenz der homogenen Aggregate *im Überschallmolekularstrahl*. Für die Cluster von ABN, DMABN und EIN wird im Jet ein sehr ähnliches Fluoreszenzverhalten gefunden, obwohl die Geometrien der isolierten Monomere stark unterschiedlich sind. Dies ist ein klarer Hinweis auf das Vorliegen eines Excimer-Mechanismus als Ursache der dualen Fluoreszenz. Bei der Excimerbildung spielt die Monomergeometrie nur eine untergeordnete Rolle, solange beide Monomereinheiten eine Sandwich-Konformation einnehmen können. Für alle drei Moleküle ist das Einnehmen einer Excimer-Geometrie leicht möglich. Weder durch die Verdrillung der Dimethylaminogruppe bei DMABN noch durch die Ethylgruppe bei EIN wird eine Sandwich-Geometrie verhindert. Falls ein anderer Mechanismus, wie z.B. ein intramolekularer Prozeß (TICT, RICT, PICT), wesentlich an der dualen Fluoreszenz der homogenen Cluster beteiligt wäre, würde man aufgrund der unterschiedlichen Geometrien ein

[#] d.h. zu einer planaren Gleichgewichtskonformation

unterschiedliches Verhalten erwarten. Dies ist somit ein weiterer Beweis für die Excimerbildung als Ursache der im Jet beobachteten anomalen Bande.

Hinweise auf eine Relevanz eines RICT oder PICT Prozesses bei der anomalen Fluoreszenz wurden in dieser Untersuchung nicht gefunden. Eine Geometrieoptimierung von ABN bezüglich eines CT Zustandes führte zwar zu einer RICT Geometrie. Auch die Energien und Dipolmomente auf CASSCF Niveau zeigen, daß mit dieser Strukturänderung ein Ladungstransfer und eine energetische Stabilisierung verbunden ist. Dessen ungeachtet wurden aber keinerlei experimentelle Anzeichen für einen RICT Prozeß im angeregten Zustand der untersuchten Aminobenzonitrile gefunden. Obwohl nach den *ab initio* Rechnungen bereits für ABN eine Relaxation in den RICT Zustand möglich sein sollte, wird weder im Jet noch in Lösung duale Fluoreszenz für ABN beobachtet. Dies zeigt, daß die Nitrilbiege-Koordinate bei der Relaxation im angeregten Zustand keine Rolle spielt. Der Grund dafür ist vermutlich eine äußerst geringe Kopplungsstärke zwischen dem LE und dem RICT Zustand.

Die Strukturänderungen von DMABN bieten auch keine Anhaltspunkte für einen PICT Prozeß im angeregten Zustand. Die markanteste Strukturänderung ist die Verdrillung der Dimethylaminogruppe und nicht die Planarisierung der Aminogruppe. Auch das Ausbleiben von dualer Fluoreszenz für das fast planare EIN im angeregten Zustand ist nicht problemlos mit dem PICT Modell in Einklang zu bringen. Gleichwohl kann eine *ab initio* Studie, welche Moleküle unter isolierten Bedingungen betrachtet, einen intermolekularen Prozeß, wie eine Solvens-induzierte Jahn-Teller-Kopplung nicht vollständig ausschließen.

Im Bezug auf die Photophysik der Anilinderivate *in Lösung* können folgende Rückschlüsse gezogen werden:

Die Strukturen der untersuchten Verbindungen im elektronisch angeregten Zustand lassen sich im Rahmen des TICT-Modells verstehen. Bei ABN kommt es im Einklang mit dem TICT-Modell im angeregten Zustand zu keiner Verdrillung der Aminogruppe. Die nur gering veränderte Benzotrileinheit gibt keine Hinweise auf einen photoinduzierten intramolekularen Ladungstransfer. Für DMABN kommt es zu einer Verdrillung der Dimethylaminogruppe und die Änderungen in der Benzotrileinheit zeigen das Vorliegen eines (partiellen) ICT's an. Bei EIN ist eine Relaxation durch Verdrillung der Aminogruppe nicht möglich, wodurch eine

starke Verzerrung der Ring-Geometrie im S_1 Zustand eintritt. Es sei darauf aufmerksam gemacht, daß es zu diesen Strukturänderungen bereits im solierten Zustand kommt, eine Lösungsmittelumgebung also nicht erforderlich ist. Die unterschiedlichen Molekülstrukturen der drei Verbindungen spiegeln, zumindest teilweise, die unterschiedlichen photophysikalischen Eigenschaften in Lösung wider. Während ABN ein gewöhnliches Emissionsspektrum zeigt, beobachtet man bei DMABN duale Fluoreszenz und bei EIN ein biexponentielles Abklingen der LE Fluoreszenz.¹¹⁸

Dagegen läßt sich das Fehlen von dualer Fluoreszenz für das Monomer von DMABN unter den isolierten Bedingungen in einem Überschallmolekularstrahl im Rahmen des TICT-Modells nur unzureichend verstehen. Obwohl ein ICT auch für isolierte Monomere (z.B. TMCA) beobachtet werden kann, ist dies für DMABN nicht der Fall. Das trotz der Verdrillung der Dimethylaminogruppe im angeregten Zustand (wenn auch nicht um 90°) für das isolierte DMABN keine duale Fluoreszenz beobachtet wird, läßt, wie bei den Jet-Experimenten, den Schluß zu, daß der Einfluß eines Lösungsmittels eine unabdingbare Voraussetzung für das Auftreten von dualer Fluoreszenz für DMABN ist. In diesem Zusammenhang muß an das Auftreten von dualer Fluoreszenz in verdünnter Lösung für die Verbindung NMC7 erinnert werden, bei der eine Verdrillung der Aminogruppe um 90° nicht erforderlich ist.

Inwieweit die Strukturänderung von DMABN beim $S_1 \leftarrow S_0$ Übergang, bei gleichzeitigem Fehlen von dualer Fluoreszenz, gegen das TICT Modell spricht, kann von mehreren Seiten gesehen werden. Befürworter des TICT-Modells würden argumentieren, daß der CT Zustand unter isolierten Bedingungen nicht genügend stabilisiert wird, so daß es zu keiner Kopplung mit dem LE Zustand kommt und deshalb die Rotverschiebung nicht beobachtet wird. Andererseits kann man argumentieren, daß im Rahmen des TICT Modells die Rotverschiebung der Fluoreszenz im wesentlichen eine Folge der Repulsion im Grundzustand ist. Diese sollte unter isolierten Bedingungen mit der in Lösung vergleichbar sein. Unter der Annahme vergleichbarer Grundzustandsrepulsionenergien für eine 30° wie eine 90° Verdrillung der Dimethylaminogruppe (nach der *ab initio* Rechnung von Roos et al.¹⁰⁵ ist dies der Fall) müßte dann im Jet auch bei einer Verdrillung von $\sim 30^\circ$ eine rotverschobene Fluoreszenz auftreten. Das dies nicht der Fall ist, deutet darauf hin, daß die Prozesse im angeregten Zustand von DMABN in Lösung komplizierter sein müssen, als vom TICT Modell angenommen wird.

Dies zeigt, daß die Geometrie der Anilinderivate im angeregten Zustand nicht allein ausschlaggebend für das Phänomen der dualen Fluoreszenz in Lösung ist und intermolekulare Aspekte und spezifische Moleküleigenschaften daran entscheidenden Anteil haben. Wie bei der Diskussion der Emissionsspektren bereits ausgeführt, kann eine zweifelsfreie und zwingende Bestätigung für das TICT-Modell nicht durch eine Korrelation mit den unterschiedlichen Konformationen (Verdrillungswinkel) der Dimethylaminogruppe der Modellverbindungen erhalten werden. Die Vernachlässigung der Unterschiede in der Fähigkeit zur IVR und der elektronischen Struktur im angeregten Zustand (Unterschiede in den S_1 und S_2 Potentialflächen), wie sie auch an der überraschend großen Rotverschiebung des 0_0^0 Überganges von EIN deutlich wird, schließen eine solche eindeutige Schlußfolgerung aus.

