

**Laserspektroskopische Untersuchung
wasserstoffbrückengebundener Komplexe des
Indazols und 5-Aminoindazols im
Molekularstrahl**

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

vorgelegt von

Hauke Nicken

Kiel 2011

Referent: Prof. Dr. F. Temps
Koreferent: Prof. Dr. G. Friedrichs

Tag der mündlichen Prüfung: 22.11.2011

Zum Druck genehmigt: 29.11.2011

gez. Prof. Dr. rer. nat. L. Kipp, Dekan

Abstract

Vibronic spectra of indazole (Ia-*h*), a mixture of Ia-*h* and deuterated indazole (Ia-*d*), 5-aminoindazole (5AI) and their dimers have been analyzed under supersonic jet conditions using laser-induced fluorescence (LIF), dispersed fluorescence (DF) and resonance-enhanced two-photon ionization time-of-flight mass spectrometry (R2PI TOF-MS). Origin band DF-spectra yielded three major peaks for Ia-*h* and four peaks for Ia-*d*, which were assigned to *in-plane* fundamentals. For 5AI, the origin band DF-spectrum yielded a quartet around 450 cm^{-1} . The most intense peaks of which were identified as combination vibrations of *out-of-plane* fundamentals. These contributed to many combination bands at higher wavenumbers. The experimental wavenumbers were in good agreement with results obtained from DFT calculations using the TPSS-functional and (aug-)cc-pVTZ basis set. In the dimers, the S_1 state is split into two exciton states, the energetically lower one being accessible only for the less symmetric Ia₂-*hd*, thus enabling the determination of the exciton splitting directly from the spectra. The splitting for Ia₂-*hd* was found to be 23 cm^{-1} . The dimer spectra yielded numerous bands in the region $< 300\text{ cm}^{-1}$. These were assigned to intermolecular modes, the most significant ones being the σ *stretching* ($\sim 120\text{ cm}^{-1}$) and the γ *shearing* ($\sim 80\text{ cm}^{-1}$) fundamentals coupled to the upper exciton state. For the indazole dimer isotopologues, a band at 44 cm^{-1} above the visible dimer origin band was assigned to the β cogwheel mode coupled to the lower exciton state. Bands at higher wavenumbers correlated with prominent bands in the monomer DF spectra and were identified as intramolecular modes. The mixed dimer 5AI·Ia showed fluorescence signals exclusively when excited in the region around the origin band of the energetically lower 5AI moiety. In the region of Ia, only broad bands appeared in the R2PI spectra, and these did not contribute to any significant signals in the LIF excitation spectra. This was interpreted in terms of nonradiative energy transfer and electronic deactivation.

Kurzzusammenfassung

Die vibronischen Spektren von Indazol (Ia-*h*), einer Mischung aus Ia-*h* und deuteriertem Indazol (Ia-*d*), 5-Aminoindazol (5AI) sowie deren Dimere wurden im Überschallstrahl mittels Laserinduzierter Fluoreszenz- (LIF), dispergierter Fluoreszenz- (DF) und resonanzverstärkter Zweiphotonen Ionisations-Flugzeitmassenspektrometrie (R2PI-TOF-MS) untersucht. Die DF-Spektren der Ursprungsbanden lieferten drei wesentliche Signale für Ia-*h* und vier für Ia-*d*, die *in-plane*-Fundamentalschwingungen zugeordnet wurden. Für 5AI lieferte das DF-Spektrum der Ursprungsbande ein Quartett um 450 cm^{-1} . Die zwei intensivsten Komponenten des Quartetts wurden als *out-of-plane*-Kombinationsschwingungen identifiziert. Banden bei höheren Wellenzahlen ergaben sich als Kombinationsschwingungen mit diesen Moden. In den Dimeren wird der S_1 -Zustand durch exzitonische Kopplungen in zwei Exzitonenzustände aufgespalten, von denen der energetisch niedrigere nur für Ia₂-*hd* erlaubt ist. Aus den Spektren des Ia₂-*hd* konnte so die Exzitonenaufspaltung zu 23 cm^{-1} bestimmt werden. Die DF-Spektren der Dimere wiesen zahlreiche Banden im Bereich $< 300\text{ cm}^{-1}$ auf, die als intermolekulare Schwingungen identifiziert wurden. Die signifikantesten Banden bildeten die σ -*stretch*- ($\sim 120\text{ cm}^{-1}$) und γ -*shear*-Fundamentalen ($\sim 80\text{ cm}^{-1}$), wobei beide an den oberen Exzitonenzustand gekoppelt sind. Die Isotopologen des Indazol-Dimers zeigten 44 cm^{-1} oberhalb der Ursprungsbande ein Signal, das als β -*cogwheel*-Mode, gekoppelt an den unteren Exzitonenzustand, identifiziert wurde. Banden bei höheren Wellenzahlen korrelierten mit den signifikantesten Banden der DF-Spektren der Monomere und wurden als intramolekulare Schwingungen identifiziert. Das gemischte Dimer 5AI-Ia zeigte ausschließlich in der Region um die Ursprungsbande des energetisch niedrigeren 5AI scharfe Fluoreszenzsignale. Das R2PI-Spektrum von 5AI-Ia im Bereich um den Ia-Ursprung ergab dagegen nur stark verbreiterte Banden, das LIF-Anregungsspektrum zeigte lediglich ein schwaches verbreitertes Signal. Dies wurde als strahlungsloser Transfer der Anregungsenergie vom Ia zum 5AI mit elektronischer Desaktivierung des 5AI interpretiert.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Experimenteller Teil	10
2.1. Spektroskopische Grundlagen	10
2.1.1. Spektroskopie in Überschall-Düsenstrahlen und Molekularstrahlen .	10
2.1.2. Laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie	13
2.1.3. Resonanzverstärkte Multiphotonen-Ionisations- Flugzeitmassenspektrometrie	14
2.2. Aufbau und Durchführung der Messungen	17
2.2.1. LIF-Experiment	17
2.2.1.1. Messzelle und Molekularstrahlsystem	17
2.2.1.2. Lasersystem und optischer Strahlengang	20
2.2.1.3. Signaldetektion und -verarbeitung	22
2.2.2. R2PI-TOF-MS-Experiment	23
2.2.2.1. Vakuumkammer und Molekularstrahlsystem	24
2.2.2.2. Lasersystem und optischer Strahlengang	26
2.2.2.3. Signaldetektion und -verarbeitung	26
2.2.3. Probenvorbereitung	27
3. Ergebnisse und Diskussion	28
3.1. Spektren des Indazol-Monomers	28
3.1.1. R2PI-TOF-Massenspektren	28
3.1.2. LIF-Anregungsspektrum im Bereich der Ursprungsbande des Indazol-Monomers	30
3.1.3. Experimentelle DF-Spektren	31
3.1.4. Strukturoptimierung und Berechnung der Schwingungen	32
3.1.4.1. Optimierte Struktur im S_0 -Zustand	32
3.1.4.2. Optimierte Struktur im S_1 -Zustand	32

3.1.4.3.	Quantenchemische Berechnung der Schwingungen im S_0 - Zustand	33
3.1.5.	Diskussion	38
3.2.	Spektren des Indazol-Dimers	42
3.2.1.	Modell der Exzitonenaufspaltung	42
3.2.2.	Experimentelle LIF-Anregungs- und massenaufgelöste R2PI-Spektren	46
3.2.3.	Experimentelle DF-Spektren	48
3.2.4.	Strukturoptimierung und quantenchemische Berechnung der Dimer- schwingungen	52
3.2.4.1.	Optimierte Struktur im S_0 -Zustand	52
3.2.4.2.	Optimierte Struktur im S_1 -Zustand	53
3.2.4.3.	Quantenchemische Schwingungsberechnung	53
3.2.5.	Diskussion	60
3.2.5.1.	Exzitonenaufspaltung und Verschiebung der Anregungs- wellenzahl	60
3.2.5.2.	Kohärente Dynamik des Anregungsenergietransfers	65
3.2.5.3.	Zuordnung der intermolekularen Schwingungen im S_0 - und S_1 -Zustand	66
3.2.5.4.	Zuordnung der intramolekularen Schwingungen im S_0 - Zustand.	73
3.3.	Spektren des 5-Aminoindazol-Monomers	79
3.3.1.	R2PI-TOF-Massenspektren	79
3.3.2.	Experimentelle LIF-Anregungsspektren	80
3.3.3.	Experimentelle DF-Spektren	81
3.3.4.	Strukturoptimierung und quantenchemische Berechnung der Schwingungen im S_0 -und S_1 -Zustand	87
3.3.4.1.	optimierte Struktur im S_0 -Zustand	87
3.3.4.2.	optimierte Struktur im S_1 -Zustand	87
3.3.4.3.	Quantenchemische Schwingungsberechnung im S_0 - und S_1 -Zustand	88
3.3.5.	Diskussion	91
3.4.	Spektren der 5-Aminoindazol-Komplexe	101
3.4.1.	Experimentelle LIF-Anregungs- und massenaufgelöste R2PI-Spektren	101
3.4.2.	Spektren des 5-Aminoindazol-Dimers	108
3.4.2.1.	Experimentelle DF-Spektren	108
3.4.2.2.	Strukturoptimierung und quantenchemische Berechnung der Dimerschwingungen	111

3.4.2.3.	Exzitonenaufspaltung	115
3.4.2.4.	Schwingungszuordnung im S_0 - und S_1 -Zustand	116
3.4.3.	Diskussion	122
3.5.	Elektronische Effekte im gemischten Dimer 5AI-Ia	125
3.5.1.	Experimentelle LIF-Anregungs- und massenaufgelöste R2PI-Spektren	125
3.5.2.	Diskussion	131
3.6.	Analyse der Spektren des gemischten Dimers 5AI-Ia	135
3.6.1.	R2PI-TOF-Massenspektren	135
3.6.2.	Experimentelle LIF-Anregungs- und massenaufgelöste R2PI-Spektren	136
3.6.2.1.	Experimentelle DF-Spektren	139
3.6.3.	Strukturoptimierung und quantenchemische Schwingungsrechnung .	142
3.6.3.1.	optimierte Struktur im S_0 -Zustand	142
3.6.3.2.	Quantenchemische Schwingungsberechnung	143
3.6.4.	Diskussion	144
3.6.4.1.	Verschiebung der Anregungswellenzahl	144
3.6.4.2.	Zuordnung der intermolekularen Schwingungen des gemischten Dimers 5AI-Ia im S_0 - und S_1 -Zustand	146
3.6.4.3.	Zuordnung der intramolekularen Schwingungen des gemischten Dimers 5AI-Ia im S_0 - und S_1 -Zustand	148
4.	Zusammenfassung	150
	Anhang	152
A.	Berechnete Strukturparameter	153
A.1.	Berechnete Strukturparameter des Ia-Monomers	154
A.2.	Berechnete Strukturparameter des Ia ₂ -Dimers	156
A.3.	Berechnete Strukturparameter des 5AI-Monomers	159
A.4.	Berechnete Strukturparameter des 5AI ₂ -Dimers	161
A.5.	Berechnete Strukturparameter des 5AI-Ia-Dimers	164
	Literaturverzeichnis	165
	Danksagung	175
	Lebenslauf	177
	Eidesstattliche Erklärung	179

1. Einleitung

Die nachhaltige Energieversorgung der Menschheit bei einer gleichzeitigen Verringerung der Treibhausgasemissionen setzt die Nutzung regenerativer Energiequellen voraus. Dies beinhaltet unter anderem auch einen verstärkten Ausbau von Solarkraftwerken [1]. Prinzipiell liefert die Sonne dabei weit mehr Energie als nötig. So wird beispielsweise der jährliche Energiebedarf der Menschheit von der Sonne innerhalb einer Stunde zur Verfügung gestellt [2]. Limitierend wirken sich hier bis jetzt die noch zu hohen Kosten bei vergleichsweise geringen Konversionseffizienzen aus. Beispielsweise liegt die Konversionseffizienz von Solarzellen auf monokristalliner Siliziumbasis bei etwa 18% , während Polymerbasierte organische Solarzellen eine Konversionseffizienz von bis zu 6% erreichen [2,3]. Während die Solartechnik eine recht junge Wissenschaft darstellt, ist die Nutzung solarer Energie als Triebkraft chemischer Reaktionen in der Biologie schon seit mehreren Milliarden Jahren vorhanden. So werden beispielsweise bei der Photosynthese ATP und NADPH gebildet oder Sauerstoff durch die Oxidation von Wasser erzeugt [4]. Auf der anderen Seite besitzt die von der Sonne ausgehende UV-Strahlung auch ein Gefahrenpotential, da die Aufnahme von Photonen in der Haut zu erbgutverändernden Mutationen führen kann. Durch einen komplexen intrinsischen Schutzmechanismus der DNA wird die Rate der potentiellen Mutationen jedoch effektiv gesenkt [5].

Sowohl der Photosynthese als auch dem erwähnten intrinsischen Schutzmechanismus liegen effiziente Energietransferprozesse zu Grunde. So wird im Fall der Photosynthese die solare Energie in Lichtsammel- oder Antennenkomplexen absorbiert und von dort an das Reaktionszentrum weitergegeben [6]. Dieser Vorgang läuft dabei mit einer hohen Effizienz ab. Die Erforschung der beiden Primärmechanismen der Photosynthese, der gerichtete Energietransfer in der Antenne und der Ladungstransfer in das Reaktionszentrum, erlangte in den letzten zwei Jahrzehnten ein breites Interesse [7]. Die DNA ist als Träger des Genoms schon relativ lange Gegenstand intensiver Forschung. Doch erst das Aufkommen ultraschneller spektroskopischer Verfahren, wie der zeitaufgelösten Femtosekunden-Spektroskopie, lenkte den Fokus der Untersuchungen auf ihre Photodynamik. Diese wird als Ursache für die hohe UV-Stabilität angesehen, sodass sich viele Arbeiten mit dem Relaxationsverhalten der DNA und ihrer Bausteine Adenin, Thymin, Guanin und Cytosin

befassten [8–12]. Zahlreiche ausführliche Übersichtsartikel sind ebenfalls zu dieser Thematik erschienen [13–17]. Die Kernfrage dieser Untersuchungen zielt auf die Tatsache, dass selbst bei einer Absorption atmosphärischer Gase im ultravioletten Wellenlängenbereich ein nicht zu vernachlässigender Anteil an UV-A und UV-B Strahlung die Erdoberfläche erreicht. Alles Leben auf der Erde ist demnach seit seiner Entstehung dieser Strahlenbelastung ausgesetzt. Die DNA besitzt im UV-C Wellenlängenbereich ihr Absorptionsmaximum, im UV-B Bereich ist jedoch Restabsorption vorhanden, sodass von der Haut absorbierte Photonen in den angeregten Basen photoinduzierte Reaktionen und damit Schädigungen des Erbguts hervorrufen können. Bekannte Reaktionen sind die Bildung von Cyclobutan-Pyrimidin-Dimeren oder von 6-4-Photoprodukten benachbarter Pyrimidin-Basen [5]. Zwar können die Schädigungen durch spezifische Reparatur-Enzyme behoben werden, allerdings ist dies energieaufwändig und beinhaltet die Möglichkeiten von Fehlpaarungen. Evolutionsbedingt hat sich hier ein effektiverer Schutzmechanismus herausgebildet, der auf einem extrem schnellen Abtransport der Anregungsenergie beruht. Durch diese Relaxation der elektronisch angeregten DNA-Basen wird eine Lokalisation der Anregungsenergie praktisch nicht erreicht und photochemisch induzierte Reaktionen einzelner Basen vermieden.

Aber auch bei technologischen Anwendungen werden verstärkt Energietransferprozesse ausgenutzt. Beispiele hierfür sind die Entwicklung organischer lichtemittierender Dioden (OLED) oder organischer Solarzellen [18–22].

Voraussetzung für einen Energietransfer sind Wechselwirkungen zwischen den involvierten Molekülen. So konnte beispielweise gezeigt werden, dass die Verteilung der primären Photoprodukte in der DNA in Relation zur Basensequenz steht, die den Absorptionsort umgibt. Dies impliziert eine Kopplung der Basen untereinander [23, 24]. Ebenso zeigt die elektronische Deaktivierungsdynamik der DNA eine starke Abhängigkeit der Basensequenz und der überlagernden Sekundär-, Tertiär- und Quartärstruktur [10].

Bei der für den Energietransfer benötigten Kopplung kann es sich von einer elektrostatischen Wechselwirkung bis zu einem Überlappen der Wellenfunktionen handeln. Der einfachste Fall wird durch ein System aus zwei Molekülen repräsentiert, von denen das eine angeregt wird, während sich das zweite im Grundzustand befindet. Das angeregte Molekül kann nun als Energiedonor fungieren und seine Anregungsenergie aufgrund von Coulomb-Wechselwirkungen an das zweite Molekül abgeben. Dieses wirkt folglich als Akzeptor. Als Endzustand ergibt sich ein System, in dem sich das Donormolekül im Grundzustand und das Akzeptormolekül im angeregten Zustand befindet [7]:



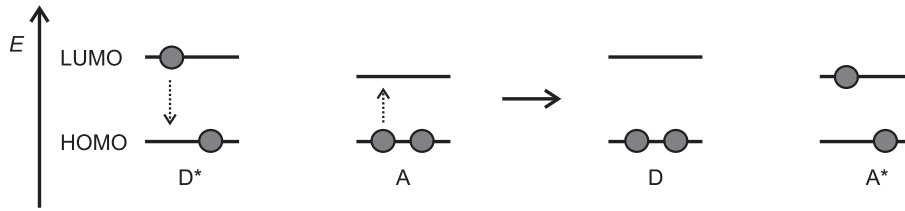


Abb. 1.1: Schematische Darstellung des Förster-Resonanz-Energietransfers (FRET) von einem Donormolekül D zu einem Akzeptormolekül bei größerem räumlichen Abstand zwischen D und A.

Repräsentieren Grund- und elektronisch angeregter Zustand das energetisch höchste besetzte (HOMO) und das energetisch niedrigste unbesetzte Orbital (LUMO), so ergibt sich ein in Abbildung 1.1 dargestelltes Schema. Zu Beginn befindet sich im Donormolekül ein Elektron im HOMO und eines im LUMO, im Akzeptor befinden sich beide Elektronen im HOMO. Durch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen erfolgt nun ein Energietransfer vom Donor- zum Akzeptormolekül und führt dort zur Anregung eines der Elektronen des HOMOs in das LUMO. Dieser Vorgang wird als Förster-Resonanz-Energietransfer (FRET) bezeichnet. Die Effizienz dieses Vorgangs wird unter anderem von dem Förster-Radius bestimmt, der den räumlichen Abstand zwischen Donor- und Akzeptor darstellt, bei dem die Energieübertragung zu 50% erfolgt. Voraussetzung für FRET ist ein Überlappen des Donoremissions- mit dem Akzeptorabsorptionsspektrum. Dies ist in Abbildung 1.2 dargestellt. Die Energietransferrate ist zur Größe dieses Überlappungsintegrals J sowie zum Term $(R_0/r)^6$ proportional, wobei R_0 den Försterradius und r den Abstand zwischen den beiden beteiligten Molekülen angibt.

Sind beide Moleküle nah beieinander, kann es zu einem Überlappen der Wellenfunktionen kommen. Der Produktzustand kann dann auch dadurch erreicht werden, dass das Elektron aus dem LUMO von D in das LUMO von A übergeht und das Loch im HOMO von D mit einem Elektron aus dem HOMO von A aufgefüllt wird [7]. Dieser Fall ist in Abbildung 1.3 dargestellt.

Ist die Kopplung zwischen Donor und Akzeptor ausreichend groß, so bildet der quantenmechanische Anfangszustand D^*A mit dem Endzustand DA^* einen Superpositionszustand $c_A\psi_A^*\psi_B \pm c_B\psi_A\psi_B^*$. Dies wird allgemein als Frenkel-Exziton bezeichnet [25, 26]. Das Paar aus angeregtem Elektron und Loch befindet sich hierbei auf demselben Molekül, jedoch kann das Exziton über benachbarte Moleküle wandern.

In Systemen mit starken Bindungskräften, beispielsweise in kovalent gebundenen Halbleitern, kann der Fall eintreten, dass die räumliche Separation zwischen Elektron und Loch größer ist als der Abstand zwischen benachbarten Molekülen. Die Anregung ist somit über mehrere Moleküle delokalisiert. Dies wird als Wannier-Mott Exziton bezeichnet [7, 27]. Bil-

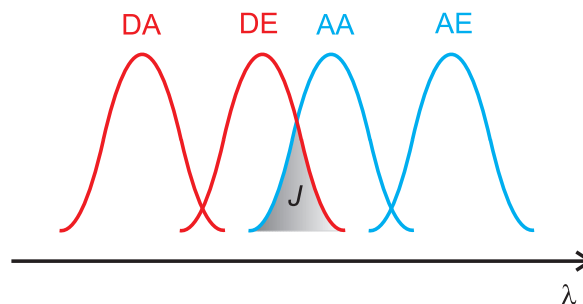


Abb. 1.2: Donorabsorptions- (DA) und Emissionsspektrum (DE) sowie Akzeptorabsorptions- (AA) und Emissionsspektrum (AE). Voraussetzung für den Förster-Resonanz-Energietransfer ist die Überlappung des DE mit dem AA, die in der Abbildung durch das Integral J dargestellt ist.

den Frenkel- und Wannier-Mott-Exziton die Grenzfälle, so existieren auch Mischformen, wie das in den letzten Jahren viel diskutierte Ladungstransfer-Exziton. Bei diesem überlappen die Wellenfunktionen der Moleküle stark genug, um Elektronentransfer-Reaktion hervorrufen zu können. Das Elektron-Loch-Paar erstreckt sich in diesem Fall über wenige Moleküle [7].

Die Wechselwirkung zwischen den Molekülen kann durch Bindungskräfte beeinflusst werden. Ein Beispiel hierfür ist die Wasserstoffbrückenbindung. Diese zählt zu einer der formgebenden Wechselwirkungskräfte in biologischen Strukturen. Beispielsweise zeigt diese sich für die Faltung von Proteinen, oder auch für die Watson-Crick-Basenpaarung von Adenin und Thymin sowie Guanin und Cytosin in der DNA verantwortlich. Die Bindung vom Substrat- an das Rezeptormolekül in aktiven Zentren von Proteinen verläuft ebenfalls über H-Brücken. Durch den Einfluss auf die intermolekularen Wechselwirkungen kann die Wasserstoffbrücke auch die Photodynamik der verbrückten Moleküle beeinflussen [28–31]. Dies konnte beispielsweise durch eine Beschleunigung der elektronischen Relaxation in einem isolierten wasserstoffverbrückten Guanosin-Cytidin Watson-Crick-Dimer gegenüber den nichtgebundenen Monomeren belegt werden [9]. Ebenso können die Wasserstoffbrücken als Triebkraft für Ladungstransfer-Reaktionen wirken, wie beispielsweise bei Protonen-gekoppelten Elektronentransfer-Reaktionen. Eine Übersicht über experimentelle Fortschritte hinsichtlich dieser Thematik findet sich in [32]. In Systemen, die symmetrisch über zwei Wasserstoffbrücken gebunden sind, kann über den angeregten Zustand ein Doppel-Protonentransfer induziert werden. Ein Prototyp dieser Systeme bildet das über Jahre viel diskutierte 7-Azaindol-Dimer ($7AI_2$, siehe Abbildung 1.4) [33–39]. Dieses System ist auch deshalb interessant, weil es zwei $N \cdots H-N$ Bindungen besitzt und somit als Modellsystem für ein Adenin-Thymin oder Guanin-Cytosin Basenpaar erhalten kann.

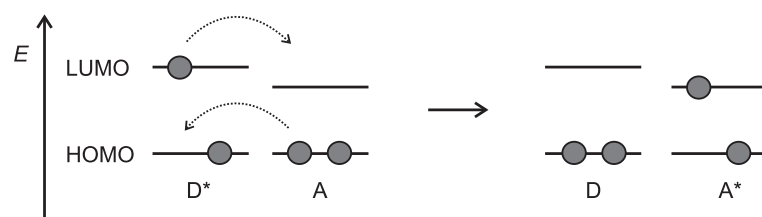


Abb. 1.3: Schematische Darstellung des Förster-Resonanz-Energietransfers (FRET) von einem Donormolekül D zu einem Akzeptormolekül bei geringem räumlichen Abstand zwischen D und A, sodass es zu einem Überlappen der Wellenfunktionen kommt.

Für den Doppel-Protonentransfer im $7AI_2$ kommen die beiden in Abbildung 1.4 dargestellten Mechanismen in Frage. Der schrittweise Mechanismus verläuft in zwei Schritten über ein ionisches Intermediat, wobei jeder Schritt die Wanderung eines Protons einschließt. Der konzertierte Mechanismus verläuft ohne eine Zwischenstufe, beide Protonen wandern simultan. Die Interpretationen der experimentellen Befunde zur Aufklärung des Mechanismus waren in den letzten Jahren kontrovers. Während beispielsweise die Beobachtung zweier Abklingkonstanten in den Signal-Zeit-Profilen von Experimenten auf der Femtosekundskaala als Hinweis für einen schrittweisen Mechanismus gedeutet wurde [35, 40], wurden die Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen sowie elektronische Spektren der $7AI$ -Kationen und Anionen in Lösung als Beleg für einen konzertierten Mechanismus interpretiert [35, 41–45].

Neben dem $7AI_2$ wurden weitere Systeme untersucht, die spezifische Bindungsstrukturen von Biomolekülen wie der DNA imitieren. Genannt seien hier unter anderem das in Abbildung 1.5 dargestellte 2-Pyridon-Dimer [46, 47] sowie das 2-Aminopyridin-Dimer [48, 49]. Ein weiteres Beispiel bildet das gemischte Dimer aus 7-Azanindol und 2-Pyridon [50].

Geeignete Modellsysteme sind im Hinblick auf die DNA aus dem Grunde von Nutzen, da die Messung der DNA-Basen hochproblematisch ist. Die zahlreichen Wechselwirkungen benachbarter Moleküle in einem DNA-Doppelstrang machen beispielsweise die Untersuchung einer einzelnen Kopplung nahezu unmöglich. Die Spektroskopie in Molekularstrahlen hingegen birgt experimentelle Schwierigkeiten. So ist es im Fall von Guanin schwer, dieses in die Gasphase zu überführen, ohne es zu zersetzen [51]. Nir, de Vries und ihren Mitarbeitern gelang es jedoch mittels Laser-Ablation aus einer Graphitprobe Spektren von Guanin in einem Molekularstrahl zu messen [52]. Adenin hingegen konnte durch Erwärmen der pulverisierten Probe auf über 220°C in die Gasphase überführt werden, ohne dass Anzeichen einer Zersetzung entdeckt wurden [53]. Weitere Schwierigkeiten ergeben sich im Fall von Thymin und Uracil daraus, dass für diese selbst unter Molekularstrahlbedingungen nur ein breites strukturloses Spektrum erhalten werden konnte [54]. Zudem

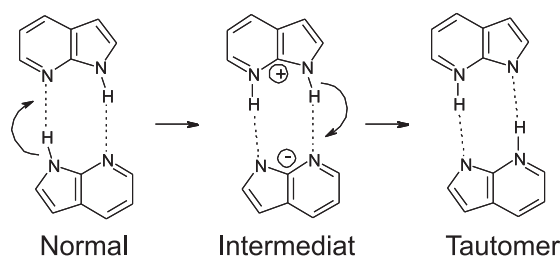
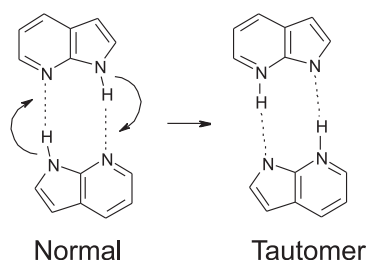
a: Schrittweiser Mechanismus**b: Konzertierter Mechanismus**

Abb. 1.4: Zwei verschiedene Mechanismen für den Doppel-Protonentransfer im angeregten Zustand (ESDPT) im 7-Azanindol-Dimer. **(a)** Der schrittweise Mechanismus verläuft über ein ionisches Intermediat. **(b)** Der konzertierte Mechanismus verläuft unter einem simultanen Austausch beider Protonen.

bilden die Basen im Molekularstrahl eine große Anzahl an tautomeren Komplexen, deren Zuordnung zu den beobachteten Banden in den Spektren weiteren experimentellen Aufwand erfordert.

Sowohl das 2-Pyridon-Dimer als auch das 2-Aminopyridin-Dimer erwiesen sich auch deshalb als vielversprechende Modellsysteme, da beide exzitonische Effekte in ihren Spektren aufweisen [46–49], die für das Relaxationsverhalten der elektronisch angeregten Basen eine große Rolle spielen.

Die hier vorliegende Dissertation befasst sich mit einem ähnlichen Modellsystem, dem Indazol-Dimer (Ia_2). Dieses ist in Abbildung 1.6 gezeigt.

Indazol ist ein azaaromatisches bicyklisches Molekül, das in zwei verschiedenen Tautomeren, dem 1H- und dem 2H-Indazol, vorliegen kann. Wie in Abbildung 1.6 dargestellt, unterscheiden sich diese durch die Position des Protons in der Iminogruppe. Derivate des Indazols kommen zwar nur selten in der Natur vor, das Indazol-Dimer weist jedoch mit einer doppelten $N \cdots H-N$ Bindung Ähnlichkeit zu mehreren Tautomeren des Guanin-Cytosin-Dimers auf [51]. Da zudem die Tautomerisierung der DNA-Basen in Verbindung mit der Mutagenese gebracht wird [55], scheint das Indazol-Dimer ein interessantes Mo-

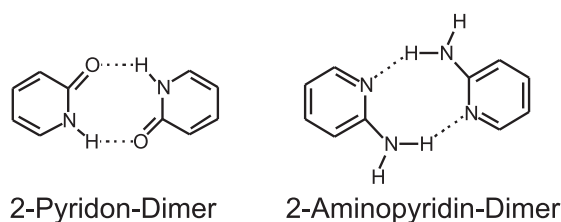


Abb. 1.5: 2-Pyridon-Dimer [46,47] und 2-Aminopyridin Dimer [48,49] als Modellsysteme für DNA-Basen.

dellssystem darzustellen. Weiterhin weisen auch die optischen Spektren des Ia_2 exzitonische Effekte auf.

Das Indazol-Monomer war bereits Gegenstand zahlreicher spektroskopischer und quantenchemischer Untersuchungen. Schütt und Zimmermann beobachteten das elektronische Absorptionsspektrum von Indazol in einer Ethanol- und einer Cyclohexanlösung. Aus den Spektren konnten die ersten drei elektronischen Übergänge zu 33600, 38500 und 48000 cm^{-1} bestimmt werden [56]. Diese wurden als 1L_b , 1L_a , und 1B_b identifiziert. Byrne und Ross veröffentlichten später das UV-Absorptionsspektrum in der Gasphase [57]. Fluoreszenzspektroskopische Untersuchungen an Indazol-Essigsäure-Dimeren ergaben Hinweise auf einen Doppel-Protonentransfer, der zum 2H-Tautomer des Indazols führt [58]. Belegt wurde dies durch Vergleich der Fluoreszenzbanden mit den Derivaten 1-Methylindazol und 2-Methylindazol. Bei diesen ist das am Stickstoffatom der Iminogruppe gebundene Wasserstoffatom durch eine Methylgruppe substituiert. Die größere Ähnlichkeit der Spektren zu denen des 2-Methylindazols ließ die Autoren letztlich auf das 2H-Tautomer als Endprodukt schließen. Thermochemische Eigenschaften, wie Dampfdruck, Sublimations- und Bildungsenthalpien wurden zwei Jahre später mithilfe von Bomben-Kalorimetrie und der Effusionsmethode nach Knudsen bestimmt [59]. Eine Analyse der Rotationsbandenkontur der elektronischen Ursprungsbande bei 290 nm erfolgte durch Cané *et al.* [60]. Die Auswertung ergab, dass das Übergangsdipolmoment für den $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergang in der Ringebene liegt und mit der a -Trägheitsachse einen Winkel von $\pm 42^\circ$ bildet. Dieser Befund wurde später durch Messungen des IR-Spektrums in der Gasphase untermauert [61]. Rotationsaufgelöste UV-Spektren von Berden *et al.* hingegen ergaben einen Wert von $\pm 62^\circ$ [62]. Die Autoren machten hierfür die von Cané *et al.* vernachlässigte Umorientierung der Trägheitsachsen bei der Anregung verantwortlich. Quantenchemische und experimentelle Arbeiten von Catalán *et al.* befassten sich mit der thermodynamischen Stabilität beider Indazol-Tautomere [63,64]. Die Arbeiten ergaben, dass die 1H-Form das stabilere Tautomer ist und das 2H-Tautomer nur dann gebildet werden kann, wenn es in einem chelatartigen Komplex gebunden ist, bei dem der Komplexpartner sowohl Protonendonor- als auch Akzeptorgruppen enthält. Quantenchemische Rechnungen auf MP2/6-31G** Niveau

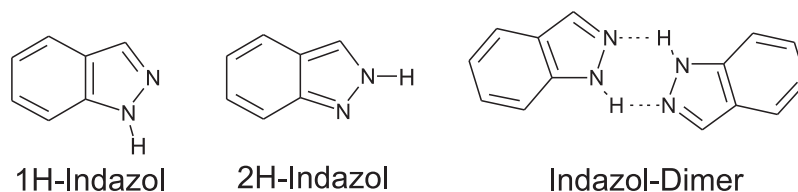


Abb. 1.6: 1H-Indazol, 2H-Indazol und Indazol-Dimer.

ergaben, dass das 1H-Tautomer eine um etwa 15 kJ mol^{-1} höhere Stabilität aufweist, als das 2H-Tautomer.

Die für diese Dissertation richtungsweisenden Arbeiten von Jalviste *et al.* befassen sich mit der vibronischen Spektroskopie von Indazol im Molekularstrahl [65,66]. Zahlreiche Banden im elektronischen Grund- und im ersten angeregten Zustand des Monomers konnten von den Autoren zugeordnet werden. Die Zuordnungen wurden dabei einerseits gestützt durch Vergleich mit den IR-Daten von Cané *et al.* [61], andererseits durch quantenchemische Schwingungsrechnungen auf MP2/6-31G*-Niveau für den Grundzustand sowie auf CIS/6-31G*-Niveau für den angeregten Zustand. Schon in dieser Arbeit konnten mehrere zur Ursprungsbande des Monomers bei 34472 cm^{-1} rotverschobene Banden registriert werden, die als Komplexbanden interpretiert wurden. Die darauffolgende Arbeit derselben Gruppe befasst sich näher mit diesen Komplexen. So konnten die rotverschobenen Banden im LIF-Anregungsspektrum mittels massenaufgelöster R2PI-Spektroskopie dem Indazol-Dimer und -Trimer sowie verschiedenen Wasserkomplexen zugeordnet werden. Lochbrenn-Messungen der einzelnen Spektrallinien sowie Experimente, bei denen der Probe Wasser beigemischt wurde, bekräftigten diese Zuordnungen [66].

Die hier vorliegende Dissertation befasst sich nun eingehender mit der Untersuchung des Indazol-Dimers und der in den Spektren zu beobachtenden Exzitonenaufspaltung. Hierzu wurde eine Probe des Indazols deuteriert (Ia-*d*), da die Aufspaltung nur aus dem Spektrum des unsymmetrischen einfach deuterierten Dimers direkt zugänglich ist. Die Untersuchung der Dimer-Isotopologen Ia₂-*hd* und Ia₂-*dd* setzt jedoch die Charakterisierung der Grundzustandsschwingungen des Ia-*d*-Monomers voraus. Eine derartige Analyse ist zuvor nicht erfolgt. Die Literatur über deuteriertes Indazol beschränkt sich auf eine Veröffentlichung von Yang *et al.* [67], in der das Schwingungsspektrum des angeregten Zustandes sowie des Kations untersucht wurde, der Grundzustand des Ia-*d* wurde jedoch nicht analysiert.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war es, ein Dimersystem aus zwei Monomeren mit energetisch unterschiedlichen Anregungsenergien zu synthetisieren. Ist die Energielücke zwischen den beiden Monomeren groß genug, sollte es somit möglich sein, beide Monomereinheiten

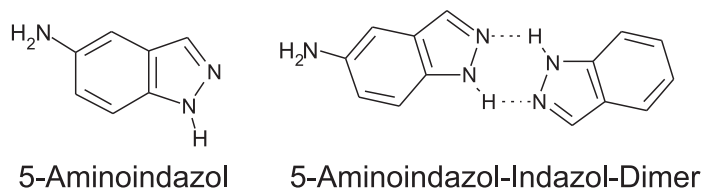


Abb. 1.7: 5-Aminoindazol-Monomer und gemischtes Dimer aus 5-Aminoindazol und Indazol.

im Dimer individuell anzuregen. Dabei eventuell auftretende elektronische Effekte sollten dann untersucht werden. Diese Idee basiert auf einer Arbeit von Chakraborty und Mitarbeitern [50], in der ein gemischtes Dimer aus 2-Pyridon und 7-Azaindol untersucht wurde. Als geeigneter Bindungspartner für das Indazol wurde in dieser Arbeit ein Indazol-Derivat, das 5-Aminoindazol (5AI, siehe Abbildung 1.7) gewählt. Da dieses dieselben Bindungsstellen besitzt, sollte sich ein wie in Abbildung 1.7 rechts dargestelltes gemischtes Dimer ergeben. Allerdings sind bis jetzt keine Arbeiten über Gasphasen-Spektroskopie am 5-Aminoindazol erschienen, sodass auch hier zunächst das Monomer und die verschiedenen Komplexe untersucht werden mussten.

Der Ergebnisteil dieser Arbeit ist gemäß den drei untersuchten Dimeren gegliedert. Zunächst werden die Ergebnisse des Indazols, des deuterierten Indazols und des Indazol-Dimers dargestellt. Anschließend folgt die Analyse des 5-Aminoindazols und dessen Komplexen, von denen dem Dimer besondere Beachtung zukommt. Der letzte Teil befasst sich mit der Untersuchung elektronischer Effekte in den Anregungsspektren des gemischten Dimers aus 5-Aminoindazol und Indazol, gefolgt von der Analyse und Zuordnung der Schwingungsbanden in den Spektren.

2. Experimenteller Teil

2.1. Spektroskopische Grundlagen

2.1.1. Spektroskopie in Überschall-Düsenstrahlen und Molekularstrahlen

Die in dieser Arbeit dargestellten Messungen wurden in einem Überschall-Düsenstrahl durchgeführt, bei dem einem Trägergas (Helium) ein geringer Anteil an Probensubstanz beigemischt wurde („Seeded-Beam“). Die Spektroskopie in Überschall-Düsenstrahlen bietet gegenüber statischen Untersuchungen eine Reihe von Vorteilen [68, 69]:

- i.* Angeregte interne Energiezustände relaxieren durch Stöße und die relativen Konzentrationen der energetisch niedrigeren Schwingungs- und Rotationsniveaus nehmen zu. Diese Komprimierung auf die untersten Energieniveaus reduziert die Anzahl der beobachteten Übergänge, sodass die Analyse komplizierter Spektren stark vereinfacht wird.
- ii.* Durch die Expansion können nahezu stoßfreie Bedingungen erreicht werden, sodass Moleküle isoliert voneinander untersucht werden können.
- iii.* Durch die Verwendung kollimierter Strahlen kann die Dopplerbreite der zu untersuchenden Absorptionslinien signifikant reduziert werden. Diese Kollimation wird typischerweise durch die Verwendung eines Abschälers („Skimmers“) erreicht.
- iv.* Die im Überschall-Düsenstrahl herrschenden geringen Translationstemperaturen können die Ausbildung schwach gebundener Komplexe fördern, die aufgrund ihrer geringen Bindungsenergie in statischen oder langsamen Strömungssystemen nur schwer zu präparieren sind.

Die adiabatische Abkühlung in einem Überschall-Düsenstrahl kann anhand des folgenden Modells verstanden werden [69]. Besitzt ein unter dem Druck p_0 und der Temperatur T_0 stehendes Reservoir eine Düsenöffnung mit dem Durchmesser d , so kann das darin

enthaltene Gas in die Umgebung mit dem Druck p und der Temperatur T expandieren, sofern $p < p_0$ ist. Ist der Druck im Reservoir dabei so groß, dass die mittlere freie Weglänge der Moleküle λ klein ist gegenüber d , so kommt es während der Expansion durch die Reservoiröffnung zu Stößen der Moleküle untereinander. Bei einer schnellen Expansion kann der Wärmeaustausch mit der Umgebung vernachlässigt werden und die Expansion verläuft adiabatisch. Die Gesamtenergie eines Mols des Gases im Reservoir setzt sich zusammen aus der inneren Energie $U = U_{\text{trans}} + U_{\text{rot}} + U_{\text{vib}}$, der Kompressionsenergie pV und der Strömungsenergie $\frac{1}{2}Mv^2$. Für die Größen vor und nach der Expansion kann aufgrund der Energieerhaltung geschrieben werden:

$$U_0 + p_0V_0 + \frac{1}{2}Mv_0^2 = U + pV + \frac{1}{2}Mv^2 . \quad (2.1)$$

Ist die aus dem Reservoir abfließende Menge gering, kann für das Gas im Reservoir ein thermisches Gleichgewicht angenommen werden und die Strömungsgeschwindigkeit v_0 ergibt sich zu Null. Ist der Druck p außerhalb des Reservoirs sehr gering, kann dieser ebenfalls vernachlässigt werden und Gl. 2.1 vereinfacht sich zu

$$U_0 + p_0V_0 = U + \frac{1}{2}Mv^2 . \quad (2.2)$$

Wie zu erkennen, wird eine Abkühlung des Strahls dann erreicht, wenn die kinetische Energie auf Kosten der inneren Energie U zunimmt. Dies kann als Umwandlung der ungerichteten Bewegung der Moleküle im Reservoir in einen gerichteten Massefluss bei der Expansion verstanden werden. Durch Stöße gleichen sich die Geschwindigkeiten der Teilchen untereinander an, sodass deren relative Geschwindigkeit zueinander abnimmt. Für einen sich mit dem Strahl mitbewegendem Beobachter bestimmt die relative Geschwindigkeit zwischen ihm und dem Strahl die Translationstemperatur. Ein Absinken der Relativgeschwindigkeit bedeutet somit eine Abnahme der Translationstemperatur. Da die Schallgeschwindigkeit als $c = \sqrt{\gamma kT/m}$ definiert ist, wobei γ das Verhältnis der Wärmekapazitäten C_p/C_v des Gases darstellt, nimmt mit der Translationstemperatur auch die Schallgeschwindigkeit im Strahl ab. Wird die Strahlgeschwindigkeit v größer als die Schallgeschwindigkeit, spricht man von einem Überschall-Düsenstrahl. Dies tritt genau dann ein, wenn das Druckverhältnis p_0/p den kritischen Wert $(\gamma + 1/2)^{\gamma/(\gamma+1)}$ (~ 2.1 für einatomige Gase) überschreitet. Die Machzahl $M = v/c$ beträgt dann 1 in der Düsenöffnung des Reservoirs und nimmt während der Expansion weiter zu [70, 71]. Im Gegensatz zu einem Effusivstrahl, bei dem $\lambda \gg d$ und $M < 1$ ist, weist ein Überschall-Düsenstrahl eine wesentlich schmalere Geschwindigkeitsverteilung und ein zu höheren Strahlgeschwindigkeiten verschobenes Verteilungsmaximum auf [72].

Die große Anzahl an Stößen zu Beginn der Überschallexpansion wirkt sich nicht nur auf die Kühlung der Expansionsmischung aus, sondern kann auch relativ hohe Konzentrationen an Molekülclustern hervorbringen. Die Clusterbildung wird von der Konzentration der Moleküle sowie von den drei Faktoren Stagnationsdruck p_0 , Durchmesser der Düsenöffnung d und Anfangstemperatur des Gases T_0 beeinflusst. Im Allgemeinen nimmt die Bildung und Größe der Cluster mit dem Stagnationsdruck und dem Düsendurchmesser zu, während sie mit steigender Reservoirtemperatur abnimmt [70].

Makroskopisch kann die Bildung der Cluster folgendermaßen beschrieben werden. Durch die isentrope Expansion sinken die Gasdichte und Translationstemperatur mit zunehmendem Abstand von der Düse, bis die Expansion den Hintergrunddruck erreicht. Da es sich hierbei um keinen Gleichgewichtsprozess handelt, bestehen innerhalb der Expansionszone Bereiche, in denen der lokale Druck größer ist als der Dampfdruck der Substanz. Kommt es dann zu einem Stoß, führt diese Übersättigung zur Clusterbildung. Zunächst entstehen Dimere, die dann als Kristallisationskeime für höhere Cluster fungieren. Die bei der Kondensation freiwerdende Bindungsenergie heizt den Strahl auf und begrenzt so die niedrigste mögliche Translationstemperatur [68, 70–72]. Die Verwendung der Seeded-Beam-Methode bringt hier den Vorteil, dass das Trägergas effektiv die entstehende Wärme abführen kann. Edelgase eignen sich besonders als Trägergase, da keine internen Freiheitsgrade angeregt werden können und die Energie vollständig in Translationsenergie umgesetzt wird. Helium kann aufgrund seiner geringen Masse gut in Stoßprozessen beschleunigt werden und kühlt den Strahl damit besonders effektiv. Zudem kann die Bildung von Trägergas-Clustern beim Helium vernachlässigt werden, da Heliumcluster nur extrem schwach gebunden sind [68, 72].

Während die Strahlkühlung auf Stößen zwischen zwei Molekülen beruht, ist für die Bildung von Clustern mindestens ein Dreikörperstoß erforderlich. Wie schon weiter oben erwähnt, bilden sich zunächst kleinere Cluster, die dann zu höheren Clustern heranwachsen.



Aufgrund gasdynamischer Effekte ist die Konzentration der schwereren Cluster auf der Symmetrieachse des Molekularstrahls höher als in den Randbereichen. Leichtere Spezies befinden sich hingegen eher in den Randbereichen des Molekularstrahls.

2.1.2. Laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie

Die Laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie (LIF-Spektroskopie) eignet sich insbesondere für die Messung rovibronischer Übergänge von Molekülen in der Gasphase. Ist die Laserfrequenz resonant mit einem solchen Übergang, absorbiert die zu untersuchende Spezies einen Bruchteil der eingestrahnten Energie und gibt diese in Form von spontaner Fluoreszenz wieder ab. Wird die Wellenlänge des Lasers über mehrere Übergänge durchgestimmt, ergibt sich ein Anregungsspektrum, das das Absorptionsspektrum des Moleküls mit der optischen Auflösung des Lasers widerspiegelt. Der Vorteil dieses Verfahrens gegenüber der Absorptionsspektroskopie ergibt sich aus der wesentlich höheren Empfindlichkeit der Fluoreszenzspektroskopie. Während in der Absorptionsspektroskopie geringe Abnahmen in der Intensität des eingestrahnten Lichts nur schwer detektierbar sind, hebt sich ein Fluoreszenzsignal gegen einen Hintergrund von Null deutlich ab [73].

In der LIF-Anregungsspektroskopie wird das Molekül aus einem energetisch niedrigeren Zustand i in einen energetisch höheren Zustand k angeregt. Mit einer Laserleistung von $I_L = \dot{n}_L h \nu_L$, wobei \dot{n}_L der Laser-Photonenfluss und ν_L die Laserfrequenz ist, ergibt sich die Anzahl der vom Molekül absorbierten Photonen pro Zeiteinheit \dot{n}_a zu

$$\dot{n}_a = N_i \sigma_{ik} \dot{n}_L L , \quad (2.6)$$

wobei N_i die Anzahldichte der Teilchen im Zustand i , σ_{ik} der Absorptionsquerschnitt und L die Absorptionslänge ist. Die Anzahl der aus dem Zustand k pro Zeiteinheit emittierten Fluoreszenzphotonen \dot{n}_F ist gegeben durch

$$\dot{n}_F = N_k A_k . \quad (2.7)$$

Hierbei ist N_k die Anzahldichte der im Zustand k befindlichen Teilchen und A_k der Einstein-Koeffizient für die spontane Emission. Sind bei der Fluoreszenz mehrere Übergänge aus dem Zustand k zu energetisch tieferen Zuständen m erlaubt, ergibt sich A_k als Summe

$$A_k = \sum A_{km} = 1/\tau_k \quad (2.8)$$

und bestimmt die Lebensdauer τ_k des angeregten Zustands. Im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung lässt sich die Kernwellenfunktion von der elektronischen Wellenfunktion separieren. Für einen einzelnen vibronischen Übergang $k \rightarrow m$ ergibt sich für

den Einstein-Koeffizienten dann die Proportionalität

$$A_{km} \propto |R_{\text{el}}|_{km}^2 |R_{\text{vib}}|_{km}^2 . \quad (2.9)$$

Hierbei ist $|R_{\text{el}}|_{km}^2$ das elektronische Übergangsmoment, das die Kopplungen zwischen den beiden am Fluoreszenzübergang beteiligten elektronischen Zuständen beschreibt. Der Schwingungsanteil $|R_{\text{vib}}|_{km}^2$ heißt Franck-Condon-Faktor und ergibt sich als Integral über den Kernabstand. Er beschreibt die relativen Übergangswahrscheinlichkeiten für den Übergang von einem angeregten Schwingungsniveau v'_k in ein unteres Schwingungsniveau v''_m [69, 73]:

$$|R_{\text{vib}}|_{km}^2 = \left| \int_V \Psi_{\text{vib},k}^* \Psi_{\text{vib},m} d\tau \right|^2 . \quad (2.10)$$

Die LIF-Anregungsspektroskopie liefert Informationen über die Lage der Schwingungen im angeregten Zustand. Grundzustandsinformationen werden hierbei nicht erhalten, da nur die gesamte von einem angeregten Zustand ausgehende Fluoreszenz detektiert wird. Ist jedoch die Lage der angeregten Zustände bekannt, kann die Laserfrequenz auf ein beliebiges rovibronisches Niveau gestimmt und die Fluoreszenz mithilfe eines Monochromators spektral aufgelöst werden. Diese Form der LIF-Spektroskopie wird als Dispergierte Fluoreszenzspektroskopie (DF-Spektroskopie) bezeichnet. Wird von der jeweiligen Frequenz einer Fluoreszenzbande die Anregungsfrequenz des Lasers subtrahiert, erhält man die Schwingungsfrequenzen des Grundzustandes. In Abbildung 2.1 sind beide Spektroskopiemethoden schematisch dargestellt.

2.1.3. Resonanzverstärkte Multiphotonen-Ionisations- Flugzeitmassenspektrometrie

Bei der resonanzverstärkten Multiphotonen-Ionisationsspektroskopie (REMPI-Spektroskopie) erfolgt die Messung angeregter rovibronischer Zustände nicht wie bei der LIF-Spektroskopie durch die emittierte Fluoreszenz, sondern durch Ionisation der Teilchen mit einem zweiten Laser aus dem angeregten Zustand heraus. Die entstehenden Kationen können in einem Flugzeitmassenspektrometer gemäß ihrem Masse-zu-Ladung-Verhältnis getrennt und nachgewiesen werden.

Bei einer Laserintensität des ionisierenden Lasers $I_{L2} = \dot{n}_{L2} h\nu_{L2}$ ergibt sich das Ionensignal

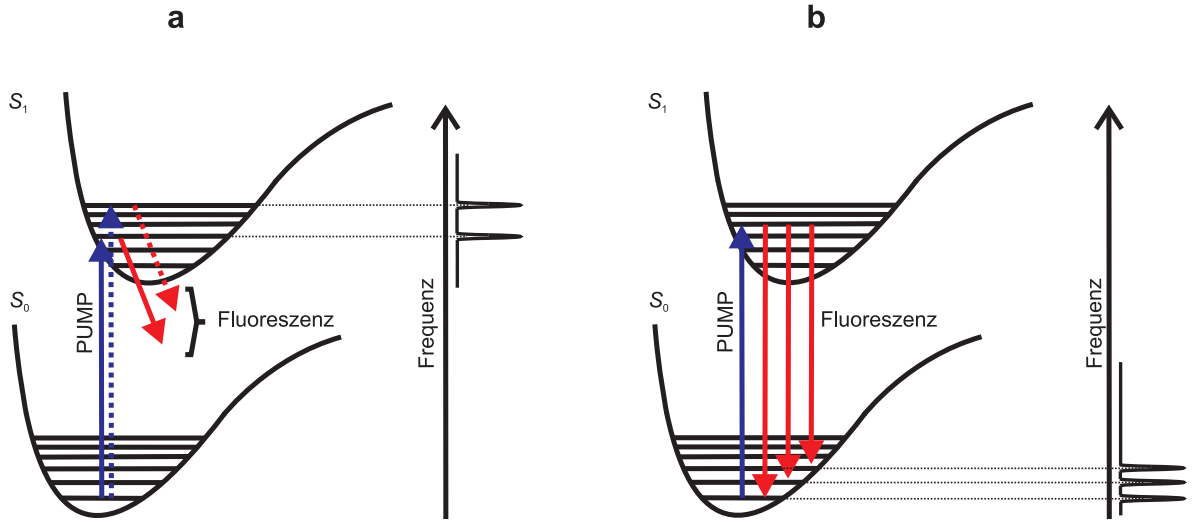


Abb. 2.1: Schematische Darstellung der LIF-Anregungsspektroskopie (a) und der DF-Spektroskopie (b). Bei der Anregungsspektroskopie werden Informationen über die Lage der Schwingungen im angeregten Zustand, in der DF-Spektroskopie über die Lage der Schwingungen im Grundzustand erhalten.

S_I aus dem angeregten Zustand k zu [69]

$$S_I = N_k \sigma_{kl} \dot{n}_{L2} . \quad (2.11)$$

Hierbei ist σ_{kl} der Ionisationsquerschnitt und N_k die Anzahldichte der Teilchen im Zustand k . Die Änderung der Population von k mit der Zeit ist dann

$$\frac{dN_k}{dt} = N_i \sigma_{ik} \dot{n}_{L1} - N_k (A_k + R_k + \sigma_{kl} \dot{n}_{L2}) . \quad (2.12)$$

Die Größe R_k gibt in diesem Ausdruck die stoßinduzierte Deaktivierungswahrscheinlichkeit wieder. Im stationären Fall ergibt sich dN_k/dt zu Null und die Anzahldichte N_k kann errechnet werden:

$$N_k = N_i \left(\frac{\sigma_{ik} \dot{n}_{L1}}{A_k + R_k + \sigma_{kl} \dot{n}_{L2}} \right) . \quad (2.13)$$

Eingesetzt in Gleichung 2.11 ergibt sich für die Signalintensität:

$$S_i = N_i \left(\frac{\sigma_{ik} \dot{n}_{L1}}{\frac{A_k + R_k}{\sigma_{kl} \dot{n}_{L2}} + 1} \right) . \quad (2.14)$$

Hieraus ist ersichtlich, dass die detektierbare Ionenrate gleich der Rate $N_i \sigma_{ik} \dot{n}_{L1}$ der auf dem Übergang $i \rightarrow k$ absorbierten Photonen ist, wenn $\sigma_{kl} \dot{n}_{L2} \gg A_k$ ist. Es ist somit

möglich, jedes absorbierte Photon über das gebildete Ion nachzuweisen [69].

Die Kombination der REMPI-Spektroskopie mit der Flugzeitmassenspektrometrie (TOF) bringt eine Reihe weiterer Vorteile mit sich. So ist es möglich, selektiv eine Spezies zu ionisieren und von dieser ein Massenspektrum zu erhalten. Andererseits können aber auch alle bis auf die zu untersuchende Masse ausgeblendet werden, sodass es möglich ist, innerhalb eines Gemisches aus mehreren verschiedenen Molekülen ein Anregungsspektrum einer einzelnen Spezies aufzunehmen.

In einem Flugzeitmassenspektrometer werden die entstandenen Ionen der Ladung e mithilfe einer Spannung V auf eine feldfreie Flugstrecke der Länge L beschleunigt. Für verschiedene Massen ergeben sich verschiedene Fluggeschwindigkeiten $v(m)$. Die Flugzeit einer bestimmten Masse $t(m)$ ergibt sich dann zu

$$t(m) = \frac{L}{v(m)} = L\sqrt{\frac{m}{2eV}}. \quad (2.15)$$

Sind die Flugzeiten für bestimmte Massen bekannt, kann aus der Flugzeit des zu untersuchenden Ions seine Masse errechnet werden [73].

2.2. Aufbau und Durchführung der Messungen

Insgesamt wurden zwei verschiedene Versuchsaufbauten verwendet. Der eine Aufbau diente dem Messen der LIF-Anregungs- und der DF-Spektren, an einer weiteren Apparatur wurden die R2PI-TOF-MS-Spektren aufgenommen.

2.2.1. LIF-Experiment

Der für die Aufnahme der LIF-Anregungs- und der DF-Spektren verwendete experimentelle Aufbau ist in Abbildung 2.2 dargestellt. Im Folgenden werden die einzelnen Komponenten eingehender erläutert.

2.2.1.1. Messzelle und Molekularstrahlssystem

Abbildung 2.3 stellt schematisch die verwendete Messzelle dar. Der Grundkörper bildete eine rechteckige Kammer mit einer Höhe von 25 cm und einer Breite von 18 cm. An den beiden Längsseiten der Kammer befanden sich zwei 22 cm lange Arme mit einem Durchmesser von 6.5 cm, die an den Ende mit Quarzfenstern gedichtet waren. Zur Minimierung von Streulicht war in jedem Arm ein sich zu den Fenstern verjüngender Konus mit einer Öffnung von 1 cm angebracht. An den Boden der Kammer war über eine 15 cm große kreisförmige Aussparung eine Wälzkolbenpumpe (Alcatel) angeflanscht, die einen Hintergrunddruck von $\sim 10^{-2}$ mbar realisierte. Das nötige Vorvakuum lieferte eine der Wälzkolbenpumpe vorgeschaltete Drehschieberpumpe (Leybold). In die Oberseite der Kammer war ein Stift von 2 cm Durchmesser eingelassen, an dessen Ende die Molekularstrahldüse befestigt war und durch den das Trägergas eingeleitet wurde. Das Hereinragen des Stifts in die Kammer konnte mechanisch reguliert werden, sodass es möglich war, die Höhe der Düse innerhalb der Kammer während des Betriebes der Apparatur zu variieren. Zusätzlich konnte der Stift seitlich verschoben werden. Orthogonal zur Düse und zu den Seitenarmen befand sich beidseitig jeweils eine plankonvexe Linse mit einer Brennweite von $f = 50$ mm, die die Fluoreszenz zur Aufnahme der LIF-Anregungsspektren auf einen Sekundärelektronenvervielfacher oder, zur Aufnahme der DF-Spektren, mithilfe zweier Spiegel und einer weiteren Linse auf den Eintrittsspalt eines Monochromators leitete.

Abbildung 2.4 zeigt schematisch den Aufbau der verwendeten Molekularstrahldüse. Die gepulst betriebene Düse (Parker, Pulsed Valve Serie 9) wurde von einem hauseigenen Steuergerät angesteuert, das mithilfe eines Pulsgenerators (Stanford Research DG535 und DG645) auf den Puls des Anregungslasers synchronisiert war. Die Probensubstanz befand

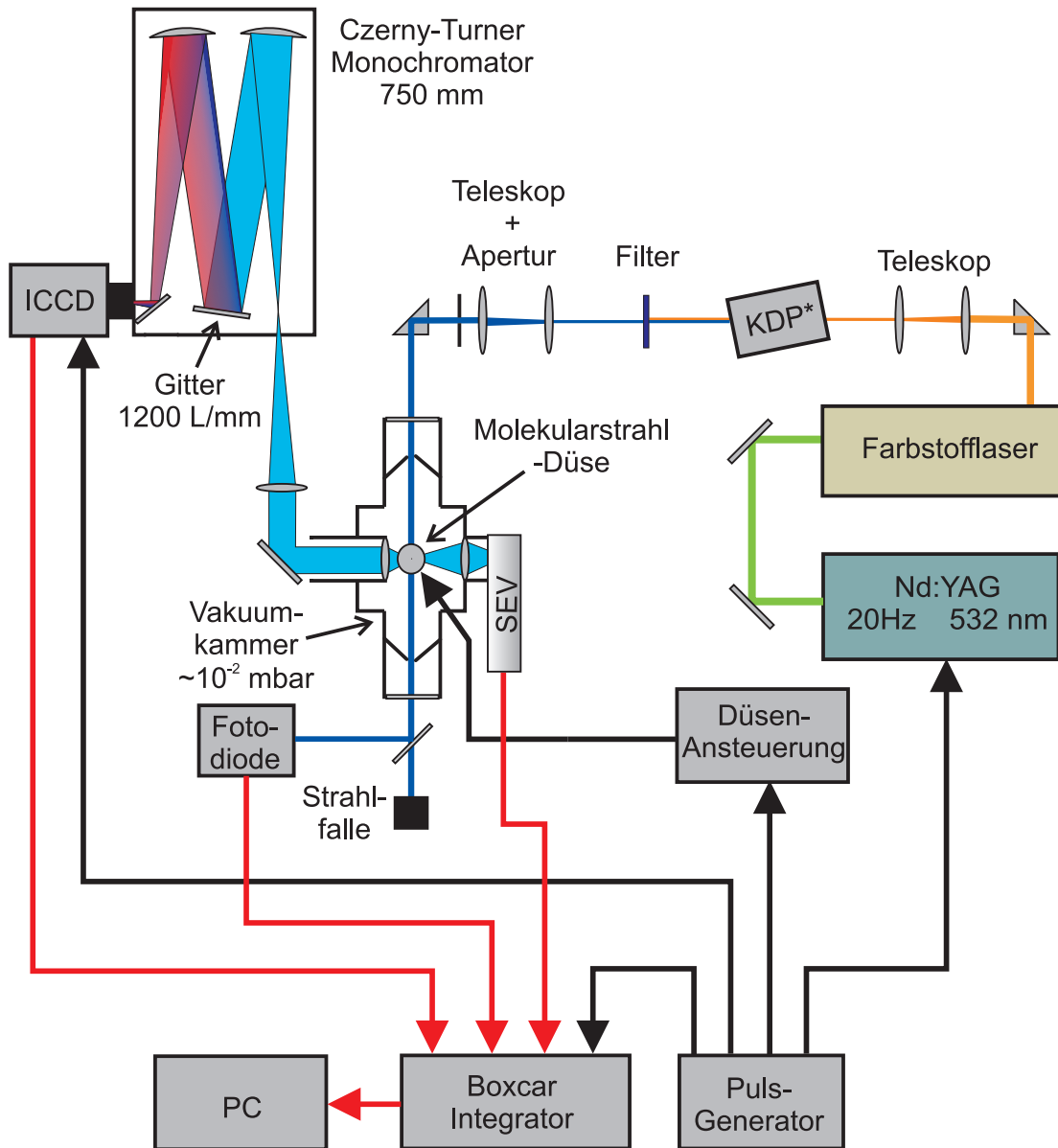


Abb. 2.2: Schematische Darstellung des für die Aufnahme der LIF-Anregungs- und DF-Spektren verwendeten experimentellen Versuchsaufbaus. SEV = Sekundärelektronenvervielfacher, ICCD = bildverstärkte CCD-Kamera.

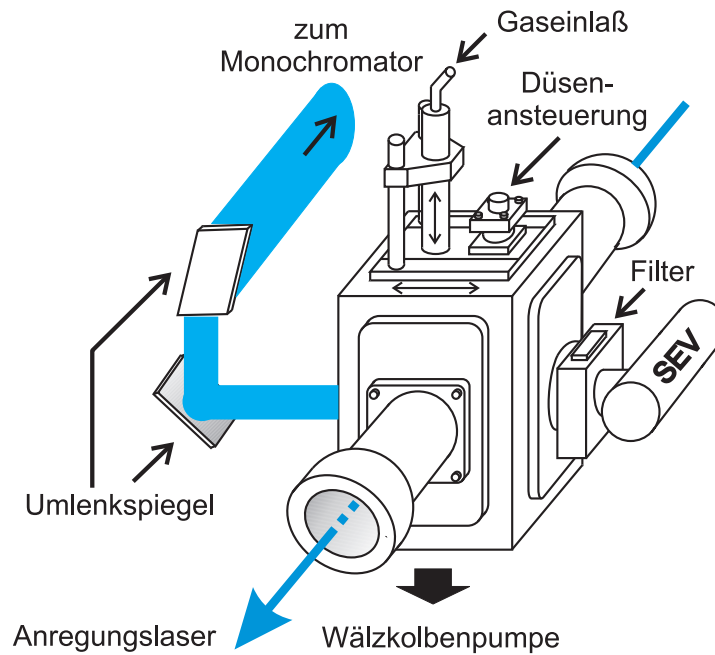


Abb. 2.3: Schematische Darstellung der für die Messungen der LIF-Anregungs- und DF-Spektren verwendeten der Messzelle.

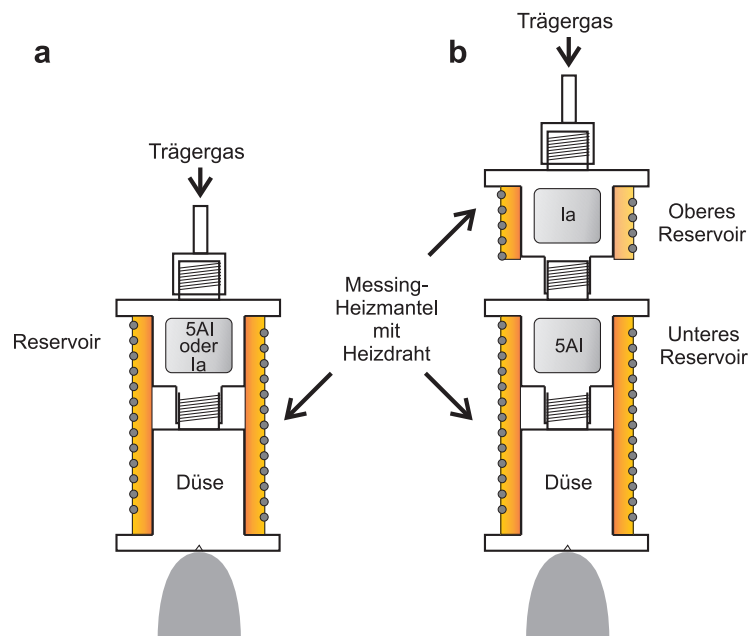


Abb. 2.4: Schematischer Aufbau der verwendeten Molekularstrahldüse. **a:** Aufbau bei der Vermessung einer einzelnen Probensubstanz. Das Reservoir ist hierbei direkt der Düse vorgeschaltet, die Probe befindet sich in einem Glaszylinder innerhalb des Reservoirs. **b:** Aufbau bei der Vermessung eines Substanzgemisches aus zwei Probensubstanzen. Es gibt zwei voneinander getrennte Reservoirs, in denen sich jeweils die Proben befinden. Ia = Indazol, 5AI = 5-Aminoindazol.

sich in einem Glaszylinder innerhalb eines Reservoirs, das oberhalb der Düse platziert war. Um einen ausreichend hohen Dampfdruck der Probensubstanzen zu gewährleisten, konnten Reservoir und Düse mithilfe eines mit Heizdraht umwickelten Mantels aus Messing auf die gewünschte Temperatur gebracht werden. Die eingestellte Temperatur konnte mit einem außen am Probenreservoir befestigten Temperatursensors (Pt100) überwacht werden. Die Temperatur wurde dabei so gewählt, dass sie sich etwas unterhalb des Schmelzpunktes der Substanz befand. Als Trägergas wurde Helium unter einem Vordruck von 4 bar verwendet. Das Trägergas wurde durch den Glaszylinder mit der Probe geleitet, wo es eine geringe Menge der Probensubstanz aufnahm und durch die Düsenöffnung in die Messzelle expandierte. Während des Betriebs der Düse stieg der Druck in der Messzelle auf $\sim 6-8 \times 10^{-2}$ mbar an.

