

Laserspektroskopische Untersuchungen an Halogenarenen mit REMPI- und MATI-Spektroskopie

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

Kiel, September 2012

vorgelegt von
Frank Witte

Referent: Prof. Dr. Jürgen Grottemeyer

Korreferent: Prof. Dr. Bernd Hartke

Tag der mündlichen Prüfung: 25. Oktober 2012

Zum Druck genehmigt: Kiel, 25. Oktober 2012

gez. Prof. Dr. Wolfgang J. Duschl, Dekan

The first principle is that you must not fool yourself—and you are the easiest person to fool.

(Richard P. Feynman)

Kurzzusammenfassung

Die REMPI-Spektroskopie wie auch die MATI-Spektroskopie sind sehr präzise Methoden zur Messung elektronisch angeregter Zustände (REMPI) und des kationischen Grundzustands (MATI) von Molekülen. Die $(1+1')$ MATI-Spektroskopie kombiniert beide Spektroskopiearten, so dass sich eine zweidimensionale Methode ergibt, mit der sich Aussagen über Geometrieänderungen von Molekülen während der Anregung und Ionisierung machen lassen. Zusätzlich liefert diese Methode sehr genaue Werte der Anregungs- und Ionisierungsenergie. Insbesondere die Ionisierungsenergie ist eine der wichtigsten thermodynamischen Größen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden *1,2,3*-halogensubstituierte Benzole (*1,2,3*-Trichlorbenzol, *1,3*-Dichlor-*2*-fluorbenzol, *1*-Chlor-*2,6*-difluorbenzol) und *1,3,5*-Trichlorbenzol untersucht. Von Interesse waren dabei der Einfluss des Substitutionsmusters auf die Anregungs- und Ionisierungsenergie, sowie die Geometrieänderungen, die durch diese elektronischen Übergänge induziert werden.

Die Ionisierungsenergien konnten für *1,2,3*-Trichlorbenzol, *1,3*-Dichlor-*2*-fluorbenzol, *1*-Chlor-*2,6*-difluorbenzol und *1,3,5*-Trichlorbenzol sehr präzise zu $9,2107 \pm 0,0007 \text{ eV}$, $9,3288 \pm 0,0007 \text{ eV}$, $9,3765 \pm 0,0007 \text{ eV}$ und $9,3347 \pm 0,0012 \text{ eV}$ bestimmt werden.

Weiterhin wurde für *1,2,3*-Trichlorbenzol und *1,3*-Dichlor-*2*-fluorbenzol eine Geometrieänderung während der Anregung und Ionisierung besonders entlang der Schwingungsmode *17b* gefunden. Diese Normalmode ist eine Out-of-plane-Schwingung mit starker Beteiligung des an *2*-Position substituierten Halogenatoms. Die beiden Moleküle sind folglich im elektronisch angeregten Zustand nicht planar. Das ähnlich substituierte *1*-Chlor-*2,6*-difluorbenzol ist im S_1 -Zustand planar und ändert seine Geometrie entlang der In-plane-Moden *6a*, *9a* und *1*. *1,3,5*-Trichlorbenzol ist ebenfalls planar im elektronisch angeregten Zustand und ändert seine Struktur bei der Ionisierung in Richtung der beiden Normalmoden *6* und *7*. Dies ist auf eine symmetriebedingte Jahn-Teller-Verzerrung im ionischen Grundzustand zurückzuführen. Die Jahn-Teller-Aufspaltung konnte aus den erhaltenen MATI-Spektren auf 10 cm^{-1} abgeschätzt werden.

Abstract

REMPI spectroscopy as well as MATI spectroscopy are very precise methods for measuring electronically excited states (REMPI) and cationic ground states (MATI) of molecules. The (1+1')MATI spectroscopy combines both kinds of spectroscopy resulting in a two-dimensional method that allows to predict changes of the molecules' geometry during excitation and ionization. In addition this method guarantees very accurate measured values of the excitation and ionization energies. In particular, the ionization energy is one of the most important thermodynamic values.

In this work *1,2,3*-substituted halogenated benzenes (*1,2,3*-Trichlorobenzene, *1,3*-Dichloro-*2*-fluorobenzene, *1*-Chloro-*2,6*-difluorobenzene) and *1,3,5*-Trichlorobenzene were examined. The influence of the substitution pattern on the excitation and ionization energies as well as the geometry changes induced by the electronic transitions were of topical interest.

The ionization energies of *1,2,3*-Trichlorobenzene, *1,3*-Dichloro-*2*-fluorobenzene, *1*-Chloro-*2,6*-difluorobenzene and *1,3,5*-Trichlorobenzene could be determined very precisely to the values of $9,2107 \pm 0,0007 \text{ eV}$, $9,3288 \pm 0,0007 \text{ eV}$, $9,3765 \pm 0,0007 \text{ eV}$ and $9,3347 \pm 0,0012 \text{ eV}$.

Furthermore, for *1,2,3*-Trichlorobenzene and *1,3*-Dichloro-*2*-fluorobenzene a geometry change during excitation and ionization along the vibrational mode *17b* was found. This normal mode is an out-of-plane vibration with intense participation of the halogen atom that is substituted in *2*-position. Both molecules exhibit therefore a non-planar structure in the electronically excited state. *1*-Chloro-*2,6*-difluorobenzene which is substituted in a similar kind exhibits a planar structure in the S_1 state and changes its geometry along the in-plane normal modes *6a*, *9a* and *1*. *1,3,5*-Trichlorobenzene is also planar in the electronically excited state and exhibits a geometry change involving the normal modes *6* and *7*. This effect in the ionic ground state is due to a Jahn Teller distortion caused by the symmetry of the molecule. From the obtained MATI spectra a Jahn Teller splitting of 10 cm^{-1} was deduced.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	3
2.1	Molekülzustände und optische Übergänge	3
2.1.1	Die Schrödinger-Gleichung	4
2.1.2	Die Born-Oppenheimer-Näherung	5
2.1.3	Molekülzustände	7
2.1.4	Übergangswahrscheinlichkeit und das Franck-Condon-Prinzip . . .	9
2.1.5	Molekülschwingungen	13
2.2	Symmetrie und Auswahlregeln	17
2.2.1	Punktgruppen	17
2.2.2	Auswahlregeln	18
2.3	Kopplungen und Störungen	22
2.3.1	Herzberg-Teller-Kopplung	22
2.3.2	Schwingungskopplung	24
2.3.3	Fermi-Resonanz	24
2.3.4	Renner-Teller- und Jahn-Teller-Kopplung	24
2.4	Quantenchemische Rechnungen	25
2.4.1	Hartree-Fock	25
2.4.2	Elektronenkorrelation	27
2.4.3	Dichte-Funktional-Theorie	28
2.4.4	Berechnung angeregter Zustände	29
2.4.5	Basissätze	29

3	Photoionisationsspektroskopie	31
3.1	Grundlagen	31
3.2	REMPI	32
3.3	PIE	35
3.4	ZEKE	35
3.4.1	Rydberg-Zustände und deren Lebensdauern	38
3.4.2	Feldionisation	39
3.5	MATI	40
4	Das Experiment	43
4.1	Experimentelle Grundlagen	43
4.1.1	Flugzeit-Massenspektrometrie	43
4.1.2	Kalte Molekularstrahlen	45
4.2	Das MATI-Spektrometer	47
4.3	Das Lasersystem	49
4.4	Steuerung des Experiments	52
4.5	Quantenchemische Rechnungen	53
5	Messungen an halogenierten Benzolen	59
5.1	Motivation	59
5.2	<i>1,2,3</i> -Trichlorbenzol	63
5.2.1	REMPI-Spektrum des $S_1(^1B_2)$ -Zustands von <i>1,2,3</i> -Trichlorbenzol	63
5.2.2	MATI-Spektrum über den elektronischen Ursprung	69
5.2.3	MATI-Spektrum über die Moden $6a^1$ und 3^1	70
5.2.4	MATI-Spektrum über die Mode $9a^1$	73
5.2.5	PIE-Spektrum über die Mode $6b^1$	74
5.2.6	Quantenchemische Rechnungen	76
5.2.7	Zusammenfassung	83
5.3	<i>1,3</i> -Dichlor- <i>2</i> -fluorbenzol	86
5.3.1	REMPI-Spektrum des $S_1(^1B_2)$ -Zustands von <i>1,3</i> -Dichlor- <i>2</i> -fluorbenzol	86
5.3.2	MATI-Spektrum über den elektronischen Ursprung im S_1 -Zustand	91
5.3.3	MATI-Spektrum über die S_1 $17b^2$ -Bande	92
5.3.4	MATI-Spektrum über die S_1 $9a^1$ -Bande	94
5.3.5	MATI-Spektrum über den S_1 1^1 -Zustand	95
5.3.6	Quantenchemische Rechnungen	98
5.3.7	Zusammenfassung	104

5.4	1-Chlor-2,6-difluorbenzol	106
5.4.1	REMPI-Spektrum des $S_1(^1A_1)$ -Zustands von 1-Chlor-2,6-difluorbenzol	106
5.4.2	MATI-Spektrum über den elektronischen Ursprung des S_1 -Zustands	109
5.4.3	MATI-Spektrum bei Anregung der $S_1 17b^1$ -Mode	111
5.4.4	MATI-Spektrum über die $S_1 9a^1$ -Mode	112
5.4.5	Quantenchemische Rechnungen	113
5.4.6	Zusammenfassung	121
5.5	1,3,5-Trichlorbenzol	124
5.5.1	REMPI-Spektrum des $S_1(^1A'_2)$ -Zustands von 1,3,5-Trichlorbenzol	124
5.5.2	MATI-Spektren über die Moden $6^1, 6a^1, 6b^1, 7^1$ - Jahn-Teller-Effekt im ionischen Grundzustand	127
5.5.3	Quantenchemische Rechnungen	130
5.5.4	Zusammenfassung	137
6	Diskussion der Ergebnisse	139
6.1	Einfluss der Halogensubstitution auf Anregungs- und Ionisierungsenergien	139
6.2	Strukturen im elektronisch angeregten Zustand	141
6.3	Ausblick	143
	Literaturverzeichnis	145
A	Die Wilson-Notation: Die Normalmoden von Benzol	153
B	Charaktertafeln und Multiplikationstabellen	155
C	Isotopenmuster der halogenierten Benzole	157

Abbildungsverzeichnis

2.1	Zwei Schnitte durch eine Potentialhyperfläche (nach [Dem03])	8
2.2	Die Potentiale zweier elektronischer Zustände (nach [Dem03])	8
2.3	Das Franck-Condon-Prinzip und die Vorzugsregel (nach [Ban99])	12
2.4	Die Potentialform des harmonischen Oszillators	14
2.5	Das Morse-Potential	15
2.6	<i>1,2,3</i> -Trichlorbenzol mit den Symmetrieelementen der Punktgruppe C_{2v} .	20
3.1	Die verschiedenen Photoionisationsmethoden im Überblick	33
3.2	Die Konzepte der Photoionisationsspektroskopie	36
3.3	Die ZEKE-Bänder unterhalb der ionischen Niveaus (nach [Sch98])	37
3.4	Die Bohr-Sommerfeld-Ellipsen bei verschiedenen Werten von n und ℓ (nach [Coc05])	39
3.5	Darstellung des Mechanismus der Feldionisation (nach [Coc05])	40
3.6	Das Prinzip der MATI-Spektroskopie	41
4.1	Verdeutlichung des Prinzips der Überschallexpansion (in Anlehnung an [Dem07])	46
4.2	Der Aufbau des MATI-Experiments	48
4.3	Die verwendeten Laserfarbstoffe	51
4.4	Schematische Übersicht der Triggerung des Experiments	55
4.5	Schematische Übersicht der Triggerpulse des Experiments	56
4.6	Laser-Ansteuerung und Datenaufnahme in der Übersicht	57
5.1	Das Massenspektrum der Trichlorbenzole	60
5.2	Das Massenspektrum des <i>1,3</i> -Dichlor- <i>2</i> -fluorbenzols	61
5.3	Das Massenspektrum des <i>1</i> -Chlor- <i>2,6</i> -difluorbenzols	62
5.4	$(1+1')$ -REMPI-Spektrum von <i>1,2,3</i> -Trichlorbenzol	63
5.5	Der 0^0 -Übergang von <i>1,2,3</i> -Trichlorbenzol: Die drei leichtesten Isotopomere im Vergleich	66

Abbildungsverzeichnis

5.6	Zweifارben-REMPI-Scan über die $6a^1$ - und die $16a^1$ -Mode von $1,2,3$ -Trichlorbenzol: Die drei leichtesten Isotopomere im Vergleich.	67
5.7	PIE-Spektrum (a) und MATI-Spektrum (b) über den elektronischen Ursprung des S_1 -Zustands von $1,2,3$ -Trichlorbenzol	69
5.8	MATI-Spektrum von $1,2,3$ -Trichlorbenzol bei Anregung über den 0^0 -Übergang	70
5.9	MATI-Spektrum von $1,2,3$ -Trichlorbenzol bei Anregung über die $6a^1$ -Mode	71
5.10	MATI-Spektrum von $1,2,3$ -Trichlorbenzol bei Anregung über die 3^1 -Mode	72
5.11	Die $6a$ -, $9a$ - und die $17b$ -Normalschwingung von $1,2,3$ -Trichlorbenzol . . .	73
5.12	MATI-Spektrum von $1,2,3$ -Trichlorbenzol bei Anregung über die $9a^1$ -Mode	74
5.13	Die 3 - und die $6b$ -Normalschwingung von $1,2,3$ -Trichlorbenzol	75
5.14	PIE-Spektrum von $1,2,3$ -Trichlorbenzol bei Anregung über die $6b^1$ -Mode	75
5.15	HOMO und LUMO von $1,2,3$ -Trichlorbenzol	76
5.16	Berechnete Geometrien von $1,2,3$ -Trichlorbenzol: links BP86/TZVPP, mitte B3LYP/TZVPP, rechts CC2/cc-pVTZ.	77
5.17	Alle MATI-Spektren von $1,2,3$ -Trichlorbenzol in der Übersicht	83
5.18	$(1+1')$ -REMPI-Spektrum von $1,3$ -Dichlor- 2 -fluorbenzol	86
5.19	REMPI-Spektren der 0^0 -Übergangs von $1,3$ -Dichlor- 2 -fluorbenzol: Die drei Isotopomere im Vergleich	90
5.20	MATI-Spektrum von $1,3$ -Dichlor- 2 -fluorbenzol bei Anregung des elektronischen Ursprungs im S_1	91
5.21	MATI-Spektrum von $1,3$ -Dichlor- 2 -fluorbenzol bei Anregung der $17b^2$ -Mode im S_1	92
5.22	Die $17b$ -, $16b$ - und die $16a$ -Normalschwingung von $1,3$ -Dichlor- 2 -fluorbenzol	93
5.23	MATI-Spektrum von $1,3$ -Dichlor- 2 -fluorbenzol bei Anregung der $9a^1$ -Mode im S_1	94
5.24	Die $9a$ -, 15 - und die $6b$ -Normalschwingung von $1,3$ -Dichlor- 2 -fluorbenzol .	95
5.25	MATI-Spektrum von $1,3$ -Dichlor- 2 -fluorbenzol bei Anregung der 1^1 -Mode im S_1	96
5.26	Die $6a$ - und die 1 -Normalschwingung von $1,3$ -Dichlor- 2 -fluorbenzol	96
5.27	HOMO und LUMO von $1,3$ -Dichlor- 2 -fluorbenzol	98
5.28	Berechnete Geometrien von $1,3$ -Dichlor- 2 -fluorbenzol: links B3LYP bzw. BP86 mit TZVPP-Basis, rechts CC2/cc-pVTZ.	99
5.29	Alle MATI-Spektren von $1,3$ -Dichlor- 2 -fluorbenzol in der Übersicht	104
5.30	$(1+1')$ -REMPI-Spektrum von 1 -Chlor- $2,6$ -difluorbenzol	106
5.31	Der 0^0 -Übergang von 1 -Chlor- $2,6$ -difluorbenzol	107

5.32	Die beiden Isotopomere von <i>1</i> -Chlor- <i>2,6</i> -difluorbenzol im Vergleich	108
5.33	MATI-Spektrum über den S_10^0 -Zustand von <i>1</i> -Chlor- <i>2,6</i> -difluorbenzol . .	110
5.34	MATI-Spektrum bei Anregung der S_1 $17b^1$ -Mode von <i>1</i> -Chlor- <i>2,6</i> -difluorbenzol	112
5.35	Die $9a$ -, $6a$ - und die 1-Normalschwingung von <i>1</i> -Chlor- <i>2,6</i> -difluorbenzol .	113
5.36	MATI-Spektrum bei Anregung der $9a^1$ -Mode im S_1 -Zustand von <i>1</i> -Chlor- <i>2,6</i> -difluorbenzol	114
5.37	HOMO und LUMO von <i>1</i> -Chlor- <i>2,6</i> -difluorbenzol	115
5.38	Berechnete Geometrien von <i>1</i> -Chlor- <i>2,6</i> -difluorbenzol: links B3LYP bzw. BP86 mit TZVPP-Basis, rechts CC2/cc-pVTZ.	115
5.39	Alle MATI-Spektren von <i>1</i> -Chlor- <i>2,6</i> -difluorbenzol in der Übersicht	121
5.40	($1+1'$)-REMPI-Spektrum von <i>1,3,5</i> -Trichlorbenzol	124
5.41	Die Aufspaltungen der entarteten Schwingungen 6^1 und 7^1 im <i>1,3,5</i> -TCB bei Isotopierung von einem oder zwei ^{37}Cl -Atomen	126
5.42	MATI-Spektren von <i>1,3,5</i> -Trichlorbenzol bei Anregung verschiedener Zwischenzustände im S_1	127
5.43	Die 6- und die 7-Normalschwingung von <i>1,3,5</i> -Trichlorbenzol	129
5.44	HOMOs und LUMOs von <i>1,3,5</i> -Trichlorbenzol	131
5.45	Berechnete Geometrie von <i>1,3,5</i> -Trichlorbenzol: Alle Rechnungen (TDDFT mit <i>B3LYP</i> - sowie mit <i>BP86</i> -Funktional, CC2) ergeben für den S_1 -Zustand eine planare Struktur mit D_{3h} -Symmetrie.	132
A.1	Bezeichnung der Normalmoden von Benzol nach Wilson	154
C.1	Isotopierungsmuster der halogenierten Benzole	158

Tabellenverzeichnis

2.1	Die Symmetrieelemente und ihre Bezeichnung nach Schönflies	18
2.2	Die Symmetriepunktgruppen	19
2.3	Die Kennzeichnung der Symmetrierassen nach Mulliken	21
4.1	Die charakteristischen Daten der Laserfarbstoffe für Methanol als Lösungsmittel (aus [Bra00])	50
5.1	Die im REMPI-Spektrum von <i>1,2,3</i> -Trichlorbenzol beobachteten Schwingungsmoden und deren Zuordnung	68
5.2	Berechnete Geometrien von <i>1,2,3</i> -Trichlorbenzol für den S_0 -, S_1 - und D_0 -Zustand	79
5.3	Berechnete Geometrien von <i>1,2,3</i> -Trichlorbenzol für den S_0 -, S_1 - und D_0 -Zustand	80
5.4	Berechnete Geometrien von <i>1,2,3</i> -Trichlorbenzol für den S_0 - und S_1 -Zustand	81
5.5	Berechnete und beobachtete Schwingungsfrequenzen von <i>1,2,3</i> -Trichlorbenzol	82
5.6	Beobachtete Resonanzen von <i>1,2,3</i> -Trichlorbenzol im D_0 -Zustand bei Anregung verschiedener S_1 -Zustände (in cm^{-1})	84
5.7	Die im REMPI-Spektrum von <i>1,3</i> -Dichlor- <i>2</i> -fluorbenzol beobachteten Schwingungsmoden und deren Zuordnung	87
5.8	Die in MATI-Spektren von <i>1,3</i> -Dichlor- <i>2</i> -fluorbenzol beobachteten Schwingungsmoden bei Anregung verschiedener Zwischenzustände	97
5.9	Berechnete Geometrien von <i>1,3</i> -Dichlor- <i>2</i> -fluorbenzol für den S_0 -, S_1 - und D_0 -Zustand	100
5.10	Berechnete Geometrien von <i>1,3</i> -Dichlor- <i>2</i> -fluorbenzol für den S_0 -, S_1 - und D_0 -Zustand	101
5.11	Berechnete Geometrien von <i>1,3</i> -Dichlor- <i>2</i> -fluorbenzol für den S_0 - und S_1 -Zustand	102
5.12	Berechnete und beobachtete Schwingungsfrequenzen von <i>1,3</i> -Dichlor- <i>2</i> -fluorbenzol	103

5.13	Die im REMPI-Spektrum von 1-Chlor-2,6-difluorbenzol beobachteten Schwingungsmoden und deren Zuordnung	109
5.14	Berechnete Geometrien von 1-Chlor-2,6-difluorbenzol für den S_0 -, S_1 - und D_0 -Zustand	117
5.15	Berechnete Geometrien von 1-Chlor-2,6-difluorbenzol für den S_0 -, S_1 - und D_0 -Zustand	118
5.16	Berechnete Geometrien von 1-Chlor-2,6-difluorbenzol für den S_0 - und den S_1 -Zustand	119
5.17	Berechnete und beobachtete Schwingungsfrequenzen von 1-Chlor-2,6-difluorbenzol	120
5.18	Beobachtete Resonanzen von 1-Chlor-2,6-difluorbenzol im D_0 -Zustand bei Anregung verschiedener S_1 -Zustände (in cm^{-1})	122
5.19	Berechnete Geometrien von 1,3,5-Trichlorbenzol für den S_0 -, S_1 - und D_0 -Zustand	133
5.20	Berechnete Geometrien von 1,3,5-Trichlorbenzol für den S_0 -, S_1 - und D_0 -Zustand	134
5.21	Berechnete Geometrien von 1,3,5-Trichlorbenzol für den S_0 - und S_1 -Zustand	135
5.22	Berechnete und beobachtete Schwingungsfrequenzen von 1,3,5-Trichlorbenzol	136
5.23	Alle in den MATI-Spektren identifizierten Resonanzen von 1,3,5-Trichlorbenzol	137
6.1	Anregungs- und Ionisationsenergien verschieden substituierter Benzole im Vergleich	140
B.1	Die Charaktertafel der Punktgruppe C_{2v}	156
B.2	Die Multiplikationstafel der Punktgruppe C_{2v}	156
B.3	Die Charaktertafel der Punktgruppe D_{3h}	156
B.4	Die Multiplikationstabelle der Punktgruppe D_{3h}	156

1 Einleitung

Die Molekülphysik ist ein wichtiger Teil der Chemie und Physik. Sie versucht, durch die Aufklärung von Molekülstrukturen und den dazu gehörenden Elektronenverteilungen einen Beitrag zum Verständnis des Ablaufs von chemischen Reaktionen zu liefern.

Das wichtigste Instrument der Molekülphysik ist die Spektroskopie. Seit den Anfängen in der Mitte des 19. Jahrhunderts hat sich die Spektroskopie immer weiter entwickelt und ihre Bedeutung in Chemie, Physik und Biologie hat stetig zugenommen. Ein „Quantensprung“ für die Spektroskopie war die Entwicklung von Lasern in den 60er Jahren des 20. Jahrhunderts. Mit ihnen wurde es möglich, ganz neue Techniken der Spektroskopie zu entwickeln.

Besonders die Kombination von Lasern mit der seit 1910 bekannten Massenspektrometrie eröffnete neue Möglichkeiten. So können Moleküle durch Laser-Einstrahlung gezielt photoionisiert werden und die entstandenen Ionen können massenspektrometrisch nachgewiesen werden. Mit der REMPI (*Resonance Enhanced Multi Photon Ionization*)-Spektroskopie lassen sich so z. B. Isomere selektiv ionisieren und getrennt voneinander nachweisen [Tre85, Let87, Lub87, Zim93, Wei93]. Zusätzlich erhält man dabei Informationen über die Schwingungs- und Rotationsniveaus der elektronisch angeregten Zustände eines Moleküls [Sma77, Lev81].

Während mit der Zeit immer hochauflösendere Techniken zur Untersuchung von molekularen Grundzuständen und angeregten Zuständen entstanden, gelang es lange Zeit nicht, ionische Zustände mit ähnlicher Auflösung zu untersuchen. Im Jahr 1984 stellten E. W. Schlag und K. Müller-Dethlefs mit der ZEKE (*Zero Kinetic Energy*)-Spektroskopie eine Methode vor, die es gestattete, ionische Zustände rotationsaufgelöst zu spektroskopieren [MD84b]. Da bei dieser Methode Elektronen, die aus hochliegenden Rydberg-Niveaus stammen, detektiert werden, erhält man jedoch keine Masseninformation. L. Zhu und P. Johnson entwickelten 1991 eine Technik nach dem Prinzip der ZEKE-Spektroskopie, bei der allerdings keine Elektronen sondern die aus Rydberg-Niveaus stammenden Ionen detektiert werden [Zhu91]. Dies war die Geburtsstunde der MATI (*Mass Analyzed Threshold Ionization*)-Spektroskopie. Die Auflösung ist hier zwar etwas geringer als bei der ZEKE-Spektroskopie, dafür bleibt die Masseninformation der ionisierten Moleküle

1 Einleitung

erhalten.