Die Bedeutung von spezifischen intermolekularen Wechselwirkungen zeigt sich in den Emissionsspektren der heterogenen Cluster von DMABN mit polaren Lösungsmittelmolekülen, die an dieser Apparatur in der Dissertation [183] und den Diplomarbeiten [184,185] untersucht wurden. Dabei wurde gefunden, daß die Emissionsspektren von der Anzahl der Solvensmoleküle im Cluster weitgehend unbeeinflusst sind, was eine spezifische Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel wahrscheinlich macht. Dies wird gestützt durch die von anderen Gruppen publizierten Ergebnisse, die Hinweise auf eine spezifische Wechselwirkung in der Lösungsphase enthalten (s. Abschnitt 2.7.1, S. 60).

Der Einfluß einer spezifischen intermolekularen Wechselwirkung wird auch deutlich an der Excimerbildung für das DMABN Dimer. Der intermolekulare Prozeß der Excimerbildung ist offensichtlich gegenüber dem intramolekularen Prozeß (TICT-Bildung) begünstigt. Statt eines *intramolekularen* Ladungstransfers findet im Dimer eine intermolekulare Exciton-Resonanz-Wechselwirkung statt, die durch die Wechselwirkung der *intermolekularen* Ladungstransferzustände verstärkt wird.

Somit scheint das von Varma vorgeschlagene (Exciplex-)Modell, welches von einer Verdrillung der Aminogruppe ausgeht, gleichzeitig jedoch den intermolekularen Aspekt stärker als das TICT-Modell betont, zur Beschreibung der dualen Fluoreszenz der hier untersuchten Aminobenzonitrile am besten geeignet.

5. Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde durch die Kombination von Experiment und Theorie versucht, Einblick in die Photophysik der Anilinderivate unter Molekularstrahlbedingungen zu erlangen. Mittels laserspektroskopischer Untersuchungen und *ab initio* Rechnungen wurde die Ursache der dualen Fluoreszenz im Jet und die Struktur der Anilinderivate im Grund- und angeregten Zustand bestimmt.

Durch den kombinierten Einsatz von Massenspektrometrie und Fluoreszenzspektroskopie konnte gezeigt werden, daß es im Jet infolge der Bildung von Dimeren zum Auftreten einer rotverschobenen Emissionsbande kommt. Die rotverschobene Fluoreszenz wurde für (fast) alle untersuchten Modellverbindungen beobachtet, wodurch die heute diskutierten Erklärungen für duale Fluoreszenz in Lösung (TICT, PICT, RICT) ausgeschlossen werden konnten. Stattdessen wurde die rotverschobene Emission auf eine Excimerbildung zurückgeführt. Diese Annahme wurde durch eine Abschätzung der Excimer-Emissionsenergie aus der Stabilisierungsenergie des Excimers und durch spektroskopische Hinweise auf die Clusterstruktur bestätigt. Für die Cluster, bei denen die Bildung einer Sandwich-ähnlichen Geometrie (und damit einer Excimer-Geometrie) energetisch ungünstig ist, wurde auch keine duale Fluoreszenz beobachtet.

Die Strukturen der untersuchten Anilinderivate im Grund- und im angeregten Zustand wurden durch *ab initio* Geometrieoptimierungen bestimmt. Für die berechneten Geometrien wurde eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen gefunden. Dies gilt sowohl für die Schwingungsfrequenzen, die aus den Absorptions- und Emissionsspektren erhalten wurden, wie für die Rotationskonstanten. Die theoretischen Ergebnisse sind auch in guter Übereinstimmung zu den publizierten Röntgenstrukturanalysen. Die verwendeten *ab initio* Verfahren erweisen sich daher zur Strukturbestimmung der Anilinderivate als geeignet.

Die strukturelle Relaxation der Aminobenzonitrile im elektronisch angeregten Zustand unterscheidet sich insbesondere bezüglich der konformationellen Änderungen der Aminogruppe. Die Emissionsspektroskopie an den jet-gekühlten und isolierten Monomeren zeigt jedoch, daß die Photophysik nicht ausschließlich durch die Molekülgeometrie bestimmt

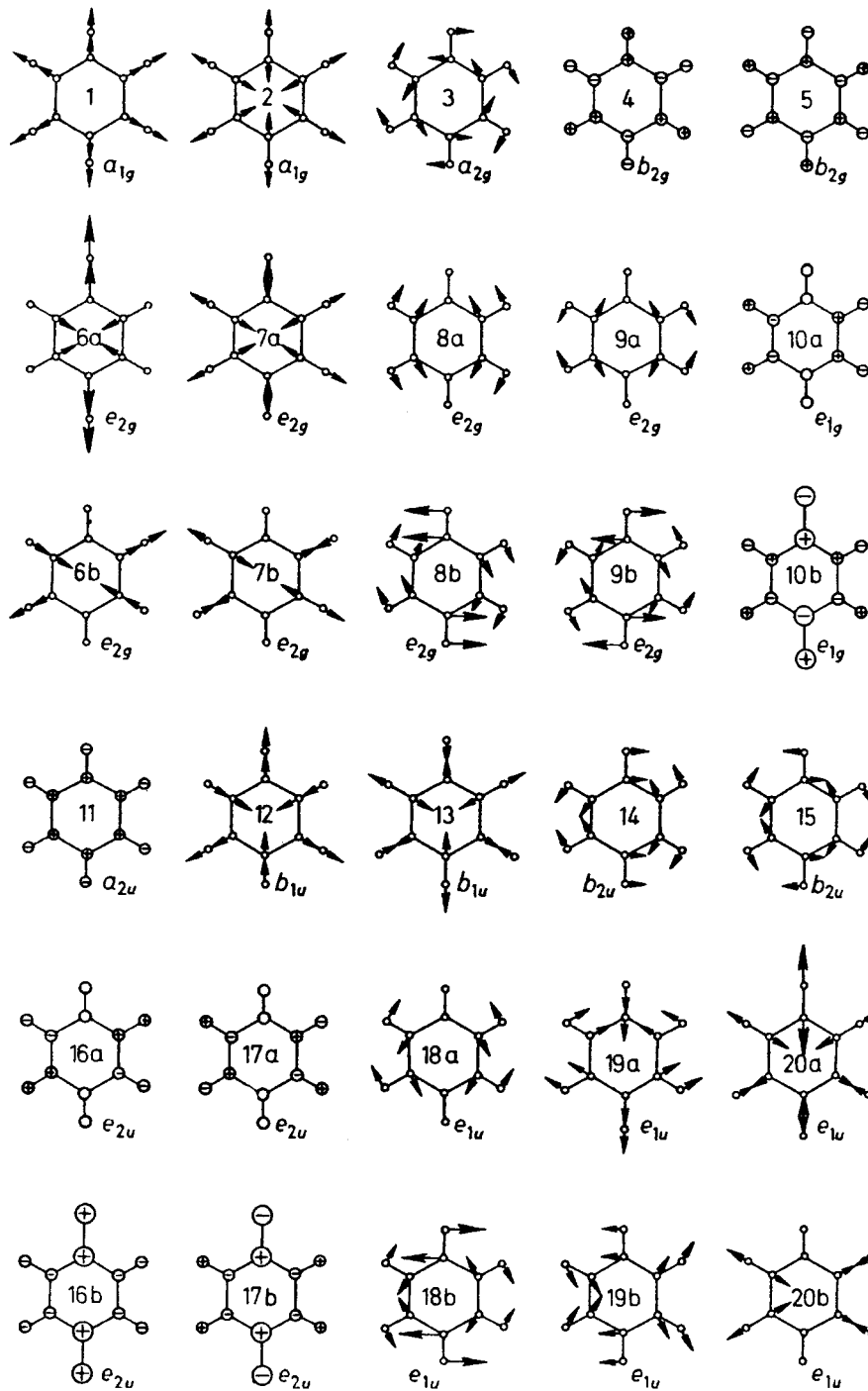
wird. Es müssen zusätzlich insbesondere die unterschiedlichen elektronischen Strukturen und die Fähigkeit zur intramolekularen Schwingungsenergieumverteilung im photophysikalischen Verhalten berücksichtigt werden. Weiterhin müssen auch (spezifische) intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den Lösungsmittelmolekülen und dem Chromophor mit in Betracht gezogen werden. Daraus wurde abgeleitet, daß das TICT-Modell weiterer Verfeinerungen bedarf, um die volle Komplexität des Phänomens der dualen Fluoreszenz der Anilinderivate zu erfassen (wenngleich dies jedoch zu einer Reduktion in der Simplität des TICT-Modells führt und damit dem Sinn einer Modellvorstellung, die eine Vereinfachung zum Ziel hat, zuwiderläuft). Diese gegenläufigen Ziele, zum einen eine genaue Beschreibung der Vorgänge bei der dualen Fluoreszenz und zum anderen die Entwicklung eines einfachen Modells, welches durch leicht erfaßbare Begebenheiten Voraussagen ermöglicht, (und damit automatisch nicht in der Lage ist, das komplexe Verhalten vollständig zu beschreiben) scheinen mitverantwortlich zu sein für die Vielzahl der Publikationen und Erklärungen zu diesem Themengebiet. In einer genauen Betrachtung auf mikroskopischer Ebene reduzieren sich die Unterschiede zwischen den vorgeschlagenen Modellen dabei auf ein Minimum. In allen drei Modellen (TICT, PICT bzw. Exciplexbildung) kommt es bei Lichtanregung in einem Supermolekül, bestehend aus dem Chromophor und 1-2 Lösungsmittelmolekülen, zu einer Änderung der Elektronendichteverteilung des Chromophors. Diese führt dazu, daß sich auch die Elektronendichteverteilung der Solvatmoleküle ändert (Repolarisation in der Sprache des TICT-Modells, Solvens-induzierte Jahn-Teller-Kopplung im PICT-Modell, Austauschwechselwirkung im Exciplexmodell). Mit diesem Prozeß gekoppelt ist eine Strukturänderung der Donorgruppe, die in den meisten Fällen in einer Drehung besteht (auch vom PICT Modell nicht bestritten). Diese Beschreibung der Photophysik der dualen Fluoreszenz auf elementarster Ebene läßt die Unterschiede zwischen den Modellen weitgehend verschwinden.