Für Messungen mit zwei unterschiedlichen Probensubstanzen wurde dem Probenreservoir ein baugleiches zweites Reservoir vorgeschaltet. Beide Reservoirs konnten getrennt voneinander beheizt und deren Temperaturen überwacht werden. Um ein Absetzen der Substanz mit dem höheren Schmelzpunkt in dem kälteren Reservoir oder der Düse zu verhindern, wurde das obere Reservoir mit einer geringeren Temperatur betrieben als das untere. So befand sich bei der Messung einer 5-Aminoindazol/Indazol-Mischung das Indazol mit einem Schmelzpunkt von $T_{\text{Schmelz}} \approx 150^\circ$ in dem oberen, das 5-Aminoindazol mit einem Schmelzpunkt von $T_{\text{Schmelz}} \approx 177^\circ$ in dem unteren Reservoir. Aufgrund des Fehlens einer thermischen Isolierung zwischen beiden Reservoirs zeigte sich im Laufe der Messungen, dass für das obere, kältere Reservoir eine geringere Heizleistung eingestellt werden musste, als dies für den Betrieb mit nur einem Reservoir nötig war.

2.2.1.2. Lasersystem und optischer Strahlengang

Die benötigten Wellenlängen des Anregungslaserstrahls wurden mit einem Farbstofflaser (Spectra Physics, PDL 3) realisiert, der durch die zweite Harmonische eines mit einer Pulsfrequenz von 20 Hz betriebenen Nd:YAG-Lasers (Continuum Powerlite 8020) gepumpt wurde. Als Farbstoffe dienten, je nach abzudeckendem Wellenlängenbereich, Rhodamin B, Rhodamin 6G, DCM und Pyridin1 (siehe Tabelle 2.1).

Der Farbstofflaserstrahl wurde anschließend in einem deuterierten KDP-Kristall (KDP*) frequenzverdoppelt und die Fundamentale mithilfe eines Filters abgetrennt. Je nach Wellenlängenbereich wurden hierfür verschiedene Filter verwendet (Tabelle 2.1). Das Profil des Anregungslaserstrahls wurde mithilfe eines Teleskopsystems und einer Lochblende auf einen kreisförmigen Querschnitt mit einem Durchmesser von 5 mm optimiert und im Folgenden in die Messzelle eingekoppelt. Dort überlappte er mit dem durch die gepulst

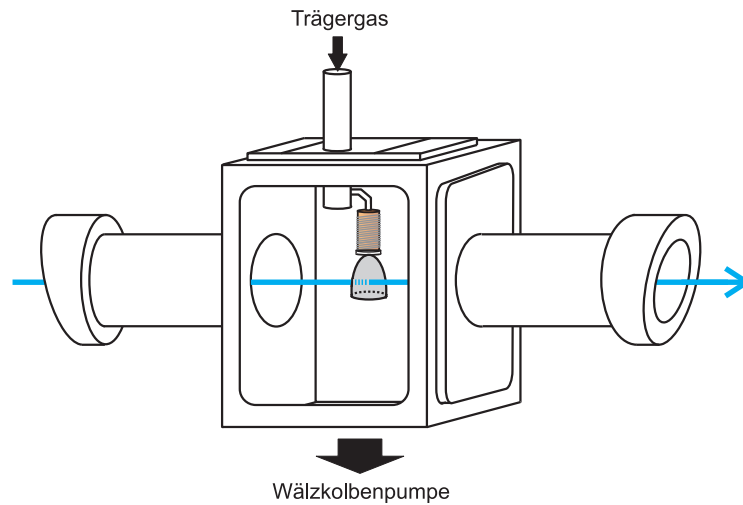


Abb. 2.5: Schematische Darstellung des Innenraums des für die Aufnahme der LIF-Anregungs- und DF-Spektren verwendeten der Messzelle.

betriebe Düse generierten Molekularstrahl (Abbildung 2.5). Durch die Möglichkeit der Höhenverstellung sowie der seitlichen Verstellbarkeit der Düse konnte bei fest justiertem Anregungslaser die den Molekularstrahl kreuzende Region variiert werden.

Wahlweise vor oder hinter der Messkammer wurde ein Reflex des Anregungslaserstrahls mithilfe einer Quarzplatte auf eine Photodiode geleitet. Das Signal der Photodiode wurde durch einen Boxcar-Integrator (Stanford Research SR250) erfasst, mit einem Analog-Digitalwandler (Stanford Research DG 245) digitalisiert und per GPIB-Verbindung vom Messprogramm ausgelesen. Das Signal der Photodiode diente der Regulierung eines für die Frequenzverdopplung optimalen Winkels des KPD*-Kristalls zur Strahlachse. Nach jedem erfolgten Wellenlängenschritt des Farbstofflasers wurde der Kristall solange in kleinen Schritten gedreht, bis ein zuvor eingestellter Schwellenwert an Intensität erreicht wurde. Erst dann erfolgte das Auslesen des Messsignals. Zur Kalibrierung des Farbstofflasers

Tab. 2.1: Wellenlängenbereiche und verwendete Farbstoffe.

Wellenlängenbereich/nm	verwendeter Farbstoff	verwendete Filter ^a	Probensubstanz
290-295	Rhodamin B	UG5	Indazol
286-295	Rhodamin B/Rhodamin 6G	UG5	Indazol
320-326	DCM	BG3	5-Aminoindazol
325-333	DCM/Pyridin1	BG3	5-Aminoindazol
333-342	Pyridin 1	BG3	5-Aminoindazol

^a Zur Abtrennung der Fundamentalen nach der Frequenzverdopplung

diente ein transportables Wavemeter (Burleigh UV Pulsed Wavemeter WA5500). Die von Jalviste *et al.* gemessenen Spektren des Indazols [65,66] ließen sich mit dieser Kalibrierung vollständig reproduzieren.

Die Position sowie die Leistung des Anregungslasers wurden auf die aufzunehmenden Spektren zugeschnitten. Die LIF-Anregungsspektren wurden mit einer Laserleistung $< 100 \mu\text{J}$ aufgenommen, um eine Sättigung der Übergänge zu vermeiden. Der Abstand zwischen Düse und Laserstrahl betrug dabei 10-15 mm. Die horizontale Position des Laser wurde variiert, sodass entweder verstärkt Komplexe oder Monomere auftraten. So wurde der Anregungslaserstrahl für die Aufnahme der Monomer-Spektren 3 bis 5 mm exzentrisch durch den Molekularstrahl geleitet, die Spektren der Komplexe wurden mit einem mittig durch den Molekularstrahl geleiteten Anregungslaserstrahl aufgenommen. Die Aufnahme der DF-Spektren erfolgte mit einer höheren Laserleistung von 0.5-1 mJ und einem Abstand von 5 mm zwischen Düse und Anregungslaser, um eine höhere Fluoreszenzausbeute zu erzielen.

2.2.1.3. Signaldetektion und -verarbeitung

Das Fluoreszenzsignal wurde im Falle der LIF-Anregungsspektren mithilfe eines orthogonal zur Molekularstrahlachse und zum Laserstrahl montierten Sekundärelektronenvervielfachers (SEV, Hamamatsu R928) detektiert. Abhängig von dem verwendeten Frequenzbereich war dem SEV eine Filterkombination vorgeschaltet, um das Streulicht des Lasers und der Umgebung zu minimieren. Im Wellenlängenbereich des Indazols wurde hierfür eine Kombination eines UG3- und eines WG305-Filters verwendet, im Bereich des 5-Aminoindazols eine Kombination eines BG25- und eines WG335-Filters. Das Signal des SEV wurde in einem Boxcar-Integrator (Stanford Research DG250) integriert und gemittelt, in einem Analog-Digital-Wandler (Stanford Research DG245) digitalisiert und per GPIB-Verbindung vom Messprogramm ausgelesen. Bei dem Messprogramm handelte es sich um ein in der Programmiersprache LabVIEW selbstgeschriebenes Programm. Dieses steuerte für jeden Messpunkt zunächst den Schrittmotor des Farbstofflasers an, stellte anschließend den Winkel des KDP*-Kristalls ein und las dann das Signal des Boxcar-Integrators aus.

Für die Aufnahme der DF-Spektren wurde das Fluoreszenzsignal mithilfe zweier Spiegel und einer plankonvexen $f = 150 \text{ mm}$ Linse auf den Eintrittsspalt eines 750 mm Czerny-Turner-Gittermonochromators (Jobin Yvon Spex 750m) mit einem 1200 Linien/mm Gitter fokussiert. Die Fluoreszenz wurde gemäß ihrer Frequenzbestandteile dispergiert und mit

einer bildverstärkten CCD Kamera (Princeton Instruments EEV, Chipgröße 576×384 Pixel) abfotografiert. Die Bildverstärkung der Kamera konnte über einen vom Pulsgenerator bereitgestellten TTL-Puls an- und ausgeschaltet werden. So war es möglich, diese nur während eines Fluoreszenzimpulses zuzuschalten, um ein verbessertes Signal-Rausch-Verhältnis zu erreichen. Die Kamera wurde durch das Programm WinSpec32 ausgelesen. Pro Fluoreszenzlinie wurden mehrere Bilder (sogenannte „Frames“) hintereinander aufgenommen, die jeweils zwischen 3 und 15 Minuten belichtet wurden. Zu jeder Fluoreszenzlinie wurde zusätzlich ein Hintergrundbild aufgenommen, bei dem die Düse geschlossen war. Dieses zeigte neben dem Hintergrundrauschen das Streulicht des Anregungslasers, sodass die Wellenlängenposition des Lasers auf der Abszisse des Bildes genau ermittelt werden konnte. Die Kalibrierung des Monochromators erfolgte anhand der bekannten Linien einer Quecksilberstabilampe (Oriol Instruments). Im Wellenzahlbereich des Indazols um 34472 cm^{-1} betrug die Auflösung des Monochromators $\sim 7 \text{ cm}^{-1}$ (etwa 3.5 Pixel) bei einer Breite des Eintrittsspaltens von $30 \mu\text{m}$. Kleinere Spaltbreiten resultierten lediglich in einer Abschwächung des Fluoreszenzsignals, verbesserten jedoch nicht die Auflösung. Davon ausgehend, dass das Maximum einer Bande genau zwischen zwei Pixeln des CCD-Chips liegen kann, resultiert so ein Fehler von etwa 3 cm^{-1} für die DF-Spektren.

Die aufgenommenen Bilder wurden in einem in der Programmiersprache FORTRAN selbstgeschriebenen Programm zunächst hintergrundkorrigiert und gemittelt, anschließend ließen sich Störsignale korrigieren. Hierzu war es möglich dem Programm einen Schwellenwert für die Intensität der Störsignale vorzugeben. Durch Vergleich mit den Intensitäten angrenzender Pixel konnten die Störsignale eindeutig identifiziert werden, da diese meistens nur eine sehr hohe Intensität über ein bis zwei benachbarte Pixel aufwiesen. Die so als Störsignal identifizierten Pixel wurden dann durch eine gemittelte Intensität der angrenzenden Pixel ersetzt. Abschließend wurde durch Zusammenfassen der Pixel in vertikaler Richtung ein zweidimensionales Spektrum erhalten.

2.2.2. R2PI-TOF-MS-Experiment

Indazol besitzt eine Ionisationsenergie von 67534 cm^{-1} [74]. Da die Wellenzahl für den $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergang 34472 cm^{-1} beträgt [62], ergibt sich daraus die Möglichkeit, das angeregte Molekül mit einem zweiten Photon derselben Wellenlänge zu ionisieren. Dieser Prozess entspricht einer resonanzverstärkten Zweiphotonen-Ionisation (R2PI). Für das 5-Aminoindazol ist kein experimenteller Wert des Ionisationspotentials zugänglich. Ribeiro da Silva *et al.* erhielten aus quantenchemischen Rechnungen für die Ionisierungsenthalpie

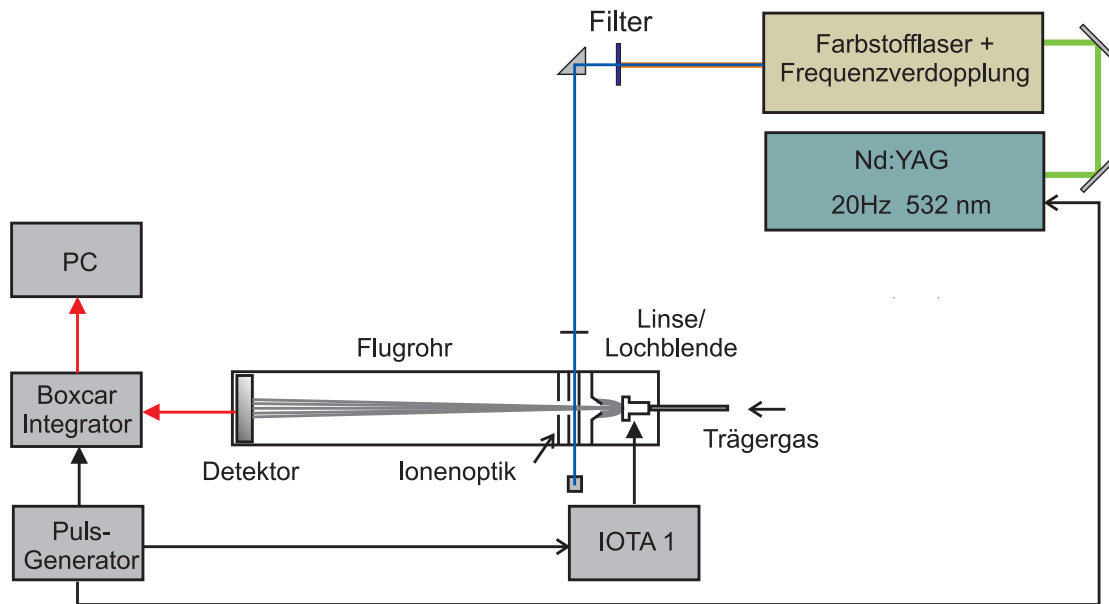


Abb. 2.6: Schematische Darstellung des für die R2PI-Flugzeitmassenspektren und R2PI-Anregungsspektren verwendeten experimentellen Aufbaus.

einen Wert von $\sim 60196 \text{ cm}^{-1}$ [75]. In Analogie zum Indazol kann man annehmen, dass auch hier eine Ionisierung gemäß einem Einfarben-Zweiphotonen-Prozess möglich ist.

Der für die R2PI-TOF-MS-Experimente verwendete Versuchsaufbau ist in Abbildung 2.6 schematisch dargestellt. Es wurde hierfür eine bereits bestehende Apparatur für die Photofragment-Geschwindigkeitskartographie leicht modifiziert. So wurde unter anderem ein längeres Flugrohr verwendet sowie das CCD-Kamerasystem gegen einen Multi-kanalplattendetektor ersetzt. Die grundlegende Apparatur ist in den Dissertationen von Riedel [76] und Dziarzhyski [77] beschrieben und soll hier nur kurz hinsichtlich einzelner Komponenten besprochen werden.

2.2.2.1. Vakuumkammer und Molekularstrahlssystem

Die Vakuumkammer ist in Abbildung 2.7 schematisch dargestellt und teilte sich in einen Zwischen- und einen Hochvakuumbereich. Das Vakuum wurde von zwei Turbomolekularpumpen (Pfeiffer und Leybold) aufrechterhalten, die jeweils über Plattenventile mit den beiden Bereichen verbunden waren. Das nötige Vorvakuum lieferten zwei Drehschieberpumpen. Zwischen- und Hochvakuumbereich waren durch eine herausnehmbare Platte voneinander getrennt. Ein darauf mittig platzierter konischer Abschäler mit einer Öffnung von 0.5 mm bildete den Durchlass zwischen beiden Kammerbereichen. Zwischenvakuumseitig war vor dem Abschäler eine beheizbare Molekularstrahldüse angebracht. Die

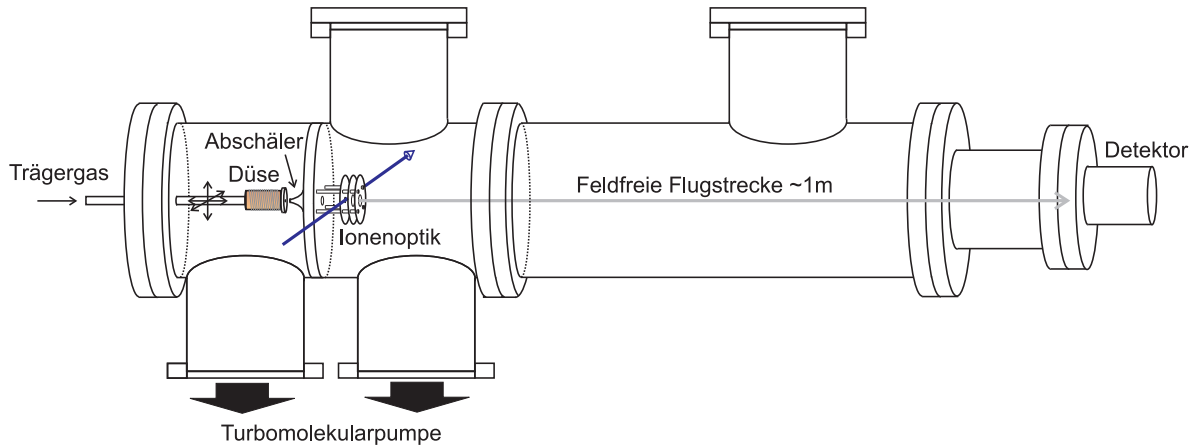


Abb. 2.7: Schematische Darstellung der Vakuumkammer des R2PI-Experimentes.

Position der Düse ließ sich in alle drei Raumrichtungen verschieben, sodass eine auf die Öffnung des Abschälers optimierte Ausrichtung erzielt werden konnte.

Die verwendete Molekularstrahldüse war identisch zu der, die schon bei den LIF-Experimenten zum Einsatz kam. Als Trägergas wurde Helium unter einem Vordruck von 4 bar verwendet. Während der Messung wurde so ein Druck von $p = 5 \times 10^{-5}$ mbar im Zwischenvakuum und $p = 2.5 \times 10^{-7}$ mbar im Hochvakuum erreicht. Bei den Messungen des Indazols, des deuterierten Indazols und des 5-Aminoindazols wurde nur ein Probenreservoir verwendet, während für Messungen der Mischung aus Indazol und 5-Aminoindazol ein zweites Probenreservoir dem ersten vorgeschaltet war. Beide Reservoirs konnten dabei separat geheizt werden. Die optimalen Temperaturen der Reservoirs richteten sich nach der Substanz und wurden so eingestellt, dass sie sich wenige Grad unterhalb des Schmelzpunktes befanden.

Hochvakuumseitig befand sich direkt hinter dem Auslass des Abschälers eine Ionenoptik in einer Wiley-McLaren-Anordnung. Die drei Elektroden besaßen einen Durchmesser von 70 mm und waren in einem Abstand von 15 mm auf vier isolierenden Stäben befestigt. Der Lochdurchmesser der Elektroden betrug 2 mm für den Repeller, sowie jeweils 20 mm für Extraktor und Masseplatte. Die an den Elektroden angelegte Spannung betrug während der Messung 3000 V für den Extraktor und 2664 V für den Repeller. An beiden Seiten der Kammer befand sich jeweils ein mit einem Quarzfenster gedichteter Arm auf Höhe des Zwischenvakuumbereichs, sowie ein Quarzfenster auf Höhe der Ionenoptik. Dies diente dem Einkoppeln des Anregungslasers. Nachdem die Moleküle den Abschäler passiert hatten, gelangten sie durch das Loch im Repeller, wurden zwischen Repeller und Extraktor vom Anregungslaser ionisiert und in das Flugrohr beschleunigt. Mit dem hier verwendeten Flugrohr ergab sich insgesamt eine feldfreie Flugstrecke von 104 cm. Als Detektorsystem

wurde ein Multikanalplattendetektor verwendet.

2.2.2.2. Lasersystem und optischer Strahlengang

Die benötigten Wellenlängen des Anregungslaserstrahls wurden von einem Farbstofflaser (Lamba Physik FL3002) erzeugt, der von der zweiten Harmonischen eines Nd:YAG Lasers (Innolas Spitlight 1200) gepumpt wurde. Der Nd:YAG-Laser wurde von einem Pulsgenerator (Stanford Research DG535 und DG645) angesteuert, der die Synchronisation des Laserpulses auf den Puls der Molekularstrahldüse ermöglichte. Der Farbstofflaserstrahl wurde mit einem in das Lasersystem integrierten KDP-Kristall frequenzverdoppelt und die Fundamentale anschließend mithilfe eines Filters oder eines Pellin-Broca-Prismas abgetrennt. Mit einer Mischung aus Rhodamin 6G und Rhodamin B wurden so Wellenlängen im Bereich von 286-295 nm erzeugt, Pyridin 1 deckte den Wellenlängenbereich des 5-Aminoindazols von 333-342 nm ab. Der Anregungslaserstrahl wurde mithilfe von 90°-Prismen in die Vakuumkammer geleitet und dort mit dem Molekularstrahl überlappt. Je nach Substanz wurde der Laserstrahl durch eine $f = 300$ mm Linse zusätzlich fokussiert, oder aber das Profil mit einer 2 mm Lochblende auf einen kreisförmigen Durchmesser zugeschnitten. So war es für die Aufnahme der Indazolspektren zuträglich, die Leistung des Anregungslasers unter Verwendung der Lochblende zu minimieren, während für die Aufnahme der 5-Aminoindazolspektren bessere Ergebnisse mit einem fokussierten Strahl erreicht wurden.

2.2.2.3. Signaldetektion und -verarbeitung

Die Detektion der Ionen erfolgte mit einem Multikanalplattendetektor aus zwei Einzelplatten (Hamamatsu F4294-07) in Chevron-Anordnung und einer dahinter angebrachten Edelstahlplatte. Abhängig von der angelegten Spannung konnten mit diesem Detektor sowohl Kationen als auch Anionen detektiert werden. Eine genauere Beschreibung des Detektors findet sich in der Arbeit von Studzinsky [78]. Die Detektorspannung wurde für die Messung auf einen Wert von $U_{\text{Detektor}} = -1950$ V gesetzt.

Mit dieser experimentellen Anordnung war es möglich, einerseits Flugzeitmassenspektren und andererseits R2PI-Anregungsspektren zu erhalten. Für die Flugzeitmassenspektren wurde die Laserwellenlänge konstant gehalten, das detektierte Signal mithilfe eines Oszilloskops (LeCroy LT264, 350 MHz, 1 GSample/s) ausgelesen und im ASCII-Format zur weiteren Bearbeitung gespeichert. Die Umwandlung der Flugzeiten in die Ionenfragmentmassen erfolgte anhand der Beziehung $m(t) = a + bt + ct^2$, wobei t die gemessene Flugzeit

eines Ionenfragments in μs darstellt und die Koeffizienten a , b und c durch nichtlineare Anpassung der gemessenen Flugzeiten an die Massen der entsprechenden Ionenfragmente erhalten wurden. Eine hinter der Kammer montierte Photodiode wurde zur Bestimmung des Zeitnullpunktes der Ionisierung verwendet. Die Kalibrierung der Flugzeiten erfolgte zunächst anhand des Toluol-Massenspektrums. Eine genauere Kalibrierung erfolgte dann direkt anhand des Spektrums der zu messenden Probe unter der Annahme, dass das Monomer, das Dimer und das Trimer die intensivsten Komponenten des Massenspektrums bilden. Für die übrigen in den Spektren enthaltenen Massensignale ergaben sich so Masse-zu-Ladung-Verhältnisse, die eindeutig den Wasserkomplexen sowie den gemischten Komplexen der Moleküle zugeordnet werden konnten.

Für die R2PI-Anregungsspektren wurde das Detektorsignal in drei parallel geschaltete Boxcar-Integratoren (Stanford Research SR250) eingespeist. Dies ermöglichte die simultane Detektion dreier unterschiedlicher Massen. So konnten zweifelsfrei zwei benachbarte, schlecht getrennte Signale voneinander unterschieden werden. Das Integrationsfenster wurde dabei je nach Breite des Massensignals auf 20 bis 100 ns gesetzt. Das Signal wurde über 30 Laserschüsse gemittelt, in einem Digital-Analog-Wandler (Stanford Research SR245) digitalisiert und per GPIB-Verbindung vom Messprogramm ausgelesen.

2.2.3. Probenvorbereitung

Bei den in dieser Arbeit untersuchten Probensubstanzen handelte es sich um Indazol, deuteriertes Indazol und 5-Aminoindazol. Indazol (Sigma-Aldrich 98%) und 5-Aminoindazol (Sigma-Aldrich 97%) wurden kommerziell erworben und ohne weitere Reinigung direkt eingesetzt. Die Synthese des deuterierten Indazols erfolgte durch Versetzen des Indazols mit D_2O und CD_3OD als Lösungsvermittler und mehrstündigem Kochen unter Rückfluss. Nach Erkalten der Mischung bildeten sich weißliche Kristalle, die durch Filtrieren vom Lösungsmittel abgetrennt und im Vakuum 24 Stunden getrocknet wurden. Den LIF-Anregungsspektren einer solchen Probe ließ sich entnehmen, dass etwa die Hälfte des Indazols deuteriert vorlag.

Die sich in den Probereservoirs befindlichen Glaszylinder wurden mit der jeweiligen pulverisierten Probe befüllt und anschließend vorsichtig bis zum Schmelzen der Probe erwärmt. Beim Erkalten wurde der Zylinder kontinuierlich gedreht, sodass sich die Probe als dünne Schicht auf den Gefäßwänden absetzte. So wurde während der Messungen eine möglichst große Oberfläche beim Erwärmen der Substanz im Probenreservoir erreicht.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1. Spektren des Indazol-Monomers

Dieses Kapitel beinhaltet eine überarbeitete Analyse des Schwingungsgrundzustandes des Indazol-Monomers (Ia-*h*). Zur Analyse der Schwingungen im elektronischen Grundzustand wird das DF-Spektrum nach Anregung der 0_0^0 -Ursprungsbande herangezogen. Quantenchemische DFT-Rechnungen mit dem TPSS-Dichtefunktional und dem aug-cc-pVTZ Basissatz dienen der Unterstützung der Schwingungszuordnungen.

Weiterer Gegenstand dieses Kapitels ist die Analyse des einfach deuterierten Indazol-Monomers (Ia-*d*). Diese ist Voraussetzung für die spätere Charakterisierung der deuterierten Dimere. Eine jüngst erschienene Veröffentlichung befasst sich unter anderem mit der MATI-Spektroskopie von Ia-*d* [67]. Dort ist auch eine kurze Analyse vibronischer Übergänge enthalten, wobei die Zuordnung der S_1 -Schwingungszustände durch den Vergleich mit den Daten für das undeuterierte 1H-Indazol und den Ergebnissen quantenchemischer Rechnungen auf CIS/6-311++G**-Niveau vorgenommen wurde. DF-Spektren, die aus der Anregung einzelner vibronischer Übergänge resultieren, sind bislang für das 1D-Indazol nicht bekannt. Die Behandlung von Ia-*d* beschränkt sich ebenfalls auf die Analyse des DF-Spektrums, das nach Anregung der 0_0^0 -Ursprungsbande erhalten wurden. Dieses liefert ausreichend Informationen, um die Schwingungsbanden in den DF-Spektren der Dimer-Isotopologen zu charakterisieren. Die Schwingungszuordnung kann dabei einerseits durch die detaillierten Daten über das 1H-Indazol, andererseits durch Schwingungsrechnungen auf TPSS/aug-cc-pVTZ-Niveau gestützt werden.

3.1.1. R2PI-TOF-Massenspektren

Abbildung 3.1 a zeigt ein R2PI-TOF-Massenspektrum einer Ia-*h*/Ia-*d*-Mischung bei einer Anregungswellenzahl von $\nu' = 34147.4 \text{ cm}^{-1}$. Die Anregungswellenzahl ist dabei mit keinem der Übergänge direkt resonant, sodass keine der Banden bevorzugt im Spektrum auftritt.

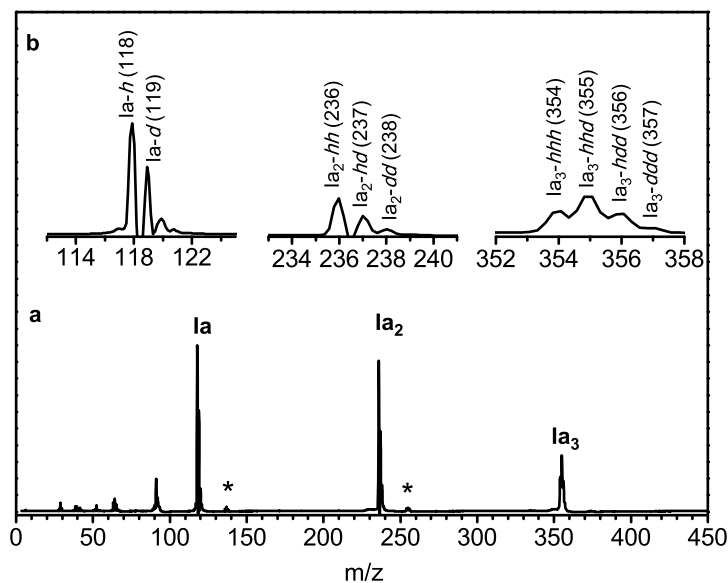


Abb. 3.1: **a:** R2PI-TOF-Massenspektrum einer Ia-*h*/Ia-*d*-Mischung. Die mit einem * gekennzeichneten Banden können als Ia·H₂O und Ia₂·H₂O identifiziert werden. **b:** Erweiterte Ansicht des Massenspektrums für die Bereiche der Monomere, Dimere und Trimere. Die Anregungswellenzahl betrug 34147.4 cm⁻¹

Oberhalb des Massenbereichs von $m/z = 100$ weist das Spektrum hauptsächlich drei Signale auf, die in einem Intervall von ~ 118 Dalton auftreten. Die vergrößerte Darstellung in Abbildung 3.1 b lässt deutlich Banden bei $m/z = 118$ und 119, bei $m/z = 236, 237$ und 238 sowie bei $m/z = 354$ bis 357 erkennen, wobei letztere nur teilweise aufgelöst ist. Die ersten beiden Banden besitzen zusätzlich einen kleinen Satelliten, der um 18 Dalton zu höheren Massen verschoben und im Spektrum mit einem Stern gekennzeichnet ist. Weitere signifikante Signale sind im Bereich oberhalb von $m/z=100$ nicht vorhanden. Unterhalb von $m/z = 100$ treten mehrere schwache Signale auf.

Das Ia-*h*/Ia-*d*-Gemisch führt neben den Ia-*h*- und Ia-*d*-Monomersignalen bei $m/z = 118$ und 119 auch zur Bildung dreier Isotopologen des Indazol-Dimers, Ia₂-*hh* ($m/z = 236$), Ia₂-*hd* ($m/z = 237$) und Ia₂-*dd* ($m/z = 238$), sowie zur Bildung von vier Trimer-Isotopologen ($m/z = 354-357$). Die drei intensiven Signale im Spektrum können demnach Ia, Ia₂ und Ia₃ zugeordnet werden. Die um 18 Dalton verschobenen Satelliten oberhalb der Monomer- und Dimersignale können als Komplexe von Ia und Ia₂ mit Wassermolekülen identifiziert werden. Es konnte in früheren Arbeiten gezeigt werden, dass Indazol sehr leicht derartige Komplexe bildet, wobei hierfür schon in der Probe enthaltene Spuren von Wasser ausreichend sind [65,66]. Die dort im Anregungsspektrum beobachteten Wasserkomplexe wurden von Jalviste *et al.* als Ia·H₂O, Ia₂·H₂O sowie Ia·(H₂O)₂ identifiziert. Aufgrund der längeren Trocknungszeit der in dieser Arbeit verwendeten Probe und dem sich daraus ergebenden geringeren Wasseranteil zeigt sich hier lediglich die Bildung

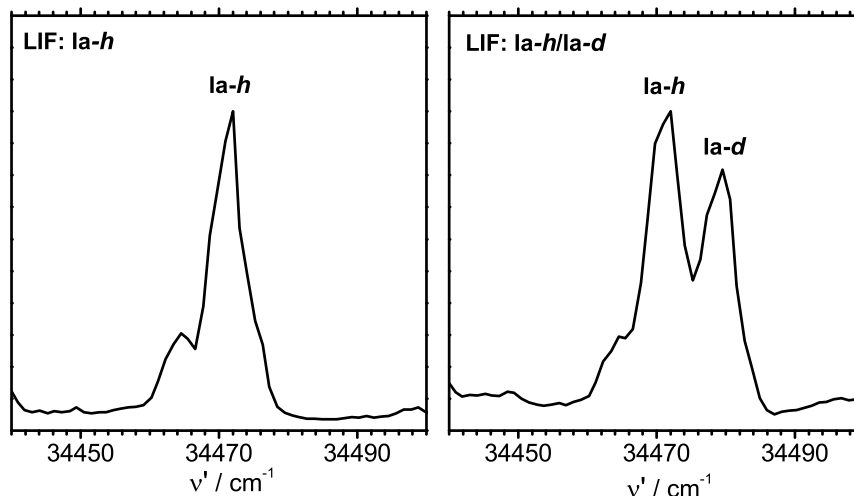


Abb. 3.2: LIF-Anregungsspektrum von Ia-*h* (links) sowie eines Ia-*h*/Ia-*d*-Gemisches (rechts) im Bereich der 0_0^0 -Ursprungsbanden. Die Bande bei $\nu' = 34479.5 \text{ cm}^{-1}$ wurde dem 0_0^0 -Übergang von Ia-*d* zugeordnet. Dieser ist zum 0_0^0 -Übergang von Ia-*h* um 7.8 cm^{-1} blauverschoben.

der Komplexe Ia·H₂O und Ia₂·H₂O. Da deren Massensignale zudem nur schwach sind, ist anzunehmen, dass die Konzentration dieser Komplexe gering ist und keinen störenden Einfluss auf die Ia₂-Dimerbildung besitzt.

Signale im Bereich unterhalb der Monomermasse stammen aus Fragmentierungsprozessen. Anhand der Signalintensität kann von einer recht geringen Fragmentierung ausgegangen werden. Es soll hier lediglich kurz auf das am stärksten hervortretende Fragment bei $m/z = 91$ hingewiesen werden. Dieses kann als Tropyliumkation (C₇H₇⁺) identifiziert werden und ist typischerweise in Massenspektren aromatischer Moleküle enthalten.

3.1.2. LIF-Anregungsspektrum im Bereich der Ursprungsbande des Indazol-Monomers

Das LIF-Anregungsspektrum soll zunächst nur im Bereich der Ursprungsbande besprochen werden. Das vollständige Anregungsspektrum wird im Abschnitt 3.2.2 vergleichend mit den massenaufgelösten R2PI-Spektren behandelt.

Abbildung 3.2 zeigt die LIF-Anregungsspektren von Ia-*h* sowie einer Ia-*h*/Ia-*d*-Mischung. Deutlich ist im Spektrum von Ia-*h* die 0_0^0 -Ursprungsbande bei $\nu' = 34471.7 \text{ cm}^{-1}$ zu erkennen. Die gefundene Wellenzahl stimmt mit den Ergebnissen aus früheren LIF-Messungen überein [62, 65]. Das Anregungsspektrum der Ia-*h*/Ia-*d*-Mischung zeigt neben dem 0_0^0 -Übergang von Ia-*h* eine weitere Bande bei $\nu' = 34479.5 \text{ cm}^{-1}$, die dem 0_0^0 -Übergang

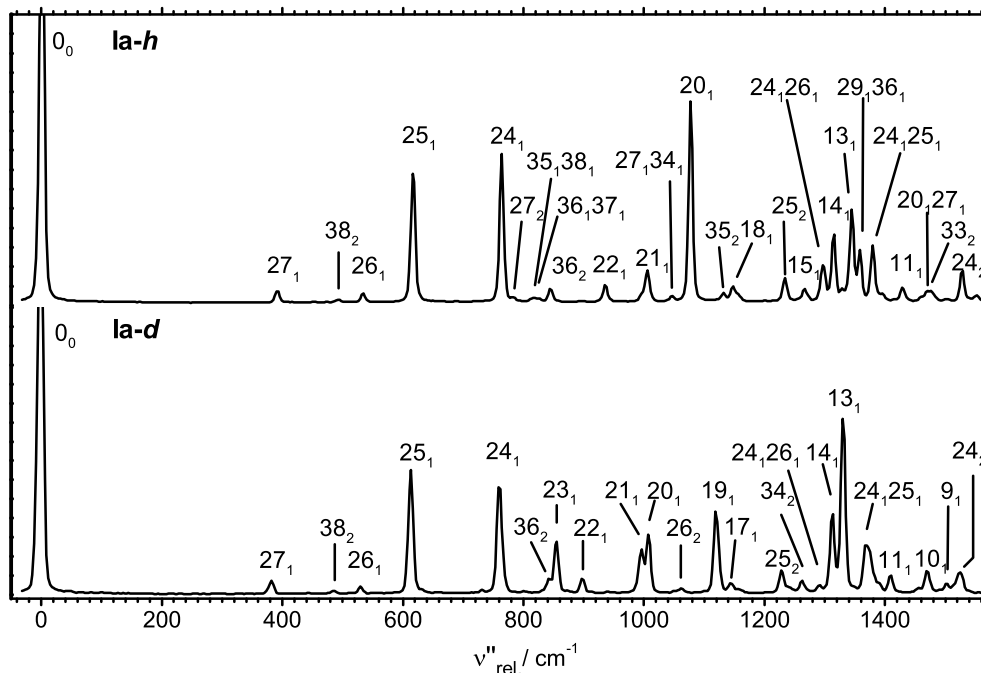


Abb. 3.3: DF-Spektren von Ia-*h* nach Anregung der 0_0^0 -Bande bei 34471.7 cm^{-1} (oben) und von Ia-*d* nach Anregung der 0_0^0 -Bande bei 34479.5 cm^{-1} (unten). $\nu''_{\text{rel.}}$ ist die Wellenzahl relativ zur Anregungsbande und gibt direkt die Schwingungswellenzahlen im S_0 -Zustand wieder. Die Wellenzahlen der Banden finden sich in den Tabellen 3.1 und 3.2. Erläuterungen siehe Text.

von Ia-*d* zugeordnet wird. Aus dem Intensitätsverhältnis beider Banden kann geschlossen werden, dass die Probe zu ungefähr gleichen Teilen aus Ia-*h* und Ia-*d* besteht.

Yang *et al.* gaben für die Ursprungsbanden beider Monomere leicht abweichende Werte von $\nu'(\text{Ia-}h) = 34473 \text{ cm}^{-1}$ sowie $\nu'(\text{Ia-}d) = 34478 \text{ cm}^{-1}$ an [67]. Die Wellenzahldifferenz zwischen beiden Übergängen würde demnach 5 cm^{-1} betragen. Dieser Wert ist $\sim 3 \text{ cm}^{-1}$ geringer als der hier gefundene Wert von 7.8 cm^{-1} .

3.1.3. Experimentelle DF-Spektren

Abbildung 3.3 zeigt DF-Spektren von Ia-*h* und Ia-*d* nach Anregung ihrer Ursprungsbanden. Die Wellenzahlen sind hierbei relativ zur Anregungsbande angegeben, sodass die auftretenden Banden direkt die Schwingungswellenzahlen im S_0 -Zustand widerspiegeln.

Bei niedrigen Wellenzahlen bis 800 cm^{-1} sind beide Spektren annähernd identisch. Neben der sehr intensiven 0_0^0 -Bande dominieren zwei Signale bei $\sim 612 \text{ cm}^{-1}$ und $\sim 764 \text{ cm}^{-1}$, weiterhin finden sich für beide Monomere schwache Banden bei ~ 390 , 490 und 530 cm^{-1} . Oberhalb von 800 cm^{-1} unterscheiden sich die Spektren hingegen deutlich. Im Fall von Ia-*h* tritt eine Bande bei 1077 cm^{-1} hervor. Ab 1300 cm^{-1} bis 1380 cm^{-1} findet sich eine weitere Ansammlung von Signalen, deren intensivste Komponente bei 1345 cm^{-1}

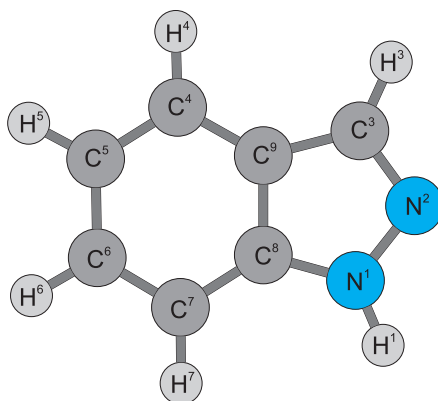


Abb. 3.4: Struktur des Indazol-Monomers im S_0 -Zustand und Benennung der Atome. Die Strukturparameter finden sich in Tabelle A.1 im Anhang.

liegt. Das DF-Spektrum von Ia-d weist oberhalb von 800 cm^{-1} mehrere Banden bei 856 , 996 , 1007 und 1119 cm^{-1} ungefähr gleicher Intensität sowie eine deutlich intensivere bei 1330 cm^{-1} auf.

3.1.4. Strukturoptimierung und Berechnung der Schwingungen

3.1.4.1. Optimierte Struktur im S_0 -Zustand

Die Strukturoptimierung von Ia-h und Ia-d im S_0 -Zustand wurde mit einer DFT-Rechnung auf TPSS/(aug)-cc-pVTZ-Niveau unter Verwendung des Programmpakets Gaussian03 durchgeführt [79]. Es resultierte eine planare Struktur mit C_s -Symmetrie. Wie Tabelle A.1 im Anhang zu entnehmen ist, stimmt diese gut mit den Angaben aus der Literatur überein. Die berechneten Bindungslängen und -winkel sind dabei näher an den Werten, die von Catalán *et al.* [64] sowie von Hathaway [80] aus Rechnungen auf MP2-Niveau erhalten wurden. RHF-Rechnungen von Su *et al.* [74] sagten für die Bindungslängen etwas größere Werte vorher.

3.1.4.2. Optimierte Struktur im S_1 -Zustand

Die Optimierung des S_1 -Zustand wurde auf TDDFT B3LYP/cc-pVTZ-Niveau mit dem Programmpaket Turbomole durchgeführt [81]. Die vertikale $S_1 \leftarrow S_0$ -Anregungsenergie beträgt 34411 cm^{-1} und liegt damit nur 60 cm^{-1} unter dem experimentellen Wert. Die

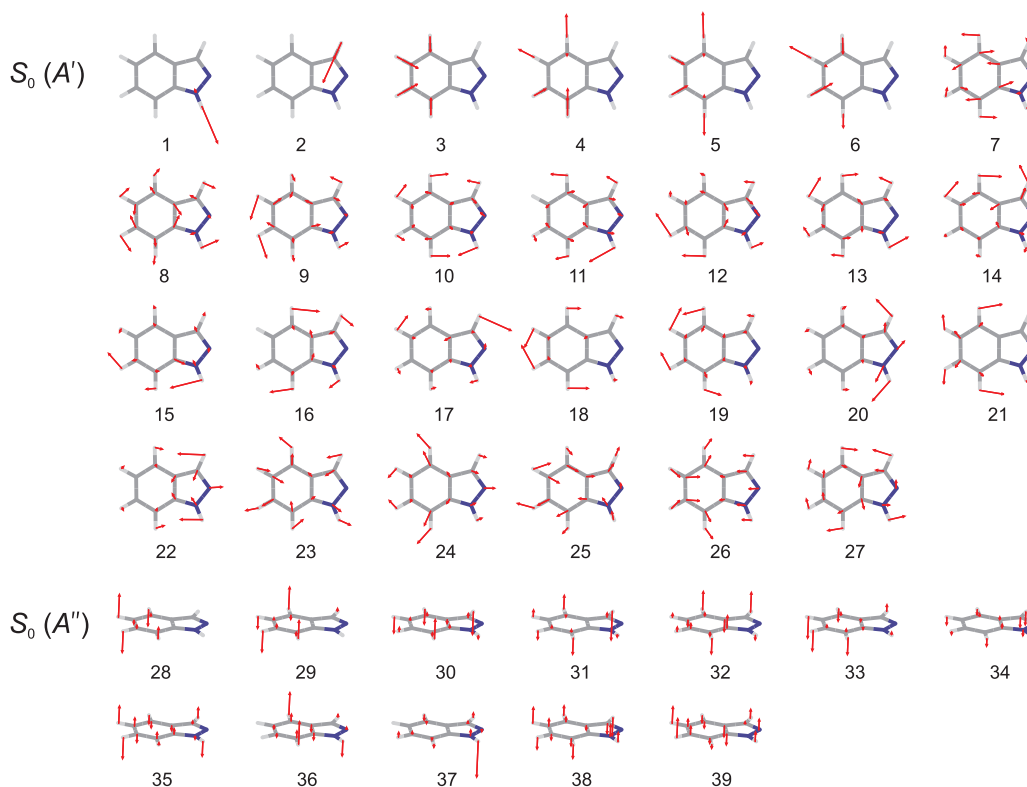


Abb. 3.5: Normalschwingungen von Ia-h im S_0 -Zustand auf TPSS/aug-cc-pVTZ-Niveau.

optimierten Strukturen des S_1 - und des S_0 -Zustands sind nahezu identisch. Die Bindungslängen C^4-C^5 , C^6-C^7 und N^2-C^3 weisen um 0.3 bis 0.5 Å höhere Werte auf, während die Bindungslängen C^7-C^8 um ~ 0.01 Å, C^5-C^6 um ~ 0.03 Å abnehmen.

3.1.4.3. Quantenchemische Berechnung der Schwingungen im S_0 -Zustand

Die sich aus den 15 Atomen ergebenden 39 Normalschwingungen können entweder a' und a'' -symmetrisch sein, wobei erstere in der Molekülebene (*in-plane*), letztere aus der Molekülebene heraus (*out-of-plane*) schwingen. Es ergeben sich so 27 a' -symmetrische *in-plane* Schwingungen ($\nu_1 - \nu_{27}$) sowie 12 a'' -symmetrische *out-of-plane* Schwingungen ($\nu_{28} - \nu_{39}$).

In den Abbildungen 3.5 und 3.6 sind die auf TPSS/aug-cc-pVTZ-Niveau erhaltenen Normalschwingungen für Ia-h und Ia-d dargestellt. Die zugehörigen Schwingungswellenzahlen sind in Tabelle 3.1 aufgelistet. Eine Schwingungsrechnung für Ia-h wurde bereits von Jalviste *et al.* [65] auf MP2/6-31G-Niveau durchgeführt. Die Formen der sich daraus ergebenden Normalschwingungen sind denen der TPSS-Rechnungen in den Abbildungen 3.5 sehr ähnlich. Der Vergleich beider Rechenmethoden ergibt jedoch für einige Schwingungen

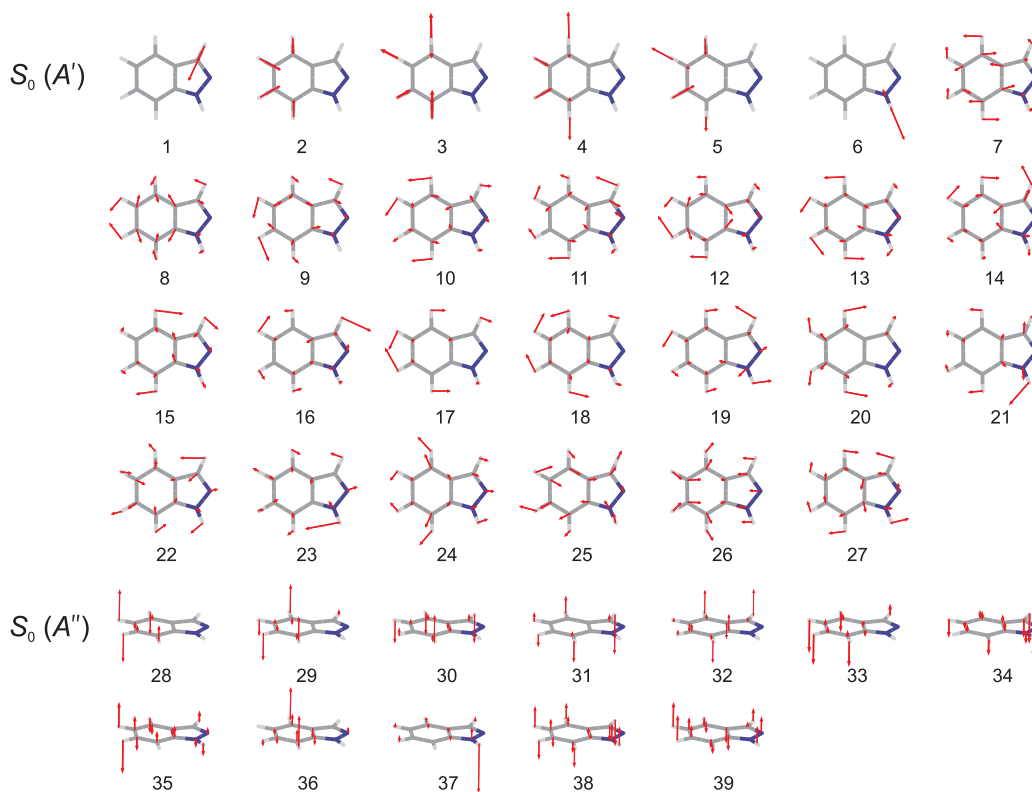


Abb. 3.6: Normalschwingungen von Ia-d im S_0 -Zustand auf TPSS/aug-cc-pVTZ-Niveau.

trotz nahezu identischer Auslenkung unterschiedliche Wellenzahlen. Dies wirkt sich auf die Nummerierung der Schwingungen aus, da diese gemäß ihrer abnehmenden Wellenzahl erfolgt. So ergibt sich in dieser Arbeit teilweise eine zu der von Jalviste *et al.* verwendeten abweichende Schwingungsnummerierung. Im Fall der *in-plane*-Schwingungen trifft dies auf ν_{10} , ν_{11} und ν_{12} zu. Die neu berechnete Schwingung ν_{10} stimmt im Hinblick auf die Auslenkung besser mit der früheren ν_{11} -Schwingung überein, ν_{11} gleicht eher der früheren ν_{12} und ν_{12} eher der früheren ν_{10} -Mode. Die mit dem TPSS-Funktional berechneten *out-of-plane*-Schwingungen weisen eine weitaus größere Abweichung zu den MP2-Rechnungen auf. So ähneln beispielsweise die früheren Schwingung ν_{29} - ν_{34} eher den neu berechneten ν_{30} - ν_{35} , während die Auslenkungen der früheren Moden ν_{31} und ν_{35} nicht durch die TPSS-Rechnungen reproduziert werden.

Der Einfluss der Deuterierung des Indazols zeigt sich anhand der Schwingungen von Ia-h und Ia-d. Wie den Abbildungen 3.5 und 3.6 sowie der Tabelle 3.1 zu entnehmen ist, ergeben sich bei einem Großteil der Schwingungen für beide Isotopologe ähnliche Wellenzahlen und annähernd vergleichbare Auslenkungen. Davon ausgenommen sind ν_{11} , ν_{13} , ν_{19} , ν_{21} und ν_{36} für Ia-d, deren Schwingungsform es so nicht für Ia-h gibt. Wie erwartet, zeigen sich die größten Unterschiede bei denjenigen Schwingungen, in denen die NH- bzw. ND-Gruppe

involviert ist. Dies sind vor allem die NH- bzw. ND-Streckschwingung (ν_1 bei Ia-*h* und ν_6 bei Ia-*d*), die NH-(ND-)*in-plane*-Biegeschwingung (ν_{15} für Ia-*h* und ν_{23} für Ia-*d*) sowie die NH-(ND-)*out-of-plane*-Biegeschwingung (ν_{37}). Ebenso scheinen die unterschiedlichen Schwingungsfrequenzen und -intensitäten in den DF-Spektren den Effekt der Deuterierung widerzuspiegeln (siehe Abbildung 3.3).

3.1. Spektren des Indazol-Monomers

Tab. 3.1: Experimentelle und theoretische Schwingungswellenzahlen für Ia-*h* und Ia-*d* im S_0 -Zustand. Die quantenchemischen Schwingungsrechnungen wurden auf TPSS/aug-cc-pVTZ Niveau durchgeführt. Daten der IR-Absorptionsmessungen entstammen der Literaturstelle [61]. Die Benennung der Schwingungen erfolgt anhand abnehmender Symmetrie sowie abnehmender Frequenz innerhalb einer Symmetrierasse. Die experimentellen Werte sind in cm^{-1} angegeben. Weitere Erläuterungen im Text.

Ia- <i>h</i>				Ia- <i>d</i>						
Mode	Exp. DF	berechn. Wellenz. & IR Int.		Exp. IR ^a	Mode	Exp. DF	berechn. Wellenz.			
<i>in-plane</i> -Schwingungen mit a' -Symmetrie:										
1		3607	74	3524	s	6	2649			
2		3199	4.9	3120	w	1	3199			
3		3155	15	3080	m	2	3156			
4		3147	28	3067	m	3	3147			
5		3137	4.5	3059	m	4	3137			
6		3128	0	3047 ^b	w	5	3128			
7		1624	12	1626	m	7	1621			
8		1588	0.6	1586 ^c	w	8	1582			
9	1502 ^g	vw	1507	7.7	1503	m	9	1503 ^g	vw	1506
10	1476 ^f	w	1491	4.8	1481 ^f	w	10	1469 ^f	w	1477
11	1428	w	1429	4.5	1429	w	11 ^h	1410	w	1407
12	1358	m	1395	3.4	1360	m	12			1389
13	1345	s	1367	23	1347	m	13 ^h	1330	vs	1332
14	1315	s	1314	5.2	1316	vw	14	1314	s	1311
15	1267	w	1265	1.8	1267	w				
16	1245 ^d		1248	6.7	1244	w	15			1247
17	1205 ^d		1210	4.6	1203	w	16			1214
18	1148 ^e	w	1157	3.9	1149	w	17	1143	w	1158
19	1125 ^d		1129	3.2	1124	w	18			1129
20	1077	vs	1067	14	1078	w	19 ^h	1119	s	1120
21	1006	m	1013	8.4	1007	w	20	1007	m	1015
22	935	m	928	33	937	s	21 ^h	996	m	990
23	900 ^d		891	2	903	w	22	897	w	896
							23	856	m	852
24	764	vs	765	5.7	765	w	24	759	vs	763

3.1. Spektren des Indazol-Monomers

Fortsetzung

Ia-h				Ia-d						
Mode	Exp. DF	berechn. Wellenz. & IR Int.		Exp. IR ^a	Mode	Exp. DF	berechn. Wellenz.			
25	616	vs	613	1.6	618	vw	25	614	vs	611
26	535	w	532	0.3			26	529	w	530
27	390	w	392	1.1	397	vw	27	382	w	384
<i>out-of-plane</i> -Schwingungen mit a'' -Symmetrie:										
28			974	0			28			974
29			938	1.5			29			938
30			853	12	850	s	30			852
31			837	20	832	s	31			836
32			755	3.8			32			755
33	741 ^d		746	45	739	vs	33			745
34	657		655	45	652	s	34	631		632
35	566		572	3.1	565	vw	35			565
36	422		426	0	415	s	36 ^h	421		424
37	406 ^d		414	51	405	s	37	310		323
38	246		245	0.2			38	243		242
39	205 ^d		207	1.5			39			205

a Daten entstammen der Analyse von Cané *et al.* [61].

b Eine alternative Zuordnung könnte die beobachtete IR Bande bei 3033 cm⁻¹ sein.

c Eine andere mögliche Zuordnung anstelle von 8₁ ist 33₁30₁.

d Wellenzahl entstammt der Literaturstelle [65] und wurde aus der Analyse der DF Spektren nach Anregung verschiedener vibronischer Übergänge erhalten.

e Überlappt mit der 25₁26₁ Bande.

f Eine andere mögliche Zuordnung anstelle von 10₁ ist 33₂.

g Eine andere mögliche Zuordnung anstelle von 9₁ ist 32₂.

h Schwingung ist für Ia-h und Ia-d unterschiedlich, vgl. 3.5 und 3.6.

Tab. 3.2: Experimentelle und theoretische Schwingungswellenzahlen von Ia-*h* und Ia-*d* im S_0 -Zustand. Quantenchemische Rechnungen wurden auf TPSS/aug-cc-pVTZ-Niveau durchgeführt. Die experimentellen Wellenzahlen und Intensitäten stammen aus den DF-Spektren aus der $S_1 \leftarrow S_0$ -Anregung. Korrelierende Schwingungen für Ia-*h* und Ia-*d* sind in der gleichen Zeile angeordnet.

Ia- <i>h</i>				Ia- <i>d</i>			
Mode & berechn. Wellenz.	exp. DF			Mode & berechn. Wellenz.	exp. DF		
Kombinationsschwingungen:							
38 ₂	490	492	vw	38 ₂	485	487	vw
27 ₂	784	783	w				
35 ₁ 38 ₁	817	814	vw				
36 ₁ 37 ₁	840	827	vw	36 ₁ 37 ₁	747	731	vw
36 ₂	852	844	w	36 ₂	849	842	w
27 ₁ 34 ₁	1047	1047	w				
				26 ₂	1060	1062	vw
35 ₂	1144	1132	w				
25 ₂	1226	1235	w	25 ₂	1222	1227	w
				34 ₂	1264	1262	w
24 ₁ 26 ₁	1297	1297	m	24 ₁ 26 ₁	1293	1292	vw
29 ₁ 36 ₁	1364	1358	m				
24 ₁ 25 ₁	1378	1380	m	24 ₁ 25 ₁	1374	1370	m
20 ₁ 27 ₁	1459	1470	w				
24 ₂	1530	1529	m	24 ₂	1525	1525	w

3.1.5. Diskussion

Indazol gehört aufgrund der Planarität sowohl im S_0 - als auch im S_1 -Zustand der C_s -Punktgruppe an und beide Zustände können als A' -symmetrisch klassifiziert werden. Das Übergangsdipolmoment befindet sich in der Molekülebene und besitzt ebenfalls A' -Symmetrie. Die erlaubten vibronischen Übergänge beschränken sie damit auf $A' \leftrightarrow A'$ sowie $A'' \leftrightarrow A''$ [60, 62, 65]. Für die Anregung der Schwingungen bedeutet das, dass a' -Moden als Fundamental- und Obertonbanden, a'' -Moden jedoch nur als Obertöne mit gerader Schwingungsquantenzahl erlaubt sind.

Die Anregung in den S_1 -Zustand erfolgte schwingungslos, sodass im DF-Spektrum die *in-plane*-Schwingungen als Fundamental-, Oberton- und Kombinationsbanden erlaubt sind. Die *out-of-plane*-Schwingungen sind jedoch nur als Oberton- oder Kombinationsbanden erlaubt.

Die experimentellen Wellenzahlen der in den DF-Spektren zugeordneten Schwingungsbanden sind in Tabelle 3.1 zusammengestellt. Als Vergleich sind die auf TPSS/aug-cc-pVTZ-Niveau berechneten Schwingungswellenzahlen aufgeführt. Die Zuordnung der Banden erfolgt hauptsächlich anhand eines Vergleichs zwischen den experimentellen und den theoretischen Werten. Die Wellenzahlen der *out-of-plane*-Fundamentalen ergeben sich aus den im Spektrum beobachteten Kombinations- und Obertonbanden. Daten aus den IR-Absorptionsmessungen von Cané *et al.* [60] finden sich ebenso in Tabelle 3.1 und untermauern die jeweiligen Zuordnungen.

Eine Analyse für Ia-*h* im S_0 -Zustand wurde bereits von Jalviste *et al.* vorgenommen [65]. Als Grundlage dienten dabei einerseits die DF-Spektren aus der Anregung der 0_0^0 -Bande und verschiedenen weiteren vibronischen Übergängen sowie die Schwingungsrechnung auf MP2/6-31G-Niveau. Die in dieser Arbeit durchgeführten Schwingungsrechnungen auf TPSS/aug-cc-pVTZ-Niveau können die früheren Zuordnungen der *in-plane*-Moden bestätigen. Die bessere Qualität der TPSS/aug-cc-pVTZ-Rechnungen ist dabei aus der sehr guten Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentellen Werten ersichtlich. So ist beispielsweise ein Skalieren der theoretischen Werte überflüssig. Bei den *out-of-plane*-Schwingungen verschiebt sich jedoch die Zuordnung, sodass sich die frühere Schwingungen $\nu_{29}-\nu_{35}$ nun zu $\nu_{30}-\nu_{36}$ ändern.

In der Publikation von Jalviste *et al.* wurden drei Banden bei $\nu''_{\text{rel.}} = 406, 415$ und 424 cm^{-1} identifiziert [65]. Da es sich um *out-of-plane*-Moden handelt, wurden die drei Banden nur als Kombinationsschwingungen in den DF-Spektren beobachtet. Das Vorhandensein der Schwingungen bei $\nu''_{\text{rel.}} = 406$ und 424 cm^{-1} konnte durch ihr Auftreten als Kombinationsschwingungen in den DF-Spektren fünf verschiedener vibronischer Übergänge in [65] als sicher betrachtet werden. Für die Kombinationsbanden, die die Schwingung mit der Wellenzahl 415 cm^{-1} enthielten, waren jedoch alternative Zuordnungen möglich, sodass es fraglich ist, ob eine Schwingung mit dieser Wellenzahl überhaupt existiert. Cané *et al.* beobachteten in ebenfalls drei Banden bei $\nu''_{\text{rel.}} = 405, 415$ und 418 cm^{-1} , von denen die letzte jedoch nur eine sehr geringe Intensität aufwies [61]. Die neuere Schwingungsrechnung ergibt lediglich 2 Banden in dem Bereich um 400 cm^{-1} . Eine Zuordnung unter der Annahme, dass die Schwingung bei 415 cm^{-1} nicht existiert und die hier gemessene Bande bei $\nu''_{\text{rel.}} = 422 \text{ cm}^{-1}$ mit der von Cané *et al.* gemessenen Bande bei 415 cm^{-1} korreliert, führt zu einer guten Übereinstimmung zwischen den experimentellen und den theoretisch berechneten Werten [82].

Spektroskopische Untersuchungen des deuterierten Indazols in der Gasphase beschränken sich auf eine kürzlich erschienene Veröffentlichung von Tzeng und Mitarbeitern [67]. Da DF-Spektren aus der Anregung einzelner vibronischer Übergänge für das 1D-Indazol

bislang nicht bekannt sind, erfolgt die Identifizierung der Schwingungen anhand eines Vergleichs mit den Ia-*h* Schwingungen. Aufgrund der Ähnlichkeit beider Spektren gelingt dies erstaunlich gut. Zusätzlich können die qualitativ hochwertigen Frequenzrechnungen auf TPSS/aug-cc-pVTZ-Niveau die jeweilige Zuordnung untermauern. Das Fehlen von DF-Spektren weiterer vibronischer Übergänge bedingt jedoch, dass für Ia-*d* insgesamt weniger Schwingungen zugeordnet werden können.

Das DF-Spektrum des undeuterten Indazols in Abbildung 3.3 wird von drei intensiven Banden bei $\nu''_{\text{rel.}} = 616, 764$ und 1077 cm^{-1} dominiert, die übereinstimmend mit früheren Analysen als $25_1, 24_1$ und 20_1 identifiziert werden. Die Schwingungen 25_1 und 24_1 können dabei mit leichten Rotverschiebungen von $\Delta\nu_{25} = 2 \text{ cm}^{-1}$ und $\Delta\nu_{24} = 5 \text{ cm}^{-1}$ auch im DF-Spektrum des Ia-*d*-Monomers beobachtet werden. Die in den Spektren beider Monomere auftretenden Signale bei $\nu''_{\text{rel.}} \approx 390, 490$ und 530 cm^{-1} werden den Schwingungen $27_1, 38_2$ sowie 26_1 zugeordnet. Auch diese Banden weisen für Ia-*d* eine leichte Rotverschiebung gegenüber Ia-*h* auf.

Oberhalb von 800 cm^{-1} zeigen sich deutliche Unterschiede zwischen den beiden DF-Spektren. Während für Ia-*h* die Bande $20_1 = 1077 \text{ cm}^{-1}$ identifiziert werden kann, weist das Spektrum von Ia-*d* an dieser Stelle keine Bande auf. Allerdings treten zwei weniger intensive Banden auf, von denen die eine im Hinblick auf $20_1(\text{Ia-}h)$ um $\sim 42 \text{ cm}^{-1}$ blauverschoben, die andere um $\sim 70 \text{ cm}^{-1}$ rotverschoben ist. Anhand der Schwingungsrechnungen für Ia-*d* werden diese beiden Banden als $20_1(\text{Ia-}d)$ und $19_1(\text{Ia-}d)$ identifiziert. Den Abbildungen 3.5 und 3.6 ist zu entnehmen, dass die Mode $\nu_{20}(\text{Ia-}h)$ von ihrer Auslenkung her nicht auf dem Ia-*d* Monomer existiert. Eine teilweise Übereinstimmung besteht mit $\nu_{19}(\text{Ia-}d)$. Es ist anzunehmen, dass die Beteiligung der NH(ND)-Gruppe an beiden Schwingungen die Ursache für die nur unvollständige Übereinstimmung ist.