Im Rahmen dieser Arbeit kam die MATI-Spektroskopie kombiniert mit der REMPI-Technik zum Einsatz. Es wurden sowohl der erste angeregte Zustand S_1 und der kationische Grundzustand D_0 von *1,2,3*- und *1,3,5*-Trichlorbenzol, *1,3*-Dichlor-*2*-fluorbenzol sowie *1*-Chlor-*2,6*-difluorbenzol untersucht. Bei den Trichlorbenzolen handelt es sich um Umweltgifte, die auch in der chemischen Industrie als Ausgangsstoffe und Zwischenprodukte große Bedeutung haben. Außerdem finden sie Verwendung als Lösungsmittel, Insektizide, Trägersubstanzen für Farbstoffe und Flammschutzmittel. Die Isomere besitzen unterschiedliche Toxizitäten. Es besteht schon lange ein Interesse an einer einfachen Möglichkeit, diese Stoffe nebeneinander nachzuweisen. Bereits Rohlfing et al. und Weickhardt et al. zeigten, dass es prinzipiell möglich ist, auch Isomerengemische mit der REMPI-Methode spezifisch zu detektieren [Roh89, Wei94].

Aufbauend auf den Untersuchungen an Dichlorbenzolen durch A. Gaber [Gab07] war ein Ziel dieser Arbeit, den Einfluss unterschiedlicher Substitutionsmuster von Halogenbenzolen auf die Anregungsenergie und die adiabatische Ionisierungsenergie festzustellen.

Sowohl Anregungs- als auch Ionisierungsenergien der Moleküle konnten mit hoher Genauigkeit gemessen werden. Insbesondere die Ionisierungsenergie ist eine der wichtigsten thermodynamischen Größen [Lin02]. Aus ihr lassen sich weitere wichtige Molekülparameter wie z. B. Bindungsenergien oder ionische Bildungsenthalpien ableiten.

Weiterhin konnten detaillierte Einblicke der molekularen Schwingungsstruktur im elektronisch angeregten Zustand S_1 und kationischen Grundzustand D_0 erhalten werden. Die Zuordnung der Schwingungszustände konnte durch Vergleich mit quantenchemischen Rechnungen auf DFT- und CC2-Niveau durchgeführt werden. Hier stellte sich auch die Frage, ob und wie gut die verschiedenen ab-initio-Methoden die Realität wiedergeben können. Während die Berechnungen von Grundzuständen im Allgemeinen gute Ergebnisse bezüglich Struktur und Schwingungsfrequenzen liefern, sind besonders elektronisch angeregte Zustände durchaus problematisch in dieser Hinsicht. Daher wurden im Rahmen dieser Arbeit für die Berechnung der S_1 -Zustände zwei verschiedene Methoden verwendet: Zum einen die zeitabhängige Dichtefunktional-Theorie (TDDFT) und zum anderen der coupled-cluster-Ansatz *CC2*.

2 Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel wird kurz auf die theoretischen Aspekte eingegangen, die für das Verständnis der in dieser Arbeit verwendeten Methoden grundlegend sind. Beginnend mit den quantenmechanischen Grundlagen zur Beschreibung von Molekülen wird im weiteren Verlauf auf Molekülschwingungen und die Auswahlregeln, die sich für elektronische Übergänge auch aus Symmetriebetrachtungen ergeben, eingegangen. Weiterhin werden einige Abweichungen von den Auswahlregeln vorgestellt. Abschließend wird ein Überblick über quantenchemische Rechenmethoden gegeben. Für einen tieferen Einblick in die Quantenmechanik und die Molekülspektroskopie wird an dieser Stelle auf die Literatur (z. B. [Atk97, Ban99, Dem03, Hak03, Hak04, Her45, Her66, Hol98, Hol04, Kle95, Pau35]) verwiesen.

2.1 Molekülzustände und optische Übergänge

Die *Spektroskopie* beschäftigt sich mit der Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung mit Materie. Die Molekülspektroskopie im Speziellen beschäftigt sich mit der Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung mit Molekülen. Aus den gewonnenen Ergebnissen lässt sich auf den molekularen Aufbau und die Struktur der untersuchten Spezies schließen. Die Basis dafür bildet die Quanten- bzw. Wellenmechanik. Ihr zufolge geht ein Übergang zwischen zwei diskreten Energiezuständen eines quantenmechanischen Systems mit Absorption oder Emission von elektromagnetischer Strahlung mit genau der Frequenz einher, die der Energiedifferenz der am Übergang beteiligten Energieniveaus entspricht¹:

$$\Delta E = h\nu = hc\tilde{\nu}, \quad (2.1)$$

wobei h das Planck'sche Wirkungsquantum, c die Lichtgeschwindigkeit, ν die Frequenz und $\tilde{\nu}$ die Wellenzahl ist.

Im Falle der Absorption von Strahlung kann ein Molekül je nach Frequenz bzw. Energie der eingestrahnten Photonen rotations-, schwingungs- oder elektronisch angeregt werden.

¹Dies gilt unter Vernachlässigung strahlungsloser Prozesse.

2 Theoretische Grundlagen

Die reine Rotation wird durch Mikrowellenstrahlung ($1 \text{ cm}^{-1} \leq \Delta E_{rot} \leq 100 \text{ cm}^{-1}$) und Molekülschwingungen durch IR-Strahlung ($100 \text{ cm}^{-1} \leq \Delta E_{vib} \leq 10000 \text{ cm}^{-1}$) angeregt. Zur elektronischen Anregung, d. h. Anregung eines Elektrons in einen höheren Energiezustand, wird Strahlung im UV-VIS-Bereich ($10^4 \text{ cm}^{-1} \leq \Delta E_{el} \leq 10^6 \text{ cm}^{-1}$) benötigt.

2.1.1 Die Schrödinger-Gleichung

Kovalente Bindungen zwischen einzelnen Atomen, die zur Bildung von Molekülen führen, sind mit den Mitteln der klassischen Physik nicht zu beschreiben. Man benötigt ein Werkzeug, das in der Lage ist, den atomaren Aufbau aus Atomkernen und Elektronen sowie die Wechselwirkungen zwischen diesen Teilchen zu beschreiben. Dieses Werkzeug ist die Quantenmechanik.

Die gesamte Information eines Moleküls ist in der Wellenfunktion enthalten. Mit einer Gesamtwellenfunktion der postulierten Form

$$\Psi(r, t) = b \exp \left[\frac{iA}{\hbar} \right] \quad (2.2)$$

mit einer Konstanten b und mit A , das die kinetische (T) und potentielle Energie (V) in der Form $-\frac{\partial A}{\partial t} = T + V = H$ enthält, ergibt sich die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(r, t) = \hat{H} \Psi(r, t) \quad \text{mit } \hbar = \frac{h}{2\pi}, \quad (2.3)$$

wobei $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$ der Hamilton-Operator ist. Will man nur die Lage von stationären Energieniveaus eines quantenmechanischen Systems und nicht seine zeitliche Entwicklung beschreiben, ist es ausreichend, sich der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung zu bedienen:

$$\hat{H} \Psi(r) = E \Psi(r), \quad (2.4)$$

wobei E die Energieeigenwerte des Systems sind.

Ein Molekül ist ein Mehrteilchensystem, das aus N Elektronen und K Kernen besteht. Für ein solches System nimmt der Hamilton-Operator in Gleichung 2.4 folgende Form an:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{a=1}^K \frac{1}{M_a} \Delta_a - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \Delta_i + \sum_{a=1}^K \sum_{b \neq a}^K \frac{Z_a Z_b e^2}{R_{ab}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \frac{e^2}{r_{ij}} - \sum_{a=1}^K \sum_{i=1}^N \frac{Z_a e^2}{r_{ai}}. \quad (2.5)$$

In (2.5) bezeichnen die Indizes a und b die Kerne und i und j die Elektronen, während R_{ab}

und r_{ij} die Kern- bzw. Elektronenabstände, M die Kernmasse, m_e die Elektronenmasse und $Z \cdot e$ und e die Ladungen von Kern und Elektron sind². Gleichung 2.5 lässt sich auch in Kurzschreibweise darstellen:

$$\hat{H} = \hat{T}_K + \hat{T}_e + \hat{V}_{KK} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eK}. \quad (2.6)$$

Die einzelnen Terme in den Gleichungen 2.5 und 2.6 sind: Die kinetische Energie der Kerne, die kinetische Energie der Elektronen, die potentielle Energie der Kern-Kern-Wechselwirkung, die potentielle Energie der Elektronen-Wechselwirkung und die potentielle Energie der Elektron-Kern-Wechselwirkung.

Die Schrödinger-Gleichung (2.4) ist schon für das einfachste denkbare molekulare System H_2^+ nicht mehr exakt lösbar. Demzufolge muss man unter Ausnutzung der physikalischen Besonderheiten eines Systems aus Kernen und Elektronen Näherungen einführen.

2.1.2 Die Born-Oppenheimer-Näherung

Ein wichtiger Näherungsansatz ist, dass aufgrund des großen Massenunterschieds von Kern und Elektron die Elektronenbewegung von der Kernbewegung entkoppelt betrachtet werden kann. Schon für das Wasserstoffatom mit einem Proton als Kern gilt $M_K = m_p \approx 1836 m_e$. Bei Atomen und Molekülen, deren Kerne aus mehreren Protonen und Neutronen ($m_p \approx m_n$) bestehen, wächst das Massenverhältnis zwischen Kern und Elektronen sehr schnell auf 10^5 und größer. Man darf also annehmen, dass sich die Elektronen sehr viel schneller als die Kerne bewegen und sich einer geänderten Kernkonfiguration praktisch „instantan“ oder „adiabatisch“ anpassen werden. Dies ist die Grundlage der Born-Oppenheimer-Näherung [Bor27]: Der Hamilton-Operator in (2.5) und (2.6) wird aus „Kern-Hamilton-Operator“ und elektronischem Hamilton-Operator

$$\hat{H} = \hat{H}_K + \hat{H}_e \quad (2.7)$$

zusammengesetzt, wobei

$$\hat{H}_K = \hat{T}_K + \hat{V}_{KK} \quad (2.8)$$

nur reine Kern-Anteile enthält und der elektronische Hamilton-Operator

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eK} \quad (2.9)$$

²In Gleichung 2.5 auf der vorherigen Seite wurden sämtliche Kern- und Elektronen-Spin-Wechselwirkungen vernachlässigt, da diese nur sehr klein sind. Um sie zu berechnen, benötigt man einen relativistischen Ansatz.

2 Theoretische Grundlagen

die kinetische und potentielle Energie der Elektronen und die Elektron-Kern-Wechselwirkung enthält. Aufgrund der Separierung des Hamilton-Operators (2.7) lässt sich für die Gesamtwellenfunktion des Systems in guter Näherung ein Produktansatz machen:

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \psi_e(\vec{r}, \vec{R}) \cdot \psi_K(\vec{R}). \quad (2.10)$$

Man erhält also eine Kernwellenfunktion $\psi_K(\vec{R})$, die nur von den Kernkoordinaten abhängt, und eine elektronische Wellenfunktion $\psi_e(\vec{r}, \vec{R})$, die von den Elektronenkoordinaten abhängt und als Parameter zusätzlich die Kernkoordinaten enthält. Für fixierte Kernpositionen ist in Gleichung 2.6 $\hat{T}_K = 0$ und $\hat{V}_{KK} = \text{const.}$, womit die Schrödinger-Gleichung (2.4) zu

$$(\hat{H}_e + \hat{V}_{KK})\psi_e\psi_K = E\psi_e\psi_K \quad (2.11)$$

wird. Unter Beachtung, dass \hat{V}_{KK} ein multiplikativer Operator ist, geht Gleichung 2.11 nach Ausmultiplikation der linken Seite in

$$\psi_K \hat{H}_e \psi_e + \hat{V}_{KK} \psi_e \psi_K = E \psi_e \psi_K \quad (2.12)$$

über. Die anschließende Division durch ψ_K liefert

$$\hat{H}_e \psi_e = (E - \hat{V}_{KK}) \psi_e, \quad (2.13)$$

was man auch in der Form

$$\hat{H}_e \psi_e(\vec{r}, \vec{R}) = E_e(\vec{R}) \psi_e(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.14)$$

schreiben kann. Diese Form ist die *elektronische Schrödinger-Gleichung* und ihre Eigenwerte E_e sind parametrisch von der Kernkonfiguration \vec{R} abhängig. Für viele Probleme der Spektroskopie und das Grundverständnis der chemischen Bindung genügt es, diese Gleichung zu betrachten. Sie ist auch die Grundlage für die Beschreibung elektronischer Zustände als Potentialhyperfläche.

Nach der Born-Oppenheimer-Näherung kann die Gesamtwellenfunktion $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$ eines vibronischen Molekülzustands $|e, v\rangle$ als Produkt aus elektronischer Wellenfunktion $\psi_e(\vec{r}, \vec{R})$ und Schwingungswellenfunktion $\psi_v(\vec{R})$ geschrieben werden:

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \psi_e(\vec{r}, \vec{R}) \cdot \psi_v(\vec{R}). \quad (2.15)$$

Hierdurch wird ausgedrückt, dass die Kernbewegung, die bei einer Schwingung stattfindet,

von der Elektronenbewegung absepariert wird. Mithilfe der Born-Oppenheimer-Näherung wird die Schrödinger-Gleichung für Moleküle im elektronischen Grundzustand lösbar.

Bei elektronisch angeregten Zuständen lässt sich die Elektronenbewegung manchmal nicht mehr getrennt von der Kernbewegung behandeln. Man spricht dabei vom Zusammenbruch der Born-Oppenheimer-Näherung. Dies kann auftreten, wenn elektronische Zustände so dicht beieinander liegen, dass es zu Kopplungen zwischen ihnen kommt.

Einen kurzen Überblick der Verfahren, mit denen man die elektronische Schrödinger-Gleichung für ein molekulares System lösen kann, gibt Abschnitt 2.4 auf Seite 25. Eine umfassende Darstellung der Methoden findet sich z. B. in [Hak03, Jen99, Kut02, Rei06, Sza96, You01].

2.1.3 Molekülzustände

Gleichung 2.14 ist die Grundlage dafür, dass die elektronische Energie $E_e(\vec{R})$ als potentielle Energie der Elektronen aufgefasst werden kann. Elektronische Zustände lassen sich also als Potentialhyperflächen in Abhängigkeit von der Kernkonfiguration darstellen. Eine Potentialhyperfläche besitzt dabei so viele Dimensionen, wie das Molekül Normalschwingungen hat. Für den Fall linearer Moleküle sind das $3N - 5$ und für den Fall gewinkelter Moleküle $3N - 6$ Dimensionen ($N =$ Anzahl der Kerne). Schon bei einem dreiatomigen, gewinkelten Molekül wird die Hyperfläche dreidimensional. Zur grafischen Darstellung benutzt man deshalb Schnitte durch die Hyperfläche (dabei erhält man eine Potentialkurve, die nur von einer Variablen abhängt; alle anderen Parameter sind konstant, siehe dazu Abb. 2.1 auf der nächsten Seite) oder man benutzt ein Höhenliniendiagramm (hier sind zwei Koordinaten variabel).

In jedem elektronischen Zustand liegt eine Vielzahl von Schwingungsniveaus und zu jedem Schwingungsniveau gehört wiederum eine Vielzahl von Rotationsniveaus. Dies ist schematisch in Abbildung 2.2 auf der nächsten Seite dargestellt. Bei Einstrahlung von Energie in Form elektromagnetischer Strahlung kann ein Molekül vom Zustand $|1\rangle$ in den Zustand $|2\rangle$ angeregt werden, vorausgesetzt die eingestrahlte Energie entspricht genau der Energiedifferenz der beiden beteiligten Molekülzustände:

$$h\nu = \Delta E = E_2 - E_1 . \quad (2.16)$$

Die entsprechenden Energien für die Anregung von Rotationen, Schwingungen und elektronischen Zuständen liegen in unterschiedlichen Bereichen des elektromagnetischen Spektrums:

2 Theoretische Grundlagen

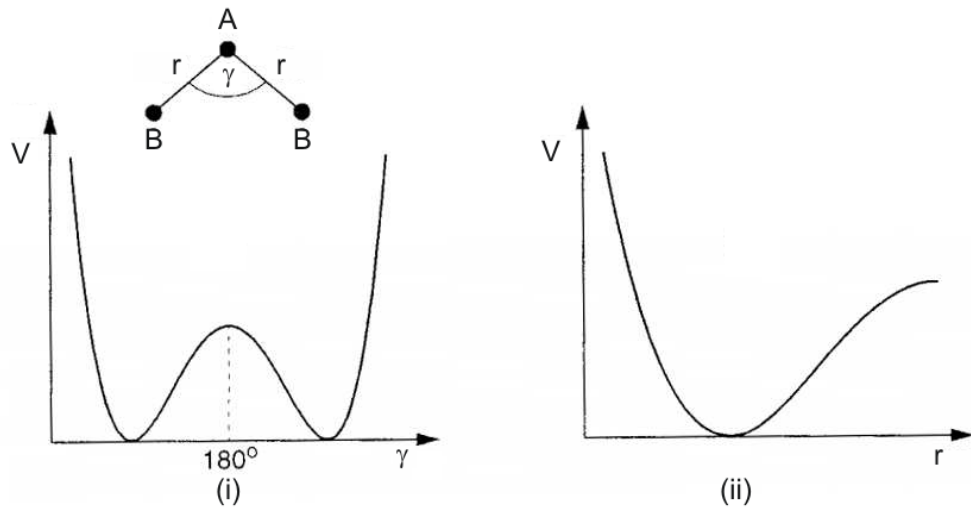


Abbildung 2.1: Zwei Schnitte durch eine Potentialhyperfläche (nach [Dem03])
 Hier sind zwei Schnitte durch die Potentialhyperfläche eines Moleküls AB_2 gezeigt. In (i) ist die Abhängigkeit des Potentials V vom Bindungswinkel γ dargestellt. Teilbild (ii) zeigt das Potential in Abhängigkeit des A – B-Kernabstandes r .

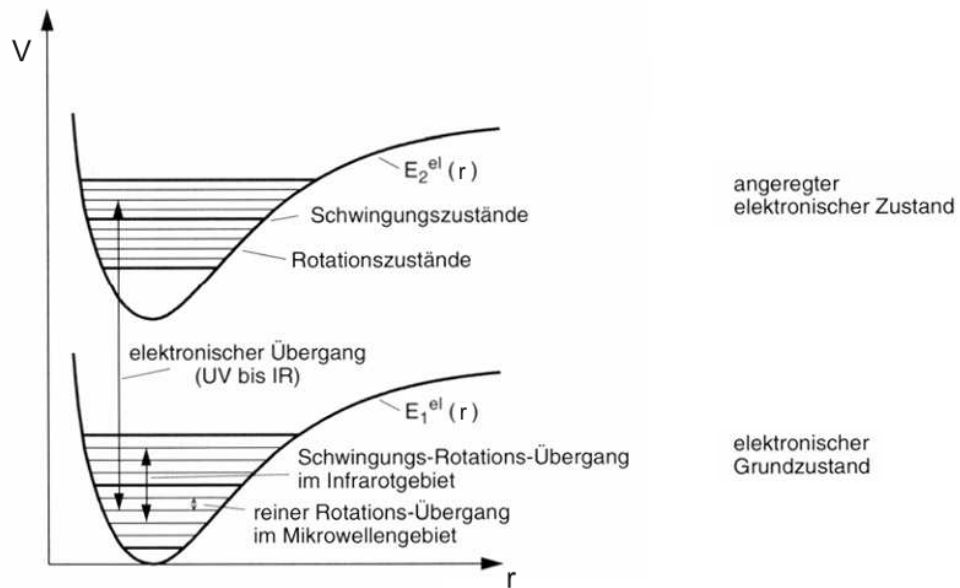


Abbildung 2.2: Die Potentiale zweier elektronischer Zustände (nach [Dem03])
 Hier sind schematisch die Potentialformen im Grundzustand und in einem angeregten Zustand gezeigt. In den Potentialen liegen die Schwingungsniveaus und in diesen befinden sich wiederum die Rotationsniveaus. Durch Pfeile sind die möglichen Übergänge angedeutet.

- Rotationsanregung im Mikrowellenbereich:
 $\tilde{\nu} \approx 1 - 100 \text{ cm}^{-1}$ bzw. $\lambda \approx 0,1 - 10 \text{ mm}$
- Schwingungsanregung im IR-Bereich:
 $\tilde{\nu} \approx 100 - 10000 \text{ cm}^{-1}$ bzw. $\lambda \approx 1 - 100 \mu\text{m}$
- elektronische Anregung im UV-VIS-Bereich:
 $\tilde{\nu} \approx 10^4 - 10^6 \text{ cm}^{-1}$ bzw. $\lambda \approx 10 - 1000 \text{ nm}$

2.1.4 Übergangswahrscheinlichkeit und das Franck-Condon-Prinzip

Legt man Gleichung 2.16 für Übergänge zwischen verschiedenen Molekülzuständen zugrunde, sollte es immer dann zu einem Übergang kommen, wenn die eingestrahelte Energie gleich der Differenz der Energien der beteiligten Zustände ist. In einem Spektrum erscheinen jedoch nicht alle theoretisch möglichen Übergänge. Die Intensität einer Spektrallinie wird im Wesentlichen durch drei Faktoren beeinflusst:

- durch die Wahrscheinlichkeit eines Übergangs zwischen zwei Energieniveaus,
- durch die Besetzung der am Übergang beteiligten Niveaus,
- durch die Konzentration.

Übergangswahrscheinlichkeit

Für die Absorption von Photonen aus einem Strahlungsfeld der spektralen Energiedichte $\varrho(\nu)$ gilt für ein Molekül mit den beiden Zuständen $|1\rangle$ und $|2\rangle$, sowie N_1 und N_2 (Anzahl der Moleküle in den Zuständen) folgendes Ratengesetz:

$$\frac{dN_2}{dt} = B_{12} \varrho(\nu) N_1 . \quad (2.17)$$

Das bedeutet, dass die Wahrscheinlichkeit für den Übergang $|2\rangle \leftarrow |1\rangle$ ³ proportional der Anzahl der Moleküle im Zustand $|1\rangle$ und dem Strahlungsfeld $\varrho(\nu)$ ist. B_{12} wird als Einstein-Koeffizient der Absorption bezeichnet und hängt vom betrachteten Übergang ab. Für die Emission gilt entsprechend mit dem Einstein-Koeffizienten für die stimulierte Emission B_{21}

$$\frac{dN_1}{dt} = B_{21} \varrho(\nu) N_2 . \quad (2.18)$$

Die beiden Einstein-Koeffizienten B_{12} und B_{21} sind gleich.

³Konventionsgemäß schreibt man den unteren Zustand rechts und den oberen Zustand links. Je nach Richtung des Pfeils handelt es sich dann um Absorption oder Emission.

2 Theoretische Grundlagen

Für einen erlaubten Übergang $|2\rangle \leftarrow |1\rangle$ muss zumindest temporär ein Dipolmoment vorhanden sein, mit dem die elektromagnetische Strahlung in Wechselwirkung treten kann. Dieses bezeichnet man als Übergangsdipolmoment oder Dipolmatrixelement $\Re_{2\leftarrow 1}$:

$$\Re_{2\leftarrow 1} = \int \psi_2^* \hat{\mu} \psi_1 d\tau = \langle \psi_2 | \hat{\mu} | \psi_1 \rangle . \quad (2.19)$$

In (2.19) sind ψ_1 und ψ_2 die Wellenfunktionen der am Übergang beteiligten Zustände $|1\rangle$ und $|2\rangle$ und $\hat{\mu}$ ist der Dipolmoment-Operator. Die Wahrscheinlichkeit des Übergangs ist nun proportional zum Quadrat des Übergangsdipolmoments. Für einen erlaubten Übergang muss das Übergangsdipolmoment von Null verschieden sein. Ein Übergang wird also umso intensiver im Spektrum erscheinen, je größer das Übergangsdipolmoment ist.

Der Einstein-Koeffizient der Absorption B_{12} ist wie die Übergangswahrscheinlichkeit proportional zum Quadrat des Übergangsdipolmoments, womit man von ihm direkt auf die Linienintensität im Spektrum schließen kann.

Wenn Strahlung der Intensität I_0 in eine Absorptionszelle der Länge d , in der sich ein absorbierender Stoff mit der Konzentration c befindet, einfällt und die austretende Strahlung die Intensität I besitzt, gilt das Lambert-Beer'sche Gesetz⁴:

$$\frac{I}{I_0} = \exp[-\alpha cd] . \quad (2.20)$$

Hierbei ist α der für die absorbierenden Moleküle charakteristische Absorptionskoeffizient. Das Lambert-Beer'sche Gesetz beschreibt den Wirkungsquerschnitt für die Absorption von Licht durch Moleküle. Der molare Extinktions-Koeffizient ε ist durch

$$\log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon cd \quad (2.21)$$

definiert. Er ist frequenzabhängig und die Integration über die gesamte Absorptionsbande ergibt die totale Absorptionsintensität des Übergangs:

$$\int \varepsilon(\nu) d\nu = N_A h\nu B_{12} . \quad (2.22)$$

Diese Gleichung verknüpft den Einsteinkoeffizienten der Absorption mit dem Absorptionsquerschnitt. Zusätzlich lässt sich die Oszillatorstärke definieren, die sich aus der

⁴Das Lambert-Beer'sche Gesetz gilt unter der Voraussetzung, dass das thermische Gleichgewicht durch die einfallende Strahlung nicht gestört wird, die Konzentration so gering ist, dass keine Wechselwirkungen zwischen den Teilchen stattfinden, und durch die Absorption kein langlebiger Zustand besetzt wird.

totalen Absorptionsintensität zu

$$f = \frac{4\varepsilon_0 m_e c}{N_A e^2} \frac{\ln 10}{10} \int \varepsilon(\nu) d\nu \quad (2.23)$$

mit der Lichtgeschwindigkeit c , der Ruhemasse des Elektrons m_e , der Elementarladung e , der Avogadrozahl N_A und der elektrischen Feldkonstante ε_0 ergibt. Die Oszillatorstärke ist dimensionslos und gibt das Verhältnis zwischen der Stärke des Übergangs und einem elektrischen Dipolübergang zwischen zwei Niveaus durch ein in drei Raumrichtungen harmonisch oszillierendes Elektron an. Sie hängt direkt mit dem Übergangsdipolmoment (2.19) und damit mit den am Übergang beteiligten Wellenfunktionen zusammen:

$$f = \frac{8\pi^2}{3} \frac{m_e \bar{\nu}}{h e^2} |\Re_{2-1}|^2, \quad (2.24)$$

wobei $\bar{\nu}$ die gemittelte Frequenz des Übergangs ist.