Zur weiteren Aufklärung der dualen Fluoreszenz der Anilinderivate in Überschallmolekularstrahlen wären drei Experimente von besonderem Interesse. Dazu gehört eine genauere Bestimmung der Molekülstruktur von DMABN im angeregten Zustand. Die Rotationskohärenz-Spektroskopie und zeitaufgelöste IR- (bzw. Raman-) Spektroskopie stellen in diesem Zusammenhang vielversprechende Ansätze dar. Interessant wäre auch die Struktur der Dimere und der heterogenen (1:1) Cluster zu bestimmen. Dies kann beispielsweise durch IR-UV Doppelresonanz-Experimente und aufwendigere *ab initio* Rechnungen bewerkstelligt werden. Die hier postulierten unterschiedlichen Geometrien für das ABN bzw. DMABN Dimer

könnten durch diese Verfahren überprüft werden. Zur besseren Charakterisierung der photophysikalischen Eigenschaften der untersuchten Verbindungen sind weiterhin zeitaufgelöste Fluoreszenz-Messungen nach Kurzzeit-Laseranregung von großem Nutzen. Sie würden es erlauben, Aussagen über die Dynamik im angeregten Zustand zu treffen und könnten bei TMCA und DEOL dazu beitragen, die Ursache der rotverschobenen Fluoreszenz aufzuklären. IR-UV Doppelresonanz-Experimente und Kurzzeitalaserspektroskopie bzw. Rotationskohärenzspektroskopie sind im Arbeitskreis etablierte Methoden und stehen daher mit relativ geringem Aufwand zur Verfügung. Quantenchemische Rechnungen für die Cluster könnten an den Höchstleistungs-Rechenzentren der Bundesrepublik durchgeführt werden.

6. Anhang

Form der Normalmoden von Benzol nach Varsanyi (entnommen Ref. [208]).



7. Literaturverzeichnis

- [1] Hellmut Haberland *Clusters of atoms and molecules* Springer New York 1992
- [2] Hellmut Haberland *Cluster* in *Lehrbuch der Experimentalphysik 5* Bergmann, Schäfer (Hrsg.) deGruyter Berlin 1992
- [3] A.W. Castleman Jr., K. Bowen Jr. *Clusters: structure, energetics, and dynamics of intermediate states of matter* J. Phys. Chem. **100** (1996) 12911
- [4] J.M. Thomas *Michael Faraday and the Royal Institution*: Adam Hilger Bristol 1991
- [5] H. Haken, H. C. Wolf *Molekülphysik und Quantenchemie* Springer Berlin 1991
- [6] Wolfgang Rettig *Ladungstrennung in angeregten Zuständen entkoppelter Systeme- TICT- Verbindungen und Implikationen für die Entwicklung neuer Laserfarbstoffe* Angew. Chemie **98** (1986) 969
- [7] E. Lippert, W. Lüder, H. Boos *Adv. Mol. Spectrosc. Proc. Int. Meet. 4th 1959* (1962), 443.
- [8] Wolfgang Rettig *Photoinduced charge separation via twisted intramolecular charge transfer states* Topics in Current Chem. **169** (1994) 254
- [9] Otto S. Wolfbeis *Fluorescence Spectroscopy* Springer Berlin 1993
- [10] M. Itoh, O. Kajimoto in *Dynamics of excited molecules* K. Kuchitsu (Hrsg.) Elsevier Amsterdam 1994 ; S. 333
- [11] W. Demtröder in *Atomic and Molecular Beam methods Volume 2* Giacinto Scoles (Hrsg.) Oxford University Press New York 1992
- [12] Joshua Jortner *Level structure and dynamics of clusters* Ber. Bunsenges. Phys. Chem **88** (1984) 188
- [13] John M. Hayes *Analytical Spectroscopy in supersonic expansions* Chem. Rev. **87** (1987) 745
- [14] Totaro Imasaka *Laser spectroscopy on organic molecules* Fres. J. Anal. Chem. **355** (1996) 216
- [15] J.M. Hayes, G. J. Small *Rotationally cooled laser-induced fluorescence/gas chromatography* Anal. Chem. **54** (1982) 1202
- [16] C. Gittins, E. Rohlfiing, C. Rohlfiing *Experimental and theoretical characterization of the S1-S0 transition of benzo[a]pyrene* J. Chem. Phys. **105** (1996) 7323
- [17] W. T. Yip, Donald H. Levy *Excimer/Exciplex formation in van der Waals dimers of aromatic molecules* J. Phys. Chem. **100** (1996) 11539
- [18] A. Szabo, N. Ostland *Modern quantum chemistry* McGraw Hill, New York 1982
- [19] O. F. Hagen, W. Obert *Cluster formation in expanding supersonic jets: Effect of pressure, temperature, nozzle size and test gas* J. Chem. Phys. **56** (1972) 1793
- [20] Richard E. Smalley, Lennard Wharton, Donald H. Levy *Molecular optical spectroscopy with supersonic beams and jets* Acc. of Chem. Res. **10** (1977) 139