Auch für andere Moden ist eine Korrelation zwischen Ia-*h* und Ia-*d* schwierig. So ist das Ia-*d*-Gegenstück zu $\nu_{22}(\text{Ia-}h)$ in Tabelle 3.1 mit ν_{21} angegeben. Jedoch weist auch diese Schwingung aufgrund der Beteiligung der ND-Gruppe eine etwas andere Form auf. Auch könnte $\nu_{22}(\text{Ia-}h)$ mit $\nu_{22}(\text{Ia-}d)$ korreliert werden, wobei die Mode für Ia-*d* eine um 36 cm^{-1} geringere Wellenzahl aufweist als für Ia-*h*. Die in Tabelle 3.1 angegebene Korrelation der Schwingungen ist demnach mehr als Versuch zu verstehen, ähnliche Schwingungsformen beider Monomere zu gruppieren, und weniger als eine exakte Korrelation der Schwingungen.

Eine weitere markante Bande ist $13_1(\text{Ia-}d) = 1330 \text{ cm}^{-1}$. Für Ia-*h* besitzt diese Schwingungsbande eine um 15 cm^{-1} höhere Wellenzahl und weist eine geringere Intensität auf.

Ein Vergleich der Schwingungsformen zeigt auch hier, dass sich beide Auslenkungen unterscheiden, womit auch die vergleichsweise geringere Intensität begründet werden kann.

Alle in Tabelle 3.1 und Abbildung 3.3 gezeigten Zuordnungen können durch sehr gute Übereinstimmung mit den theoretischen Werten untermauert werden. Abgesehen von ein paar Ausnahmen liegen die Abweichungen zwischen experimenteller und berechneter Wellenzahl bei 1%. Ausnahmen bilden die Moden von Ia-*h* mit hoher Wellenzahl, die Abweichungen von $\sim 2\%$ aufweisen, 12_1 und 13_1 (Ia-*h*) mit Abweichungen von 2 – 3% sowie 37_1 mit einer Abweichung von $\sim 2\%$ für Ia-*h* und $\sim 4\%$ für Ia-*d*.

Die schwache Bande bei $\nu''_{\text{rel.}} = 1047 \text{ cm}^{-1}$ im DF-Spektrum von Ia-*h* kann als Kombination 27_134_1 identifiziert werden. Erstaunlicherweise ist diese Kombination nach den oben besprochenen Auswahlregeln verboten, da es sich bei 34_1 um eine *out-of-plane*-Schwingung handelt. In der Arbeit von Jalviste *et al.* konnte jedoch gezeigt werden, dass die ν_{27} -Schwingung eine Tendenz zur Kombination mit *out-of-plane*-Moden besitzt und somit mehrere verbotene Kombinationsbanden in den Spektren bildet [65]. Dies wurde anhand der DF-Spektren nach Anregung mehrerer vibronischer Übergänge belegt. Da für Ia-*d* keine DF-Spektren aus schwingungsangeregten S_1 -Zuständen existieren, konnte ein ähnliches Verhalten für dieses Monomer nicht untersucht werden.

3.2. Spektren des Indazol-Dimers

Gegenstand dieses Abschnitts ist die Analyse des elektronischen Spektrums des Indazol-Dimers. Eine erste Zuordnung der Dimerbanden erfolgte bereits von Jalviste *et al.* mittels massenaufgelöster R2PI- sowie Lochbrenn-Spektroskopie [66]. Eine genauere Charakterisierung der Schwingungsbanden des Dimers stand jedoch bis jetzt aus.

Im Dimer führt die Kopplung beider chromophoren Monomereinheiten zur Ausbildung zweier Exzitonenzustände, die sich in ihrer Symmetrie unterscheiden. Im undeuterten Homodimer ist aufgrund der Auswahlregeln nur der Übergang zum oberen Exzitonenzustand erlaubt, die Aufspaltung zwischen den beiden Zuständen ist demnach bei dieser Spezies nicht direkt messbar. Eine Möglichkeit, den Übergang zum unteren Exzitonenzustand zugänglich zu machen, besteht darin, einen Zusammenbruch der Dimersymmetrie herbeizuführen. Dies kann beispielsweise durch Messung des einfach deuterierten Dimers erfolgen, in dem die Inversionssymmetrie aufgehoben ist. Eine weitere Möglichkeit besteht in der Messung des ^{13}C -Isotopologen des Dimers.

Leutwyler und Mitarbeiter führten diese Art von Experimenten für die Dimere des 2-Pyridons und des 2-Aminopyridins durch und konnten so die Exzitonenaufspaltung der unterschiedlichen Isotopologen bestimmen [47,48]. Die Ergebnisse hierzu werden näher in Abschnitt 3.2.5.1 diskutiert.

Wie in Abschnitt 3.1.1 bereits gezeigt, konnten im Ia-*h*/Ia-*d*-Gemisch drei Isotopologen des Indazol-Dimers nachgewiesen werden. Die Exzitonenaufspaltung sollte nur beim einfach deuterierten Dimer Ia₂-*hd* messbar sein. Hierfür müssen jedoch zunächst die Schwingungsbanden den jeweiligen Dimerspezies zugeordnet werden. Dies erfolgt anhand eines Vergleich der LIF-Anregungsspektren mit den massenaufgelösten R2PI-Spektren. Zur Unterstützung der Schwingungsbanden-Zuordnung werden auch hier quantenchemische Rechnungen herangezogen.

3.2.1. Modell der Exzitonenaufspaltung

In einem Dimer AB , das aus zwei nahezu identischen Monomeren A und B besteht, kommt es bei der Anregung aufgrund der Wechselwirkungen zwischen den Wellenfunktionen der beiden Monomere zur Ausbildung zweier Exzitonenzustände. Diese besitzen unterschiedliche Energien und Oszillatorstärken. Ein Modell hierfür liefert die Frenkel-Exzitonentheorie [26, 83]. Im Grundzustand überlappen die Wellenfunktionen der Monomere kaum und van-der-Waals Kräfte bilden die einzig signifikanten Wechselwirkun-

gen. Die Grundzustandswellenfunktion des Dimers ergibt sich demnach aus den beiden Monomer-Wellenfunktionen ψ_A und ψ_B zu

$$\Psi_G = \psi_A \psi_B . \quad (3.1)$$

Der Hamilton-Operator für das Dimer ist

$$H = H_A + H_B + V_{AB} , \quad (3.2)$$

wobei H_A und H_B die ungestörten Hamilton-Operatoren der isolierten Monomere sind und V_{AB} das intermolekulare Störungspotential angibt. Dieses entspricht einem Coulomb-Potential und kann durch Punkt-Dipole angenähert werden [83]. Die Grundzustandsenergie leitet sich aus der Schrödingergleichung ab und ergibt sich zu

$$E_G = E_A + E_B + \int \int \psi_A \psi_B (V_{AB}) \psi_A \psi_B d\tau_A d\tau_B . \quad (3.3)$$

Hierbei sind E_A und E_B die Grundzustandsenergien der isolierten Monomere. Der letzte Term beschreibt die van-der-Waals-Wechselwirkungsenergie [83].

Bleibt die Individualität beider Monomere aufgrund geringer elektronischer Überlappung der Wellenfunktionen bei der Anregung erhalten, so ergeben sich für die Anregung des Dimers zwei verschiedene Kombinationen. Einerseits kann das Monomer A angeregt sein, während sich das Monomer B im Grundzustand befindet, andererseits kann B angeregt sein, während sich A im Grundzustand befindet. Sind die Monomere identisch, kommt es aufgrund der Wechselwirkung zwischen beiden Zuständen zu einer Superposition der Wellenfunktionen. Diese kann nach der Störungstheorie behandelt werden und führt zu einer Aufspaltung in zwei Exzitonenzustände, von denen der eine energetisch stabilisiert, der andere energetisch angehoben ist.

Mit ψ_A^* und ψ_B^* als Wellenfunktionen für den angeregten Zustand des Monomers ergeben sich für den angeregten Zustand des Dimers die Kombinationen $\psi_A^* \psi_B$ (Monomer A ist angeregt) und $\psi_A \psi_B^*$ (Monomer B ist angeregt). Die Gesamtwellenfunktion für den angeregten Zustand des Dimers Ψ_E ergibt sich als Überlagerung beider Zustände

$$\Psi_E = c_A \psi_A^* \psi_B + c_B \psi_A \psi_B^* . \quad (3.4)$$

Die Schrödingergleichung für den angeregten Zustand folgt daraus zu

$$H (c_A \psi_A^* \psi_B + c_B \psi_A \psi_B^*) = E_E (c_A \psi_A^* \psi_B + c_B \psi_A \psi_B^*) . \quad (3.5)$$

Aus Gleichung 3.5 folgen die Säkulargleichungen [84]

$$(H_{AA} - E_E) c_A + H_{ABC B} = 0 \quad (3.6)$$

$$H_{BAC A} + (H_{AA} - E_E) c_B = 0 \quad (3.7)$$

mit den Matrixelementen

$$H_{AA} = \int \int \psi_A^* \psi_B H \psi_A^* \psi_B d\tau_A d\tau_B \quad (3.8)$$

$$H_{BB} = \int \int \psi_A \psi_B^* H \psi_A \psi_B^* d\tau_A d\tau_B \quad (3.9)$$

$$H_{AB} = \int \int \psi_A^* \psi_B H \psi_A \psi_B^* d\tau_A d\tau_B . \quad (3.10)$$

Das Lösen der Säkulargleichungen führt zu den Wellenfunktionen und Energien beider Exzitonenzustände [7, 84]

$$\Psi_E^\pm = \frac{\psi_A^* \psi_B \pm \psi_A \psi_B^*}{\sqrt{2}} \quad (3.11)$$

$$E^\pm = \frac{E_A^* + E_B^*}{2} \pm \sqrt{\frac{(E_A^* - E_B^*)^2 + 4V_{AB}^2}{4}} , \quad (3.12)$$

mit E_A^* und E_B^* als Anregungsenergien der isolierten Monomere und dem Kopplungsparameter V_{AB} , der die Wechselwirkung der Übergangsdipolmomente beider Monomere angibt. Die Exzitonenaufspaltung ΔE ergibt sich dann als Differenz beider Exzitonenzustände

$$\Delta E = |E^+ - E^-| = \sqrt{(E_A^* - E_B^*)^2 + 4V_{AB}^2} . \quad (3.13)$$

Die Größe von V_{AB} kann abgeschätzt werden, indem die Übergangsdipolmomente der beiden Monomere als Punkt-Dipole behandelt werden. Die Wechselwirkungsenergie ergibt sich dann als Funktion des Abstandes der beiden Dipole, ihrer Größe, sowie ihres Winkels zueinander. Dies wird in Abschnitt 3.2.5.1 eingehender besprochen. Eine schematische Darstellung findet sich hierzu in Abbildung 3.7.

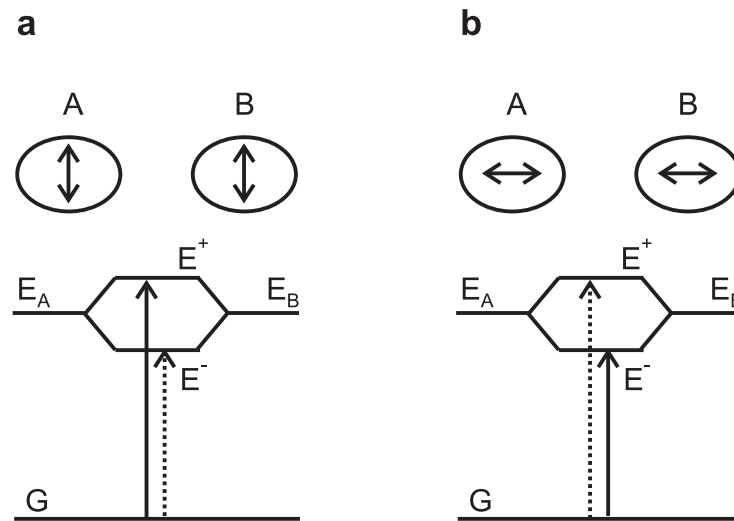


Abb. 3.7: Schematische Darstellung der Exzitonenaufspaltung in einem Dimer AB , bestehend aus den beiden Monomeren A und B . a: Die Übergangsdipolmomente sind senkrecht zur Verbindungsachse zwischen den Monomeren ausgerichtet, der Übergang zum oberen Exzitonenzustand ist erlaubt. b: Die Übergangsdipolmomente sind parallel zur Verbindungsachse ausgerichtet, der Übergang zum unterem Exzitonenzustand ist erlaubt.

Die beiden Monomere A und B sind durch Kreise, ihre Übergangsdipolmomente für die Übergänge $G \rightarrow E^{\pm}$ sind durch Pfeile dargestellt. In der linken Teilabbildung (Abb. 3.7 a) stehen die Übergangsdipolmomente senkrecht zur Verbindungsachse zwischen den Monomeren. Ausschlaggebend ist nun die Phase der beiden oszillierenden Übergangsdipolmomente zueinander. Eine phasensynchrone Oszillation resultiert in einem Gesamtdipolmoment des Dimers, das dem Doppelten der beiden Monomer-Dipolmomente entspricht. Dies führt jedoch auch zu einer Abstoßung der Dipole, wodurch dieser Zustand energetisch angehoben wird (E^+). Bei einer gegenphasigen Oszillation ergibt sich eine attraktive Wechselwirkung, die zum energetisch niedrigeren Zustand E^- führt. Allerdings verursacht die gegenphasige Oszillation auch die Auslöschung beider Dipolmomente, sodass der Übergang $G \rightarrow E^-$ keine Oszillatorenstärke besitzt. Erlaubt ist in dieser Anordnung lediglich der Übergang zum energetisch höheren Zustand $G \rightarrow E^+$. Liegen dagegen, wie in Abbildung 3.7 b gezeigt, beide Übergangsdipolmomente parallel zur Verbindungsachse beider Monomere, resultiert aus der phasensynchronen Oszillation der energetisch stabilisierte Zustand E^- , aus der gegenphasigen Oszillation der energetisch angehobene Zustand E^+ . In dieser Anordnung besitzt nur der Zustand E^- Oszillatorenstärke, da sich im oberen Zustand E^+ die Dipolmomente gegenseitig aufheben.

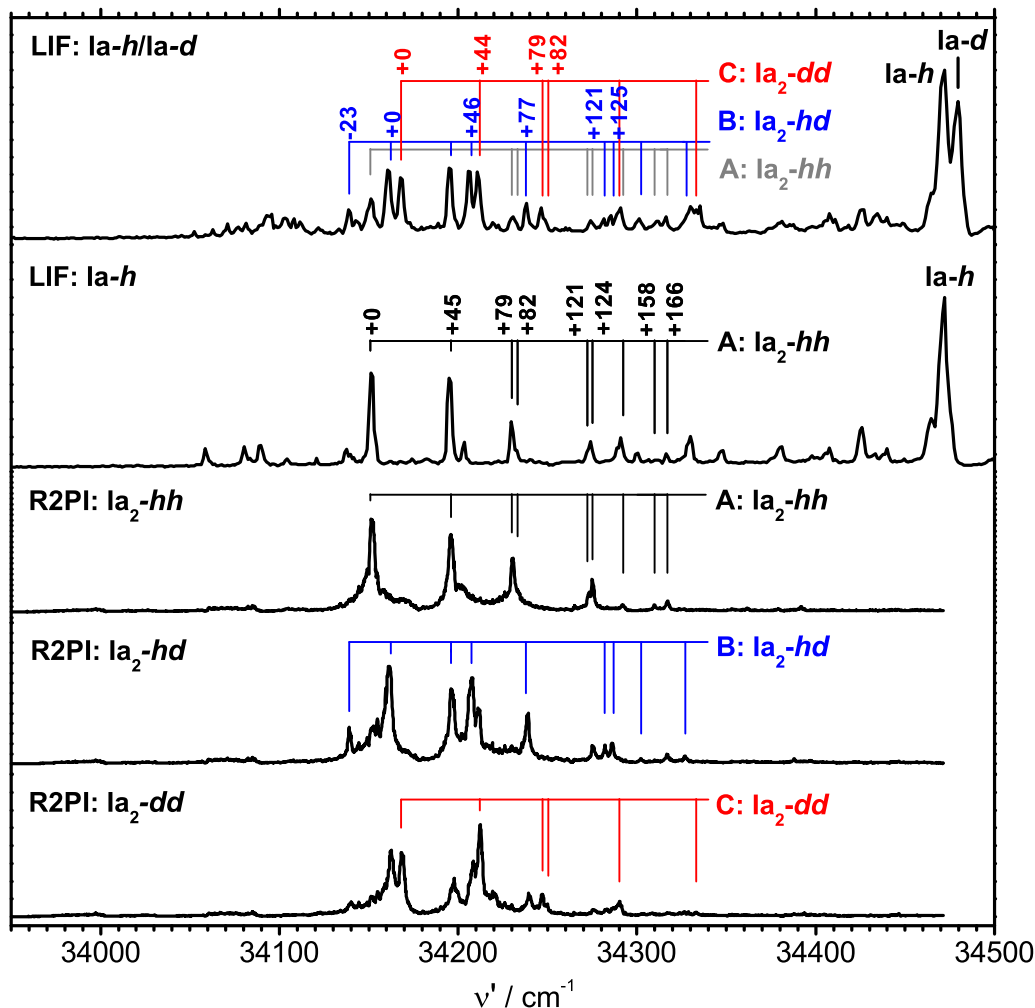


Abb. 3.8: Von oben nach unten: LIF-Anregungsspektren einer Ia-*h*/Ia-*d*-Mischung sowie von Ia-*h*, R2PI-Spektren der Ia-*h*/Ia-*d*-Mischung auf der Masse von Ia₂-*hh*, von Ia₂-*hd* von Ia₂-*dd*. Die einzelnen Progressionen der Dimer-Isotopologen sind farbkodiert, die angegebenen Zahlen markieren die Wellenzahlen der Banden relativ zum jeweiligen Progressionsursprung in cm⁻¹. Eine Zusammenstellung der Werte findet sich Tabelle 3.8.

3.2.2. Experimentelle LIF-Anregungs- und massenaufgelöste R2PI-Spektren

Abbildung 3.8 zeigt LIF-Anregungsspektren von Ia-*h*, einer Ia-*h*/Ia-*d*-Mischung sowie R2PI-Spektren der Ia-*h*/Ia-*d*-Mischung auf den Massen des undeutერიerten Homodimers Ia₂-*hh*, des einfach deuterierten Heterodimers Ia₂-*hd* und des doppelt deuterierten Homodimers Ia₂-*dd*.

Das LIF-Anregungsspektrum von Ia-*h* zeigt neben dem sehr intensiven 0₀⁰-Übergang bei

$\nu_0(\text{Ia-h}) = 34472 \text{ cm}^{-1}$ mehrere rotverschobene Banden, die als Indazol-Komplexe identifiziert wurden. Jalviste *et al.* ordneten die im Spektrum gekennzeichnete Progression dem Ia_2 -Dimer zu [66]. Das LIF-Spektrum der Ia-h/Ia-d Mischung weist neben dem zusätzlichen 0_0^0 -Übergang des Ia-d -Monomers auch vermehrt Banden im Bereich des Indazol-Dimers auf. Es ist anzunehmen, dass diese der Bildung von $\text{Ia}_2\text{-hd}$ und $\text{Ia}_2\text{-dd}$ zuzuschreiben sind.

Das mittlere Spektrum in Abbildung 3.8 zeigt R2PI-Spektren der Ia-h/Ia-d -Mischung auf der Masse von $\text{Ia}_2\text{-hh}$ ($m/z = 236$). Die hier auftretenden Banden sind identisch mit denen, die dem $\text{Ia}_2\text{-hh}$ -Dimer im LIF-Anregungsspektrum von Ia-h zugeordnet wurden. Die beiden unteren Spektren in Abbildung 3.8 zeigen die Ergebnisse der R2PI-Messungen auf den Massen von $\text{Ia}_2\text{-hd}$ ($m/z = 237$) und $\text{Ia}_2\text{-dd}$ ($m/z = 238$). Wie erwartet enthält das LIF-Spektrum der Ia-h/Ia-d -Mischung alle in den R2PI-Spektren auftretenden Banden der drei Dimere.

Als Ursprung einer Dimerspezies wird die energetisch niedrigste Bande der jeweiligen Progression gewählt. So ergibt sich für $\text{Ia}_2\text{-hh}$ die Ursprungsbanden als $\nu_0(\text{hh}) = 34154 \text{ cm}^{-1}$. Dementsprechend ergeben sich für $\text{Ia}_2\text{-hd}$ und $\text{Ia}_2\text{-dd}$ die Ursprungsbanden zu $\nu_0(\text{hd}) = 34162 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu_0(\text{dd}) = 34168 \text{ cm}^{-1}$. Für $\text{Ia}_2\text{-hd}$ und $\text{Ia}_2\text{-dd}$ zeigen sich diese im Hinblick auf $\nu_0(\text{hh})$ um $\Delta\nu_0(\text{hd}) = +11 \text{ cm}^{-1}$ und $\Delta\nu_0(\text{dd}) = +17 \text{ cm}^{-1}$ blauverschoben. Für $\text{Ia}_2\text{-dd}$ entspricht die identifizierte Ursprungsbande nicht der energetisch niedrigsten Bande im R2PI-Spektrum. Diese zeigt sich bei $\nu' = 34162 \text{ cm}^{-1}$ und fällt somit mit der Ursprungsbande von $\text{Ia}_2\text{-hd}$ zusammen. Durch die gleichzeitige Aufnahme der R2PI-Signale auf den Massen von $\text{Ia}_2\text{-hd}$ und $\text{Ia}_2\text{-dd}$ konnte jedoch gezeigt werden, dass die Bande bei $\nu' = 34162 \text{ cm}^{-1}$ durch die Ursprungsbande von $\text{Ia}_2\text{-hd}$ hervorgerufen wird und nur aufgrund unzureichender Massentrennung im Spektrum von $\text{Ia}_2\text{-dd}$ auftritt.

Auf dieselbe Weise lassen sich weitere Banden auf eine teils unzureichende Massentrennung zurückführen. So zeigt sich beispielsweise, dass die im $\text{Ia}_2\text{-dd}$ -Spektrum auftretenden Banden bei $\nu' = 34196, 34208$ und 34238 cm^{-1} vibronischen Übergängen des $\text{Ia}_2\text{-hd}$ zugeordnet werden können. Andererseits wird im Spektrum von $\text{Ia}_2\text{-hd}$ die Bande bei $\nu' = 34212 \text{ cm}^{-1}$ dem Dimer $\text{Ia}_2\text{-dd}$, die bei $\nu' = 34275 \text{ cm}^{-1}$ dem Dimer $\text{Ia}_2\text{-hh}$ zugeschrieben.

Das R2PI-Spektrum auf der Masse von $\text{Ia}_2\text{-hd}$ weist neben der recht intensiven Ursprungsbande $\nu_0(\text{hd}) = 34162 \text{ cm}^{-1}$ eine weniger intensive Bande bei $\nu' = 34139 \text{ cm}^{-1}$ auf. Weder $\text{Ia}_2\text{-hh}$ noch $\text{Ia}_2\text{-dd}$ zeigen eine solche Bande.

Die aus den Spektren erhaltenen Schwingungswellenzahlen sind in Tabelle 3.8 zusammengefasst. Neben den absoluten Werten sind auch die relativen Wellenzahlen zum Bandenursprung der jeweiligen Dimerspezies angegeben. Schon ohne eine weitere Analyse lässt sich

erkennen, dass die meisten relativen Schwingungswellenzahlen für die drei Isotopologen ähnlich sind.

3.2.3. Experimentelle DF-Spektren

Abbildung 3.9 zeigt DF-Spektren ausgewählter vibronischer Übergänge für die drei Dimer-Isotopologen. Jedes dieser Spektren lässt sich in zwei verschiedene Regionen aufteilen, eine Region unterhalb von $\sim 300 \text{ cm}^{-1}$ und eine oberhalb von $\sim 600 \text{ cm}^{-1}$. Zwischen diesen beiden Regionen befinden sich keine signifikanten Signale.

Unterhalb von 300 cm^{-1} zeigen die DF-Spektren aller drei Dimerspezies charakteristische Banden bei $\nu''_{\text{rel.}} \approx 80, 90$ und 120 cm^{-1} . In den Spektren von $\text{Ia}_2\text{-hd}$ tritt zusätzlich eine intensive Bande bei $\nu''_{\text{rel.}} = 45 \text{ cm}^{-1}$ auf. Die DF-Spektren der Monomere zeigen keine Signale in dieser Region.

Oberhalb von 600 cm^{-1} weisen die DF-Spektren der Dimere teils intensive Banden auf, die zumeist von blauverschobenen Satellitenbanden begleitet werden. Dabei zeigt sich, dass die charakteristischen Banden der Dimerspektren denen in den DF-Spektren der Monomere entsprechen. So beinhaltet beispielsweise das DF-Spektrum von Ia-h Banden bei $\nu''_{\text{rel.}} = 613, 765$ und 1067 cm^{-1} , die mit Wellenzahlen von $\nu''_{\text{rel.}} = 619, 771$ und 1087 cm^{-1} auch im Spektrum von $\text{Ia}_2\text{-hh}$ auftreten.

Für $\text{Ia}_2\text{-hh}$ sind die drei Banden bei $\nu''_{\text{rel.}} = 619, 765$ und 1087 cm^{-1} im DF-Spektrum nach Anregung der Ursprungsbande von Satellitenbanden begleitet, die jeweils um 44 cm^{-1} blauverschoben sind. Diese Satelliten sind in allen Spektren vorhanden, am deutlichsten jedoch nach Anregung der Ursprungsbande zu erkennen. Recht schwach hingegen treten sie im DF-Spektrum von $\text{Ia}_2\text{-hd}$ nach Anregung der $\nu'_{\text{rel.}} = -23 \text{ cm}^{-1}$ -Bande auf. Die geringe Wellenzahl des Intervalls deutet auf eine intermolekulare Schwingung hin, sodass die Satellitenbande als Kombinationen aus einer inter- und einer intramolekularen Schwingung interpretiert werden kann. Erstaunlicherweise weist das DF-Spektrum des 0_0^0 -Übergangs jedoch keine Bande bei $\nu''_{\text{rel.}} = 44 \text{ cm}^{-1}$ auf, lediglich eine bei 90 cm^{-1} . Ein vergleichbares Verhalten ist auch in den anderen DF-Spektren zu beobachten. So treten zwar Banden auf, die auf den charakteristischen Monomerbanden aufzubauen scheinen und ein repetitives Muster formen, jedoch weicht dieses Muster von den Banden ab, die unterhalb von 300 cm^{-1} in den jeweiligen Spektren auftreten.

In den Anregungsspektren kommt es zufällig zu einer Überlagerung einiger vibronischer Banden der drei Dimer-Isotopologen untereinander sowie mit heißen Banden der Monomere. So überlagern sich aufgrund der Blauverschiebung von $\Delta\nu_0(\text{dd} - \text{hh}) = 17 \text{ cm}^{-1}$

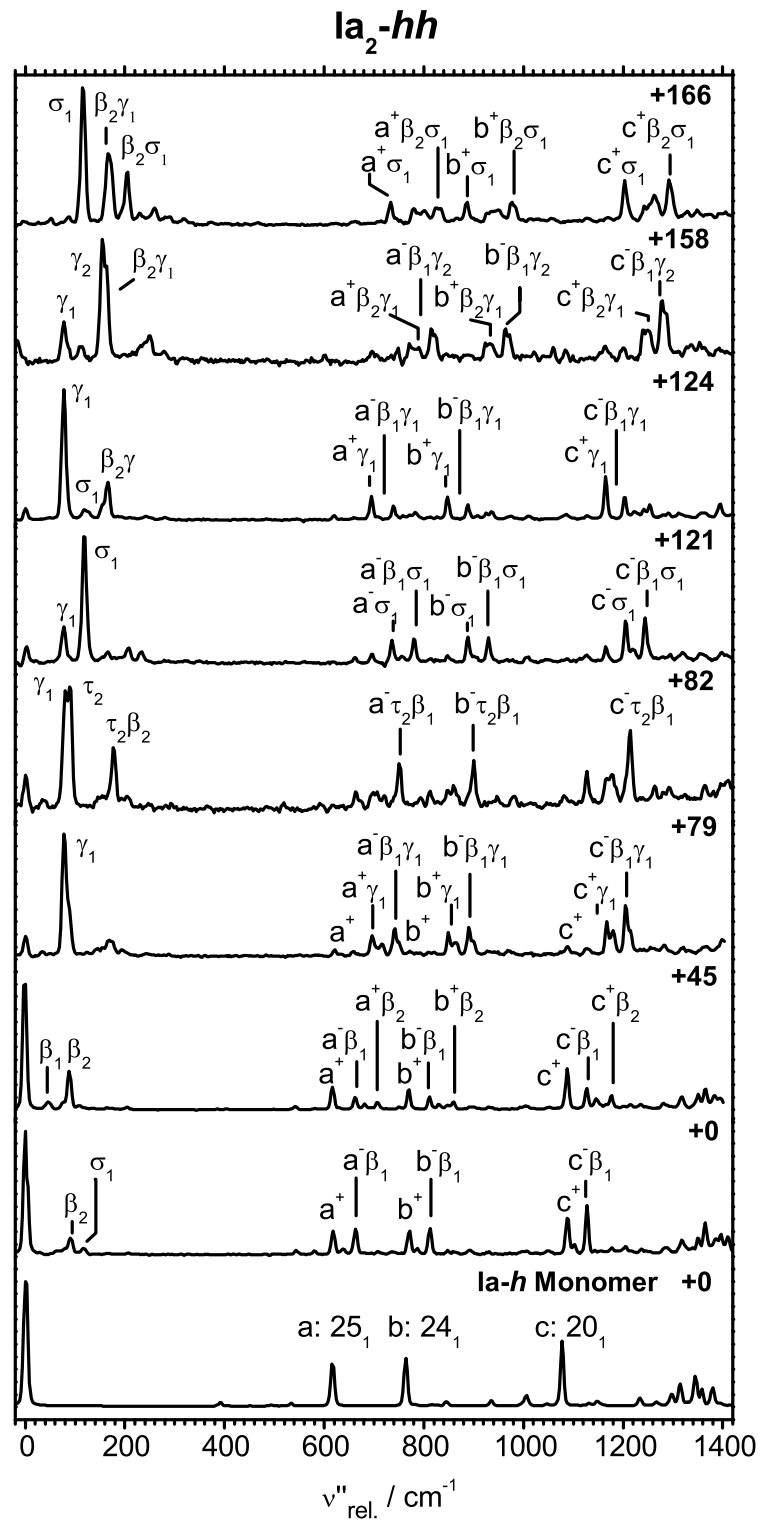


Abb. 3.9a: Ausgewählte DF-Spektren von Ia₂-hh nach Anregung verschiedener vibronischer S₁-Zustände. In der rechten oberen Ecke jedes Spektrums ist die Wellenzahl der Anregungsbande gegeben. $\nu''_{\text{rel.}}$ ist die Wellenzahl relativ zur Anregungsbande. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur die intensivsten Banden gekennzeichnet. Eine vollständige Zusammenstellung der Banden findet sich in den Tabellen 3.10 und 3.11.

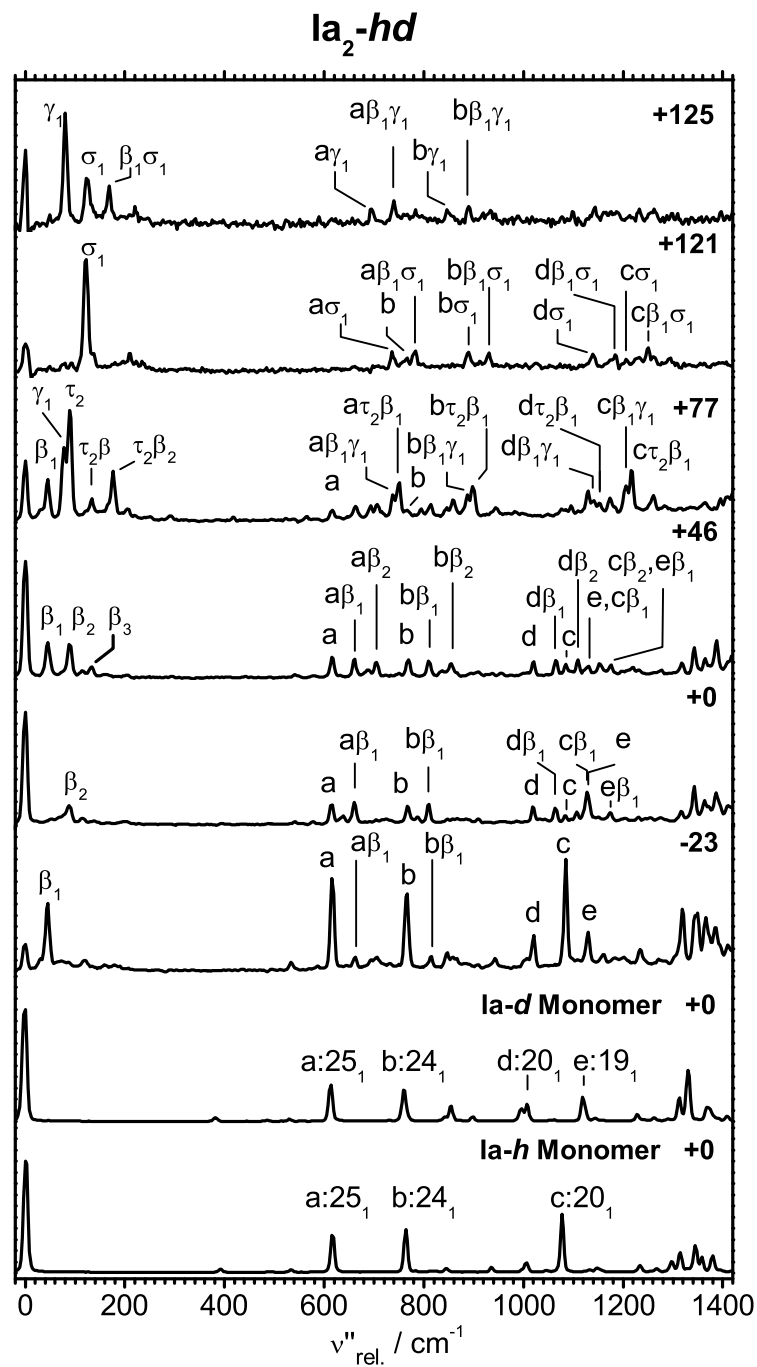


Abb. 3.9b: Ausgewählte DF-Spektren von Ia₂-hd nach Anregung verschiedener vibronischer S₁-Zustände. In der rechten oberen Ecke jedes Spektrums ist die Wellenzahl der Anregungsbande gegeben. $\nu''_{\text{rel.}}$ ist die Wellenzahl relativ zur Anregungsbande. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur die intensivsten Banden gekennzeichnet. Eine vollständige Zusammenstellung der Banden findet sich in den Tabellen 3.10 und 3.11.

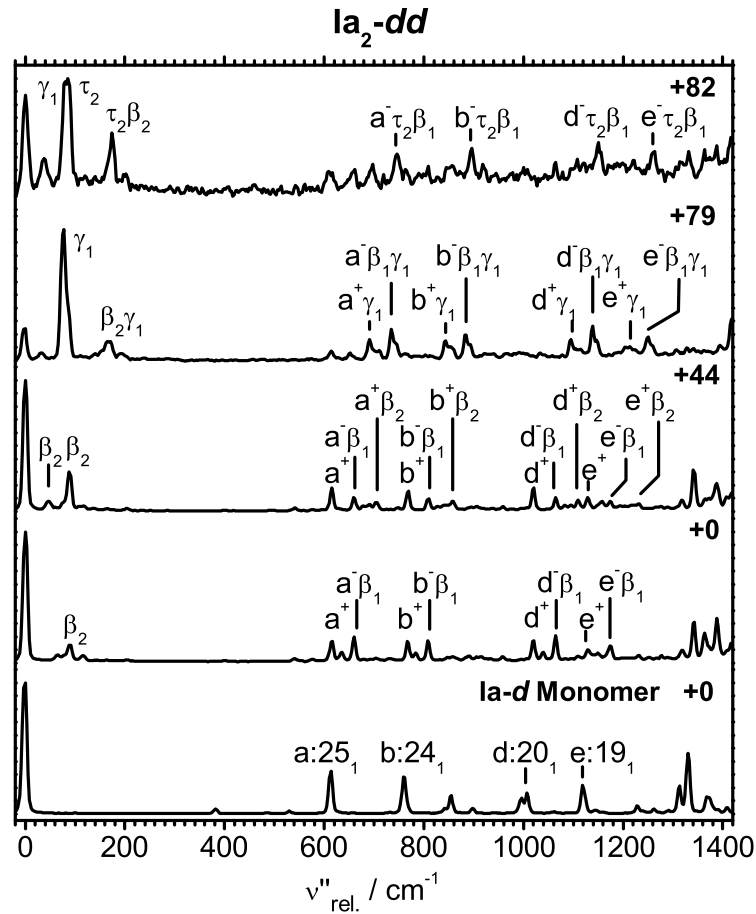


Abb. 3.9c: Ausgewählte DF-Spektren von Ia_2-dd nach Anregung verschiedener vibronischer S_1 -Zustände. In der rechten oberen Ecke jedes Spektrums ist die Wellenzahl der Anregungsbande gegeben. $\nu''_{rel.}$ ist die Wellenzahl relativ zur Anregungsbande. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur die intensivsten Banden gekennzeichnet. Eine vollständige Zusammenstellung der Banden findet sich in den Tabellen 3.10 und 3.11.

beispielsweise die Anregungsbande von Ia_2-dd bei $\nu'_{rel.}(dd) = 122 \text{ cm}^{-1}$ mit der Bande von Ia_2-hh bei $\nu'_{rel.}(hh) = 141 \text{ cm}^{-1}$. Die DF-Spektren, die aus der Anregung einer solchen überlagerten Bande resultieren, weisen Schwingungsbanden beider Spezies auf, deren Zuordnung nicht ohne weiteres möglich ist. Bei Überlagerung einer vibronischen Dimerbande mit einer heißen Monomerbande treten in den DF-Spektren zur 0_0 -Bande rotverschobene Signale auf oder es fehlen die für die Dimere charakteristischen intermolekularen Schwingungsbanden. So resultiert die Anregung der Bande bei $\nu'_{rel.}(dd) = 165 \text{ cm}^{-1}$ beispielsweise in einem DF-Spektrum, das identisch ist mit dem aus der Anregung der Ursprungsbande des $Ia-d$ -Monomers. Im Falle von Ia_2-hd zeigen die DF-Spektren aus der Anregung bei $\nu'_{rel.}(hd) = 141$ und $\nu'_{rel.}(hd) = 165 \text{ cm}^{-1}$ zur 0_0 -Bande rotverschobene Banden. Weitere Überlagerungen finden sich für $\nu'_{rel.}(hd) = 35 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu'_{rel.}(hh) = 45 \text{ cm}^{-1}$. Aus den oben genannten Gründen wird auf eine eingehendere Auswertung dieser Spektren verzichtet,

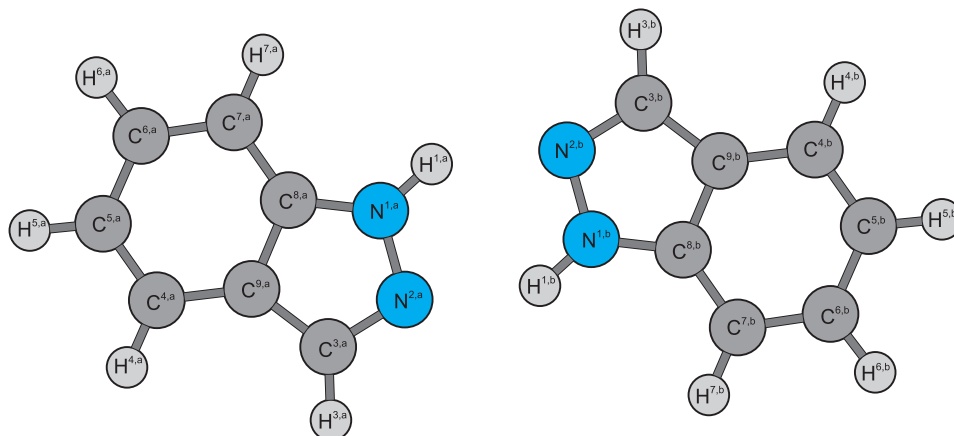


Abb. 3.10: Struktur des Indazol-Dimers und Benennung der Atome. Die Strukturparameter finden sich in Tabelle A.2 im Anhang.

sodass diese nicht in Abbildung 3.9 gezeigt sind.

3.2.4. Strukturoptimierung und quantenchemische Berechnung der Dimerschwingungen

3.2.4.1. Optimierte Struktur im S_0 -Zustand

Der elektronische Grundzustand der Indazol-Dimere wurde mit einer DFT-Rechnung auf TPSS/aug-cc-pVTZ-Niveau unter Verwendung des Programmpakets Gaussian03 [79] optimiert.

Die Bindungsenergie beträgt für Ia_2-hh 39.2 kJ/mol, für Ia_2-hd 40.1 kJ/mol und für Ia_2-dd 40.3 kJ/mol relativ zur Summe der Energien beider Monomere.

Die Optimierung wurde ohne jegliche Symmetrie-Restriktionen durchgeführt. Die sich ergebenden Strukturparameter sind in Tabelle A.2 im Anhang zu finden. Die Dimere weisen eine planare Struktur mit einem Inversionszentrum auf, die als C_{2h} -symmetrisch klassifiziert werden kann. Bei Vorgabe einer C_{2h} -Symmetrie als Ausgangsstruktur ergaben sich dieselben optimierten Strukturparameter, die auch ohne Symmetriebeschränkung erhalten wurden.

Wie erwartet zeigen sich für die Dimere Unterschiede zu den Monomeren in den Strukturparametern derjenigen Atome, die an der Wasserstoffbrückenbindung beteiligt sind. So weist beispielsweise das Dimer einen im Vergleich zum Monomer um 0.02 Å vergrößerten N^1-H^1 -Abstand auf. Ursache ist hier die Abnahme der NH-Bindungstärke aufgrund der

Ausbildung der NH \cdots N-Brückenbindung zur anderen Monomereinheit. Ebenso verkleinert sich der Winkel zwischen den beiden Stickstoffatomen und dem Wasserstoffatom in 1-Position ($\angle\text{N}^2\text{N}^2\text{H}^1$) um 1.9°.

Der Abstand der NH \cdots N-Bindung beträgt für alle drei Dimere 2.005 Å. Für die Counterpoise-korrigierte Rechnung ergibt sich ein geringfügig längerer Abstand von 2.01 Å.

3.2.4.2. Optimierte Struktur im S_1 -Zustand

Der erste elektronisch angeregte Zustand wurde mit einer TDDFT-Rechnung auf B3LYP/cc-pVTZ-Niveau unter Verwendung des Programmpakets Turbomole [81] optimiert. Bei Verwendung des aug-cc-pVTZ Basissatzes konvergierte die Optimierung nicht in der verfügbaren Rechenzeit.

Es ergibt sich eine planare Struktur für den S_1 -Zustand. Die Strukturparameter beider Monomereinheiten sind annähernd identisch, sodass diese Struktur als C_{2h} -symmetrisch klassifiziert wird.

Die berechnete vertikale $S_1 \leftarrow S_0$ -Anregungsenergie beträgt für das Homodimer Ia $_2$ -hh 33908 cm $^{-1}$. Dieser Wert ist um 244 cm $^{-1}$ geringer als der experimentell beobachtete von 34151 cm $^{-1}$. Es sei hier darauf hingewiesen, dass der berechnete Wert der Anregungsenergie des Monomers nur 60 cm $^{-1}$ geringer ist als der experimentell ermittelte Wert.

3.2.4.3. Quantenchemische Schwingungsberechnung

Die 30 Atome des Indazol-Dimers führen zur Ausbildung von insgesamt 84 Normalmoden. Diese gliedern sich in 57 *in-plane*- und 27 *out-of-plane*-Schwingungen. Für die C_{2h} -symmetrischen Homodimere können die *in-plane*-Schwingungen weiter in 29 a_g - und 28 b_u -Schwingungen, die *out-of-plane*-Schwingungen in 14 a_u - und 13 b_g -Moden unterteilt werden.

Da jede Monomereinheit 39 Normalmoden ausbildet, stehen 78 der insgesamt 84 Dimermoden direkt in Relation zu den Monomernmoden. Diese werden im Folgenden als *intramolekulare* Schwingungen bezeichnet. Die übrigen 6 Schwingungen ergeben sich aus den drei Translations- sowie den drei Rotationsbewegungen der beiden Monomereinheiten zueinander und werden daher als *intermolekulare* Schwingungen bezeichnet.

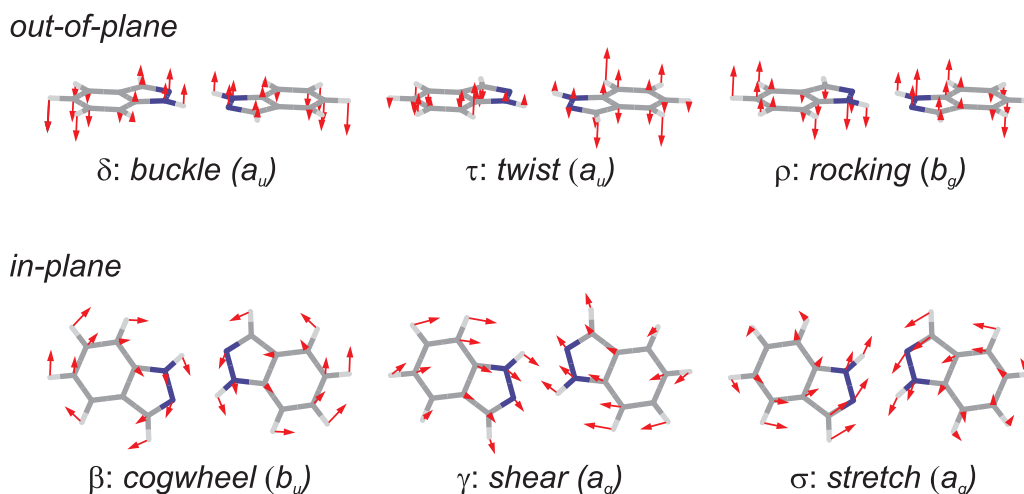


Abb. 3.11: Intermolekulare Schwingungen von Ia_2-hh im S_0 -Zustand auf TPSS/aug-cc-pVTZ-Niveau.

Intermolekulare Schwingungen im S_0 - und S_1 -Zustand

Abbildung 3.11 zeigt die intermolekularen Schwingungen, die aus den DFT-Rechnungen auf TPSS/aug-cc-pVTZ-Niveau resultieren. Die Auslenkungen sind für alle drei Dimer-Isotopologen identisch. Wie aus der Abbildung zu erkennen ist, ergeben sich drei *in-plane*- sowie drei *out-of-plane*-Moden. Eine Zusammenfassung der intermolekularen Schwingungswellenzahlen aller drei Dimer-Isotopologen findet sich in Tabelle 3.3. Die beiden Schwingungen mit der höchsten Symmetrie sind die beiden a_g -symmetrischen *in-plane*-Moden γ („shear“) und σ („stretch“), die mit 82 und 120 cm^{-1} auch die größten Schwingungswellenzahlen besitzen. Die dritte *in-plane*-Mode ist die b_u -symmetrische β -Schwingung („cogwheel“) mit einer Frequenz von $\sim 49 \text{ cm}^{-1}$. Die drei *out-of-plane*-Schwingungen werden als δ („buckle“), τ („twist“) und ρ („rocking“) identifiziert. Die beiden ersten besitzen a_u -Symmetrie, letztere ist b_g -symmetrisch. Wie aus Tabelle 3.3 zu erkennen ist, ergeben sich nahezu identische Schwingungswellenzahlen für die drei Dimerspezies. Eine für Ia_2-hh durchgeführte Rechnung mit Counterpoise-Korrektur ergibt eine um nur $\sim 2 \text{ cm}^{-1}$ geringere Wellenzahl für die ρ -Mode und eine jeweils um $\sim 1 \text{ cm}^{-1}$ geringere Wellenzahl für die β - und γ -Mode. Die Rechnung für den S_1 -Zustand ergibt für alle Schwingungen leicht höhere Werte, davon ausgenommen ist die γ -Mode, die eine um $\sim 0.5 \text{ cm}^{-1}$ geringere Wellenzahl zeigt, sowie die β -Mode, deren Wellenzahl um $\sim 12 \text{ cm}^{-1}$ niedriger ist.

Intramolekulare Schwingungen im S_0 -Zustand

Im Dimer spaltet jede Monomermode in zwei intramolekulare Schwingungen auf, von

Tab. 3.3: Schwingungswellenzahlen der intermolekularen Schwingungsmoden für die drei Dimere, wie sie sich aus den Rechnungen auf TPSS/aug-cc-pVTZ-Niveau im S_0 -Zustand bzw. TDDFT B3LYP/cc-pVTZ-Niveau im S_1 -Zustand ergeben. Ia_2-hh und $-dd$ besitzen C_{2h} -Symmetrie, die Schwingungssymmetrien werden daher in a_g , a_u , b_g und b_u unterteilt. Ia_2-hd besitzt C_s -Symmetrie, die Schwingungen werden daher in a' und a'' unterteilt.

Mode	Beschreibung	Ia_2-hh			Ia_2-hd		Ia_2-dd	
		C_{2h}	ν''	ν'	C_s	ν''	C_{2h}	ν''
δ	buckle	a_u	16	20	a''	16	a_u	16
τ	twist	a_u	46	48	a''	46	a_u	46
β	cogwheel	b_u	49	37	a'	49	b_u	48
ρ	rocking	b_g	60	61	a''	59	b_g	59
γ	shear	a_g	83	82	a'	82	a_g	82
σ	stretch	a_g	120	125	a'	120	a_g	119

denen die eine symmetrisch, die andere antisymmetrisch im Hinblick auf das Inversionszentrum ist. So ergibt sich beispielsweise aus einer *in-plane*-Monomerschwingung eine a_g -symmetrische intramolekulare Dimerschwingung, bei der die Inversionssymmetrie erhalten bleibt, sowie eine b_u -symmetrische Dimerschwingung, die sich im Hinblick auf das Inversionszentrum antisymmetrisch verhält. Eine *out-of-plane*-Monomerschwingung hingegen wird im Dimer in eine a_u - und eine b_g -Schwingung aufgespalten. Ist die Kopplung zwischen den beiden Monomereinheiten schwach, entstehen so Schwingungspaare, die sich in ihrer Wellenzahl ähneln.

Es sollen hier nur die intramolekularen Dimerschwingungen betrachtet werden, die mit den signifikantesten Schwingungsbanden in den DF-Spektren der Monomere korrelieren. Diese sind 25_1 , 24_1 , und 20_1 für $Ia-h$ und 25_1 , 24_1 , 20_1 und 19_1 für $Ia-d$. Um eine Unterscheidung von den Monomerschwingungen zu gewährleisten, werden die Dimerschwingungen im Folgenden mit einem Buchstaben bezeichnet. So wird beispielsweise die mit der 25_1 -Monomerschwingung korrelierende Dimermode als a-Mode bezeichnet, die mit der 24_1 -Schwingung korrelierende als b-Mode. Zusätzlich wird jede Dimermode mit einem Index „ \pm “ gekennzeichnet, die das Symmetrieverhalten hinsichtlich des Inversionszentrums ausdrückt. So bezeichnet a^+ den sich symmetrisch verhaltenden Teil des Schwingungspaares a, a^- drückt den sich antisymmetrisch verhaltenden Teil aus. Für Ia_2-hd werden die Moden anstelle des „ \pm “-Index mit einem Index „ h “ oder „ d “ versehen. Diese geben eine Lokalisierung der Schwingungsanregung auf dem $Ia-h$ oder dem $Ia-d$ -Monomer an. Eine Übersicht über die Korrelation zwischen Monomer- und Dimerschwingung ist in Tabelle 3.4 zu finden.

Tab. 3.4: Korrelation zwischen Ia-Monomer- und Ia₂-Dimerschwingung.

Ia		Ia ₂		
Ia-h	Ia-d	Ia ₂ -hh	Ia ₂ -hd	Ia ₂ -dd
25	25	a [±]	a ^{h/d}	a [±]
24	24	b [±]	b ^{h/d}	b [±]
20	-	c [±]	c ^h	-
-	20	-	d ^d	d [±]
-	19	-	e ^d	e [±]

Die Schwingungsformen der Dimermoden a bis e sind in Abbildung 3.12 dargestellt, die zugehörigen Wellenzahlen finden sich in Tabelle 3.5. Für die a[±]-Moden der Dimere sind die Wellenzahlen nahezu gleich. Für die b[±]- und c[±]-Moden des Dimers Ia₂-hh und für die b[±]-, d[±]- und e[±]-Moden des Dimers Ia₂-dd unterscheiden sich hingegen die Wellenzahlen innerhalb eines Schwingungspaares um maximal 5 cm⁻¹. Anhand Abbildung 3.12 lässt sich erkennen, dass die Schwingungsanregung im Fall von Ia₂-hh und Ia₂-dd gleichmäßig auf beide Monomere verteilt ist, während für Ia₂-hd eine Lokalisierung der Schwingungsanregung auf einem der beiden Monomereinheiten auftritt.

Da sich die Wellenzahlen der Monomerschwingungen 20₁(Ia-h), 20₁(Ia-d) und 19₁(Ia-d) deutlich stärker voneinander unterscheiden als für die 25₁- und 24₁-Moden, spalten die c-, d- und e-Moden des Dimers Ia₂-hd nicht auf. Vielmehr korreliert jede der drei Mo-

Tab. 3.5: Berechnete Schwingungswellenzahlen ausgewählter intramolekularer Schwingungsmoden für die drei Dimere Ia₂-hh, Ia₂-hd und Ia₂-dd (TPSS/aug-cc-pVTZ). Der „±“-Index gibt an, ob sich die Schwingung symmetrisch oder antisymmetrisch bezüglich des Inversionszentrums im Dimer verhält. Die Indizes „h“ und „d“ geben an, auf welchem Monomer im Dimer Ia₂-hd die Schwingung lokalisiert ist. Weitere Erläuterungen siehe Text.

Ia ₂ -hh			Ia ₂ -hd			Ia ₂ -dd		
Dimer	C _{2h}	ν''	Dimer	C _s	ν''	Dimer	C _{2h}	ν''
Mode		cm ⁻¹	Mode		cm ⁻¹	Mode		cm ⁻¹
a ⁻	b _u	613	a ^d	a'	611	a ⁻	b _u	611
a ⁺	a _g	613	a ^h	a'	613	a ⁺	a _g	611
b ⁻	b _u	767	b ^d	a'	766	b ⁻	b _u	765
b ⁺	a _g	771	b ^h	a'	771	b ⁺	a _g	770
c ⁻	b _u	1077						
c ⁺	a _g	1082	c ^h	a'	1080			
						d ⁻	b _u	1022
			d ^d	a'	1021	d ⁺	a _g	1021
			e ^d	a'	1127	e ⁺	a _g	1128
						e ⁻	b _u	1127

Tab. 3.6: Behandlung der Dimerschwingungen für Ia_2-hh , Ia_2-hd und Ia_2-dd anhand eines Modellsystems gekoppelter Oszillatoren. $\Delta\nu_{\text{Mono}}$ ist die Differenz der Monomerschwingungswellenzahlen, $\Delta\nu$ die Differenz zwischen beiden Komponenten eines Schwingungspaares im Dimer und V ist der Kopplungsparameter.

Mode	Ia_2-hh			Ia_2-hd			Ia_2-dd		
	$\Delta\nu_{\text{Mono}}$	$\Delta\nu$	V	$\Delta\nu_{\text{Mono}}$	$\Delta\nu$	V	$\Delta\nu_{\text{Mono}}$	$\Delta\nu$	V
a	0.0	0.2	0.1	1.9	2.1	0.5	0	0.1	0.1
b	0.0	4.0	2.0	2.3	4.7	2.0	0	4.5	2.3
c	0.0	3.9	1.9	-	-	-	-	-	-
d	-	-	-	-	-	-	0	0.8	0.4
e	-	-	-	-	-	-	0	0.3	0.2

nomermoden mit nur einer Dimermode und die Schwingungsanregung ist dabei nur auf einem der Monomereinheiten lokalisiert. So korreliert $20_1(Ia-h)$ mit der c-Mode und die Anregung ist auf dem Monomer $Ia-h$ lokalisiert (c^h), $20_1(Ia-d)$ korreliert mit der d-Mode und die Anregung ist auf dem Monomer $Ia-d$ lokalisiert (d^d).

Die paarweise Gruppierung der Schwingungen und die Lokalisierung der Anregung kann mithilfe eines Modells zweier gekoppelter Oszillatoren verstanden werden. Die gekoppelten Moden repräsentieren dann ein Schwingungspaar und das Ausmaß der Lokalisierung der Schwingung auf einer der beiden Monomereinheiten ist durch die Stärke der Kopplung zwischen den Monomermoden gegeben. Wird der Wellenzahldifferenz innerhalb eines Schwingungspaares als $\Delta\nu$ und die Wellenzahldifferenz der Monomermoden als $\Delta\nu_{\text{Mono}}$ bezeichnet, ergibt sich die Beziehung

$$\Delta\nu = \sqrt{(\Delta\nu_{\text{Mono}})^2 + 4V^2}, \quad (3.14)$$

wobei V den Kopplungsparameter darstellt. Anhand der Tabellen 3.1 und 3.5 können die Größen $\Delta\nu_{\text{Mono}}$, $\Delta\nu$ und V ermittelt werden. Die Ergebnisse für die Dimermoden a bis e sind in Tabelle 3.6 dargestellt.

Für Ia_2-hh und Ia_2-dd sind die ungestörten Schwingungswellenzahlen der Monomere identisch ($\Delta\nu_{\text{Mono}} = 0$). Für die Homodimere ergibt sich also $\Delta\nu = 2V > \Delta\nu_{\text{Mono}}$. Aus der Bedingung $V > \Delta\nu_{\text{Mono}}$ folgt, dass die Schwingungsanregung gleichmäßig über beide Monomereinheiten verteilt ist. Für Ia_2-hd sind die ungestörten Schwingungswellenzahlen nicht identisch ($\Delta\nu_{\text{Mono}} > 0$). Eine Lokalisierung der Schwingungsanregung auf dem $Ia-h$ - oder dem $Ia-d$ -Monomer tritt genau dann auf, wenn der Wert für $\Delta\nu_{\text{Mono}}$ größer ist als der Kopplungsparameter V . So ergibt sich beispielsweise für die b-Mode von Ia_2-hd $\Delta\nu_{\text{Mono}} \approx V \approx 2$ und es resultiert eine schwache Lokalisierung der Anregung. Für die

a-Mode hingegen ist $\Delta\nu_{\text{Mono}} > V$ und die Anregung ist entweder auf dem Ia-*h*-Monomer (a^h) oder auf dem Ia-*d*-Monomer (a^d) lokalisiert. Für die c, d und e-Moden ist die Wellenzahldifferenz $\Delta\nu_{\text{Mono}}$ so groß, dass keine Kopplung zwischen den Monomerschwingungen auftritt. Für diese Moden ergibt sich daher immer eine Lokalisierung.

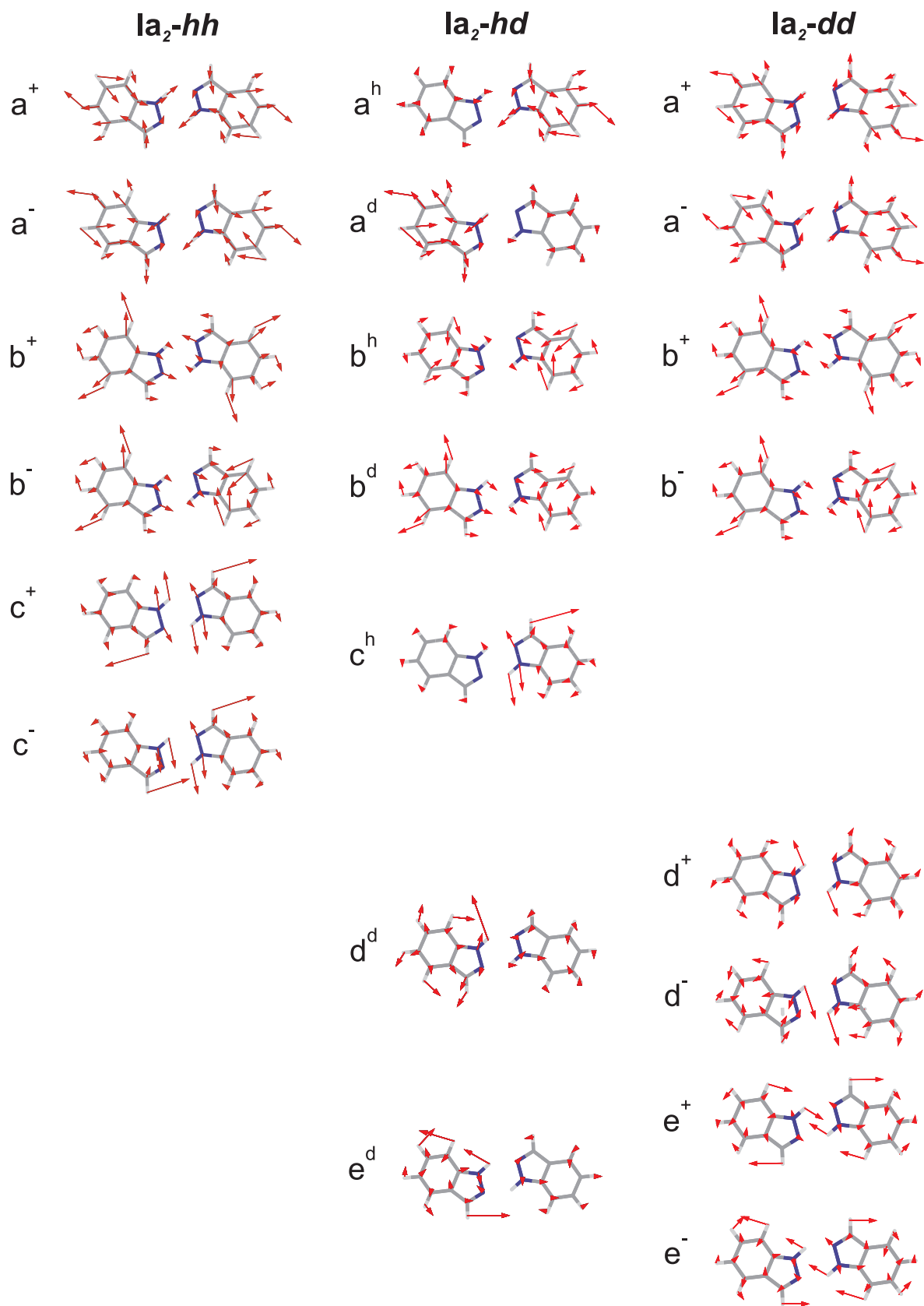


Abb. 3.12: Ausgewählte intramolekulare Schwingungen von Ia₂-hh, Ia₂-hd und Ia₂-dd im S₀-Zustand auf TPSS/aug-cc-pVTZ-Niveau. Erläuterungen siehe Text.

3.2.5. Diskussion

3.2.5.1. Exzitonenaufspaltung und Verschiebung der Anregungswellenzahl

Die Wechselwirkung zwischen zwei ähnlichen, schwach gebundenen chromophoren Monomereinheiten verursacht eine Verschiebung der Anregungsenergie des Dimers im Vergleich zur ungestörten Anregungsenergie der Monomere. Diese Verschiebung setzt sich aus der Änderung der Bindungsstärke des Dimers bei der Anregung und aus der Exzitonenaufspaltung zusammen [83]. Ist die Bindung des Dimers im angeregten Zustand stärker als im Grundzustand, verringert sich dadurch die Anregungsenergie im Vergleich zum Monomer. Die Größe der Exzitonenaufspaltung sowie welcher der beiden möglichen Übergänge zu den zwei Exzitonenzuständen erlaubt ist, bestimmt dann, ob die Ursprungsbande des Dimers im Spektrum rot- oder blauverschoben erscheint. Ist die Exzitonenaufspaltung beispielsweise groß im Verhältnis zum Energiegewinn durch die stärkere Bindung im angeregten Zustand, wird der Übergang zum oberen Exzitonenzustand blauverschoben, der Übergang zum unteren Exzitonenzustand rotverschoben bezüglich der Anregungsbande des Monomers erscheinen. Ist die Exzitonenaufspaltung dagegen klein im Verhältnis zum Energiegewinn, erscheint das Dimer unabhängig davon, welcher Übergang erlaubt ist, rotverschoben. Im Folgenden wird der obere Exzitonenzustand als E^+ , der untere als E^- bezeichnet.

Im Homodimer ist die Exzitonenaufspaltung ΔE doppelt so groß wie die Wechselwirkungsenergie V der beiden Übergangsdipolmomente der jeweiligen Monomereinheiten.

Für das Heterodimer Ia_2-hd findet sich im LIF-Anregungs- und R2PI-Spektrum eine schwach intensive Bande bei $\nu' = 34139 \text{ cm}^{-1}$, die zum Bandenursprung rotverschoben ist. In den Spektren der Homodimere kann diese nicht beobachtet werden, sodass die Ursache der Bande in den ungleichen Monomereinheiten des Heterodimers vermutet werden kann. Ein vergleichbares Verhalten zeigte auch das von Leutwyler und Mitarbeitern untersuchte einfach deuterierte Dimer des 2-Pyridons [47]. Eine im Spektrum auftretende rotverschobene Bande wurde dort dem Übergang zum schwingungslosen E^- -Zustand zugeordnet. Aufgrund der Symmetrierauswahlregeln ist dieser Übergang für die Dimere mit Inversionssymmetrie verboten und kann nur im einfach deuterierten Dimer auftreten. Diese Interpretation lässt sich ebenso auf das Indazol-Dimer anwenden. Somit bilden die energetisch niedrigsten Banden in den Progressionen von Ia_2-hh und Ia_2-dd die schwingungslosen Übergänge zum E^+ -Zustand. Im Fall von Ia_2-hd kann die intensive Bande bei 34162 cm^{-1} dem Übergang zum E^+ -Zustand, die weniger intensive bei 34139 cm^{-1} dem Übergang zum E^- -Exzitonenzustand zugeordnet werden. Die Aufspaltung zwischen

beiden Exzitonenzuständen kann anhand der Wellenzahldifferenz zwischen beiden Übergängen ermittelt werden und ergibt sich zu

$$\Delta E = 23 \text{ cm}^{-1} .$$

Im Folgenden werden die Ursprungsbanden zum E^+ -Zustand als ν_0^+ , die zum E^- -Zustand als ν_0^- bezeichnet.