Franck-Condon-Prinzip

Elektronische Übergänge, bei denen sich die Schwingungsquantenzahl v ändert, führen im Spektrum zu sogenannten Schwingungsprogressionen. Die Bandenintensitäten solcher Progressionen lassen sich mit dem Franck-Condon-Prinzip beschreiben. Unter Anwendung der Born-Oppenheimer-Näherung auf die Gesamtwellenfunktion Ψ_{ev} ist das Übergangsdipolmoment für einen elektronischen Übergang mit Schwingungsbeteiligung $|e', v'\rangle \leftarrow |e'', v''\rangle$

$$\Re_{e'v' \leftarrow e''v''} = \langle \Psi'_{ev} | \hat{\mu} | \Psi''_{ev} \rangle = \langle \psi'_e \psi'_v | \hat{\mu} | \psi''_e \psi''_v \rangle \quad (2.25)$$

mit den elektronischen Wellenfunktionen ψ_e und den Schwingungswellenfunktionen ψ_v , jeweils im unteren (zweigestrichenen) und oberen (eingestrichenen) Zustand. In der Condon-Näherung [Con28] erfolgt ein elektronischer Übergang so schnell, dass sich die Kernkoordinaten dabei nicht ändern. Der Dipolmomentoperator wird damit nur noch auf die elektronischen Wellenfunktionen angewendet, nicht mehr auf die Schwingungswellenfunktionen. Gleichung 2.25 geht dann über in

$$\Re_{e'v' \leftarrow e''v''} = \langle \psi'_e | \hat{\mu} | \psi''_e \rangle \langle \psi'_v | \psi''_v \rangle. \quad (2.26)$$

Die Anregung erfolgt hauptsächlich vertikal aus dem Besetzungsmaximum des unteren Zustands in das Schwingungsniveau des oberen Zustands, mit dem der größte Überlapp erreicht wird [Fra25]. Ein Maß für den Überlapp der Wellenfunktionen der beiden beteiligten Schwingungsniveaus ist der zweite Faktor in Gleichung 2.26. Das Quadrat dieses

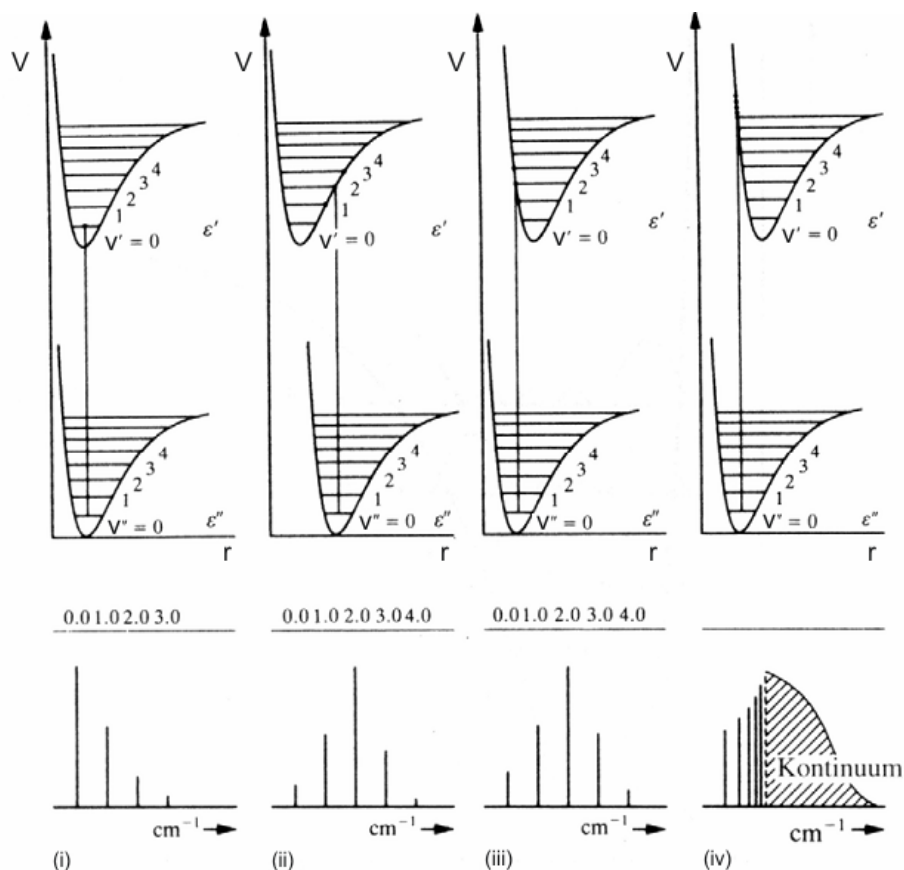


Abbildung 2.3: Das Franck-Condon-Prinzip und die Vorzugsregel (nach [Ban99])

Hier sind schematisch die Auswirkungen unterschiedlicher Kernabstände in unterem und oberem Zustand auf das Spektrum gezeigt: (i) gleiche Kernabstände, (ii) Kernabstand im oberen Zustand geringer, (iii) Kernabstand im oberen Zustand größer, (iv) Kernabstand im oberen Zustand viel größer. Die Vorzugsregel ist nur im Fall (i) erfüllt.

Überlappungsintegrals wird auch Franck-Condon-Faktor [Con28] genannt.

Das Franck-Condon-Prinzip hat entscheidende Folgen für die Intensitäten von Fundamentalbanden und das Auftreten von Schwingungsprogressionen im Spektrum. Da im elektronischen Grundzustand meistens nur das unterste Schwingungsniveau besetzt ist⁵, erfolgen Übergänge auch nur aus diesem Niveau. Ändert sich bei Anregung die Molekülgeometrie nicht oder nur minimal, so ist der Übergang in das unterste Schwingungsniveau des angeregten Zustands (der 0^0 -Übergang) der intensivste im Spektrum. Dies wird auch als „Propensity Rule“ bzw. „Vorzugsregel“ [Lem97, MD98] bezeichnet (siehe dazu die

⁵Das gilt bei Raumtemperatur für die meisten Moleküle. Eine Ausnahme ist z. B. das Iod-Molekül I_2 , wo bei Raumtemperatur die untersten drei Schwingungsniveaus merklich besetzt sind.

Abb. 2.3 auf der vorherigen Seite). Ändert sich jedoch die Molekülgeometrie bei Anregung, kommt es im Spektrum zu Schwingungsprogressionen, d. h. die Schwingungsquantenzahl ändert sich bei der Anregung ($\Delta v > 0$). Das Auftauchen einer solchen Progression im Spektrum ist damit ein Hinweis auf eine Geometrieänderung entlang der betrachteten Schwingungsmode [Hol98].

Boltzmann-Verteilung

Die Besetzung der Energieniveaus eines Systems wird durch die Boltzmann-Verteilung beschrieben. Für ein Zwei-Niveau-System ergibt sich beispielsweise:

$$\frac{N_j}{N_i} = \frac{g_j}{g_i} \exp \left[-\frac{\Delta\epsilon}{kT} \right]. \quad (2.27)$$

Hierbei sind N_i und N_j die Anzahl der Teilchen im unteren und oberen Zustand, g_i und g_j die Entartungsfaktoren des unteren und oberen Zustands, $\Delta\epsilon$ die Energiedifferenz der beiden Zustände, k die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur. Bei $T = 300\text{ K}$ ist $kT \approx 200\text{ cm}^{-1}$, woraus sich ergibt, dass Schwingungsniveaus oberhalb des Grundzustands bei Raumtemperatur im Allgemeinen nicht oder nur sehr gering besetzt sind. Ausnahmen sind Schwingungsmoden geringer Energie, z. B. Torsionsschwingungen oder Out-of-Plane-Schwingungen: Hier können auch höhere Niveaus bei Raumtemperatur merklich besetzt sein. Für elektronische Übergänge gilt bei Raumtemperatur, dass aufgrund der großen energetischen Abstände der Niveaus praktisch ausschließlich der Grundzustand besetzt ist.

Um sicherzugehen, dass im Spektrum keine unerwünschten Schwingungsübergänge aus eventuell doch bei Raumtemperatur besetzten höheren Niveaus zu sehen sind (sogenannte „Hot Bands“), kann man die zu untersuchenden Moleküle stark abkühlen. Dies kann z. B. durch einen Überschall-Molekularstrahl erfolgen (Näheres dazu in Abschnitt 4.1.2 auf Seite 45).

2.1.5 Molekülschwingungen

Die Schwingung zwischen zwei Kernen lässt sich am einfachsten mit dem Modell des harmonischen Oszillators beschreiben. Aus dem Hooke'schen Gesetz ergibt sich das Potential $V(R)$ dabei parabelförmig zu

$$V(R) = \frac{1}{2}k(R - R_e)^2. \quad (2.28)$$

2 Theoretische Grundlagen

Das Potential ist also dem Quadrat der Schwingungsauslenkung R aus dem Gleichgewicht R_e proportional. k ist die Kraftkonstante der Bindung. Die quantenmechanische Behandlung des harmonischen Oszillators liefert

$$\epsilon_v = h\nu_0 \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (2.29)$$

als Energieeigenwerte mit der Schwingungsquantenzahl $v = 0, 1, 2 \dots$ und der strikten Auswahlregel $\Delta v = \pm 1$. Die Energieniveaus liegen also äquidistant im gegebenen Potential und es existiert eine Nullpunktsenergie bei $v = 0$ von $\epsilon_0 = \frac{1}{2}h\nu_0$ (Abb. 2.4).

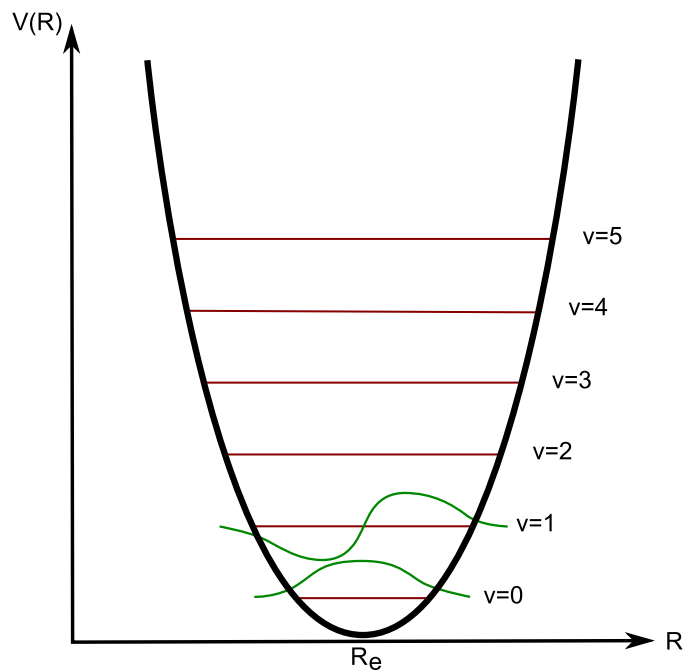


Abbildung 2.4: Die Potentialform des harmonischen Oszillators

Die Energieniveaus (rot) liegen äquidistant im Potential und es gibt eine Nullpunktsenergie von $\epsilon_0 = \frac{1}{2}h\nu_0$. Für die untersten Niveaus sind die Wellenfunktionen (grün) eingezeichnet.

Bei der Beschreibung von Molekülschwingungen mit dem Modell des harmonischen Oszillators ergeben sich zwei prinzipielle Probleme: Zum einen entspricht es nicht der Wirklichkeit, dass $V(R)$ mit steigender Auslenkung gegen unendlich strebt, vielmehr existiert eine definierte Dissoziationsenergie. Zum anderen werden die Abstände der Schwingungsniveaus mit steigendem v zur Dissoziationsgrenze hin immer kleiner, was durch den harmonischen Oszillator nicht beschrieben wird. Diesen Tatsachen trägt das

2.1 Molekülzustände und optische Übergänge

empirisch gefundene Morse-Potential [Mor29] Rechnung:

$$V(R) = D_e \left[1 - e^{-\beta(R_e - R)} \right]^2. \quad (2.30)$$

D_e ist die Tiefe des Potentialtopfes und β ist ein Maß für die Anharmonizität bzw. Krümmung der Potentialkurve. An der „tiefsten“ Stelle des Potentials liegt der Gleichgewichtsabstand R_e . Die Schrödinger-Gleichung ist mit dem Morse-Potential noch analytisch lösbar und liefert die Energieeigenwerte

$$\epsilon_v = h\nu_0 \left(v + \frac{1}{2} \right) - \frac{h^2\nu_0^2}{4D_e} \left(v + \frac{1}{2} \right)^2. \quad (2.31)$$

Der erste Term in (2.31) ist identisch mit den Eigenwerten, die der harmonische Oszillator liefert. Von diesem Term wird jetzt ein zweiter Term abgezogen, so dass die Schwingungsniveaus mit steigender Quantenzahl v immer enger zusammenrücken, bis sie beim Erreichen der Dissoziationsschwelle D_e in ein Kontinuum übergehen. Die strikte Auswahlregel des harmonischen Oszillators wird hier aufgeweicht, so dass auch Schwingungs-Obertöne $\Delta v = \pm 1, (\pm 2), (\pm 3), \dots$ auftreten können (vgl. Abb. 2.5).

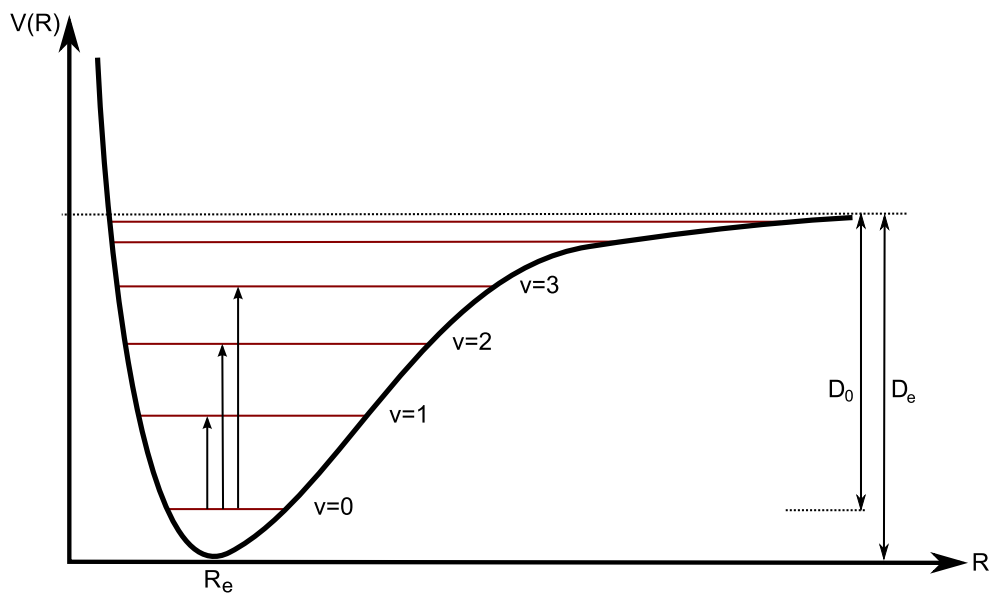


Abbildung 2.5: Das Morse-Potential

Die im Potential liegenden Energieniveaus (rot) rücken zur Dissoziationsgrenze (gepunktete Linie) hin enger zusammen. Neben der messbaren Dissoziationsenergie D_0 existiert eine Dissoziationsenergie D_e , die um die Nullpunktsenergie größer ist.

2 Theoretische Grundlagen

Der Zusammenhang zwischen der Energie einer Schwingung und der Kraftkonstante der Bindung sowie der Masse der schwingenden Kerne wird beschrieben durch

$$\tilde{\nu}_v = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{m_{red}}} . \quad (2.32)$$

Eine stärkere Bindung (größere Kraftkonstante k) führt demnach zu einer energiereicheren Schwingung. Ebenso zu einer größeren Schwingungsenergie führt eine Verringerung der reduzierten Masse m_{red} . Diese Beziehung lässt sich zur Charakterisierung einer Schwingung ausnutzen: Isotopierung eines der an der Schwingung beteiligten Atome mit einem schwereren Isotop führt zu einem Rot-Shift⁶ der Schwingungsfrequenz. So lassen sich Schwingungen gezielt zuordnen.

Ein Molekül aus N Atomen besitzt insgesamt $3N$ Freiheitsgrade, die sich auf die Translation, die Rotation und Schwingungen verteilen. Auf die Translation entfallen drei Freiheitsgrade für die drei Raumrichtungen. Ein gewinkeltes Molekül besitzt weiterhin drei Rotationsfreiheitsgrade entsprechend den Rotationen um die drei Trägheitsachsen. Bei einem linearen Molekül ist das Trägheitsmoment entlang der Molekülachse praktisch Null, um diese Achse findet keine Rotation statt. Somit besitzt ein lineares Molekül nur zwei Rotationsfreiheitsgrade. Die verbleibenden Freiheitsgrade, $3N - 5$ bei linearen und $3N - 6$ bei gewinkelten Molekülen, entfallen auf die Molekülschwingungen. Das sind die Normalschwingungen bzw. Normalmoden des Moleküls. Eine Normalmode ist dadurch charakterisiert, dass der Molekülschwerpunkt bei der Schwingung in Ruhe verbleibt.

Bei einer angeregten Normalmode schwingen alle Atome des Moleküls mit, weil die Schwingungsenergie sehr schnell im Molekül umverteilt wird. Man kann sich zur Vereinfachung aber vorstellen, dass die Normalmoden voneinander entkoppelt sind. Jede Normalmode wird dann durch ein harmonisches Potential beschrieben. Die Nullpunktenergie des Moleküls ergibt sich dann aus der Summe der Nullpunktenergien der einzelnen Normalmoden:

$$E_0 = \frac{1}{2} \sum_i h\nu_i . \quad (2.33)$$

Für die Benennung der Normalmoden existieren verschiedene Nomenklaturen. In dieser Arbeit wird die Notation nach Wilson [Wil34] bzw. Varsanyi [Var74] verwendet. Diese Nomenklatur bezieht die Normalmoden auf Benzol (siehe Anhang A). Der Vorteil ist, dass die Normalmoden verschieden substituierter Benzole unabhängig von ihrer Frequenz stets die gleiche Bezeichnung erhalten und somit gut miteinander verglichen werden können.

⁶Rot-Shift bedeutet eine Verschiebung der Absorptionswellenlänge in den energieärmeren, langwelligeren Bereich.

Ein Nachteil ist, dass einige Moden substituierter Benzole nicht mehr wie die „Original-Moden“ des Benzols aussehen. Eine auf alle Moleküle anwendbare Nomenklatur geht auf Mulliken [Mul55] zurück: Die Schwingungen werden nach abnehmender Symmetrie und abnehmender Wellenzahl durchnummeriert.

2.2 Symmetrie und Auswahlregeln

Moleküle besitzen eine dreidimensionale, räumliche Struktur und können aufgrund ihrer Symmetrieeigenschaften in sogenannte Punktgruppen eingeteilt werden. Die mathematische Behandlung der Punktgruppen erfolgt in der Gruppentheorie (siehe dazu z. B. [Bis93, Wal85]) und lässt sich für die Vorhersage von erlaubten und verbotenen Übergängen bei Absorption bzw. Emission von elektromagnetischer Strahlung verwenden.

2.2.1 Punktgruppen

Eine Punktgruppe beschreibt die Symmetrie einer Punktmenge und enthält die Symmetrieeoperationen⁷ eines Moleküls in der Weise, dass alle möglichen Produkte (d. h. die sukzessive Anwendung) der Symmetrieeoperationen wiederum Elemente derselben Gruppe sind. Für die Anwendung einer Symmetrieeoperation muss das entsprechende Symmetrieelement⁸ vorhanden sein. Die Bezeichnung der einzelnen Symmetrieelemente kann nach der Schönflies-Nomenklatur erfolgen, die auch in dieser Arbeit verwendet wird. Die Tabelle 2.1 gibt einen Überblick über die Symmetrieelemente, die in Molekülen enthalten sein können, und ihre Bezeichnung nach Schönflies. Moleküle können einer der in Tabelle 2.2 aufgeführten Punktgruppen angehören.

Die niedrigste („unsymmetrischste“) Punktgruppe ist die Punktgruppe C_1 , die kein Symmetrieelement außer der Identität enthält. Planare Moleküle enthalten immer mindestens eine Spiegelebene und sind dementsprechend mindestens $C_{1v} = C_{1h} = C_s$. *1,2,3*-Trichlorbenzol, *1,3*-Dichlor-*2*-fluorbenzol und *1*-Chlor-*2,6*-difluorbenzol gehören im Grundzustand zur Punktgruppe C_{2v} . Neben einer C_2 -Achse existiert eine Spiegelebene in der Molekülebene (σ_v) und eine senkrecht dazu (σ'_v), die beide die C_2 -Achse enthalten. In der Abb. 2.6 ist *1,2,3*-Trichlorbenzol mit seinen Symmetrieelementen gezeigt. *1,3,5*-Trichlorbenzol gehört zur Punktgruppe D_{3h} und besitzt neben der Identität elf weitere Symmetrieelemente: Zwei C_2 -Achsen, drei C_2 -Achsen, eine horizontale Spiegelebene, drei vertikale Spiegelebenen und zwei S_3 -Drehspiegelachsen.

⁷Wird ein Körper einer Symmetrieeoperation unterworfen, geht er wieder in sich selbst über. Eine Symmetrieeoperation bezieht sich immer auf ein Symmetrieelement im Raum.

⁸Ein Symmetrieelement ist ein geometrisches Element, z. B. ein Punkt, eine Linie oder eine Ebene, an dem eine Symmetrieeoperation ausgeführt wird.

Symmetrieelement	Beschreibung
C_n Drehachse	Dies entspricht einer Drehung um $\frac{2\pi}{n}$. Beim Vorhandensein mehrerer C_n -Achsen wird die Achse höchster Zähligkeit (größtes n) in y -Richtung gelegt.
S_n Drehspiegelachse	Das bedeutet Drehung um $\frac{2\pi}{n}$ und anschließende Spiegelung an derselben Achse.
σ Spiegelebene	Man unterscheidet vertikale (σ_v) und horizontale (σ_h) Spiegelebenen. σ_v -Ebenen enthalten die C_n -Achse höchster Zähligkeit, σ_h -Ebenen liegen senkrecht dazu.
i Inversion	Das ist die Punktspiegelung an einem Inversionszentrum.
E Identität	Die Identität ist das neutrale Element.

Tabelle 2.1: Die Symmetrieelemente und ihre Bezeichnung nach Schönflies

Elektronische Zustände und Normalschwingungen können nach ihrem Symmetrieverhalten in *Symmetrierassen*⁹ der entsprechenden Punktgruppe eingeteilt werden. Dies geschieht entsprechend ihrer Dimension¹⁰. Übertragen in die Quantenmechanik gibt die Dimension den Entartungsgrad an. Die Dimensionen A und B sind nicht entartet (eindimensional), E ist zweifach entartet (zweidimensional) und T (dreidimensional) bezeichnet einen dreifach entarteten Zustand¹¹. Die Bezeichnung orientiert sich daran, ob sich das Vorzeichen der Wellenfunktion bei einer Symmetrieoperation ändert. Einen Überblick über die Bezeichnung der Symmetrierassen gibt die Tabelle 2.3.

2.2.2 Auswahlregeln

Für einen Übergang zwischen zwei verschiedenen Energiezuständen eines Moleküls gilt der Impuls- bzw. Drehimpulserhaltungssatz. Daraus ergeben sich verschiedene Auswahlregeln. Ein Übergang durch Absorption oder Emission elektromagnetischer Strahlung kann nach den Auswahlregeln „erlaubt“ oder „verboten“ sein. Letzteres kann allerdings durch Kopplungen und Störungen umgangen werden, so dass auch formal verbotene Übergänge in Spektren beobachtet werden können.

⁹Eine Symmetrierasse beschreibt ein bestimmtes Transformationsverhalten.

¹⁰Für eine ausführliche Erklärung dieses mathematischen Begriffs siehe [Wal85].

¹¹Die hier verwendete Bezeichnung der Symmetrierassen erfolgt nach der häufig benutzten Mulliken-Symbolik [Mul55, Mul56].