- [21] W. Demtröder, H.-J. Foth *Molekülspektroskopie in kalten Düsenstrahlen* Phys. Bl. **43** (1987) 7
- [22] Giacinto Scoles *Atomic and molecular beam methods Volume 1* Oxford University Press New York 1988
- [23] Y. Haas, O. Anner *Jet-cooled exciplexes in Photoinduced electron transfer Part A* M. A. Fox, M. Chanon (Hrsg.) Elsevier Amsterdam 1988, S. 305
- [24] G. Keesee, A.W. Castleman, Jr. in *Atomic and molecular clusters* E. R. Bernstein (Hrsg.) Elsevier Amsterdam 1990
- [25] S. Sun, E.R. Bernstein *Aromatic van der Waals Clusters: Structure and Nonrigidity* J. Phys. Chem. **100** (1996) 13348
- [26] E.R. Bernstein *Dynamics and photochemistry of neutral van der Waals clusters* Annu. Rev. Phys. Chem. **46** (1995) 197
- [27] Susan DePaul, David Pullman, Bretislav Friedrich *A pocket model of seeded supersonic beams* J. Phys. Chem. **97** (1993) 2167
- [28] P. K. Sharma, E. L. Knuth, W.S. Young *Species enrichment due to Mach-number focusing in a molecular-beam mass-spectrometer sampling system* J. Chem. Phys. **64** (1976) 4345
- [29] A. Malakhovskii, A. Gedanken *Spatial separation of mixtures of CH₃I + Ar in a pulsed supersonic jet* Chem. Phys. **221** (1997) 215
- [30] A. Malakhovskii, A. Gedanken *Mass spectrometric and electron impact study of the spatial separation of mixtures of butane and argon in a pulsed supersonic jet* J. Chem. Soc. Faraday Trans. **93** (1997) 3005
- [31] Dudley R. Herschbach *Molekulare Dynamik chemischer Elementarreaktionen* Angew. Chemie **99** (1987) 1251
- [32] E. R. Bernstein in *Atomic and molecular clusters* E. R. Bernstein (Hrsg.) Elsevier Amsterdam 1990
- [33] B. Brutschy *Ion-Molecule reactions within molecular clusters* Chem. Rev. **92** (1992) 1567
- [34] Edward W. Schlag, Hans J. Neusser *Multiphoton mass spectrometry* Acc. Chem. Res. **16** (1983) 355
- [35] K. Rademann, B. Brutschy, H. Baumgärtel *Electronic spectroscopy of fluorobenzene van der waals molecules by resonant two-photon ionization* Chem. Phys. **80** (1983) 129
- [36] S. Djafari Dissertation Frankfurt 1997
- [37] J. Michael Hollas *Modern Spectroscopy* John Wiley & Sons Chichester 1987
- [38] Michael Guilhaus *Principles and instrumentation in time- of- flight mass spectrometry* J. Mass Spectrom. **30** (1995) 1519
- [39] Robert J. Cotter *Time- of- flight- mass spectrometry* Am.Chem. Soc. Washington 1994
- [40] W. C. Wiley, I.H. McLaren *Time-of-Flight mass spectrometer with improved resolution* Rev. Sci. Instrum. **26** (1955) 1150
- [41] B.A. Mamyrin *Laser assisted reflectron time- of- flight mass spectrometry* Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes **131** (1994) 1
- [42] U. Boesl, R. Weinkauff, E.W. Schlag *Reflectron time- of- flight mass spectrometry and laser excitation for the analysis of neutrals, ionized molecules and secondary fragments* Int. J. Mass. Spec. **112** (1992) 121

- [43] R. Weinkauff, K. Walter, C. Weickhardt, U. Boesl, E. W. Schlag *Laser tandem mass spectrometry in a Time of Flight Instrument* Z. Naturforsch. **44a** (1989) 1219
- [44] David S. Kliger *Ultrasensitive Laser Spectroscopy* Academic Press New York 1983
- [45] Vladilen S. Letokhov *Laser photoionization spectroscopy* Academic Press Orlando 1987
- [46] M.N.R. Ashfold, J.E. Baggott *Molecular photodissociation dynamics* Royal Society of Chemistry London 1992
- [47] E. Illenberger, J. Momigny *Gaseous molecular ions* Springer New York 1992
- [48] R. Weinkauff, P. Aicher, G. Wesley, J. Grotemeyer, E.W. Schlag *Femtosecond versus nanosecond multiphoton ionization and dissociation of large molecules* J. Phys. Chem. **98** (1994) 8381
- [49] Robert J. Lipert, S. D. Colson *Persistent spectral hole burning of molecular clusters in a supersonic jet* J. Phys. Chem. **93** (1989) 3894
- [50] a) R. H. Page, Y. R. Shen, Y.T. Lee *Local modes of benzene and benzene dimers studied by IR-UV double resonance in a supersonic beam* J. Chem. Phys. **88** (1988) 4621 b) C. Riehn, C. Lahmann, B. Wassermann, B. Brutschy *The structure of mixed aggregates studied by the combination of IR depletion and R2PI spectroscopy* Ber. Buns. Phys. Chem. **96** (1992) 1161
- [51] Peter M. Felker *Rotational coherence spectroscopy: studies of the geometries of large gas-phase species by picosecond time-domain methods* J. Phys. Chem. **96** (1992) 7844
- [52] John W. Hepburn *Photoelectron spectroscopy in a new light: ZEKE photoelectron spectroscopy with coherent vacuum ultraviolet light* Chem. Soc. Rev. **25** (1996) 281
- [53] G. Lembach, B. Brutschy *Mass analyzed threshold ionization of chlorobenzene and chlorobenzene-Ar* Chem. Phys. Lett. **273** (1997) 421
- [54] T. Droz, T. Bürgi, S. Leutwyler *Spectroscopy and dynamics of clusters and nonrigid molecules: experiment and theory* Ber. Bunsenges. Phys. Chem **99** (1995) 429
- [55] Peter F. Bernath *Spectra of atoms and molecules* Oxford University Press New York 1995
- [56] J. Michael Hollas *High Resolution spectroscopy* Butterworths London 1983
- [57] Ian G. Ross *High resolution electronic spectra of large polyatomic molecules* Adv. Chem. Phys. **20** (1971) 341
- [58] C. Reichardt *Solvents and solvent effects in organic chemistry* VCH Weinheim 1988
- [59] Werner Schmidt *Optische Spektroskopie* VCH Weinheim 1994
- [60] Günther von Büнау, Thomas Wolff *Photochemie* VCH Weinheim 1987
- [61] J. R. Lakowicz *Principles of fluorescence spectroscopy* Plenum Press New York 1983
- [62] E. Lippert *Spektroskopische Bestimmung des Dipolmomentes aromatischer Verbindungen im ersten angeregten Singulettzustand* Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. **61** (1957) 962
- [63] Peter J. Rossky, John D. Simon *Dynamics of chemical processes in polar solvents* Nature **370** (1994) 263
- [64] Andrew Gilbert, Jim Baggot *Essentials of molecular photochemistry* Blackwell Scientific London 1991