Werden beide Zustände gemäß der Frenkel-Exzitonentheorie als gekoppelte elektronische Oszillatoren aufgefasst, ergibt sich die Exzitonenaufspaltung ΔE aus der Formel

$$\Delta E = \sqrt{\delta^2 + 4V^2} , \quad (3.15)$$

wobei δ der Unterschied in den Anregungsenergien der Monomere und V der Kopplungsparameter ist. Für die Homodimere ist $\delta = 0$ und $\Delta E = 2V$. Für $\text{Ia}_2\text{-hd}$ sind die Anregungsenergien der Monomere unterschiedlich und δ ist somit ungleich Null. Aus $\nu_0(\text{Ia-h}) = 34471.7 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu_0(\text{Ia-d}) = 34479.5 \text{ cm}^{-1}$ ergibt sich $\delta = 7.8 \text{ cm}^{-1}$. Der Kopplungsparameter V kann aus Gleichung 3.15 errechnet werden:

$$V = \frac{1}{2} \sqrt{\Delta E^2 - \delta^2} . \quad (3.16)$$

Es resultiert ein Wert von

$$V = 10.8 \text{ cm}^{-1} .$$

Da $\delta^2 \ll 4V^2$ ist, kann der Einfluss der unterschiedlichen Anregungsenergien auf die Exzitonenaufspaltung vernachlässigt werden. Wird V demnach für alle drei Dimere als gleich angenommen, ergibt sich die Exzitonenaufspaltung in den Homodimeren zu

$$\Delta E_{hh,dd} \approx 22 \text{ cm}^{-1} .$$

Für die Ursprungsbande von $\text{Ia}_2\text{-hh}$ findet sich eine Rotverschiebung von 312 cm^{-1} zum 0_0^0 -Übergang des Ia-h -Monomers, für $\text{Ia}_2\text{-dd}$ beträgt die Rotverschiebung 309 cm^{-1} . Beide Werte sind etwa 300 cm^{-1} größer als $\Delta E_{hh,dd}$. Die Rotverschiebung wird demnach fast ausschließlich durch die im angeregten Zustand des Dimers verhältnismäßig stärkere Bindung bestimmt. Dieses Verhalten wurde sowohl für das Dimer von 2-Pyridon (2PY_2) als auch für das Dimer von 2-Aminopyridin (2AP_2) gefunden. So zeigte sich die Ursprungsbande von 2PY_2 , abhängig von der gewählten Ursprungsbande des Monomers, um etwa 900 cm^{-1} blauverschoben, die gemessene Exzitonenaufspaltung betrug bei diesem System

43.6 cm⁻¹ für das ¹³C-Isotopolog sowie 52.6 cm⁻¹ für das einfach deuterierte Dimer [47]. Für 2AP₂ wurde eine Rotverschiebung um 1664 cm⁻¹ sowie eine Exzitonenaufspaltung von 11 cm⁻¹ für das ¹³C-Isotopolog beobachtet [48].

Der Kopplungsparameter V kann auch anhand der Ergebnisse der quantenchemischen Rechnungen bestimmt werden. Bei einer planaren Struktur des Dimers, bei dem die Übergangsdipolmomente der Monomereinheiten in der Molekülebene liegen, können die Übergangsdipolmomente entweder gleichphasig oder gegenphasig schwingen. Bei gegenphasiger Oszillation heben sich die beiden Übergangsmomente gegenseitig auf und die Oszillatorenstärke für den elektronischen Übergang im Dimer ist Null. Bei gleichphasiger Schwingung addieren sich die Übergangsdipolmomente und es resultiert die doppelte Oszillatorenstärke des Monomer-Übergangsdipolmoments. Abbildung 3.13 gibt dies schematisch wieder.

Für jede Monomereinheit sind in der Abbildung die a- und b-Trägheitsachsen sowie die Übergangsdipolmomente dargestellt. Der Winkel zwischen dem Übergangsdipolmoment und der a-Achse wird als γ bezeichnet, für den experimentell ein Wert von $\pm 62.2^\circ$ bestimmt wurde [62]. Wie in der Abbildung zu erkennen ist, ist die a-Trägheitsachsen nicht parallel zur Verbindungslinie zwischen beiden Monomeren, sondern schließt mit dieser einen Winkel von $\alpha = 25.3^\circ$ ein. Für den Winkel θ zwischen dem Übergangsdipolmoment und der Verbindungslinie ergeben sich so zwei mögliche Werte. Für $\gamma = +62.2^\circ$ ist $\theta = 87.5^\circ$ (Abb. 3.13 a), die Übergangsdipolmomente sind also nahezu orthogonal zur Verbindungslinie. Für $\gamma = -62.2^\circ$ ergibt sich $\theta = -36.9^\circ$ (Abb. 3.13 b). Die zwei möglichen Werte für θ stehen in direkter Beziehung zu dem Aufspaltungdiagramm in Abbildung 3.7. So entspricht $\theta \approx 90^\circ$ der in Abbildung 3.7a gezeigten Aufspaltung, in der nur der Übergang zum E^+ -Zustand erlaubt ist. Für $\theta \approx -40^\circ$ hingegen ist nur der Übergang zum E^- -Zustand erlaubt. Die C_{2h} -Symmetrie des Dimers bedingt, dass sich für gegenphasige und gleichphasige Oszillationen der Übergangsdipolmomente verschiedene Symmetrien für die Exzitonenzustände ergeben. So entspricht für $\theta \approx 90^\circ$ der Zustand mit der A_g -Symmetrie dem E^- -Zustand, der aufgrund des b_u -symmetrischen Übergangsdipolmoments verboten ist. Der energetisch höheren E^+ -Zustand besitzt B_u -Symmetrie und ist erlaubt. Dies entspricht genau den experimentellen Beobachtungen. Für $\theta \approx -40^\circ$ hingegen ist die Energetik vertauscht. Es kann also davon ausgegangen werden, dass der Wert $\theta = +62^\circ$ die richtige Orientierung der Übergangsdipolmomente darstellt.

Werden die Übergangsdipolmomente als Punktdipole interpretiert, kann für die elektrostatische Wechselwirkung folgende Näherung aufgestellt werden [84]:

$$V_{dd} = -\frac{\mu_A \mu_B}{4\pi\epsilon_0 R_{AB}^3} (2 \cos(\theta_A) \cos(\theta_B) - \sin(\theta_A) \sin(\theta_B) \cos(\phi)) . \quad (3.17)$$

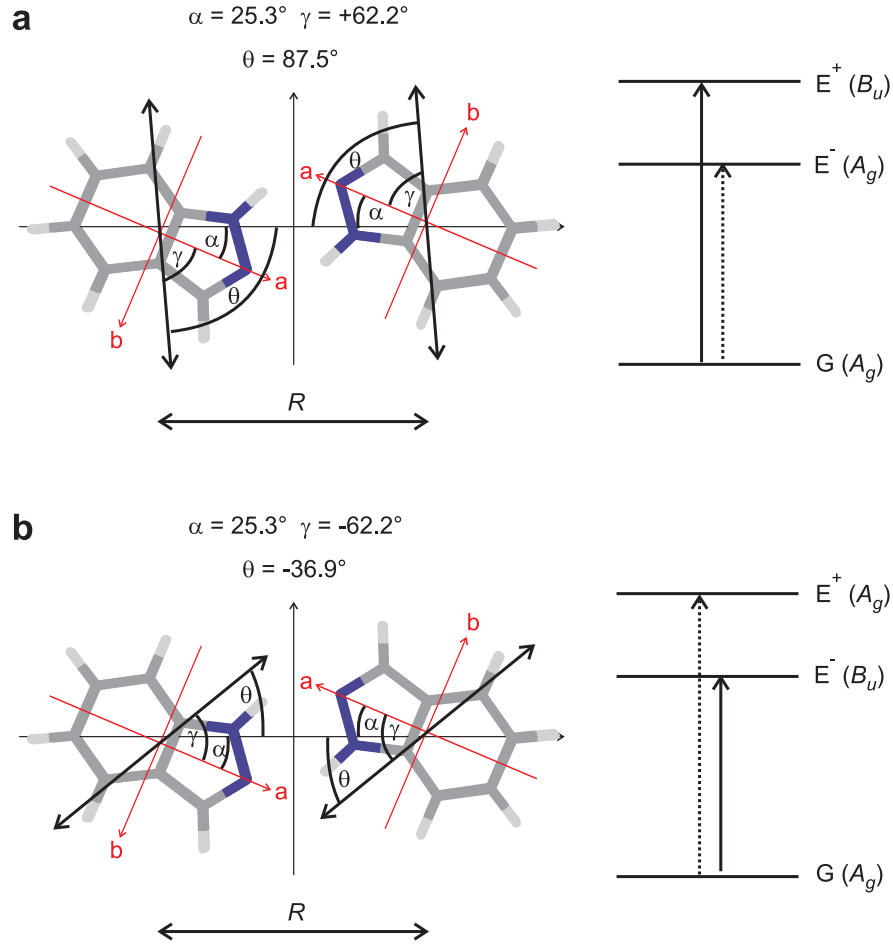


Abb. 3.13: Schematische Darstellung der Exzitonenaufspaltung im Indazol-Dimer in Beziehung zu Abbildung 3.7. Die Übergangsdipolmomente im Monomer sind durch die beidseitigen Pfeile gekennzeichnet. **a:** Beträgt der Winkel zwischen a-Trägheitsachse des Monomers und Übergangsdipolmoment $\gamma = +62.2^\circ$, ergibt sich $\theta = 87.5^\circ$ und der Übergang zum E^+ -Zustand ist erlaubt. **b:** Für $\gamma = -62.2^\circ$ ergibt sich $\theta = -36.9^\circ$ und der Übergang zum E^- -Zustand ist erlaubt.

μ_A und μ_B sind hier die Übergangsdipolmomente der beiden Monomereinheiten A und B , θ sind die Winkel, die die beiden Übergangsdipolmomente mit der Verbindungsachse zwischen den Massenschwerpunkten der beiden Monomere einschließen, R_{AB} ist der Abstand zwischen den Massenschwerpunkten der beiden Monomere A und B , und ϕ ist der Diederwinkel zwischen den beiden Übergangsdipolmomenten. In einem planaren Dimer, in dem beide Übergangsdipolmomente gleich groß sind, gilt $\mu = \mu_A = \mu_B$ und $\phi = 180^\circ$. Gleichung 3.17 wird dann zu:

$$V_{dd} = -\frac{\mu^2}{4\pi\epsilon_0 R^3} (2 \cos(\theta_A) \cos(\theta_B) - \sin(\theta_A) \sin(\theta_B)) . \quad (3.18)$$

Bei gegenphasiger Schwingung besteht eine Phasendifferenz von π zwischen den Übergangsdipolmomenten und es gilt $\theta_B = \theta_A + 180^\circ$. Bei gleichphasiger Schwingung ist $\theta_B = \theta_A$. Für Gleichung 3.18 ergibt sich so:

$$V_{dd} = \pm \frac{\mu^2}{4\pi\epsilon_0 R^3} (3 \cos^2 \theta - 1) , \quad (3.19)$$

wobei das positive Vorzeichen der gegenphasigen Oszillation, das negative der gleichphasigen entspricht. Da der Term $(3 \cos^2 \theta - 1)$ für einen Winkel $\theta \approx 90^\circ$ negativ ist, ergibt die gegenphasige Oszillation $V_{dd} < 0$ und somit den energetisch niedrigeren E^- -Zustand. Für die gleichphasige Oszillation ist $V_{dd} > 0$, was dem energetisch höherem E^+ -Zustand entspricht.

TDDFT-Rechnungen für den angeregten Zustand auf B3LYP/cc-pVTZ-Niveau liefern für Ia-*h* und Ia-*d* ein Übergangsdipolmoment von $\mu = 2.15$ D. Mit $\theta = 87.5^\circ$ und $R = 6.8 \text{ \AA}$ ergibt sich

$$V_{dd} = \pm 74 \text{ cm}^{-1}$$

und eine Exzitonenaufspaltung von

$$\Delta E = 2V_{dd} = 148 \text{ cm}^{-1} .$$

Der so berechnete Wert für ΔE ist um den Faktor 6 größer als der experimentell ermittelte von $\Delta E = 23 \text{ cm}^{-1}$. Leutwyler und Mitarbeiter berechneten die Exzitonenaufspaltung von 2PY₂ nach derselben Methode, der so erhaltene Wert überstieg den experimentell ermittelten ebenfalls um mehrere hundert Wellenzahlen [47]. Begründet wurde dies mit der Tatsache, dass die Oszillatorenstärke sich nicht allein auf den betrachteten Übergang konzentriert, sondern sich über alle vibronischen Übergänge verteilt. Die Exzitonenaufspaltung wäre demnach proportional zum Franck-Condon-Faktor für den jeweiligen vibronischen Übergang, der durch Vergleich mit dem Franck-Condon-Faktor für den 0₀⁰-Übergang ermittelt werden kann. Das Gesamt-Kopplungsmatrixelement V_{AB} wird dann durch Aufsummieren der Kopplungsmatrixelemente aller vibronischer Übergänge im ersten angeregten Zustand erhalten.

Mithilfe des Programmpakets Gaussian09 wurde in weiteren quantenchemischen Rechnungen versucht, die Anregungsenergien der ersten beiden angeregten Zustände zu ermitteln. Hierzu wurden TDDFT-Rechnungen mit vier verschiedenen Funktionalen durchgeführt. Für alle Rechnungen wurde als Basissatz cc-pVTZ gewählt. Allen Ergebnissen ist gemein, dass der $S_1 \leftarrow S_0$ Übergang im Dimer keine Oszillatorenstärke aufweist, jedoch aber der $S_2 \leftarrow S_0$ Übergang. Dies deckt sich mit dem Modell zweier Exzitonenzustände, von denen

Tab. 3.7: Quantenchemisch berechnete Anregungsenergie für die $S_1 \leftarrow S_0$ und $S_2 \leftarrow S_0$ -Übergänge im Indazol Dimer. Alle Rechnungen wurden mit TDDFT-Rechnungen mit dem Basissatz cc-pVTZ durchgeführt.

Funktional	Übergang	Übergangsenergie	Oszillatorenstärke	$\Delta E = S_2 - S_1$
B3LYP	$S_1 \leftarrow S_0$	4.5590 eV	0	
	$S_2 \leftarrow S_0$	4.5843 eV	0.1326	0.0253 eV = 204.1 cm ⁻¹
TPSS	$S_1 \leftarrow S_0$	3.7877 eV	0	
	$S_2 \leftarrow S_0$	3.7926 eV	0.0106	0.0049 eV = 39.5 cm ⁻¹
pbe1pbe	$S_1 \leftarrow S_0$	4.6666 eV	0	
	$S_2 \leftarrow S_0$	4.6830 eV	0.0164	0.0164 eV = 132.3 cm ⁻¹
pbepbe	$S_1 \leftarrow S_0$	3.6756 eV	0	
	$S_2 \leftarrow S_0$	3.6807 eV	0.0104	0.0051 eV = 41.1 cm ⁻¹

der untere aufgrund der sich gegenseitig auslöschenden Übergangsdipolmomente der beiden Monomere optisch dunkel ist. Die Differenz der Übergangsenergien $S_2 - S_1$ sollte dann als Exzitonenaufspaltung interpretiert werden können. Diese ist jedoch stark abhängig vom gewählten Funktional, sodass der Wert von $\Delta E = S_2 - S_1$ zwischen 40 und 200 cm⁻¹ schwankt. Die Werte sind in Tabelle 3.7 aufgeführt. Merkwürdigerweise sagen die mit dem Programm Turbomole durchgeführten TDDFT-Rechnungen mit gleichem Funktional und Basissatz (B3LYP/cc-pVTZ) eine Oszillatorenstärke für den $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergang voraus, die um einen Faktor 17 größer ist als die für den $S_2 \leftarrow S_0$ -Übergang und die Energiedifferenz zwischen beiden Zuständen beträgt 1704 cm⁻¹. Dies kann möglicherweise auf Konvergenzprobleme zurückgeführt werden, die in dieser Rechnung auftraten.

3.2.5.2. Kohärente Dynamik des Anregungsenergietransfers

Sind die Monomereinheiten in einem Dimer AB voneinander unterscheidbar, kann die Dynamik des Anregungsenergietransfers als Oszillation zwischen einem Anfangszustand $|A\rangle = D^*A$ und einem Endzustand $|E\rangle = DA^*$ betrachtet werden. Die Zeit t^{\max} bis zum Erreichen des Endzustands ist dann abhängig vom Maximum des Erwartungswertes für den Endzustand $\rho_E(t)^{\max}$ [7]. Im Resonanzfall ergibt sich

$$\rho_E(t)^{\max} = \sin^2 2\alpha = \frac{4V^2}{\delta^2 + 4V^2}, \quad (3.20)$$

wobei V der Kopplungsparameter, δ die Differenz beider Monomer-Anregungsenergien

und α der Mischungswinkel:

$$\alpha = \frac{1}{2} \arctan \left(\frac{2|V|}{|\delta|} \right) . \quad (3.21)$$

Das erste Maximum wird dann erreicht bei

$$t^{\max} = \frac{h}{4|V|} \sin 2\alpha . \quad (3.22)$$

Für $\text{Ia}_2\text{-hd}$ ist $V = 10.8 \text{ cm}^{-1}$ und $\delta = 7.8 \text{ cm}^{-1}$, daraus folgt $t^{\max} = 726 \text{ fs}$. Für $2\text{PY}_2\text{-hd}$ wurde eine Zeit von $t^{\max} = 318 \text{ fs}$ errechnet [47]. Demnach verläuft die kohärente Dynamik des Anregungsenergietransfers beim Indazol-Dimer halb so schnell wie beim Pyridon-Dimer.

3.2.5.3. Zuordnung der intermolekularen Schwingungen im S_0 - und S_1 -Zustand

In diesem Abschnitt werden die Zuordnungen der intermolekularen Schwingungen im S_0 - und S_1 -Zustand in den Anregungsspektren in Abbildung 3.8 und in den DF-Spektren in Abbildung 3.9 diskutiert. Aufgrund der niedrigeren Schwingungswellenzahlen können Banden im Bereich $< 300 \text{ cm}^{-1}$ als intramolekulare Schwingungen interpretiert werden. Diese Banden treten nicht in den Spektren der Monomere auf.

Die Zuordnungen erfolgen im Wesentlichen auf Grundlage von vier Kriterien:

- i.* Übereinstimmung zwischen den quantenchemisch berechneten und den experimentell ermittelten Schwingungswellenzahlen.
- ii.* Übereinstimmung zwischen den experimentell beobachteten Schwingungswellenzahlen und Intensitäten für die drei Isotopologen $\text{Ia}_2\text{-hh}$, $\text{Ia}_2\text{-hd}$ und $\text{Ia}_2\text{-dd}$. Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass die Schwingungsrechnungen für die Deuterierung der Dimere nur eine geringfügige Verschiebung von $\leq 1 \text{ cm}^{-1}$ in den intermolekularen Schwingungswellenzahlen liefern.
- iii.* Übereinstimmung der Schwingungszuordnung im S_0 - und S_1 -Zustand. Eine im S_1 -Zustand angeregte Schwingung sollte gemäß $\Delta v = 0$ auch im elektronischen Grundzustand angeregt sein, sofern sich die Struktur bei der Anregung vernachlässigbar ändert.

- iv.* Übereinstimmung der Schwingungszuordnungen mit den Symmetrierauswahlregeln. Da beide Exzitonenzustände unterschiedliche Symmetrien besitzen, sind je nach Anregung des oberen oder unteren Exzitonenzustandes unterschiedliche Schwingungsübergänge erlaubt. Ist beispielsweise eine Schwingung an den E^+ -Zustand gekoppelt, muss sie a_g -symmetrisch sein, da sowohl der Zustand selbst als auch das Übergangsdipolmoment B_u -Symmetrie besitzt. Ist die Schwingung jedoch an den E^- -Zustand mit A_g -Symmetrie gekoppelt, darf die Schwingungssymmetrie demzufolge nur b_u -symmetrisch sein.

Die Wellenzahlen der Anregungsbanden finden sich in Tabelle 3.8. Hierbei ist zu beachten, dass ν_{rel} nicht unbedingt die Schwingungswellenzahl im angeregten Zustand wiedergibt. Dies ist beispielsweise der Fall, wenn die Schwingung an den E^- -Zustand gekoppelt ist. Die Schwingungswellenzahl würde sich dann durch Addition von ν'_{rel} in Tabelle 3.8 und der Exzitonenaufspaltung ΔE ergeben.

Die Zuordnungen der Schwingungen im S_1 -Zustand sind in Tabelle 3.9 zusammengefasst, die des S_0 -Zustandes in Tabelle 3.10. Die intensiveren Banden sind zudem in den DF-Spektren in Abbildung 3.9 gekennzeichnet.

Tab. 3.8: Wellenzahlen der vibronischen Übergänge von $\text{Ia}_2\text{-}hh$, $\text{Ia}_2\text{-}hd$ und $\text{Ia}_2\text{-}dd$ aus den LIF- und R2PI-Spektren. Die relative Wellenzahl ν'_{rel} ist die Differenz zwischen der jeweiligen Bande und der Ursprungsbande des jeweiligen Dimers, $\nu_0^+ - \nu_0(hh)$ ist die Differenz zwischen der Ursprungsbande des jeweiligen Dimers und der Ursprungsbande von $\text{Ia}_2\text{-}hh$. Die Ursprungsbanden sind den Übergängen zum E^+ -Zustand zugeordnet. Alle Werte sind in cm^{-1} angegeben.

Dimerspezies	ν'	ν'_{rel}	$\nu_0^+ - \nu_0(hh)$
$\text{Ia}_2\text{-}hh$	34151	0	0
	34196	45	
	34230	79	
	34233	82	
	34272	121	
	34275	124	
	34292	141	
	34310	158	
	34317	166	
$\text{Ia}_2\text{-}hd$	34139	-23	
	34162	0	+11
	34196	35	
	34208	46	
	34238	77	
	34282	121	
	34287	125	
	34303	141	
	34327	165	
$\text{Ia}_2\text{-}dd$	34168	0	+17
	34212	44	
	34247	79	
	34250	82	
	34290	122	
	34333	165	

Tab. 3.9: Zuordnung der experimentell beobachteten intermolekularen $S_1 \leftarrow S_0$ -Schwingungsübergänge für die drei Indazol-Dimer-Isotopologen. ν_0^+ kennzeichnet dabei die Wellenzahl für den Übergang zum E^+ -Zustand, ν_0^- die Wellenzahl für den Übergang zum E^- -Zustand. Alle Werte sind in cm^{-1} angegeben.

	Ia₂-hh	Ia₂-hd	Ia₂-dd
Anregungswellenzahl der 0₀⁰-Bande			
ν_0^+	34151	34162	34168
ν_0^-	verboten	34139	verboten
Schwingungen im E^+-Zustand (B_u/A' ^a): $\nu' - \nu_0^+$			
γ^1	79	77 ^b	79
τ^2	82		82
σ^1	121	121	122
β^2	141	141	
γ^2	158		
Schwingungen im E^--Zustand (A_g/A' ^a): ^c $\nu' - \nu_0^-$			
β^1	67 (45)	69 (46)	66 (44)
$\beta^1\gamma^1$	146 (124)	148 (125)	
$\beta^1\sigma^1$	188 (166)	188 (165)	187 (165)

^a Für Ia₂-hh und Ia₂-dd ist die Symmetrie der E^\pm -Zustände B_u und A_g , für Ia₂-hd sind die E^\pm -Zustände beide A' -symmetrisch.

^b Für das DF-Spektrum der Anregungsbande von Ia₂-hd bei $\nu'_{\text{rel.}} = 77 \text{ cm}^{-1}$ (Abb. 3.9) ist die Zuordnung zu τ^2 wahrscheinlicher als zu γ^1 .

^c Einklammerete Werte geben die in den Spektren beobachteten Wellenzahlen wieder. Für Ia₂-hd ergeben sich die Schwingungswellenzahlen aus diesen Werten durch Addition von $\Delta E = 23 \text{ cm}^{-1}$ und für Ia₂-hh und Ia₂-dd durch Addition von $\Delta E_{hh,dd} = 22 \text{ cm}^{-1}$.

(1) Die “Cogwheel“-Schwingung β

Die R2PI-Spektren aller drei Dimer-Isotopologen zeigen eine intensive Bande bei $\nu'_{\text{rel.}} \approx 45 \text{ cm}^{-1}$, die als β^1 -Fundamentale identifiziert wird. Aufgrund ihrer b_u -Schwingungssymmetrie muss diese an den E^- -Zustand gekoppelt sein. Andere intermolekulare Schwingungen können für eine Zuordnung ausgeschlossen werden, da sie entweder nicht die passende Symmetrie für einen erlaubten Übergang aufweisen, oder die berechnete Schwingungswellenzahl den experimentell beobachteten Wert übersteigt. So können beispielsweise δ , τ und ρ aufgrund ihrer Symmetrie ausgeschlossen werden, γ und σ aufgrund ihrer Schwingungswellenzahl.

Tab. 3.10: Experimentelle Wellenzahlen aus den DF-Spektren von $\text{Ia}_2\text{-}hh$, $\text{Ia}_2\text{-}hd$ und $\text{Ia}_2\text{-}dd$ in Abbildung 3.9 und deren Zuordnung zu den intermolekularen Schwingungen Kombinationsbanden im S_0 -Zustand. Alle Werte sind in cm^{-1} angegeben.

Zuordnung	$\nu''_{\text{rel.}}$		
	$\text{Ia}_2\text{-}hh$	$\text{Ia}_2\text{-}hd$	$\text{Ia}_2\text{-}dd$
β_1	45	45	45
γ_1	78	79	77
β_2, τ_2	89	88	88
σ_1	117	123	118
β_3	-	135	-
γ_2	154	159	-
$\beta_2\gamma_1$	166	169	165
$\beta_2\tau_2$	177	178	174
$\beta_2\sigma_1$	206	-	-

Das Auftreten von β^1 kann mit dem Herzberg-Teller-Effekt erklärt werden. Der Übergang erlangt dann durch vibronische Kopplung an den B_u -symmetrischen ν_0^+ -Übergang Intensität.

Die Kopplung von β^1 an den E^- -Zustand führt zu einer höheren Schwingungswellenzahl als im Spektrum beobachtet, da die Exzitonenaufspaltung $\Delta E = 23 \text{ cm}^{-1}$ zu der beobachteten Wellenzahl von $\nu'_{\text{rel.}} \approx 45 \text{ cm}^{-1}$ addiert werden muss. Für $\text{Ia}_2\text{-}hd$ ergibt sich so eine Schwingungswellenzahl von

$$\beta^1(hd) = 69 \text{ cm}^{-1} .$$

Da der Wert für ΔE für die Homodimere und für $\text{Ia}_2\text{-}hd$ als vergleichbar angenommen wird, folgt daraus

$$\beta^1(hh, dd) \approx 70 \text{ cm}^{-1} .$$

Erstaunlicherweise liefern die Schwingungsrechnungen für den den S_0 - und den S_1 -Zustand Werte, die um 25 bzw. 35 cm^{-1} geringer sind als $\beta^1 \approx 70 \text{ cm}^{-1}$. Im Folgenden soll gezeigt werden, dass sich diese Zuordnung dennoch anhand der DF-Spektren rechtfertigen lässt. Für die Homodimere kann aus dem DF-Spektrum nach Anregung von β^1 der Oberton $\beta_2 \approx 90 \text{ cm}^{-1}$ identifiziert werden. Damit ergibt sich eine Schwingungswellenzahl von $\beta_1 = 45 \text{ cm}^{-1}$, was in sehr guter Übereinstimmung mit dem berechneten Wert im S_0 -Zustand ist. In den DF-Spektren tritt zudem eine weitere schwache Bande bei $\sim 45 \text{ cm}^{-1}$ auf, die als β_1 interpretiert werden kann, obwohl der $1 \rightarrow 1$ -Übergang in diesem Fall verboten ist.

Nach Anregung von β^1 zeigt das DF-Spektrum von $\text{Ia}_2\text{-hd}$ eine Progression von β_1 , β_2 und β_3 . Hierbei weisen β_1 und β_2 nahezu dieselbe Intensität auf. Da der $\beta^1 \rightarrow \beta_1$ -Übergang aufgrund der C_s -Symmetrie im Heterodimer erlaubt ist, kann die Progression mit einem Franck-Condon-Mechanismus erklärt werden. Das vermehrte Auftreten der Obertöne lässt auf unterschiedliche Schwingungswellenzahlen im S_0 - und im S_1 -Zustand schließen.

Weiterhin tritt die β_1 -Fundamentale im DF-Spektrum von $\text{Ia}_2\text{-hd}$ nach Anregung in den schwingungslosen E^- -Zustand ($\nu'_{\text{rel.}} = -23 \text{ cm}^{-1}$) sehr intensiv auf. Die Intensität der β_1 -Bande ist dabei ungefähr um einen Faktor 2.5 höher als für die 0_0 -Bande, was nicht mit dem Franck-Condon-Prinzip erklärt werden kann. Demnach sollte eigentlich der $0 \rightarrow 1$ -Übergang weniger intensiv sein als der $0 \rightarrow 0$ -Übergang, sofern die Struktur bei der Anregung nahezu unverändert bleibt. Allerdings kann hier der Herzberg-Teller-Mechanismus als Erklärung herangezogen werden. Aus der Literatur bekannte Beispiele für ähnlich starke Herzberg-Teller aktive Moden sind die $\nu_6(e_{2g})$ Schwingung von Benzol und die $\nu_{8b}(b_{3g})$ Schwingung von Naphthalen [85, 86].

(2) Die „Shear“-Schwingung γ und die „Stretch“-Schwingung σ

Aus dem LIF-Anregungsspektrum von $\text{Ia}_2\text{-hh}$ treten zwei Dubletts auf, aus denen sich die Schwingungen $\gamma^1(hh) = 78 \text{ cm}^{-1}$ und $\sigma^1(hh) = 122 \text{ cm}^{-1}$ extrahieren lassen. Aufgrund der a_g -Schwingungssymmetrie müssen beide an den E^+ -Zustand gekoppelt sein. Dieselben Banden lassen sich sowohl für $\text{Ia}_2\text{-hd}$ als auch für $\text{Ia}_2\text{-dd}$ beobachten, auch wenn die Dubletts im Fall von $\text{Ia}_2\text{-hd}$ nicht vollständig aufgelöst sind. Die intensivsten Komponenten in den DF-Spektren aus der Anregung von γ^1 und σ^1 lassen sich eindeutig als γ_1 und σ_1 identifizieren. Eine Ausnahme bildet jedoch das DF-Spektrum von $\text{Ia}_2\text{-hd}$ nach Anregung von $\gamma^1(hd) = 77 \text{ cm}^{-1}$. Dieses zeigt mehr Ähnlichkeit mit den DF-Spektren der Homodimere nach Anregung der Bande bei $\nu'_{\text{rel.}} = 82 \text{ cm}^{-1}$. Die experimentell beobachteten Werte für γ - und σ im S_0 - und S_1 - Zustand stimmen sehr gut mit den Ergebnissen aus den Schwingungsrechnungen überein.

Die in den LIF-Anregungsspektren auftretenden Banden bei $\nu'_{\text{rel.}} = 124 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu'_{\text{rel.}} = 166 \text{ cm}^{-1}$ können als Kombinationsbanden $\beta^1\gamma^1$ und $\beta^1\sigma^1$ interpretieren werden. Die DF-Spektren aus der Anregung dieser Banden bekräftigen die Zuordnung. So treten beispielsweise im DF-Spektrum der Anregung von $\beta^1\gamma^1(hh) = 124 \text{ cm}^{-1}$ sowohl $\gamma_1(hh) = 78 \text{ cm}^{-1}$ als $\beta_2\gamma_1(hh) = 166 \text{ cm}^{-1}$ auf.

(3) Der „twist“-Oberton τ^2

Für $\text{Ia}_2\text{-hh}$ und $\text{Ia}_2\text{-dd}$ ergibt sich der Oberton τ^2 aus der LIF-Anregungsbande bei $\nu'_{\text{rel.}} = 82 \text{ cm}^{-1}$. Die DF-Spektren nach Anregung von τ^2 sind dabei nahezu identisch zu denen aus der Anregung von γ^1 . Für alle drei Dimere lässt sich ein sehr intensives Dublett aus

den Banden $\gamma_1 \approx 78$ und $\tau_2 \approx 89 \text{ cm}^{-1}$ erkennen. Obwohl die Wellenzahlen für τ_2 und β_2 fast gleich sind, kann die Zuordnung der Bande bei 89 cm^{-1} zu β_2 hier ausgeschlossen werden, da dies nicht mit der Zuordnung der Anregungsbande korreliert.

Eine weitere mögliche Zuordnung der Anregungsbande wäre $\rho^2(E^-) = 82 \text{ cm}^{-1}$. Die korrelierende Bande in den DF-Spektren wäre dann $\rho_2 = 89 \text{ cm}^{-1}$. Dies wird jedoch aufgrund der berechneten Schwingungswellenzahl von $\rho_1 \approx 60 \text{ cm}^{-1}$ ausgeschlossen.

Bei dem in den DF-Spektren auftretenden kleinen Schwingungssatelliten mit $\nu''_{\text{rel.}} = 177 \text{ cm}^{-1}$ könnte es sich um τ_4 oder um die Kombinationsschwingung $\tau_2\beta_2$ handeln.

(4) *Der „Cogwheel“-Oberton β^2 und die Exzitonenaufspaltung der Homodimere*

In den LIF-Anregungsspektren der Homodimere zeigt sich der wenig intensive Oberton $\beta^2(E^+) = 141 \text{ cm}^{-1}$. Die DF-Spektren aus der Anregung dieser Bande sind jedoch nicht aussagekräftig, da sich bei dieser Wellenzahl mehrere Banden überlagern (siehe Abschnitt 3.2.3).

Die Zuordnung β^2 enthält implizit die Exzitonenaufspaltung für $\text{Ia}_2\text{-}hh$. Aufgrund der b_u -Symmetrie der β -Schwingung koppelt β^1 an den E^- -Zustand, β^2 hingegen an den E^+ -Zustand. Die Exzitonenaufspaltung errechnet sich hier also als Differenz zwischen der Schwingungswellenzahl von $\beta^1 \approx 70 \text{ cm}^{-1}$, die sich aus der Anregungsbande $\beta^2(E^+) = 141 \text{ cm}^{-1}$ ergibt, und der in den LIF-Anregungsspektren beobachteten Bande bei $\nu'_{\text{rel.}} = 45 \text{ cm}^{-1}$. Dies führt zu $\Delta E(hh) \approx 25 \text{ cm}^{-1}$, was in guter Übereinstimmung mit dem berechneten Wert von $\Delta E_{hh,dd} = 22 \text{ cm}^{-1}$ ist. Im Rahmen der hier erzielten Genauigkeit ist die Exzitonenaufspaltung demnach für $\text{Ia}_2\text{-}hh$ und $\text{Ia}_2\text{-}hd$ identisch.

(5) *Die Anregungsbande $\nu'_{\text{rel.}} = 35 \text{ cm}^{-1}$ von $\text{Ia}_2\text{-}hd$*

Diese Bande ist im LIF-Anregungsspektrum mit der sehr intensiven Bande $\beta^1(E^-) = 45 \text{ cm}^{-1}$ von $\text{Ia}_2\text{-}hh$ überlagert. Anhand des R2PI-Spektrums auf der Masse von $\text{Ia}_2\text{-}hd$ kann jedoch bewiesen werden, dass diese Bande tatsächlich zu $\text{Ia}_2\text{-}hd$ gehört und nicht durch unzureichende Massentrennung von $\text{Ia}_2\text{-}hh$ und $\text{Ia}_2\text{-}hd$ hervorgerufen wird. Wäre dies der Fall, müssten die anderen Banden von $\text{Ia}_2\text{-}hh$ auch im Spektrum von $\text{Ia}_2\text{-}hd$ zu sehen sein.

Eine Zuordnung der Bande $\nu'_{\text{rel.}} = 35 \text{ cm}^{-1}$ ist hier als recht spekulativ anzusehen, da die DF-Spektrum aufgrund der beschriebenen Überlagerung mit anderen Banden nicht zur Identifizierung herangezogen werden können. Mögliche Zuordnungen wären $\delta^2(E^+)$ oder $\rho^1(E^-)$.

3.2.5.4. Zuordnung der intramolekularen Schwingungen im S_0 -Zustand.

In diesem Abschnitt werden die bei höheren Wellenzahlen in den DF-Spektren auftretenden intramolekularen Schwingungen der Dimer-Isotopologen sowie ihre Kombinationsbanden mit den intermolekularen Schwingungen diskutiert. Es wird davon ausgegangen, dass die in einem DF-Spektrum auftretenden intermolekularen Banden Kombinationen mit den jeweiligen intramolekularen Banden bilden, sodass diese um den Betrag der jeweiligen intermolekularen Schwingung verschoben im DF-Spektrum auftreten.

Folgende vier Kriterien werden zur Identifikation der Banden herangezogen:

- i.* Korrelation zwischen den DF-Spektren der Monomere und Dimere. Intensive Monomerbanden sollten auch in den Spektren der Dimere auftreten.
- ii.* Korrelation zwischen dem Bereich unterhalb von 300 cm^{-1} und dem oberhalb von 600 cm^{-1} innerhalb eines DF-Spektrums. Die intermolekularen Schwingungen eines DF-Spektrums sollten Kombinationsbanden mit den intramolekularen Schwingungen bilden.
- iii.* Korrelation zwischen den DF-Spektren für die drei Dimer-Isotopologen.
- iv.* Sinnvolle Übereinstimmung zwischen den aus den Schwingungsrechnungen erhaltenen Symmetrien und den in den Spektren beobachteten Intensitäten.

Die experimentellen Wellenzahlen und ihre Zuordnungen sind in Tabelle 3.11 zusammengestellt. Intensivere Banden sind zusätzlich in Abbildung 3.9 gekennzeichnet.

Tab. 3.11: Experimentelle Wellenzahlen aus den DF-Spektren von $\text{Ia}_2\text{-}hh$, $\text{Ia}_2\text{-}hd$ und $\text{Ia}_2\text{-}dd$ in Abbildung 3.9 und deren Zuordnung zu den intramolekularen Schwingungen und Kombinationsbanden zwischen inter- und intramolekularen Schwingungen im S_0 -Zustand. Alle Werte sind in cm^{-1} angegeben.

Zuordnung ^a	$\text{Ia}_2\text{-}hh$	$\text{Ia}_2\text{-}hd$ ^a	$\text{Ia}_2\text{-}dd$
a^+	619	616	615
$a^-\beta_1$	662	662	660
$a^+\gamma_1$	695	694	691
$a^+\beta_2$	707	706	703
$a^+\sigma_1$	734	736	-
$a^+\beta_1\gamma_1$	740	738	735
$a^-\tau_2\beta_1$	750	751	747
b^+	771	767	768
$a^-\beta_1\sigma_1$	781	783	-
$a^+\beta_2\gamma_1$	790	-	-
$b^-\beta_1$	812	812	809
$a^+\beta_1\gamma_2$	814	-	-
$a^+\beta_2\sigma_1$	824	-	-
$b^+\gamma_1$	848	846	844
$b^+\beta_2$	860	856	855
$b^+\sigma_1$	888	890	-
$b^-\beta_1\gamma_1$	889	889	882
$b^-\tau_2\beta_1$	901	898	897
$b^-\beta_1\sigma_1$	930	930	-
$b^+\beta_2\gamma_1$	934	-	-
$b^-\beta_1\gamma_2$	964	-	-
$b^+\beta_2\sigma_1$	977	-	-
d^+	-	1020	1021
$d^-\beta_1$	-	1064	1064
c^+	1087	1085	-
$d^+\gamma_1$	-	-	1096
$d^+\beta_2$	-	1109	1110
$c^-\beta_1$	1127	1130	-
e^+	-	1130	1128
$d^+\sigma_1$	-	1138	-
$d^-\beta_1\gamma_1$	-	1141	1139

Fortsetzung

Zuordnung ^a	Ia ₂ -hh	Ia ₂ -hd ^a	Ia ₂ -dd
$d^- \tau_2 \beta_1$	-	1152	1151
$c^+ \gamma_1$	1165	-	-
$e^- \beta_1$	-	1175	1174
$c^+ \beta_2$	1178	1175	-
$d^- \beta_1 \sigma_1$	-	1184	-
$c^+ \sigma_1$	1204	1205	-
$c^- \beta_1 \gamma_1$	1203	1205	-
$e^+ \gamma_1$	-	-	1214
$e^+ \beta_2$	-	-	1232
$c^- \beta_1 \sigma_1$	1245	1251	-
$c^+ \beta_2 \gamma_1$	1251	-	-
$e^+ \sigma_1$	-	1251	-
$e^- \beta_1 \gamma_1$	-	-	1251
$e^- \tau_2 \beta_1$	-	-	1263
$c^- \beta_1 \gamma_2$	1279	-	-
$c^+ \beta_2 \sigma_1$	1292	-	-

^a Für Ia₂-hd lautet die Zuordnung für die intramolekularen Schwingungen folgendermaßen:

$a^+, a^- \rightarrow a; b^+, b^- \rightarrow b$

$c^+, c^- \rightarrow c^h; d^+, d^- \rightarrow d^d; e^+, e^- \rightarrow e^d$

Ein Vergleich der DF-Spektren der Monomere mit denen der Dimere zeigt, dass signifikante Banden der Monomere auch in den DF-Spektren der Dimere auftreten. Diese können demnach als intramolekulare Schwingungen identifiziert werden. Um eine Unterscheidung zwischen einer Monomer-Schwingung und der korrelierenden intramolekularen Dimer-Schwingung zu gewährleisten, wird im Folgenden die Benennung aus Tabelle 3.4 verwendet. Die Schwingungen oberhalb von 600 cm^{-1} im DF-Spektrum von $\text{Ia}_2\text{-hh}$ werden also als a, b und c bezeichnet und korrelieren mit den Schwingungen $25_1(\text{Ia-h})$, $24_1(\text{Ia-h})$ und $20_1(\text{Ia-h})$. Für $\text{Ia}_2\text{-dd}$ ergeben sich die intramolekularen Banden als a, b, d und e und diese korrelieren mit $25_1(\text{Ia-d})$, $24_1(\text{Ia-d})$, $20_1(\text{Ia-d})$ und $19_1(\text{Ia-h})$.

Legt man die Aufspaltung einer Monomermode in zwei Dimermoden zugrunde, können hiermit die in den DF-Spektren auftretenden Banden und ihre Satelliten erklärt werden. Hierzu muss zunächst die Symmetrie einer Bande im DF-Spektrum betrachtet werden. Durch die A_g -Symmetrie des Grundzustands und die b_u -Symmetrie des Übergangsdipolmoments muss der vibronische angeregte Zustand B_u -symmetrisch sein. Die in den DF-Spektren auftretenden Banden müssen demnach alle a_g -symmetrisch sein. Für die intramolekularen Moden folgt daraus, dass nur die x^+ -Komponente in den DF-Spektren auftreten kann, wobei x eine intramolekulare Mode a bis e repräsentiert. So können beispielsweise die im DF-Spektrum von $\text{Ia}_2\text{-hh}$ auftretenden Banden als a^+ , b^+ und c^+ identifiziert werden. Bei den Satellitenbanden mit $x + 44\text{ cm}^{-1}$ handelt es sich um Kombinationsbanden mit der β_1 -Mode. Aufgrund der b_u -Symmetrie von β , muss es sich bei der intramolekularen Mode ebenfalls um die b_u -symmetrische x^- -Komponente handeln. Andere intermolekularen Moden können zudem auf diesem Weg für die Kombinationsbanden $x^- + 44\text{ cm}^{-1}$ ausgeschlossen werden, da keine eine geeignete Symmetrie und eine mit den Rechnungen übereinstimmende Wellenzahl besitzt. Die Zuordnung für die Satellitenbanden lautet demnach $a^-\beta_1(\text{hh})$, $b^-\beta_1(\text{hh})$ und $c^-\beta_1(\text{hh})$ sowie $a^-\beta_1(\text{dd})$, $b^-\beta_1(\text{dd})$, $d^-\beta_1(\text{dd})$ und $e^-\beta_1(\text{dd})$.

Für $\text{Ia}_2\text{-hd}$ spalten die intramolekularen Moden nicht in x^\pm , sondern in x^h und x^d auf. Aufgrund der C_s -Symmetrie sind beide Schwingungen erlaubt und die in den DF-Spektren auftretenden Banden können nicht mehr anhand von Symmetrieregeln unterschieden werden. Zwar sind die berechneten Schwingungswellenzahlen für x^h und x^d unterschiedlich, die Differenz ist jedoch zu gering, als dass sie in den DF-Spektren aufgelöst werden kann. Es ist anzunehmen, dass beide intramolekulare Moden in den Spektren auftreten und die beobachteten Banden eine Überlagerung aus x^h und x^d darstellen. So sollte beispielsweise die im Spektrum auftretende Bande a aus der Überlagerung von a^h und a^d , die Kombinationsbande $a\beta_1$ aus der Überlagerung von $a^h\beta_1$ und $a^d\beta_1$ bestehen. Dies gilt jedoch nicht für die Moden c, d und e. Für $\text{Ia}_2\text{-hd}$ treten diese nur einzeln auf und

sind entweder auf dem Ia-*h*- oder dem Ia-*d*-Monomer lokalisiert. Die Zuordnung in den Spektren ist demzufolge c^h , d^d und e^d . Es sei darauf hingewiesen, dass im Gegensatz zu Ia₂-*hh* und Ia₂-*dd* dieselben Moden c^h , d^d und e^d auch die Kombinationsbanden $c^h\epsilon$, $d^d\epsilon$ und $e^d\epsilon$ bilden. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist der Index *h, d* in den DF-Spektren von Ia₂-*hd* nicht aufgeführt.

Die im vorangehenden Abschnitt ermittelte Schwingungswellenzahl von $\beta_1 = 45 \text{ cm}^{-1}$ ist um 1 cm^{-1} größer als das Intervall von $x + 44 \text{ cm}^{-1}$ der Satellitenbanden. Die Schwingungsrechnungen ergeben jedoch für die x^- -Moden eine etwas geringere Wellenzahl als für die x^+ -Moden (siehe Tabelle 3.5). Die Differenz der berechneten Wellenzahlen ist hierbei größer als der experimentell ermittelte Wert. So ergibt sich beispielsweise aus den Zuordnungen b^+ und $b^-\beta_1$ eine Differenz von etwa 1 cm^{-1} zwischen b^- und b^+ , die Schwingungsrechnungen ergeben hier einen etwas höheren Wert von $\sim 5 \text{ cm}^{-1}$.

Nach Anregung der Ursprungsbanden tritt in den DF-Spektren eine schwache Bande zwischen x^+ und $x^-\beta_1$ auf. Hierbei könnte es sich um die Kombination $x^+\delta_2(E^+)$ handeln. Die Zuordnung konnte allerdings nicht weiter verifiziert werden.

Die übrigen Banden in den DF-Spektren können recht leicht als $x^\pm\epsilon$ interpretiert werden, wobei ϵ eine intermolekulare Schwingung im Bereich unterhalb von 300 cm^{-1} im jeweiligen DF-Spektrum darstellt.

Die Anregungsbande $\nu'_{\text{rel.}}(hd) = -23 \text{ cm}^{-1}$ entspricht dem Übergang zum schwingungslosen E^- -Zustand, der für die Homodimere verboten ist. Die Zuordnung der Banden kann analog zu den übrigen DF-Spektren erfolgen. Allerdings unterscheiden sich die Bandenintensitäten von denen in den übrigen DF-Spektren und können nicht mit einem regulären Franck-Condon-Verhalten erklärt werden. Demnach sollte die 0_0 -Bande die intensivste Komponente des DF-Spektrums bilden, während die intramolekularen Banden x eine dazu proportionale Intensität aufweisen. Da die 0_0 -Bande in diesem Spektrum jedoch recht schwach ist, sollten die intramolekularen Banden ebenfalls nur schwach auftreten. Erstaunlicherweise ist jedoch β_1 die intensivste Bande und die intramolekularen Schwingungen a , b und c sind zudem intensiver als die 0_0 -Bande. Zusätzlich zeigen sich schwächere $x\beta_1$ -Satellitenbanden. Das Auftreten von β_1 sowie der $x\beta_1$ -Satellitenbanden kann auf einen Herzberg-Teller-Mechanismus zurückgeführt werden, bei dem β an das B_u -symmetrische Übergangsdipolmoment koppelt. Das Auftreten der hohen Intensität der intramolekularen Moden hingegen kann darauf zurückgeführt werden, dass die C_{2h} -Symmetrie durch die Deuterierung nicht vollständig aufgehoben wird. Bei den intramolekularen Moden muss es sich demnach um die antisymmetrischen Schwingungen handeln, die für die Homodimere als x^- bezeichnet werden. Die Kombinationsbanden $x\beta_1$ werden dann mit den

symmetrischen intramolekularen Moden gebildet, die mit den x^+ -Moden der Homodimere korrelieren. Diese bauen auf der β_1 -Bande auf, die als „falscher Ursprung“ fungiert. Diesbezüglich unterscheiden sich also die Schwingungen in diesem Spektrum von denen des oberen Exzitonenzustands. Dort wäre die Zuordnung der symmetrischen und antisymmetrischen Moden genau umgekehrt.

Bei Anregung des schwingungslosen E^+ -Zustands ist die Intensität der x^+ -Banden und der $x^-\beta_1$ -Kombinationsbanden vergleichbar. Im Gegensatz dazu ist bei Anregung einer Schwingung im E^- -Zustand die x^+ -Bande wesentlich intensiver als die $x^-\beta_1$ -Bande. So treten beispielsweise im DF-Spektrum nach Anregung von $\beta^1(E^-)$ die Kombinationsbanden $x^-\beta_1$ nur ungefähr halb so intensiv auf wie die x^+ -Banden. Dies trifft auch auf weitere Kombinationen zu. Verallgemeinert lässt sich feststellen, dass bei Anregung einer an den E^- -Zustand gekoppelten Schwingungsbande die Kombinationsbande $x^-\beta_1\epsilon$ weniger intensiv auftritt als die x^+ -Bande, wobei ϵ eine beliebige intermolekulare Schwingung darstellt. Die Anregung einer an den E^+ -Zustand gekoppelten Bande führt zu einem entgegengesetzten Verhalten. Die Intensität einer Kombinationsbande $x^-\beta_1\epsilon$ ist hier vergleichbar oder höher als die der x^+ -Bande. Eine Erklärung hierfür konnte noch nicht gefunden werden.

3.3. Spektren des 5-Aminoindazol-Monomers

In diesem Abschnitt erfolgt die Analyse der Spektren des 5-Aminoindazol-Monomers (5AI). Dieses unterscheidet sich durch die Aminogruppe am C⁵-Atom vom Indazol-Monomer. Wie beim Anilin und 5-Aminoindol ist die Ebene der Aminogruppe leicht aus der Benzolring-Ebene herausgekippt, sodass sich für 5AI eine niedrigere Molekülsymmetrie als für Ia ergibt. Bei der Schwingungsanalyse müssten somit andere Auswahlregeln berücksichtigt werden. Da die meisten Analysen der FT-IR- und Ramanspektren des 5-Aminoindols jedoch von einem quasiplanaren Molekül mit C_s -Symmetrie ausgehen [87,88], soll hier ebenso verfahren werden. Zu beachten ist eine eventuelle Aufspaltung der Energieniveaus aufgrund der Inversionsbewegung der Aminogruppe. Beim Anilin ist diese Aufspaltung und die damit verbundene Schwingungsstruktur weitestgehend untersucht [89–92].

3.3.1. R2PI-TOF-Massenspektren

Abbildung 3.14 zeigt R2PI-TOF-Massenspektren von 5AI bei Anregungswellenzahlen von $\nu' = 29657 \text{ cm}^{-1}$ (Abb.3.14a) und 29414 cm^{-1} (Abb.3.14b).

Die Wellenzahl in Spektrum a wurde auf den 0_0^0 -Übergang von 5AI bei $\nu_0(5AI) = 29654 \text{ cm}^{-1}$ abgestimmt. Das 5AI-Monomer bildet hier ein intensives Massensignal bei $m/z = 133$. Das Signal auf der doppelten Monomermasse bei $m/z = 266$ verifiziert das Vorhandensein von $5AI_2$. Wie beim Indazol treten auch hier Signale auf, die als Wasserkomplexe des Monomers und des Dimers identifiziert werden können. So finden sich beispielsweise Massensignale bei $m/z = 151, 169$ und 284 , die den Komplexen $5AI \cdot H_2O$, $5AI \cdot (H_2O)_2$ und $5AI_2 \cdot H_2O$ zugeordnet werden können.

Das Spektrum in Abb.3.14b wurde bei einer Anregungswellenzahl von $\nu' = 29414 \text{ cm}^{-1}$ aufgenommen. Im Vergleich zum oberen Spektrum treten hier zusätzlich schwach intensive Signale von $5AI_2 \cdot (H_2O)_2$ und $5AI_3$ bei $m/z = 302$ und 399 auf.

Beide Spektren weisen weitere Signale bei $m/z = 147, 174, 251, 269$ und 384 auf, die mit einem Stern gekennzeichnet sind. Wie später gezeigt wird, können diese Massen als Komplexe mit Ia identifiziert werden und treten hier vermutlich aufgrund einer Verunreinigung der Probe mit Indazol auf. Da die Intensitäten dieser Signale jedoch gering sind und die nachfolgenden R2PI-Spektren massenselektiv gemessen wurden, ist die Verunreinigung für die Interpretation der Spektren nicht weiter störend.

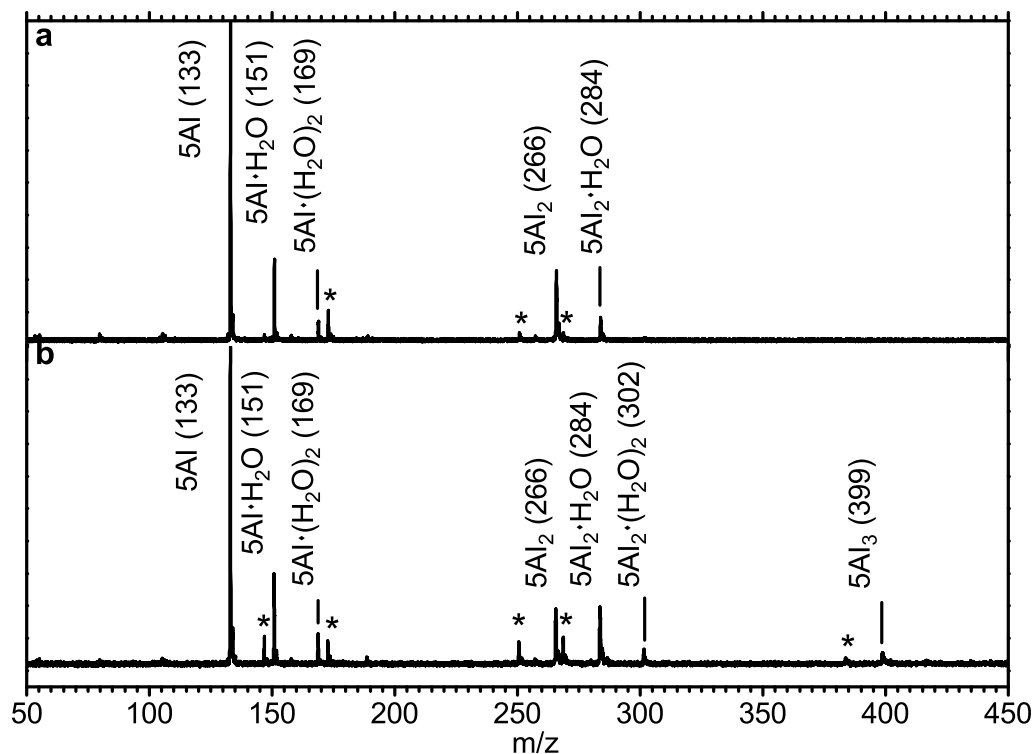


Abb. 3.14: R2PI-TOF-Massenspektren von 5AI bei Anregungswellenzahlen von $\nu' = 29657 \text{ cm}^{-1}$ (a) und 29414 cm^{-1} (b). Die Anregungswellenzahlen wurden dabei so gewählt, dass sie mit Signalen im LIF-Anregungsspektrum übereinstimmen. Mit einem * gekennzeichnete Banden werden vermutlich durch Spuren von Ia hervorgerufen. Weitere Erläuterungen siehe Text.

Die Tatsache, dass in beiden Spektren Banden mehrerer Komplexe auftreten, könnte einerseits bedeuten, dass sich unter den gewählten Anregungswellenzahlen Banden mehrerer Komplexe verbergen, andererseits, dass es sich um nichtresonante Multiphotonen-Ionisation dieser Spezies handelt. Da die wellenzahl aufgelösten Spektren auf den unterschiedlichen Komplexmassen nur bedingt Resonanz bei $\nu' = 29657$ und 29414 cm^{-1} aufweisen, deutet dies eher auf nichtresonante Multiphotonen-Ionisation hin.

3.3.2. Experimentelle LIF-Anregungsspektren

Abbildung 3.15 zeigt ein LIF-Anregungsspektrum von 5AI. Der Anregungslaserstrahl wurde bei dieser Messung ungefähr 3 mm exzentrisch durch den Molekularstrahl geleitet, um die Komplexbildung gegenüber den leichteren Spezies zurückzudrängen. Komplexbanden können also weitestgehend ausgeschlossen werden.

Der 0_0^0 -Übergang des 5AI-Monomers lässt sich anhand der sehr intensiven Bande bei $\nu' = 29654 \text{ cm}^{-1}$ identifizieren. Blauverschoben hierzu finden sich weitere intensive Ban-

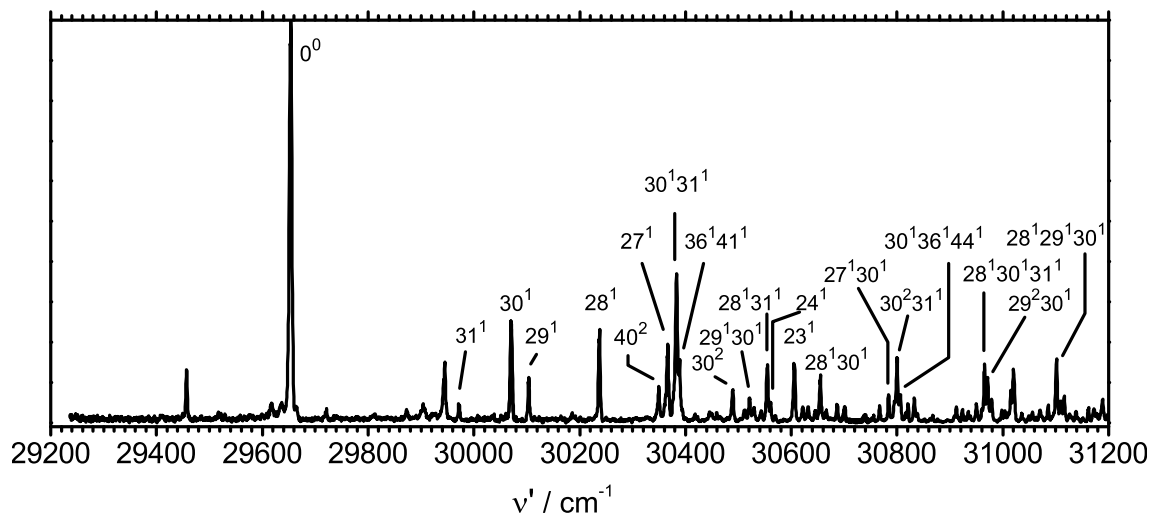


Abb. 3.15: LIF-Anregungsspektrum von 5AI.

den, die als Schwingungen im S_1 -Zustand interpretiert werden können. Hierbei nimmt die Anzahl der Banden mit steigender Anregungswellenzahl zu, sodass das Anregungsspektrum zunehmend komplexer erscheint. Rotverschoben zum 0_0^0 -Übergang lassen sich eine intensivere sowie wenige schwache Banden erkennen, die entweder auf heiße Banden oder 5AI-Komplexe hindeuten. Eine genauere Analyse hierzu erfolgt im Abschnitt 3.4. Eine Auflistung der in den Spektren beobachteten Banden sowie deren Zuordnung findet sich in Tabelle 3.12.

3.3.3. Experimentelle DF-Spektren

Abbildung 3.16 zeigt DF-Spektren von 5AI und Ia-*h* nach Anregung ihrer Ursprungsbanden bei 29654 und 34472 cm^{-1} . Obwohl sich beide Moleküle lediglich durch die Aminogruppe am C^5 -Atom unterscheiden und die Spektren demnach ähnlich sein sollten, lassen sich signifikante Unterschiede feststellen. Während das Spektrum von Ia von den drei Schwingungsbanden ν_{25} , ν_{24} und ν_{20} dominiert wird, zeigt das Spektrum von 5AI lediglich zwei mäßig intensive Banden bei $\nu''_{\text{rel.}} = 612$ und 751 cm^{-1} . Wesentlich intensiver hingegen treten hier Banden bei $\nu''_{\text{rel.}} = 428$, 437 , 465 und 478 cm^{-1} auf, die wiederum nicht im DF-Spektrum von Ia-*h* zu finden sind. Oberhalb von 780 cm^{-1} weist das DF-Spektrum von 5AI eine hohe Dichte an recht intensiven Schwingungsbanden auf.

Abbildung 3.17 zeigt DF-Spektren von 5AI nach Anregung verschiedener vibronischer $S_1 \leftarrow S_0$ -Banden. Neben der 0_0 -Bande treten in fast allen Spektren weitere markante Banden auf, deren Wellenzahl teilweise vergleichbar mit der Wellenzahl der Anregungs-

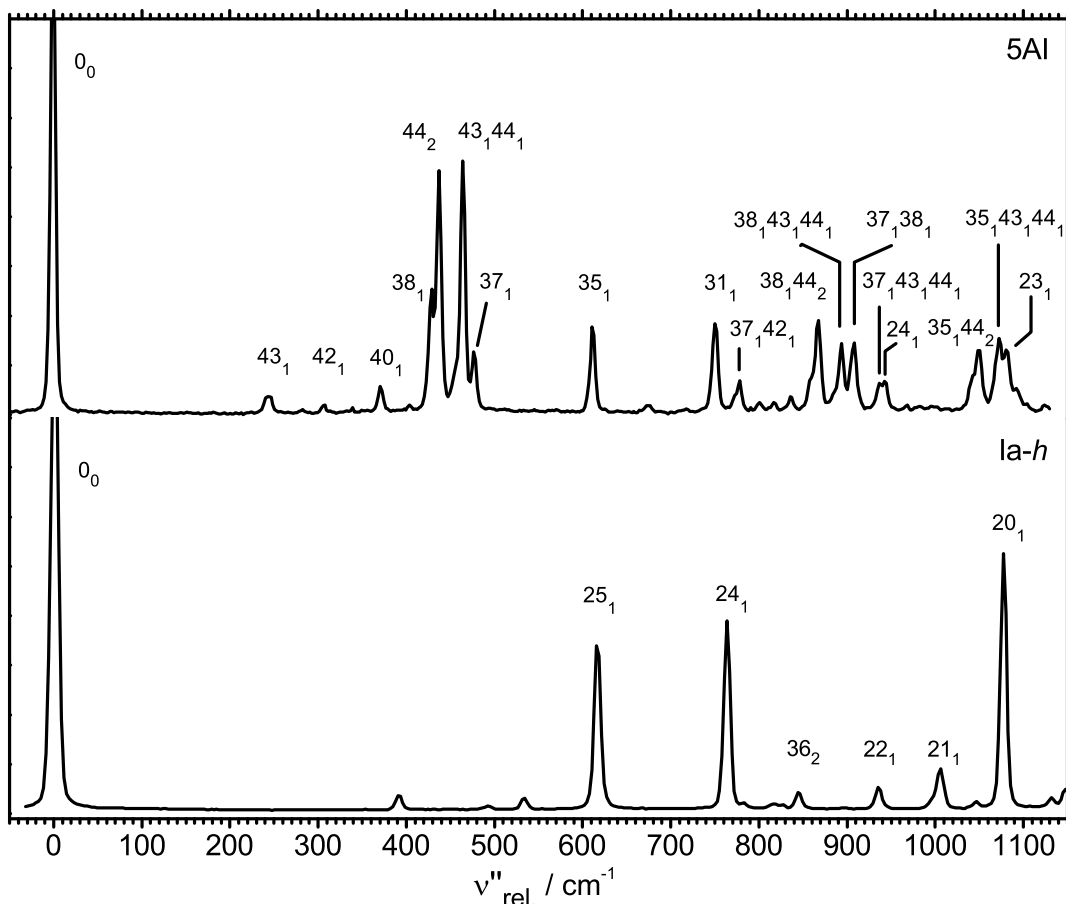


Abb. 3.16: DF-Spektren von 5AI und Ia-h nach Anregung ihrer 0_0^0 -Ursprungsbanden bei 29654 und 34472 cm^{-1} . Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nicht alle Banden in den Spektren gekennzeichnet. Die Wellenzahlen sowie deren Zuordnung sind in Tabelle 3.14 zusammengestellt.

bande ist. So ergibt beispielsweise die Anregung bei $\nu'_{\text{rel.}} = 450 \text{ cm}^{-1}$ hauptsächlich eine Bande bei $\nu''_{\text{rel.}} = 478 \text{ cm}^{-1}$, die Anregungsbande bei $\nu'_{\text{rel.}} = 583 \text{ cm}^{-1}$ liefert eine intensive Bande bei 612 cm^{-1} .

Die Wellenzahlen und deren Zuordnungen sind in den Tabellen 3.13 und 3.14 aufgelistet.