Punktgruppe	Symmetrieelemente
C_n	1 C_n -Achse
C_{nv}	1 C_n -Achse + n σ_v -Ebenen
C_{nh}	1 C_n -Achse + 1 σ_h -Ebene, bei geradem n zusätzlich i
D_n	1 C_n -Achse + n C_2 -Achsen senkrecht zur C_n -Achse
D_{nd}	D_n + n Spiegelebenen, welche die C_n - Achse und je eine Winkelhalbierende zwischen den C_2 -Achsen enthalten
D_{nh}	D_n + 1 σ_h -Ebene
S_n	1 S_n -Achse
T_d	die Symmetrieelemente des regulären Tetraeders
O_h	die Symmetrieelemente des Oktaeders
I_h	die Symmetrieelemente des Ikosaeders

Tabelle 2.2: Die Symmetriepunktgruppen

Bahnauswahlregel

Die Intensität eines elektronischen Übergangs $|e'\rangle \leftarrow |e''\rangle$ ist proportional zum Quadrat des Übergangsdipolmoments (Gleichung 2.19):

$$I \propto |\langle \psi'_e | \hat{\mu} | \psi''_e \rangle|^2 . \quad (2.34)$$

Daraus folgt, dass für einen erlaubten Übergang das Integral also nicht Null werden darf, was gleichbedeutend damit ist, dass der Integrand in Gleichung 2.34 totalsymmetrisch sein muss. Es muss also gelten:

$$\Gamma(\psi'_e) \times \Gamma(\hat{\mu}) \times \Gamma(\psi''_e) \supset A \quad \text{mit} \quad \vec{\mu} = \begin{pmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{pmatrix} . \quad (2.35)$$

Das bedeutet, dass das direkte Produkt der Symmetrierassen des Dipolmoments (x -, y - und z -Komponente) mit den Rassen der Wellenfunktionen der beteiligten Zustände die totalsymmetrische Darstellung der entsprechenden Punktgruppe enthalten muss. Die einzelnen Komponenten des Dipolmomentvektors $\vec{\mu}$ transformieren wie die x -, y - bzw. z -Achse des molekülinternen Koordinatensystems und haben die gleiche Symmetrie wie

2 Theoretische Grundlagen

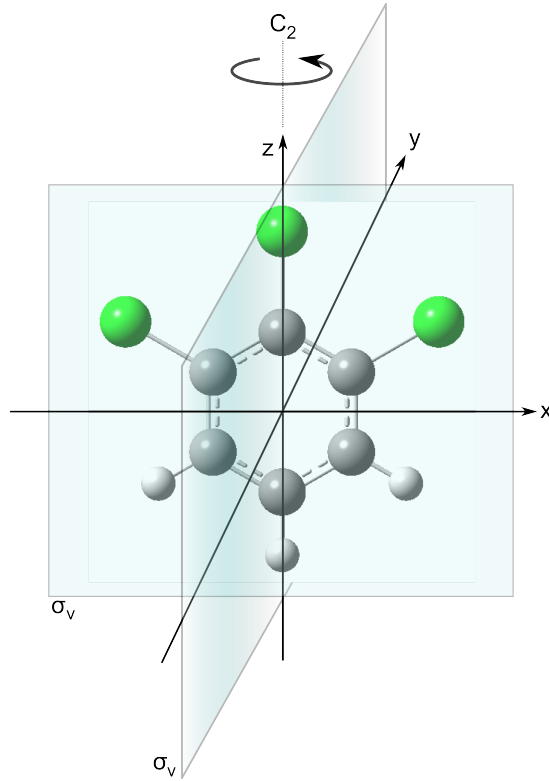


Abbildung 2.6: 1,2,3-Trichlorbenzol mit den Symmetrieelementen der Punktgruppe C_{2v} . 1,2,3-Trichlorbenzol gehört zur Punktgruppe C_{2v} und hat neben der Identität drei Symmetrieelemente. Die C_2 -Drehachse fällt mit der z -Achse zusammen. In der xz -Ebene liegt eine vertikale Spiegelebene, in der zy -Ebene eine zweite.

die Translationsvektoren T_x , T_y und T_z . Gleichung 2.35 lässt sich damit umformen zu

$$\Gamma(\psi'_e) \times \begin{bmatrix} \Gamma(T_x) \\ \Gamma(T_y) \\ \Gamma(T_z) \end{bmatrix} \times \Gamma(\psi''_e) \supset A. \quad (2.36)$$

Also muss das direkte Produkt der Symmetrierassen der Wellenfunktionen der Rasse eines Translationsvektors entsprechen:

$$\Gamma(\psi'_e) \times \Gamma(\psi''_e) \in \{\Gamma(T_x), \Gamma(T_y), \Gamma(T_z)\}. \quad (2.37)$$

Ist dies der Fall, ist der entsprechende Übergang symmetrieerlaubt. Die Symmetrietransformationen des Dipolmomentoperators in x -, y - und z -Richtung erhält man aus der Charaktertafel der Punktgruppe.

Symbol	Beschreibung
A	symmetrisch bezüglich Rotation um Hauptachse C_n
B	antisymmetrisch bezüglich Rotation um Hauptachse C_n
E	zweifach entartet
Index 1	symmetrisch bezüglich $\sigma_v \parallel C_n$
Index 2	antisymmetrisch bezüglich $\sigma_v \parallel C_n$
Index g	symmetrisch bezüglich Inversion
Index u	antisymmetrisch bezüglich Inversion
Index '	symmetrisch bezüglich $\sigma_h \perp C_n$
Index ''	antisymmetrisch bezüglich $\sigma_h \perp C_n$

Tabelle 2.3: Die Kennzeichnung der Symmetrierassen nach Mulliken

Da diese Betrachtungen sich auf die elektronischen Wellenfunktionen und damit auf die Bahndrehimpulse der Elektronen beziehen, wird dies auch *Bahnauswahlregel* genannt. Ein spezieller Fall tritt bei Molekülen mit Inversionszentrum auf, wo zusätzlich das *Laporte-Verbot* gilt: Hier sind Übergänge zwischen Zuständen gleicher Parität verboten.

Spinauswahlregel

Für einen Übergang $|e', v', s'\rangle \leftarrow |e'', v'', s''\rangle$ lässt sich unter Vernachlässigung der Spin-Bahn-Kopplung das Übergangsmoment faktorisieren, so dass der Dipolmomentoperator nicht auf die Spinwellenfunktionen wirkt:

$$\Re_{e'v's' \leftarrow e''v''s''} = \langle \psi'_e \psi'_v \psi'_s | \hat{\mu} | \psi''_e \psi''_v \psi''_s \rangle = \langle \psi'_e | \hat{\mu} | \psi''_e \rangle \langle \psi'_v | \psi''_v \rangle \langle \psi'_s | \psi''_s \rangle \quad (2.38)$$

Für einen erlaubten Übergang gilt bezüglich des Elektronenspins s , dass der Integrand im Spin-Übergangsmoment (dem letzten Faktor in Gleichung 2.38)

$$\Re_{s' \leftarrow s''} = \langle \psi'_s | \psi''_s \rangle \quad (2.39)$$

nicht verschwinden darf. Da der Dipolmomentoperator dabei nicht auf die Spinwellenfunktionen operiert, ergibt sich die entsprechende Auswahlregel schon aus der Orthogonalitätsbedingung. Da beim einzelnen Elektron die magnetische Spinquantenzahl

2 Theoretische Grundlagen

entweder $m_s = +\frac{1}{2}$ oder $m_s = -\frac{1}{2}$ sein kann, gilt für das Übergangsmoment streng:

$$\Re_{s' \leftarrow s''} = \langle \psi'_s | \psi''_s \rangle \begin{cases} = 1 \text{ für } \psi'_s = \psi''_s \\ = 0 \text{ für } \psi'_s \neq \psi''_s \end{cases} . \quad (2.40)$$

Vereinfacht heißt das, dass die Spinmultiplizität $M = 2S + 1$ mit dem Gesamtspin $S = \sum_i s_i$ beim Übergang erhalten bleiben muss ($\Delta M = 0$). Für schwere Atome ist die Vernachlässigung der Spin-Bahn-Kopplung allerdings nicht mehr gültig. Die stärkere Kopplung führt hier zu einer Lockerung der Spinauswahlregel.

Schwingungen

Nach dem Franck-Condon-Prinzip ergibt sich das Übergangsdipolmoment bei einem elektronischen Übergang mit Schwingungsbeteiligung zu

$$\Re_{e'v' \leftarrow e''v''} = \langle \psi'_e | \hat{\mu} | \psi''_e \rangle \langle \psi'_{v'} | \psi''_{v''} \rangle . \quad (2.41)$$

Die Symmetriebetrachtung des ersten Integrals in Gleichung 2.41 ergibt die Bahnauswahlregel. Für das zweite Integral gilt ebenfalls, dass der Integrand nicht verschwinden darf. Er muss also auch die totalsymmetrische Darstellung der Punktgruppe enthalten. Da auch hier der Dipolmomentoperator nicht auf die Schwingungswellenfunktionen operiert, ist bei einem elektronischen Übergang gleichzeitige Schwingungsanregung nur erlaubt, wenn die Schwingungswellenfunktionen im unteren und oberen Zustand gleiche Symmetrie haben.

2.3 Kopplungen und Störungen

Häufig findet man in Spektren mehr Übergänge, als man nach den vorangegangenen Symmetrieüberlegungen zu erwarten hätte. Das Auftauchen zusätzlicher Banden kann durch Kopplungsmechanismen erklärt werden. Dabei handelt es sich um die gegenseitige Beeinflussung von angeregten Zuständen.

2.3.1 Herzberg-Teller-Kopplung

Nach dem Franck-Condon-Prinzip ändern sich die Kernkoordinaten bei elektronischer Anregung nicht. Das Übergangsdipolmoment (Gleichung 2.26) ist aber auch von den Kernkoordinaten abhängig. Ändert sich bei einem elektronischen Übergang die Molekülgeometrie in größerem Ausmaß, kommt es zum Zusammenbruch der Condon-Näherung

und die Gesamtwellenfunktion ist nicht mehr in ein Produkt aus elektronischer und Kernwellenfunktion zerlegbar. Übergänge werden dann möglich durch Kopplung von elektronischen Zuständen mit Schwingungszuständen gleicher Symmetrie.

Das elektrische Übergangsdipolmoment $\mathfrak{R}_{e' \leftarrow e''} = \langle \psi'_{e'} | \hat{\mu} | \psi''_{e''} \rangle$ kann in diesem Fall in eine Taylor-Reihe um die Gleichgewichtskoordinaten entwickelt werden. Nimmt man nur die ersten beiden Glieder der Reihe ergibt sich

$$\mathfrak{R}_{e' \leftarrow e''} = (\mathfrak{R}_{e' \leftarrow e''})_{eq} + \sum_i \left(\frac{\partial \mathfrak{R}_{e' \leftarrow e''}}{\partial Q_i} \right)_{eq} Q_i, \quad (2.42)$$

wobei der Index eq für die Gleichgewichts-Konfiguration des Moleküls und Q für die Schwingungs-Koordinate steht. Der zweite Summand in (2.42) ist dafür verantwortlich, dass ein Übergangsdipolmoment $\mathfrak{R}_{e' \leftarrow e''}$ bei einem elektronisch verbotenen Übergang ($(\mathfrak{R}_{e' \leftarrow e''})_{eq} = 0$) bei Anregung über die Q_i -Koordinate nicht zwangsläufig verschwindet. Diese Kopplung zwischen elektronischen Zuständen und Schwingungszuständen wird *Herzberg-Teller-Kopplung* genannt und die daraus resultierenden Zustände sind *vibronisch*. Ein vibronischer Übergang ist symmetrieeerlaubt, wenn gilt:

$$\Gamma(\psi'_{ev}) \times \Gamma(\psi''_{ev}) = \Gamma(\psi'_e) \times \Gamma(\psi''_e) \times \Gamma(\psi'_v) \times \Gamma(\psi''_v) \in \{\Gamma(T_x), \Gamma(T_y), \Gamma(T_z)\}. \quad (2.43)$$

Für die $S_1 \leftarrow S_0$ Anregung von Benzol (Punktgruppe D_{6h}) beispielsweise transformieren die einzelnen Komponenten des Dipolmomentoperators wie

$$\begin{pmatrix} T_x \\ T_y \\ T_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_{1u} \\ E_{1u} \\ A_{2u} \end{pmatrix}.$$

Der elektronische Grundzustand besitzt die Symmetrie A_{1g} , der erste angeregte Zustand die Symmetrie B_{2u} . Aus der Bahnauswahlregel ergibt sich, dass dieser Übergang symmetrieverboten ist:

$$\Gamma(\psi'_e) \times \Gamma(\psi''_e) = B_{2u} \times A_{1g} = B_{2u} \notin \{\Gamma(T_x), \Gamma(T_y), \Gamma(T_z)\}.$$

Bei gleichzeitiger Anregung der 6^1 -Mode (e_{2g} -Symmetrie) ergibt sich nach Herzberg und Teller (Gleichung 2.43):

$$\Gamma(\psi'_{ev}) \times \Gamma(\psi''_{ev}) = B_{2u} \times e_{2g} \times A_{1g} \times a_{1g} = E_{1u} \in \{\Gamma(T_x), \Gamma(T_y), \Gamma(T_z)\}.$$

Somit ist dieser Übergang durch die Kopplung erlaubt.

2.3.2 Schwingungskopplung

Das Koppeln von Schwingungsmoden unterschiedlicher elektronischer Zustände wird als Schwingungskopplung oder vibronische Kopplung bezeichnet. Auch hier ist der Zusammenbruch der Condon-Näherung ursächlich. Dadurch kommt es zur Kopplung zwischen der primär angeregten Schwingungsmode im elektronisch angeregten Zustand mit einer oder mehreren Moden eines in der Nähe liegenden elektronischen Zustands. Durch *Internal Vibrational Relaxation* (IVR), die eine Form der strahlungslosen Desaktivierung ist, kann hierbei die Schwingungsenergie sehr schnell innerhalb des Moleküls umverteilt werden. Die IVR kann demnach die Ursache für kürzere als erwartete Lebensdauern von Zuständen sein. Für die Schwingungskopplung gilt ebenfalls, dass die beteiligten vibronischen Zustände die gleiche Symmetrie aufweisen müssen.

2.3.3 Fermi-Resonanz

Zur Fermi-Resonanz kommt es, wenn ein Oberton einer Schwingung (oder eine Kombinationsbande) in etwa die gleiche Energie bzw. Frequenz besitzt wie der Grundton einer anderen Schwingung. Der Oberton „stiehlt“ bei der Kopplung Intensität vom Grundton. Gleichzeitig rücken die beiden Niveaus energetisch auseinander. Diese Kopplung kann nur stattfinden, wenn der Oberton die gleiche Symmetrie wie der Grundton aufweist.

2.3.4 Renner-Teller- und Jahn-Teller-Kopplung

Spezialfälle der vibronischen Kopplung sind die *Renner-Teller-Kopplung*, die bei linearen Molekülen auftreten kann, und die *Jahn-Teller-Kopplung*, die das Analogon bei gewinkelten Molekülen darstellt.

Die Grundlage dieser beiden Effekte ist, dass es bei entarteten elektronischen Zuständen zu einem Energiegewinn durch Symmetrierniedrigung kommt. Im Falle gewinkelter Moleküle bedeutet das, dass jedes nicht-lineare Molekülsystem in einem entarteten elektronischen Zustand instabil ist und den entarteten Zustand durch Erniedrigung der Symmetrie aufspaltet [Jah37].

Die Born-Oppenheimer-Näherung (Entkopplung der Elektronen- und Kernbewegung) versagt bei entarteten Zuständen. Berücksichtigt man aber zusätzlich die Wechselwirkung zwischen Elektronen und Kernen in einer Art und Weise, dass die Wechselwirkung von der Auslenkung der Kernkoordinaten aus der Ruhelage abhängt, lässt sich der Kopplungsterm, der die Stärke der Wechselwirkung angibt, in eine Taylor-Reihe um die Gleichgewichtslage der Kerne entwickeln. Ein Spezialfall dieser Kopplung ist der Jahn-Teller-Effekt, bei dem eine Kopplung zwischen dem entarteten elektronischen Zustand

und entarteten Schwingungsmoden auftritt. Je nachdem, ob bereits der lineare Teil der Reihenentwicklung oder erst der quadratische Teil zur Kopplung beiträgt, spricht man von einem linearen bzw. quadratischen Jahn-Teller-Effekt.

Durch den linearen Jahn-Teller-Effekt kommt es zu einer Aufspaltung der entarteten Schwingungsmoden. Koppelt z. B. ein elektronischer Zustand mit E -Symmetrie an eine ebenfalls e -symmetrische Schwingungsmoden, kommt es zu einer Aufspaltung der Schwingung in zwei Oszillatoren. Tritt zusätzlich ein quadratischer Jahn-Teller-Effekt auf, kommt es zu weiteren Aufspaltungen.

2.4 Quantenchemische Rechnungen

Die Schrödinger-Gleichung für ein Mehrteilchen-System (Gleichung 2.5) lässt sich nur mit Hilfe von Näherungen lösen. Es existieren zwei grundlegende Rechenverfahren, die unterschiedliche Ansätze zur Lösung des Problems verfolgen. *Semiempirische* Rechenmethoden verwenden experimentell ermittelte Parameter, die in die Rechnungen einfließen und so den Rechenaufwand herabsetzen. Eine andere Strategie verfolgen die *ab initio*-Methoden: Hier wird die Schrödinger-Gleichung allein auf Basis von Näherungen quantenmechanisch gelöst. Nachfolgend sollen einige der *ab initio*-Methoden kurz vorgestellt werden. Eine umfassende Darstellung der Thematik findet sich z. B. in [Jen99, Kut02, Rei06, Sza96, You01].

2.4.1 Hartree-Fock

Die Hartree-Fock-Methode (HF) macht von drei Näherungen Gebrauch. Grundlegend ist die Born-Oppenheimer-Näherung: Durch Trennung der Kernbewegung von der Elektronenbewegung erhält man die elektronische Schrödinger-Gleichung (vgl. Abschnitt 2.1.2)

$$\hat{H}_e \psi_e(\vec{r}, \vec{R}) = E_e(\vec{R}) \psi_e(\vec{r}, \vec{R}). \quad (2.44)$$

Eine weitere Vereinfachung besteht in der Zentralfeldnäherung. Die Bewegung eines einzelnen Elektrons wird dabei im gemittelten Feld der restlichen Elektronen betrachtet. Damit wird im elektronischen Hamilton-Operator (Gleichung 2.9 auf Seite 5) der Term

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \frac{e^2}{r_{ij}},$$

der die Abstoßung der einzelnen Elektronen untereinander beschreibt, durch ein gemittelttes Potential ersetzt. Für die elektronische Wellenfunktion lässt sich so ein Produktansatz

2 Theoretische Grundlagen

machen:

$$\psi_e = \prod_i \phi_i. \quad (2.45)$$

In der dritten Näherung wird die Wellenfunktion des Systems als Linearkombination von Ein-Elektronen-Basisfunktionen, den sogenannten Kohn-Sham-Orbitalen [Koh65a], angenommen, die eine Slater-Determinante bilden:

$$\psi_e = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & \cdots & \phi_N(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) & \cdots & \phi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(N) & \phi_2(N) & \cdots & \phi_N(N) \end{vmatrix}. \quad (2.46)$$

Die Wellenfunktionen sind dabei Spinorbitale, d. h. die Produkte aus der Bahnwellenfunktion $\varphi_e(r)$ und der Spinwellenfunktion $\alpha(s)$ bzw. $\beta(s)$ mit $m_s = \pm\frac{1}{2}$. In der Slater-Determinante 2.46 ist $\phi_i(j)$ das i -te Molekülorbital als Funktion der Koordinaten des Elektrons j , d. h. das Elektron j besetzt das Molekülorbital i . Die Ausmultiplikation der Determinante ergibt $N!$ Terme. Jeder dieser Terme symbolisiert eine der $N!$ Permutationen von N Elektronen in N Molekülorbitalen. Da in der Determinante alle Permutationen enthalten sind, werden alle Elektronen gleich behandelt und sie sind damit nicht unterscheidbar. Die Slater-Determinante erfüllt damit eine Forderung der Quantenstatistik¹². Da Elektronen Fermionen¹³ sind, muss die Wellenfunktion bei der Vertauschung zweier Elektronen ihr Vorzeichen ändern. In der Slater-Determinante bedeutet Vertauschung der Elektronen die Vertauschung der Reihen. Dadurch ändert sich das Vorzeichen der Determinante. Auch das Pauli-Prinzip, nach dem zwei Fermionen nicht den gleichen Zustand einnehmen können, wird dadurch erfüllt, dass die Slater-Determinante bei zwei gleichen Spalten, d. h. zwei exakt gleichen Molekülorbitalen, verschwindet.

Die Berechnung der Slater-Determinante erfolgt nach dem Variationsprinzip. Zunächst werden die Koeffizienten der Linearkombination in einem *initial guess* geschätzt. Damit werden dann die Energie und neue Koeffizienten berechnet. Dieses Prozedere wird iterativ so lange wiederholt, bis Konvergenz eintritt. Dieses Verfahren wird *self consistent field* (SCF)-Verfahren genannt. Bei der Hartree-Fock-Methode wird das gesamte System durch eine einzige Slater-Determinante beschrieben. Durch die Zentralfeldnäherung wird die Gesamtenergie prinzipbedingt um die Elektronen-Korrelationsenergie zu groß berechnet.

¹²Die Vertauschung von Elektronen ergibt wieder denselben Zustand.

¹³Fermionen sind Teilchen mit halbzahligen Spin.

2.4.2 Elektronenkorrelation

Eine Möglichkeit, die Elektronen-Korrelationsenergie zu berücksichtigen, besteht im *configuration interaction* (CI)-Verfahren. Die Wellenfunktion des Systems wird dabei nicht durch eine einzige Slater-Determinante, sondern durch eine Linearkombination mehrerer Determinanten beschrieben. Physikalisch bedeutet das, dass nun zusätzlich virtuelle Orbitale besetzt werden können. Wenn bei der Linearkombination alle möglichen Determinanten berücksichtigt werden, spricht man von *full CI*. Diese Methode ist aber nur für sehr kleine Moleküle praktikabel, da die Zahl der möglichen Determinanten sehr schnell mit der Zahl der Elektronen wächst. In der Praxis beschränkt man sich meist auf nur ein oder zwei Elektronen, die in virtuelle Orbitale angeregt werden. Bei Anregung eines einzelnen Elektrons spricht man von *configuration interaction single excitation* (CIS), bei Anregung zweier Elektronen von *configuration interaction single and double excitation* (CISD). Problematisch bei diesen Methoden ist, dass die Orbitalkoeffizienten aus der initialen Hartree-Fock-Rechnung stammen und im weiteren Verlauf nicht nachoptimiert werden.

Beim *multiconfiguration self consistent field* (MCSCF)-Verfahren werden Orbital- und Determinantenkoeffizienten im Verlauf der Rechnung weiter optimiert. Das *complete active space self consistent field* (CASSCF)-Verfahren gehört in diese Gruppe. Die Orbitale werden dabei in drei Gruppen eingeteilt:

- inaktive Orbitale, die immer voll besetzt bleiben,
- aktive Orbitale, die mit bis zu zwei Elektronen besetzt werden können,
- virtuelle Orbitale, die immer unbesetzt bleiben.

Die aktiven Orbitale bilden den „aktiven Raum“ (*active space*), in dem eine *full CI*-Rechnung durchgeführt wird.

Ein weiterer, anderer Ansatz zur Berücksichtigung der Elektronen-Korrelation ist die coupled-cluster-Methode (CC). Die Wellenfunktion der CC-Theorie wird dabei in einem exponentiellen Ansatz der Form $|\Psi\rangle = e^{\hat{T}} |\Phi_0\rangle$ formuliert. $|\Phi_0\rangle$ ist dabei eine Slater-Determinante aus den Hartree-Fock-Orbitalen und \hat{T} ist ein Anregungsoperator (der Cluster-Operator), der eine Linearkombination angeregter Slater-Determinanten erzeugt. \hat{T} hat die Form $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots$. Dabei ist \hat{T}_1 der Operator für die Anregung eines einzelnen Elektrons (single excitation), \hat{T}_2 der Operator für die Anregung zweier Elektronen (double excitation) usw. Je nach Anzahl der verwendeten Operatoren (z. B. single, single + doubles, single + doubles + triples) ergeben sich also Rechenmethoden

wie CCS, CCSD oder CCSDT. Werden nur niedrige Anregungen dabei benutzt führt das zur CC2- oder CC3-Methode.

2.4.3 Dichte-Funktional-Theorie

Die Dichte-Funktional-Theorie (DFT) verfolgt einen gänzlich anderen Ansatz. Das Prinzip ist, dass sich die Energie eines Moleküls durch die Elektronendichte beschreiben lässt [Hoh64]. Zu jedem Energiezustand existiert genau eine Elektronendichteverteilung. Bei einem Molekül mit N Elektronen ergibt das Quadrat der über $N - 1$ Elektronen integrierten Wellenfunktion die Elektronendichte, die nur von drei Raum-Koordinaten abhängt.