- [65] Martin Klessinger, Josef Michl *Lichtabsorption und Photochemie organischer Moleküle* VCH Weinheim 1989
- [66] H.G.O. Becker (Hrsg.) *Einführung in die Photochemie* Dt. Verlag der Wiss. Berlin 1991
- [67] T. Förster, K. Kasper *Ein Konzentrationsumschlag der Fluoreszenz des Pyrens* Z. f. Elektrochem. **59** (1955) 976
- [68] T. Förster *Excimere* Angew. Chemie **81** (1969) 364
- [69] H. Beens, H. Knibbe, A. Weller *Dipolar nature of molecular complexes formed in the excited state* J. Chem. Phys. **47** (1967) 1183
- [70] D. Rehm, A. Weller *Isr. J. Chem.* **8** (1970) 259
- [71] G. Kavarnos, N.J. Turro *Photosensitization by reversible electron transfer: theories, experimental evidence, and examples* Chem. Rev. **86** (1986) 401
- [72] Rudolph A. Marcus *Elektronentransferreaktionen in der Chemie - Theorie und Experiment* Angew. Chemie **105** (1993) 1161
- [73] Fernando Bernardi, Massimo Olivucci, Michael A. Robb *Potential energy surface crossings in organic photochemistry* Chem. Soc. Rev. **25** (1996) 321
- [74] A. Devaquet *Avoided crossings in photochemistry* Pure Appl. Chem. **41** (1975) 455
- [75] L. Salem, C. Leforestier, G. Segal, R. Wetmore *On avoided surface crossings* J. Am. Chem. Soc. **97** (1975) 479
- [76] L. Landau, *Phys. Z. Sowjet.* **2**, **46** (1932) und C. Zener, *Proc. Roy. Soc. A* **137** 696 (1932)
- [77] Dean Boyall, Katharine L. Reid *Modern studies of intramolecular vibrational energy redistribution* Chem. Soc. Rev. **26** (1997) 223
- [78] David J. Nesbitt, Robert W. Field *Vibrational energy flow in highly excited molecules: role of intramolecular vibrational redistribution* J. Phys. Chem. **100** (1996) 12735
- [79] Charles S. Parmenter *Vibrational Redistribution within excited electronic states of polyatomic molecules* Farad. Discuss. Chem. Soc. **75** (1983) 7
- [80] Martin Quack, Werner Kutzelnigg *Molecular spectroscopy and molecular dynamics: theory and experiment* Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **99** (1995) 231
- [81] Joshua Jortner; M. Bixon *Electron motion in highly excited states and radiationless transitions. General dynamic theory and experiment* Ber. Bunsenges. Phys. Chem **99** (1995) 296
- [82] M. Bixon, J. Jortner, J. Cortes, H. Heitele, M.E. Michel-Beyerle *Energy gap law for nonradiative and radiative charge transfer in isolated and in solvated supermolecules* J. Phys. Chem. **98** (1994) 7289
- [83] M. Bixon, J. Jortner *Charge separation and recombination in isolated supermolecule* J. Phys. Chem. **97** (1993) 13061
- [84] K. Mikhaylichenko, C. Riehn, L. Valachovic, A. Sanov, C. Wittig *Unimolecular decomposition of NO₃: the NO+O₂ threshold regime* J. Chem. Phys. **105** (1996) 6807.
- [85] John B. Birks *Photophysics of aromatic molecules* John Wiley London 1975
- [86] J. Michl, V. Bonacic-Koutecky *Electronic aspects of organic chemistry* Wiley 1990 New York S. 274

- [87] J. Ferguson *Absorption spectroscopy of sandwich dimers and cyclophanes* Chem. Rev. **86** (1986) 957
- [88] T. Förster *Elektronenspektren gekoppelter Moleküle* Pure Appl. Chem. **4** (1962) 121.
- [89] M. T. Vala, I. H. Hillier, S. A. Rice, J. Jortner *Theoretical studies of transannular interactions. I. Benzene excimer fluorescence and the singlet states of the paracyclophanes* J. Chem. Phys. **44** (1966) 23
- [90] H. Saigusa, E. Lim *Excimer formation in van der Waals Dimers and clusters of aromatic molecules* Acc. Chem. Res. **29** (1996) 171
- [91] V. Brenner, Ph. Millie, F. Piuze, A. Tramer *Photoinduced electron transfer in isolated, jet-cooled molecular systems* J. Chem. Soc. Faraday Trans. **93** (1997) 3277
- [92] Niels A. van Dantzig, Hansen Shou, J. Alfano, Nien-chu Yang, Donald H. Levy *Photoinduced charge transfer in bichromophoric molecules in the gas phase* J. Chem. Phys. **100** (1994) 7068
- [93] Kankan Bhattacharyya, Mihir Chowdhury *Environmental and magnetic field effects on exciplex and twisted charge transfer emission* Chem. Rev. **93** (1993) 507
- [94] K. Rotkiewicz, K. H. Grellmann, Z. R. Grabowski *Reinterpretation of the anomalous fluorescence of p-N,N-dimethylaminobenzonitrile* Chem. Phys. Lett. **19** (1973) 315
- [95] Z. R. Grabowski *Electron transfer in flexible molecules and molecular ions* Pure and Appl. Chem. **65** (1993) 1751.
- [96] Z. R. Grabowski, K. Rotkiewicz, A. Siemiarz *Twisted intramolecular charge transfer states (TICT), A new class of excited states with a full charge transfer* Nov. J. Chim. **3** (1979) 443
- [97] J. Lipinski, H. Chojnacki, Z. Grabowski *Theoretical model for the double fluorescence of p-cyano-N,N-dimethylaniline in polar solvents* Chem. Phys. Lett. **70** (1980) 449
- [98] Andrzej L. Sobolewski, Wolfgang Domcke *Promotion of intramolecular charge transfer in dimethylamino derivatives: twisting versus acceptor- group rehybridization* Chem. Phys. Lett. **259** (1996) 119
- [99] K.A. Zachariasse, M. Grobys, Th. von der Haar, A. Hebecker, Yu V. Il'ichev, Y.B. Jiang, O. Morawski. *Intramolecular charge transfer in the excited state. Kinetics and configurational change* J. Photochem. Photobiol. A. Chem. **102** (1996) 59
- [100] R. J. Visser, C. A. G. O. Varma *Source of Anomalous fluorescence from solutions of 4-N,N-Dimethylaminobenzonitrile in polar solvents* J. Chem. Soc. Faraday Trans II **76** (1980) 453
- [101] W. Rettig, K. Rotkiewicz, W. Rubaszewska *Twist angle dependent mesomerism and spectroscopy in substituted anilines: absorption and fluorescence spectra of indoline derivatives as planar model compounds* Spectroch. Acta **40A** (1984) 241
- [102] K. Rotkiewicz, W. Rubaszewska *Intramolecular charge transfer state and unusual fluorescence from an upper excited singlet of a nonplanar derivative of p-cyano-N,N-dimethylaniline* J. Lum. **27** (1982) 221
- [103] K. Rotkiewicz, W. Rubaszewska *Intramolecular electron- transfer excited state in 6-cyanobenzquinuclidine* Chem. Phys. Lett. **70** (1980) 444
- [104] K. A. Zachariasse, M. Grobys, T. von der Haar, A. Hebecker, Y. Il'ichev, O. Morawski, I. Rückert, W. Kühnle *Photoinduced intramolecular charge transfer and internal conversion in molecules with a small energy gap between S1 and S2. Dynamics and structure* J Photochem Biol. A **103** (1997) 373
- [105] Luis Serrano-Andres, Manuela Merchán, B. O. Roos, Roland Lindh *Theoretical study of the internal charge transfer in aminobenzonitriles* J. Am. Chem. Soc. **117** (1995) 3189