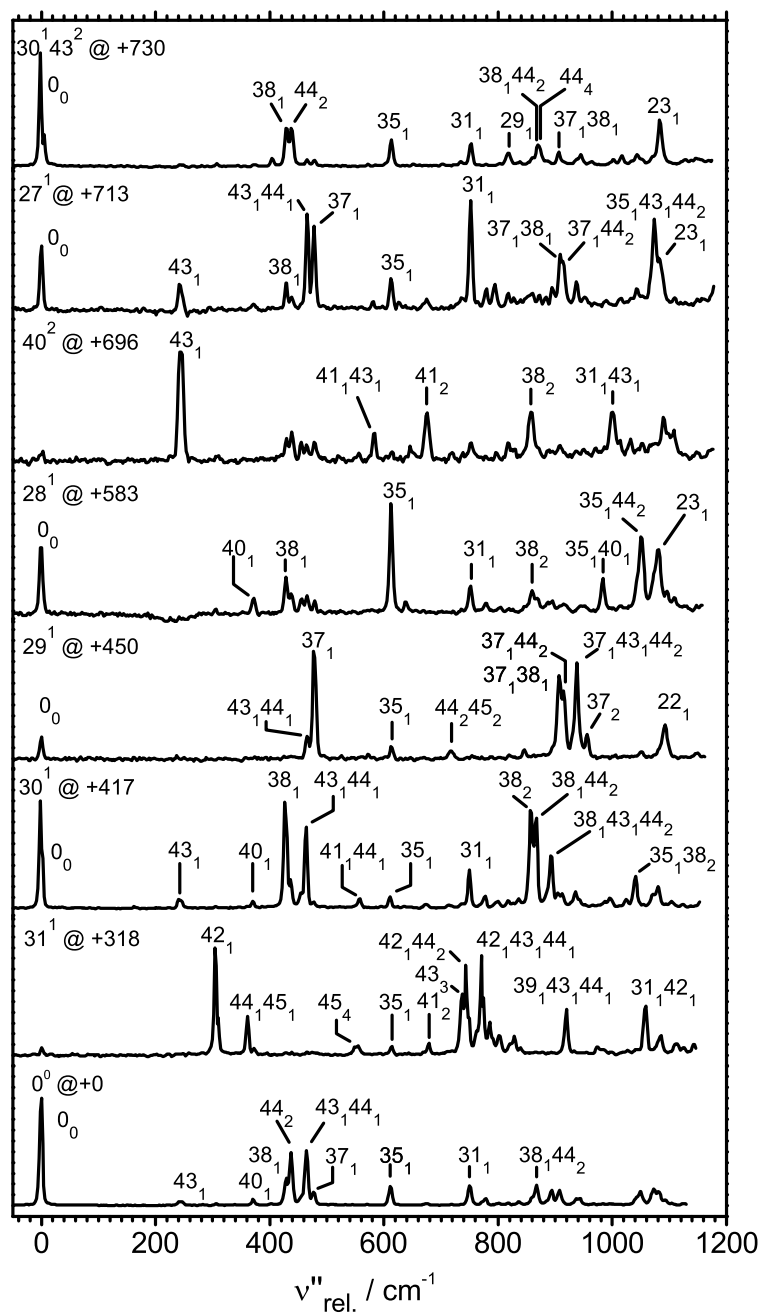


Abb. 3.17a: DF-Spektren von 5AI nach Anregung verschiedener vibronischer $S_1 \leftarrow S_0$ -Banden. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nicht alle Banden in den Spektren gekennzeichnet. Die Wellenzahlen sowie deren Zuordnung sind in Tabelle 3.14 zusammengestellt.

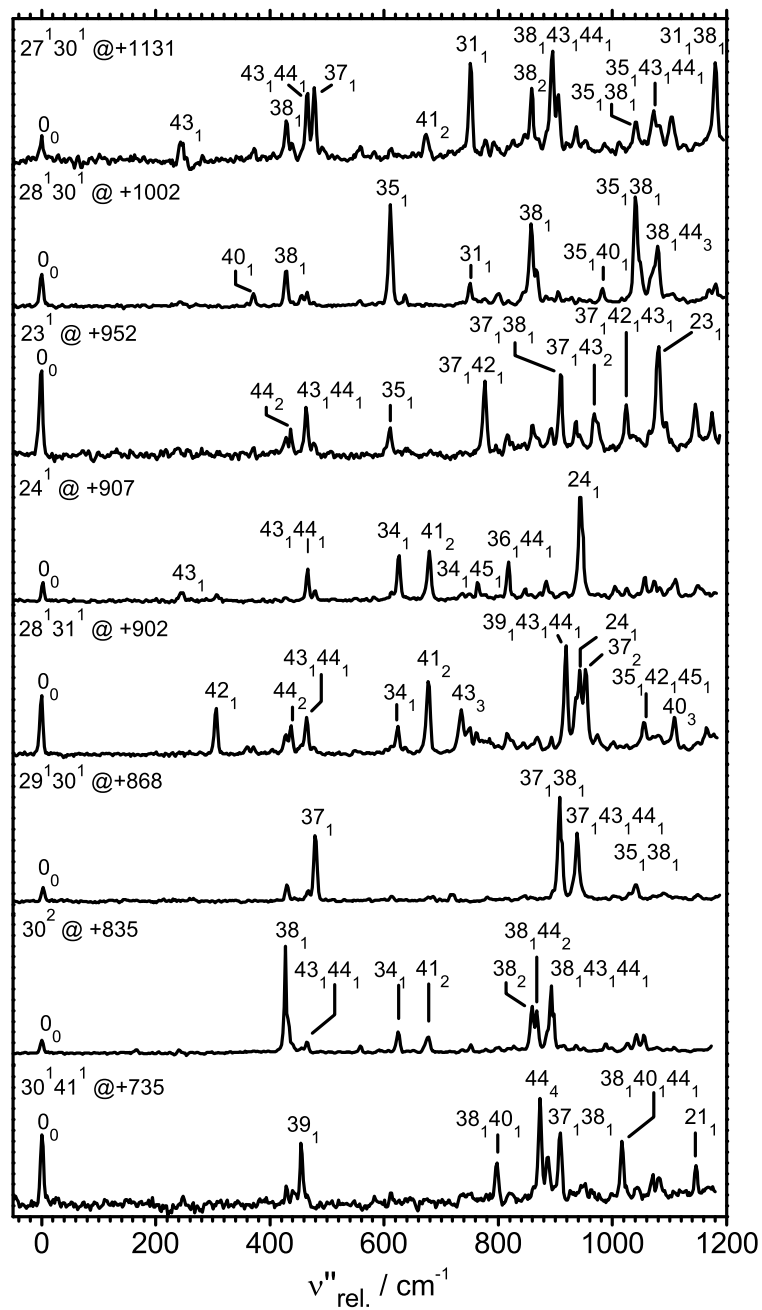


Abb. 3.17b: Fortsetzung.

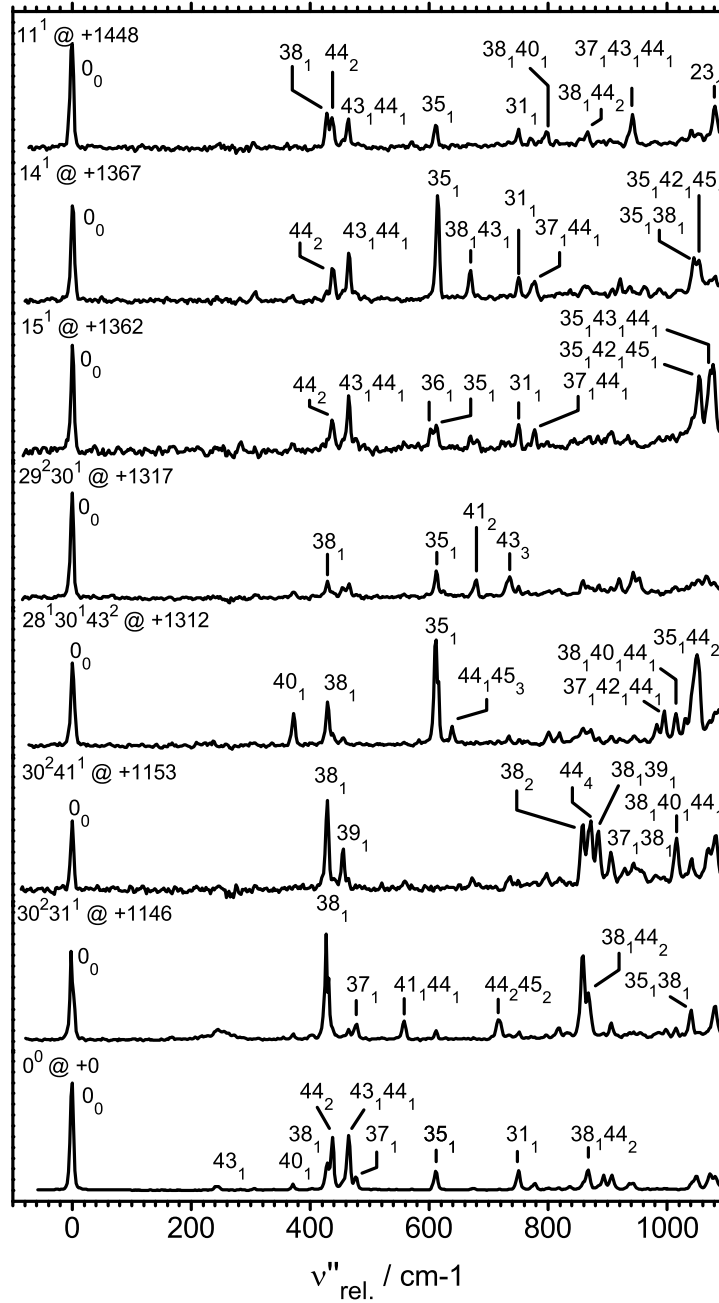


Abb. 3.17c: Fortsetzung.

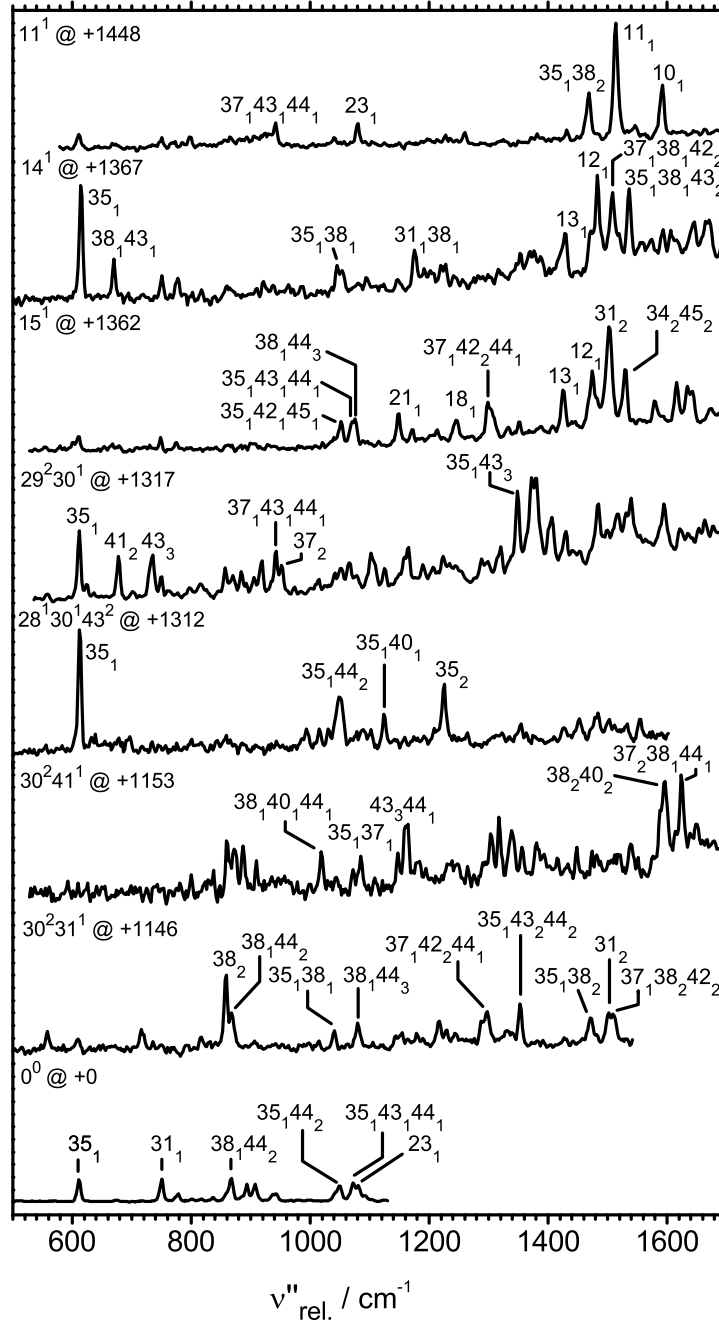


Abb. 3.17d: Fortsetzung.

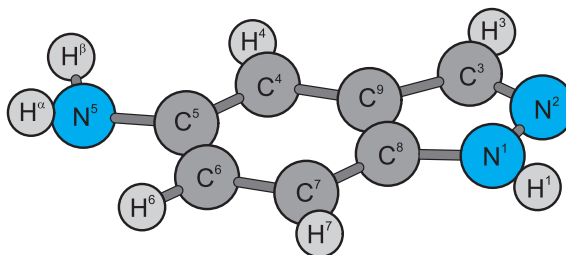


Abb. 3.18: Struktur von 5AI und Benennung der Atome. Die Strukturparameter finden sich in Tabelle A.3 im Anhang.

3.3.4. Strukturoptimierung und quantenchemische Berechnung der Schwingungen im S_0 - und S_1 -Zustand

3.3.4.1. optimierte Struktur im S_0 -Zustand

Der S_0 -Zustand von 5AI wurde auf TPSS/aug-cc-pVTZ-Niveau mit dem Programmpaket Gaussian09 [93] optimiert. Die optimierte Struktur ist in Abbildung 3.18 dargestellt, die Strukturparameter finden sich in Tabelle A.3.

Die Optimierung resultiert in einer planaren Struktur der Indazolgruppe mit einer aus der Ebene des Indazols herausgekippten Aminogruppe. Diese bildet mit der Ebene des Indazolgerüsts einen Winkel von 136° , was einer Neigung von 44° aus der Ebene entspricht. Das N^5 -Atom liegt dabei ebenfalls geringfügig außerhalb der Ringebene und bildet mit dieser einen Winkel von $\sim 176^\circ$, sodass das N^5 -Atom etwas oberhalb, die H^α - und H^β -Atome unterhalb der Ebene des Indazols liegen. Als Vergleich sollen hier die für das Anilin experimentell erhaltenen Werte angeführt werden. Abhängig von der verwendeten Methode liegen die Winkel zwischen der NH_2 -Fläche und der C_6H_5N -Ebene bei etwa 40° für Mikrowellenmessungen [94] und bei 42° , wenn der Winkel mittels Resonanz-Fluoreszenz [95] oder FIR-Messungen bestimmt wurde [96].

3.3.4.2. optimierte Struktur im S_1 -Zustand

Der S_1 -Zustand wurde mit einer TDDFT-Rechnung auf B3LYP/cc-pVTZ-Niveau mithilfe des Programmpaket Gaussian09 optimiert [93]. In einer weiteren Rechnung wurde die Struktur mit dem aug-cc-pVTZ Basissatz optimiert. Es ergaben sich hierbei keine signifikanten Änderungen zu den Rechnungen mit cc-pVTZ Basissatz. Die Strukturparameter sind in Tabelle A.3 zusammengestellt.

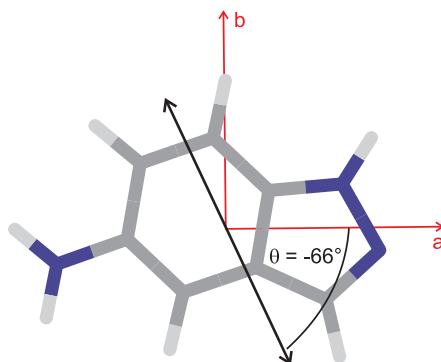


Abb. 3.19: Berechnete Orientierung des Übergangsdipolmoments (schwarzer Doppelpfeil) von 5AI im S_1 -Zustand.

Die Optimierung resultiert in einer nahezu planaren Struktur des gesamten Moleküls, das demnach als C_s -symmetrisch klassifiziert werden kann. Die N^5 -, H^α - und H^β -Atome der Aminogruppe liegen hierbei in der Ringebene. Im Vergleich zum S_0 -Zustand verringert sich die C^5 - N^5 -Bindung um 0.044 \AA , die $N^5H^{\alpha/\beta}$ -Bindungen nehmen jeweils um etwa 0.1 \AA ab.

Weitere signifikante Zunahmen der Bindungslängen ergeben sich bei C^4 - C^5 ($\sim 0.03 \text{ \AA}$), C^8 - C^9 ($\sim 0.01 \text{ \AA}$), C^6 - C^7 ($\sim 0.029 \text{ \AA}$) und N^1 - N^2 ($\sim 0.037 \text{ \AA}$). Abnahmen hingegen zeigen sich bei N^1 - C^8 ($\sim 0.02 \text{ \AA}$) sowie bei C^5 - C^6 und C^3 - C^9 (jeweils $\sim 0.01 \text{ \AA}$).

Die errechnete vertikale Anregungsenergie des S_1 -Zustandes beträgt 28216 cm^{-1} ($\approx 3.50 \text{ eV}$) für den aug-cc-pVTZ-Basissatz und 28563 cm^{-1} ($\approx 3.55 \text{ eV}$) für den cc-pVTZ-Basissatz. Damit weicht sie um 1438 cm^{-1} bzw. 1091 cm^{-1} vom experimentell ermittelten Wert ab. Beide Basissätze ergeben ein Übergangsdipolmoment von $\mu = 2.08 \text{ D}$, das mit der a-Trägheitsachse einen Winkel von $\theta = -66^\circ$ bildet (siehe Abbildung 3.19).

3.3.4.3. Quantenchemische Schwingungsberechnung im S_0 - und S_1 -Zustand

Die Schwingungsrechnungen ergeben für die 17 Atome von 5AI insgesamt 45 Normal-schwingungen im S_0 - und S_1 -Zustand, die in Abbildung 3.20 und 3.21 dargestellt sind. Unter der Annahme der Quasiplanarität für den S_0 -Zustand resultieren 31 a' -symmetrische *in-plane*- und 14 a'' -symmetrische *out-of-plane*-Schwingungen. Die Nummerierung der Schwingungen wird für den S_0 -Zustand gemäß der C_1 -Punktgruppe vorgenommen, für den S_1 -Zustand gemäß der C_s -Punktgruppe, sodass sich die Nummerierung der Moden in den beiden Zuständen nicht immer entsprechen. Die Wellenzahlen sind in Tabelle 3.13 zusammengestellt.

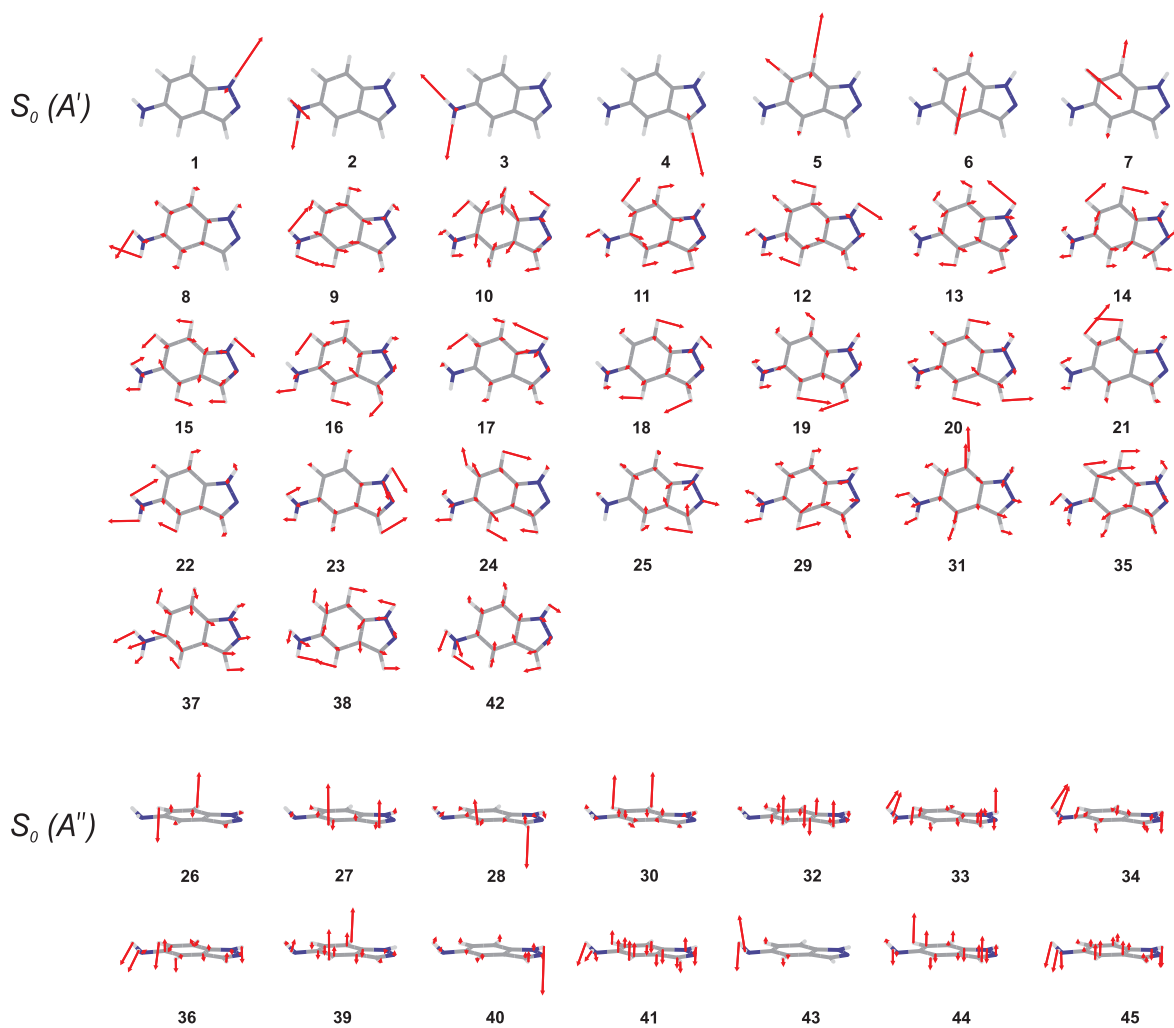


Abb. 3.20: Normalschwingungen von 5AI im S_0 -Zustand auf TPSS/aug-cc-pVTZ Niveau. Die Nummerierung der Schwingungen erfolgt gemäß abnehmender Frequenz. Die Aufteilung der Schwingungen in die Symmetrierassen A' und A'' erfolgte unter der Annahme, dass die Aminogruppe als in der Benzolringebene liegendes Pseudoatom behandelt wird. Dadurch würde das Molekül zur C_s -Punktgruppe gehören.

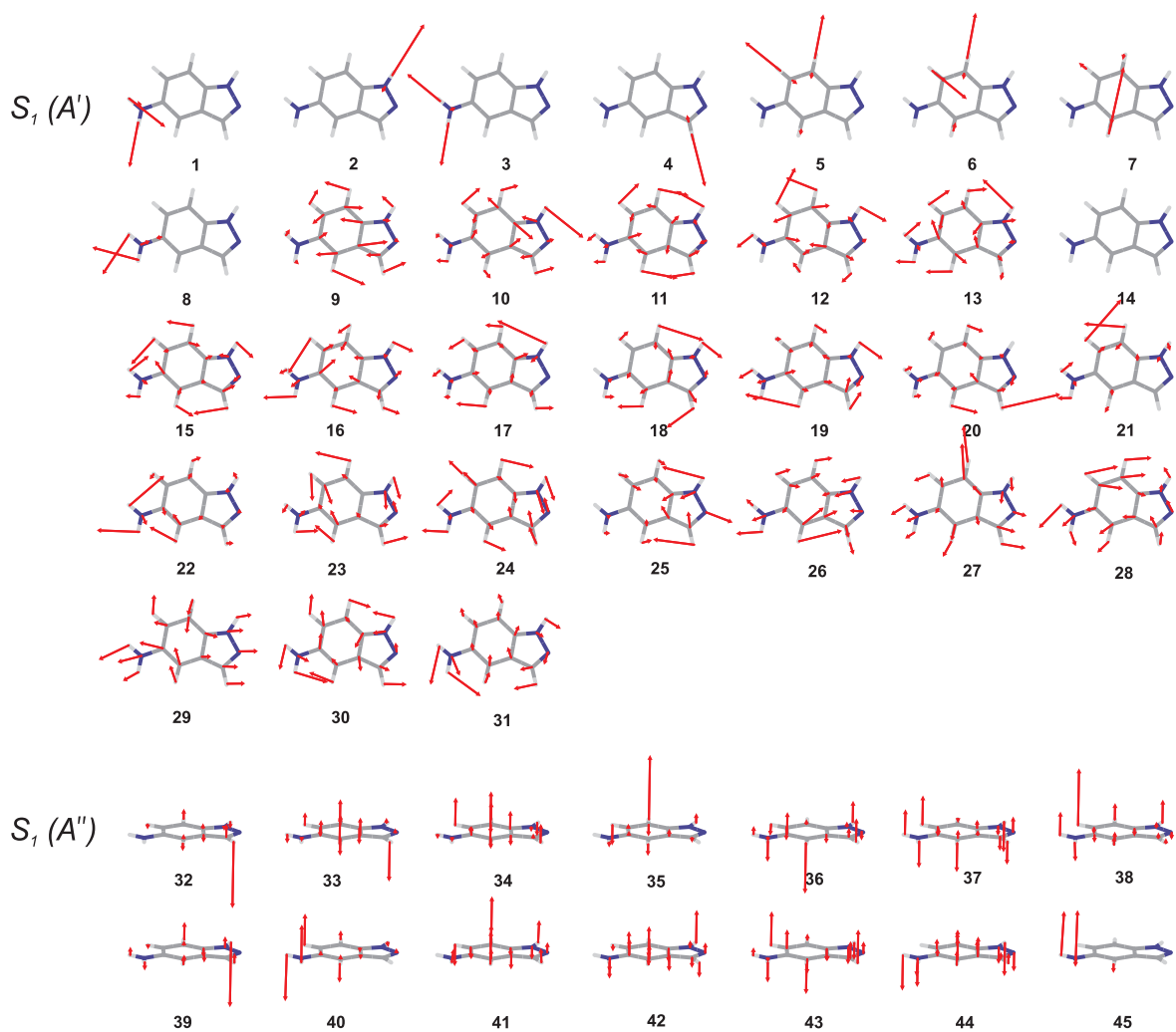


Abb. 3.21: Normalschwingungen von 5AI im S_1 -Zustand auf TD-B3LYP/cc-pVTZ-Niveau. Die Quasiplanarität des Moleküls im S_1 -Zustand ergibt C_s -Symmetrie, die Nummerierung der Schwingungen erfolgt gemäß abnehmender Frequenz innerhalb der A' und A'' -Symmetrierassen.

3.3.5. Diskussion

Die Ergebnisse der Strukturoptimierung von 5AI ergeben für den S_0 -Zustand eine C_1 -symmetrische planare Struktur des Indazol-Grundgerüsts mit einer aus der Ringebene herausgekippten Aminogruppe. Die Optimierung des S_1 -Zustand ergibt eine vollständig planare Struktur mit C_s -Symmetrie. Diese Ergebnisse stimmen mit den für ähnliche Moleküle wie Anilin oder 5-Aminoindol gefundenen Strukturen überein [87–92].

Die unterschiedliche Symmetrie beider Zustände hat zur Folge, dass bei der Anregung vom totalsymmetrischen S_0 - in den S_1 -Zustand nur Schwingungen angeregt werden können, deren vibronische Symmetrie ebenfalls totalsymmetrisch ist. Demnach sind in den Anregungsspektren a' -Fundamentalmoden oder Kombinationen und Obertöne der a'' -Moden zu erwarten. Aus dem S_1 -Zustand heraus kann bei strikter Einhaltung der Symmetrieregeln jede Schwingung des Grundzustandes angeregt werden. Unter Annahme der Quasiplanarität für den S_0 -Zustand ergeben sich für 5AI jedoch dieselben Symmetrieregeln wie für Ia-*h*. So sind vibronische Übergänge gemäß $A' \leftrightarrow A'$ und $A'' \leftrightarrow A''$ erlaubt und sollten in den Spektren intensiver erscheinen als Übergänge zwischen unterschiedlichen vibronischen Symmetrien ($A' \leftrightarrow A''$).

Ein weiterer Aspekt, der in Erwägung gezogen werden muss, ist die eventuelle Aufspaltung der Grundzustandsniveaus aufgrund der Inversionsschwingung der Aminogruppe. Diese wurde im Anilin ausführlich untersucht [89, 90]. Die Inversion der Aminogruppe verläuft dabei über eine Barriere, die beide Gleichgewichtskonfigurationen voneinander trennt und auf dessen Maximum die planare Struktur des Moleküls vorliegt. In quantenchemischen Systemen kann diese Barriere schon unterhalb des Maximums durchtunnelt werden, sodass, abhängig von der Höhe der Barriere, die Schwingungszustände beider Gleichgewichtskonfigurationen miteinander wechselwirken und in zwei Komponenten aufspalten. Durch die Inversion wird effektiv ein neues Symmetrieelement zur C_1 -Punktgruppe hinzugefügt, das einer Spiegelebene σ_{xy} entspricht. Dadurch ergeben sich für die Komponenten der Schwingungsniveaus jeweils ein energetisch niedriger A' - sowie ein energetisch höher gelegener A'' -Zustand. Hierfür können dann wieder die schon oben erwähnten Auswahlregeln angewendet werden, demzufolge nur Übergänge gemäß ($A' \leftrightarrow A'$) oder ($A'' \leftrightarrow A''$) erlaubt sind.

Im Fall des Anilins bedingt diese Aufspaltung, dass in den Spektren nur Übergänge der Inversionsmode beobachtet werden können, bei denen die Änderung der Schwingungsquanten geradzahlig ist. Die unterschiedliche Aufspaltung der Schwingungsniveaus führt dazu, dass die Energiedifferenz $I_2 - I_0 = 421 \text{ cm}^{-1}$ und für $I_3 - I_1 = 655 \text{ cm}^{-1}$ beträgt, wobei I die Inversionsmode ist [90]. Weiterhin konnten im Anregungsspektrum

zum 0_0^0 -Übergang rotverschobene Banden beobachtet werden. So weist beispielsweise der Übergang I_2^0 , eine um 423 cm^{-1} verschobene Bande auf [89].

Wie in Folgenden gezeigt werden wird, ist es möglich, sowohl im Anregungsspektrum als auch in den DF-Spektren von 5AI eine Zuordnung der Schwingungsbanden durchzuführen, ohne auf die Aufspaltung der Schwingungsniveaus einzugehen. Es kann allerdings nicht ausgeschlossen werden, dass die Zuordnung der Banden aufgrund der Aufspaltung komplexer ist als hier angegeben. Schwingungsanalysen des 5-Aminoindols vernachlässigen ebenfalls eine eventuelle Aufspaltung aufgrund der Inversionsschwingung [87, 88]. Da die Analyse des 5AI-Monomers in dieser Arbeit dazu dienen soll, die Schwingungsbanden in den Spektren der Komplexe zu identifizieren, wird hier auf eine tieferegehende Analyse der Aufspaltung sowie auf eine Berechnung der Barrierenhöhe verzichtet. Die Ergebnisse des 5-Aminoindols und die dazu durchgeführten quantenchemischen Schwingungsrechnungen liefern dabei einen qualitativen Vergleich zu den Spektren des 5AI.

Die Wellenzahlen und Zuordnungen der Banden im LIF-Anregungsspektrum finden sich in Tabelle 3.12.

Tab. 3.12: Experimentelle und theoretisch berechnete Wellenzahlen ausgewählter Banden im S_1 -Zustand von 5AI im LIF-Anregungsspektrum. $\nu'_{\text{rel.}}$ ergibt sich aus der Wellenzahl ν' der jeweiligen Bande und dem 0_0^0 -Übergang bei 29654 cm^{-1} . Theoretische Schwingungswellenzahlen wurden auf TDDFT B3LYP/cc-pVTZ Niveau berechnet. Alle Werte sind in cm^{-1} angegeben.

ν'	$\nu'_{\text{rel.}}$	Int.	Zuordnung	berech. Wellenz.
29973	319	w	31^1	320
30071	417	ms	30^1	428
30104	450	s	29^1	463
30238	584	s	28^1	599
30350	696	m	40^2	684
30367	713	s	27^1	744
30384	730	vs	30^131^1	748
			30^143^2	810
30389	735	m	36^144^1 ,	737
			30^141^1 ,	742
			43^4	788
30490	836	m	30^2	856
30522	868	mw	29^130^1	891
30556	902	m	28^131^1 ,	919
			$31^141^142^1$	926

Fortsetzung

ν'	$\nu'_{\text{rel.}}$	Int.	Zuordnung	berech. Wellenz.
30561	907	w	24 ¹ ,	939
			25 ¹ ,	900
			37 ¹ 40 ¹	895
30606	952	m	23 ¹	950
30656	1002	m	28 ¹ 30 ¹	1027
30785	1131	w	27 ¹ 30 ¹	1172
30800	1146	vs	30 ² 31 ¹ ,	1170
			30 ² 43 ²	1232
30807	1153	m	30 ¹ 36 ¹ 44 ¹ ,	1165
			30 ² 41 ¹ ,	1170
			30 ¹ 43 ⁴	1216
30966	1312	m	28 ¹ 30 ¹ 31 ¹ ,	1347
			28 ¹ 30 ¹ 43 ²	1409
30971	1317	m	29 ² 30 ¹	1354
31102	1448	m	28 ¹ 29 ¹ 30 ¹ ,	1490
			11 ¹	1481

Die energetisch niedrigste Schwingungsbande von 5AI findet sich bei $\nu' = 29973 \text{ cm}^{-1}$ und weist damit eine zum 0_0^0 -Übergang relative Wellenzahl von $\nu'_{\text{rel.}} = 319 \text{ cm}^{-1}$ auf. Für Ia-*h* besitzt die energetisch niedrigste Bande eine vergleichbare Wellenzahl von $\nu'_{\text{rel.}} = 345 \text{ cm}^{-1}$ [65]. Banden mit einer geringeren Wellenzahl werden daher den Komplexen des Aminoindazols zugeschrieben. Während die Banden mit Wellenzahlen bis einschließlich $\nu'_{\text{rel.}} = 713 \text{ cm}^{-1}$ als Fundamentalschwingungen identifiziert werden können, finden sich bei höheren Wellenzahlen zunehmend Kombinationen zwischen Fundamental- und Obertonschwingungen. Teilweise ist hier keine eindeutige Zuordnung möglich, was in Tabelle 3.12 durch mehrere vorgeschlagene Möglichkeiten gekennzeichnet ist.

Aufgrund der Ähnlichkeit beider Moleküle sollten sich die Spektren von 5AI denen von Ia-*h* ähneln. In der Tat lassen sich ähnliche Wellenzahlen aus den Spektren herausarbeiten. So lassen sich die in den LIF-Anregungsspektren die Banden $25^1(\text{Ia-}h) = 586 \text{ cm}^{-1}$ und $24^1(\text{Ia-}h) = 727 \text{ cm}^{-1}$ mit $28^1(5\text{AI}) = 584 \text{ cm}^{-1}$ und $27^1(5\text{AI}) = 712 \text{ cm}^{-1}$ miteinander korrelieren.

Unter den Zuordnungen der Banden in den Anregungsspektren finden sich die Kombinationen $30^1 41^1$ und $30^2 41^1$. Aufgrund der a'' -Symmetrie von ν'_{41} sind diese Kombinationen formal symmetrieverboten. Für Ia- h konnte jedoch ein ähnliches Verhalten gefunden werden. Die Bande $30^1(5A1)$ entspricht dabei der Mode $27^1(\text{Ia-}h)$. Jalviste *et al.* konnten für $27^1(\text{Ia-}h)$ zeigen, dass diese Mode die Tendenz besitzt, mit verschiedenen a'' -Moden zu koppeln und so formal verbotene Übergänge im Spektrum bildet.

Für die Zuordnungen $15^1 = 1362 \text{ cm}^{-1}$ und $14^1 = 1369 \text{ cm}^{-1}$ ergibt sich zwar eine gute Übereinstimmung mit den berechneten Werten von $\nu'_{15} = 1363 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu'_{14} = 1366 \text{ cm}^{-1}$, allerdings konnten die jeweiligen S_0 -Schwingungen 15_1 und 14_1 nicht in den DF-Spektren ausgemacht werden. Die Benennung dieser beiden Banden ist daher als eher unsicher zu betrachten.

Die Wellenzahlen und Zuordnungen der Banden in den DF-Spektren sind in Tabelle 3.13 sowie 3.14 zusammengestellt.

Tab. 3.13: Experimentelle und quantenchemisch berechnete Wellenzahlen von 5AI im S_0 - und S_1 -Zustand. Die Rechnungen des S_1 -Zustands wurde auf TPSS/aug-cc-pVTZ-Niveau, die des S_1 -Zustands auf TDDFT B3LYP/cc-pVTZ Niveau durchgeführt. Alle Wellenzahlen sind in cm^{-1} angegeben.

S_0				S_1			
Mode ^a	Exp. DF	berechn. Wellenz	berechn. IR Int.	Mode ^a	Exp. LIF	berechn. Wellenz.	berechn. IR Int.
a'							
1 ^a		3608	75.5	2 ^a		3661	156.6
2		3576	8.5	1		3718	43.9
3		3483	6.1	3		3594	154.3
4		3200	6.2	4		3223	5.0
5		3147	13.5	5		3200	9.2
6		3127	18.4	7		3173	8.2
7		3121	11.1	6		3185	17.3
8	1643	1643	75.1	9		1589	81.8
9	1635	1635	6.3	8		1640	78.4
10		1591	14.6	10		1558	24.5
11	1514	1516	74.3	11	1448	1481	8.6
12	1483	1484	8.2	12		1464	29.6
13	1426	1431	10.8	13		1414	42.3
14		1396	4.4	14	1367	1366	78.8
15		1363	29.1	15	1362	1363	43.0
16		1328	20.3	16		1339	12.3
17		1260	4.8	17		1289	3.3
18	1245	1248	3.0	18		1249	7.1
19		1242	45.6	19		1232	11.2
20		1168	28.8	20		1178	74.9
21	1149	1146	4.5	21		1125	12.3
22	1092	1095	1.4	22		1025	11.2
23	1082	1075	13.5	23	952	950	31.1
24		944	0.3	24	907	939	43.8
25		928	38.8	25	907	900	21.5
29	817	812	11.3	26		824	11.5
31	751	757	4.3	27	713	744	36.6
35	612	609	4.2	28	584	599	4.7

3.3. Spektren des 5-Aminoindazol-Monomers

Fortsetzung

S_0				S_1			
Mode ^a	Exp. DF	berech. Wellenz	berechn. IR Int.	Mode ^a	Exp. LIF	berechn. Wellenz.	berech. IR Int.
37	478	470	1.3	29	450	463	5.3
38	428	422	1.3	30	417	428	0.2
42	306	303	0.4	31	319	320	1.3
a''							
26		926	0.7	35		692	11.5
27		853	43.9	34		715	43.4
28		825	3.1	33		723	2.3
30		799	33.7	38		546	66.3
32		743	1.5	32		833	16.9
33	646	662	102.1	45		79	142.6
34	625	646	123.0	36		606	0.1
36	602	594	119.6	37		553	11.4
39	456	420	9.8	41		314	14.8
40	372	377	35.7	39		447	38.3
41	339	349	14.8	42		292	0.3
43	245	258	20.1	40	348	342	0.3
44	218	220	1.4	43		197	1.0
45	140	141	2.8	44		131	3.4

^a Die Benennung der Schwingungen im S_0 -Zustand erfolgt nach C_1 -Symmetrie, die Benennung im S_1 -Zustand nach C_s -Symmetrie. Die Aufteilung der Schwingungen in a' und a'' erfolgt durch Annahme der Quasiplanarität für 5AI im S_0 -Zustand.

Tab. 3.14: Experimentell beobachtete und quantenchemisch berechnete Wellenzahlen der Oberton- und Kombinationsbanden in den DF-Spektren von 5AI nach Anregung verschiedener S_1 -Schwingungen. Theoretische Werte wurden auf TPSS/aug-cc-pVTZ-Niveau berechnet. Alle Werte sind in cm^{-1} angegeben.

$\nu''_{\text{rel.}} /$	Zuordnung	berech. Wellenz. /	$\nu''_{\text{rel.}} /$	Zuordnung	berech. Wellenz. /
361	44 ₁ 45 ₁	377	872	44 ₄	880
437	44 ₂	440	885	38 ₁ 39 ₁	842
465	43 ₁ 44 ₁	478	887	39 ₁ 44 ₂	860
555	45 ₄	564	893	38 ₁ 43 ₁ 44 ₁	900
558	41 ₁ 44 ₁	569	907	37 ₁ 38 ₁	892
583	41 ₁ 43 ₁	607	914	37 ₁ 44 ₂	910
589	40 ₁ 44 ₁	590	919	39 ₁ 43 ₁ 44 ₁	898
638	44 ₁ 45 ₃	643		35 ₁ 42 ₁	912
646	38 ₁ 44 ₁	642	937	37 ₁ 43 ₁ 44 ₁	948
670	38 ₁ 43 ₁	680	954	37 ₂	940
677	41 ₂	698		38 ₁ 42 ₁ 44 ₁	945
	40 ₁ 42 ₁	680	968	37 ₁ 43 ₂	986
716	44 ₂ 45 ₂	722	983	35 ₁ 40 ₁	986
736	43 ₃	774	995	37 ₁ 42 ₁ 44 ₁	993
	38 ₁ 42 ₁	725	1001	31 ₁ 43 ₁	1015
743	42 ₁ 44 ₂	743	1016	38 ₁ 40 ₁ 44 ₁	1019
764	34 ₁ 45 ₁	787	1024	37 ₁ 42 ₁ 43 ₁	1031
770	42 ₁ 43 ₁ 44 ₁	781	1032	38 ₁ 43 ₁ 44 ₁ 45 ₁	1041
778	37 ₁ 42 ₁	773	1042	35 ₁ 38 ₁	1031
	41 ₁ 44 ₂	789	1050	35 ₁ 44 ₂	1049
785	38 ₁ 44 ₁ 45 ₁	783	1054	35 ₁ 42 ₁ 45 ₁	1053
	33 ₁ 45 ₁	803	1059	31 ₁ 42 ₁	1060
797	38 ₁ 40 ₁	799	1070	38 ₂ 44 ₁	1064
817	36 ₁ 44 ₁	814	1073	35 ₁ 43 ₁ 44 ₁	1087
837	37 ₁ 44 ₁ 45 ₁	831	1079	38 ₁ 44 ₃	1082
	40 ₁ 43 ₁ 44 ₁	855	1082	23 ₁	1075
858	38 ₂	856		38 ₁ 44 ₃	1082
867	38 ₁ 44 ₂	862		37 ₁ 42 ₂	1076

Fortsetzung

$\nu''_{\text{rel.}} /$	Zuordnung	berech. Wellenz. /	$\nu''_{\text{rel.}} /$	Zuordnung	berech. Wellenz./
1085	35 ₁ 37 ₁	1079	1372	38 ₁ 39 ₁ 43 ₂	1358
1103	33 ₁ 37 ₁	1116	1378	35 ₁ 40 ₂	1363
1108	40 ₃	1131	1470	35 ₁ 38 ₂	1453
1124	31 ₁ 40 ₁	1137	1474	35 ₁ 38 ₁ 44 ₂	1471
1160	43 ₃ 44 ₁	1196	1502	31 ₂	1514
1180	31 ₁ 38 ₁	1179	1509	37 ₁ 38 ₁ 42 ₂	1498
1217	31 ₁ 43 ₁ 44 ₁	1235	1529	34 ₂ 45 ₂	1574
1226	35 ₂	1218	1536	35 ₁ 38 ₁ 43 ₂	1547
1287	35 ₁ 41 ₂	1307	1578	35 ₁ 37 ₁ 43 ₂	1595
1298	37 ₁ 42 ₂ 44 ₁	1296	1597	38 ₂ 40 ₂	1598
1301	28 ₁ 44 ₄	1302	1616	18 ₁ 40 ₁	1625
1348	35 ₁ 43 ₃	1383	1624	37 ₂ 38 ₁ 44 ₁	1620
1353	38 ₁ 43 ₂ 44 ₂	1378			

Wie beim Indazol kann angenommen werden, dass bei Anregung einer S_1 -Schwingung die entsprechende S_0 -Schwingung als intensivste Bande im DF-Spektrum auftritt. Die Benennung der Schwingungen im S_1 - und S_0 -Zustand erfolgt dabei nach verschiedenen Symmetrieklassen, die Korrelation der Schwingungen ist in Tabelle 3.13 gegeben. So lässt sich durch Anregung der Bande $28^1 = 583 \text{ cm}^{-1}$ die entsprechende S_0 -Schwingung als $35_1 = 612 \text{ cm}^{-1}$ identifizieren. Die experimentelle Schwingungswellenzahl stimmt dabei hervorragend mit dem berechneten Wert von $\nu_{35} = 609 \text{ cm}^{-1}$ überein. Ebenso lässt sich die Bande $27^1 = 712 \text{ cm}^{-1}$ mit $31_1 = 752 \text{ cm}^{-1}$ korrelieren. Auch hier stimmt die beobachtete Wellenzahl gut mit der berechneten von $\nu_{31} = 757 \text{ cm}^{-1}$ überein. Weiterhin lassen sich so eindeutig die Fundamentalschwingungen 31^1 mit 42_1 , 30^1 mit 38_1 sowie 29^1 mit 37_1 korrelieren.

Die DF-Spektren der 0_0^0 -Bande weisen für 5AI vier intensive Banden bei $\nu''_{\text{rel.}} = 428, 437, 465$ und 478 cm^{-1} auf. Da das DF-Spektren von Ia diese Banden nicht zeigt, ist anzunehmen, dass die Aminogruppe an diesen Schwingungen beteiligt ist. Die hohe Intensität lässt zudem auf a' -symmetrische Schwingungen schließen. Die Schwingungsrechnungen weisen bei diesen Wellenzahlen jedoch nur die beiden Schwingungen $\nu''_{38} = 422 \text{ cm}^{-1}$

$\nu''_{37} = 470 \text{ cm}^{-1}$ auf. Wie der Abbildung 3.20 zu entnehmen ist, stellt ν''_{38} die *in-plane*-Deformationsschwingung des Ringgerüsts dar, ν''_{37} beinhaltet die Streckung des Benzolrings. Beide Moden zeigen auch für die Aminogruppe eine Auslenkung. Die Annahme, dass es sich bei diesen beiden Schwingungen um die intensiveren Banden bei $\nu''_{\text{rel.}} = 437$ und 465 handelt, kann jedoch weder aus den LIF-Anregungs- noch aus DF-Spektren bestätigt werden. So müsste die Anregung von 30^1 zu einer intensiven Bande bei $\nu''_{\text{rel.}} = 437 \text{ cm}^{-1}$ im DF-Spektrum führen, stattdessen zeigt sich hier die intensivste Bande bei $\nu''_{\text{rel.}} = 428 \text{ cm}^{-1}$. Anhand derselben Überlegung kann die Zuordnung der Bande bei $\nu''_{\text{rel.}} = 464 \text{ cm}^{-1}$ zur Schwingung 37_1 ausgeschlossen werden. Die Zuordnungen $38_1 = 428 \text{ cm}^{-1}$ und $37_1 = 478 \text{ cm}^{-1}$ stehen hingegen in guter Übereinstimmung mit den berechneten Wellenzahlen für die korrelierenden Schwingungen ν'_{30} und ν''_{38} sowie ν'_{29} und ν''_{37} .

Die intensiveren Banden des Quartetts werden als Obertonbande $44_2 = 437 \text{ cm}^{-1}$ und Kombinationsbande $43_344_1 = 464 \text{ cm}^{-1}$ identifiziert. Hierbei kombinieren jeweils zwei a'' -Moden, sodass diese Kombinationen gemäß der Symmetrierauswahlregeln der C_s -Punktgruppe erlaubt sind. Wird für 44_1 eine Wellenzahl angenommen, die der quantenchemisch berechneten von $\nu''_{44} = 220 \text{ cm}^{-1}$ entspricht, ergibt sich daraus $43_1 = 244 \text{ cm}^{-1}$. Tatsächlich lässt sich eine Schwingungsbande dieser Wellenzahl im DF-Spektrum bei Anregung von $\nu' = 30350 \text{ cm}^{-1}$ finden. Diese Anregungsbande wird folglich dem Oberton $40^2 = 696 \text{ cm}^{-1}$ zugeordnet, sodass sich für die Fundamentalschwingung $40_1 = 348 \text{ cm}^{-1}$ ergibt. Dies ist in guter Übereinstimmung mit der berechneten Wellenzahl von $\nu'_{41} = 342 \text{ cm}^{-1}$. Warum im DF-Spektrum lediglich die 43_1 -Fundamentalbande, nicht jedoch der Oberton 43_2 auftritt, kann innerhalb der Annahme der Quasiplanarität des Moleküls nicht erklärt werden. Eine Anregungsbande 43^2 , die zur 44_2 -Bande korreliert, wurde im LIF-Anregungsspektrum nicht gefunden. Für Ia-*h* hingegen konnte eine derartige Bande in den Anregungsspektren identifiziert werden (38^2), die sich daraus ergebende Schwingungswellenzahl von $38_1 = 247 \text{ cm}^{-1}$ [65] stimmt mit der für 5AI gefunden $43_1 = 244 \text{ cm}^{-1}$ gut überein.

Die Analyse des 5-Aminoindols bekräftigt die Zuordnung $43_1 = 244 \text{ cm}^{-1}$. FT-Raman Spektren ergaben für das 5-Aminoindol eine Bande bei 245 cm^{-1} , die im Spektrum des Indols nicht auftritt und die Ramalingam und Mitarbeiter der *out-of-plane* Biegeschwingung der Aminogruppe zuordneten [88]. Abbildung 3.20 zeigt allerdings, dass ν''_{43} für 5AI die Torsionsbewegung der NH_2 -Gruppe um die $\text{C}^5\text{-N}^5$ -Bindung darstellt. Um einen direkten Vergleich zu den Schwingungen des 5-Aminoindols ziehen zu können, wurde für dieses ebenfalls eine Schwingungsrechnung auf TPSS/aug-cc-pVTZ-Niveau durchgeführt. Die Rechnungen ergaben eine Schwingung mit einer Wellenzahl von 247 cm^{-1} , die wie beim 5AI der Torsionsbewegung der Aminogruppe entspricht.

Als merkwürdig erweisen sich die vergleichsweise hohen Intensitäten der Banden 44_2 und 43_144_1 . Da es sich um Oberton- und Kombinationsschwingungen handelt, sollte eine im Vergleich zu den Fundamentalbanden 38_1 und 37_1 geringere Intensität zu erwarten sein. Eine Erklärung hierfür konnte nicht gefunden werden. Die Annahme, dass die Zuordnungen nicht korrekt sind und es sich bei einer der beiden Banden um die Inversionsschwingung der Aminogruppe handelt, die beim Anilin als $I_2 = 421 \text{ cm}^{-1}$ auftritt, kann weder das gleichzeitige intensive Auftreten beider Banden im DF-Spektrum erklären noch, dass keine der Banden in den anderen gemessenen DF-Spektren als intensivste Komponente auftritt, das S_1 -Äquivalent der beiden Schwingungen also nicht identifiziert werden konnte.

Geht man davon aus, dass die Zuordnungen 44_2 und 43_144_1 korrekt sind, so lassen sich bei höheren Wellenzahlen zahlreiche Banden als Kombinationen mit 44_2 und 43_144_1 identifizieren. Erstaunlich sind auch hier die recht hohen Intensitäten der Kombinationsbanden gegenüber den Fundamentalschwingungen.

Wie erwartet weisen die DF-Spektren bei Anregungswellenzahlen von $\nu'_{\text{rel.}} > 1100 \text{ cm}^{-1}$ verstärkt Banden bei höheren Wellenzahlen auf. Um auch diese Schwingungsbanden sichtbar zu machen, wurden die Spektren jeweils zusätzlich noch in einem höheren Bereich bis $\nu''_{\text{rel.}} = 1700 \text{ cm}^{-1}$ aufgenommen. Diese sind in Abbildung 3.17d gezeigt. Wie zu erkennen ist, können hier neben zahlreichen Kombinationsbanden auch die drei Fundamentalschwingungen 11_1 , 12_1 und 13_1 identifiziert werden. Für alle drei Banden ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung mit den berechneten Werten.

3.4. Spektren der 5-Aminoindazol-Komplexe

Dem R2PI-Massenspektrum in Abbildung 3.14 ist zu entnehmen, dass 5AI ebenso wie Ia zahlreiche Komplexe bildet, die im LIF-Anregungsspektrum als rotverschobene Progressionen auftreten sollten. Da die Konzentration der Komplexe auf der Symmetrieachse des Molekularstrahls größer ist als in den Randbereichen, kann durch Variation der Position des Anregungslaserstrahls selektiv eine Messung der Komplexe oder des Monomers erfolgen. Wie für das Indazol erfolgt auch hier die Zuordnung der Komplexbanden durch den Vergleich der LIF-Anregungsspektren mit den wellenzahlaufgelösten R2PI-Spektren einer beliebigen Komplexmasse.

3.4.1. Experimentelle LIF-Anregungs- und massenaufgelöste R2PI-Spektren

Abbildung 3.22 zeigt das LIF-Anregungsspektrum von 5AI sowie R2PI-Spektren auf den Massen verschiedener Komplexe. Wie schon im Abschnitt 3.3.1 erwähnt, sind die signifikantesten Komplexe in den Massenspektren 5AI_2 ($m/z = 266$), 5AI_3 ($m/z = 399$) sowie die Komplexe des Monomers und Dimers mit ein oder zwei Wassermolekülen. Der Komplex $5\text{AI}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ zeigt im Massenspektrum nur ein schwaches Signal bei $m/z = 302$ und das entsprechende R2PI-Spektrum weist ein schlechtes Signal-Rausch-Verhältnis sowie keine klar erkennbare Struktur auf. Es wurde daher nicht in die Abbildung 3.22 mit aufgenommen.

Der Vergleich des LIF-Anregungsspektrums in Abbildung 3.22 mit den R2PI-Spektren zeigt, dass die im LIF-Anregungsspektrum auftretenden Banden neben dem Monomer vor allen Dingen durch die Komplexe 5AI_2 , 5AI_3 sowie $5\text{AI} \cdot \text{H}_2\text{O}$ hervorgerufen werden. $5\text{AI} \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ und $5\text{AI}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ weisen zwar in den R2PI-Spektren eine deutliche Bandenstruktur auf, im LIF-Spektrum sind diese Banden jedoch nur schwach zu erkennen. Für die einzelnen Komplexe lassen sich so die in Abbildung 3.22 gezeigten Progressionen identifizieren. Die Ursprungsbanden ergeben sich dabei durch die Bande mit der jeweils niedrigsten Wellenzahl.

5AI_2 bildet eindeutig den größten Beitrag zu den Komplexbanden im LIF-Anregungsspektrum, sowohl 5AI_3 als auch $5\text{AI} \cdot \text{H}_2\text{O}$ sind eher schwächer vertreten. Die Signalstärke einer Spezies spiegelt sich auch im Rauschen in den R2PI-Spektren wider. So weist das Profil von 5AI_2 wesentlich weniger Rauschen auf als beispielsweise 5AI_3 oder $5\text{AI}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

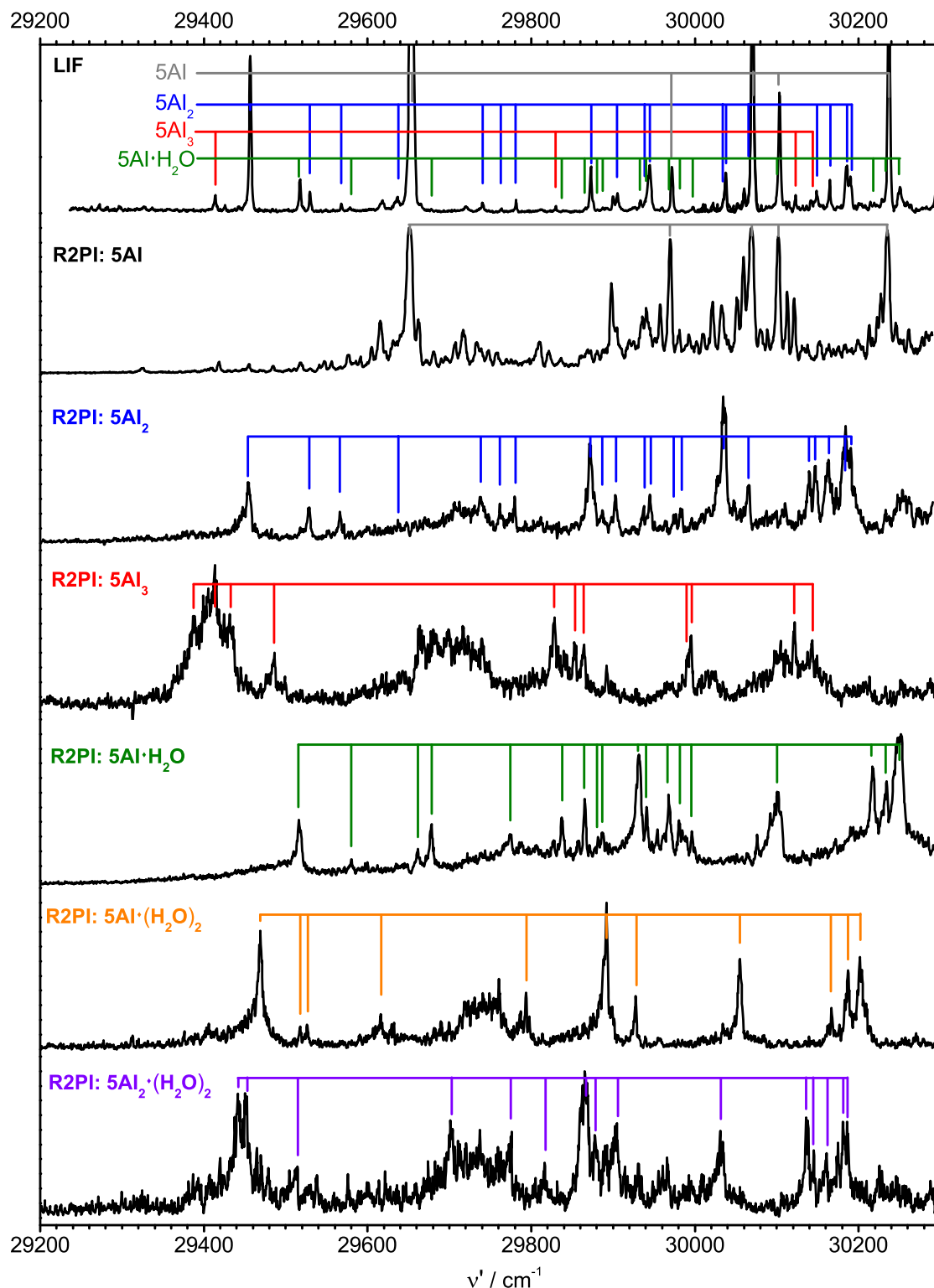


Abb. 3.22: Von oben nach unten: LIF-Anregungsspektrum von 5AI, R2PI-Spektren auf den Massen von 5AI ($m/z = 133$), 5AI₂ ($m/z = 266$), 5AI₃ ($m/z = 399$), 5AI·H₂O ($m/z = 151$), 5AI·(H₂O)₂ ($m/z = 169$) und 5AI₂·H₂O ($m/z = 284$). Die einzelnen Progressionen sind farbkodiert. Eine Zusammenstellung der Wellenzahlen findet sich Tabelle 3.15.

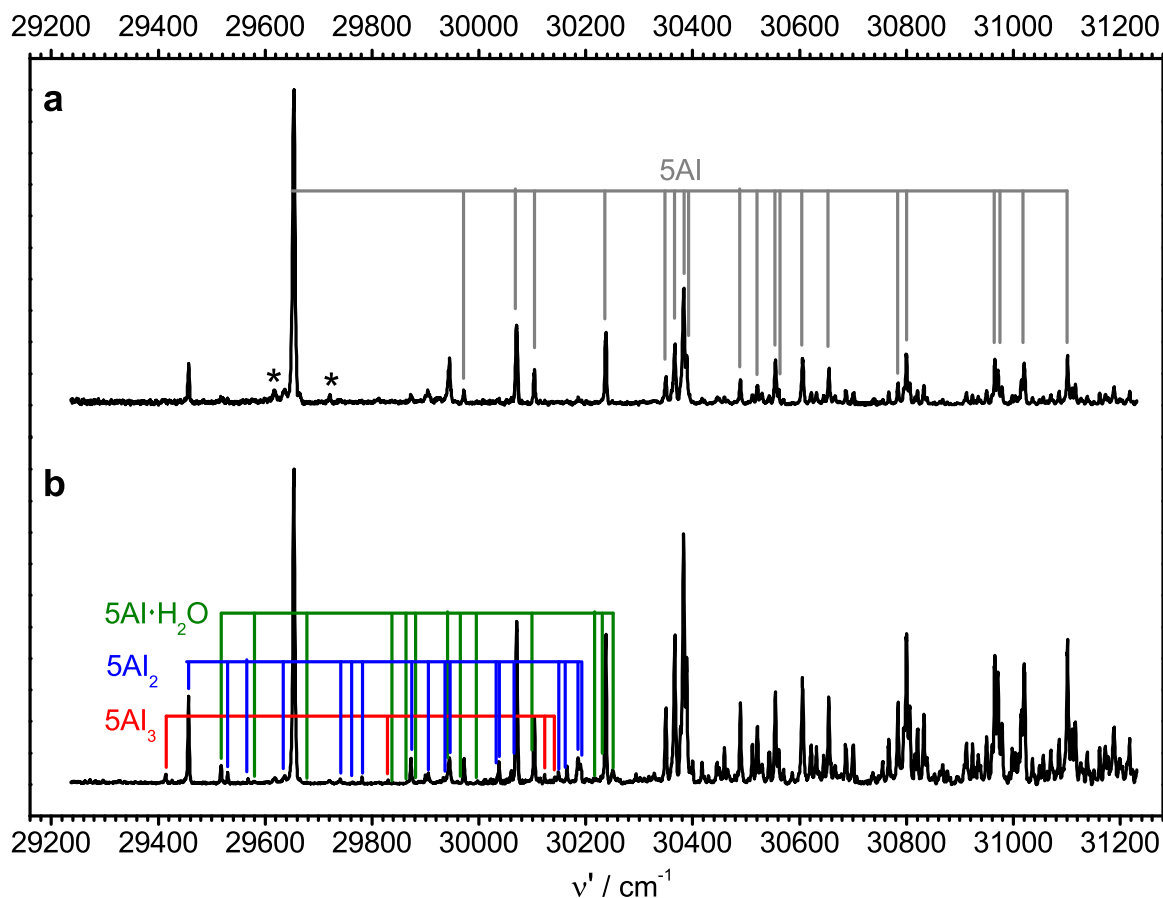


Abb. 3.23: LIF-Anregungsspektren von 5AI. **a:** Anregungslaserstrahl wurde 3 mm exzentrisch durch den Molekularstrahl geleitet, unter diesen Bedingungen sind leichtere Spezies begünstigt. **b:** Anregungslaserstrahl wurde mittig durch den Molekularstrahl geleitet, unter diesen Bedingungen ist die Bildung von Komplexen begünstigt. Die farbkodierten Progressionen entsprechen denen in Abbildung 3.22. Die Wellenzahlen der vibronischen Übergänge finden sich in Tabelle 3.12 und 3.15. Die mit dem Stern markierten Banden wurden als heiße Banden identifiziert.

Abbildung 3.23 zeigt zwei LIF-Anregungsspektren, die unter unterschiedlichen experimentellen Bedingungen aufgenommen wurden. In Abbildung 3.23a wurde etwa 3 mm exzentrisch von der Molekularstrahlachse angeregt, in Abbildung b wurde der Anregungslaserstrahl mittig durch den Molekularstrahl geleitet, sodass die Komplexbildung in Spektrum a unterdrückt und in Spektrum b begünstigt wird. Das obere Spektrum ist hierbei identisch zu dem in Abbildung 3.15, das untere entspricht Abbildung 3.22. Wie erwartet zeigen die gekennzeichneten Progressionen der Komplexbanden in Spektrum a eine wesentlich geringere Intensität als in Spektrum b. Im Gegensatz dazu weisen die mit einem Stern gekennzeichneten Banden in Spektrum a eine höhere Intensität auf als in Spektrum b. Sie werden daher als heiße Banden identifiziert. Ein vergleichbares Verhalten konnte auch im LIF-Anregungsspektrum für Ia beobachtet werden [65, 66].

Auffällig ist, dass sich die Intensitäten der Banden einer Progression im R2PI-Spektrum und im LIF-Anregungsspektrum teilweise nicht entsprechen. So ist beispielsweise der 0_0^0 -Übergang die intensivste Bande der 5AI_2 -Progression im LIF-Anregungsspektrum. Im R2PI-Spektrum hingegen tritt die intensivste Bande von 5AI_2 bei $\nu' \approx 30035 \text{ cm}^{-1}$ auf und die Ursprungsbande besitzt eine hierzu nur etwa halb so große Intensität. Ein ähnliches Verhalten lässt sich auch für $5\text{AI}\cdot\text{H}_2\text{O}$ feststellen. Die Bande bei $\nu' = 29931 \text{ cm}^{-1}$ besitzt im R2PI-Spektrum eine hohe Intensität, im LIF-Anregungsspektrum tritt sie jedoch nur schwach auf.

In Tabelle 3.15 sind die Schwingungswellenzahlen der Komplexbanden zusammengestellt. Die linke Spalte gibt die Rotverschiebung zwischen der Ursprungsbande eines Komplexes und dem 0_0^0 -Übergang des 5AI -Monomers an.

Tab. 3.15: Wellenzahlen der vibronischen Übergänge der 5AI -Komplexe aus den LIF- und R2PI-Spektren. Die relative Wellenzahl ν'_{rel} ist die Differenz zwischen der jeweiligen Bande und der Ursprungsbande des jeweiligen Dimers, $\nu_0 - \nu_0(5\text{AI})$ ist die Differenz zwischen der Ursprungsbande des jeweiligen Dimers und der Ursprungsbande des 5AI -Monomers. Alle Werte sind in cm^{-1} angegeben.