Nach Kohn und Sham [Koh65b] lässt sich die elektronische Energie in einer Summe ausdrücken:

$$E_e = T_e + V_{eK} + V_{ee} + E_{xc} . \quad (2.47)$$

Dabei ist T_e die kinetische Ein-Elektronen-Energie ohne Wechselwirkungen der Elektronen untereinander, V_{eK} die Elektron-Kern-Anziehung, V_{ee} die Elektron-Elektron-Coulomb-Wechselwirkung und E_{xc} die Austausch-Korrelations-Energie, die die dynamischen Wechselwirkungen aller Teilchen untereinander enthält. Mit Ausnahme von V_{eK} sind alle Summanden Funktionale der Elektronendichte ρ . Die Austausch-Korrelations-Energie $E_{xc}(\rho)$ ist die Summe aus einem Austauschterm $E_x(\rho)$ und einem Korrelationsterm $E_c(\rho)$:

$$E_{xc}(\rho) = E_x(\rho) + E_c(\rho) . \quad (2.48)$$

Das Problem ist, dass es keine exakten Funktionale zur Beschreibung der Austausch-Korrelations-Energie gibt. Eine Näherung ist die *local density approximation* (LDA), bei der das Funktional nur von der Elektronendichte abhängt. Bei der Gradienten-Näherung (*generalized gradient approximation*, GGA) hängt das Funktional zusätzlich von der ersten Ableitung der Elektronendichte nach dem Ort ab. Bei den Hybrid-Methoden wird der Austauschterm mit der Hartree-Fock-Methode berechnet und mit der Korrelationsenergie aus DFT-Rechnungen kombiniert. Als Quasi-Standard hat sich dabei das Hybrid-Funktional *B3LYP* aus dem Drei-Parameter-Ansatz für die Austauschenergie von Becke [Bec88] mit dem gradientenkorrigierten Korrelations-Funktional von Lee, Yang und Paar [Lee88] durchgesetzt.

2.4.4 Berechnung angeregter Zustände

Elektronisch angeregte Zustände können nicht mit der HF- oder der DFT-Methode beschrieben werden. Der Grund dafür ist, dass diesen Verfahren der Ansatz zugrunde liegt, dass ein Zustand im Prinzip durch eine einzige Slater-Determinante zumindest qualitativ richtig beschrieben werden kann. Für Moleküle im angeregten Zustand gilt dies jedoch nicht mehr. Zur Beschreibung angeregter Zustände eignen sich beispielsweise Verfahren mit einem Multireferenzansatz, d. h. Verfahren, bei denen der Zustand durch eine Linear-Kombination mehrerer Slater-Determinanten beschrieben wird. Dafür kommen in erster Linie die CI-Verfahren in Frage. Eine *full CI*-Rechnung liefert theoretisch die exakte Lösung der elektronischen Schrödinger-Gleichung, wenn der verwendete Basissatz unendlich groß ist. Wie bereits in Abschnitt 2.4.2 erwähnt, ist diese Methode nur für sehr kleine Moleküle praktikabel. Deutlich ungenauere Ergebnisse bei wesentlich geringerem Rechenaufwand liefert die CIS-Methode. Ein „Mittelweg“ zwischen *full CI*- und CIS-Rechnung ist die CASSCF-Rechnung, bei der nur im aktiven Raum die volle Konfigurationswechselwirkung berücksichtigt wird. Die CASSCF-Methode bietet darüber hinaus den Vorteil, dass man mit ihr auch den elektronischen Grundzustand berechnen kann.

Diesen Vorteil bieten auch die coupled-cluster-Verfahren. Als guter Kompromiss hat sich hier die CC2-Methode für nicht allzu große Moleküle herausgestellt.

Eine weitere Möglichkeit, elektronisch angeregte Zustände zu berechnen, ist das *time dependent density functional theory* (TDDFT)-Verfahren. Die Grundlage dafür sind die Runge-Gross-Theoreme [Run84]. Im Prinzip wird bei der TDDFT die Antwort der Elektronendichte auf eine zeitabhängige Störung, z. B. ein oszillierendes elektrisches Feld, berechnet. Im Allgemeinen werden dabei Störungen bis zur ersten Ordnung berücksichtigt (*linear response TDDFT*).

2.4.5 Basissätze

Molekülorbitale ϕ_i lassen sich in guter Näherung als Linearkombination von Atomorbitalen χ_μ darstellen:

$$\phi_i = \sum_{\mu=1}^k c_{i\mu} \chi_\mu . \quad (2.49)$$

Die Molekülorbitale werden also in diesem *linear combination of atomic orbitals* (LCAO)-Ansatz in die Basisfunktionen χ_μ entwickelt, die üblicherweise von den Quantenzahlen n , ℓ , und m abhängen. Am ehesten „echten“ Atomorbitalen entsprechen dabei die sogenannten

2 Theoretische Grundlagen

Slater-type Orbitals (STOs)

$$\chi_{nlm}^{STO} = N r^{-1} e^{-\zeta r} Y_{lm}(\vartheta, \varphi), \quad (2.50)$$

die hier in Kugelkoordinaten mit dem Normierungsfaktor N , dem Radius r und den Kugelflächenfunktionen Y_{lm} angegeben sind. Da der Rechenaufwand für STOs jedoch relativ hoch ist, werden in der Praxis meist Gauss-Funktionen (*Gaussian-type Orbitals*, GTOs) der Form

$$\chi_{nlm}^{GTO} = N r^{2n-2-\ell} e^{-\alpha r^2} Y_{lm}(\vartheta, \varphi) \quad (2.51)$$

verwendet. Sie haben den Vorteil, dass Produkte von GTOs wiederum Gauss-Funktionen ergeben. Dies vereinfacht den Rechenaufwand erheblich. Nachteilig ist, dass sie die Elektronenverteilung am Kern falsch beschreiben und bei größeren Abständen zu steil abfallen. Man versucht das zu kompensieren, in dem man mehrere GTOs kombiniert, um sich damit einem STO anzunähern. Die Kombination von drei GTOs ist dabei der Minimal-Basissatz für ein Molekül und wird *STO-3G* genannt. Diese sogenannten „primitiven“ GTOs werden wiederum durch Linearkombinationen zu „kontrahierten“ GTOs zusammengefasst. Werden zur Beschreibung der besetzten Orbitale ein, zwei oder drei kontrahierte GTOs verwendet, spricht man von *single*, *double* oder *triple* ζ -Basissätzen. Bei *split valence*-Basissätzen (Pople-Basissätzen) werden kontrahierte GTOs nur für die Valenz-Orbitale benutzt. Die restlichen Orbitale nähert man durch „normale“ GTOs an. Zusätzlich können die Basissätze durch Polarisationsfunktionen ergänzt werden. Dies sind Funktionen mit einer höheren Bahndrehimpulsquantenzahl ℓ , als eigentlich zur Beschreibung der Orbitale notwendig wäre. Durch sie können asymmetrische Verformungen der Elektronenhülle besser beschrieben werden. Um die Elektronendichte weit entfernt vom Kern korrekt zu berechnen, können bei Bedarf noch sogenannte „diffuse“ Funktionen addiert werden. Diese Funktionen haben einen kleinen Exponenten α und sie sind wichtig für die Berechnung von angeregten Zuständen, Anionen und van der Waals-Wechselwirkungen.

3 Photoionisationsspektroskopie

Im Folgenden werden zunächst die Grundlagen der Photoionisationsspektroskopie erläutert. Weiterhin werden einige Spektroskopie-Verfahren zur Untersuchung von angeregten Zuständen und des ionischen Grundzustands vorgestellt. Eine detailliertere Darstellung der unterschiedlichen Methoden findet sich z. B. in [Dem07, Fis00, Hol04, Sch98, Shi02].

3.1 Grundlagen

Grundlage der Photoionisation ist der Photoeffekt. Bestrahlt man eine Metalloberfläche mit Licht geeigneter Frequenz, werden durch die Wechselwirkung der elektromagnetischen Strahlung mit den Metallatomen Elektronen aus der Oberfläche herausgelöst. Die Energie der herausgelösten Elektronen hängt dabei nicht von der Intensität, sondern nur von der Frequenz des eingestrahnten Lichtes ab. Diese Beobachtung wurde von Albert Einstein unter Verwendung von Planck's Theorie zur Schwarzkörper-Strahlung dahingehend gedeutet, dass die Energie des Lichtes nicht kontinuierlich vorliegt, sondern vielmehr aus Energiequanten $E = h\nu$ besteht [Ein05]. Die kinetische Energie der durch Licht herausgelösten Elektronen genügt demnach der Beziehung

$$E_{kin} = h\nu - \Phi_0 \quad (3.1)$$

wobei Φ_0 die materialabhängige Austrittsarbeit ist, die mindestens aufgebracht werden muss, um ein Elektron aus der Oberfläche zu entfernen. Die Intensität des eingestrahnten Lichtes beeinflusst dabei nicht die kinetische Energie der emittierten Elektronen, sondern ihre Anzahl. Die Theorie des Photoeffektes lässt sich auch auf Atome und Moleküle übertragen. Tritt elektromagnetische Strahlung der Frequenz ν in Wechselwirkung mit einem neutralen Molekül M kommt es zur Herauslösung eines Elektrons e^- und zurück bleibt ein Radikal-Kation $M^{\bullet+}$:



3 Photoionisationsspektroskopie

Analog der Einstein-Gleichung 3.1 gilt für die kinetische Energie des Elektrons:

$$\epsilon_{kin} = h\nu - IE, \quad (3.3)$$

mit der Ionisierungsenergie IE des Moleküls. Die erforderliche Energie zum Heraus-schlagen eines Elektrons aus einem Molekül kann nach Koopmans Theorem [Koo33] der negativen Energie des Orbitals, aus dem das Elektron stammt, gleichgesetzt werden.

In der Photoionisationsspektroskopie kann man zwei grundlegende Methoden unterscheiden: Einerseits ist es möglich, zur Ionisierung eine Lichtquelle fester Frequenz zu verwenden. Hierbei handelt es sich meistens um eine Helium-Lampe. Die Energie der emittierten Photonen liegt hier bei $\sim 21 \text{ eV}$, was zur Ionisierung von Molekülen mehr als ausreichend ist¹. Eine zweite Methode der Photoionisationsspektroskopie verwendet durchstimmbare Lichtquellen. Hierfür bieten sich besonders Laser als Lichtquelle an. Eine weitere Unterscheidungsmöglichkeit ergibt sich dadurch, dass die Ionisierung durch nur ein Photon oder durch mehrere Photonen erfolgen kann. Man spricht auch von Ein- oder Mehrphotonenprozessen. Die Mehrphotonenprozesse wurden erst durch die Entwicklung von Lasern möglich, da nur diese die benötigte hohe Strahlungsdichte aufweisen. Die Mehrphotonenionisation nennt man auch *Multi Photon Ionization* (MuPI). Mehrphotonenprozesse können weiter nach nichtresonanten und resonanten Prozessen unterschieden werden. Im zweiten Fall spricht man von *Resonance Enhanced Multi Photon Ionization* (REMPI). Einen Überblick über die verschiedenen Ionisations-Verfahren gibt die Abb. 3.1 auf der nächsten Seite.

3.2 REMPI

Die REMPI-Spektroskopie eignet sich zur Untersuchung elektronisch angeregter Zustände. Im häufig genutzten Fall eines Zweiphotonenprozesses erfolgt mit einem ersten Photon die Anregung und die anschließende Absorption eines zweiten Photons führt zur Ionisierung des Moleküls. Die entstandenen Ionen können dann detektiert werden. Beim Durchstimmen der Wellenlänge steigt die Übergangswahrscheinlichkeit sprunghaft an, wenn die Photonenenergie resonant mit einem realen Zwischenzustand (z. B. einem Schwingungsniveau) ist. Ursache dafür ist, dass im Resonanzfall das Überlappungsintegral der Wellenfunktionen und damit auch die Oszillatorstärke groß wird (vgl. Gleichung 2.24 auf Seite 11). Außerdem ist die Lebensdauer eines realen Zwischenzustands deutlich größer als die eines virtuellen Zustands. Für die Absorption eines zweiten Photons bleibt

¹Die Ionisierungsenergien von Molekülen liegen typischerweise bei $7 - 14 \text{ eV}$.

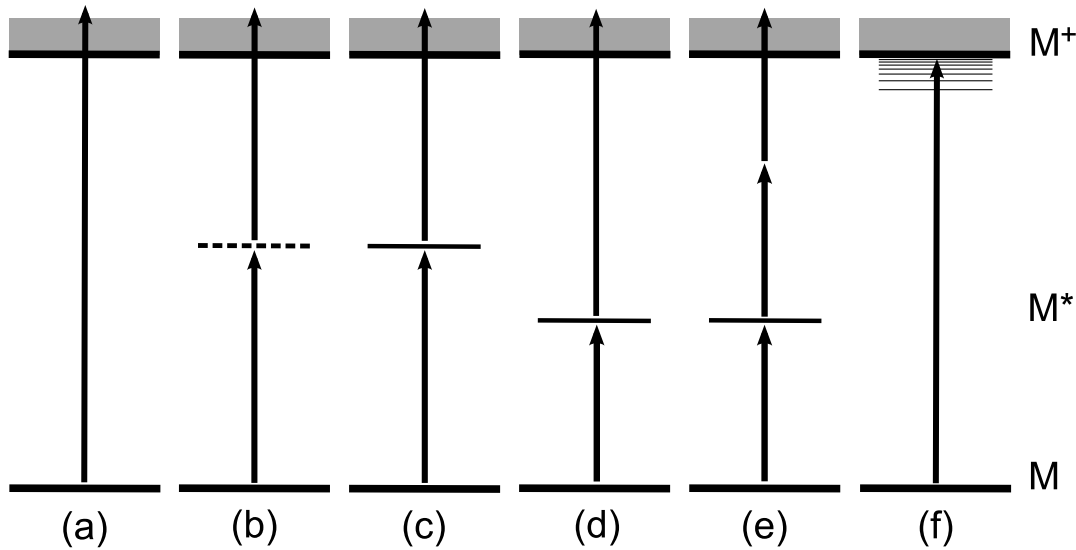


Abbildung 3.1: Die verschiedenen Photoionisationsmethoden im Überblick

(a) Ein-Photon-Anregung, (b) $1c2p-(1+1)$ -MuPI (unresonant), (c) $1c2p-(1+1)$ -REMPI, (d) $2c2p-(1+1')$ -REMPI, (e) $1c3p-(1+2)$ -REMPI und (f) Anregung in das ZEKE-Band.

also mehr Zeit. Im Fall der resonanten Anregung kann man daher mit relativ geringen Photonendichten arbeiten. Im Gegensatz dazu steht die unresonante Anregung: Da hierbei in ein virtuelles Niveau angeregt wird, das nur innerhalb des Strahlungsfeldes des Lasers existiert, benötigt man viel größere Photonendichten. Ganz allgemein gilt für eine Zweiphotonenabsorption, dass die Übergangswahrscheinlichkeit proportional zum Quadrat der Strahlungsintensität ist:

$$W \propto I^2. \quad (3.4)$$

Abhängig davon, ob das anregende und das ionisierende Photon die gleiche oder unterschiedliche Energie haben, unterscheidet man Einfarben- und Zweifarben-REMPI. Abgekürzt nennt man einen Einfarben-Zweiphotonenprozess auch $1c2p$ - (für „one colour, two photons“) oder $(1+1)$ -REMPI, einen Zweifarben-Prozess analog $2c2p$ - bzw. $(1+1')$ -REMPI. Es sind auch Prozesse mit mehr als zwei Photonen möglich. Eine häufiger verwendete Variante ist z. B. der $(1+2)$ -REMPI-Prozess, bei dem mit einem Photon resonant angeregt wird und zwei weitere Photonen gleicher Farbe zur Ionisierung führen (vgl. Abb. 3.1c-e).

3 Photoionisationsspektroskopie

Die REMPI-Methode besitzt entscheidende Vorzüge:

- Die Anregungs- bzw. Ionisierungsenergie kann auf mehrere Photonen aufgeteilt werden. Dies vereinfacht den apparativen Aufwand: Obwohl viele Moleküle Ionisierungsenergien im Bereich von Vakuum-UV-Strahlung ($\lambda < 190 \text{ nm}$) besitzen, können sie ohne aufwändige VUV-Apparaturen untersucht werden.
- Für einen Mehrphotonenprozess gelten andere Auswahlregeln: Durch Aufhebung des Laporte-Verbots ist beispielsweise bei einem Zweiphotonen-Prozess auch die Anregung in einen ionischen Zustand gleicher Parität erlaubt.
- Durch Durchstimmen des Lasers (bei Zweifarben-Experimenten des Anregungslasers) können die Schwingungs- und Rotationsniveaus des angeregten Zustands gescannt werden. So lässt sich z. B. die Anregungsenergie AE für den schwingungslosen Übergang vom Grundzustand in den angeregten Zustand (der 0^0 -Übergang), soweit dieser symmetrieeerlaubt ist, sehr genau bestimmen.
- Da die energetische Lage von Zwischenzuständen molekülspezifisch ist, lässt sich die REMPI-Spektroskopie zur selektiven Ionisierung von Molekülen in einem Substanzgemisch verwenden [Alt05].
- Die REMPI-Methode ist ein weiches Ionisierungsverfahren. Bei genügend geringer Laserleistung entstehen vornehmlich nur Molekülionen $M^{\bullet+}$ bei der Ionisierung. Erhöht man die Laserleistung, lassen sich gezielt Fragmente bilden, die in einem nächsten Schritt ihrerseits ein Photon absorbieren können, was zur weiteren Fragmentierung führt. Dies wird durch das *Ladder-Switching-Modell* beschrieben und es lässt sich zur gezielten Untersuchung von Fragmentierungsmechanismen benutzen.

Einfarben- und Zweifarben-Experimente unterscheiden sich geringfügig in ihrer Zielsetzung. Meistens gibt man zur Untersuchung des angeregten Zustands der Einfarben-Ionisierung den Vorzug. Voraussetzung dafür ist allerdings, dass sich resonante Zustände oberhalb der halben Ionisierungsenergie des Moleküls befinden. Ist das der Fall, kann man diese Schwingungsniveaus des angeregten Zustands durch Durchstimmen der Wellenlänge scannen. Bei Zweifarben-Experimenten wird ein Laser festfrequent eingestrahlt, während der zweite Laser durchgestimmt wird. Lässt man den Anregungslaser resonant mit einem Schwingungsniveau einstrahlen, lässt sich mit dem Ionisationslaser beispielsweise die Ionisationsgrenze scannen (REMPI-PIE-Spektroskopie, siehe dazu auch Abschnitt 3.3). Bleibt der Ionisationslaser festfrequent auf einer nichtresonanten Wellenlänge oberhalb der halben Ionisierungsenergie eingestellt, lassen sich auch unterhalb der halben Ionisierungsenergie liegende Molekülzustände mit dem Anregungslaser scannen. Grundsätzlich

sind Zweifarben-Experimente schwieriger zu realisieren als Einfarben-Experimente, da die beiden Laser nicht nur räumlich, sondern auch zeitlich überlappen müssen. Besonders bei kurzen Laserpulsen kann Letzteres problematisch sein.

3.3 PIE

Bei der Photo-Ionisations-Effizienz (PIE)-Spektroskopie wird ein durchstimmbarer Laser als Lichtquelle verwendet. Der Laser wird im Bereich der Ionisationsgrenze und darüber durchgestimmt und der entstehende Ionenstrom wird in Abhängigkeit der Wellenlänge detektiert [Wat54]. Wird die Ionisierungsenergie erreicht, steigt der Ionenstrom sprunghaft an und im Spektrum entsteht eine Stufe. Auch oberhalb der Ionisationsgrenze beobachtet man weitere sprunghafte Signalanstiege immer dann, wenn ein weiterer vibronischer Zustand erreicht wird. Das liegt daran, dass die Wahrscheinlichkeit der Ionenbildung mit jedem erreichten ionischen Zustand anwächst. Allerdings sind diese Anstiege geringer als die erste Stufe. Das erhaltene Spektrum ist also stufenförmig, wobei jede Stufe einen ionischen Zustand darstellt. Die Kombination der PIE-Spektroskopie mit dem REMPI-Verfahren ermöglicht es, über verschiedene Zwischenzustände im S_1 -Zustand anzuregen. In den Spektren dominiert nach der Vorzugsregel (vgl. Abschnitt 2.1.4 auf Seite 13) stets der vertikale Übergang, wenn sich die Geometrie des Moleküls bei der Ionisierung kaum ändert. Die mit diesem Verfahren erreichbare Auflösung ist allerdings auf etwa 25 cm^{-1} limitiert.

3.4 ZEKE

In den 1960er Jahren wurde die Photoelektronen-Spektroskopie (PES) entwickelt [Tur62]. Hierbei werden hochenergetische Photonen, vorzugsweise aus einer Helium-Lampe, verwendet, um Elektronen aus Molekülen herauszulösen. Durch Messung der kinetischen Energie der Elektronen erhält man nach Koopmans Theorem die Orbitalenergien. Da es experimentell nicht einfach ist, die kinetische Energie so kleiner Teilchen wie Elektronen exakt zu messen, wurde die Methode dahingehend verbessert, Elektronen zu erzeugen, die keine kinetische Energie besitzen (sogenannte Schwellenelektronen), und diese nachzuweisen. Dies ist das Prinzip der *Threshold Photo Electron Spectroscopy* (TPES). Dafür benötigt man eine durchstimmbare Lichtquelle. Schwellenelektronen entstehen dann, wenn das eingestrahelte Licht resonant mit einem Energieniveau des Moleküls ist. Die eingestrahelte Energie entspricht dann der Orbitalenergie des herausgeschlagenen Elektrons (vgl. Abb. 3.2 auf der nächsten Seite).

Die Schwellenelektronen werden durch die Raumwinkeldiskriminierung nachgewiesen:

3 Photoionisationsspektroskopie

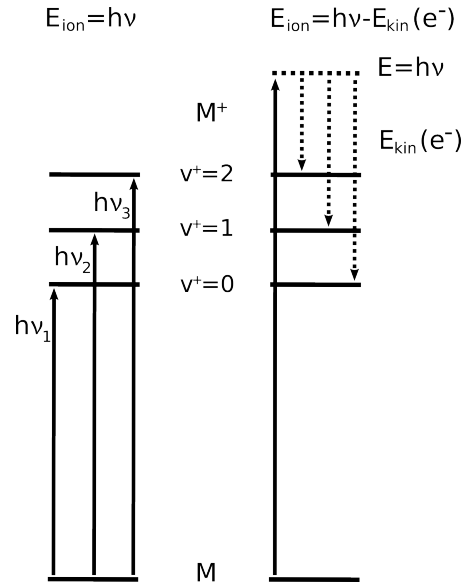


Abbildung 3.2: Die Konzepte der Photoionisationsspektroskopie

Hier sind die unterschiedlichen, methodischen Ansätze von Photoelektronen-Spektroskopie (rechts) und TPE- bzw. ZEKE-Spektroskopie (links) im Vergleich dargestellt.

Durch Anlegen eines kleinen elektrischen Feldes werden die gebildeten Elektronen zum Detektor beschleunigt. Um ausschließlich die Schwellenelektronen zu detektieren, befindet sich in einem Abstand vor dem Detektor eine Lochblende. Durch diese Blende gelangen nur Elektronen, die zum Zeitpunkt des Anlegens des elektrischen Beschleunigungsfeldes keine kinetische Energie besaßen. Ebenfalls gebildete Elektronen mit kinetischer Energie können die Blende nicht passieren, da sie einen Geschwindigkeitsvektor besitzen, der in den meisten Fällen nicht parallel zur Beschleunigungsrichtung ist. Die mit dieser Methode erreichbare Auflösung ist durch gebildete Elektronen mit einem Geschwindigkeitsvektor parallel zur Beschleunigungsrichtung und durch elektrische Störfelder limitiert.

Diese Probleme konnten durch die Entwicklung der *Zero Kinetic Energy* (ZEKE)-Spektroskopie [MD84b] umgangen werden. Um die Schwellenelektronen von den Elektronen mit kinetischer Energie räumlich zu trennen, findet die Anregung des Moleküls im feldfreien Raum statt. Nach einigen Mikrosekunden Wartezeit wird ein elektrisches Feld angelegt. Diese kurze Wartezeit reicht aus, dass sich die kinetischen Elektronen vom Anregungsort entfernen, während die Schwellenelektronen dort verbleiben. Kinetische Elektronen mit einer Geschwindigkeitskomponente parallel zur Beschleunigungsrichtung erreichen zwar ebenfalls noch den Detektor, sind jedoch von den Schwellenelektronen zeitlich getrennt und stören so das Signal nicht mehr. Mit dieser Methode konnte erstmals

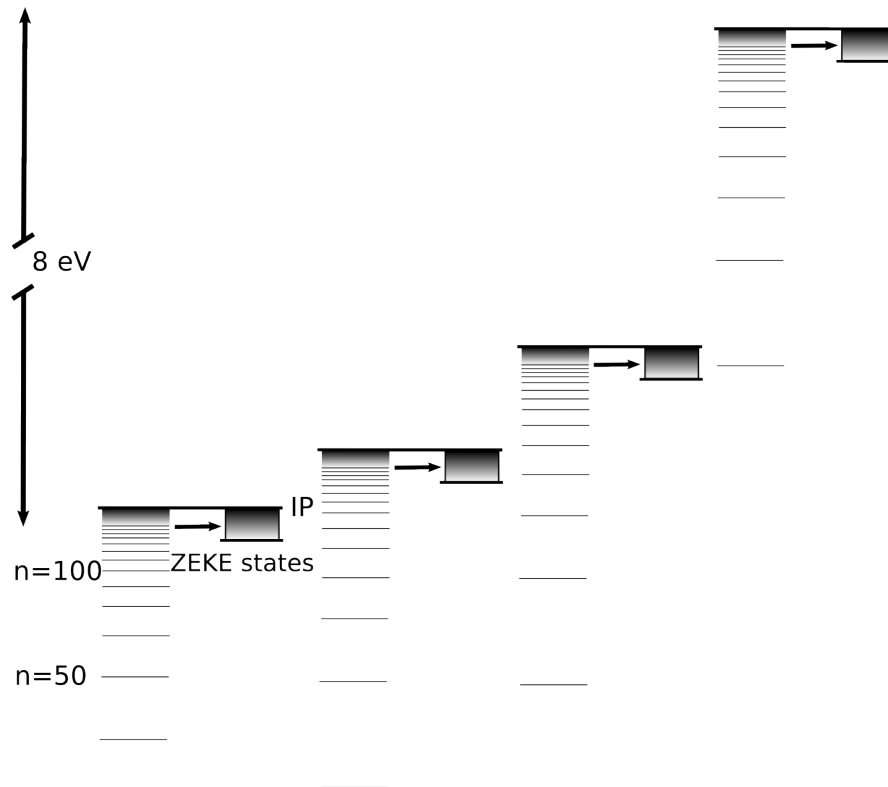


Abbildung 3.3: Die ZEKE-Bänder unterhalb der ionischen Niveaus (nach [Sch98])

ein rotationsaufgelöstes Spektrum von NO^+ aufgenommen werden [MD84a, MD84b].