- [106] J.J. Fisz, A. van Hoek *Picosecond emission anisotropy decays of dimethyl aminobenzonitriles* Chem. Phys. Lett. **270** (1997) 432
- [107] A. Kawski, G. Piszczek, *Absorption, fluorescence and emission anisotropy spectra of 4-cyano-N,N-dimethylaniline in different media and at different temperatures* Z. Naturforsch. **52a** (1997) 409
- [108] a) O. Khalil, R. Hofeldt, S. McGlynn *Electronic spectroscopy of highly-polar aromatics. V. The polar excimer of N,N-dialkyl-p-cyanoaniline* J. Lum. **6** (1973) 229 b) Omar S. Khalil *On the excimer model of N,N-dialkyl-p-cyanoanilines fluorescence in polar solvents* Chem. Phys. Lett. **35** (1975) 172
- [109] N. Nakashima, N. Mataga *Molecular interactions of p-(N,N-dimethylamino)-benzonitrile. Electrostatic self-complex and hetero-complex formation in the ground and excited states* Bull. Chem. Soc. Jpn. **46** (1973) 3016
- [110] K. Rotkiewicz, H. Leismann, W. Rettig *Fluorescence lifetime study of p-cyano-N,N-dialkylaniline self-complexes in non-polar solvents* J. Photochem. Photobiol. A Chem. **49** (1989) 347
- [111] K. Rotkiewicz, W. Rubaszewska *Twisted intramolecular charge transfer luminescence of p-cyano-N,N-dialkylanilines in non-polar solutions, ground state structure and association* J. Lum. **29** (1984) 329
- [112] S. Dähne, W. Freyer, K. Teuchner, J. Dobkowski, Z. R. Grabowski *Dual and multiple fluorescence mechanisms of p-dimethylaminobenzaldehyde and its trimethylene-bridged double molecule* J. Lum. **22** (1980) 37
- [113] Klaas A. Zachariasse, T. von der Haar, A. Hebecker, U. Leinhos, W. Kühnle *Intramolecular charge transfer in amino-benzonitriles: requirements for dual fluorescence* Pure Appl. Chem. **65** (1993) 1745
- [114] Jerzy Herbich, Francisca Salgado, Rudolf Rettschnick, Zbigniew Grabowski, Hanna Wojtowicz *"Twisted" intramolecular charge-transfer states in supercooled molecules: Structural effects and clustering with polar molecules* J. Phys. Chem. **95** (1991) 3491
- [115] N. Chattopadhyay, J. Rommens, M. Auweraer, F. de Schryver *Laser-induced optoacoustic studies of the no-radiative deactivation of ICT probes DMABN and DMABA* Chem. Phys. Lett. **264** (1997) 265
- [116] Wolfgang Rettig *External and internal parameters affecting the dual fluorescence of p-cyano-dialkylanilines* J. Lumin. **26** (1981) 21
- [117] M. van der Auweraer, Z. R. Grabowski, W. Rettig *Molecular structure and temperature-dependent radiative rates in twisted intramolecular charge transfer and exciplex systems* J. Phys. Chem. **95** (1991) 2083
- [118] Uwe Leinhos, Wolfgang Kühnle, Klaas A. Zachariasse *Intramolecular charge transfer and thermal exciplex dissociation with p-Aminobenzonitriles* J. Phys. Chem. **95** (1991) 2013
- [119] Wouter Schuddeboom, S. Jonker, J. Warman, Uwe Leinhos, Wolfgang Kühnle, Klaas A. Zachariasse *Excited-state dipole moments of dual fluorescent 4-(Dialkylamino)benzonitriles. Influence of alkyl chain length and effective solvent polarity* J. Phys. Chem. **96** (1992) 10809
- [120] E. Lippert, W. Rettig, V. Bonacic-Koutecky, F. Heisel, J.A. Miehle *Photophysics of internal twisting* Advances in Chem. Physics **68** (1987) 1
- [121] J. M. Hicks, M. Vandersall, E. V. Sitzmann, K. Eisenthal *Polarity-dependent barriers and the photoisomerization dynamics of molecules in solution* Chem. Phys. Lett. **135** (1987) 413
- [122] T. von der Haar, A. Hebecker, Y. Il'ichev, Yun-Bao Jiang, W. Kühnle, K. Zachariasse *Excited-state intramolecular charge transfer in donor/acceptor-substituted aromatic hydrocarbons and in biaryls. The significance of the redox potential* Recl. Trav. Chim. Pays-Bas. **114** (1995) 430

- [123] Z. Grabowski, J. Dobkowski *TICT excited states: energy and molecule structure* Pure Appl. Chem. **55** (1983) 245
- [124] M. Itoh O. Kajimoto in *Dynamics of excited molecules* K. Kuchitsu (Hrsg.) Elsevier Amsterdam 1994, S. 333
- [125] J.A. Warren, E.R. Bernstein, J. I. Seeman *Chemical reactions in isolated clusters: Excited state electron transfer in 3- and 4-dimethylaminobenzonitrile* J. Chem. Phys. **88** (1988) 871
- [126] E. Gibson, A. Jones, D. Phillips *4-N,N- Dimethylaminobenzonitrile: The absence of a* fluorescence under jet-cooled conditions* Chem. Phys. Lett. **136** (1987) 454
- [127] Rachel Howell, David Philips, Hrvoje Petek, Keitaro Yoshihara *Fluorescence of jet- cooled dimethylamino benzonitrile, its aggregates and solvated complexes* Chem. Phys. **188** (1994) 303
- [128] T. Kobayashi, M. Futakami, O. Kajimoto *DMABN solvated by a polar molecule: structural demand for charge- transfer state formation* Chem. Phys. Lett. **130** (1986) 63
- [129] Quan-yuan Shang, Elliot R. Bernstein *Solvation effects on the electronic structure of 4-N,N-dimethylaminobenzonitrile: Mixing of the local $\pi\pi^*$ and charge transfer states* J. Chem. Phys. **97** (1992) 60
- [130] O. Kajimoto, H. Yokoyama, Y. Ooshima, Y. Endo *The structure of 4-(N,N-dimethylamino)benzonitrile and its van der Waals complexes* Chem. Phys. Lett. **179** (1991) 455
- [131] Lawrence W. Peng, Marcos Dantus, Ahmed Zewail, Klaus Kemnitz, Janice Hicks, Kenneth Eisenthal *Stepwise solvation of the intramolecular-charge-transfer molecule p-(Dimethylamino)benzonitrile* J. Phys. Chem. **91** (1987) 6162
- [132] T. Kobayashi, M. Futakami, O.Kajimoto *The charge- transfer state of 4- dimethylamino-3,5-dimethylaminobenzonitrile studied in a free jet* Chem. Phys. Lett. **141** (1987) 450
- [133] C. Dedonder-Lardeux, C. Jouvét, S. Martrenchard, D. Solgadi, J. McCombie, B.D. Howells, T.F. Palmer *Photochemistry in jet-cooled aniline derivatives* Chem. Phys. **191** (1995) 271
- [134] Julie August, T. Frank Palmer, John P. Simons, C. Jouvét, Wolfgang Rettig *Intramolecular charge transfer in jet- cooled aromatic amines* Chem. Phys. Lett. **145** (1988) 273
- [135] W Rettig, C. Dedonder-Lardeux, C. Jouvét, S. Barra, P. Szrifiger, L. Krim, F. Castano *Intramolecular charge transfer induced by solvent interaction* J. Chim. Phys. **92** (1995) 465
- [136] C. Cazeau-Dubroca, S. A. Lyazidi, G. Nouchi, A. Peirigua, Ph. Cazeau *TICT Fluorescence of p-substituted N,N-dialkylanilines solutions origin: twisted hydrogen bonded complex in the ground state. Role of water traces impurities in solvents* Nov. J. Chem. **10** (1986) 337.
- [137] W. Rettig, G. Wermuth, E. Lippert *The dual fluorescence of p-substituted dialkylanilines: the twist mechanism occurs even in inert solutions* Ber. Buns. Phys. Chem. **85** (1981) 64
- [138] E.M. Kosower, H. Dodiuk *Multiple Fluorescences. II. A new scheme for DMABN including proton transfer* J. Am. Chem. Soc. **98** (1976) 924.
- [139] Robert J. Visser, Cyril A.G.O. Varma *Source of anomalous fluorescence from solutions of 4-N,N-Dimethylaminobenzonitrile in polar solvents* J. Chem. Soc Faraday Trans. II **76** (1980) 453
- [140] Robert J. Visser, Cyril A.G.O. Varma, J. Konijnenberg, P. Bergwerf *Solute-solvent exciplex versus twisted intramolecular charge-transfer state in anomalous fluorescence of 4-N,N-dimethylaminobenzonitrile* J. Chem. Soc. Faraday Trans. II **79** (1983) 347