	ν'	ν'_{rel}	R2PI Int.	$\nu_0 - \nu_0(5\text{AI})$
5AI_2	29454	0	ms	-200
	29529	75	m	
	29566	113	m	
	29637	183	w	
	29738	285	mw	
	29761	308	m	
	29780	326	m	
	29873	419	s	
	29887	433	mw	
	29903	449	m	
	29938	484	m	
	29945	491	m	
	29976	522	w	
	29983	529	w	
	30036	583	s	
	30065	612	m	
	30140	686	ms	
	30147	693	ms	
	30162	708	ms	

Fortsetzung

	ν'	$\nu'_{\text{rel.}}$	R2PI Int.	$\nu_0 - \nu_0(5\text{AI})$
	30184	731	ms	
	30190	736	ms	
5AI₃	29388	0	s	-266
	29413	25	s	
	29432	43	s	
	29486	98	m	
	29828	440	m	
	29853	464	m	
	29864	476	m	
	29992	604	m	
	29995	606	m	
	30122	734	m	
	30143	755	m	
5AI·H₂O	29516	0	m	-138
	29580	64	w	
	29661	145	mw	
	29678	162	m	
	29774	258	mw	
	29837	321	m	
	29865	349	m	
	29881	365	mw	
	29888	372	mw	
	29931	415	s	
	29941	425	mw	
	29968	452	m	
	29981	465	m	
	29996	480	m	
	30101	585	ms	
	30217	701	s	
	30234	718	ms	
	30249	733	s	
	30251	735	s	

Fortsetzung

	ν'	$\nu'_{\text{rel.}}$	R2PI Int.	$\nu_0 - \nu_0(5\text{AI})$
5AI·(H₂O)₂	29469	0	s	-185
	29518	49	mw	
	29526	57	mw	
	29615	146	mw	
	29794	324	m	
	29892	423	s	
	29928	458	m	
	30055	586	ms	
	30167	697	m	
	30187	718	m	
	30202	732	ms	
5AI₂·H₂O	29441	0	s	-213
	29451	10	s	
	29513	71	mw	
	29702	261	m	
	29773	331	m	
	29816	375	m	
	29865	424	s	
	29878	437	m	
	29903	462	m	
	30031	590	m	
	30136	695	ms	
	30145	704	m	
	30160	719	m	
	30181	740	ms	
30186	744	ms		

Ein Vergleich zu den Rotverschiebungen der Ia-Komplexe findet sich in Tabelle 3.16. Deutlich ist zu erkennen, dass die 5AI-Komplexe durchweg geringere Rotverschiebungen aufweisen als die Ia-Komplexe. Weiterhin lässt sich eine Zunahme der Rotverschiebung mit

Tab. 3.16: Rotverschiebungen $\nu_0 - \nu_0(\text{Ia}/5\text{AI})$ für die Ursprungsbanden verschiedener Komplexe zum 0_0^0 -Übergang von Ia und 5AI. Die Werte für die Ia-Komplexe entstammen der Publikation von Jalviste *et al.* [66]. Alle Werte sind in cm^{-1} angegeben.

Ia		5AI	
Spezies	$\nu_0 - \nu_0(\text{Ia})$	Spezies	$\nu_0 - \nu_0(5\text{AI})$
Ia·H ₂ O	-171	5AI·H ₂ O	-138
Ia·(H ₂ O) ₂	-272	5AI·(H ₂ O) ₂	-185
Ia ₂	-321	5AI ₂	-200
Ia ₂ ·H ₂ O	-367	5AI ₂ ·H ₂ O	-213
Ia ₃	-413	5AI ₃	-266

der Anzahl der Wassermoleküle verzeichnen. So besitzen 5AI·(H₂O)₂ und 5AI₂·H₂O jeweils eine größere Verschiebung als 5AI·H₂O und 5AI₂. Die Zunahme ist zudem für die 5AI-Komplexe geringer als für die Ia-Komplexe. Beispielsweise zeigt Ia·H₂O eine Rotverschiebung von $\nu_0 - \nu_0(\text{Ia}) = -171 \text{ cm}^{-1}$, Ia·(H₂O)₂ hingegen eine von $\nu_0 - \nu_0(\text{Ia}) = -272 \text{ cm}^{-1}$, was einer Zunahme von etwa 60% entspricht. Dagegen weisen die entsprechenden Komplexe 5AI·H₂O und 5AI·(H₂O)₂ Rotverschiebungen von $\nu_0 - \nu_0(5\text{AI}) = -138 \text{ cm}^{-1}$ und 185 cm^{-1} auf, was einer Zunahme von etwa 34% entspricht.

Tabelle 3.15 beinhaltet für alle gefundenen Komplexspezies mehrere relative Schwingungswellenzahlen mit $\nu'_{\text{rel}} < 300 \text{ cm}^{-1}$. Da die geringste Schwingungswellenzahl für 5AI bei $\nu'_{\text{rel}} = 318 \text{ cm}^{-1}$ liegt, können diese Banden als intermolekulare Schwingungen identifiziert werden. Banden mit höheren Wellenzahlen können als intramolekulare Schwingungen sowie Kombinationen aus inter- und intramolekulare Schwingungen zugeschrieben werden. Ein Vergleich zu den Wellenzahlen der Ia-Komplexe in [66] zeigt, dass dort wesentlich mehr intermolekulare Banden gefunden wurden, als für die 5AI-Komplexe. So wurden für Ia₂ acht Banden mit $\nu'_{\text{rel}} < 200 \text{ cm}^{-1}$ gefunden, beim 5AI₂ sind es lediglich drei.

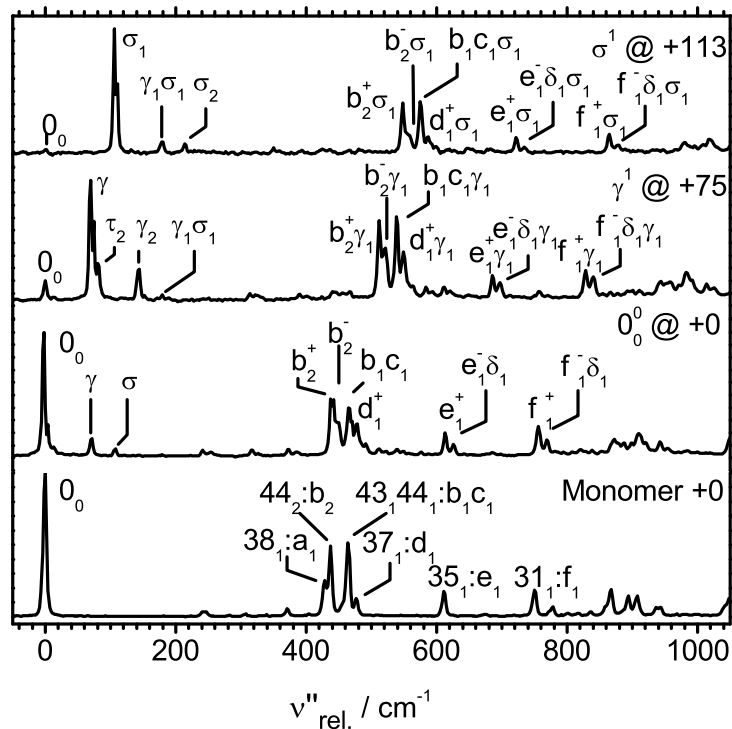


Abb. 3.24a: DF-Spektren von 5AI₂ nach Anregung in intermolekulare S_1 -Schwingungsniveaus. Das unterste Spektrum resultiert aus der Anregung des 0_0^0 -Übergang des 5AI-Monomers erhalten und ist als Vergleich angeführt. Die Wellenzahlen und Zuordnungen sind in Tabelle 3.20 zusammengestellt.

3.4.2. Spektren des 5-Aminoindazol-Dimers

Im folgenden Abschnitt wird detaillierter auf das 5AI-Dimer eingegangen. Neben den DF-Spektren werden auch die Ergebnisse aus den quantenchemischen Rechnungen dargestellt und analysiert.

3.4.2.1. Experimentelle DF-Spektren

Die Abbildungen 3.24a und 3.24b zeigen DF-Spektren von 5AI₂ nach Anregung verschiedener vibronischer S_1 -Schwingungsniveaus. Das unterste DF-Spektrum in beiden Abbildungen entspricht der Anregung des 0_0^0 -Übergangs von 5AI und ist hier zu Vergleichszwecken abgebildet. Aufgrund der Wellenzahlen können die Anregungsbanden in Abbildung 3.24a als intermolekulare, die in Abbildung 3.24b als intramolekulare Schwingungen identifiziert werden.

Wie beim Ia₂ korrelieren die Banden in den DF-Spektren des 5AI₂-Dimers mit den Banden im DF-Spektrum des 5AI-Monomers, sodass auch hier für die intramolekularen Schwin-

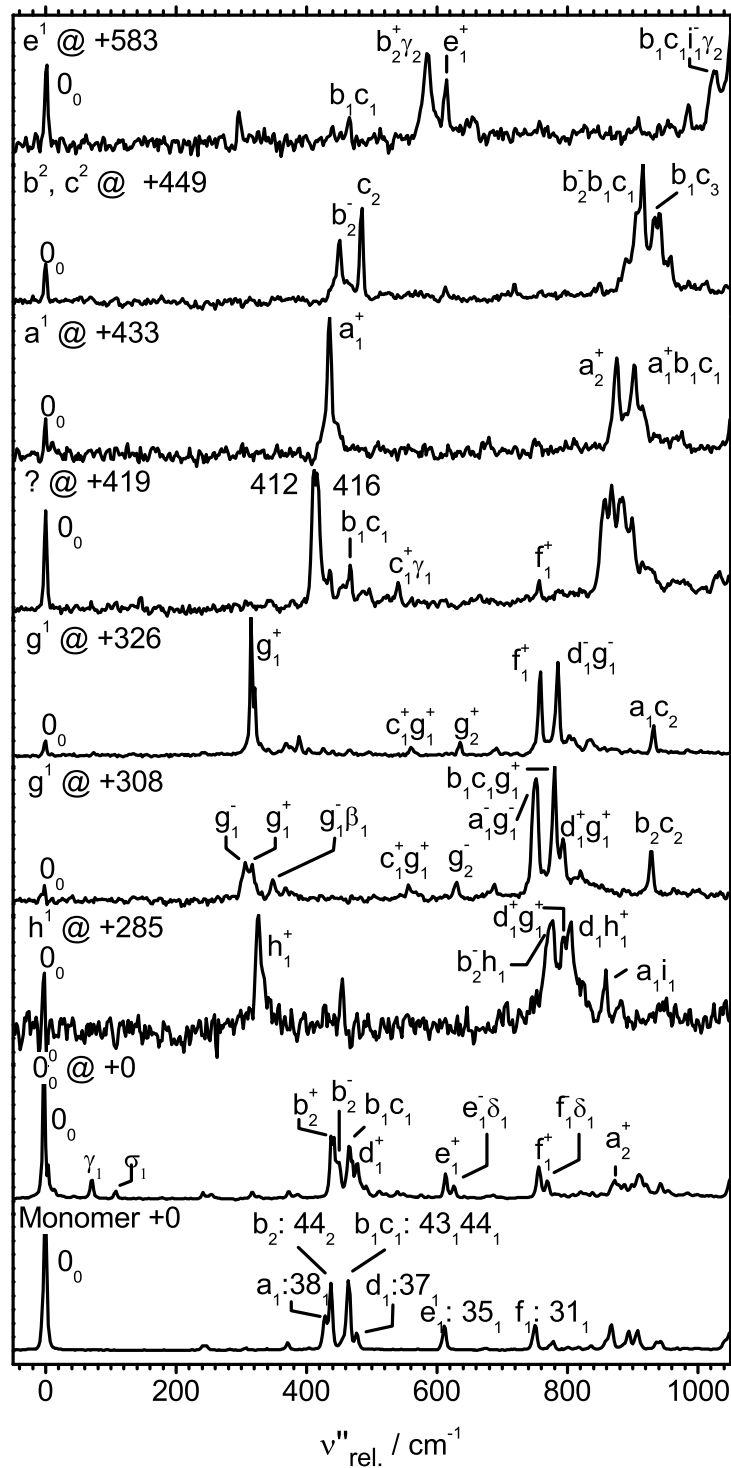


Abb. 3.24b: DF-Spektren von 5AI₂ nach Anregung in intramolekulare S_1 -Schwingungsniveaus. Das unterste Spektrum resultiert aus der Anregung des 0_0^0 -Übergang des 5AI-Monomers erhalten und ist als Vergleich angeführt. Die Wellenzahlen und Zuordnungen sind in Tabelle 3.21 zusammengestellt.

gungsbanden die Buchstaben a bis h verwendet werden, um sie von den Monomerschwingungen zu unterscheiden. So entspricht beispielsweise die Monomerschwingung 38_1 der Dimerschwingung a_1 , der Oberton 44_2 entspricht der Dimerschwingung b_2 . Eine Übersicht über die Korrelation findet sich in Tabelle 3.18 und ist zusätzlich in den DF-Spektren des 5AI-Monomers in Abbildung 3.24 gekennzeichnet.

Anregung der Ursprungsbande bei $\nu_0(5AI_2) = 29454 \text{ cm}^{-1}$ führt zu zwei Banden $\gamma_1 = 71 \text{ cm}^{-1}$ und $\sigma_1 = 107 \text{ cm}^{-1}$. Weiterhin zeigt sich ein zum DF-Spektrum von 5AI ähnliches Quartett mit Maxima bei $\nu''_{\text{rel.}} = 440, 450, 467$ und 479 cm^{-1} sowie Banden bei $\nu''_{\text{rel.}} = 613$ und 758 cm^{-1} . Die letzten beiden Banden weisen zusätzlich Schwingungssatelliten mit einer Blauverschiebung von etwa 10 cm^{-1} auf.

Bei Anregung der Bande bei $\nu'_{\text{rel.}} = 75 \text{ cm}^{-1}$ weist γ_1 eine maximale Intensität auf und es lässt sich eine weitere Bande von geringerer Intensität bei $\nu''_{\text{rel.}} = 144 \text{ cm}^{-1}$ erkennen. Das Bandenmuster aus dem DF-Spektrum der 0_0 -Bande tritt mit einer Blauverschiebung von 70 cm^{-1} auf.

Die Anregung der Bande bei $\nu'_{\text{rel.}} = 113 \text{ cm}^{-1}$ führt zu einer sehr intensiven Schwingungsbande σ_1 und zusätzlichen Banden bei $\nu''_{\text{rel.}} = 180$ und 214 cm^{-1} . Auch hier findet sich das Bandenmuster aus dem DF-Spektrum der Ursprungsbande wieder, wobei jede Bande eine Blauverschiebung von etwa 110 cm^{-1} aufweist.

Auffällig ist, dass die Intensität der 0_0 -Bande in der Reihe dieser drei DF-Spektren von unten nach oben abnimmt. So tritt die 0_0 -Bande im DF-Spektrum der Ursprungsbande noch sehr intensiv auf, bei Anregung der Bande bei $\nu'_{\text{rel.}} = 113 \text{ cm}^{-1}$ ist sie hingegen kaum noch zu erkennen.

Die DF-Spektren in Abbildung 3.24b weisen keine intermolekularen Schwingungsbanden auf. Vielmehr zeigt der Großteil der Spektren eine intensive Bande zwischen $\nu''_{\text{rel.}} = 300$ und 500 cm^{-1} , gefolgt von weiteren intensiven Banden um 800 cm^{-1} . Die Wellenzahl der Anregungsbande korreliert dabei mit der Wellenzahl der intensivsten Bande im jeweiligen DF-Spektrum. So zeigt das DF-Spektrum nach Anregung bei $\nu'_{\text{rel.}} = 328 \text{ cm}^{-1}$ beispielsweise eine intensive Bande bei $\nu''_{\text{rel.}} = 315 \text{ cm}^{-1}$, Anregung bei $\nu'_{\text{rel.}} = 433 \text{ cm}^{-1}$ liefert eine intensive Bande bei $\nu''_{\text{rel.}} = 436 \text{ cm}^{-1}$. Eine Ausnahme bildet das DF-Spektrum nach Anregung bei $\nu'_{\text{rel.}} = 308 \text{ cm}^{-1}$. Hier treten zwei vergleichsweise schwache Banden bei $\nu''_{\text{rel.}} = 306$ und 315 cm^{-1} auf. Die wesentlich intensiveren Merkmale dieses Spektrums zeigen sich bei $\nu''_{\text{rel.}} = 752$ sowie 780 cm^{-1} .

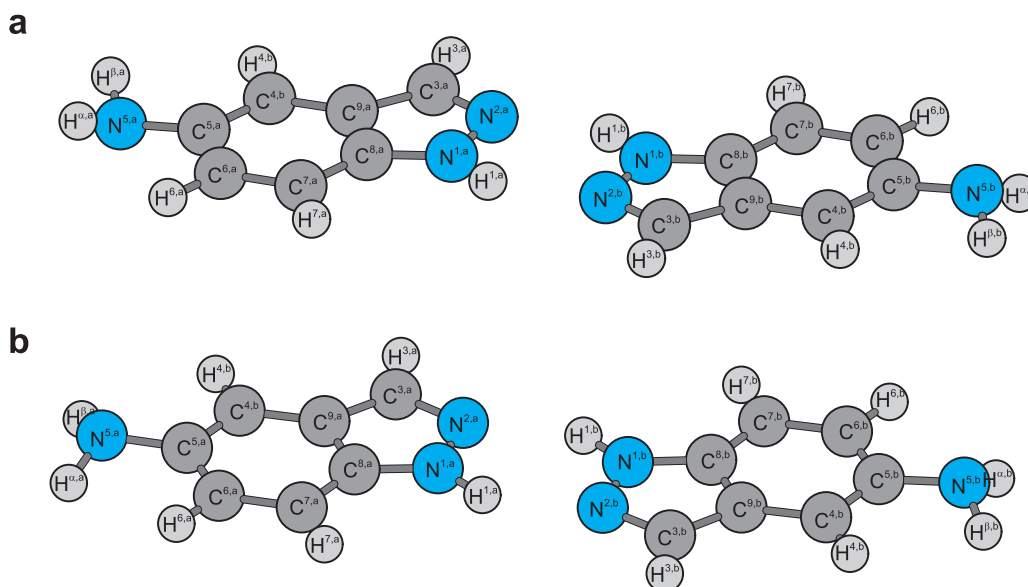


Abb. 3.25: Zwei mögliche Strukturen von 5AI₂ und Benennung der Atome. **a:** Die Struktur gehört zur C_i -Punktgruppe. **b:** Die Struktur gehört zur C_2 -Punktgruppe. Die Strukturparameter finden sich in Tabelle A.3 im Anhang.

3.4.2.2. Strukturoptimierung und quantenchemische Berechnung der Dimerschwingungen

Optimierte Struktur im S_0 -Zustand

Der S_0 -Zustand von 5AI₂ wurde mithilfe des Programmpakets Gaussian09 [93] mit dem TPSS-Funktional und dem cc-pVTZ-Basissatzes optimiert. Eine weitere Rechnung wurde zusätzlich mit Counterpoise-Korrektur durchgeführt.

Die Strukturoptimierung ergibt, abhängig von der gewählten Startstruktur, zwei mögliche Strukturen für 5AI₂. Diese sind in Abbildung 3.25 dargestellt. Die Strukturparameter finden sich in Tabelle A.3. Wie der Abbildung zu entnehmen ist, befinden sich die H^α- und H^β-Atome beider Monomereinheiten in Struktur b auf derselben Seite der Dimerebene, wodurch diese der C_2 -Punktgruppe zugeordnet werden kann. In Struktur a hingegen befinden sich die H^α- und H^β-Atome der einen Monomereinheit oberhalb, die der anderen unterhalb der Dimerebene. Diese Struktur kann der C_i -Punktgruppe zugeordnet werden. Energetisch unterschieden sich beide Strukturen nicht voneinander. Die Bindungsenergie beträgt 44.17 kJ mol⁻¹ für die C_2 -Struktur und 44.19 kJ mol⁻¹ für die C_i -Struktur. Somit ist die Bindungsenergie des S_0 -Zustands für 5AI₂ geringfügig höher für Ia₂.

Optimierte Struktur im S_1 -Zustand

Der S_1 -Zustand wurde mit dem Programmpaket Gaussian09 auf TDDFT B3LYP/cc-pVTZ-Niveau optimiert. Als Startstruktur wurde die C_i -symmetrische Dimerstruktur verwendet. In der daraus resultierenden Struktur für den S_1 -Zustand besitzt die eine Monomereinheit eine vollständig planare Struktur, die identisch zum S_1 -Zustand von 5AI ist, die zweite Monomereinheit besitzt jedoch eine abgewinkelte NH_2 -Gruppe und entspricht damit dem S_0 -Zustand von 5AI. Die vertikale Anregungsenergie beträgt 28183 cm^{-1} ($\approx 3.94 \text{ eV}$). In einer zweiten Rechnung wurde die vertikale Anregungsenergie ausgehend von einer C_i -symmetrischen Startstruktur für 5AI_2 berechnet. Hierfür ergaben sich abweichende Werte von 31647 cm^{-1} ($\approx 3.924 \text{ eV}$) und eine Oszillatorenstärke von Null für den $S_1 \leftarrow S_0$ - sowie 32059 cm^{-1} ($\approx 3.975 \text{ eV}$) und eine geringe Oszillatorenstärke von etwa 0.12 für den $S_2 \leftarrow S_0$ -Übergang.

Eine Struktur mit einer vollständig planaren und einer gewinkelten Monomereinheit im S_1 -Zustand könnte als Lokalisierung der Anregungsenergie auf einer der beiden Monomereinheiten interpretiert werden. Da beide Monomere jedoch identisch und ihre angeregten Zustände somit entartet sind, ergibt sich der angeregte Zustand des Dimers aus der Superposition der Wellenfunktionen der angeregten Zustände beider Monomere. Die Anregung sollte sich demnach gleichermaßen über beide Monomere verteilen. Die quantenchemischen Rechnungen scheinen demnach ein falsches Bild zu liefern. Es werden daher bei den folgenden Analysen zwei mögliche Strukturen in Betracht gezogen. Einerseits ist eine vollständig planare Struktur mit C_{2h} -Symmetrie denkbar, andererseits eine dem S_0 -Zustand ähnliche C_i - oder C_2 -symmetrische Struktur.

Intermolekulare Schwingungen im S_0 - und S_1 -Zustand

Die Schwingungsrechnungen wurden für den S_0 -Zustand auf TPSS/cc-pVTZ- und für den S_1 -Zustand auf TDDFT B3LYP/cc-pVTZ-Niveau durchgeführt. Dabei wurden die Schwingungen im S_0 -Zustand ausgehend von der C_i -symmetrischen Dimerstruktur berechnet, die für den S_1 -Zustand ausgehend von der oben beschriebenen berechneten Struktur. Für den S_0 -Zustand wurde die Rechnung zusätzlich mit Counterpoise-Korrektur durchgeführt.

Für 5AI_2 ergeben sich insgesamt 96 Normalschwingungen, von denen sechs als intermolekulare Schwingungen identifiziert werden können. Die Schwingungsformen entsprechen denen von Ia_2 und sind nicht separat abgebildet. Ebenso unterscheiden sich die Schwingungsformen im S_0 - und S_1 -Zustand kaum. Die berechneten Wellenzahlen sind in Tabelle 3.17 zusammengestellt.

Tab. 3.17: Wellenzahlen der intermolekularen Schwingungsmoden für 5AI₂ auf TPSS/cc-pVTZ-Niveau für der S_0 -Zustand und auf TDDFT B3LYP/cc-pVTZ-Niveau für den S_1 -Zustand. CP=Counterpoise korrigiert. Alle Werte sind in cm⁻¹. Weitere Erläuterungen siehe Text.

S_0							S_1	
Mode	Beschreibung	C_i	berechn. Wellenz.	CP korr.	C_2	berechn. Wellenz.	C_1^a	
δ	buckle	a_u	11	11	a	11	a	10
β	cogwheel	a_u	42	43	b	42	a	35
τ	twist	a_u	43	41	a	43	a	43
ρ	rocking	a_g	47	46	b	47	a	48
γ	shear	a_g	78	76	a	78	a	77
σ	stretch	a_g	114	112	a	114	a	114

a Die C_1 -Symmetrie ergibt sich zwar aus der Strukturoptimierung für den S_1 -Zustand, sinnvoller ist allerdings eine C_{2h} -, C_i - oder C_2 -symmetrische Struktur.

Die Wellenzahlen für die Counterpoise-korrigierten Rechnungen liefern Werte, die sich um maximal 2 cm⁻¹ von den übrigen Rechnungen unterscheiden. Auch sind die Wellenzahlen für die C_i - und die C_2 -symmetrische Dimerstruktur identisch.

Die Wellenzahlen im S_1 -Zustand entsprechen weitestgehend denen des S_0 -Zustands, die größte Abweichung findet sich wie beim Ia₂ in der *cogwheel*-Mode, bei der die S_1 -Schwingungswellenzahl ungefähr 7 cm⁻¹ niedriger liegt als im S_0 -Zustand.

Intramolekulare Schwingungen im S_0 - und S_1 -Zustand

Bei den übrigen 90 Normalmoden handelt es sich um intramolekulare Schwingungen, die in gleicher Weise wie für Ia₂ klassifiziert werden können. Jede Monomerschwingung ergibt demnach im Dimer zwei Schwingungen, wobei sich die eine symmetrisch, die andere antisymmetrisch bezüglich eines Symmetrieelements des Dimers verhält. Da das Dimer jedoch entweder als C_i - oder als C_2 -symmetrisch klassifiziert werden kann, ändert sich somit auch das Symmetrieelement, auf das sich die Symmetrie oder Antisymmetrie der Schwingung bezieht. So wird beispielsweise eine Monomerschwingung in der C_i -Struktur zu einer a_g - und einer a_u -symmetrischen, in der C_2 -Struktur jedoch zu einer a - und einer b -symmetrischen Schwingung.

Die Wellenzahlen ausgewählter Schwingungen sind in Tabelle 3.19 aufgeführt. Die Korrelation zwischen Dimer- und Monomerschwingung findet sich in Tabelle 3.18. Die „±“-Indizes der Schwingungen beziehen sich auf das Symmetrieverhalten bei der Inversion im C_i -symmetrischen Dimer.

Tab. 3.18: Korrelation zwischen 5AI-Monomer und 5AI₂-Dimerschwingung. *ip* = *in-plane*, *oop* = *out-of-plane*

5AI	5AI ₂	
44	b [±]	<i>oop</i>
43	c [±]	<i>oop</i>
42	g [±]	<i>ip</i>
41	h [±]	<i>oop</i>
38	a [±]	<i>ip</i>
37	d [±]	<i>ip</i>
35	e [±]	<i>ip</i>
31	f [±]	<i>ip</i>

Tab. 3.19: Wellenzahlen ausgewählter intramolekularer Schwingungen von 5AI₂ auf TPSS/cc-pVTZ-Niveau für den S₀-Zustand. Die „±“-Indizes geben das Symmetrieverhalten gegenüber der Inversion innerhalb der C_i-Geometrie wieder. CP = Counterpoise korrigiert. *ip* = *in-plane*, *oop* = *out-of-plane*. Weitere Erläuterungen siehe Text.

Dimer Mode	C _i	berech Wellenz./ cm ⁻¹	cp korr. cm ⁻¹	C ₂	berech Wellenz./ cm ⁻¹	Monomer Mode	
b ⁺	a _g	227	227	b	227	44 ₁	<i>oop</i>
b ⁻	a _u	228	228	a	228		
c ⁻	a _u	252	252	a	252	43 ₁	<i>oop</i>
c ⁺	a _g	252	252	b	252		
g ⁻	a _u	309	309	b	309	42 ₁	<i>ip</i>
g ⁺	a _g	314	314	a	314		
h ⁻	a _u	355	355	a	355	41 ₁	<i>oop</i>
h ⁺	a _g	355	355	b	355		
a ⁻	a _u	428	428	b	428	38 ₁	<i>ip</i>
a ⁺	a _g	433	433	a	433		
b ₂ ⁺	a _g × a _g	454	453	b × b	454	44 ₂	<i>oop</i>
b ₂ ⁻	a _u × a _u	457	457	a × a	457		
b ₁ ⁻ c ₁ ⁻	a _u × a _u	480	480	b × b	478	43 ₁ 44 ₁	<i>oop</i>
b ₁ ⁺ c ₁ ⁺	a _g × a _g	479	478	a × a	480		
d ⁻	a _u	472	472	b	472	37 ₁	<i>ip</i>
d ⁺	a _g	479	478	a	479		
e ⁻	a _u	608	608	b	609	35 ₁	<i>ip</i>
e ⁺	a _g	610	611	a	609		
f ⁻	a _u	759	759	b	759	31 ₁	<i>ip</i>
f ⁺	a _g	759	759	a	758		

Bei Annahme der Quasiplanarität für das Monomer, ergibt sich für das Dimer C_{2h} -Symmetrie. Jede *in-plane*-Mode des Monomers wird dann im Dimer in eine a_g - und b_u -Mode aufgespalten, jede *out-of-plane*-Mode hingegen in eine a_u - und b_g -Mode. Die in Tabelle 3.19 verwendeten Indizes sind direkt auf die C_i -Punktgruppe übertragbar, für die C_2 -Punktgruppe sind sie jedoch nur bedingt anwendbar. Korreliert die Dimerschwingung nämlich mit einer *in-plane*-Monomerschwingung und ist mit einem „+“-gekennzeichnet, so entspricht dies sowohl in der C_i - als auch in der C_2 -Punktgruppe den symmetrischen Elementen a_g bzw. a . Ein „-“ kennzeichnet dementsprechend die Elemente a_u und b . Korreliert die Dimerschwingung jedoch mit einer *out-of-plane*-Monomerschwingung, so entspricht ein „+“ nur in der C_i -Punktgruppe dem Element a_g , in der C_2 -Punktgruppe jedoch dem Element b . Umgekehrt steht das „-“ in der C_i -Punktgruppe für a_u , in der C_2 -Punktgruppe jedoch für a .

Aufgrund der berechneten Dimerstruktur für den S_1 -Zustand weisen auch die intramolekularen Schwingungen eine Lokalisierung der Schwingungsanregung auf einem der beiden Monomere auf. Da dies aus den oben genannten Gründen als falsch angesehen werden kann, wird in dieser Arbeit darauf verzichtet, die errechneten intramolekularen Schwingungswellenzahlen des S_1 -Zustands für die weitere Analyse zu verwenden.

3.4.2.3. Exzitonenaufspaltung

Die genaue Struktur von $5AI_2$ im S_1 -Zustand ist nicht bekannt. Es können zwei Möglichkeiten in Betracht gezogen werden.

- i.* Wenn davon ausgegangen wird, dass der S_1 -Zustand des $5AI$ -Monomers planar ist, ist anzunehmen, dass auch der S_1 -Zustand von $5AI_2$ planar ist. In diesem Fall kann eine C_{2h} -Symmetrie angenommen werden.
- ii.* Bei Annahme eines nichtplanaren S_1 -Zustands, bei dem sich die $H^{\alpha/\beta}$ -Atome der Aminogruppe jeweils ober- oder unterhalb der Dimerebene befinden, kann wahlweise eine C_i - oder C_2 -Symmetrie angenommen werden.

Mit der berechneten Orientierung des Übergangsdipolmoments für den $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergang im $5AI$ -Monomer kann die Exzitonenaufspaltung nach der beim Ia_2 angewandten Methode berechnet werden. Dabei ergeben sich sowohl für die Orientierung als auch für die Größe des Übergangsdipolmoments vergleichbare Werte. Eine Symmetriebetrachtung liefert bei Annahme einer planaren Struktur von $5AI_2$ im S_1 -Zustand B_u -Symmetrie für den E^+ - sowie A_g -Symmetrie für den E^- -Zustand. Bei Annahme einer nichtplanaren C_i -symmetrischen Struktur ergibt sich für den E^+ -Zustand A_u -Symmetrie und für den

E^- -Zustand A_g -Symmetrie. Für eine C_2 -symmetrische Struktur ergibt sich B - und A -Symmetrie für den E^+ - und E^- -Zustand. Da das Übergangsdipolmoment wie B_u , A_u oder B in C_{2h} , C_i oder C_2 transformiert, ist für alle drei Strukturen nur der Übergang zum E^+ -Zustand erlaubt.

Unter Verwendung von Formel 3.19 ergibt sich für die planare Struktur eine Exzitonenaufspaltung von $E = 2V_{dd} \approx 68 \text{ cm}^{-1}$. Hierbei wurde ein Abstand von $R = 8 \text{ \AA}$ zwischen den Schwerpunkten im Dimer, ein Übergangsdipolmoment von $\mu = 2.09 \text{ D}$ und ein Winkel von $\theta = 75^\circ$ zugrunde gelegt. Die Abweichung um den Faktor 0.5 zum berechneten Wert für Ia_2 ist hierbei hauptsächlich in der $1/R^3$ -Abhängigkeit in Formel 3.19 zu sehen. Aufgrund der zusätzlichen Aminogruppe verschieben sich die Massenschwerpunkte im 5AI-Monomer, sodass sich ein größerer Abstand der Punktdipole ergibt. Sinnvoller ist hier die Verwendung des Abstandes, der auch für Ia_2 berechnet wurde. So ergibt sich mit $R = 6.8 \text{ \AA}$ ein zum Ia_2 vergleichbarer Wert von $E = 2V_{dd} \approx 110 \text{ cm}^{-1}$.

3.4.2.4. Schwingungszuordnung im S_0 - und S_1 -Zustand

Der nachfolgende Abschnitt beinhaltet die Zuordnungen der inter- und intramolekularen Schwingungsbanden in den DF-Spektren von 5AI₂. Die Zuordnungen basieren dabei auf den folgenden drei Kriterien:

- i.* Übereinstimmung zwischen den experimentell beobachteten und den quantenchemisch berechneten Schwingungswellenzahlen.
- ii.* Korrespondenz der Schwingungswellenzahlen und Intensitäten im S_1 - und S_0 -Zustand.
- iii.* Vergleich mit den Beobachtungen für Ia_2 .

Hinsichtlich der Auswahlregeln für vibronische $S_1 \leftrightarrow S_0$ -Übergänge müssen für 5AI₂ zwei Fälle betrachtet werden:

- i.* Bei einem nichtplanaren C_i - oder C_2 -symmetrischen S_1 -Zustand sind a_g - und b -Fundamentalschwingungen erlaubt, wenn sie an den E^+ -Zustand koppeln, a_u - und b_u -Fundamentalschwingungen sind hingegen erlaubt, wenn sie an den E^- -Zustand koppeln, unabhängig davon ob es sich um eine *in-plane* oder *out-of-plane* Schwingung handelt.
- ii.* Für einen planaren C_{2h} -symmetrischen S_1 -Zustand ergeben sich dieselben Auswahlregeln wie für Ia_2 . *In-plane*-Moden sind demnach als Fundamentalschwingungen

Tab. 3.20: Experimentelle Wellenzahlen und deren Zuordnungen zu den intermolekularen Schwingungen und Kombinationsbanden von 5AI₂ im S₀- und S₁-Zustand. Alle Werte sind in cm⁻¹ angegeben.

Zuordnung (S ₀)	$\nu''_{\text{rel.}}$	Zuordnung (S ₁)	$\nu'_{\text{rel.}}$
γ_1	71	γ^1	75
σ_1	107	σ^1	113
τ_2 od. β_2	81		
γ_2	144		
$\gamma_1\sigma_1$	180		
σ_2	214		

erlaubt und koppeln je nach Symmetrie an den E⁺- oder E⁻-Zustand, *out-of-plane*-Moden sind nur als Kombinations- oder Obertonschwingung erlaubt.

Alle in den DF-Spektren auftretenden Banden müssen unabhängig von der angenommenen Struktur des S₁-Zustands totalsymmetrisch sein.

Zuordnung der inter- und molekularen Schwingungen im S₀- und S₁-Zustand.

Die experimentellen Schwingungswellenzahlen und deren Zuordnungen sind in Tabelle 3.20 zusammengestellt.

(1) Die „shearing“ Schwingung γ

Die γ -Schwingung kann im DF-Spektrum anhand der intensiven Schwingungsbande bei $\nu'' = 71 \text{ cm}^{-1}$ nach Anregung bei $\nu'_{\text{rel.}} = 75 \text{ cm}^{-1}$ identifiziert werden. Ebenso findet sich hier der Oberton $\gamma_2 = 144 \text{ cm}^{-1}$. Die Fundamentale $\gamma_1 = 71 \text{ cm}^{-1}$ zeigt sich auch im DF-Spektrum nach Anregung der Ursprungsbande von 5AI₂. γ koppelt dabei an den E⁺-Zustand. Die Wellenzahl ist in guter Übereinstimmung mit den Schwingungsrechnungen und den Beobachtungen für Ia₂. Der berechnete Wert für γ_1 liegt je nach Methode ungefähr 7 cm⁻¹ höher, als der experimentell ermittelte, der berechnete Wert für γ^1 nur etwa 2 cm⁻¹.

Wie erwartet treten die intramolekularen Schwingungen a bis f bei Anregung von γ^1 um 75 cm⁻¹ verschoben im DF-Spektrum auf und werden folglich als $x\gamma_1$ identifiziert, wobei x eine intramolekulare Schwingung a bis f darstellt.

(2) Die „stretching“ Schwingung σ

Die σ -Schwingung kann im DF-Spektrum der Bande bei $\nu''_{\text{rel.}} = 107 \text{ cm}^{-1}$ zugeordnet werden, die mit der Anregungsbande bei $\nu'_{\text{rel.}} = 113 \text{ cm}^{-1}$ korreliert. Die σ -Mode koppelt dabei an den E⁺-Zustand. Sowohl im DF-Spektrum der γ^1 - als auch der σ^1 -Bande lässt sich die Kombinationsschwingung $\gamma_1\sigma_1 = 180 \text{ cm}^{-1}$ identifizieren.

Der berechneten Wert für σ stimmt im Fall der S_1 -Schwingung sehr gut mit dem experimentellen überein, im Fall der S_0 -Schwingung liegt der experimentelle Wert jedoch etwa 7 cm^{-1} unter dem berechneten.

Trotz der höheren berechneten Bindungsenergie für 5AI_2 von 44.1 kJ mol^{-1} ist die Wellenzahl von $\sigma_1 = 107\text{ cm}^{-1}$ etwa 5 cm^{-1} geringer als für Ia_2 , für das eine geringere Bindungsenergie von 39.2 kJ mol^{-1} berechnet wurde.

(3) Die „buckle“ Schwingung δ

Die blauverschobenen Schwingungssatelliten der Banden e und f in den DF-Spektren in Abbildung 3.24a lassen sich als $e_1^- \delta_1$ und $f_1^- \delta_1$ identifizieren. Es ergibt sich somit eine Wellenzahl von $\delta_1 \approx 12\text{ cm}^{-1}$. Die e^- - und f^- -Symmetrie innerhalb der Kombinationsbande resultiert dabei aus der a_u -Symmetrie von δ .

(4) Die Obertöne der „twist“ und der „cogwheel“ Schwingung τ_2 und β_2

Bei Anregung von $\gamma^1 = 75\text{ cm}^{-1}$ tritt auf der Flanke der γ_1 -Bande ein weiteres Maximum bei $\nu''_{\text{rel.}} = 81\text{ cm}^{-1}$ auf. In Analogie zu Ia_2 kann dieses als τ_2 oder β_2 identifiziert werden. Da sich die berechneten Schwingungswellenzahlen von $\tau_1 = 43\text{ cm}^{-1}$ und $\beta_1 = 42\text{ cm}^{-1}$ kaum unterscheiden und zudem keine dieser beiden Banden in einem der anderen Spektren vorhanden ist, bleibt die Zuordnung hier nicht eindeutig.

Nach Anregung bei $\nu'_{\text{rel.}} = 308\text{ cm}^{-1}$ tritt im DF-Spektrum eine Bande auf, die einer Kombinationsschwingung mit der β_1 -Mode zugeordnet werden kann. Dies führt zu $\beta_1 = 42\text{ cm}^{-1}$. Allerdings ist die Zuordnung ebenso unsicher, da die Kombination auch mit τ_1 gebildet werden könnte.

Zuordnung der intramolekularen Schwingungen im S_0 - und S_1 -Zustand.

Die experimentellen Wellenzahlen der Schwingungsbanden und Zuordnungen sind in Tabelle 3.21 zusammengestellt.

3.4. Spektren der 5-Aminoindazol-Komplexe

Tab. 3.21: Experimentelle Wellenzahlen und Zuordnungen der intramolekularen Schwingungen sowie der Kombinationsbanden aus inter- und intramolekularen Schwingungen für 5AI₂ im S_0 - und S_1 -Zustand. Alle Werte sind in cm^{-1} angegeben.

Zuordnung	$\nu''_{\text{rel.}}$	Zuordnung	$\nu'_{\text{rel.}}$	Zuordnung	$\nu''_{\text{rel.}}$	Zuordnung	$\nu'_{\text{rel.}}$
S_0		S_1		S_0		S_1	
g_1^-	306	$g^1(E^-)$	308	$e_1^+ \gamma_2$	685		
g_1^+	315	$g^1(E^+)$	326	$b_2 c_1$	688		
h_1^+	326	h^1	285	$e_1^- \gamma_1 \delta_1$	697		
$g_1^- \beta_1$	348			$e_1^+ \sigma_1$	722		
?	368			$e_1^- \delta_1 \sigma_1$	734		
?	389			$a_1^+ g_1^+$	752		
?	412			f_1^+	758		
?	416			$f_1^- \delta_1$	768		
a_1^+	435	a^1	433	$b_2^- h_1^+$	777		
b_2^+	440	b^2 ^a	449	$b_1 c_1 g_1^+$	780		
b_2^-	450			$d_1^- g_1^-$	785		
$b_1 c_1$	467			$d_1^+ g_1^+$	793		
d_1^+	479			$d_1^+ h_1^+$	806		
c_2	485	c^2 ^a	449	$b_2^+ b_1^- k_1^-$	819		
$b_2^+ \gamma_1$	512			$f_1^+ \gamma_1$	829		
$b_2^- \gamma_1$	522			i_2^-	835		
$c_1^+ \gamma_1$	539			$f_1^- \delta_1 \gamma_1$	841		
$d_1^+ \gamma_1$	548			?	858		
$b_2^+ \gamma_1$	555			$f_1^+ \sigma_1$	865		
$g_1^+ c_1$	560			?	868		
$c_1^+ \sigma_1$	575			$a_1^+ b_2^+$	872		
$b_2^+ \gamma_2$	584			a_2^+	875		
$d_1^+ \sigma_1$	587			$f_1^- \delta_1 \sigma_1$	877		
$b_2^- \gamma_2$	594			$b_1 c_1 i_1^-$	881		
e_1^+ od. $c_1^+ \gamma_2$	613	e^1	583	?	885		
$d_1^+ \gamma_2$	620			?	899		
$e_1^- \delta_1$	625			$a_1^+ b_1 c_1$	902		
g_2^-	630			?	910		
g_2^+	635			$b_2^- b_1 c_1$	915		

3.4. Spektren der 5-Aminoindazol-Komplexe

Fortsetzung

Zuordnung	$\nu''_{\text{rel.}}$	Zuordnung	$\nu'_{\text{rel.}}$	Zuordnung	$\nu''_{\text{rel.}}$	Zuordnung	$\nu'_{\text{rel.}}$
S_0		S_1		S_0		S_1	
b_2c_2	929			?	985		
$b_2^+c_2$	933			$a_2b_2^+\gamma_2$	1014		
$b_1c_1d_1^+$	941			$b_4^+\gamma_2$ od. $d_2^+\gamma_1$	1019		
$a_2^+\gamma_1$	945			$b_1c_1i_1^-\gamma_2$	1025		
d_2 od. $f_1^-\gamma_2\delta_1$	958			$b_3c_1\gamma_2$	1049		
d_2	981			$e_1^+b_2^+$	1053		

a Die Zuordnung kann entweder b^2 oder c^2 sein.

Wie bei Ia_2 lassen sich die intramolekularen Dimerschwingungen von 5AI_2 mit Banden im DF-Spektrum des 5AI -Monomers korrelieren. So treten die sechs signifikantesten Banden 38_1 , 44_2 , 43_144_1 , 37_1 , 35_1 und 31_1 des 5AI -Monomers als a_1 , b_2 , b_1c_1 , d_1 , e_1 und f_1 in den DF-Spektren von 5AI_2 auf. Handelt es sich um eine Fundamentalschwingung, kann die im Spektrum auftretende Bande dabei eindeutig als symmetrisch („+“) identifiziert werden. Nicht eindeutig hingegen ist die Zuordnung, wenn es sich um Kombinations- oder Obertonschwingungen handelt. So kann es sich bei dem c_2 -Oberton beispielsweise um c_2^+ oder c_2^- , bei b_1c_1 um $b_1^+c_1^+$ oder $b_1^-c_1^-$ handeln. Beide Kombinationen sind erlaubt und unterscheiden sich zudem nur gering in der berechneten Wellenzahl. Aufgrund der unbekanntenen Struktur sowie der nicht verlässlichen quantenchemischen Schwingungsrechnungen des S_1 -Zustands kann über die Symmetrie der S_1 -Schwingungsbanden keine Aussage getroffen werden.

Die im DF-Spektrum des 5AI -Monomers auftretenden Banden 44_2 , 43_144_1 und 37_1 können im Dimerspektrum als b_2^+ , b_1c_1 und d_1^+ identifiziert werden. Die mit der 38_1 -Mode korrelierende Dimerschwingung a_1^+ ist jedoch in diesem Spektrum nicht zu erkennen. Diese tritt jedoch als $a_1^+ = 435 \text{ cm}^{-1}$ nach Anregung bei $\nu'_{\text{rel.}} = 433 \text{ cm}^{-1}$ auf, sodass die Anregungsbande als $a^1 = 433 \text{ cm}^{-1}$ identifiziert werden kann. Die Wellenzahlen der Schwingungen im S_0 - und S_1 -Zustand stimmen mit denen für 5AI überein. Es ist anzunehmen, dass die a_1^+ -Bande auch im DF-Spektrum von 5AI_2 nach Anregung der Ursprungsbande vorhanden ist, jedoch von der wesentlich intensiveren b_2^+ -Bande verdeckt wird.

Anregung bei $\nu'_{\text{rel.}} = 285 \text{ cm}^{-1}$ führt zu einer intensiven Bande bei $\nu''_{\text{rel.}} = 326 \text{ cm}^{-1}$, die in Analogie zur Monomerbande $41_1 = 339 \text{ cm}^{-1}$ als h_1^+ identifiziert werden kann. Auch stimmen die entsprechenden S_1 -Schwingungswellenzahlen von $41^1 = 292 \text{ cm}^{-1}$ und $h^1 = 285 \text{ cm}^{-1}$ gut überein. Die Anregung der h^1 -Mode wäre allerdings nur im Fall einer nichtplanaren Struktur des S_1 -Zustands erlaubt, da es sich um eine *out-of-plane* Schwingung handelt.

Im LIF-Anregungs- und R2PI-Spektrum von 5AI_2 treten zwei Banden bei $\nu'_{\text{rel.}} = 308$ und 326 cm^{-1} auf. Das DF-Spektrum aus der Anregung bei $\nu'_{\text{rel.}} = 308 \text{ cm}^{-1}$ zeigt zwei Banden bei $\nu''_{\text{rel.}} = 306$ und 315 cm^{-1} , deren Wellenzahlen auch in Kombinationsbanden auftreten. Anregung bei $\nu'_{\text{rel.}} = 326 \text{ cm}^{-1}$ liefert hingegen nur eine intensive Bande bei $\nu''_{\text{rel.}} = 315 \text{ cm}^{-1}$ im DF-Spektrum. Anhand der berechneten Schwingungswellen lassen sich die Banden als $g_1^- = 306 \text{ cm}^{-1}$ und $g_1^+ = 315 \text{ cm}^{-1}$ identifizieren, obwohl die g_1^- -Bande formal eigentlich symmetrieverboten ist. Anhand dieser Zuordnung kann aber eine qualitative Aussage über die Exzitonenaufspaltung im 5AI_2 gemacht werden. Aufgrund ihrer Symmetrie muss die g^{1+} -Mode an den E^+ -Zustand und die g^{1-} -Mode an den E^- -Zustand koppeln. Wenn die Wellenzahlen von g^{1-} und g^{1+} annähernd gleich sind und

die Bande bei $\nu'_{\text{rel.}} = 308$ als g^{1-} im E^- -Zustand, die bei $\nu'_{\text{rel.}} = 326$ als g^{1+} im E^+ -Zustand identifiziert wird, ergibt sich die Exzitonenaufspaltung aus der Differenz beider Schwingungswellenzahlen zu

$$\Delta E_{5\text{AI}_2} \leq 18\text{cm}^{-1} .$$

Anregung bei $\nu'_{\text{rel.}} = 449 \text{ cm}^{-1}$ führt zu den zwei intensiven Banden $b_2^- = 450 \text{ cm}^{-1}$ und $c_2 = 485 \text{ cm}^{-1}$. Bei der Anregungsbande kann es sich um sowohl um b^2 als auch um c^2 handeln. Die Zuordnung von $b_2^- = 450 \text{ cm}^{-1}$ in diesem Spektrum bedingt, dass der im DF-Spektrum der Ursprungsbande auftretende Oberton $b_2^+ = 440$ sein muss. Die berechnete Wellenzahl für b_2^+ ist zudem geringer als für b_2^- .

Für die Anregungsbande bei $\nu'_{\text{rel.}} = 419 \text{ cm}^{-1}$ konnte keine passende Zuordnung gefunden werden, ebenso konnten die im DF-Spektrum auftretenden intensiven Banden bei $\nu''_{\text{rel.}} = 412$ und 416 cm^{-1} nicht identifiziert werden. Das 5AI-Monomer zeigt hier keine vergleichbaren Banden, die als Anhaltspunkt dienen können. Die Schwingungsrechnungen ergeben für das Dimer zwar ein Schwingungspaar mit einer Wellenzahl von 420 cm^{-1} im S_0 -Zustand, jedoch korreliert dieses mit der *out-of-plane*-Monomerschwingung 39_1 . Da die Anregungsbande sowohl im LIF-Anregungsspektrum als auch im R2PI-Spektrum sehr intensiv auftritt, ist die Zuordnung zu einer *out-of-plane*-Schwingung eher unwahrscheinlich.

Anregung in die Bande bei $\nu'_{\text{rel.}} = 583 \text{ cm}^{-1}$ führt zu den intensiven Schwingungsbanden $b_2^- \gamma_2 = 585 \text{ cm}^{-1}$ und $e_1^+ = 613 \text{ cm}^{-1}$. Alternativ wäre auch die Zuordnung $c_1 h_1 = 585 \text{ cm}^{-1}$ möglich. Da beide Banden sehr intensiv sind, könnte es sich bei der Anregungsbande um die Überlappung von e^1 und $b^2 \gamma^2$ oder $c^1 h^1$ handeln.

Eine zur f-Mode passende Anregungsbande konnte anhand der gemessenen DF-Spektren nicht identifiziert werden. Die R2PI-Spektren zeigen jedoch mehrere recht intensive Banden oberhalb von 600 cm^{-1} , sodass aufgrund der berechneten Wellenzahlen vermutlich davon ausgegangen werden kann, dass es sich bei diesen Banden unter anderem um die f^1 -Schwingung handelt.

Die experimentell beobachteten intramolekularen Schwingungen sowie deren Oberton- und Kombinationsbanden sind in Tabelle 3.21 zusammengestellt.

3.4.3. Diskussion

Die LIF-Spektren von 5AI weisen eine Reihe von Banden auf, die mithilfe der massenselektiven R2PI-Messungen verschiedenen Komplexen des 5AI zugeordnet werden konnten. Ana-

log zum Ia finden sich neben 5AI_2 und 5AI_3 auch die Wasserkomplexe des 5AI -Monomers und Dimers. Die 5AI -Komplexe zeigen dabei durchweg eine geringere Rotverschiebung als die Ia-Komplexe. Da die Ursache der Rotverschiebung in einem stabileren S_1 -Zustand im Vergleich zum S_0 -Zustand zu sehen ist, weist die geringere Rotverschiebung der 5AI -Komplexen auf einen etwas weniger stabilen S_1 -Zustand als für die Ia-Komplexe hin.

Bei der Zuordnung der einzelnen Banden zu den jeweiligen Komplexen muss berücksichtigt werden, dass eine Komplexbande im R2PI-Spektrum durchaus auch durch Fragmentation eines Komplexes höherer Masse verursacht werden kann. So könnte sich beispielsweise durch die Ionisierung aus dem Trimer ein Monomer lösen, sodass bei der jeweiligen Wellenzahl im R2PI-Spektrum auf der Dimermasse ein Signal auftritt, das allerdings nur durch ein Fragment des Trimers verursacht wird. Das R2PI-Spektrum des Trimers sollte in diesem Fall ebenfalls ein Signal bei derselben Wellenzahl zeigen. Wie aus Abbildung 3.22 entnommen werden kann, lässt sich dieses Verhalten für die Komplexe nicht feststellen. Alle dort gefundenen Banden treten nur auf der jeweiligen Komplexmasse auf und überlagern sich nicht mit Banden aus den anderen Komplexen. Das Monomerspektrum weist hingegen eine Vielzahl von Banden auf, die keineswegs in ihrer Gesamtheit nur dem Monomer zuzuschreiben sind. Hier kann davon ausgegangen werden, dass wirklich nur die Banden zu dem Monomer gehören, die in keinem der Spektren der Komplexmassen auftritt. Einen weiteren Anhaltspunkt liefern die LIF-Anregungsspektren, die bei zwei unterschiedlichen experimentellen Bedingungen aufgenommen wurden. So zeigen sich die Komplexbanden im Falle einer exzentrischen Anregung im Molekularstrahl weitaus weniger intensiv als bei einer Anregung direkt auf der Symmetrieachse des Molekularstrahls.

Das 5AI_2 -Dimer bildet die signifikantesten Komplexbanden im LIF-Anregungsspektrum. Selbst bei einer exzentrischen Anregung lässt sich der 0_0^0 -Übergang bei $\nu_0(5\text{AI}_2) = 29454 \text{ cm}^{-1}$ deutlich erkennen (Abbildung 3.23 a). Dasselbe Verhalten konnte auch für Ia₂ beobachtet werden. Von den Wasserkomplexen lässt sich im LIF-Anregungsspektrum lediglich der Komplex $5\text{AI}\cdot\text{H}_2\text{O}$ nachweisen, die beiden weiteren Komplexe $5\text{AI}\cdot(\text{H}_2\text{O})_2$ und $5\text{AI}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ finden sich zwar im Massenspektrum, ihre geringe Intensität spiegelt sich jedoch schon im relativ schlechten Signal-Rausch-Verhältnis der R2PI-Spektren wider.

Die in diesen Experimenten angenommene Struktur von 5AI_2 beinhaltet eine doppelte Wasserstoffbrückenbindung zwischen den Iminogruppen der Pyrazoleinheiten. Aufgrund der Aminogruppe sind jedoch noch weitere Dimerstrukturen denkbar. Beispielsweise könnte das eine Monomer über die $\text{H}^{\alpha/\beta}$ -Atome der Aminogruppe mit der Iminogruppe des anderen Monomers verknüpft sein. Diese Konstellation erscheint jedoch weniger günstig, da im Falle der Ausbildung zweier Wasserstoffbrücken zumindest die eine Bindung einen größeren Abstand aufweisen sollte als in der planaren Struktur. Für 5AI_2 wurde dies nicht

durch quantenchemische Rechnungen überprüft, allerdings wurden für das gemischte Dimer Ia·5AI derartige Rechnungen durchgeführt. Wie später beschrieben wird, sind diese Isomere nur etwa halb so stabil wie die planare Struktur. Weiterhin ergeben sich andere intermolekulare Schwingungsfrequenzen, die die hier gefunden experimentellen Werte nicht wiedergeben. Es kann also davon ausgegangen werden, dass 5AI₂ ebenso wie Ia₂ planar ist.

Die Exzitonenaufspaltung konnte für 5AI₂ nicht direkt beobachtet werden. Es wurde während der R2PI-Messungen versucht, Spektren auf der Masse eines ¹³C-substituierten Dimers aufzunehmen. Die Spektren erwiesen sich jedoch als stark verrauscht. Zudem war die Massenauflösung nicht ausreichend genug, sodass die Banden der Spektren auf der 5AI₂-¹³C-Masse dieselben waren, wie im Spektrum des reinen ¹²C-Dimers. Eine Deuterierung der Iminogruppe, um einen ähnlichen Effekt wie im Ia₂-*hd* zu erzielen, dürfte sich in diesem Fall als schwierig erweisen, da die Protonen der Aminogruppe zuerst mit den Deuteronen des Lösungsmittels austauschen sollten.

Ungeklärt bleiben die unterschiedlichen Intensitäten der Banden in den LIF- und den R2PI-Spektren. Eine schwankende Laserintensität kann als Ursache nahezu ausgeschlossen werden, da sich die Intensität der Banden in mehreren Messreihen reproduzieren ließ. Eine Zunahme der Laserintensität zu höheren Wellenzahlen ließe zwar die Banden bei höheren Wellenzahlen vergleichsweise intensiver erscheinen, jedoch sollte dieser Effekt gleichermaßen in den LIF- und den R2PI-Spektren auftreten, da in beiden Versuchsaufbauten derselbe Laserfarbstoff für diesen Wellenzahlbereich verwendet wurde.

3.5. Elektronische Effekte im gemischten Dimer 5AI-Ia

Dieses Kapitel befasst sich mit der Fragestellung, ob es möglich ist, ein gemischtes Dimer aus Indazol und 5-Aminoindazol in der Gasphase zu synthetisieren und ob bei der Anregung des energetisch höher gelegenen Indazols besondere elektronische Effekte zu beobachten sind. Aufgrund der großen Energiedifferenz von etwa 4800 cm^{-1} in den 0_0^0 -Anregungsenergien von Ia und 5AI sollten die Monomere im gemischten Dimer getrennt voneinander angeregt werden können. Dies ist schematisch in Abbildung 3.26 dargestellt.

Abbildung 3.27 zeigt R2PI-TOF-Massenspektren einer Ia/5AI-Mischung bei verschiedenen Anregungswellenzahlen. Neben einer Vielzahl an gemischten Komplexen lässt sich hier eindeutig die Anwesenheit des gemischten Dimers 5AI-Ia ($m/z = 251$) erkennen. Anhand der LIF-Anregungs- und massenaufgelösten R2PI-Spektren kann nun untersucht werden, wie sich 5AI-Ia einerseits bei Anregung im Bereich um den 0_0^0 -Übergang von 5AI, andererseits bei Anregung im Bereich um den 0_0^0 -Übergang von Ia verhält.

Die eingehendere Analyse der Spektren und der Versuch vibronischer Zuordnungen erfolgt in Kapitel 3.6.

3.5.1. Experimentelle LIF-Anregungs- und massenaufgelöste R2PI-Spektren

Abbildung 3.28 zeigt LIF-Anregungsspektren von Ia, 5AI sowie einer Ia/5AI-Mischung in den Bereichen der 0_0^0 -Übergänge von 5AI und Ia.

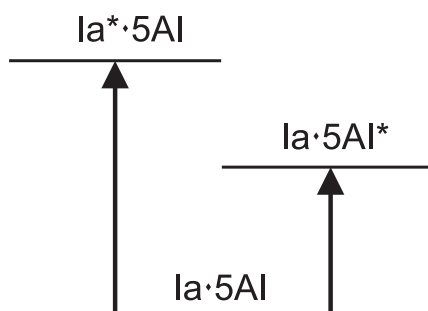


Abb. 3.26: Schematische Darstellung der separaten Anregung der Ia- und 5AI-Monomereinheit im gemischten Dimer 5AI-Ia.

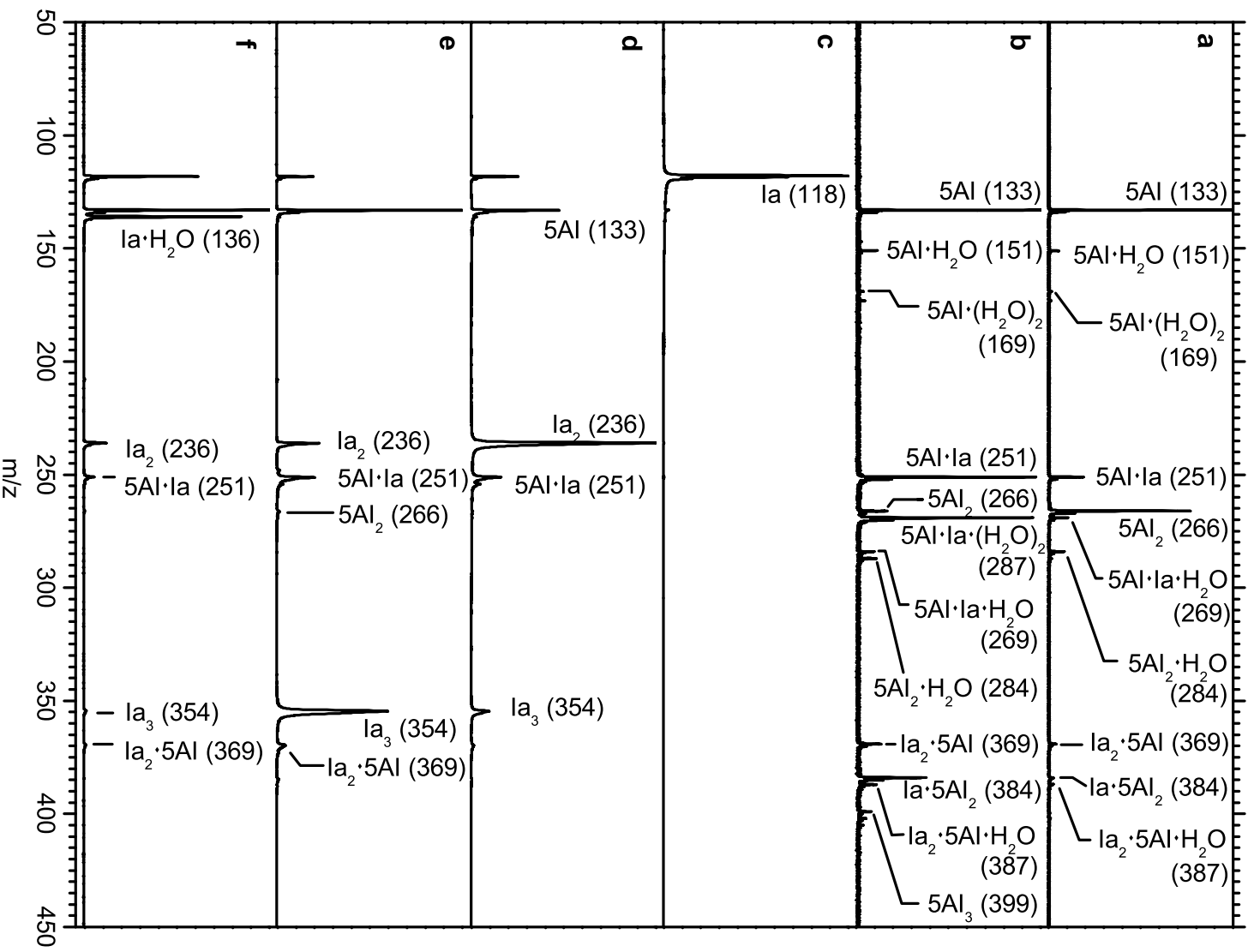


Abb. 3.27: R2PL-TOF-Massenspektrum einer $Ia/5Al$ -Mischung bei Anregungswellenlängen von $\nu' = 29657 \text{ cm}^{-1}$ (a), 29414 cm^{-1} (b), 34472 cm^{-1} (c), 34151 cm^{-1} (d), 34059 cm^{-1} (e) und 34300 cm^{-1} (f). Die Anregungswellenlängen wurden dabei so gewählt, dass sie annähernd mit Signalen im LIF-Anregungsspektrum übereinstimmen. Weitere Erläuterungen siehe Text.

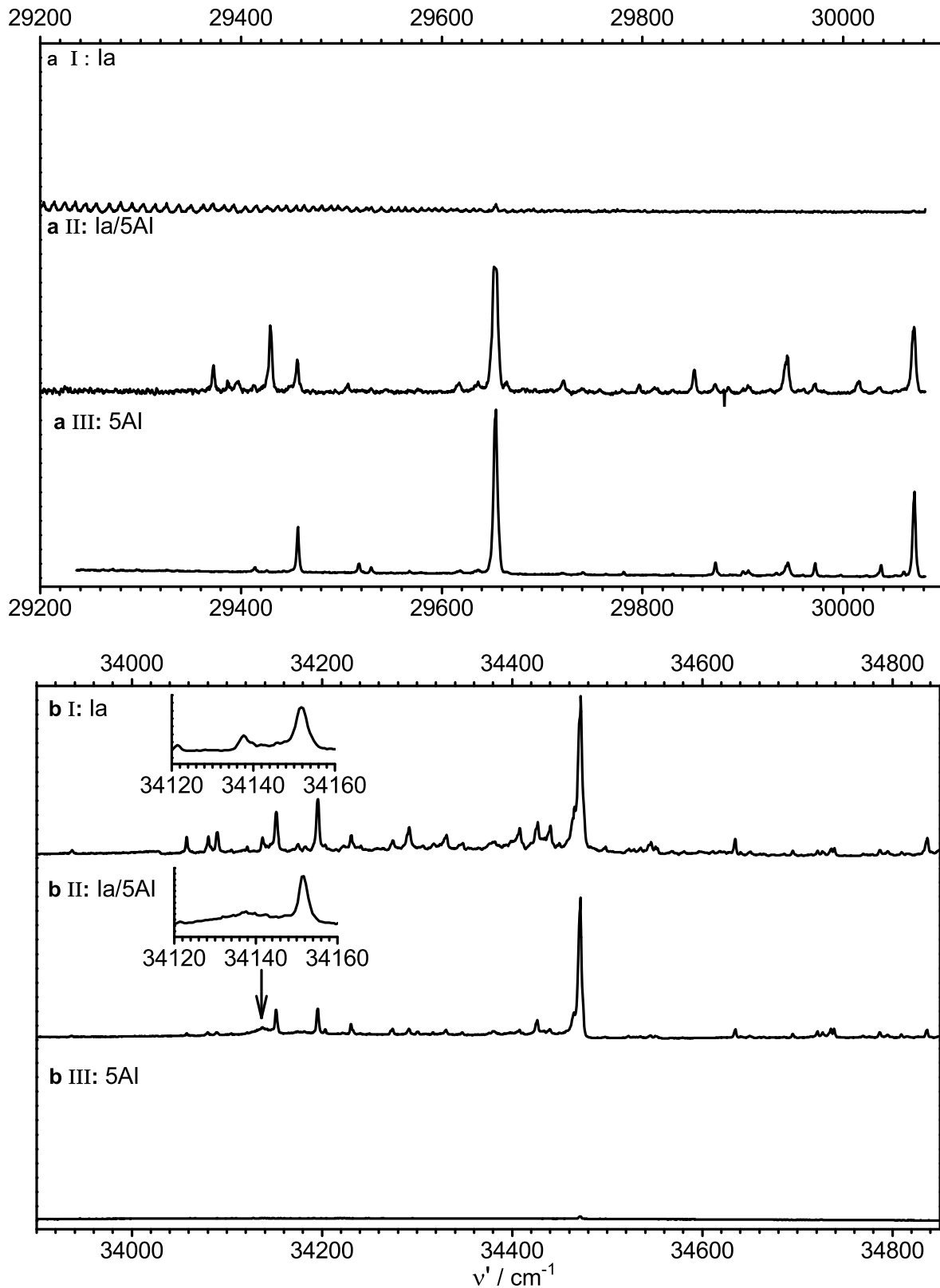


Abb. 3.28: LIF-Anregungsspektren von Ia (**I**), einer Ia/5AI-Mischung (**II**) und von 5AI (**III**) im Bereich der 0_0^0 -Übergänge von 5AI (**a**) und Ia (**b**). Die im Spektrum der Ia/5AI-Mischung im Bereich des Ia-Monomers (bII) mit einem Pfeil gekennzeichnete breite Bande tritt nicht im Spektrum von Ia (bI) auf. Die Oszillation in Spektrum aI entsteht aufgrund einer Schwankung der Laserintensität beim Durchstimmen der Wellenlänge.