Bei der Bestimmung der Ionisierungsenergie von NO ergaben sich jedoch konstant zu kleine Werte. Dieses Phänomen wurde 1988 von Reiser et al. erklärt: Die detektierten Elektronen waren nicht die Schwellenelektronen. Diese wurden durch ständig im Experiment vorhandene elektrische Störfelder abgezogen. Bei den detektierten Elektronen handelte es sich um Elektronen, die aus hochangeregten Rydberg-Zuständen knapp unterhalb der Ionisationsgrenze stammten [Rei88]. Langlebige Rydberg-Zustände existieren unterhalb jedes vibronischen Zustands im ca. 8 cm^{-1} breiten *ZEKE-Band*. In Abb. 3.3 ist dies schematisch dargestellt. Durch ein gepulstes, elektrisches Feld (den sogenannten Abzugspuls) können die Rydberg-Zustände feldionisiert werden. Den weitaus größten Teil des ZEKE-Signals machen also Elektronen aus feldionisierten, langlebigen Rydberg-Zuständen aus, was dazu führt, dass Ionisierungsenergien um einige Wellenzahlen zu niedrig gemessen werden.

3.4.1 Rydberg-Zustände und deren Lebensdauern

Rydberg-Zustände sind wasserstoffatomähnliche, elektronisch hochangeregte Zustände, die sich klassisch beschreiben lassen [Fig84]. Sie sind charakterisiert durch Orbitale mit sehr großen Hauptquantenzahlen n . Die Größe der Orbitale skaliert dabei mit n^2 , wodurch sich für $n = 100$ bereits ein mittlerer Abstand zwischen Molekülrumpf und Elektron von 500 nm ergibt. Dieser Abstand ist etwa um den Faktor 2500 größer als in „normalen“ Molekülen. Bei so großem n nimmt das Elektron den Rumpf nur noch als positive Punktladung wahr. Man spricht in diesem Zusammenhang auch von einem „spectator electron“, da es quasi als „unbeteiligter Zuschauer“ den Molekülrumpf umkreist. Die Umlaufbahn eines solchen Elektrons kann durch die Bohr-Sommerfeld-Ellipsen [Pau35] gut beschrieben werden. Da das Elektron so weit entfernt ist, beeinflusst es den Molekülrumpf nicht. Dessen Energieniveaus besitzen also ionischen Charakter.

Die Rydberg-Zustände bilden Serien der gleichen Nebenquantenzahl ℓ , die gegen die Ionisationsgrenzen der vibronischen Zustände konvergieren. Die Energien der Rydbergzustände ergeben sich aus der Rydberg-Formel:

$$\epsilon_{n,\ell} = IE - \frac{R_H}{(n - \gamma)^2}. \quad (3.5)$$

Dabei ist IE die Ionisierungsenergie, R_H die Rydberg-Konstante und γ der Quantendefekt, der ein Maß für die Abweichung des effektiven Potentials vom kugelsymmetrischen Coulomb-Potential des Wasserstoffatoms ist. Für Moleküle hängt der Quantendefekt nicht nur von ℓ , sondern auch von der Projektion von ℓ auf die Hauptträgheitsachse ab. Die Lebensdauern von Rydberg-Zuständen sollten mit n^3 skalieren, was zu Lebensdauern im Bereich von ns führen würde: Eine optische Anregung führt zu Zuständen mit hohem n und kleinem ℓ , die durch die *Multichannel Quantum Defect Theory* [Gre85, Jun84] beschrieben werden. Danach kann eine Relaxation aus dem Rydberg-Zustand nur erfolgen, wenn sich Elektron und Molekülrumpf nahe genug kommen, so dass zwischen beiden eine Kopplung stattfinden kann. Die Wahrscheinlichkeit, das Elektron in diesem „inneren“ Bereich anzutreffen, ist proportional zu n^{-3} . Somit skaliert die Lebensdauer mit n^3 . Gerade im Bereich der ZEKE-Bänder wurden jedoch erheblich größere Lebensdauern ($\tau \propto n^5$) im Bereich von $10 \mu s$ gefunden. Dies lässt sich nur durch eine geringere Elliptizität der Elektronenbahn erklären, so dass die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons im „inneren“, dem Molekülrumpf nahen, Bereich abnimmt. Das bedeutet, dass auch Zustände mit hohem ℓ existieren müssen (je kleiner ℓ ist, umso elliptischer ist die Bohr-Sommerfeld-Bahn). Dies ist schematisch in Abb. 3.4 auf der nächsten Seite gezeigt. Durch eine rein optische Anregung ist so ein Zustand jedoch nicht zu erreichen. Nach

einer gängigen Theorie [Chu93b, Chu93a] kommt es durch überall vorhandene elektrische Störfelder zu einem Überlapp von Zuständen mit hohem n und kleinem ℓ mit Zuständen mit kleinem n und großem ℓ (Stark-Effekt). Durch Stöße werden zusätzlich Zustände mit hoher Magnetquantenzahl m_ℓ eingemischt. Insgesamt ergibt sich so eine n^5 -Abhängigkeit der Lebensdauer.

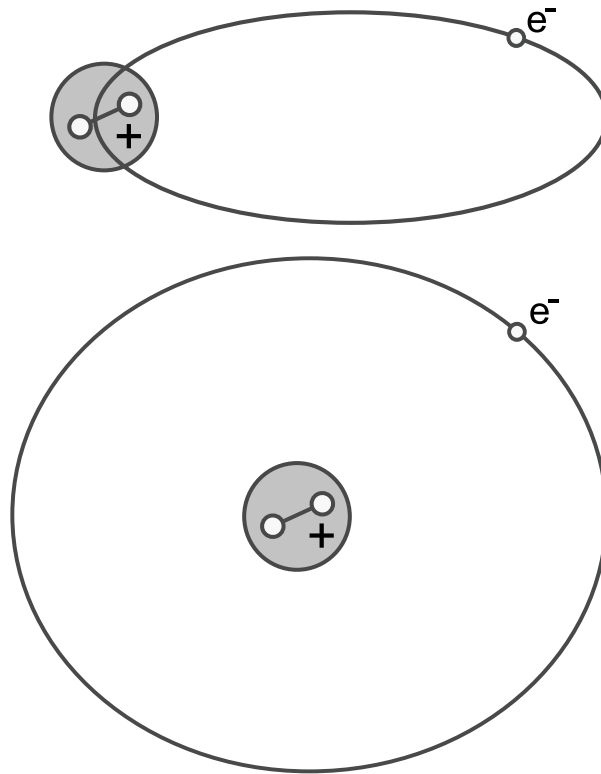


Abbildung 3.4: Die Bohr-Sommerfeld-Ellipsen bei verschiedenen Werten von n und ℓ (nach [Coc05])
Gezeigt ist ein auf einer Bohr-Sommerfeld-Ellipse kreisendes Elektron mit großem n und kleinem ℓ (oben) und mit großem n und großem ℓ (unten). Mit steigendem ℓ nimmt die Exzentrizität der Ellipse ab und die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons in Rumpfnähe sinkt.

3.4.2 Feldionisation

Unter Feldionisation versteht man die Ionisierung der neutralen Rydberg-Zustände durch Anlegen eines elektrischen Feldes. Dies wird in Abb. 3.5 auf der nächsten Seite verdeutlicht: Im kugelsymmetrischen Coulomb-Potential unter feldfreien Bedingungen konvergieren die Rydberg-Zustände zur Ionisationsgrenze. Das Anlegen eines kleinen elektrischen Feldes bewirkt eine Verzerrung der Kugelsymmetrie, so dass sich durch den Stark-Effekt eine Verschiebung der Energieniveaus mit Ausbildung eines Sattelpunktes ergibt. Alle Zustände, die nun zwischen dem Sattelpunkt und der ursprünglichen, „feldfreien“ Ionisationsgrenze

3 Photoionisationsspektroskopie

liegen, werden prompt ionisiert. Die Energie des Sattelpunktes ist dabei um einen Wert δ kleiner als die Ionisierungsenergie. Die Größe von δ hängt dabei von der Asymmetrie

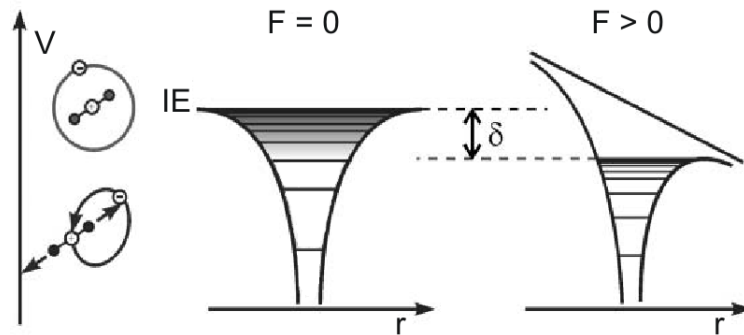


Abbildung 3.5: Darstellung des Mechanismus der Feldionisation (nach [Coc05])

Links ist das kugelsymmetrische Coulomb-Potential mit darin zur Ionisationsgrenze konvergierenden Zuständen unter feldfreien Bedingungen gezeigt. Ein elektrisches Feld bricht die Kugelsymmetrie und ein Sattelpunkt entsteht. Alle Zustände oberhalb des Sattelpunktes ionisieren instantan. Die Ionisierungsenergie wird dabei um δ abgesenkt.

des Potentials und damit von der Größe des angelegten Feldes ab. Für die ZEKE- und MATI-Spektroskopie gilt nach [Bar94, Chu93a]:

$$\delta \approx -4\sqrt{F} \quad (3.6)$$

mit der Feldstärke F in V/cm und δ in cm^{-1} . Die mit der ZEKE- und MATI-Spektroskopie erhaltenen Ionisierungsenergien müssen also um δ korrigiert werden.

3.5 MATI

Die MATI-Spektroskopie wurde von Langchi Zhu und Philip Johnson entwickelt [Zhu91]. Das Grundprinzip ist für die ZEKE- und MATI-Spektroskopie gleich. Im Unterschied zur ZEKE- ist es mit der MATI-Spektroskopie jedoch möglich, massenselektiv zu arbeiten, da hier nicht die aus den Rydberg-Zuständen stammenden Elektronen, sondern die Ionen detektiert werden. Das Prinzip wird an einem einfachen Aufbau mit einstufiger Ionenquelle (Abb. 3.6 auf der nächsten Seite) deutlich: Über ein Jetventil und einen Skimmer gelangen die Probenmoleküle als Molekularstrahl in die Ionenkammer. Dort erfolgt die Anregung in einen resonanten Zwischenzustand durch den Anregungslaser. Ein zweiter Laser, der entgegengesetzt zum Anregungslaser eingekoppelt wird, regt die Moleküle weiter in hohe Rydbergzustände an (Abb. 3.6a). Nach 200 ns wird an die Bremsplatte ein

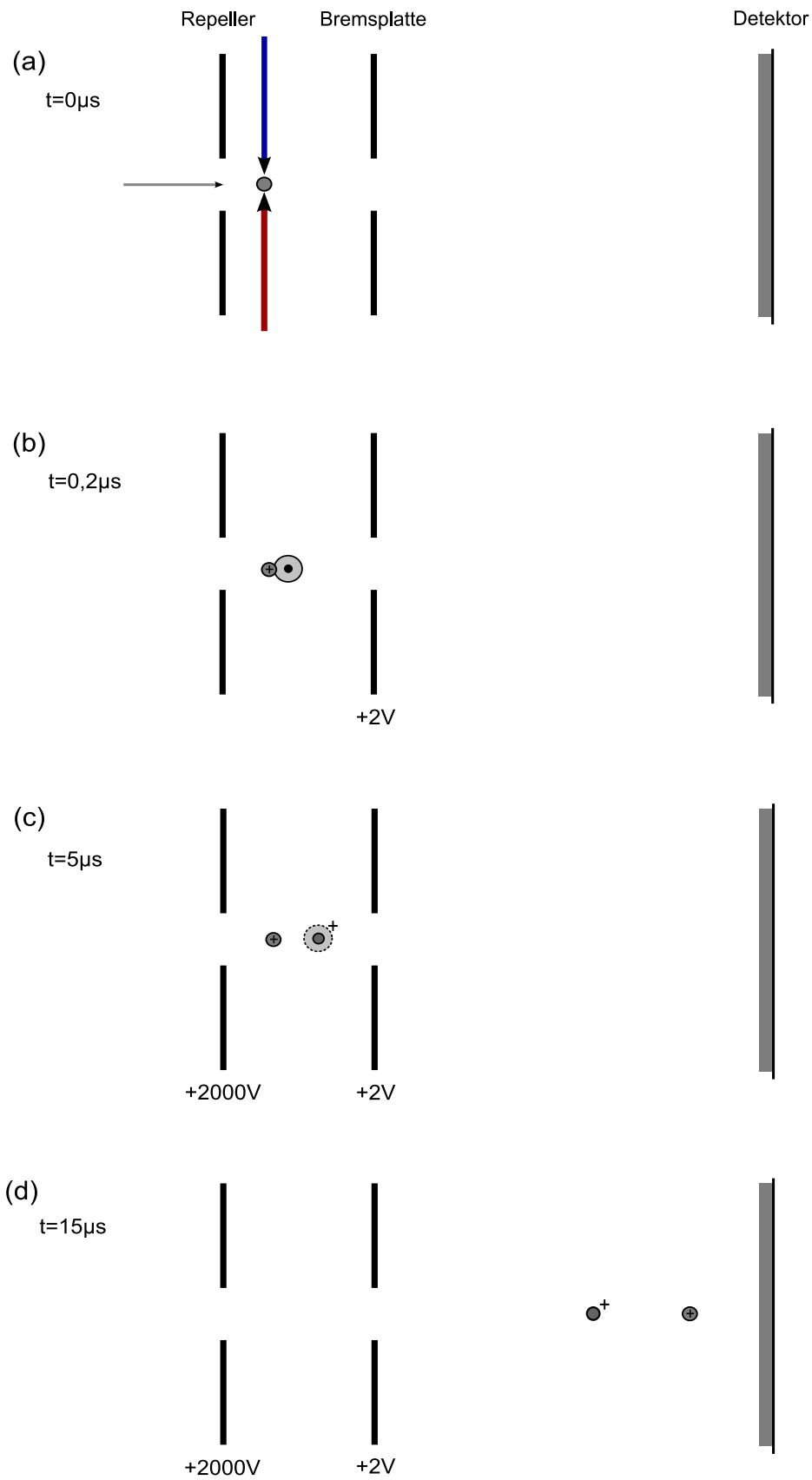


Abbildung 3.6: Das Prinzip der MATI-Spektroskopie

3 Photoionisationsspektroskopie

kleines Potential von ca. 2 V , das sogenannte „spoiling field“, angelegt. Dieses führt zur räumlichen Trennung von Rydberg-Neutralen und spontan entstandenen Ionen (Abb. 3.6b): Die Rydberg-Neutralen fliegen mit ihrer Initialgeschwindigkeit weiter, während die Ionen abgebremst werden. Nach einer Wartezeit von ca. $5\ \mu\text{s}$ wird an die Repeller-Platte ein Hochspannungspuls von etwa 2000 V angelegt, der für die Feldionisation der Rydberg-Neutralen sorgt und die entstandenen Ionen gleichzeitig in Richtung des Flugrohrs beschleunigt (Abb. 3.6c). Die bei der Anregung in hohe Rydberg-Niveaus gebildeten prompten Ionen werden in der Ionenquelle länger beschleunigt und erhalten eine größere kinetische Energie. Sie überholen daher im Flugrohr die Rydberg-Ionen und treffen früher auf den Detektor (Abb. 3.6d), so dass sich eine zeitliche Trennung bei der Detektion ergibt.

In einem anderen möglichen Aufbau wird eine zweistufige Ionenquelle verwendet. Die Anregung in Rydberg-Niveaus findet dabei zwischen der Repeller-Platte und der ersten Beschleunigungsplatte statt. Durch Anlegen einer kleinen negativen Spannung an die Repeller-Platte werden dann die prompten Ionen abgebremst. Nach einer kurzen Wartezeit befinden sich die Rydberg-Neutralen, die mit ihrer Initialgeschwindigkeit weiter gedriftet sind, zwischen der ersten und zweiten Beschleunigungsplatte. Jetzt kann hier durch einen Hochspannungspuls die Feldionisation mit anschließender Beschleunigung der gebildeten Ionen ins Flugrohr erfolgen.

Der ursprüngliche Aufbau von Zhu und Johnson bestand aus einer dreistufigen Ionenquelle. Im Unterschied zum vorher beschriebenen Verfahren wurden hier in der zweiten Stufe nicht alle Rydberg-Niveaus ionisiert. Die tiefer liegenden Zustände des ZEKE-Bandes blieben zunächst weiter gebunden und wurden erst in der dritten Stufe ionisiert. Dieses Verfahren, auch als „slicing-Technik“ bezeichnet, vergrößert die Auflösung merklich. Das geschieht allerdings auf Kosten der Signalintensität.

4 Das Experiment

Das im Folgenden beschriebene Experiment wurde von F. Gunzer [Gun02a, Gun02b, Gun03] im Rahmen seiner Dissertation aufgebaut und später während der Arbeiten von M. Riese [Rie06a, Rie06b, Rie07] und A. Gaber [Gab07, Gab08a, Gab08b] weiter verbessert. Das Grundprinzip entspricht dem in Abschnitt 3.5 auf Seite 40 beschriebenen Aufbau eines MATI-Spektrometers mit einstufiger Ionenquelle.

4.1 Experimentelle Grundlagen

Ein Massenspektrometer besteht prinzipiell aus den drei Komponenten Ionenquelle, Massenanalysator und Detektor. Bei allen drei Komponenten kommen die unterschiedlichsten Methoden zum Einsatz, die sich dann kombinieren lassen. Die Wahl einer bestimmten Kombination wird durch den gewünschten Einsatzzweck bestimmt. Die für diese Arbeit relevante Kombination von gepulst betriebener Ionenquelle mit einem *Reflectron Time of Flight* (ReToF)-Massenanalysator wird im Folgenden kurz vorgestellt. Eine ausführlichere Beschreibung der apparativen Komponenten und ein Überblick über die Grundlagen der Massenspektrometrie findet sich in [Gro08].

4.1.1 Flugzeit-Massenspektrometrie

Ein wichtiger Massenspektrometer-Typ ist das Flugzeitmassenspektrometer, das auch als *Time of Flight* (ToF)-Massenspektrometer bezeichnet wird. Ein sehr einfacher Aufbau besteht aus Ionenquelle, linearem ToF (LinToF) und Detektor [Cot97]. Hier erfolgt durch ein elektrisches Feld in der Ionenquelle eine Beschleunigung der Ionen in ein Flugrohr. Im Flugrohr werden die Ionen nach ihrem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis getrennt: Ionen mit großem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis fliegen langsamer und treffen daher später den Detektor. Eine Massentrennung erfolgt also über die Flugzeit. Ein Vorteil des Flugzeitmassenspektrometers liegt darin, dass in einem Messzyklus ein komplettes Massenspektrum erhalten wird. Allerdings benötigt man entweder eine gepulste Ionisation oder ein gepulstes Abzugsfeld. Bei kontinuierlicher Ionisation entsteht ein konstanter Ionenstrom, der ein konstantes Detektor-Signal zur Folge hat. Eine Trennung der Ionen nach ih-

4 Das Experiment

rer Flugzeit wird damit unmöglich. Der Zusammenhang zwischen Flugzeit t und dem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis ($\frac{m}{z}$) ergibt sich aus der kinetischen Energie, die die Ionen in der Ionenquelle durch Beschleunigung im elektrischen Feld erhalten. Eine Ionenquelle besteht im einfachsten Fall aus einer Kathode (dem Repeller) und einem Extraktor auf der anderen Seite. Zwischen Repeller und Extraktor findet die gepulste Ionisation statt. Durch anschließendes Anlegen eines elektrischen Feldes zwischen Repeller und Extraktor (dem Abzugspuls) werden die Ionen zum Extraktor hin beschleunigt. Im Extraktor ist eine kleine Öffnung, durch die die Ionen aus der Ionenquelle in das Flugrohr eintreten. Im Flugrohr driften die Ionen feldfrei in Richtung des Detektors. Die Zeitspanne zwischen Anlegen des Abzugspulses und dem Auftreffen auf dem Detektor ist die Flugzeit. Bei gegebener Beschleunigungsspannung U ist die kinetische Energie, die ein Ion erhält, durch

$$E_{kin} = \frac{m}{2}v^2 = zeU \quad (4.1)$$

gegeben. Daraus ergibt sich, dass die Fluggeschwindigkeit v von der Masse des Ions m und seiner Ladung $z \cdot e$ abhängt:

$$v = \sqrt{\frac{2zeU}{m}}. \quad (4.2)$$

Innerhalb des Flugrohrs erfolgt also eine räumliche Trennung der Ionen entsprechend ihrer Fluggeschwindigkeit bzw. Flugzeit. Somit treffen Ionen mit verschiedenen Masse-zu-Ladungs-Verhältnissen zu unterschiedlichen Zeiten den Detektor. Bei einer Flugstrecke a ergibt sich die Flugzeit zu

$$t = \frac{a}{\sqrt{\frac{2zeU}{m}}} = a \sqrt{\frac{m}{2zeU}}. \quad (4.3)$$

Das Auflösungsvermögen eines so einfach aufgebauten Flugzeitmassenspektrometers wird hauptsächlich dadurch begrenzt, dass die Ionenbildung nicht in einem infinitesimal kleinen Volumen stattfindet, sondern die Ionenwolke eine endliche Ausdehnung besitzt. Dadurch erfahren Ionen, die näher am Repeller sind, ein größeres Beschleunigungspotential als Ionen, die näher am Extraktor gebildet wurden. Eine Ionenwolke eines bestimmten Masse-zu-Ladungs-Verhältnisses wird deshalb nicht zu einer spezifischen Zeit, sondern innerhalb eines Zeitintervalls detektiert. Eine Verbesserung des Auflösungsvermögens ist hauptsächlich der Einführung zweier experimenteller Techniken zu verdanken: Zum einen führte die Entwicklung von Lasern dazu, dass die Ionisierung in der Ionenquelle auf einen sehr kleinen Raum begrenzt werden konnte. Zum anderen wurden Molekularstrahl-Experimente eingeführt. In einem Überschallgasstrahl besitzen die Analyt-Moleküle eine

eng begrenzte Energieverteilung, so dass die entstandenen Ionen praktisch alle mit der gleichen Ausgangsgeschwindigkeit starten (siehe dazu auch Kapitel 4.1.2). Eine weitere Möglichkeit, das Auflösungsvermögen zu erhöhen, besteht darin, den Detektor in den „space focus“ zu legen. Dieser Punkt liegt genau da, wo die näher am Repeller generierten Ionen, die durch die längere Beschleunigungsstrecke etwas schneller sind, gerade die näher am Extraktor gebildeten Ionen, die etwas langsamer sind, im Flugrohr überholen. An diesem Punkt hat die Ionenwolke eines Masse-zu-Ladungs-Verhältnisses ihre geringste Ausdehnung. Der „space focus“ befindet sich bei einem einfachen Aufbau mit einstufiger Ionenquelle bei doppelter Beschleunigungslänge. Bei typischen Beschleunigungsstrecken von $1 - 2 \text{ cm}$ sind die Flugzeiten allerdings entsprechend kurz. Der „space focus“ kann weiter nach hinten verschoben werden durch Verwendung einer zweiten Beschleunigungsstufe, womit die Flugzeiten sich vergrößern und die Auflösung besser wird [Wil55].