- [141] P. Weisenborn, A. Huizer, C. Varma *Solute-solvent interactions in formation and decay of the anomalously fluorescing state of DMABN and TMABN* Chem. Phys. **126** (1988) 425
- [142] R. J. Visser, P. C. M. Weisenborn, J. Konijnenberg, B. Huizer, C.A.G. O. Varma *Solute-solvent exciplexes in the photoinduced formation of radical ions of DMABN and related compounds* J. Photochem. **32** (1986) 217
- [143] M.C.C. de Lange, D. Thorn Leeson, K. van Kuijk, A.H. Huizer, C.A.G.O. Varma *On the source of the anomalous fluorescence of 4-(dialkylamino)benzointrile in aromatic hydrocarbon solvents: the role of exciplexes* Chem. Phys. **174** (1993) 425
- [144] Robert J. Visser, Petra C.M. Weisenborn, Cyril A.G.O. Varma, M.P. de Haas, J.M. Warman *Dipole moments of singlet and triplet excited states of 4-N,N-dimethylaminobenzointrile and related compounds and of their solute-solvent exciplexes* Chem. Phys. Lett. **104** (1984) 38
- [145] Ying Wang *Interaction between intramolecular charge transfer state of p-N,N-dimethylaminobenzointrile and amines. Stereo-controlled fluorescence quenching* Chem. Phys. Lett. **116** (1985) 286
- [146] Ying Wang *Quenching of singlet and triplet states of p-N,N-Dimethylaminobenzointriles by tertiary amines* J. Chem. Soc. Faraday Trans. II **84** (1988) 1809
- [147] V. Grassian, J.A. Warren, E.R. Bernstein, H. Secor *Conformational changes upon S₁-S₀ excitation in 4-dimethylaminobenzointrile and some of its chemical analogs* J. Chem. Phys. **90** (1989) 3994
- [148] Robert D. Gordon *Comment on: The torsional potential function of dimethylaminobenzointrile and related compounds* J. Chem. Phys. **93** (1990) 6908
- [149] M. Hashimoto, H. Hamaguchi *Structure of the TICT excited singlet and triplet states of DMABN as studied by nanosecond time-resolved infrared spectroscopy* J.Phys.Chem. **99** (1995) 7875
- [150] A. Heine, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, W. Kühnle, K.A. Zachariasse *Structure and crystal packing of 4-aminobenzointriles and 4-amino-3,5-dimethylbenzointriles at various temperatures* Acta. Cryst. **B50** (1994) 363
- [151] A. Gourdon, J. Launay, M. Bujoli-Doeuff, F. Heisel, J. Mieke, E. Amouyal, M. Boillot *TICT effect in bis(4-cyanophenyl)piperazine, a pseudo-dimer of DMABN: a comparative study* J. Photochem. Photobiol. A **71** (1993) 13
- [152] W. Rettig, R. Gleiter *Dependence of intramolecular rotation in p-cyano-dialkylanilines on the twist angle. A fluorescence, UV absorption, and photoelectron spectroscopic study* J. Phys. Chem. **89** (1985) 4676.
- [153] Nitin Chattopadhyay, Mark van der Auweraer, Frans C. de Schryver *Determination of the nature of the lowest triplet state of the intramolecular charge-transfer probes DMABN and DMABA by laser-induced optoacoustic spectroscopy* Chem. Phys. Lett. **279** (1997) 303
- [154] Giacomo Saielli, Antonino Polimeno, Pier Luigi Nordio, P. Bartolini, M. Ricci, R. Righini *Time resolved fluorescence of N,N-dimethylaminobenzointrile in glycerol triacetate: experimental results and model interpretation* Chem. Phys. **223** (1997) 51
- [155] U. Lommatzsch, B. Brutschy *Ab initio and supersonic jet studies on DMABN and related compounds* Chem Phys. **234** (1998) 35
- [156] A.L. Sobolewski, W. Domcke *Charge transfer in aminobenzointriles: do they twist ?* Chem. Phys. Lett. **250** (1996) 428

- [157] Gregory D. Scholes, David Phillips, Ian R. Gould *Low-lying excited states of 4-dimethylaminobenzonitrile: equilibrium geometries, vibrational frequencies and charge transfer character* Chem. Phys. Lett. **266** (1997) 521
- [158] G. Wald *Molecular basis of visual excitation* Science **162** (1968) 230
- [159] K.C. Hassan, F. Gai, P.A. Anfinrud *The photoisomerization of retinal in bacteriorhodopsin: experimental evidence for a three-state model* Proc. Natl. Acad. Sci. USA **93** (1996) 15124
- [160] R. W. Zijlstra, P. van Duijnen, B. L. Feringa, T. Steffen, K. Duppen, D.A. Wiersma *Excited state dynamics of tetraphenylethylene: Ultrafast Stokes shift, isomerization and charge separation* J. Phys. Chem. **101** (1997) 9828
- [161] G. Dormans, G. Groenenboom, H. Buck *Dynamical calculations on the photoisomerization of small polyenes in a nonadiabatic formalism* J. Chem. Phys. **86** (1987) 4895
- [162] A. Mordzinski, A. L. Sobolewski, D. Levy *Dual fluorescence in aromatic nitriles: the role of the charge-transfer state* J. Phys. Chem. A **101** (1997) 8221
- [163] Klaas A. Zachariasse, Mauricio Grobys, Erich Tauer *Absence of dual fluorescence with 4-(dimethylamino)phenylacetylene. A comparison between experimental results and theoretical predictions* Chem. Phys. Lett. **274** (1997) 372
- [164] A. L. Sobolewski, W. Sudholt, W. Domcke *Ab initio investigation of reaction pathways for intramolecular charge transfer in dimethylanilino derivatives* J. Phys. Chem. A **102** (1998) 2716
- [165] E. A. Chandross, H. T. Thomas *The interaction of amine-hydrocarbon exciplexes with small dipolar molecules - stoichiometric complex formation* Chem. Phys. Lett. **9** (1971) 397.
- [166] J. B. Foresman A. Frisch *Exploring chemistry with electronic structure methods* Gaussian Inc. 1993
- [167] W. J. Hehre, L. Radom, P. Schleyer, J. A. Pople *Ab initio molecular orbital theory* Wiley New York 1986
- [168] H. Primas, U. Müller-Herold *Elementare Quantenchemie* Teubner Stuttgart 1990
- [169] P. W. Atkins, R. S. Friedman *Molecular Quantum Mechanics* Oxford Press New York 1997
- [170] E. R. Davidson, D. Feller *Basis set selection for molecular calculations* Chem Rev. **88** (1986) 681
- [171] T. Dunning, P. Hay in *Methods of electronic structure theory* H. Schäfer III (Hrsg.) Plenum Press New York.
- [172] Thom H. Dunning, Jr. *Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen* J. Chem. Phys. **90** (1989) 1007
- [173] I. Shavitt in *Methods of electronic structure theory* H. Schäfer III (Hrsg.) Plenum Press New York
- [174] K. Raghavachari, J. B. Anderson *Electron correlation effects in molecules* J. Phys. Chem. **100** (1996) 12960
- [175] W. Kohn, A. D. Becke, R. G. Parr *Density functional theory of electronic structure* J. Phys. Chem. **100** (1996) 12974
- [176] J. B. Foresman, M. Head-Gordon, J. A. Pople, M. J. Frisch *Toward a systematic molecular orbital theory for excited states* J. Phys. Chem. **96** (1992) 135