Im Bereich des 0_0^0 -Übergangs von 5AI bei $\nu_0(5AI) = 29654 \text{ cm}^{-1}$ weist das LIF-Anregungsspektrum von Ia (Abbildung 3.28aI) keine Banden auf. Das Anregungsspektrum von 5AI (aIII) zeigt neben der 0_0^0 -Bande die bereits in Kapitel 3.4 besprochenen Komplexbanden. Bei Anregung der Ia/5AI-Mischung (aII) zeigt das LIF-Anregungsspektrum Banden, die weder im Spektrum von 5AI- noch in dem von Ia auftreten. Diese werden folglich den gemischten Komplexen von Ia und 5AI zugeschrieben.

Im Bereich des 0_0^0 -Übergangs von Ia bei $\nu_0(Ia) = 34472 \text{ cm}^{-1}$ zeigt das LIF-Anregungsspektrum von 5AI (Abbildung 3.28bIII) keine Banden. Die Anregung von Ia (bIII) führt neben der intensiven 0_0^0 -Bande zu einer Vielzahl an rotverschobenen Komplexbanden (siehe Kapitel 3.2). Bei Anregung der Ia/5AI-Mischung (bII) weisen die Ia-Komplexbanden eine Intensitätsabnahme auf. So zeigen beispielsweise die Banden bei $\nu' = 34058, 34081$ und 34089 cm^{-1} in Spektrum bII eine wesentlich geringere Intensität als in Spektrum bI. Darüber hinaus treten keine Banden auf, die nicht schon im Anregungsspektrum von Ia vorhanden sind. Die Bande bei $\nu' = 34138 \text{ cm}^{-1}$ (siehe Pfeil in Abbildung 3.28bII) wurde im LIF-Anregungsspektrum von Ia einer Ia_3 -Schwingungsbande zugeordnet [66]. Im Spektrum der Ia/5AI-Mischung weist diese allerdings eine wesentlich größere Breite auf, die auf einen Komplex 5AI-Ia mit sehr kurzer Lebensdauer im angeregten Zustand hindeuten könnte. Diese Vermutung wird im Folgenden untersucht.

Abbildung 3.29 zeigt LIF-Anregungs- und massenselektive R2PI-Spektren verschiedener Komplexe in den Bereichen der 0_0^0 -Übergänge von 5AI und Ia.

Zunächst soll hier das R2PI-Spektrum auf der Masse von 5AI-Ia im Bereich um den 5AI-Ursprung (Abbildung 3.29a) betrachtet werden. Das Spektrum zeigt eine definierte Bandenstruktur. Wie die R2PI-Spektren von 5AI-Ia₂ und 5AI₂-Ia belegen, kann eine Fragmentierung höherer Komplexmassen als Ursache dieser Banden ausgeschlossen werden, sodass diese eindeutig dem gemischten Dimer 5AI-Ia zugeschrieben werden können. Weiterhin lässt sich erkennen, dass die im LIF-Anregungsspektrum der Ia/5AI-Mischung auftretenden Banden größtenteils von 5AI-Ia herrühren.

Die R2PI-Spektren im Bereich um den Ia-Ursprung (Abbildung 3.29b) zeigen lediglich für Ia, Ia₂ und Ia₂·H₂O eine definierte Bandenstruktur. Das R2PI-Spektrum von 5AI erweist sich hingegen als diffus. Auf der Masse von 5AI-Ia lassen sich zwar drei Banden bei $\nu' = 34095, 34137$ und 34176 cm^{-1} erkennen, jedoch weisen diese eine große spektrale Breite auf. Sehr schwach ist dieselbe Bandenstruktur auch im Spektrum auf der Masse von 5AI zu erkennen. Im LIF-Anregungsspektrum findet sich lediglich die breite Bande bei $\nu' = 34137 \text{ cm}^{-1}$ wieder, ansonsten tritt keine der Banden auf, die das R2PI-Spektrum von 5AI-Ia zeigt.

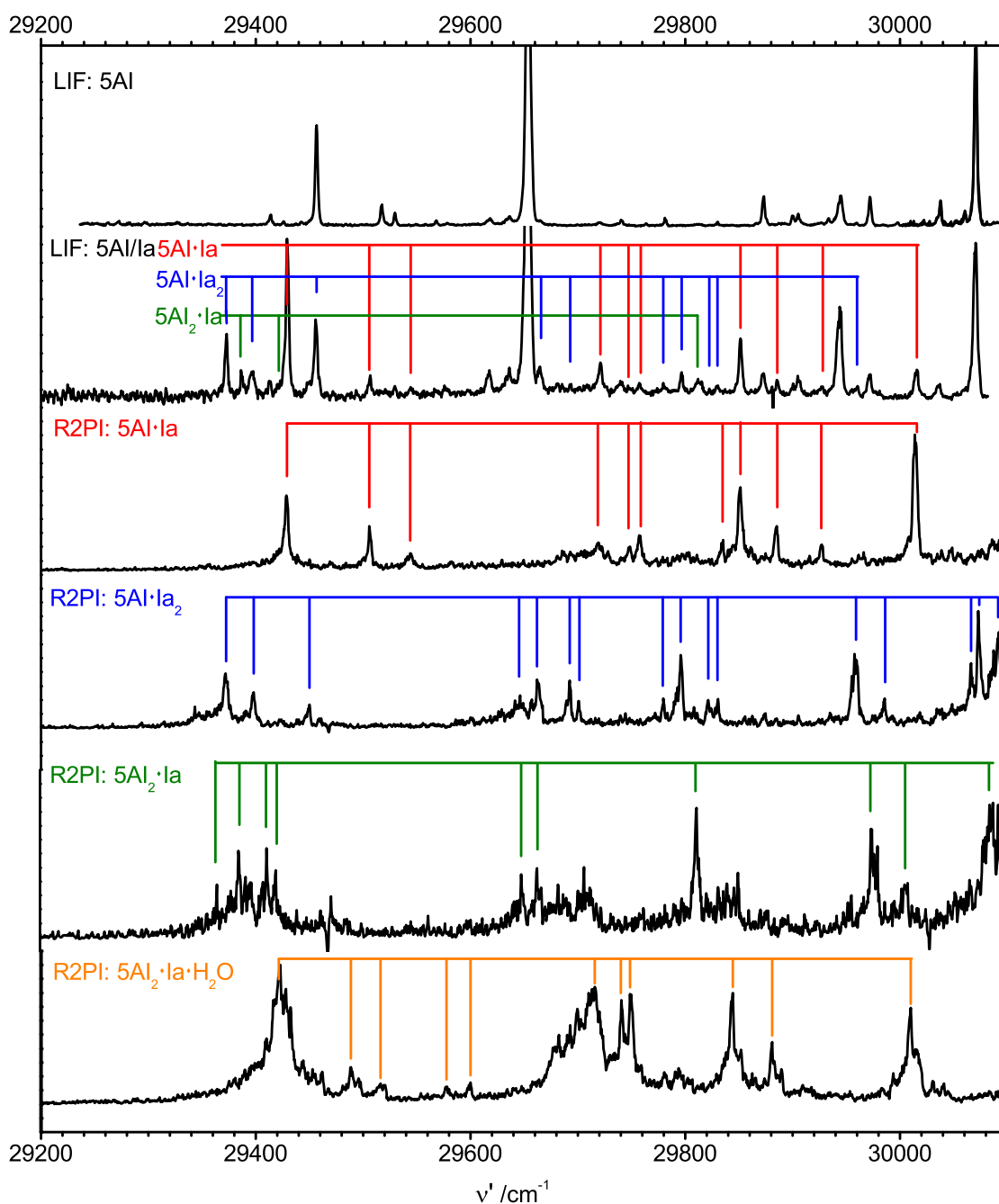


Abb. 3.29a: Von oben nach unten: LIF-Anregungsspektren von Ia und einer Ia/5Al-Mischung, masseselektive R2PI-Spektren auf den Massen von 5Al·Ia ($m/z = 251$), 5Al·Ia₂ ($m/z = 369$), 5Al₂·Ia ($m/z = 384$) und 5Al·Ia·H₂O ($m/z = 269$) im Bereich um den 0₀⁰-Übergang von 5Al. Die einzelnen Progressionen der verschiedenen Komplexe sind farbkodiert. Eine Zusammenstellung der Wellenzahlen findet sich Tabelle 3.22. Weitere Erläuterungen siehe Text.

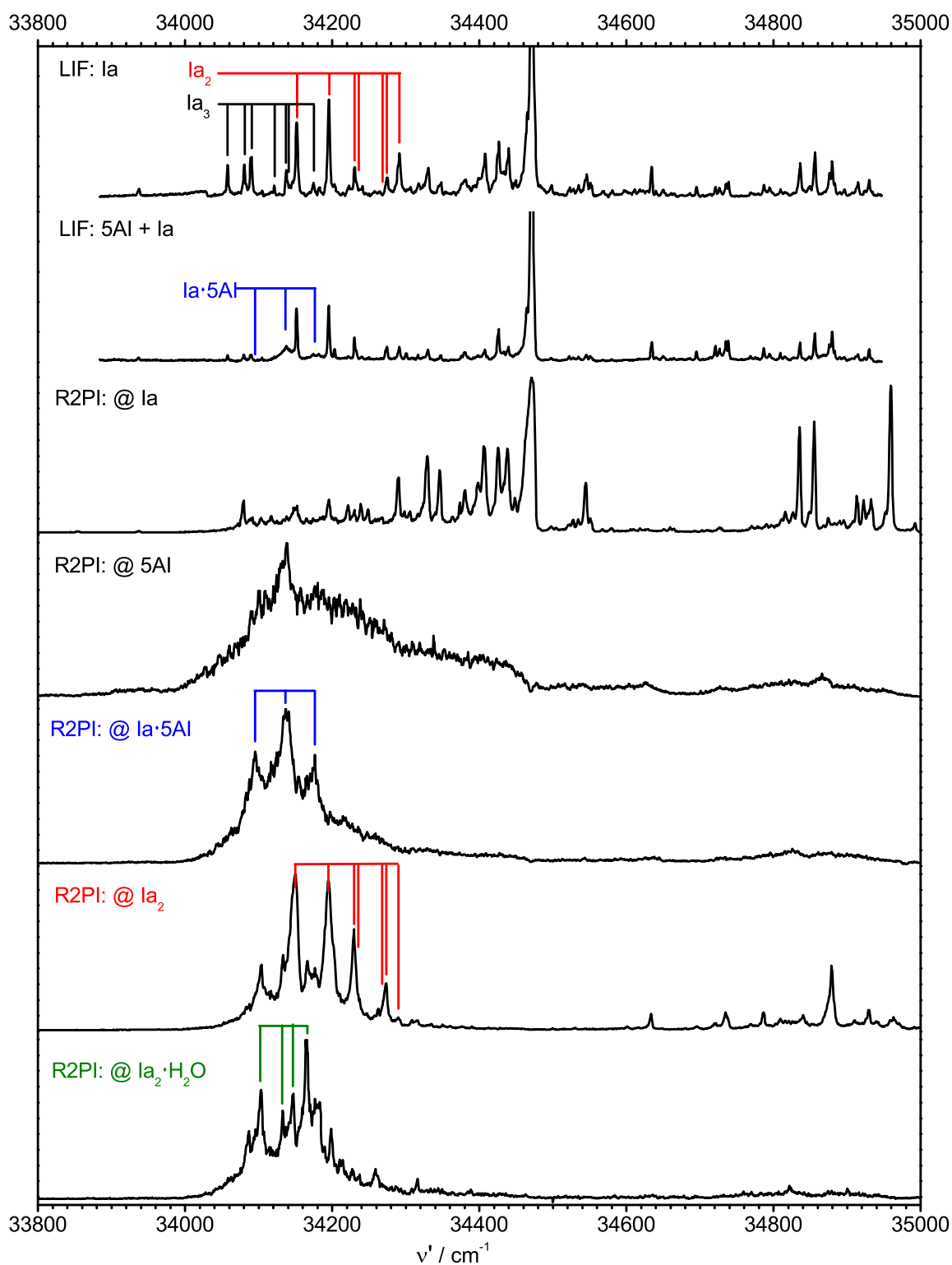


Abb. 3.29b: Von oben nach unten: LIF-Anregungsspektren von Ia und einer Ia/5AI-Mischung, massenselektive R2PI-Spektren auf den Massen von Ia ($m/z = 118$), 5AI ($m/z = 133$), 5AI-Ia ($m/z = 251$), Ia₂ ($m/z = 236$) und Ia₂·H₂O ($m/z = 254$) im Bereich um den 0₀⁰-Übergang von Ia. Die einzelnen Progressionen der verschiedenen Komplexe sind farbkodiert. Weitere Erläuterungen siehe Text.

3.5.2. Diskussion

Die Anwesenheit des gemischten Dimers 5AI-Ia kann durch die massenaufgelösten R2PI-Spektren nachgewiesen werden. Aufgrund der Differenz von $\sim 4800 \text{ cm}^{-1}$ zwischen der Anregungsenergie des Ia- und 5AI-Monomers sollte es möglich sein, die Monomereinheiten getrennt voneinander anzuregen. Das 5AI-Monomer besitzt hierbei die niedrigere Anregungsenergie. Wird im Bereich dieses Monomers und seiner Komplexe angeregt, weisen die LIF-Anregungsspektren zusätzliche Banden auf. Diese können unter anderem dem gemischten Dimer 5AI-Ia zugeordnet werden. Wie die anderen Komplexe auch weist 5AI-Ia in diesem Bereich eine klar definierte Bandenstruktur auf. Im Gegensatz dazu führt die Anregung der 5AI/Ia-Mischung im Bereich des energetisch höheren Ia-Monomers lediglich zu den Schwingungsbanden, die auch im LIF-Anregungsspektrum von Ia vorhanden sind. Die Ausnahme bildet eine stark verbreiterte Bande, die das LIF-Anregungsspektrum von Ia nicht zeigt, die aber mit einer im R2PI-Spektrum von 5AI-Ia bei $\nu' = 34137 \text{ cm}^{-1}$ auftretenden Bande zusammenfällt.

Aus den LIF-Anregungsspektren von Ia ist ersichtlich, dass Ia_2 an sich eine klar definierte Bandenstruktur bildet. Diese wurde bereits in Kapitel 3.2 im Detail analysiert. Dasselbe gilt, wenn die beiden das Dimer bildende Monomere eine leicht unterschiedliche Anregungsenergie aufweisen, wie die Experimente für $\text{Ia}_2\text{-}hd$ bestätigten. Die fehlende Fluoreszenz deutet demnach auf eine effektive Abführung der Anregungsenergie durch Einbindung des 5AI-Monomers hin. Eine Möglichkeit der Desaktivierung wäre ein Transfer der Anregungsenergie, bei dem das Ia-Monomer als Energiedonor und das 5AI-Monomer als Energieakzeptor fungieren würde. Das 5AI-Monomer wäre dann mit einer Überschussenergie von etwa 4800 cm^{-1} angeregt. Schematisch ist dieser Transfer in Abbildung 3.30 dargestellt.

Mögliche Mechanismen für den Transfer wären ein Singulett-Singulett-, ein Singulett-Triplett- oder ein Förster-Resonanz-Energietransfer. Letzterer ist vermutlich auszuschließen, da dieser verhältnismäßig langsam verläuft (ns-Zeitskala), aufgrund der spektralen Breite der Bande jedoch eher auf einen schnelleren Mechanismus geschlossen werden kann (fs bis ps). Bei einem Singulett-Singulett-Übergang gemäß einer internen Konversion wäre ein Übergang in einen hochschwingungsangeregten Zustand des 5AI-Monomers möglich, wobei die Wasserstoffbrückenbindung diesen Energietransfer vermitteln könnte. Da keinerlei Fluoreszenz zu beobachten ist, muss dieser angeregte Zustand strahlungslos, eventuell über eine konische Durchschneidung mit dem Grundzustand, desaktivieren. Höhere angeregte Singulett-Zustände des 5AI-Monomers können vermutlich ausgeschlossen werden, da sich die Differenz zwischen dem S_1 - und dem S_2 -Zustand aus quantenchemischen Rech-

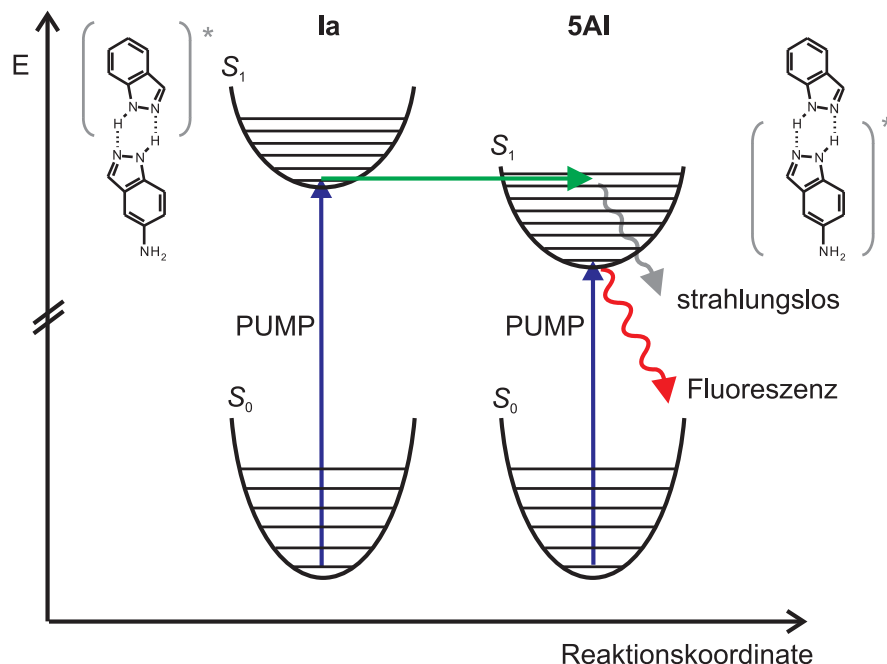


Abb. 3.30: Schematische Darstellung des Anregungsverhaltens in 5AI-Ia. Anregung von 5AI führt zur Fluoreszenz. Anregung von Ia führt zum Transfer der Anregungsenergie in einen angeregten Zustand von 5AI, aus dem die Überschussenergie strahlungslos desaktiviert.

nungen auf TDDFT B3LYP/cc-pVTZ-Niveau zu etwa 10000 cm^{-1} ergibt und somit weit über der Überschussenergie von 4800 cm^{-1} liegt. Über einen eventuellen Energietransfer in einen Triplett-Zustand des 5AI-Monomers kann ohne weiterführende Experimente und quantenchemische Rechnungen lediglich spekuliert werden.

Ein weiterer denkbarer Desaktivierungsmechanismus wäre der aus der Literatur bekannte Doppel-Protonentransfer über den angeregten Zustand, der die Bildung der 2H-Tautomere zur Folge hat. Dieser ist in Abbildung 3.31 dargestellt. Da das 2H-Tautomer des Ia energetisch über dem 1H-Tautomer liegt, ist anzunehmen, dass dies auch für 5AI gilt. Damit liegt jedoch das 2H-Tautomer des 5AI energetisch niedriger als das 1H-Ia, sodass es hier zu einem Protonentransfer kommen kann.

Doppel-Protonentransfer wurde beim Indazol sowohl experimentell als auch theoretisch untersucht [58, 63, 64]. Noda *et al.* konnten diesen beispielsweise im angeregten Zustand des Indazols beobachten, sofern das Indazol in Essigsäure als Lösungsmittel vorliegt [58]. Catalán *et al.* folgerten, dass das 2H-Tautomer nur im angeregten Zustand gebildet werden kann, wenn es Teil eines Komplexes ist, bei dem der Komplexierungspartner sowohl eine Protonendonator-, als auch eine Akzeptorgruppe aufweist [63]. Auch kann eine solche Reaktion beim in der Einleitung besprochenen 7-Azaindol-Dimer beobachtet werden [35, 37, 39, 97].

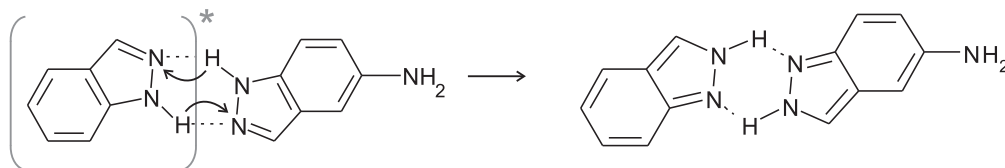


Abb. 3.31: Doppel-Protonentransfer über den angeregten Zustand des 5AI-Ia-Dimers.

Die der Fluoreszenzlöschung zugrundeliegenden Relaxationsprozesse können mit den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten nicht aufgeklärt werden. Hier bedarf es weiterführender Untersuchungen, deren Methode sich nach der Art der Relaxation richtet. Liegt ein Doppel-Protonentransfer vor, könnte ein Nachweis mithilfe eines Pump-Probe-Experiments gelingen, bei dem der Protonentransfer durch den Pump-Laser induziert wird. Die beiden Tautomere könnten durch einen Probe-Laser nachgewiesen werden. Voraussetzung dafür wäre, dass beide Tautomere unterschiedliche Resonanzwellenlängen aufweisen. Eine Schwierigkeit könnte allerdings darin bestehen, die Resonanzwellenlänge der jeweiligen 2H-Tautomere in der Gasphase zu bestimmen, da die 1H-Tautomere thermodynamisch stabiler sind und die 2H-Tautomere somit bis jetzt nicht experimentell nachgewiesen werden konnten.

Der Nachweis einer Relaxation über verschiedene angeregte Zustände des 5AI-Monomers könnte mithilfe der Femtosekunden-zeitaufgelösten-Photoelektronen-Spektroskopie (fs-PEI) erfolgen, wenn diese als Koinzidenzexperiment mit einem massenauflösenden Detektor betrieben wird. Hierbei wird das Molekül mit einem Pump-Puls in einen elektronisch angeregten Zustand überführt und aus diesem mithilfe eines Probe-Photons ionisiert. Über die Winkelverteilung und kinetische Energie der emittierten Photoelektronen lassen sich Rückschlüsse über die Zustände erhalten, die bis zur Ionisierung des Moleküls involviert waren. Um zu gewährleisten, dass das detektierte Photoelektron aus 5AI-Ia und nicht aus Ia_2 oder $5AI_2$ stammt, müssten zeitgleich die gebildeten Ionen der jeweiligen Komplexe detektiert werden. Mittels zeitlichem Versatz zwischen Pump- und Probeleraser kann die Relaxation des angeregten Systems beispielsweise in optisch dunkle Zustände verfolgt werden. Für eine detaillierte Beschreibung dieser Methode sei auf die Dissertation von Studzinsky hingewiesen, die sich unter anderem mit fs-PEI-Spektren verschiedener Aromaten [78] befasst.

Eine Fluoreszenzlöschung in gemischten Dimeren bei Anregung des energetisch höheren Monomers wurde auch in einer jüngst erschienenen Veröffentlichung über ein Dimer aus 2-Pyridon und 7-Azaindol berichtet. Fluoreszenz konnte in diesem System nur beobachtet werden, wenn das energetisch niedrigere 2-Pyridon angeregt wurde. Im Bereich

des 7-Azaindols hingegen wurden keine Banden beobachtet [50]. Die Autoren der Veröffentlichung nannten als mögliche Ursache der ausbleibenden Fluoreszenz eine interne Konversion, einen Intersystem Crossing-Prozess, oder einen Doppel-Protonentransfer.

3.6. Analyse der Spektren des gemischten Dimers 5AI·Ia

In diesem Kapitel erfolgt die eingehendere Analyse der Spektren der gemischten Komplexe. Hierbei werden insbesondere die Schwingungsbanden in den LIF-Anregungs-, massenaufgelösten R2PI- sowie den DF-Spektren von 5AI·Ia ausgewertet und zugeordnet. Neben den experimentellen Spektren werden hierzu die Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen benötigt.

3.6.1. R2PI-TOF-Massenspektren

Die R2PI-TOF-Massenspektren der Ia/5AI-Mischung sind in Kapitel 3.5 in Abbildung 3.27 dargestellt. Die Anregungswellenzahlen wurden dabei so gewählt, dass sie annähernd mit Banden aus den LIF-Anregungsspektren übereinstimmen. So entspricht die Anregungswellenzahl von $\nu' = 29657 \text{ cm}^{-1}$ im Spektrum a nahezu dem 0_0^0 -Übergang von 5AI, die Anregungswellenzahl in Spektrum b ($\nu' = 29414 \text{ cm}^{-1}$) fällt mit einer zu 5AI₃ gehörenden Bande zusammen. Wie in Spektrum a zu erkennen ist, bilden 5AI und 5AI₂ bei $m/z = 133$ und 266 die intensivsten Signale. Allerdings tritt auch ein Signal bei $m/z = 251$ auf, das dem gemischten Dimer 5AI·Ia zugeordnet wird. Weiterhin lassen sich Wasserkomplexe mit 5AI, 5AI₂ und 5AI·Ia identifizieren. Bei höheren m/z -Verhältnissen können die gemischten Trimere Ia₂·5AI ($m/z = 369$) und 5AI·Ia₂ ($m/z = 384$) identifiziert werden. Bei einer geringeren Anregungswellenzahl von $\nu' = 29414 \text{ cm}^{-1}$ nehmen die Signalintensität von 5AI·Ia und 5AI·Ia·H₂O ($m/z = 269$) stark zu, sodass diese zusammen mit 5AI die intensivsten Komponenten des Massenspektrums bilden. Ebenso verstärkt treten hier die Signale von Ia₂·5AI und 5AI·Ia₂ hervor.

Die Anregungswellenzahlen von $\nu' = 34472, 34151, 34059$ und 34300 cm^{-1} in den Massenspektren c, d, e und f liegen im Bereich um den 0_0^0 -Übergang des Ia-Monomers. In Spektrum c entspricht die Anregungswellenzahl dem 0_0^0 -Übergang von Ia, das bei $m/z = 118$ das einzige Massensignal bildet. Die Wellenzahl in Spektrum d ist resonant mit der Ursprungsbande von Ia₂, demzufolge lässt sich hier ein Maximum bei der Masse von Ia₂ ($m/z = 236$) verzeichnen. Weiterhin sind Signale auf den Massen des 5AI-Monomers ($m/z = 133$) und von 5AI·Ia ($m/z = 251$) sowie auf der Masse von Ia₃ ($m/z = 354$) zu erkennen. Die Anregungswellenzahl in Spektrum e ist resonant mit der Ia₃-Ursprungsbande. Neben dem intensiven Massensignal von Ia₃ treten deutliche Signale von Ia₂ und 5AI·Ia

sowie ein weiteres schwaches Signale von $\text{Ia}_2 \cdot 5\text{AI}$ ($m/z = 369$) auf. Anregung auf der Ursprungsbande von $\text{Ia} \cdot \text{H}_2\text{O}$ in Spektrum f liefert intensive 5AI- und $\text{Ia} \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Massensignale. Ia_2 und 5AI-Ia weisen hier eine vergleichsweise geringe Signalintensität auf, während die Signale von Ia_3 und $\text{Ia}_2 \cdot 5\text{AI}$ kaum noch vorhanden sind.

3.6.2. Experimentelle LIF-Anregungs- und massenaufgelöste R2PI-Spektren

Die LIF-Anregungsspektren und die massenaufgelösten R2PI-Spektren sind in Abbildung 3.29a und 3.29b in Abschnitt 3.5 gezeigt. Die LIF-Spektren entsprechen denen in Abbildung 3.28aI und aII sowie 3.28bI und bII. Wie schon in dem Abschnitt erläutert, weist lediglich das LIF-Anregungsspektrum im Bereich um den 5AI-Ursprung Banden auf, die den gemischten Komplexen zugeordnet werden können. Im Bereich des Ia-Ursprungs finden sich lediglich die Komplexbanden des Indazol. Das R2PI-Spektren von 5AI-Ia weist jedoch drei breite Banden auf, aus denen sich eine Ursprungsbande von $\nu_0(5\text{AI} \cdot \text{Ia}^*) = 34095 \text{ cm}^{-1}$ sowie Schwingbanden bei $\nu'_{\text{rel.}} = 42$ und 81 cm^{-1} ergeben.

Die Banden im LIF-Anregungsspektrum der Ia/5AI-Mischung im Bereich um den 5AI-Ursprung lassen sich mithilfe der massenaufgelösten R2PI-Spektren den Komplexen 5AI-Ia, 5AI-Ia₂ und 5AI₂-Ia zuordnen. Der Komplex 5AI-Ia·H₂O zeigt zwar Banden im R2PI-Spektrum, diese zeigen jedoch keinen Beitrag im LIF-Anregungsspektrum. Eine Zusammenstellung der Wellenzahlen und deren Zuordnungen findet sich in Tabelle 3.22.

Tab. 3.22: Wellenzahlen der vibronischen Übergänge verschiedener gemischter Komplexe aus den LIF-Anregungs- und R2PI-Spektren einer Ia/5AI-Mischung. Die relative Wellenzahl ν'_{rel} ist die Differenz zwischen der jeweiligen Bande und der Ursprungsbande des jeweiligen Dimers, $\nu_0 - \nu_0(5\text{AI})$ ist die Differenz zwischen der Ursprungsbande des jeweiligen Dimers und der Ursprungsbande des 5AI-Monomers. Alle Werte sind in cm^{-1} angegeben.

	ν'	ν'_{rel}	R2PI Int.	$\nu_0 - \nu_0(5\text{AI})$
5AI-Ia	29429	0	ms	-225
	29506	77	m	
	29544	115	w	
	29719	290	w	
	29748	319	mw	
	29757	329	m	
	29835	406	m	
	29851	423	m	
	29885	457	m	
	29927	499	m	
	30014	585	s	
5AI-Ia₂	29372	0	m	-282
	29398	26	m	
	29450	78	mw	
	29646	274	w	
	29662	290	m	
	29692	320	m	
	29701	329	mw	
	29780	408	mw	
	29796	424	m	
	29821	450	w	
	29830	459	w	
	29957	586	m	
	29986	614	w	
	30066	694	m	
30073	701	s		
30092	720	ms		
5AI₂-Ia	29365	0	w	-289

Fortsetzung

	ν'	$\nu'_{\text{rel.}}$	R2PI Int.	$\nu_0 - \nu_0(5AI)$
	29385	20	m	
	29411	46	m	
	29420	55	m	
	29649	284	m	
	29663	298	m	
	29811	446	s	
	29975	610	s	
	30005	640	m	
	30085	720	s	
5AI-Ia·H₂O	29423	0	s	-231
	29490	67	mw	
	29516	93	mw	
	29578	155	w	
	29599	176	w	
	29716	293	s	
	19741	-9682	s	
	19749	-9674	s	
	29844	421	s	
	29882	459	m	
	30010	587	ms	

Tab. 3.23: Vergleich der Schwingungsbanden von 5AI₂ und 5AI-Ia aus den LIF-Anregungs- und R2PI-Spektren.

		$\nu'_{\text{rel.}} / \text{cm}^{-1}$			
5AI ₂	5AI-Ia	5AI ₂	5AI-Ia	5AI ₂	5AI-Ia
0	0	433	423	612	
75	77	449	457	686	
113	115	484		693	
183		491	499	708	
285	290	522		731	
308	319	529		736	
326	329	581			
419	406	583	585		

Die Bandenintensität im LIF-Anregungsspektrum spiegelt sich im Signal-Rausch-Verhältnis der R2PI-Spektren wider. So weisen die Spektren von 5AI-Ia und 5AI-Ia₂ ein wesentlich höheres Signal-Rausch-Verhältnis auf als 5AI₂-Ia und 5AI-Ia·H₂O. Das gemischte Dimer 5AI-Ia zeigt im LIF-Anregungsspektrum die intensivsten Banden. Der Ursprung der Progression liegt bei $\nu_0(5\text{AI}^* \cdot \text{Ia}) = 29429 \text{ cm}^{-1}$ und ist damit zum 0₀⁰-Übergang des 5AI-Monomers um 225 cm^{-1} rotverschoben. Die zwei darauf folgenden Banden bei $\nu'_{\text{rel.}} = 77$ und 115 cm^{-1} können aufgrund ihrer Wellenzahl als intermolekulare Schwingungen identifiziert werden. Bei den übrigen Banden handelt es sich wahrscheinlich um intramolekulare Schwingungen.

Ein Vergleich der Wellenzahlen der Schwingungsbanden von 5AI₂ und 5AI-Ia findet sich in Tabelle 3.23. Insgesamt zeigen die Anregungsspektren von 5AI-Ia weniger Schwingungen als für 5AI₂, jedoch lassen sich die für 5AI-Ia gefunden Banden mit denen von 5AI₂ korrelieren. Insbesondere die beiden intermolekularen Schwingungsbanden bei $\nu'_{\text{rel.}} \approx 75$ und $\approx 115 \text{ cm}^{-1}$ weisen für 5AI₂ und 5AI-Ia nahezu dieselbe Wellenzahl auf.

3.6.2.1. Experimentelle DF-Spektren

Die Abbildungen 3.32a und 3.32b zeigen DF-Spektren nach Anregung in verschiedene vibronische $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergänge von 5AI-Ia. Die DF-Spektren in Abbildung 3.32a weisen mehrere intermolekulare Schwingungsbanden mit Wellenzahlen von $\nu''_{\text{rel.}} < 300 \text{ cm}^{-1}$ auf, während diese bei Anregung der Übergänge in Abbildung 3.32b nicht auftreten. Wie bei Ia₂ und 5AI₂ sind die intramolekularen Schwingungsbanden hier mit einem Buchstaben gekennzeichnet.

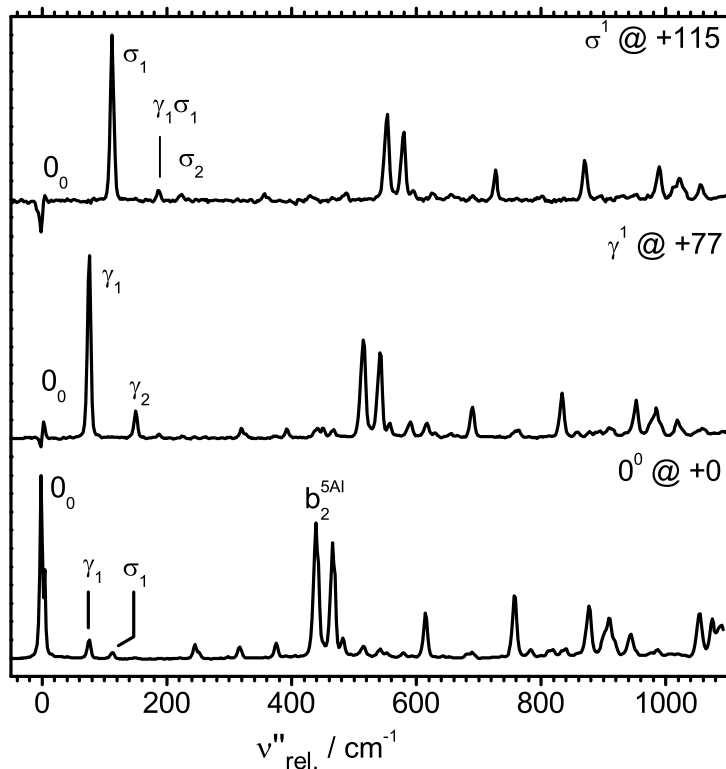


Abb. 3.32a: DF-Spektren von 5AI-Ia nach Anregung in intermolekulare S_1 -Schwingungsniveaus. Die Wellenzahlen und Zuordnungen finden sich in Tabelle 3.28.

Anregung des 0_0^0 -Übergangs von 5AI-Ia bei $\nu_0(\text{Ia} \cdot 5\text{AI}^*) = 29429 \text{ cm}^{-1}$ führt im DF-Spektrum zu zwei Banden bei $\nu''_{\text{rel.}} = 76$ und 113 cm^{-1} sowie zu sehr intensiven Banden bei $\nu''_{\text{rel.}} = 338$ und 465 cm^{-1} . Zu höheren Wellenzahlen sind einzelne Banden bei 614 und 756 sowie eine Ansammlung von drei Banden bei 877, 908 und 942 cm^{-1} zu verzeichnen.

Anregung bei $\nu'_{\text{rel.}} = 77 \text{ cm}^{-1}$ führt im DF-Spektrum zu einer starken Intensitätszunahme der Bande bei $\nu''_{\text{rel.}} = 76 \text{ cm}^{-1}$ sowie zu einem intensitätsschwächeren Satelliten bei 150 cm^{-1} . Alle weiteren in diesem Spektrum vorhandenen Banden treten im Vergleich zum DF-Spektrum des 0_0^0 -Übergangs um ein Intervall von $\Delta\nu = 76 \text{ cm}^{-1}$ verschoben auf.

Anregung der Bande bei $\nu'_{\text{rel.}} = 115 \text{ cm}^{-1}$ führt zu einer sehr intensiven Bande bei $\nu''_{\text{rel.}} = 113 \text{ cm}^{-1}$. Die im DF-Spektrum des 0_0^0 -Übergangs beobachtete Schwingungsstruktur tritt hier um ein Intervall von $\Delta\nu = 113 \text{ cm}^{-1}$ verschoben auf.

Die DF-Spektren in Abbildung 3.32b weisen bei Wellenzahlen von $\nu''_{\text{rel.}} < 300 \text{ cm}^{-1}$ keine Banden auf. Zudem sind auftretenden Schwingungsbanden grundlegend verschieden von denen, die im DF-Spektrum der Ursprungsbande von 5AI-Ia beobachtet werden können. So zeigt das DF-Spektrum nach Anregung bei $\nu'_{\text{rel.}} = 422 \text{ cm}^{-1}$ ein sehr intensives Maximum

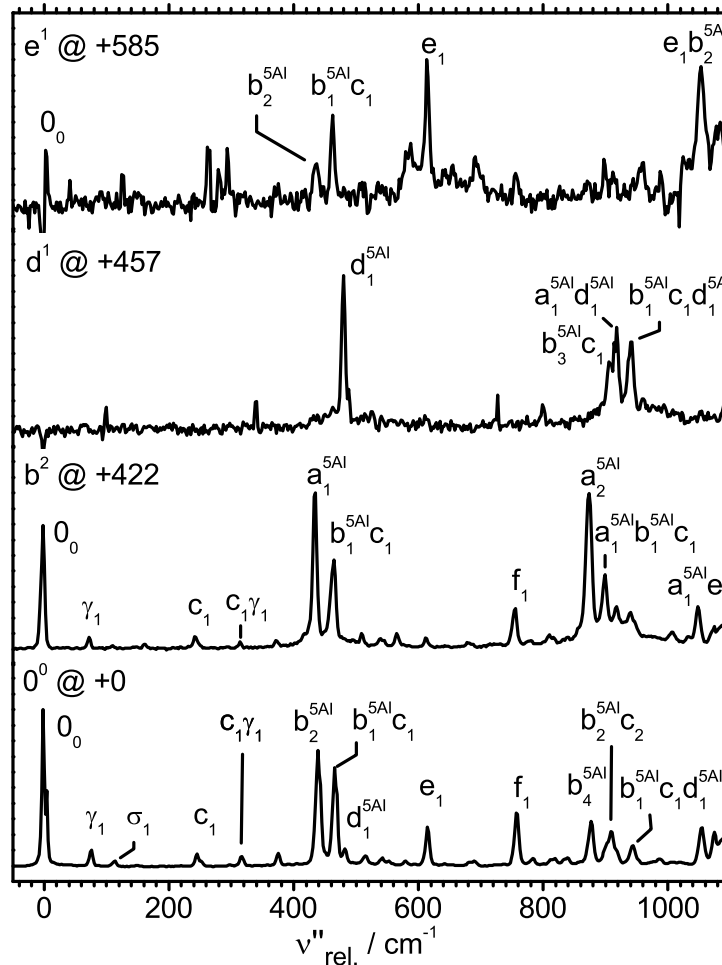


Abb. 3.32b: DF-Spektren von 5AI-Ia in intramolekulare S_1 -Schwingungsniveaus. Die Wellenzahlen und Zuordnungen finden sich in Tabelle 3.21.

bei $\nu''_{\text{rel.}} = 435 \text{ cm}^{-1}$, das im DF-Spektrum der Ursprungsbande nicht auftritt. Ein zweites Maximum ist bei der doppelten Wellenzahl von 873 cm^{-1} zu finden.

Anregung bei $\nu'_{\text{rel.}} = 457 \text{ cm}^{-1}$ führt hauptsächlich zu einer intensiven Bande bei $\nu''_{\text{rel.}} = 480 \text{ cm}^{-1}$ sowie zu zwei intensitätsschwächeren Banden bei höheren Wellenzahlen.

Das DF-Spektrum nach Anregung der Bande bei $\nu'_{\text{rel.}} = 585 \text{ cm}^{-1}$ weist insgesamt ein relativ schlechtes Signal-Rausch-Verhältnis auf. Ein Maximum befindet sich bei $\nu''_{\text{rel.}} = 613 \text{ cm}^{-1}$, weiterhin treten schwache Banden bei $437, 463$ und 589 cm^{-1} auf.

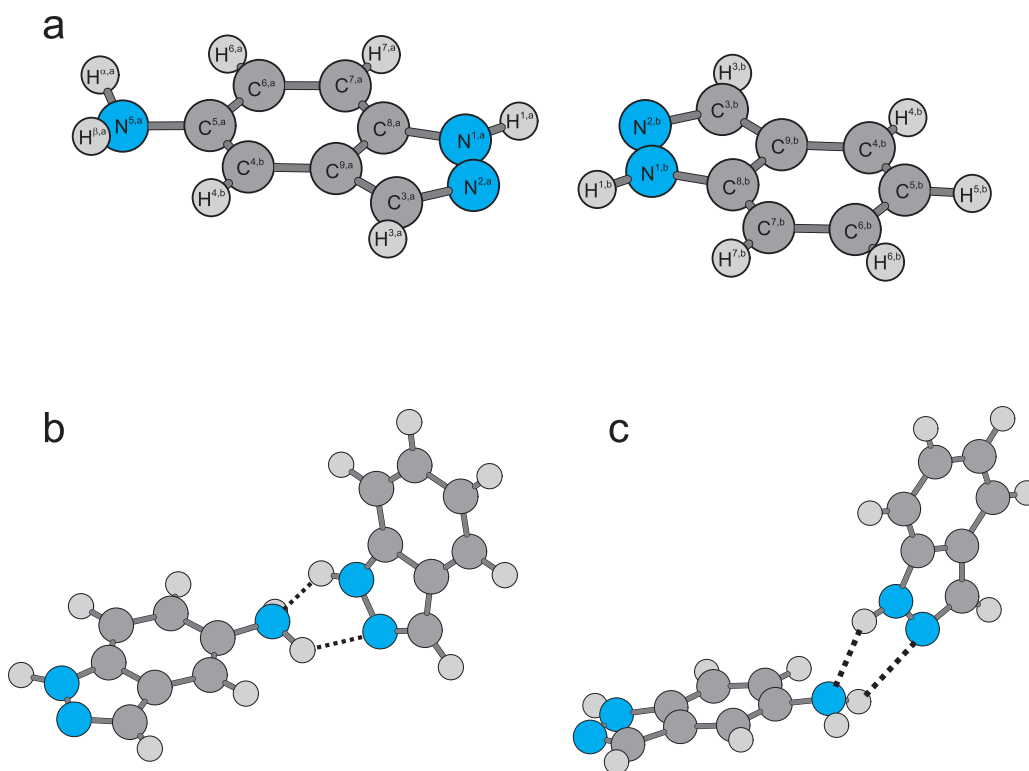


Abb. 3.33: Drei mögliche Strukturen von 5AI-Ia und Benennung der Atome. Die Strukturen b und c sind dabei nicht planar und nur schwach gebunden. Die Parameter für Struktur a finden sich in Tabelle A.5.

3.6.3. Strukturoptimierung und quantenchemische Schwingungsrechnung

3.6.3.1. optimierte Struktur im S_0 -Zustand

Der S_0 -Zustand von 5AI-Ia wurde auf TPSS/cc-pVTZ-Niveau mit Counterpoise-Korrektur unter Verwendung des Programmpakets Gaussian09 [93] optimiert. Es ergab sich die in Abbildung 3.33a dargestellte Struktur. Die zugehörigen Strukturparameter sind im Anhang in Tabelle A.5 aufgeführt.

Die Strukturoptimierung des S_0 -Zustands resultiert in einer planaren Struktur mit einer Bindungsenergie von 39.5 kJ mol^{-1} relativ zur Energie beider separaten Monomere. Die $\text{N} \cdots \text{H}$ -Bindungslängen betragen 2.00 und 2.03 \AA . Da die beiden Monomere nicht identisch sind und die Ebene der Aminogruppe aus der Dimerebene heraus gekippt ist, besitzt das gemischte Dimer formal C_1 -Symmetrie.

Um auszuschließen, dass 5AI-Ia in einer nichtplanaren Struktur vorliegt, bei der die Wa-

Tab. 3.24: Berechnete intermolekulare Schwingungswellenzahlen für 5AI-Ia im S_0 -Zustand auf TPSS/cc-pVTZ-Niveau. Die Rechnung wurde mit Counterpoise-Korrektur durchgeführt. Zusätzlich aufgeführt sind die intermolekularen Schwingungswellenzahlen für die Isomere in Abbildung 3.33b und c. Alle Werte sind in cm^{-1} angegeben.

5AI-Ia (Struktur a)				Isomer b	Isomer c
Mode	Beschreibung	C_1	berechn. Wellenz.	berechn. Wellenz.	berechn. Wellenz.
δ	buckle	a	13	9	10
β	cogwheel	a	44	16	14
τ	twist	a	43	22	23
ρ	rocking	a	53	48	51
γ	shear	a	79	66	62
σ	stretch	a	116	91	88

serstoffbrückenbindung zwischen der Aminogruppe von 5AI und der Iminogruppe von Ia gebildet wird, wurde versucht, derartige Strukturen zu optimieren. Es ergaben sich zwei schwach gebunden Strukturen, die in Abbildung 3.33b und c dargestellt sind. Die Bindungsenergien dieser Strukturen betragen 24.6 kJ mol^{-1} (b) bzw. 25.3 kJ mol^{-1} (c) und sind damit nur etwa halb so groß wie für die planare Struktur a. Für die Bindungslängen der Wasserstoffbrückenbindungen ergeben sich mit 2.1 bis 2.4 Å ebenfalls etwas größere Werte als für Struktur a.

3.6.3.2. Quantenchemische Schwingungsberechnung

Die Schwingungsrechnung für 5AI-Ia im S_0 -Zustand wurde auf TPSS/cc-pVTZ-Niveau durchgeführt. Es ergaben sich insgesamt 90 Normalschwingungen, von denen 6 als intermolekulare und 84 als intramolekulare Schwingungen identifiziert werden können.

Intermolekulare Schwingungen im S_0 -Zustand

Die Schwingungswellenzahlen der intermolekularen Schwingungen sind in Tabelle 3.24 zusammengestellt.

Die Form der intermolekularen Schwingungen ist identisch mit denen von Ia₂ und 5AI₂. Aufgrund der C_1 -Punktgruppe ergibt sich für alle Schwingungen a -Symmetrie. Abgesehen von der β -Mode können die Schwingungswellenzahlen von 5AI-Ia als Mittelwert zwischen den Werten für Ia₂ und 5AI₂ verstanden werden. So betragen beispielsweise $\gamma(\text{Ia}_2) = 83 \text{ cm}^{-1}$ und $\gamma(5\text{AI}_2) = 76 \text{ cm}^{-1}$, für 5AI-Ia ergibt sich $\gamma(\text{Ia}\cdot 5\text{AI}) = 79 \text{ cm}^{-1}$. Ebenso ergeben sich $\sigma(\text{Ia}) = 120 \text{ cm}^{-1}$ und $\sigma(5\text{AI}_2) = 112 \text{ cm}^{-1}$, für 5AI-Ia findet sich ein Wert

Tab. 3.25: Korrelation zwischen Ia- und 5AI-Monomer und 5AI-Ia-Dimerschwingung. *ip* = *in-plane*, *oop* = *out-of-plane*

Ia	5AI	5AI-Ia	
38	44	b ^{Ia/5AI}	<i>oop</i>
-	43	c ^{5AI}	<i>oop</i>
-	42	g ^{5AI}	<i>ip</i>
-	41	h ^{5AI}	<i>oop</i>
27	38	a ^{Ia/5AI}	<i>ip</i>
26	37	d ^{Ia/5AI}	<i>ip</i>
25	35	e ^{Ia/5AI}	<i>ip</i>
24	31	f ^{Ia/5AI}	<i>ip</i>

von $\sigma(\text{Ia}\cdot\text{5AI}) = 116 \text{ cm}^{-1}$. Lediglich bei der β -Mode liegt die Wellenzahl von $\beta(\text{Ia}\cdot\text{5AI}) = 44 \text{ cm}^{-1}$ wesentlich näher an der für 5AI₂ berechneten Wellenzahl von 43 cm^{-1} .

Intramolekulare Schwingungen im S_0 -Zustand

Die Schwingungswellenzahlen der intramolekularen Schwingungen sind in Tabelle 3.26 zusammengestellt. Wie für Ia₂ und 5AI₂ korreliert jede intramolekulare Schwingung mit einer Monomerschwingung und wird mit einem Buchstaben gekennzeichnet, um sie von der Monomerschwingung zu unterscheiden. Die Rechnungen ergeben durchweg eine Lokalisierung der Schwingungsanregung auf einem der beiden Monomere. Die Korrelation ist in Tabelle 3.25 gegeben. Auf welchem der beiden Monomere die Anregung lokalisiert ist, wird dabei mit den Indizes „5AI“ und „Ia“ gekennzeichnet.

Die Lokalisierung der Schwingungsanregung kann in Analogie zu Ia₂-*hd* mithilfe der Formel 3.14 verstanden werden. Es ergibt sich für alle Moden $\Delta\nu_{\text{Mono}} > V$. Demnach ist die Kopplung geringer als die Wellenzahldifferenz der ungestörten Monomermode, sodass sich eine Lokalisierung auf einem der beiden Monomere ergibt.

3.6.4. Diskussion

3.6.4.1. Verschiebung der Anregungswellenzahl

Die untersuchten Dimere weisen rotverschobene Ursprungsbanden im Vergleich zu den 0₀⁰-Banden der Monomere auf. Ein Vergleich der Rotverschiebungen findet sich in Tabelle 3.27. Aufgrund der stark unterschiedliche 0₀⁰-Anregungswellenzahlen im 5AI-Ia-Dimer ist es möglich die Monomereinheiten getrennt voneinander anzuregen und es ergeben sich

Tab. 3.26: Intramolekulare Schwingungswellenzahlen von 5AI-Ia im S_0 -Zustand auf TPSS/cc-pVTZ-Niveau. Die Rechnungen wurden mit Counterpoise-Korrektur durchgeführt. Da die Monomere nicht identisch sind, kommt es zu einer Lokalisierung der Schwingungsanregung, die durch den Index „5AI“ und „Ia“ gekennzeichnet ist. Die korrelierenden Monomerschwingungen sind in der letzten Spalte angegeben.

Dimer Mode	C_1	berechn. Wellenz./ cm-1	Monomer Mode
b ^{5AI}	<i>a</i>	227	44 ₁ (5AI)
b ^{Ia}	<i>a</i>	250	38 ₁ (Ia)
c ^{5AI}	<i>a</i>	253	43 ₁ (5AI)
g ^{5AI}	<i>a</i>	311	42 ₁ (5AI)
h ^{5AI}	<i>a</i>	355	41 ₁ (5AI)
a ^{Ia}	<i>a</i>	407	27 ₁ (Ia)
a ^{5AI}	<i>a</i>	430	38 ₁ (5AI)
b ₂ ^{5AI}	<i>a</i>	455	44 ₂ (5AI)
b ₂ ^{Ia}	<i>a</i>	500	38 ₂ (Ia)
b ₁ ^{5AI} c ₁ ^{5AI}	<i>a</i>	480	43 ₁ (5AI) 44 ₁ (5AI)
b ₁ ^{Ia} c ₁ ^{5AI}	<i>a</i>	503	43 ₁ (5AI) 44 ₁ (Ia)
d ^{5AI}	<i>a</i>	475	37 ₁ (5AI)
d ^{Ia}	<i>a</i>	583	26 ₁ (Ia)
e ^{5AI}	<i>a</i>	612	35 ₁ (5AI)
e ^{Ia}	<i>a</i>	614	25 ₁ (Ia)
f ^{5AI}	<i>a</i>	759	31 ₁ (5AI)
f ^{Ia}	<i>a</i>	770	24 ₁ (Ia)

für diesen Komplex zwei Ursprungsbanden, die als $\nu_0(5AI^* \cdot Ia)$ und $\nu_0(5AI \cdot Ia^*)$ bezeichnet werden.

Während die Ia₂-Isotopomere eine Verschiebung von etwa 310 cm⁻¹ aufweisen, ist diese für 5AI₂ mit etwa 200 cm⁻¹ wesentlich geringer. Für 5AI·Ia kann die Verschiebung entweder zum Ia- oder zum 5AI-Monomer gemessen werden. Für die Ursprungsbande $\nu_0(5AI^* \cdot Ia) = 29429$ cm⁻¹ ergibt sich die Rotverschiebung zu 225 cm⁻¹, für $\nu_0(5AI \cdot Ia^*) = 34472$ cm⁻¹ zu 377 cm⁻¹. Beide Werte sind wesentlich höher als die Verschiebungen für Ia₂ und 5AI₂. So zeigt sich im Bereich von 5AI für 5AI·Ia eine um 25 cm⁻¹ höhere Verschiebung als für 5AI₂, im Bereich von Ia ist diese um 56 cm⁻¹ höher als für Ia₂. Eine Korrelation zwischen

Tab. 3.27: Vergleich der Rotverschiebung der drei Dimere Ia₂, 5AI₂ und 5AI·Ia im Vergleich zu den Ursprungsbanden der jeweiligen Monomere. Alle Werte sind in cm⁻¹ angegeben.

	Ia ₂			5AI ₂	5AI·Ia	
	Ia ₂ -hh	Ia ₂ -hd	Ia ₂ -dd		5AI*·Ia	5AI·Ia*
Bandenursprung	34151	34162	34168	29454	29429	34095
Rotverschiebung	321	310	304	200	225	377

Tab. 3.28: Experimentelle Wellenzahlen von 5AI-Ia und deren Zuordnungen zu den intermolekularen Schwingungen und Kombinationsbanden im S_0 - und S_1 -Zustand. Alle Werte sind in cm^{-1} angegeben.

Zuordnung (S_0)	$\nu''_{\text{rel.}}$	Zuordnung (S_1)	$\nu'_{\text{rel.}}$
γ_1	76	γ^1	77
σ_1	113	σ^1	115
γ_2	150		
$\gamma_1\sigma_1$	187		
σ_2	224		

beiden Werten konnte nicht gefunden werden. Da die Ursache der Rotverschiebung in einem im Vergleich zum S_0 -Zustand stärker gebundenen S_1 -Zustand gesehen wird, ist die Stabilisierung des S_1 -Zustands für 5AI-Ia scheinbar größer als für Ia_2 und 5AI_2 .

3.6.4.2. Zuordnung der intermolekularen Schwingungen des gemischten Dimers 5AI-Ia im S_0 - und S_1 -Zustand

Die Zuordnungen der intermolekularen Schwingungen von 5AI-Ia basieren auf den folgenden Kriterien:

- i.* Übereinstimmung zwischen den experimentell beobachteten und den quantenchemisch berechneten Schwingungswellenzahlen.
- ii.* Korrespondenz der Schwingungswellenzahlen und Intensitäten im S_1 - und S_0 -Zustand.
- iii.* Vergleich mit den Beobachtungen für Ia_2 und 5AI_2 .

Die Wellenzahlen der intermolekularen Schwingungsbanden und deren Zuordnungen finden sich in Tabelle 3.28.

(1) Die „shearing“ Schwingung γ

Aus den Anregungsbanden bei $\nu'_{\text{rel.}} = 0, 77$ und 422 cm^{-1} lässt sich die intermolekulare Schwingungsbande $\gamma_1 = 76 \text{ cm}^{-1}$ extrahieren. Da diese bei einer Anregungswellenzahl von $\nu'_{\text{rel.}} = 77 \text{ cm}^{-1}$ die intensivste Komponente des DF-Spektrums bildet, ergibt sich daraus die Schwingungswellenzahl im S_1 -Zustand zu $\gamma^1 = 77 \text{ cm}^{-1}$. Gemäß $\Delta v = 1$ lässt sich der Oberton aus diesem DF-Spektrum zu $\gamma_2 = 150 \text{ cm}^{-1}$ bestimmen. Die übrigen Schwingungsbanden können als $x\gamma_1$ interpretiert werden, wobei x eine intramolekulare Mode darstellt. Die Schwingungswellenzahl des S_0 -Zustands ist in sehr guter Übereinstimmung mit dem quantenchemisch berechneten Wert von 76 cm^{-1} . Die Wellenzahl im S_1 -Zustand ist vergleichbar mit der, die für Ia_2 und 5AI_2 gefunden wurde.

(2) Die „stretching“ Schwingung σ

Anregung bei $\nu'_{\text{rel.}} = 115 \text{ cm}^{-1}$ führt im DF-Spektrum zu einer intensiven Bande, die als $\sigma_1 = 113 \text{ cm}^{-1}$ identifiziert wird. Aus der Anregungsbande ergibt sich dann $\sigma^1 = 115 \text{ cm}^{-1}$. Die quantenchemischen Rechnungen liefern eine mit dem experimentellen Wert sehr gut übereinstimmende Schwingungswellenzahl von 112 cm^{-1} . Auch hier zeigt sich die Ähnlichkeit zu den experimentell gefundenen Werten für Ia_2 und 5AI_2 .

Der Oberton $\sigma_2 = 224 \text{ cm}^{-1}$ tritt im DF-Spektrum nach Anregung der γ^1 -Bande nur schwach auf. Wesentlich intensiver zeigt sich die Kombinationsbande $\gamma_1\sigma_1 = 187 \text{ cm}^{-1}$.

Wie schon bei der γ^1 -Bande treten bei Anregung von σ^1 alle übrigen Schwingungsbanden im DF-Spektrum um den Betrag von σ_1 verschoben auf und werden demnach als $x\sigma_1$ identifiziert.

(3) Die „buckle“ Schwingung δ

Im DF-Spektrum der Ursprungsbande weisen die Schwingungsbanden e_1 und f_1 schwache Satelliten auf, die etwa 30 cm^{-1} blauverschoben sind. Eine mögliche Zuordnung dieser Banden wäre $e_1\delta_2$ und $f_1\delta_2$. Für die Fundamentalschwingung ergibt sich so $\delta_1 \approx 15 \text{ cm}^{-1}$. Dies stimmt recht gut mit dem quantenchemisch berechnetem Wert von 11 cm^{-1} überein. Da die δ -Bande in sonst keinem Spektrum identifiziert werden kann, ist die Zuordnung jedoch als unsicher zu betrachten.

(4) Die „twist“ Schwingung τ

Das R2PI- und LIF-Anregungsspektrum von $5\text{AI}\cdot\text{Ia}$ weisen bei $\nu' = 34137 \text{ cm}^{-1}$ eine Bande auf, aus der sich eine relative Wellenzahl von $\nu'_{\text{rel.}} = 42 \text{ cm}^{-1}$ ergibt. Im LIF-Anregungsspektrum fällt diese mit einer Schwingungsbande von Ia_3 zusammen. Das DF-Spektrum aus der Anregung dieser Bande ist identisch mit dem aus der Anregung der Bande von Ia_3 und kann somit nicht zur Identifizierung beitragen. Zwar weist Ia_2 im LIF-Anregungsspektrum eine Bande mit einer ähnlichen Wellenzahl von $\nu'_{\text{rel.}} = 45 \text{ cm}^{-1}$ auf, jedoch ergibt sich die beobachtete Wellenzahl dort aus der Schwingungswellenzahl von $\beta^1 \approx 70 \text{ cm}^{-1}$ und der Exzitonenaufspaltung. Da Ia_2 und $5\text{AI}\cdot\text{Ia}$ vergleichbare Schwingungswellenzahlen besitzen sollten, kann demnach für $5\text{AI}\cdot\text{Ia}$ die Zuordnung β^1 zur Bande bei $\nu'_{\text{rel.}} = 42 \text{ cm}^{-1}$ ausgeschlossen werden. Möglich wäre allerdings die Zuordnung $\tau^1 = 42 \text{ cm}^{-1}$ sowie $\tau^2 = 81 \text{ cm}^{-1}$ zur Bande bei $\nu' = 34176 \text{ cm}^{-1}$, die jedoch nur im R2PI-Spektrum auftritt. Da für diese Banden kein DF-Spektrum aufgenommen werden konnte, kann die Zuordnung allerdings nicht weiter verifiziert werden. Der Oberton τ^2 lässt sich jedoch auch für Ia_2 beobachten.

Auffällig ist, dass die im DF-Spektrum von $5\text{AI}\cdot\text{Ia}$ auftretenden Schwingungen abhängig von dem jeweiligen Monomer sind, welches im Komplex angeregt wird. So werden bei-

Tab. 3.29: Experimentelle Wellenzahlen und Zuordnungen der intramolekularen Schwingungen sowie der Kombinationsbanden aus inter- und intramolekularen Schwingungen für 5AI-Ia im S_0 - und S_1 -Zustand. Alle Werte sind in cm^{-1} angegeben.

Zuordnung	$\nu''_{\text{rel.}}$	Zuordnung	$\nu'_{\text{rel.}}$	Zuordnung	$\nu''_{\text{rel.}}$	Zuordnung	$\nu'_{\text{rel.}}$
S_0		S_1		S_0		S_1	
c_1	245			$e_1\delta_2$	643		
$c_1\gamma_1$	318			$e_1\gamma_1$	691		
$c_1\sigma_1$	357			$e_1\sigma_1$	726		
?	375			f_1	756		
$c_1\gamma_2$	392			$f_1\delta_2$	783		
a_1	435			$f_1\gamma_1$	833		
b_2	438	b^2	422	$f_1\sigma_1$	869		
?	451			a_2	873		
b_1c_1	465			b_4	877		
d_1	481	d^1	457	$a_1b_1c_1$	900		
$a_1\gamma_1$	508			b_3c_1	908		
$b_2\gamma_1$	515			a_1d_1	918		
$b_1c_1\gamma_1$	542			$b_1c_1d_1$	942		
$b_2\sigma_1$	553			$b_4\gamma_1$	953		
$d_1\gamma_1$	558			$b_3c_1\gamma_1$	987		
?	565			$b_4\sigma_1$	989		
$b_1c_1\sigma_1$	580			$b_1c_1d_1\gamma_1$	1018		
$b_2\gamma_2$	589			$b_2c_2\sigma_1$	1021		
e_1	614	e^1	585	a_1e_1	1048		
$b_1c_1\gamma_2$	617			e_1b_2	1054		

spielsweise bei Anregung des 5AI₂-Monomers nur die γ^1 und die σ^1 Moden beobachtet. Wird das gemischte Dimer jedoch im Bereich von Ia angeregt, können die Banden τ^1 und τ^2 in den Spektren beobachtet werden.

3.6.4.3. Zuordnung der intramolekularen Schwingungen des gemischten Dimers 5AI-Ia im S_0 - und S_1 -Zustand

Die Wellenzahlen und Zuordnungen der intramolekularen Schwingungsbanden finden sich in Tabelle 3.29.

Das im DF-Spektrum der Ursprungsbande von 5AI-Ia auftretende Bandenmuster zeigt große Ähnlichkeit zu dem von 5AI₂. Der intensivste Teil des Spektrums wird durch die zwei Banden $b_2 = 338 \text{ cm}^{-1}$ und $b_1c_1 = 465 \text{ cm}^{-1}$ gebildet. Ebenso lassen sich relativ eindeutig die Banden d_1 , e_1 und f_1 im Spektrum zuordnen. Ein Vergleich mit den Ergebnissen

der quantenchemischen Rechnungen in Tabelle 3.26 macht deutlich, dass die Wellenzahldifferenz zwischen den zwei Komponenten eines Schwingungspaares meist recht groß ist, sodass eine x^{5AI} von einer x^{Ia} -Mode aufgrund ihrer Wellenzahl unterschieden werden kann, wobei x eine intramolekulare Schwingung a bis f darstellt. Aufgrund der besseren Übereinstimmung mit den berechneten Wellenzahlen wurden die im DF-Spektrum auftretenden Banden als x^{5AI} identifiziert. So weist beispielsweise die b^{Ia} -Mode eine um etwa 20 cm^{-1} höhere Schwingungswellenzahl auf als die auf dem 5AI-Monomer lokalisierte b^{5AI} . Die Bande im DF-Spektrum stimmt dabei mit der berechneten Wellenzahl für b_2^{5AI} besser überein. Dasselbe gilt für die d- und f-Moden. Bei der Schwingung c muss es sich um c_1^{5AI} handeln, da auf dem Indazol kein Gegenstück zu dieser Mode existiert. Einzig die e-Mode kann nicht anhand ihrer Wellenzahl unterschieden werden. Da jedoch die übrigen Schwingungen als x^{5AI} identifiziert werden, ist anzunehmen, dass es sich auch hierbei um e_1^{5AI} handelt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist der Index in der folgenden Diskussion und in der Tabelle 3.26 nicht aufgeführt. Aufgrund der unbekanntenen Struktur sowie nicht vorhandener quantenchemischer Schwingungsrechnungen des S_1 -Zustands kann über die Symmetrie der S_1 -Schwingungsbanden keine Aussage getroffen werden.