Ein weiterer Aufbau eines Flugzeitmassenspektrometers ist mit einem Reflectron Time of Flight (ReToF) möglich. Ein ReToF besteht aus zwei feldfreien Driftstrecken. Am Ende der ersten Driftstrecke ist ein Ionen-Reflektor (Reflektron) positioniert, der ankommende Ionen unter einem kleinen Winkel in die zweite Driftstrecke reflektiert, an deren Ende sich der Detektor befindet. Das Prinzip des Reflektrons ist, dass Ionen durch ein elektrisches Feld abgebremst werden und schließlich ihre Flugrichtung umgedreht wird. Ionen mit großer kinetischer Energie dringen dabei tiefer in das Reflektron-Feld ein als Ionen mit geringer kinetischer Energie. Dementsprechend werden energiereichere Ionen auch länger aus dem Reflektron wieder herausbeschleunigt. In der zweiten Driftstrecke existiert wieder ein „space focus“, in dem die Ionenwolke der Ionen mit gleichem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis ihre geringste Ausdehnung hat. Ist der Detektor in diesem Punkt positioniert, wird das Auflösungsvermögen maximal. Insgesamt ist das Auflösungsvermögen einer ReToF-Anordnung deutlich größer als das einer LinToF-Anordnung. In der Praxis kommen daher häufig ReToFs zum Einsatz, die zusätzlich mit ein- oder auch mehrstufigen Bremsfeldern vor dem eigentlichen Reflektron versehen sind, um das Auflösungsvermögen bei gleichzeitig kompakter Bauweise weiter zu verbessern [Mam01].

4.1.2 Kalte Molekularstrahlen

Die Grundlage des Überschallgasstrahls bzw. Molekularstrahls ist die adiabatische Expansion eines Gases aus einem Reservoir hohen Drucks in ein Reservoir niedrigen Drucks. Die Expansion ist dabei so schnell, dass kein Wärmeaustausch mit der Umgebung stattfindet (adiabatische Expansion). Ist die Düsenöffnung dabei klein gegenüber der mittleren freien Weglänge der Gasmoleküle, finden zwischen den Teilchen viele Stöße statt. Bei den Stoßprozessen wird zwischen den Molekülen Energie übertragen. Das passiert so lange,

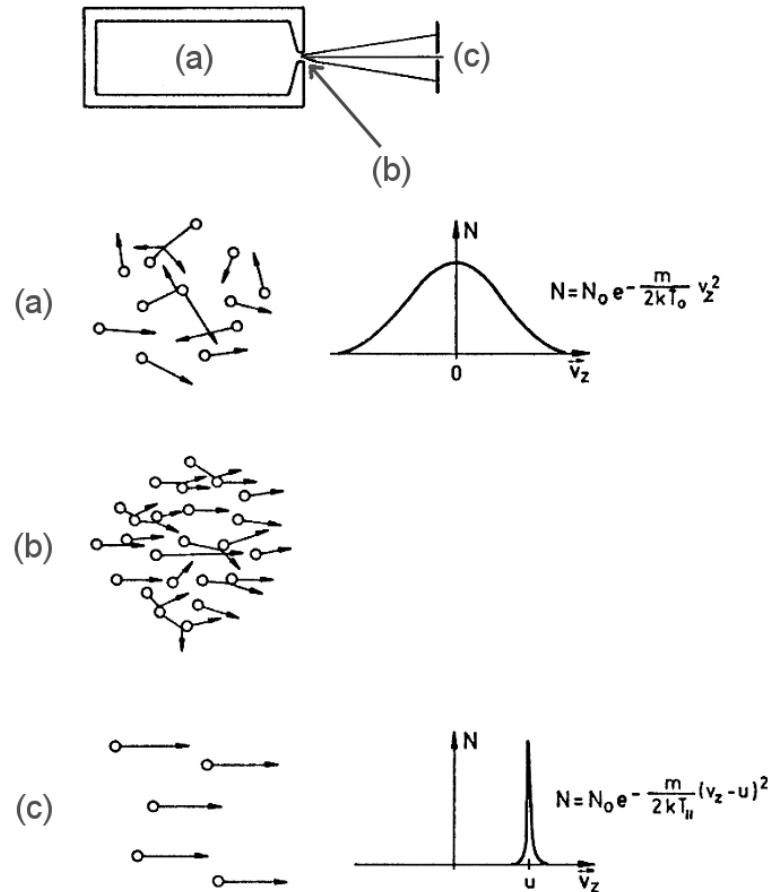


Abbildung 4.1: Verdeutlichung des Prinzips der Überschallexpansion (in Anlehnung an [Dem07])

bis die Teilchen alle in etwa die gleiche Geschwindigkeit haben bzw. bis die Dichte im Niederdruck-Reservoir so weit abgenommen hat, dass keine Stöße mehr stattfinden. Die Moleküle sind nun sehr eng um ihre Strömungsgeschwindigkeit geschwindigkeitsverteilt. Außerdem ist ein gerichteter Molekularstrahl entstanden, von dem ein Skimmer die Randbereiche, in denen weniger Stöße stattfinden, abschält. Dies wird schematisch in der Abb. 4.1 verdeutlicht.

Ein wichtiger Effekt, der in Molekularstrahlen auftritt, ist die Kühlung der Moleküle. Bei den Stößen wird nicht nur Translationsenergie übertragen. Auch Rotations- und Schwingungsenergie werden übertragen. Trifft ein Molekül einen Stoßpartner, wird Rotations- und Schwingungsenergie des Moleküls in Translationsenergie des Stoßpartners umgewandelt. Für einen solchen Energietransfer sind allerdings die Wirkungsquerschnitte erheblich kleiner als für elastische Stöße. Die Wirkungsquerschnitte σ für die unter-

schiedlichen Energietransfers steigen dabei in der Reihenfolge $\sigma_{vib-rot} < \sigma_{vib-trans} < \sigma_{rot-trans} \ll \sigma_{trans-trans}$. Der Kühlungseffekt ist also für die Translation am größten und für die Schwingung am kleinsten: Nach der Expansion sind die Moleküle nicht mehr im thermischen Gleichgewicht. Somit ergeben sich für die Rotation, die Schwingung und die Translation unterschiedliche Besetzungsdichten und damit verbunden unterschiedliche Temperaturen:

$$T_{trans}(\approx 1 K) < T_{rot}(\approx 5 - 10 K) < T_{vib}(\approx 50 - 100 K).$$

Die hier angegebenen Temperaturen sind typisch für die Kühlungseffekte in Überschallgasstrahlen.

Da die Moleküle alle in etwa dieselbe Relativgeschwindigkeit besitzen, steigt die Wahrscheinlichkeit der Clusterbildung. Die überschüssige Translationsenergie, die bei der Bildung frei wird, muss von einem Stoßpartner oder der Düsenwand aufgenommen werden, damit der Cluster stabilisiert wird. Die frei werdende Bindungsenthalpie heizt den kalten Molekularstrahl allerdings auf. Dieser Effekt kann durch die *seeded beam*-Technik vermieden werden: Die Analyt-Moleküle werden in einem Edelgas „verdünnt“. Edelgase besitzen nur Translationsenergie, die bei der Überschallexpansion sehr gut abgegeben werden kann. Die Edelgase sind also sehr gut gekühlt. Weiterhin wird durch den Edelgaszusatz die Wahrscheinlichkeit der Clusterbildung zwischen den Probenmolekülen verringert. Die frei werdende Enthalpie der Clusterbindungen kann zudem auf viele Edelgasatome verteilt werden. Insgesamt steigt die Temperatur deswegen weit weniger.

Der für die Spektroskopie größte Vorteil der kalten Molekularstrahlen liegt darin, dass die Besetzungsdichten der Rotation und Schwingung auf das niedrigste Niveau komprimiert werden. Eine Anregung findet deshalb fast ausschließlich aus dem untersten Niveau statt, was eine starke Vereinfachung der erhaltenen Spektren bedeutet.

4.2 Das MATI-Spektrometer

Der experimentelle Aufbau ist schematisch in Abb. 4.2 auf der nächsten Seite gezeigt. Das MATI-Spektrometer besteht aus einer einstufigen Ionenquelle und einem zwei-stufigen *Reflectron Time of Flight* (ReToF)-Massenspektrometer in Standardbauweise. Vor der direkt mit dem ReToF verbundenen Ionenquelle befindet sich die Expansionskammer. Expansionskammer und Ionenquelle sind über einen Skimmer mit $650 \mu m$ Durchmesser miteinander verbunden. Die Expansionskammer wird mit einer Pfeiffer-Turbomolekularpumpe (Pumpleistung $310 l/s$) bis auf etwa $4 \cdot 10^{-7} mbar$ evakuiert. Im

4 Das Experiment

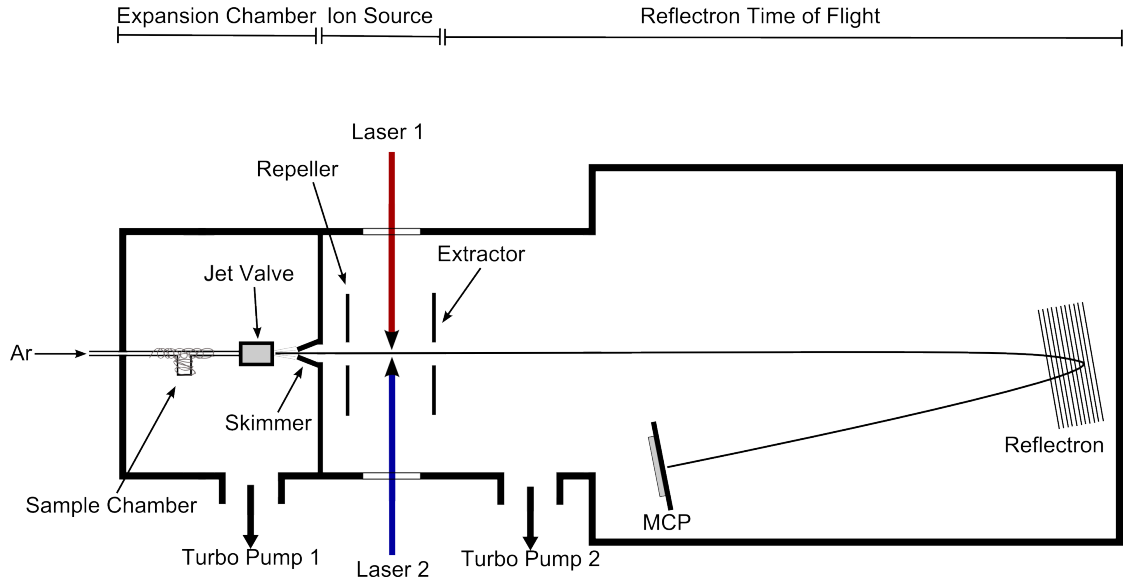


Abbildung 4.2: Der Aufbau des MATI-Experiments

Betrieb beträgt der Druck hier etwa $5 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$. Ionenquelle und Flugrohr werden ebenfalls mit einer Turbomolekularpumpe von Pfeiffer (Pumpleistung 210 l/s) evakuiert. Der Druck in diesem Teil der Apparatur beträgt konstant $1 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$.

Die zu untersuchende Substanz befindet sich direkt unterhalb der Argon-Trägergaszufuhr in einem kleinen Probenreservoir. Das Probenreservoir und die Zuleitung können mit einem Heizdraht geheizt werden, so dass auch Substanzen mit niedrigem Dampfdruck untersucht werden können. Ein weiteres Probenreservoir befindet sich außerhalb der Expansionskammer. Dieses kann dazu genutzt werden, zusätzlich eine gut bekannte Substanz zum Vergleich mitzumessen. Auch dieses Probenreservoir kann bei Bedarf geheizt werden. Für beide Probenreservoir gilt, dass die Probenmoleküle durch das Argon-Trägergas (Hintergrunddruck $1 - 2 \text{ bar}$) in Richtung des Jetventils mitgerissen werden. Öffnet das Ventil (Typ Parker General Valve Series 9 mit einem Düsendurchmesser von $150 \mu\text{m}$), entsteht ein Überschall-Gasstrahl, in dem die Probenmoleküle translatorisch, rotatorisch und vibratorisch gekühlt werden. Über den 5 cm vom Ventil entfernten Skimmer, der die schlecht gekühlten Randbereiche des Molekularstrahls abschält, gelangen die Probenmoleküle in die Ionenquelle. Dort strahlen unter feldfreien Bedingungen zwei Farbstofflaser senkrecht zur Molekularstrahlrichtung entgegengesetzt zueinander ein. Zur Aufnahme von MATI-Spektren wird 100 ns nach der Anregung für etwa $5 \mu\text{s}$ eine Spannung von bis zu 8 V an die Bremsplatte angelegt. Im REMPI-Betrieb liegt kein Potential an der Bremsplatte an. Die Feldionisation und Beschleunigung in das Flugrohr

erfolgt durch Anlegen einer Repeller-Spannung von 1600 – 2000 V mit einem Behlke HS 56-01 Fast Thyristor Switch. Im ReToF erfolgt die Trennung der Ionen nach ihrem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis. Nach 80 cm feldfreier Driftstrecke treffen die Ionen auf den Reflektor, der sie in einem Winkel von 3° reflektiert. Das Reflektron besteht aus 11 Ringelektroden mit einem Außendurchmesser von 15 cm und einem Innendurchmesser von 13 cm. Die ersten beiden Elektroden bilden die erste Stufe und sind zur Vermeidung von Felddurchgriffen mit einem Gitter versehen. Zwischen die einzelnen Elektroden sind Widerstände von jeweils 10 MΩ geschaltet. Die beiden Stufen des Reflektrons sind getrennt regelbar. Am Ende der zweiten Driftstrecke befindet sich der Detektor, der aus zwei Hamamatsu F4702 Multi Channel Plates (MCP) besteht. Das Detektorsignal wird mit einem Digitaloszilloskop vom Typ LeCroy 534 M gemessen und sichtbar gemacht. Für die weitere Auswertung ist an das Oszilloskop ein PC angeschlossen.

4.3 Das Lasersystem

Im Verlauf dieser Arbeit musste das seit den Arbeiten von M. Riese [Rie06a, Rie06b, Rie07] und A. Gaber [Gab07, Gab08a, Gab08b] bestehende Lasersystem modifiziert werden, um für den Anregungslaser einen erweiterten Wellenlängenbereich zugänglich zu machen.

Das verwendete Lasersystem bestand zunächst aus einem Pumplaser und zwei Farbstofflasern. Der Pumplaser ist ein Nd:YAG¹-Festkörperlaser vom Typ Lumonics HY-1200. Er enthält drei blitzlampengepumpte Nd:YAG-Stäbe. Oszillator- und Vorverstärkerstab sind in einer gemeinsamen Pumpkammer untergebracht und werden zusammen von einer Blitzlampe gepumpt. Der Verstärkerstab ist in einer eigenen Pumpkammer installiert und wird von zwei Blitzlampen gepumpt. Die Blitzlampe für den Oszillator und Vorverstärker wird mit 900 V Spannung betrieben und die Blitzlampen für den Verstärker können je nach benötigter Ausgangsleistung im Bereich von 300 – 900 V betrieben werden. Eine Pockelszelle dient als Q-Switch², um kurze Laserpulse von 7 ns zu erreichen. Die Laser-Fundamentale von 1064 nm wird durch einen SHG-Kristall³ auf 532 nm frequenzverdoppelt. Ein THG-Kristall⁴ mischt die 1064 nm mit den 532 nm zu frequenzverdreifachten 355 nm. Die Separation der Wellenlängen erfolgt im Laser durch eine dichroidische Trennung: Zuerst wird die 355 nm-Wellenlänge aus dem Strahlengang reflektiert, in einem zweiten Schritt dann die 532 nm-Wellenlänge. Die 1064 nm-Wellenlänge läuft in einen

¹Nd:YAG ist die Abkürzung für das Lasermedium: Neodym-dotiertes Yttrium-Aluminiumgranat (ca. 1% Nd in Y₃Al₅O₁₂).

²Q-Switch bedeutet „quality switch“ und ist eine Güteschaltung.

³SHG: Second Harmonics Generator

⁴THG: Third Harmonics Generator

4 Das Experiment

Beamdump. Die Ausgangsleistungen sind im normalen Betrieb etwa 160 mJ für 532 nm und 100 mJ für 355 nm .

Die beiden Farbstofflaser werden vom Nd:YAG-Laser gepumpt. Dabei wird der eine Farbstofflaser (Lambda Physik FL3002) mit 355 nm und der andere (Laser Analytical Systems LDL205) mit 532 nm gepumpt. Im ursprünglichen Aufbau von F. Gunzer [Gun02a] wurden die beiden Farbstofflaser von verschiedenen Nd:YAG-Lasern gepumpt. Der zeitliche Jitter zwischen den beiden Lasern war jedoch relativ groß, was zu großen Intensitätsverlusten im Zweifarben-REMPI- und im MATI-Betrieb führte. Der Einbau der dichroidischen Trennung in den HY-1200-Nd:YAG-Laser durch M. Riese [Rie06a] ermöglichte es dann, beide Farbstofflaser mit diesem Nd:YAG-Laser zu pumpen. Dadurch wurde es möglich, Zweifarben-REMPI- und MATI-Spektren mit intensiveren Signalen aufzunehmen.

Durch die Verwendung unterschiedlicher Laserfarbstoffe wird ein weiter Bereich des sichtbaren Spektrums abgedeckt, in dem die Farbstofflaser durchgestimmt werden können. Das emittierte Laserlicht kann zusätzlich durch einen BBO-I-Kristall⁵ frequenzverdoppelt werden, so dass im UV-Bereich gescannt werden kann. Für die Untersuchungen an den halogenierten Benzolen kamen bei dieser Laser-Konstellation im FL3002 *Coumarin 307* und *Coumarin 153* und im LDL205 *Fluorescein 27* als Farbstoffe zum Einsatz (siehe Abb. 4.3 auf der nächsten Seite).

	Pump [nm]	max. Peak [nm]	Bereich [nm]	Effizienz [%]
<i>Fluorescein 27</i>	532	550	540-575	28
<i>Coumarin 307</i>	355	508	485-546	15
<i>Coumarin 153</i>	355	540	516-575	18

Tabelle 4.1: Die charakteristischen Daten der Laserfarbstoffe für Methanol als Lösungsmittel (aus [Bra00])

Die Tabelle 4.1 gibt einen Überblick über die charakteristischen Daten der verwendeten Farbstoffe. Die erreichten Laserleistungen nach Frequenzverdopplung mit einem BBO-I-Kristall lagen bei ca. $1,5 - 3\text{ mJ}$ für den LDL205 und ca. $400 - 900\text{ }\mu\text{J}$ für den FL3002 bei Pulslängen von etwa 7 ns .

Da die mit dem LDL205 so erreichbaren Wellenlängen nicht kurzweilig genug waren, um aussagekräftige REMPI-Spektren von *1,3-Dichlor-2-fluorbenzol* und *1-Chlor-2,6-difluorbenzol* zu erhalten, wurde der Strahlengang des LDL205 modifiziert: Anstatt die emittierte Wellenlänge im BBO-Kristall zu verdoppeln wurde hier nun die Dye-Wellenlänge ($545 - 570\text{ nm}$) mit der Pumpwellenlänge (532 nm) gemischt (*Sum Frequency*

⁵BBO: Abkürzung für Beta-Barium-Borat ($\beta - BaB_2O_4$)

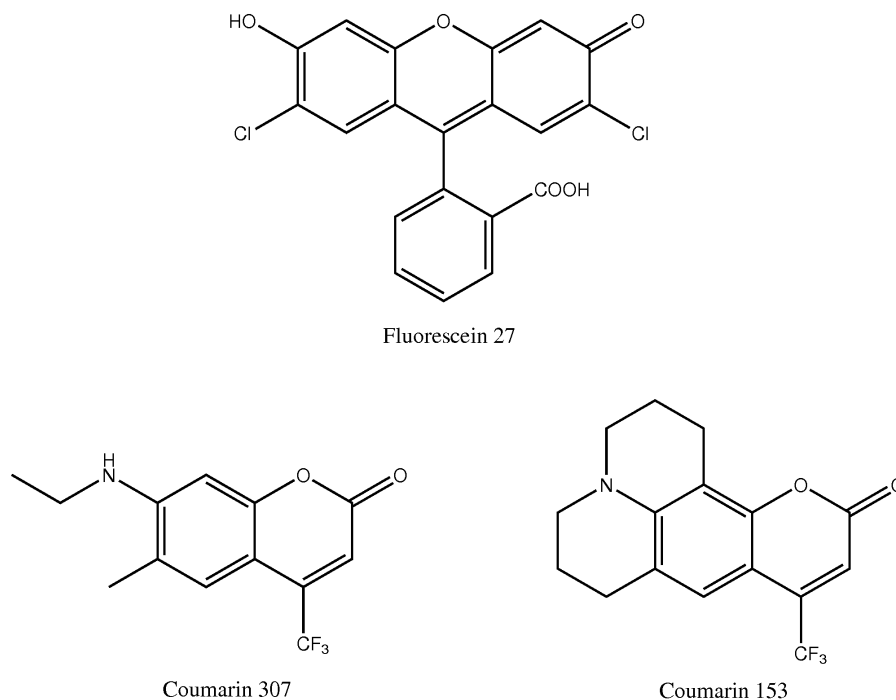


Abbildung 4.3: Die verwendeten Laserfarbstoffe

Die Abbildung zeigt die verwendeten Laserfarbstoffe: Fluorescein 27 (oben), Coumarin 307 (unten links) und Coumarin 153 (unten rechts). Fluorescein 27 wurde im LDL205 verwendet und mit 532 nm gepumpt, die anderen beiden Farbstoffe kamen im FL3002 zum Einsatz und wurden mit 355 nm gepumpt.

Generation SFG). Dafür wurde ein Drittel der Pumpstrahlleistung (50 mJ) mit Hilfe eines Strahlteilers vor dem LDL205 ausgekoppelt und mit drei dichroidischen Spiegeln am Laser vorbei zu einem sich vor dem BBO-Kristall befindlichen Strahlvereiniger geführt. Zum Kollimieren des Strahls wurde ein Teleskop aus zwei Konvexlinsen der Brennweiten $f = 2000 \text{ mm}$ und $f = 1000 \text{ mm}$ verwendet. Der Strahlvereiniger vor dem Kristall koppelte 20% des Pumpstrahls (10 mJ) in den Kristall ein.

Dieser Aufbau ermöglichte es, den Wellenlängenbereich des LDL205 ca. 4 nm weiter in den blauen Spektralbereich zu verschieben. Es zeigte sich allerdings, dass die Laserleistung in diesem Bereich nur noch etwa 150 – 300 μJ erreichte. Weiterhin reichte der Wellenlängenbereich noch immer nicht ausreichend weit in den kurzwelligen Bereich, um 1-Chlor-2,6-difluorbenzol zu spektroskopieren.

Somit wurde es nötig, das Lasersystem um einen weiteren Pumplaser zu ergänzen, damit beide Farbstofflaser mit 355 nm gepumpt werden konnten (die maximal zur Verfügung stehenden 100 mJ Pumpleistung des HY1200 hätten für beide Farbstofflaser

nicht ausgereicht). Als zweiter Pumplaser kam ein Nd:YAG-Laser des Typs Surelite II der Firma Continuum zum Einsatz. Dieser Laser arbeitet mit nur einem Nd:YAG-Stab (Oszillator- und Verstärkerstrahlengang verlaufen durch dieselbe Pumpkammer) und die Blitzlampenspannung liegt je nach benötigter Laserleistung bei 1200 – 1600 V. Auch bei diesem Laser sorgt eine Pockels-Zelle als Q-Switch für kurze Laserpulse von 5 ns. Ebenso wie beim HY1200 wird die Laser-Fundamentale durch einen SHG- und einen THG-Kristall auf 532 nm und 355 nm verdoppelt bzw. verdreifacht. Die Separation der Wellenlängen erfolgt hier außerhalb des Lasers durch eine dichroidische Trennung: Die 355 nm-Wellenlänge wird mit zwei dichroidischen Spiegeln aus dem Strahlengang reflektiert, während sowohl die 532 nm- als auch die 1064 nm-Wellenlänge in einen Beamdump laufen. Im normalen Betrieb werden für die 355 nm etwa 100 mJ erreicht, mit denen der LDL205 gepumpt werden kann. Als Farbstoff kam hier jetzt Coumarin 153 zum Einsatz, um den Wellenlängenbereich bei Laserleistungen von 400 – 600 μ J ausreichend weit in den blauen Spektralbereich zu verschieben.

Um die Farbstofflaser mit einem Computer ansteuern zu können, müssen beim FL3002 die zu jeder Wellenlänge optimalen Kristallpositionen mit einem Polynom berechnet werden. Dazu muss per Hand eine Kristallkalibrierung bei mehreren Wellenlängen im gewünschten Scan-Bereich durchgeführt werden. Die erhaltenen Kristallpositionen werden anschließend mit einem Polynom dritter Ordnung gefittet. Die berechneten Polynom-Koeffizienten werden danach in das Steuerprogramm übertragen. Für den LDL 205 erfolgt die Koeffizientenberechnung in einem DOS-Programm und die Koeffizienten werden direkt im Laser gespeichert. Die Wellenlängenkalibration erfolgt bei beiden Lasern mit einer Neon-Hohlkathodenlampe durch Vergleich der gemessenen Spektrallinien mit Linien aus der NIST⁶-Datenbank. So ist eine Wellenlängengenauigkeit im Bereich von $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$ gegeben. Der Gesamtfehler des Experiments ergibt sich aus der Wellenlängengenauigkeit der beiden Farbstofflaser und der spektralen Breite der detektierten Schwingungsniveaus. Insgesamt liegt der Fehler im REMPI-Betrieb bei $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$ und im MATI-Betrieb bei $\pm 6 \text{ cm}^{-1}$.