- [177] Frank Eckert, Peter Pulay, Hans-Joachim Werner *Ab initio geometry optimization for large molecules* J. Comp. Chem. **18** (1997) 1473
- [178] H. Schlegel *Optimization of equilibrium geometries and transition structures* J. Comp. Chem. **3** (1982) 214
- [179] H. Schlegel *Optimization of equilibrium geometries and transition structures in Ab initio methods in quantum chemistry* K. P. Lawley (Hrsg.) Wiley New York 1987
- [180] B. Hess, L. Schaad, P. Carsky, R. Zahradnik *Ab initio calculations of vibrational spectra and their use in the identification of unusual molecules* Chem. Rev. **86** (1986) 709
- [181] C. Peng, P. Ayala, M. J. Frisch *Using redundant internal coordinates to optimize equilibrium geometries and transition states* J. Comp. Chem. **17** (1996) 49
- [182] S. Shaik, H. Schlegel, S. Wolfe *Theoretical aspects of physical organic chemistry* Wiley New York 1991
- [183] C. Lahmann Dissertation Frankfurt 1995
- [184] Armin Gerlach Diplomarbeit Frankfurt 1995
- [185] Andrea Schmidt Diplomarbeit Frankfurt 1995
- [186] C. J. Sansonetti, M. L. Salit, J. Reader *Wavelengths of spectral lines in mercury pencil lamps* Appl. Optics **35** (1996) 74
- [187] Betriebsanleitung Sunlite OPO Continuum 1994
- [188] a) J.Y. Zhang, J.Y. Huang, Y. Shen, C. Chen *Optical parametric generation and amplification in barium borate and lithium triborate crystals* J. Opt. Soc. Am. B **10** (1993) 1758 b) A. Fix, T. Schröder, R. Wallenstein, J. Haub, M. Johnson, B. Orr *Tunable β -barium borate optical parametric oscillator: operating characteristics with and without injection seeding* J. Opt. Soc. Am. B **10** (1993) 1744
- [189] Gaussian 94 (Revision D.4), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. A. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc. Pittsburgh PA, 1995
- [190] Molpro (Vers. 96.2) H.-J. Werner, P.J. Knowles with contributions from J. Almlöf, R. Amos, A. Berning, M. Deegan, F. Eckert, S. Elbert, C. Hampel, R. Lindh, W. Meyer, A. Nicklass, K. Peterson, R. Pitzer, A.J. Stone, P. R. Taylor, M. Mura, P. Pulay, M. Schuetz, H. Stoll, T. Thorsteinsson und D. L. Cooper
- [191] Spartan Version 3.1 Wavefunction Inc. Irvine, USA.
- [192] Viewmol Vers. 2.0 J. R. Hill 1996
- [193] H. Saigusa, M. Itoh *Dimer-excimer transformation of fluorene in a supersonic expansion* J. Phys. Chem. **89** (1985) 5486
- [194] J. Wessel, S. Beck, C. Highstrete *Excitonic interaction in the fluorene dimer* J. Chem. Phys. **101** (1994) 10292.
- [195] H. Saigusa, E. Lim *Localized and delocalized excited states of the fluorene dimer* J. Phys. Chem. 1991, 95, 1194

- [196] Hiroyuki Saigusa, E. C. Lim *Excited- state dynamics of aromatic clusters: correlation between exciton interactions and excimer formation dynamics* J. Phys. Chem. **99** (1995) 15738
- [197] priv. Mitteilung Barbara Rothmund, Humboldt-Universität Berlin
- [198] D.S. Moss, C.S. Parmenter, G. Ewing *On the contribution of van der Waals interactions to vibrational level mixing. Torsion-vibration coupling in p-fluorotoluene* J. Chem. Phys. **86** (1987) 51
- [199] K. H. Bischof, W. Baumann, N. Detzer, K. Rotkiewicz *Gas phase dipole moments of molecules in their fluorescent state* Chem. Phys. Lett. **116** (1985) 180
- [200] P. Fitch, C. Haynam, D. Levy *Intramolecular vibrational relaxation in jet-cooled phthalocyanine* J. Chem. Phys. **74** (1981) 6612
- [201] Robert A. Wersink, Stephen Wallace *Complexes of Methyl 4-(N,N- Dimethylamino)benzoate; Spectroscopy and dynamics of the charge transfer states* J. Phys. Chem. **98** (1994) 10710
- [202] T. Kobayashi, K. Honma, O. Kajimoto, S. Tsuchiya *Benzonitrile and its van der Waals complexes studied in a free jet. I. The LIF spectra and the structure* J. Chem. Phys. **86** (1987) 1111
- [203] R. M. Helm, H.-P. Vogel, H. J. Neusser, V. Storm, D. Consalvo, H. Dreizler *Combined high resolution UV and microwave results: Structure of the benzonitrile-water complex* Z. Naturf. **52a** (1997) 655
- [204] Rachel Howell, Anita Jones, Alan G. Taylor, David Phillips *Laser- induced fluorescence of dimethylaminobenzoic esters in solution and supersonic jet* Chem. Phys. Lett. **163** (1989) 282
- [205] Natl. Inst. of Standards USA <http://webbook.nist.gov>
- [206] W. Rettig, D. Braun, P. Suppan, E. Vauthey, K. Rotkiewicz, R. Luboradzki, K. Suwinska *Molecular conformation and excited state dipole moments of di- and teramethylaminobenzonitrile (DMABN and TMABN)* J. Phys. Chem. **97** (1993) 13500
- [207] W. McCarthy, L. Lapinski, M. Nowak, L. Adamowicz *Anharmonic contributions to the inversion vibration in 2-aminopyrimidine* Chem. Phys. **103** (1995) 656
- [208] G. Varsanyi *Assignments for vibrational spectra of seven hundred benzene derivatives* Wiley New York 1974
- [209] E. Gibson, A. Jones, D. Phillips *Laser- induced fluorescence of jet- cooled 4- Aminobenzonitrile* Chem. Phys. Lett. **146** (1988) 270
- [210] Haiping Yu, Evelyn Joslin, Ben Crystall, Trevor Smith, Wayne Sinclair, David Phillips *Spectroscopy and dynamics of jet- cooled 4- Aminobenzonitrile (4- ABN)* J. Phys. Chem. **97** (1993) 8146
- [211] Wayne E. Sinclair, David Pratt *Structure and vibrational dynamics of aniline and aniline-Ar from high resolution electronic spectroscopy in the gas phase* J. Chem. Phys. **105** (1996) 7942
- [212] W.B. Tzeng, K. Narayanan, C.Y. Hsieh, C.C. Tung *Structures and vibrations of ortho-, meta-, and para-fluoroanilines in the S₀ and S₁ states by ab initio calculations and resonant two-photon ionization* J. Chem. Soc. Faraday Trans. **93** (1997) 2981
- [213] priv. Mitteilung Prof. Dr. Reinsch (Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt/Main)
- [214] A. P. Scott, L. Radom *Harmonic vibrational frequencies: an evaluation of HF-, MP-, QCI, DFT and semi-empirical factors* J. Phys. Chem. **100** (1996) 16502
- [215] F. Duschinskii *Acta Physicochim. URSS* **1** (1937) 551

- [216] J. M. Hollas, E. Khalilipour *The 271 nm electronic spectrum of indane* J. Mol. Spec. **66** (1977) 452
- [217] N. Guchhait, T. Chakraborty, P. Kumar Bera, D. Nath, M. Chowdhury *Laser-induced fluorescence excitation spectra of indoline: low-frequency vibrations of the pseudo-four-membered ring* J. Mol. Struct. **327** (1994) 161
- [218] Giel Berden, Jack van Rooy, W. Leo Meerts, Klaas A. Zachariasse *Rotationally resolved electronic spectroscopy of 4-aminobenzonitrile* Chem. Phys. Lett. **278** (1997) 373
- [219] J. M. Hollas *Determination of molecular conformation from large-amplitude vibrations in electronic spectra of organic molecules in a supersonic jet* Chem. Soc. Rev. **22** (1993) 371