Die intramolekularen Banden, die im DF-Spektrum nach Anregung des 5AI-Ia-Ursprungs auftreten, verschieben sich bei Anregung der intermolekularen Schwingungen γ^1 und σ^1 um den Betrag der jeweiligen intermolekularen Schwingungswellenzahl. Dagegen zeigen die DF-Spektren nach Anregung der Banden bei $\nu'_{\text{rel.}} = 422, 457$ und 585 cm^{-1} einzelne intensive Banden, deren Wellenzahlen mit denen der Anregungsbande korreliert. So treten im DF-Spektrum nach Anregung bei $\nu'_{\text{rel.}} = 422\text{ cm}^{-1}$ hauptsächlich zwei Banden bei $\nu''_{\text{rel.}} = 434$ und 873 cm^{-1} auf, die im DF-Spektrum der Ursprungsbande nicht vorkommen. Aufgrund der Ähnlichkeit zu 5AI₂ werden diese Banden als $a^1 = 422$, $a_1 = 434$ und $a_2 = 873\text{ cm}^{-1}$ identifiziert. Die d-Schwingung kann anhand des DF-Spektrums nach Anregung bei $\nu'_{\text{rel.}} = 457\text{ cm}^{-1}$ zu $d_1 = 481\text{ cm}^{-1}$ bestimmt werden. Bei der Anregungsbande handelt es sich demnach um d^1 . Auch hier zeigt sich die starke Ähnlichkeit zu den Wellenzahlen, die für 5AI₂ gefunden wurden.

Die Anregungsbande bei $\nu'_{\text{rel.}} = 585\text{ cm}^{-1}$ führt zu einem DF-Spektrum mit $e_1 = 614\text{ cm}^{-1}$ als intensivste Komponente. Bei höheren Wellenzahlen kann weiterhin die Bande $e_2b_2 = 1054\text{ cm}^{-1}$ identifiziert werden. Die Tatsache, dass sowohl b_2 als auch b_1c_1 im Spektrum auftreten, lässt vermuten, dass sich bei der Anregungswellenzahl zwei verschiedene Banden überlagern. Denkbar wäre hier eine Überlagerung aus e^1 und b^1c^1 .

4. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden vibronische Spektren von Ia-*h*, Ia-*d* und 5AI sowie deren Dimere Ia₂, 5AI₂ und 5AI·Ia mittels LIF-Anregungs-, DF- und massenaufgelöster R2PI-Spektroskopie gemessen und analysiert. Die Analyse der Schwingungsbanden in den Spektren wurde durch DFT-Rechnungen auf TPSS/(aug)-cc-pVTZ-Niveau für den S_0 -Zustand sowie auf TDDFT B3LYP/cc-pVTZ-Niveau für den S_1 -Zustand untermauert. Es ergab sich durchweg eine gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen und berechneten Schwingungswellenzahlen.

Die DF-Spektren von Ia-*h* und Ia-*d* zeigen nach Anregung ihrer 0_0^0 -Übergänge bei $\nu_0(\text{Ia-}h)=34471.7$ und $\nu_0(\text{Ia-}d)=34479.5$ cm⁻¹ mehrere Schwingungsbanden, die als *in-plane*-Fundamental- sowie *in-plane*- und *out-of-plane*-Kombinationsschwingungen identifiziert wurden. Während das DF-Spektrum von Ia-*h* hauptsächlich von den drei Fundamentalschwingungen 25_1 , 24_1 und 20_1 dominiert wird, treten beim Ia-*d* in demselben Wellenzahlbereich die vier Banden 25_1 , 24_1 , 20_1 und 19_1 auf. Für 5AI weist das DF-Spektren nach Anregung der Ursprungsbande bei $\nu_0(5\text{AI}) = 29654$ cm⁻¹ zusätzlich vier signifikante Banden um $\nu''_{\text{rel.}} = 450$ cm⁻¹ auf, von denen die intensivsten als *out-of-plane*-Kombinationsschwingungen $44_2 = 437$ cm⁻¹ und $43_144_1 = 465$ cm⁻¹ identifiziert wurden. ν_{43} enthält dabei die Torsionsbewegung der NH₂-Gruppe. Zu höheren Wellenzahlen konnten mehrere Banden als Kombinationsschwingungen mit 44_2 und 43_144_1 identifiziert werden.

Die Ia-*h*/Ia-*d*-Mischung ergibt die Bildung dreier Dimerisotopologen, Ia₂-*hh*, Ia₂-*hd* und Ia₂-*dd*. Aufgrund exzitonischer Kopplungseffekte spaltet in allen drei Spezies der S_1 -Zustand in zwei Exzitonenzustände unterschiedlicher Energie auf. Symmetrierauswahlregeln beschränken die für Ia₂-*hh* und Ia₂-*dd* erlaubten Übergang auf den oberen Exzitonenzustand. Die geringere Molekülsymmetrie in Ia₂-*hd* führt dazu, dass auch der Übergang zum unteren Exzitonenzustand erlaubt ist, sodass die Exzitonenaufspaltung direkt aus den Spektren zu

$$\Delta E = 23 \text{ cm}^{-1}$$

Tab. 4.1: Intermolekularer Schwingungswellenzahlen im S_0 - und S_1 -Zustand für die drei Dimere Ia_2 , 5AI_2 und $5\text{AI}\cdot\text{Ia}$. Alle Werte sind in cm^{-1} .

Mode	Ia_2						5AI_2		$5\text{AI}\cdot\text{Ia}$	
	$\text{Ia}_2\text{-}hh$		$\text{Ia}_2\text{-}hd$		$\text{Ia}_2\text{-}dd$		S_0	S_1	S_0	S_1
	S_0	S_1	S_0	S_1	S_0	S_1				
β	45	67 ^a	45	69 ^a	45	66 ^a	40 ^b			
τ	44 ^c	41 ^c	44 ^c		44 ^c	41 ^c	40 ^b			42
γ	78	79	79	77	77	79	71	75	76	77
σ	117	121	123	121	118	122	107	113	113	115

a β^1 koppelt an den unteren Exzitonenzustand.

b Die Wellenzahl ergibt sich aus dem Oberton. Bei diesem kann es sich sowohl um $\tau_2 = 81 \text{ cm}^{-1}$ oder um $\beta_2 = 81 \text{ cm}^{-1}$ handeln.

c Die Wellenzahl ergibt sich aus den Obertonbanden $\tau^2 = 82 \text{ cm}^{-1}$ und $\tau_2 = 89 \text{ cm}^{-1}$.

bestimmt werden konnte. Für die Homodimere $\text{Ia}_2\text{-}hh$ und $\text{Ia}_2\text{-}dd$ kann auf einen vergleichbaren Wert von

$$\Delta E_{hh,dd} = 22 \text{ cm}^{-1}$$

geschlossen werden. Für 5AI_2 konnte die Exzitonenaufspaltung nicht direkt aus den Spektren bestimmt werden. Die Zuordnungen der intramolekularen Schwingungsbanden lassen jedoch indirekt auf einen vergleichbaren Wert von

$$\Delta E_{5\text{AI}_2} \leq 18 \text{ cm}^{-1}$$

schließen.

Die Anregungsspektren der Dimere lieferten eine Vielzahl an Banden mit Schwingungswellenzahlen von $\nu'_{\text{rel.}} < 300 \text{ cm}^{-1}$, die als intermolekulare Schwingungen identifiziert wurden. Die Fundamentalschwingungen für Ia_2 , 5AI_2 und $5\text{AI}\cdot\text{Ia}$ im S_0 - und im S_1 -Zustand sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Hierbei ist zu beachten, dass β^1 aufgrund der Schwingungssymmetrie an den unteren Exzitonenzustand, die anderen Schwingungen an den oberen Exzitonenzustand koppeln. Für alle drei Dimere ließen sich die intermolekularen Schwingungen γ und σ mit vergleichbaren Wellenzahlen aus den Spektren extrahieren. β hingegen bildete nur in den Spektren der Ia_2 -Isotopologen signifikante Banden.

Die Untersuchung der $5\text{AI}/\text{Ia}$ -Mischung ergab nur im Bereich des 5AI -Monomers scharfe Schwingungsbanden, die dem $5\text{AI}\cdot\text{Ia}$ -Dimer zugeordnet werden konnten. Im Bereich des Ia -Monomers wies das R2PI-Spektrum nur stark verbreiterte Banden auf, während im LIF-Anregungsspektrum lediglich eine schwache und sehr breite Bande zu beobachten

war, die dem 5AI-Ia-Dimer zugeordnet werden konnte. Dies wurde auf einen Transfer der Anregungsenergie vom Ia-Monomer zum 5AI-Monomer und anschließender strahlungsloser Desaktivierung des mit Überschussenergie angeregten 5AI-Monomers zurückgeführt. Der genaue Mechanismus konnte im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht aufgeklärt werden.

Anhang A.

Berechnete Strukturparameter

A.1. Berechnete Strukturparameter des Ia-Monomers

Tab. A.1: Berechnete Strukturparameter für den S_0 und S_1 -Zustand von Ia-*h* sowie für den S_0 -Zustand von Ia-*d*.

Strukturparameter	Ia- <i>h</i> (S_0)					Ia- <i>h</i> (S_1)		Ia- <i>d</i> (S_0)
	TPSS/ cc-pVTZ	TPSS/ aug-cc-pVTZ	RHF/ 6-311++G** ^a	MP2/ 6-31G** ^b	MP2/ 6-311G** ^c	TDDFT B3LYP/ cc-pVTZ	CIS/ 6-311++G** ^a	TPSS/ aug-cc-pVTZ
C ⁴ -C ⁵	1.385	1.385	1.369	1.384	1.388	1.433	1.435	1.385
C ⁴ -C ⁹	1.407	1.408	1.402	1.409	1.412	1.409	1.396	1.408
C ⁸ -C ⁹	1.421	1.421	1.393	1.418	1.422	1.412	1.426	1.421
C ⁷ -C ⁸	1.403	1.403	1.402	1.404	1.406	1.396	1.421	1.403
C ⁶ -C ⁷	1.387	1.387	1.369	1.386	1.389	1.441	1.413	1.387
C ⁵ -C ⁶	1.414	1.415	1.413	1.416	1.419	1.378	1.391	1.414
C ³ -C ⁹	1.427	1.427	1.343	1.420	1.424	1.423	1.425	1.427
N ² -C ³	1.327	1.326	1.287	1.338	1.337	1.358	1.302	1.327
N ¹ -N ²	1.363	1.363	1.340	1.355	1.349	1.366	1.368	1.363
N ¹ -C ⁸	1.369	1.369	1.354	1.367	1.367	1.368	1.321	1.369
N ¹ -H ¹	1.009	1.009		1.006	1.008	1.009		1.009
C ⁴ -H ⁴	1.086	1.086		1.083	1.087	1.080		1.086
C ⁵ -H ⁵	1.086	1.086		1.082	1.086	1.082		1.086
C ⁶ -H ⁶	1.086	1.086		1.083	1.086	1.080		1.086
C ⁷ -H ⁷	1.086	1.086		1.083	1.087	1.080		1.086
C ³ -H ³	1.082	1.082		1.078	1.082	1.079		1.082
∠N ² N ¹ H ¹	118.6	118.7			118.5	117.9		118.7

Fortsetzung

Struktur- parameter	Ia-h (S_0)			Ia-h (S_1)			Ia-d (S_0)	
	TPSS/ cc-pVTZ	TPSS/ aug-cc-pVTZ	RHF/ 6-311++G** a	MP2 6-31G** b	MP2/ 6-311G** c	TDDFT B3LYP/ cc-pVTZ	CIS/ 6-311++G** a	TPSS/ aug-cc-pVTZ
$\angle C^9C^4H^4$	120.7	120.8			120.8	121.9		120.8
$\angle C^4C^5H^5$	119.8	119.8			119.6	118.2		119.8
$\angle C^5C^6H^6$	119.0	119.0			119.2	120.1		119.0
$\angle C^8C^7H^7$	121.8	121.9			121.9	122.3		121.9
$\angle N^2C^3H^3$	119.4	119.4			119.3	118.8		119.4
$\angle C^4C^5C^6$	121.2	121.2			121.5	122.7		121.2
$\angle C^5C^6C^7$	121.7	121.7			121.5	120.5		121.7
$\angle C^6C^7C^8$	116.9	116.8			116.8	116.0		116.8
$\angle C^7C^8C^9$	122.3	122.4			122.5	124.4		122.4
$\angle C^8C^9C^4$	119.4	119.4			119.4	118.9		119.4
$\angle C^5C^4C^9$	118.5	118.4			118.3	117.5		118.4
$\angle C^8C^9C^3$	104.4	104.4			104.3	104.7		104.4
$\angle N^2C^3C^9$	111.8	111.7			111.4	112.9		111.7
$\angle N^1N^2C^3$	105.5	105.6			105.5	102.2		105.6
$\angle C^8N^1N^2$	112.8	112.8			113.3	115.5		112.8
$\angle N^1C^8C^9$	105.5	105.5			105.5	104.7		105.5

a Werte entstammen der Literaturstelle [74].

b Werte entstammen der Literaturstelle [64].

c Werte entstammen der Literaturstelle [80].

A.2. Berechnete Strukturparameter des Ia_2 -Dimers

Tab. A.2: Berechnete geometrische Parameter für den S_0 und S_1 -Zustand der Indazoldimere Ia_2-hh , $-hd$ und $-dd$. Da sich auch ohne Symmetrie-Restriktion eine C_2h -symmetrie Struktur ergab, sind die Geometrie-Parameter für die beiden Monomereinheiten im Dimer identisch. Es ist daher ein Wert für beide Monomere angegeben. Alle Strukturen des S_0 -Zustandes wurden auf TPSS/aug-cc-pVTZ-Niveau, die des S_1 -Zustandes auf TD B3LYP/cc-pVTZ-Niveau berechnet.

Geometrischer Parameter	S_0 , TPSS/aug-cc-pVTZ						S_1 , TD B3LYP/cc-pVTZ				
	$Ia-h$	$Ia-d$	Ia_2-hh cp ^a	Ia_2-hh	Ia_2-hh C_2h ^b	Ia_2-hd	Ia_2-dd	$Ia-h$ Monomer	Ia_2-hh Dimer		
	Monomer	Monomer				Ia-h	Ia-d		Ia-h, a	Ia-h, b	
C_4-C_5	1.385	1.385	1.384	1.384	1.384	1.384	1.384	1.384	1.433	1.378	1.433
C_4-C_9	1.408	1.408	1.408	1.408	1.408	1.408	1.408	1.408	1.409	1.404	1.405
C_8-C_9	1.421	1.421	1.423	1.423	1.423	1.423	1.423	1.423	1.412	1.416	1.419
C_7-C_8	1.403	1.403	1.404	1.404	1.404	1.404	1.404	1.404	1.396	1.401	1.397
C_6-C_7	1.387	1.387	1.385	1.385	1.385	1.385	1.385	1.385	1.441	1.379	1.437
C_5-C_6	1.415	1.414	1.416	1.416	1.416	1.416	1.416	1.416	1.378	1.412	1.379
C_3-C_9	1.427	1.427	1.423	1.423	1.423	1.423	1.423	1.423	1.423	1.421	1.421
N_2-C_3	1.326	1.327	1.329	1.329	1.329	1.329	1.329	1.329	1.358	1.319	1.355
N_1-N_2	1.363	1.363	1.363	1.363	1.363	1.363	1.363	1.363	1.366	1.357	1.382
N_1-C_8	1.369	1.369	1.364	1.364	1.364	1.364	1.364	1.364	1.368	1.359	1.36
N_1-H_1	1.009	1.009	1.026	1.026	1.026	1.026	1.026	1.026	1.009	1.017	1.027

Fortsetzung

Geometrischer Parameter	S ₀ , TPSS/aug-cc-pVTZ							S ₁ , TD B3LYP/cc-pVTZ			
	Ia- <i>h</i>	Ia- <i>d</i>	Ia ₂ - <i>hh</i> cp ^a	Ia ₂ - <i>hh</i>	Ia ₂ - <i>hh</i> C _{2h} ^b	Ia ₂ - <i>hd</i>		Ia ₂ - <i>dd</i>	Ia- <i>h</i> Monomer	Ia ₂ - <i>hh</i> Dimer	
	Monomer	Monomer				Ia- <i>h</i>	Ia- <i>d</i>			Ia- <i>h</i> , a	Ia- <i>h</i> , b
C ₄ -H ₄	1.086	1.086	1.086	1.086	1.086	1.086	1.086	1.086	1.08	1.078	1.08
C ₅ -H ₅	1.086	1.086	1.086	1.086	1.086	1.086	1.086	1.086	1.082	1.082	1.082
C ₆ -H ₆	1.086	1.086	1.086	1.086	1.086	1.086	1.086	1.086	1.08	1.082	1.08
C ₇ -H ₇	1.086	1.086	1.085	1.085	1.085	1.085	1.085	1.086	1.08	1.081	1.08
C ₃ -H ₃	1.082	1.082	1.081	1.081	1.081	1.081	1.081	1.081	1.079	1.078	1.078
∠N ₂ N ₁ H ₁	118.7	118.7	116.8	116.8	116.8	116.8	116.8	116.8	117.9	117.4	115.9
∠C ₉ C ₄ H ₄	120.8	120.8	120.8	120.8	120.8	120.8	120.8	120.8	121.9	120.8	121.8
∠C ₄ C ₅ H ₅	119.8	119.8	119.8	119.8	119.8	119.8	119.8	119.8	118.2	119.8	118.1
∠C ₅ C ₆ H ₆	119	119	119	119	119	119	119	119	120.1	119	120.2
∠C ₈ C ₇ H ₇	121.9	121.9	121.7	121.7	121.7	121.7	121.7	121.7	122.3	121.6	121.8
∠N ₂ C ₃ H ₃	119.4	119.4	119.7	119.7	119.7	119.7	119.7	119.7	118.8	120.1	119.2
∠C ₄ C ₅ C ₆	121.2	121.2	121.2	121.2	121.2	121.2	121.2	121.2	122.7	121.2	122.6
∠C ₅ C ₆ C ₇	121.7	121.7	121.8	121.8	121.8	121.8	121.8	121.8	120.5	121.8	120.3
∠C ₆ C ₇ C ₈	116.8	116.8	116.9	116.9	116.9	116.9	116.9	116.9	116	117	116.6
∠C ₇ C ₈ C ₉	122.4	122.4	122.1	122.1	122.1	122.1	122.1	122.1	124.4	122	123.8
∠C ₈ C ₉ C ₄	119.4	119.4	119.5	119.5	119.5	119.5	119.5	119.5	118.9	119.6	118.9
∠C ₅ C ₄ C ₉	118.4	118.4	118.4	118.4	118.4	118.4	118.4	118.4	117.5	118.4	117.8
∠C ₈ C ₉ C ₃	104.4	104.4	104.4	104.4	104.4	104.4	104.4	104.4	104.7	104.3	104.7
∠N ₂ C ₃ C ₉	111.7	111.7	111.1	111.1	111.1	111.1	111.1	111.1	112.9	110.9	112.6
∠N ₁ N ₂ C ₃	105.6	105.6	106.5	106.5	106.5	106.5	106.5	106.5	102.2	106.9	103

Fortsetzung

Geometrischer Parameter	S_0 , TPSS/aug-cc-pVTZ								S_1 , TD B3LYP/cc-pVTZ		
	<i>Ia-h</i>	<i>Ia-d</i>	I_{a_2-hh} cp ^a	I_{a_2-hh}	I_{a_2-hh} C_{2h} ^b	I_{a_2-hd}		I_{a_2-dd}	<i>Ia-h</i> Monomer	I_{a_2-hh} Dimer	
	Monomer	Monomer				<i>Ia-h</i>	<i>Ia-d</i>			<i>Ia-h</i> , a	<i>Ia-h</i> , b
$\angle C_8N_1N_2$	112.8	112.8	111.9	111.9	111.9	111.9	111.9	111.9	115.5	111.7	114.4
$\angle N_1C_8C_9$	105.5	105.5	106.2	106.2	106.2	106.2	106.2	106.2	104.7	106.2	105.4
$H_{1,a}-N_{2,b}$			2.01	2.005	2.005	2.005	2.005	2.005		2.064	
$N_{2,a}-H_{1,b}$			2.01	2.005	2.005	2.005	2.005	2.005		1.95	
$\angle N_{1,a}N_{2,a}H_{1,b}$			99.4	99.3	99.3	99.4	99.3	99.3		101.5	
$\angle N_{1,a}H_{1,a}N_{2,b}$			143.7	143.9	143.9	143.9	143.9	143.9		140.6	
$\angle N_{1,b}N_{2,b}H_{1,a}$			99.4	99.3	99.3	99.3	99.3	99.3		99.3	
$\angle N_{1,b}H_{1,b}N_{2,a}$			143.7	143.9	143.9	143.9	143.9	143.9		145.5	

a Mit Counterpoise Korrektur.

b Mit C_{2h} -Restriktion.

A.3. Berechnete Strukturparameter des 5AI-Monomers

Tab. A.3: Berechnete Strukturparameter für den S_0 und S_1 -Zustand von 5AI. Als Vergleich sind die Parameter von Ia-h mit angegeben. Alle Strukturen des S_0 -Zustands wurden auf TPSS/aug-cc-pVTZ-Niveau, die des S_1 -Zustands auf TDDFT B3LYP/(aug)-cc-pVTZ-Niveau optimiert.

Strukturparameter	5AI (S_0)	Ia-h (S_0)	5AI (S_1)		Ia-h S_1
	TPSS/ aug-cc-pVTZ	TPSS/ aug-cc-pVTZ	cc-pVTZ	TDDFT B3LYP/ aug-cc-pVTZ	TDDFT B3LYP/ cc-pVTZ
C ⁴ -C ⁵	1.392	1.385	1.418	1.420	1.433
C ⁴ -C ⁹	1.407	1.408	1.407	1.406	1.409
C ⁸ -C ⁹	1.418	1.421	1.432	1.431	1.412
C ⁷ -C ⁸	1.401	1.403	1.403	1.405	1.396
C ⁶ -C ⁷	1.384	1.387	1.414	1.413	1.441
C ⁵ -C ⁶	1.422	1.415	1.413	1.413	1.378
C ³ -C ⁹	1.426	1.427	1.414	1.415	1.423
N ² -C ³	1.330	1.326	1.336	1.334	1.358
N ¹ -N ²	1.359	1.363	1.398	1.396	1.366
N ¹ -C ⁸	1.372	1.369	1.350	1.348	1.368
N ¹ -H ¹	1.008	1.009	1.004	1.004	
C ⁵ N ⁵	1.409		1.368	1.365	1.009
N ⁵ H ^β	1.014		1.005	1.005	117.9
N ⁵ H ^α	1.014		1.005	1.005	
C ⁴ -H ⁴	1.087	1.086	1.082	1.082	1.08
C ⁵ -H ⁵		1.086			1.082
C ⁶ -H ⁶	1.087	1.086	1.080	1.080	1.08
C ⁷ -H ⁷	1.086	1.086	1.080	1.080	1.08
C ³ -H ³	1.081	1.082	1.078	1.078	1.079
∠N ² N ¹ H ¹	118.8	118.7	118.2	118.2	
∠C ⁹ C ⁴ H ⁴	120.7	120.8	122.3	122.4	121.9
∠C ⁴ C ⁵ H ⁵		119.8			118.2
∠C ⁵ C ⁶ H ⁶	118.5	119	119.9	119.7	120.1
∠C ⁸ C ⁷ H ⁷	122.0	121.9	121.3	121.4	122.3
∠N ² C ³ H ³	119.3	119.4	119.2	119.3	118.8
∠C ⁴ C ⁵ C ⁶	120.0	121.2	123.6	123.5	
∠C ⁵ C ⁶ C ⁷	122.2	121.7	118.9	119.1	122.7

A.3. Berechnete Strukturparameter des 5AI-Monomers

Fortsetzung

Struktur- parameter	5AI (S_0)		5AI (S_1)		Ia-h S_1
	TPSS/ aug-cc-pVTZ	TPSS/ aug-cc-pVTZ	TDDFT B3LYP/ cc-pVTZ	TDDFT B3LYP/ aug-cc-pVTZ	TDDFT B3LYP/ cc-pVTZ
	$\angle C^6 C^7 C^8$	117.4	116.8	117.6	117.5
$\angle C^7 C^8 C^9$	121.7	122.4	123.7	123.7	116
$\angle C^8 C^9 C^4$	119.9	119.4	118.4	118.6	124.4
$\angle C^5 C^4 C^9$	118.9	118.4	117.8	117.6	118.9
$\angle C^8 C^9 C^3$	104.3	104.4	105.0	105.0	117.5
$\angle N^2 C^3 C^9$	111.7	111.7	112.9	112.8	
$\angle N^1 N^2 C^3$	105.7	105.6	103.0	103.2	104.7
$\angle C^8 N^1 N^2$	112.6	112.8	114.4	114.3	112.9
$\angle N^1 C^8 C^9$	105.8	105.5	104.7	104.8	102.2
$\angle C^4 C^5 N^5$	121.2		117.1	117.1	115.5
$\angle C^5 N^5 H^\alpha$	114.2		120.9	121.0	104.7
$\angle C^5 N^5 H^\beta$	114.1		120.8	120.8	
$\angle C^9 C^4 C^5 N^5$	176.2		179.8	-180.0	
$\angle C^4 C^5 N^5 H^\alpha$	152.7		177.9	-180.0	
$\angle C^6 C^5 N^5 H^\beta$	-159.4		-177.5	-179.9	

A.4. Berechnete Strukturparameter des 5Al₂-Dimers

Tab. A.4: Berechnete Strukturparameter für den S_0 -Zustand von 5Al₂. Es gibt zwei verschiedene Isomere, die sich in der Lage der beiden Aminogruppen zueinander unterscheiden, siehe Abb. 3.25. Weitere Erläuterungen siehe Kapitel 3.4.2.2.

Struktur- parameter	5Al		5Al ₂				Ia ₂ -hh
	TPSS/		TPSS/				TPSS/
	aug-cc-pVTZ	aug-cc-pVTZ	cc-pVTZ	cc-pVTZ C2h cp	cc-pVTZ C2h	aug-cc-pVTZ cp	
			5Al, a	5Al, b	5Al, a	5Al, b	
C ⁴ -C ⁵	1.392	1.391	1.391	1.391	1.391	1.391	1.384
C ⁴ -C ⁹	1.407	1.408	1.408	1.408	1.408	1.408	1.408
C ⁸ -C ⁹	1.418	1.420	1.420	1.420	1.420	1.420	1.423
C ⁷ -C ⁸	1.401	1.403	1.403	1.403	1.403	1.403	1.404
C ⁶ -C ⁷	1.384	1.382	1.382	1.382	1.382	1.382	1.385
C ⁵ -C ⁶	1.422	1.424	1.424	1.424	1.424	1.424	1.416
C ³ -C ⁹	1.426	1.423	1.423	1.423	1.423	1.423	1.423
N ² -C ³	1.330	1.333	1.333	1.333	1.333	1.333	1.329
N ¹ -N ²	1.359	1.358	1.358	1.358	1.358	1.358	1.363
N ¹ -C ⁸	1.372	1.367	1.367	1.368	1.368	1.367	1.364
N ¹ -H ¹	1.008	1.026	1.026	1.026	1.026	1.026	1.026
C ⁴ -H ⁴	1.087	1.087	1.087	1.087	1.087	1.087	1.086
C ⁵ -H ⁵							1.086
C ⁶ -H ⁶	1.087	1.087	1.087	1.087	1.087	1.087	1.086
C ⁷ -H ⁷	1.086	1.085	1.085	1.085	1.085	1.085	1.085

Fortsetzung

Struktur- parameter	5AI		5AI ₂				Ia ₂ -hh	
	TPSS/ aug-cc-pVTZ	aug-cc-pVTZ	cc-pVTZ	TPSS/ cc-pVTZ C2h cp		cc-pVTZ C2h		TPSS/ aug-cc-pVTZ cp
				5AI, a	5AI, b	5AI, a	5AI, b	
C ³ -H ³	1.081	1.081	1.081	1.081	1.081	1.081	1.081	1.081
C ⁵ N ⁵	1.409	1.409	1.409	1.410	1.410	1.409	1.409	
N ⁵ H ^β	1.014	1.014	1.014	1.014	1.014	1.014	1.014	
N ⁵ H ^α	1.014	1.014	1.014	1.014	1.014	1.014	1.014	
∠N ² N ¹ H ¹	118.8	116.9	116.9	117.0	117.0	116.9	116.9	116.8
∠C ⁹ C ⁴ H ⁴	120.7	120.8	120.8	120.8	120.8	120.8	120.8	120.8
∠C ⁴ C ⁵ H ⁵								119.8
∠C ⁵ C ⁶ H ⁶	118.5	118.4	118.4	118.4	118.4	118.4	118.4	119
∠C ⁸ C ⁷ H ⁷	122.0	121.8	121.8	121.8	121.8	121.8	121.8	121.7
∠N ² C ³ H ³	119.3	119.6	119.6	119.6	119.6	119.6	119.6	119.7
∠C ⁴ C ⁵ C ⁶	120.0	119.9	119.9	119.9	119.9	119.9	119.9	121.2
∠C ⁵ C ⁶ C ⁷	122.2	122.3	122.3	122.3	122.3	122.3	122.3	121.8
∠C ⁶ C ⁷ C ⁸	117.4	117.4	117.4	117.4	117.4	117.4	117.4	116.9
∠C ⁷ C ⁸ C ⁹	121.7	121.4	121.4	121.4	121.4	121.4	121.4	122.1
∠C ⁸ C ⁹ C ⁴	119.9	120.1	120.1	120.1	120.1	120.1	120.1	119.5
∠C ⁵ C ⁴ C ⁹	118.9	118.8	118.8	118.8	118.8	118.8	118.8	118.4
∠C ⁸ C ⁹ C ³	104.3	104.2	104.2	104.2	104.2	104.2	104.2	104.4
∠N ² C ³ C ⁹	111.7	111.1	111.1	111.2	111.2	111.1	111.1	111.1
∠N ¹ N ² C ³	105.7	106.6	106.6	106.5	106.5	106.6	106.6	106.5

Fortsetzung

Struktur- parameter	5AI		5AI ₂				Ia ₂ -hh	
	TPSS/ aug-cc-pVTZ	aug-cc-pVTZ	cc-pVTZ	TPSS/ cc-pVTZ C2h cp		cc-pVTZ C2h		TPSS/ aug-cc-pVTZ cp
				5AI, a	5AI, b	5AI, a	5AI, b	
$\angle C^8N^1N^2$	112.6	111.7	111.7	111.8	111.8	111.7	111.7	111.9
$\angle N^1C^8C^9$	105.8	106.4	106.4	106.4	106.4	106.4	106.4	106.2
$\angle C^4C^5N^5$	121.2	121.4	121.4	121.4	121.4	121.4	121.4	
$\angle C^5N^5H^\alpha$	114.2	113.7	113.7	113.7	113.7	113.7	113.7	
$\angle C^5N^5H^\beta$	114.1	113.6	113.6	113.6	113.6	113.6	113.7	
$\angle C^9C^4C^5N^5$	176.2	176.0	176.0	-176.1	176.1	-176.1	176.1	
$\angle C^4C^5N^5H^\alpha$	152.7	151.6	151.6	-151.6	151.6	-151.6	151.6	
$\angle C^6C^5N^5H^\beta$	-159.4	-159.3	-159.3	159.3	-159.3	159.3	-159.3	
$H^1, a-N^2, b$		1.997	1.997	2.009		1.997		2.01
$N^2, a-H^1, b$		1.997	1.997	2.009		1.997		2.01
$\angle N^1, aN^2, aH^1, b$		99.2	99.2	99.0		99.2		99.4
$\angle N^1, aH^1, aN^2, b$		143.9	143.9	144.0		143.9		143.7
$\angle N^1, bN^2, bH^1, a$		99.2	99.2	99.0		99.2		99.4
$\angle N^1, bH^1, bN^2, a$		143.9	143.9	144.0		143.9		143.7

A.5. Berechnete Strukturparameter des 5AI-Ia-Dimers

Tab. A.5: Berechnete Strukturparameter für den S_0 -Zustand von 5AI-Ia auf TPSS/cc-pVTZ-Niveau. Die Rechnungen wurde mit der Counterpoise-Korrektur durchgeführt. Die Benennung der Atome ist aus Abbildung 3.33 ersichtlich. Weitere Erläuterungen siehe Kapitel 3.6.3.

Strukturparameter	5AI-Ia		Ia- <i>h</i> Monomer	5AI-Monomer
	TPSS/cc-pVTZ cp		TPSS/ aug-cc-pVTZ	TPSS/ aug-cc-pVTZ
	Ia- <i>h</i> Monomer	5AI Monomer		
C ⁴ -C ⁵	1.384	1.391	1.385	1.392
C ⁴ -C ⁹	1.408	1.408	1.408	1.407
C ⁸ -C ⁹	1.423	1.420	1.421	1.418
C ⁷ -C ⁸	1.404	1.403	1.403	1.401
C ⁶ -C ⁷	1.385	1.382	1.387	1.384
C ⁵ -C ⁶	1.416	1.424	1.415	1.422
C ³ -C ⁹	1.423	1.423	1.427	1.426
N ² -C ³	1.329	1.332	1.326	1.330
N ¹ -N ²	1.363	1.358	1.363	1.359
N ¹ -C ⁸	1.329	1.368	1.369	1.372
N ¹ -H ¹	1.027	1.024	1.009	1.008
C ⁴ -H ⁴	1.086	1.087	1.086	1.087
C ⁵ -H ⁵	1.086		1.086	
C ⁶ -H ⁶	1.086	1.087	1.086	1.087
C ⁷ -H ⁷	1.085	1.085	1.086	1.086
C ³ -H ³	1.081	1.081	1.082	1.081
C ⁵ N ⁵		1.409		1.409
N ⁵ H ^β		1.014		1.014
N ⁵ H ^α		1.014		1.014
∠N ² N ¹ H ¹	116.8	117.0	118.7	118.8
∠C ⁹ C ⁴ H ⁴	120.8	120.8	120.8	120.7
∠C ⁴ C ⁵ H ⁵	119.8		119.8	
∠C ⁵ C ⁶ H ⁶	119.0	118.4	119	118.5
∠C ⁸ C ⁷ H ⁷	121.6	121.8	121.9	122.0
∠N ² C ³ H ³	119.7	119.6	119.4	119.3
∠C ⁴ C ⁵ C ⁶	121.2	119.9	121.2	120.0
∠C ⁵ C ⁶ C ⁷	121.8	122.3	121.7	122.2
∠C ⁶ C ⁷ C ⁸	116.9	117.4	116.8	117.4

A.5. Berechnete Strukturparameter des 5AI-Ia-Dimers

Fortsetzung

Struktur- parameter	5AI-Ia		Ia-h Monomer	5AI-Monomer
	TPSS/cc-pVTZ cp		TPSS/ aug-cc-pVTZ	TPSS/ aug-cc-pVTZ
	Ia-h Monomer	5AI Monomer		
$\angle C^7 C^8 C^9$	122.1	121.5	122.4	121.7
$\angle C^8 C^9 C^4$	119.5	120.1	119.4	119.9
$\angle C^5 C^4 C^9$	118.4	118.8	118.4	118.9
$\angle C^8 C^9 C^3$	104.3	104.2	104.4	104.3
$\angle N^2 C^3 C^9$	111.2	111.2	111.7	111.7
$\angle N^1 N^2 C^3$	106.4	106.4	105.6	105.7
$\angle C^8 N^1 N^2$	111.9	111.8	112.8	112.6
$\angle N^1 C^8 C^9$	106.1	106.4	105.5	105.8
$\angle C^4 C^5 N^5$		121.4		121.2
$\angle C^5 N^5 H^\alpha$		113.7		114.2
$\angle C^5 N^5 H^\beta$		113.7		114.1
$\angle C^9 C^4 C^5 N^5$		176.1		176.2
$\angle C^4 C^5 N^5 H^\alpha$		151.7		152.7
$\angle C^6 C^5 N^5 H^\beta$		-159.3		-159.4
$H^1, a-N^2, b$	2.030			
$N^2, a-H^1, b$	1.990			
$\angle N^1, aN^2, aH^1, b$	99.6			
$\angle N^1, aH^1, aN^2, b$	143.1			
$\angle N^1, bN^2, bH^1, a$	98.8			
$\angle N^1, bH^1, bN^2, a$	144.7			

Literaturverzeichnis

- [1] T. KLAUS, C. VOLLMER, K. W. H. LEHMANN, K. MÜSCHEN, Energieziel 2050: 100% Strom aus erneuerbaren Quellen, Umweltbundesamt (Juli 2010).
- [2] G. W. CRABTREE, N. S. LEWIS, Solar Energy Conversion, *Phys. Today* 60, 37–42 (2007).
- [3] F. ZHANGA, X. XUA, W. TANGB, J. ZHANGC, Z. ZHUOA, J. WANGA, J. WANGA, Z. XUA, Y. WANGA, Recent development of the inverted configuration organic solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 95, 1785–1799 (2011).
- [4] R. E. BLANKENSHIP, Hg., *Molecular Mechanisms of Photosynthesis*, Blackwell Publishers (2001).
- [5] R. P. SINHA, D.-P. HÄDER, UV-induced DNA damage and repair: a review, *Photochem. Photobiol. Sci.* 1, 225–236 (2002).
- [6] H. VAN AMERON, L. VALKUNAS, R. VAN GRONDELLE, *Photosynthetic Excitons*, World Scientific Publishing (2000).
- [7] V. MAY, O. KUEHN, *Charge and Energy Transfer Dynamics in Molecular Systems*, Wiley-VCH Verlag (2011).
- [8] T. PANCUR, N. K. SCHWALB, F. RENTH, F. TEMPS, Femtosecond fluorescence up-conversion spectroscopy of adenine and adenosine: experimental evidence of the $\pi\sigma^*$ state?, *Chem. Phys.* 313, 199–212 (2005).
- [9] N. K. SCHWALB, F. TEMPS, Ultrafast Electronic Relaxation in Guanosine is Promoted by Hydrogen Bonding with Cytidine., *J. Am. Chem. Soc.* 129, 9272–9273 (2007).
- [10] N. K. SCHWALB, F. TEMPS, Base Sequence and Higher-Order Structure Induce the Complex Excited-State Dynamics in DNA, *Science* 322, 243–245 (2008).

- [11] N. ISMAIL, L. BLANCAFORT, M. OLIVUCCI, B. KOHLER, M. A. ROBB, Ultrafast Decay of Electronically Excited Cytosine via a π, π^* to n_0, π^* State switch, *J. Am. Chem. Soc.* 124, 6818–6819 (2002).
- [12] H. SAIGUSA, Excited-state dynamics of isolated nucleic acid bases and their clusters., *J. Photochem. Photobiol. C* 7, 197–210 (2006).
- [13] C. E. CRESPO-HERNÁNDEZ, B. COHEN, P. M. HARE, B. KOHLER, Ultrafast Excited-State Dynamics in Nucleic Acids, *Chem. Rev.* 104, 1977–2019 (2004).
- [14] C. T. MIDDLETON, K. DE LA HARPE, C. SU, Y. K. LAW, CRESPO-HERNÁNDEZ, C. E., B. KOHLER, DNA excited-state dynamics: from single bases to the double helix, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 60, 217–239 (2009).
- [15] D. MARKOVITSI, T. GUSTAVSSON, F. TALBOT, Excited states and energy transfer among DNA bases in double helices., *Photochem. Photobiol. Sci.* 6, 717–724 (2007).
- [16] D. MARKOVITSI, T. GUSTAVSSON, I. VAYA, Fluorescence of DNA Duplexes: From Model Helices to Natural DNA, *J. Phys. Chem. Lett.* 1, 3271–3276 (2010).
- [17] T. GUSTAVSSON, A. BANYASZ, R. IMPROTA, D. MARKOVITSI, Femtosecond fluorescence studies of DNA/RNA constituents, *J. Phys.* 261, 012009/1–012009/13 (2011).
- [18] K. MÜLLEN, U. SCHERF, Hg., *Organic Light Emitting Devices*, Wiley-VCH (2006).
- [19] J. SHINAR, R. SHINAR, Organic light-emitting devices (OLEDs) and OLED-based chemical and biological sensors: an overview, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 41, 133001/1–133001/26 (2008).
- [20] J. LEWIS, Material challenge for flexible organic devices, *Mater. Today* 9, 38–45 (2006).
- [21] H.-G. WAGEMANN, H. ESCHRICH, *Photovoltaic: Solarstrahlung und Halbleitereigenschaften, Solarzellenkonzepte und Aufgaben*, Teubner (2007).
- [22] D. WÖHRLE, O. R. HILD, Energy of the future. Organic solar cells, *Chem. Unserer Zeit* 44, 174–189 (2010).
- [23] E. SAGE, Distribution and repair of photolesions in DNA: genetic consequences and the role of sequence context, *Photochem. Photobiol.* 57, 163–174 (1993).
- [24] D. MARKOVITSI, D. ONIDAS, T. GUSTAVSSON, F. TALBOT, E. LAZZAROTTO, Collective Behaviour of Franck-Condon Excited States and Energy Transfer in DNA Double Helices, *J. Am. Chem. Soc.* 127, 17130–17131 (2005).

- [25] J. FRENKEL, The transformation of light into heat in solids. I. II., *Phys. Rev.* 37, 17–44, 1276–94 (1931).
- [26] A. S. DAVYDOV, *Theory of Molecular Excitons*, McGraw-Hill Book Company, New York (1962).
- [27] G. H. WANNIER, The structure of electronic excitation levels in insulating crystals., *Phys. Rev.* 52, 191–7 (1937).
- [28] H. S. BISWAL, S. WATEGAONKAR, O-H···O versus O-H···S Hydrogen Bonding. 3. IR-UV Double Resonance Study of Hydrogen Bonded Complexes of p-Cresol with Diethyl Ether and Its Sulfur Analog., *J. Phys. Chem. A.* 114, 5947–5957 (2010).
- [29] C. KANG, D. W. PRATT, Structures, charge distributions, and dynamical properties of weakly bound complexes of aromatic molecules in their ground and electronically excited states., *Int. Rev. Phys. Chem.* 24, 1–36 (2005).
- [30] P. S. MEENAKSHI, N. BISWAS, S. WATEGAONKAR, Vibronic spectroscopy of the H-bonded aminophenol-water complex., *J. Chem. Phys.* 117, 11146–11151 (2002).
- [31] T. S. ZWIER, The spectroscopy of solvation in hydrogen-bonded aromatic clusters., *Annu. Rev. Phys. Chem.* 47, 205–241 (1996).
- [32] C.-C. HSIEH, C.-M. JIANG, P.-T. CHOU, Recent Experimental Advances on Excited-State Intramolecular Proton Coupled Electron Transfer Reaction, *Acc. Chem. Res.* 43, 1364–1374 (2010).
- [33] A. DOUHAL, S. K. KIM, A. H. ZEWEIL, Femtosecond molecular dynamics of tautomerization in model base pairs, *Nature* 378, 260–263 (1995).
- [34] H. ISHIKAWA, H. YABUGUCHI, Y. YAMADA, A. FUJIHARA, K. FUKU, Infrared Spectroscopy of Jet-Cooled Tautomeric Dimer of 7-Azaindole: A Model System for the Ground-State Double Proton Transfer Reaction., *J. Chem. Phys. A.* 114, 3199–3206 (2010).
- [35] H. SEKIYA, K. SAKOTA, Excited-state double-proton transfer in a model DNA base pair: Resolution for stepwise and concerted mechanism controversy in the 7-azaindole dimer revealed by frequency- and time-resolved spectroscopy, *J. Photochem. Photobiol., C* 9, 81–91 (2008).
- [36] Y. KOIZUMI, C. JOUVET, T. NORIHIRO, S.-I. ISHIUCHI, C. DEDONDER-LARDEUX, M. FUJII, Electronic spectra of 7-azaindole/ammonia clusters and their photochemical reactivity., *J. Chem. Phys.* 129, 104311/1–104311/10 (2008).

- [37] L. SERRANO-ANDRÉS, M. MERCHÁN, Theoretical CASPT2 study of the excited state double proton transfer reaction in the 7-azaindole dimer, *Chem. Phys. Lett.* 418, 569–575 (2006).
- [38] J. CATALÁN, J. L. G. DE, PAZ, The molecular symmetry and electronic spectroscopy of 7-azaindole dimer: Its proton-transfer channels., *J. Chem. Phys.* 123, 114302/1–114302/8 (2005).
- [39] K. SAKOTA, C. OKABE, N. NISHI, H. SEKIYA, Excited-State Double-Proton Transfer in the 7-Azaindole Dimer in the Gas Phase. 3. Reaction Mechanism Studied by Picosecond Time-Resolved REMPI Spectroscopy, *J. Chem. Phys. A* 109, 5247 (2005).
- [40] O.-H. KWON, A. H. ZEWEIL, Double proton transfer dynamics of model DNA base pairs in the condensed phase, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 104, 8703–8708 (2007).
- [41] C. A. TAYLOR, M. A. EL-BAYOUMI, M. KASHA, Excited-state two-proton tautomerism in hydrogen-bonded N-heterocyclic base pairs, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 63, 253–60 (1969).
- [42] J. CATALÁN, J. C. DEL, VALLE, M. KASHA, Resolution of concerted versus sequential mechanisms in photo-induced double-proton transfer reaction in 7-azaindole H-bonded dimer., *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 96, 8338–8343 (1999).
- [43] J. CATALÁN, P. PEREZ, J. C. DEL, VALLE, J. L. G. DE, PAZ, M. KASHA, The concerted mechanism of photoinduced biprotonic transfer in 7-azaindole dimers: a model for the secondary evolution of the classic C_{2h} dimer and comparison of four mechanisms., *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 99, 5799–5803 (2002).
- [44] J. CATALÁN, J. C. DEL, VALLE, M. KASHA, Conformity of the 7-azaindole dimer cationic potential with photoionization/Coulomb-explosion MS observations and the concerted biprotonic transfer mechanism., *Chem. Phys. Lett.* 318, 629–636 (2000).
- [45] J. C. DEL VALLE, M. KASHA, J. CATALÁN, The singular coincidence of fluorescence spectra of the anionic and cationic species formed by the respective deprotonated and protonated pyrido-pyrrolo bases., *International Journal of Quantum Chemistry* 77, 118–127 (2000).
- [46] A. MÜLLER, F. TALBOT, S. LEUTWYLER, Intermolecular vibrations of jet-cooled (2-pyridone)₂: A model for the uracil dimer, *J. Chem. Phys.* 112, 3717–3725 (2000).
- [47] A. MÜLLER, F. TALBOT, S. LEUTWYLER, *S*₁/*S*₂ exciton splitting in the (2-pyridone)₂ dimer, *J. Chem. Phys.* 116, 2836–2847 (2002).

- [48] P. OTTIGER, S. LEUTWYLER, H. KÖPPEL, S_1/S_2 excitonic splittings and vibronic coupling in the excited state of the jet-cooled 2-aminopyridine dimer, *J. Chem. Phys.* 131, 204308/1–204308/11 (2009).
- [49] P. OTTIGER, J. A. FREY, H.-M. FREY, S. LEUTWYLER, Jet-Cooled 2-Aminopyridine Dimer: Conformers and Infrared Vibrational Spectra, *J. Phys. Chem. A* 113, 5280–5288 (2009).
- [50] M. K. HAZRA, A. K. SAMANTA, T. CHAKRABORTY, Laser Induced Fluorescence Spectroscopy of a Mixed Dimer between 2-Pyridone and 7-Azaindole, *J. Phys. Chem. A* 111, 7813–7818 (2007).
- [51] E. NIR, C. PLÜTZER, K. KLEINERMANN, M. DE VRIES, Properties of isolated DNA bases, base pairs and nucleosides examined by laser spectroscopy, *Eur. Phys. J. D* 20, 317–329 (2002).
- [52] E. NIR, L. GRACE, B. BAUER, M. DE VRIES, REMPI Spectroscopy of Jet-Cooled Guanine, *J. Am. Chem. Soc.* 121, 4896–4897 (1999).
- [53] N. J. KIM, G. JEONG, Y. S. KIM, J. SUNG, S. K. KIM, , Y. D. PARK, Resonant two-photon ionization and laser induced fluorescence spectroscopy of jet-cooled adenine, *J. Chem. Phys.* 113, 10051 (2000).
- [54] B. B. BRADY, L. A. PETEANU, D. H. LEVY, The electronic spectra of the pyrimidine bases uracil and thymine in a supersonic molecular beam, *Chem. Phys. Lett.* 147, 538–543 (1988).
- [55] B. PULLMAN, A. PULLMAN, Electronic Aspects of Purine Tautomerism, *Adv. Heterocycl. Chem.* 13, 77–159 (1971).
- [56] H.-U. SCHÜTT, H. ZIMMERMANN, Polarization of electron bonds of aromatic compounds. VII. Indole, indazole, benzimidazole, benzotriazole, and carbazole, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 67, 54–62 (1963).
- [57] J. P. BYRNE, I. G. ROSS, Electronic relaxation as a cause of diffuseness in electronic spectra, *Aust. J. Chem.* 24, 1107–1141 (1971).
- [58] M. NODA, N. HIROTA, M. SUMITANI, K. YOSHIHARA, Proton Transfer Tautomerism in the Excited State of Indazole in Acetic Acid: Tautomerization via Double Proton Switching, *J. Phys. Chem.* 89, 399–401 (1985).
- [59] P. JIMÉREZ, M. V. ROUX, C. TURRIÓN, F. GOMIS, Thermodynamical Properties of N-heterocyclic compounds, *J. Chem. Thermodynamics* 19, 985–992 (1987).

- [60] E. CANÉ, B. V. A. TROMBETTI, W. CAMINATI, Assignment of the 290-nm Electronic Band System of Indazole [1,2-Benzodiazole] as $\pi^* - \pi$ by Rotational Band Contour Analysis, *J. Mol. Spectrosc.* 155, 307–314 (1992).
- [61] E. CANÉ, P. PALMIERI, A. TROMBETTI, Gas-phase Infrared Spectrum of Indazole - Scaled Quantum Mechanical Force Field and Complete Spectrum Assignment, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 89, 4005–4011 (1993).
- [62] G. BERDEN, W. L. MEERTS, E. JALVISTE, Rotationally resolved ultraviolet spectroscopy of indole, indazole and benzimidazole: Inertial axis reorientation in the $S_1(^1L_b) \leftarrow S_0$ transitions, *J. Chem. Phys.* 103, 9596–9606 (1995).
- [63] J. CATALÁN, J. C. DEL VALLE, R. M. CLARAMUNT, G. BOYER, J. LAYNEZ, J. GÓMEZ, P. JIMÉNEZ, F. TOMÁS, J. ELGUERO, Acidity and Basicity of Indazole and Its *N*-Methyl Derivatives in the Ground and in the Excited State, *J. Phys. Chem.* 98, 10606–10612 (1994).
- [64] J. CATALÁN, J. L. G. DE PAZ, J. ELGUERO, Importance of aromaticity on the relative stabilities of indazole annular tautomers: an *ab initio* study, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* S. 57–60 (1996).
- [65] E. JALVISTE, F. TEMPS, Vibronic spectroscopy of jet-cooled indazole: $S_1 \leftrightarrow S_0$ spectra and mode assignments, *J. Chem. Phys.* 111, 3898–3910 (1999).
- [66] E. JALVISTE, S. DZIARZHYTSKI, F. TEMPS, Electronic Spectra of Hydrogen-Bonded Self and Water Complexes of Indazole, *Z. Phys. Chem.* 222, 695–714 (2008).
- [67] S. C. YANG, W. B. TZENG, Mass-analyzed threshold ionization of deuterium substituted indazole and benzimidazole and site-specific H/D exchange reaction, *Chem. Phys. Lett.* 501, 6–10 (2010).
- [68] J. M. HOLLAS, D. PHILLIPS, Hg., *Jet Spectroscopy and Molecular Dynamics*, Chapman & Hall (1995).
- [69] W. DEMTRÖDER, *Laserspektroskopie*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York (2007).
- [70] G. SCOLES, Hg., *Atomic and Molecular Beam Methods Volume I*, Oxford University Press (1988).
- [71] H. PAULY, *Atom, Molecule, and Cluster Beams II*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2010).

- [72] R. E. SMALLEY, L. WHARTON, D. H. LEVY, Molecular Optical Spectroscopy with Supersonic Beams and Jets, *Acc. Chem. Res.* 10, 139–145 (1977).
- [73] D. L. ANDREWS, Hg., *Applied Laser Spectroscopy*, VCH Publishers (1992).
- [74] H. SU, M. PRADHAN, W. TZENG, Mass analyzed threshold ionization spectroscopy of indazole cation, *Chem. Phys. Lett.* 411, 86 (2005).
- [75] M. A. V. R. DA SILVA, J. I. T. A. CABRAL, ÁLVERO CIMAS, Experimental and computational study of the energetics of 5- and 6-Aminoindazole, *J. Chem. Thermodynamics* 42, 1240–1427 (2010).
- [76] J. RIEDEL, Untersuchung photoinduzierter molekularer Zerfallsprozesse mittels Photofragment-Geschwindigkeitskartographie, Dissertation, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel (2006).
- [77] S. DZIARZHYTSKI, Photodissociation Dynamics of Atmospherically Relevant Alkyl Ketones and Methyl Nitrite by Velocity Map Imaging, Dissertation, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel (2008).
- [78] H. STUDZINSKY, Ultrafast Radiationless Dynamics of Selected Electronically Excited Aromatic Molecules by Femtosecond Time-Resolved Mass Spectrometry and Photoelectron Imaging, Dissertation, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel (2007).
- [79] M. J. FRISCH, G. W. TRUCKS, H. B. SCHLEGEL, G. E. SCUSERIA, M. A. ROBB, J. R. CHEESEMAN, J. A. MONTGOMERY, JR., T. VREVEN, K. N. KUDIN, J. C. BURANT, J. M. MILLAM, S. S. IYENGAR, J. TOMASI, V. BARONE, B. MENNUCCI, M. COSSI, G. SCALMANI, N. REGA, G. A. PETERSSON, H. NAKATSUJI, M. HADA, M. EHARA, K. TOYOTA, R. FUKUDA, J. HASEGAWA, M. ISHIDA, T. NAKAJIMA, Y. HONDA, O. KITAO, H. NAKAI, M. KLENE, X. LI, J. E. KNOX, H. P. HRATCHIAN, J. B. CROSS, C. ADAMO, J. JARAMILLO, R. GOMPERTS, R. E. STRATMANN, O. YAZYEV, A. J. AUSTIN, R. CAMMI, C. POMELLI, J. W. OCHTERSKI, P. Y. AYALA, K. MOROKUMA, G. A. VOTH, P. SALVADOR, J. J. DANNENBERG, V. G. ZAKRZEWSKI, S. DAPPRICH, A. D. DANIELS, M. C. STRAIN, O. FARKAS, D. K. MALICK, A. D. RABUCK, K. RAGHAVACHARI, J. B. FORESMAN, J. V. ORTIZ, Q. CUI, A. G. BABOUL, S. CLIFFORD, J. CIOSLOWSKI, B. B. STEFANOV, G. LIU, A. LIASHENKO, P. PISKORZ, I. KOMAROMI, R. L. MARTIN, D. J. FOX, T. KEITH, M. A. AL-LAHAM, C. Y. PENG, A. NANAYAKKARA, M. CHALLACOMBE, P. M. W. GILL, B. JOHNSON, W. CHEN, M. W. WONG, C. GONZALEZ, J. A. POPLE, Gaussian 03, Revision C.02, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.

- [80] B. A. HATHAWAY, G. DAY, M. LEWIS, R. GLASER, Synthesis, structure, electrostatic properties and spectroscopy of 3-methyl-4,5,6,7-tetrafluoro-1*H*-indazole. An experimental and *ab initio* computational study, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* S. 2713–2719 (1998).
- [81] R. AHLRICHS, M. BAER, M. HAESER, H. HORN, C. KOELMEL, Electronic structure calculations on workstation computers: the program system TURBOMOLE, *Chem. Phys. Lett.* 162, 165–169 (1989).
- [82] H. NICKEN, F. TEMPS, E. JALVISTE. To be published.
- [83] M. KASHA, H. RAWLS, M. A. EL-BAYOUMI, The Exciton Model on Molecular Spectroscopy, *Pure Appl. Chem.* 11, 371–392 (1965).
- [84] A. J. STONE, *The Theory of Intermolecular Forces*, Clarendon Press, Oxford (1997).
- [85] A. KNIGHT, C. PARMENTER, M. SCHUYLER, An Extended View of the Benzene 260-nm Transition via Single Vibronic Level Fluorescence. I. General Aspects of Benzene Single Vibronic Level Fluorescence, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 1993–2005 (1972).
- [86] F. NEGRI, M. ZGIERSKI, Vibronic structure of the emission spectra from single vibronic levels of the S_1 manifold in naphthalene: theoretical simulation, *J. Chem. Phys.* 104, 3846–3500 (1996).
- [87] N. ARJUNAN, N. PUVIARASAN, S. MOHAN, Fourier Transform infrared and Raman spectral investigations of 5-aminoindole, *Spectrochim. Acta, Part A* 64, 233–239 (1996).
- [88] N. SUNDARAGANESAM, H. UMAMAHESWARI, B. D. JOSHUA, C. MEGANATHAN, M. RAMALINGAM, Molecular structure and vibrational spectra of indole and 5-Aminoindole by density functional theory and *ab initio* Hartree-Fock calculations, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* 850, 84–93 (1998).
- [89] J. C. D. BRAND, D. R. WILLIAMS, T. J. COOK, Vibrational Analysis of the First Ultraviolet band System of Aniline, *J. Mol. Spectrosc.* 20, 359–380 (1966).
- [90] M. QUACK, M. STOCKBURGER, Resonance Fluorescence of Aniline Vapour, *J. Mol. Spectrosc.* 43, 87–116 (1972).
- [91] N. W. LARSEN, E. L. HANSEN, F. M. NICOLAISEN, Far infrared investigations of aniline and 4-Fluoroaniline in the vapour phase, inversion and torsion of the amino group, *Chem. Phys. Lett.* 43, 584–586 (1976).

- [92] Y. WANG, S. SÆBØ, C. U. P. JR., The structure of aniline by ab initio studies, *J. Mol. Struct.* 281, 91–98 (1993).
- [93] M. J. FRISCH, G. W. TRUCKS, H. B. SCHLEGEL, G. E. SCUSERIA, M. A. ROBB, J. R. CHEESEMAN, G. SCALMANI, V. BARONE, B. MENNUECCI, G. A. PETERSON, H. NAKATSUJI, M. CARICATO, X. LI, H. P. HRATCHIAN, A. F. IZMAYLOV, J. BLOINO, G. ZHENG, J. L. SONNENBERG, M. HADA, M. EHARA, K. TOYOTA, R. FUKUDA, J. HASEGAWA, M. ISHIDA, T. NAKAJIMA, Y. HONDA, O. KITAO, H. NAKAI, T. VREVEN, J. A. MONTGOMERY, JR., J. E. PERALTA, F. OGLIARO, M. BEARPARK, J. J. HEYD, E. BROTHERS, K. N. KUDIN, V. N. STAROVEROV, R. KOBAYASHI, J. NORMAND, K. RAGHAVACHARI, A. RENDELL, J. C. BURANT, S. S. IYENGAR, J. TOMASI, M. COSSI, N. REGA, J. M. MILLAM, M. KLENE, J. E. KNOX, J. B. CROSS, V. BAKKEN, C. ADAMO, J. JARAMILLO, R. GOMPERTS, R. E. STRATMANN, O. YAZYEV, A. J. AUSTIN, R. CAMMI, C. POMELLI, J. W. OCHTERSKI, R. L. MARTIN, K. MOROKUMA, V. G. ZAKRZEWSKI, G. A. VOTH, P. SALVADOR, J. J. DANNENBERG, S. DAPPRICH, A. D. DANIELS, . FARKAS, J. B. FORESMAN, J. V. ORTIZ, J. CIOSLOWSKI, D. J. FOX, Gaussian 09 Revision A.1. Gaussian Inc. Wallingford CT 2009.
- [94] D. LISTER, J. TYLER, J. HØG, N. W. LARSEN, The Microwave Spectrum, Structure and Dipole Moment of Aniline, *J. Mol. Struct.* 23, 253–264 (1974).
- [95] M. QUACK, M. STOCKBURGER, Resonance Fluorescence of Aniline Vapour, *J. Mol. Spectrosc.* 43, 87–116 (1972).
- [96] N. LARSEN, E. HANSEN, F. NICOLAISEN, Far Infrared Investigations of Aniline and 4-Fluoroaniline in the Vapour Phase. Inversion and Torsion of the Amino Group, *Chem. Phys. Lett.* 43, 584–586 (1976).
- [97] K. SAKOTA, A. HARA, H. SEKIYA, Excited-state double-proton transfer dynamics of deuterated 7-azaindole dimers in a free jet studied by hole-burning spectroscopy, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6, 32–36 (2004).

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich die Gelegenheit nutzen, denjenigen Personen zu danken, die durch ihre Unterstützung zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

- An erster Stelle möchte ich meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. F. Temps für die interessante Aufgabenstellung, sein stetiges Interesse sowie für seine Anregungen und Kritik danken. Dies alles hat mich über die letzten Jahre motivieren können und zudem maßgeblich zum Gelingen dieser Dissertation beigetragen.
- I am very grateful to Dr. Erko Jalviste for the numerous fruitful discussions about the results for indazole and its dimers.
- Dr. Joachim Gripp danke ich für die hervorragende und immer freundliche Hilfsbereitschaft bei nahezu allen Problemen, die sich auf die Handhabung und Reparatur von Lasern und Pumpen sowie den Umgang und die Beschaffung von Chemikalien bezogen.
- Uwe Eggers, Michael Carstens, Carsten Grun und insbesondere Klaus Warns danke ich für hervorragende Hilfe und Unterstützung bei technischen, elektronischen und computerbasierten Fragen und Problemen sowie deren meist blitzschnelle Lösung.
- Ein riesiges Dankeschön gebührt natürlich dem gesamten Werkstattpersonal unter der Leitung von Klaus-Dieter Will. Hier wurden viele technische Probleme gelöst, Reparaturen durchgeführt und jegliche Spezialanfertigungen gebaut.
- I would also like to thank Dr. Siarhei Dziarzhyski for the introduction in LIF- and R2PI-spectroscopy and the funny sessions in and outside the lab.
- Thomas danke ich besonders für die entspannte Zeit, die wir als Büronachbarn verbracht haben, die damit einhergehenden nützlichen Gespräche und Diskussionen und natürlich auch für die Möglichkeit in seinem Labor die R2PI-Messungen durchzuführen sowie für die Hilfe bei ebendiesen Messungen.
- Frank Witte danke ich für die Hilfe bei der Justage und Ansteuerung des FL3002-Farbstofflasers.

- Tassilo Muskat danke ich für seine geschulten Augen bei der Entdeckung jeglicher Defekte im Nd:YAG-Laser.
- Ursula von der Heydt danke ich für ihre Hilfe und Unterstützung bei allerlei bürokratischen Dingen.
- Katharina danke unter anderem dafür, dass sie meinen Praktikumsteil übernommen und mir so mehr Zeit für meine Messungen verschafft hat.
- Ron danke ich für das tolle Büro, das mir die nötige Ruhe zum Verfassen dieser Dissertation gewährleistet hat und außerdem dafür, dass ich solange seinen äußerst bequemen Sessel benutzen durfte.
- Dem gesamten Arbeitskreis Temps und Friedrichs danke ich für das tolle Arbeitsklima sowie für die zahlreichen lustigen Weihnachtsfeiern, Grillfeten, Abende auf der Kieler Woche, Bunsentagungen und natürlich für die vielen Diskussionen privater und fachlicher Art.
- Ganz besonders möchte ich meiner Frau Meike für ihre nie versiegende Zuversicht und die unermüdliche Unterstützung innerhalb und außerhalb des Universitätslebens sowie meinem Sohn Mads danken, der, obwohl er viel zu klein ist um sich dessen bewusst zu sein, mir einen riesigen Motivationsschub für die Fertigstellung dieser Arbeit geliefert hat.
- Abschließend, aber nicht zuletzt, möchte ich mich bei meiner gesamten Familie und insbesondere bei meinen Eltern und meiner Schwester bedanken.

LEBENS LAUF

PERSÖNLICHE DATEN

Name/Adresse Hauke Nicken
Holtenauer Straße 120
24105 Kiel

Geburtsdatum/-ort 10. Feb. 1982 in Schleswig

Familienstand Verheiratet, ein Kind

Staatsangehörigkeit Deutsch

Tel. 0176-21240053

Email nicken@phc.uni-kiel.de (Büro)
hnicken@gmx.net (Privat)

PROMOTION

ab Okt. 2007 Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Institut für Physikalische Chemie der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel im Arbeitskreis von Prof. Dr. F. Temps und Durchführung der Promotionsarbeit.

Dissertation: Laserspektroskopische Untersuchung wasserstoffbrückengebundener Komplexe des Indazols und 5-Aminoindazols im Molekularstrahl

STUDIUM

Aug. 2007 Chemie Hauptdiplom, Note: Sehr Gut

Diplomarbeit Kinetische Untersuchungen von Reaktionen des *o*-Benzyns mit Propen, Isopren und Sauerstoff mittels zeitaufgelöster Massenspektrometrie; Anfertigung im Arbeitskreis von Prof Dr. F. Temps.

Okt. 2004 Chemie Vordiplom, Note: Sehr Gut

Okt. 2002–Aug. 2007 Studium der Chemie mit Abschluss Diplom an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

ZIVILDIENTST

Jul. 2001–Apr. 2002 Jugendherberge Kappeln

PRAKTIKUM

Mai 2002–Aug. 2002 Praktikum zur Vorbereitung auf ein Hochschulstudium im Amt für Umweltanalytik und Angewandte Ökologie Schleswig

SCHULBILDUNG

Aug. 1992–Jun. 2001 Gymnasium Domschule zu Schleswig

Jun. 2001 Abitur, Note: 2,1

EDV-KENNTNISSE

Betriebssysteme	Windows
Sprachen	Fortran, LabVIEW, L ^A T _E X
Programme	Microsoft Office, Origin, Mathematika (Grundkenntnisse), Gaussian, Turbomole, Corel Draw

WEITERE QUALIFIKATIONEN

Fremdsprachen	Englisch in Wort und Schrift
---------------	------------------------------

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, daß die vorliegende Abhandlung - abgesehen von der Beratung durch meinen Betreuer Herrn Prof. Dr. F. Temps - nach Inhalt und Form meine eigene Arbeit ist. Die Arbeit ist unter Einhaltung der Regeln guter wissenschaftlicher Praxis der Deutschen Forschungsgemeinschaft entstanden.

Diese Arbeit hat weder in Auszügen noch in ganzer Form einer anderen Stelle im Rahmen eines Prüfungsverfahrens vorgelegen. Sie wurde nicht veröffentlicht und auch nicht zur Veröffentlichung eingereicht.

Hauke Nicken