4.4 Steuerung des Experiments

Die Steuerung des Experiments erfolgt hauptsächlich durch eine digitale Verzögerungseinheit vom Typ Stanford DG535. Die Wiederholrate des Experiments beträgt 10 Hz. Als Master-Trigger für die Verzögerungseinheit wird das Signal einer Photodiode benutzt, die die Streustrahlung eines Pumplasers detektiert. Beide Pumplaser werden extern über

⁶National Institute of Standards and Technology

einen Delay-Generator vom Typ Quantum Composers 9520 Series angesteuert. Hierbei werden sowohl die Blitzlampen als auch die Pockels-Zellen getriggert. Alle weiteren Trigger des Experiments beziehen sich auf den Master-Trigger der Photodiode. Durch die Wiederholrate ergibt sich eine Zykluslänge von 100 *ms*. Da das Ventil 1, 225 *ms* vor dem Laserschuss angesteuert werden muss, ist der Ventilansteuerung eine digitale Verzögerungseinheit (Eigenbau) vorgeschaltet, die den Triggerpuls des DG535 um 98, 560 *ms* verzögert. Die zusätzliche Verzögerungsschaltung wurde notwendig, weil der DG535 bei langen Verzögerungen im *ms*-Bereich einen zu großen Jitter aufweist. Die Öffnungszeit des Ventils ist variabel und wird über eine Steuereinheit des Typs General Valve Iota One geregelt. Typische Öffnungszeiten des Ventils sind 250 – 400 μ s. Das Bremsfeld wird 100 *ns* nach dem Laserschuss angelegt. Etwa 5 μ s später erfolgt der Hochspannungspuls zur Feldionisation der Rydberg-Neutralen und anschließenden Beschleunigung der gebildeten Ionen in das Flugrohr. Gleichzeitig mit dem Hochspannungspuls wird das Oszilloskop getriggert. Dadurch wird verhindert, dass sich die Signale bei Variation der Verzögerungszeit auf der Zeitachse verschieben. Eine Übersicht über die Triggerung des Experiments geben Abb. 4.4 auf Seite 55 und Abb. 4.5 auf Seite 56.

Die Ansteuerung der Farbstofflaser erfolgt unterschiedlich: Der FL3002 wird zusammen mit dem Oszilloskop über einen PC mit GPIB-Karte als Schnittstelle angesteuert. Die Ansteuerung des LDL205 erfolgt über eine serielle Schnittstelle. Beide Laser und die Datenaufnahme werden mit dem Programm *Phobos* gesteuert, das von F. Gunzer [Gun02a] entwickelt und von M. Riese [Rie06a] erweitert wurde. Mit dem Programm können bis zu vier Zeitfenster gesetzt werden. Das Signal wird in diesen Fenstern aufsummiert und über eine variable Anzahl an Laserschüssen gemittelt. Die aufgenommenen Daten können im ASCII-Format gespeichert werden und stehen so einer weiteren Verarbeitung zur Verfügung. Die Steuerung der Laser und die Datenaufnahme werden in Abb. 4.6 auf Seite 57 gezeigt.

4.5 Quantenchemische Rechnungen

Die quantenchemischen Rechnungen wurden mit den Programmpaketen *Gaussian 03* [Fri04], *Gaussian 09* [Fri09] und *Turbomole* (Versionen 5.10, 6.2, 6.4) [TUR, Ahl89, Tre95, Hä89, vA99, Eic97, Bau96a, Bau96b, Bau97, Deg04, Fur02, Fur05, Gri02, vA98, Chr95, Hä00, Hä02, Hä03, Hä06, Kö03] auf den institutseigenen Cluster-Rechnern *Dirac* und *Pauli* durchgeführt. Für die untersuchten Moleküle wurden Geometrieoptimierungen des Grundzustands, des ersten angeregten Zustands und des ionischen Grundzustands durchgeführt. Für die Rechnungen wurden dabei verschiedene Methoden verwendet:

4 Das Experiment

- Mit dem Programm *Turbomole* wurden die Geometrien des Grundzustands, des ersten angeregten Zustands und des ionischen Grundzustands auf DFT-Niveau (erster angeregter Zustand auf TDDFT-Niveau) mit den Funktionalen *BP86* und *B3LYP* optimiert. Als Basissatz wurde dafür die Triple- ζ -Basis *TZVPP* [Sch94] gewählt.
- Mit dem Programm *Turbomole* wurden die Geometrien des Grundzustands und des ersten angeregten Zustands auf CC2-Niveau mit der Triple- ζ -Basis *cc-pVTZ* [Wei01] optimiert.
- Zum Vergleich wurden mit dem Programm *Gaussian* der Grundzustand und der ionische Grundzustand auf DFT-Niveau mit dem *B3LYP*-Funktional optimiert. Der erste angeregte Zustand wurde mit dem CIS-Verfahren optimiert. Als Basissatz wurde für alle Rechnungen die Triple- ζ -Pople-Basis 6-311++G(d,p) gewählt, die *TZVPP* entspricht.

An jede Geometrieoptimierung schloss sich eine Frequenzrechnung auf gleichem Niveau an. Dadurch, dass bei der Frequenzrechnung keine imaginäre Frequenz berechnet wurde, konnte ein lokales Minimum der Potential-Hyperfläche identifiziert werden. Einige der mit *Turbomole* auf TDDFT-Niveau berechneten Geometrien wurden zusätzlich als Startgeometrien für CIS-Rechnungen mit *Gaussian* verwendet. Für den ersten angeregten Zustand wurden zusätzlich mit *Gaussian* die Frequenzen der unterschiedlichen Chlor-Isotopomere berechnet. Die Zuordnung der Schwingungen in den gemessenen REMPI-Spektren konnte durch die berechneten Isotopen-Shifts vereinfacht werden (vgl. Abschnitt 2.1.5 auf Seite 13).

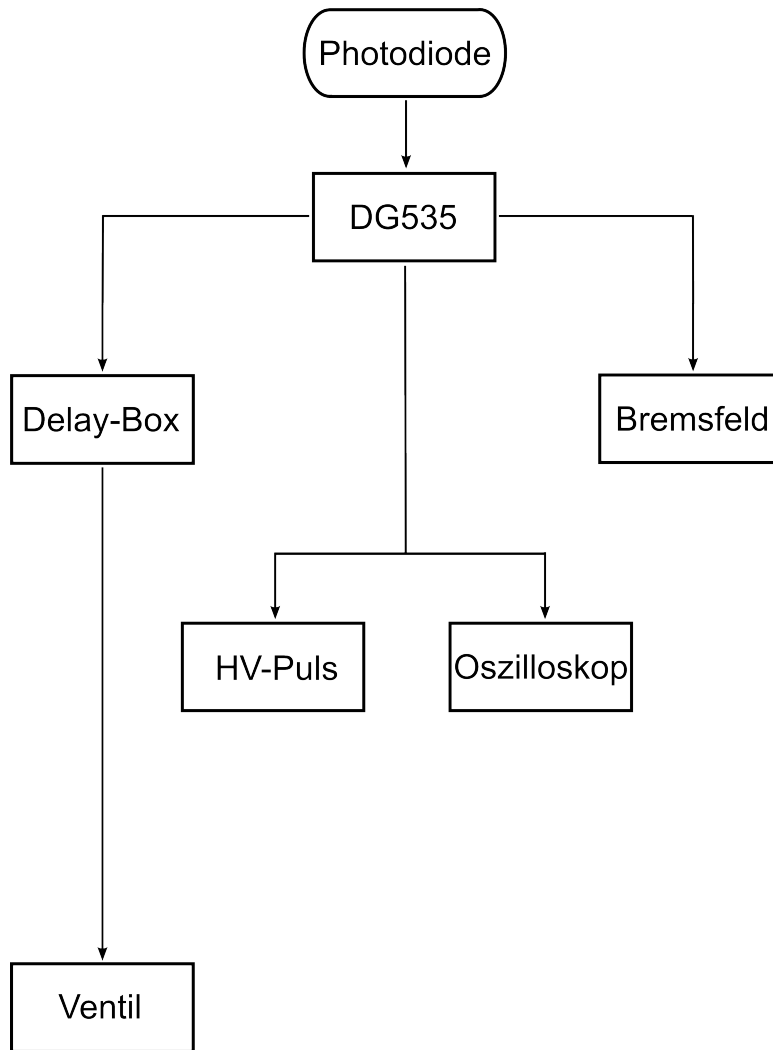


Abbildung 4.4: Schematische Übersicht der Triggerung des Experiments

4 Das Experiment

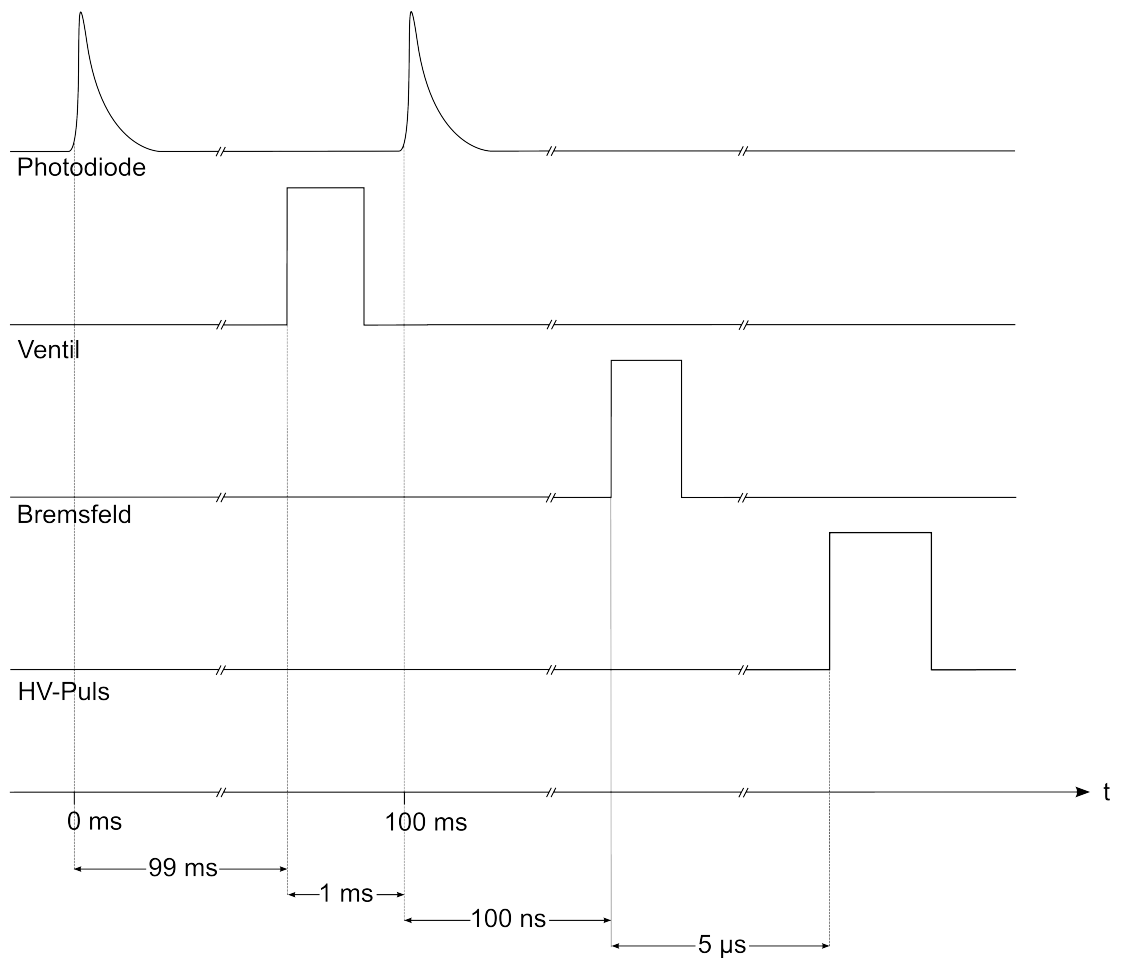


Abbildung 4.5: Schematische Übersicht der Triggerpulse des Experiments
Den Master-Trigger liefert das Signal einer Photodiode, die die Streustrahlung eines Pumplasers detektiert. Alle weiteren Trigger beziehen sich auf dieses Signal.

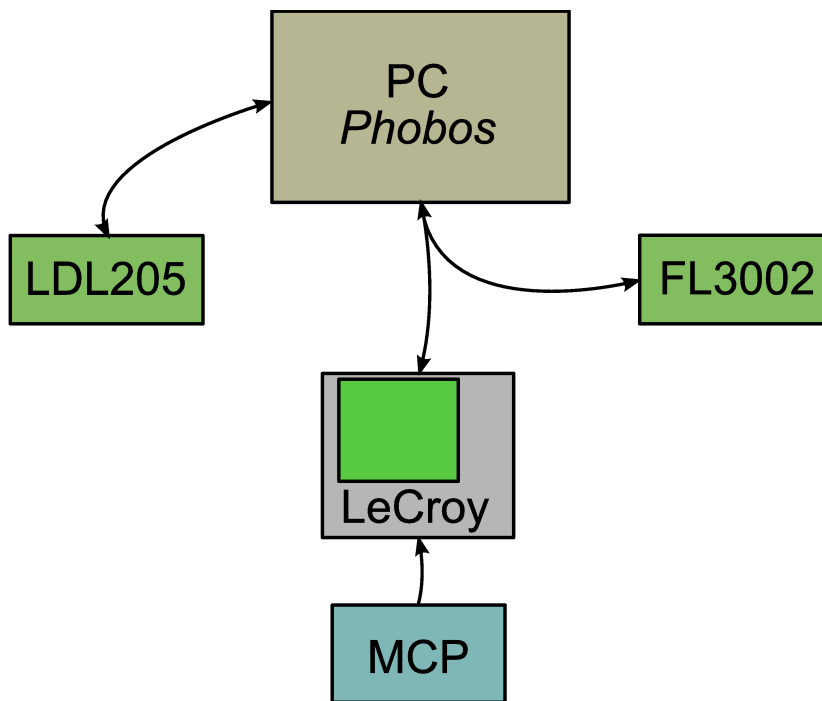


Abbildung 4.6: Laser-Ansteuerung und Datenaufnahme in der Übersicht

Der LDL205-Laser wird über die serielle Schnittstelle des PC angesteuert. FL3002 und Oszilloskop sind über eine GPIB-Karte mit dem PC verbunden. Das Detektorsignal wird direkt auf dem Oszilloskop dargestellt. Die Steuerung und Datenaufnahme wird mit dem Programm „Phobos“ durchgeführt.

5 Messungen an halogenierten Benzolen

5.1 Motivation

Halogensubstituierte Aromaten sind starke Umweltgifte. Sie entstehen u. a. bei Verbrennungsprozessen und sind Zwischenprodukte der chemischen Industrie. Für die physikalischen und chemischen Eigenschaften sind die Unterschiede in der molekularen vibronischen Struktur immens wichtig. Das Ziel dieser Arbeit war es, den Einfluss verschiedener Substitutionsmuster von Halogenarenen auf die Anregungsenergie, die Ionisierungsenergie und die molekularen Schwingungsstrukturen im elektronisch angeregten Zustand S_1 und im kationischen Grundzustand D_0 zu untersuchen. Eine Substitution von Wasserstoffatomen am aromatischen Ring des Benzols bewirkt eine Veränderung der Elektronenverteilung und damit einhergehend Änderungen der Anregungs- und Ionisierungsenergien, sowie der Geometrien.

Halogenatome besitzen wegen ihrer hohen Elektronegativität einen negativen induktiven Effekt ($-I$), aber gleichzeitig dem entgegengerichtet einen positiven mesomeren Effekt ($+M$) durch die freien Elektronenpaare. Sie können also sowohl Ladungsdichte aus dem aromatischen System abziehen, als auch Ladungsdichte in das Ringsystem transferieren.

Diese Effekte wurden bereits für viele Substituenten und Substitutionsmuster auch mit REMPI- und MATI-Spektroskopie untersucht, so u. a. für die Isomere des Difluorbenzols [Tsu92, Kwo03], die Isomere des Fluortoluols [Dop94b, Yos02, Zha04, Yua06] oder die Fluoraniline [Lin00, Lin01, Lin02]. Die Isomere des Dichlorbenzols wurden von A. Gaber untersucht [Gab07].

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Untersuchungen an *1,2,3*- und *1,3,5*-Trichlorbenzol, sowie *1,3*-Dichlor-*2*-fluorbenzol und *1*-Chlor-*2,6*-difluorbenzol vorgestellt. Die Moleküle wurden mit der Zweifarben-REMPI-Spektroskopie auf ihren ersten angeregten Zustand S_1 untersucht. Mit der MATI-Spektroskopie ergab sich dann ein Bild des kationischen Grundzustands D_0 . Die experimentell bestimmten Schwingungsfrequenzen wurden mit theoretisch berechneten verglichen. So konnte eine Zuordnung der Schwingungsbanden im S_1 - und D_0 -Zustand vorgenommen werden. Weiterhin ergaben sich aus den MATI-Spektren deutliche Hinweise auf Geometrieänderungen während der elektronischen

5 Messungen an halogenierten Benzolen

Anregung und Ionisierung der Moleküle. *1,2,3*-Trichlorbenzol war bereits Gegenstand solcher Untersuchungen [Wit08], die damaligen Ergebnisse wurden aufgrund des Gesamtkontextes der drei *1,2,3*-substituierten Halogenbenzolen neu bewertet und durch neue quantenchemische Rechnungen ergänzt. Genauso wurde bei *1,3*-Dichlor-*2*-fluorbenzol und *1*-Chlor-*2,6*-difluorbenzol verfahren, die gleichzeitig Gegenstand von Diplomarbeiten waren [Kr1, Hel12].

Zunächst wird auf die drei C_{2v} -symmetrischen *1,2,3*-substituierten Halogenbenzole eingegangen und daran schließt sich zum Vergleich das D_{3h} -symmetrische *1,3,5*-Trichlorbenzol an, bei dem symmetriebedingt durch andere Auswahlregeln eine andere Schwingungsstruktur im elektronisch angeregten Zustand erwartet wird.

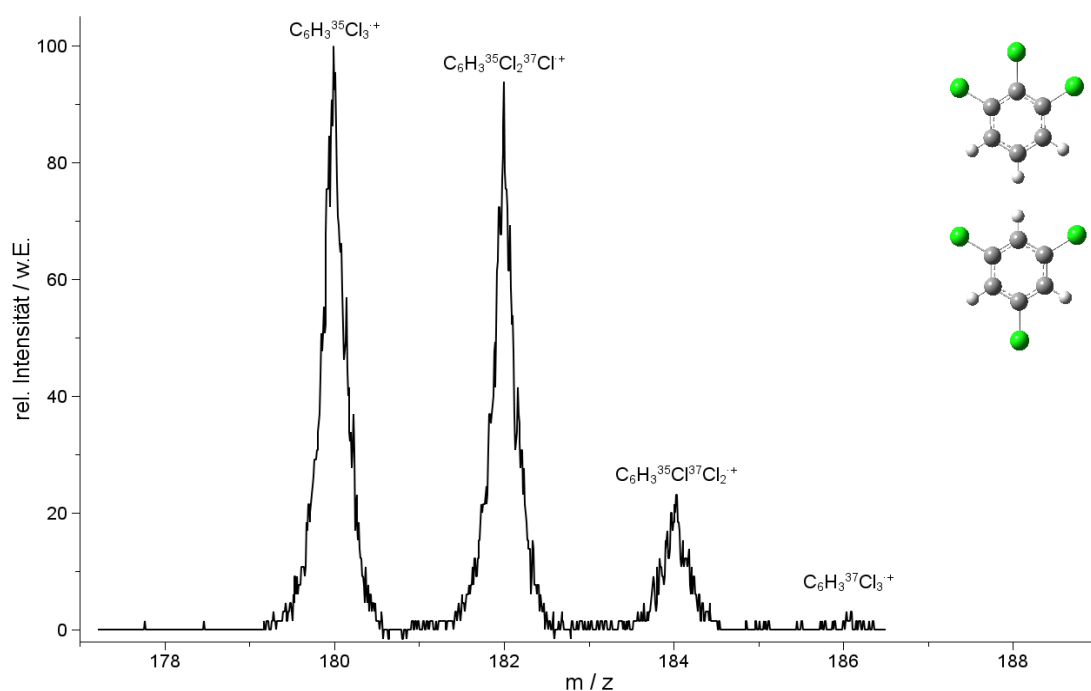


Abbildung 5.1: Das Massenspektrum der Trichlorbenzole

Das Massenspektrum im Bereich des Molekülpeaks zeigt drei Peaks bei $m/z = 180$, 182 und 184 . Ein vierter Peak bei $m/z = 186$ ist sehr schwach ausgeprägt. Dieses Peak-Pattern ist durch das natürliche Isotopenverhältnis von $^{35}Cl : ^{37}Cl = 0,7577 : 0,2423$ gegeben. Das durch die volle Halbwertsbreite (FWHM) bestimmte Auflösungsvermögen des Massenspektrometers beträgt $R = m/\Delta m = 900$.

Natürlich vorkommendes Chlor ist ein Gemisch aus den zwei stabilen Isotopen ^{35}Cl und ^{37}Cl . Dabei hat ^{35}Cl mit 75,77% den größeren Anteil, der Anteil von ^{37}Cl beträgt

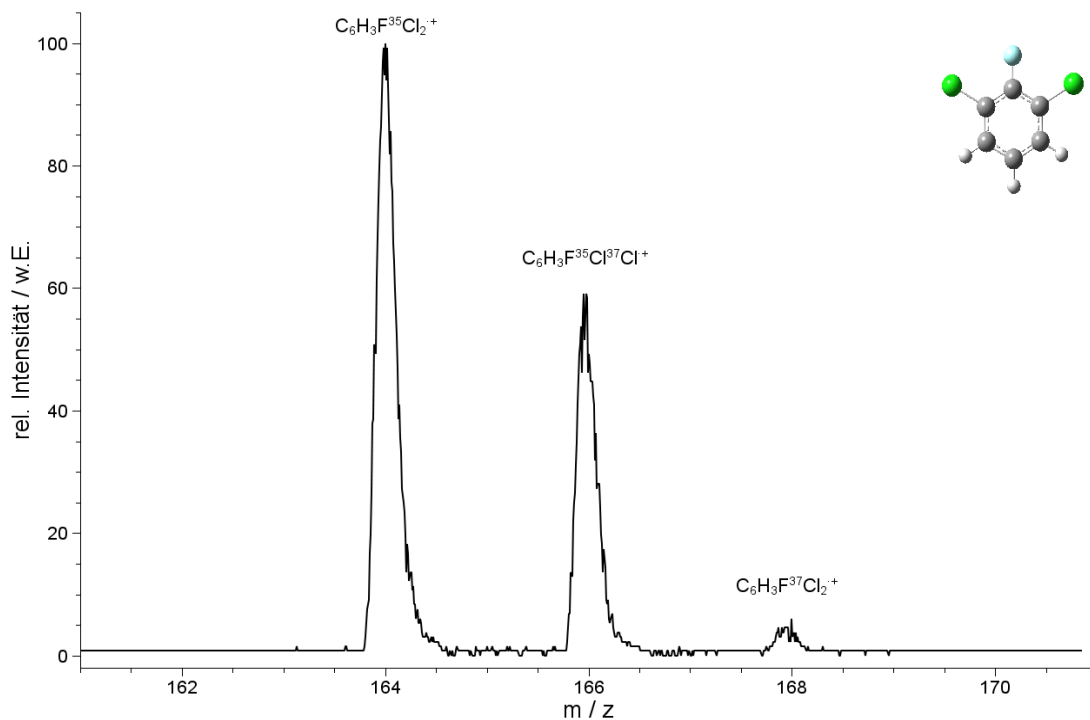


Abbildung 5.2: Das Massenspektrum des 1,3-Dichlor-2-fluorbenzols

Das Massenspektrum im Bereich des Molekülpeaks zeigt drei Peaks bei $m/z = 164$, 166 und 168 . Dieses Peak-Pattern ist durch das natürliche Isotopenverhältnis von $^{35}\text{Cl} : ^{37}\text{Cl} = 0,7577 : 0,2423$ gegeben. Das durch die volle Halbwertsbreite (FWHM) bestimmte Auflösungsvermögen des Massenspektrometers beträgt $R = m/\Delta m = 900$.

24,23%. Im Massenspektrum der untersuchten Moleküle beobachtet man entsprechend der natürlichen Isotopenverteilung und der statistischen Verteilung der Chloratome im Molekül (vgl. dazu Kapitel C auf Seite 157 im Anhang) ein charakteristisches Peak-Pattern (siehe Abb. 5.1 bis 5.3). Die Masse-zu-Ladungs-Verhältnisse sind durch die Anzahl isotopierter Chloratome gegeben: 180, 182, 184 und 186 bei den Trichlorbenzolen, 164, 166 und 168 beim 1,3-Dichlor-2-fluorbenzol und 148 und 150 beim 1-Chlor-2,6-difluorbenzol. Die Intensitäten der Isotopen-Peaks sind durch das Isotopenverhältnis von $^{35}\text{Cl} : ^{37}\text{Cl} = 3,127 : 1$ bestimmt. Bei den Trichlorbenzolen ist es $1,00 : 0,95 : 0,30 : 0,03$, beim 1,3-Dichlor-2-fluorbenzol $1,00 : 0,64 : 0,10$ und beim 1-Chlor-2,6-difluorbenzol $1,00 : 0,32$.

Die gleichzeitige Messung mehrerer Isotopomere war sehr hilfreich für die Zuordnung der Schwingungsbanden zu Normalmoden. Besonders im S_1 -Zustand kommt es zu einem

5 Messungen an halogenierten Benzolen

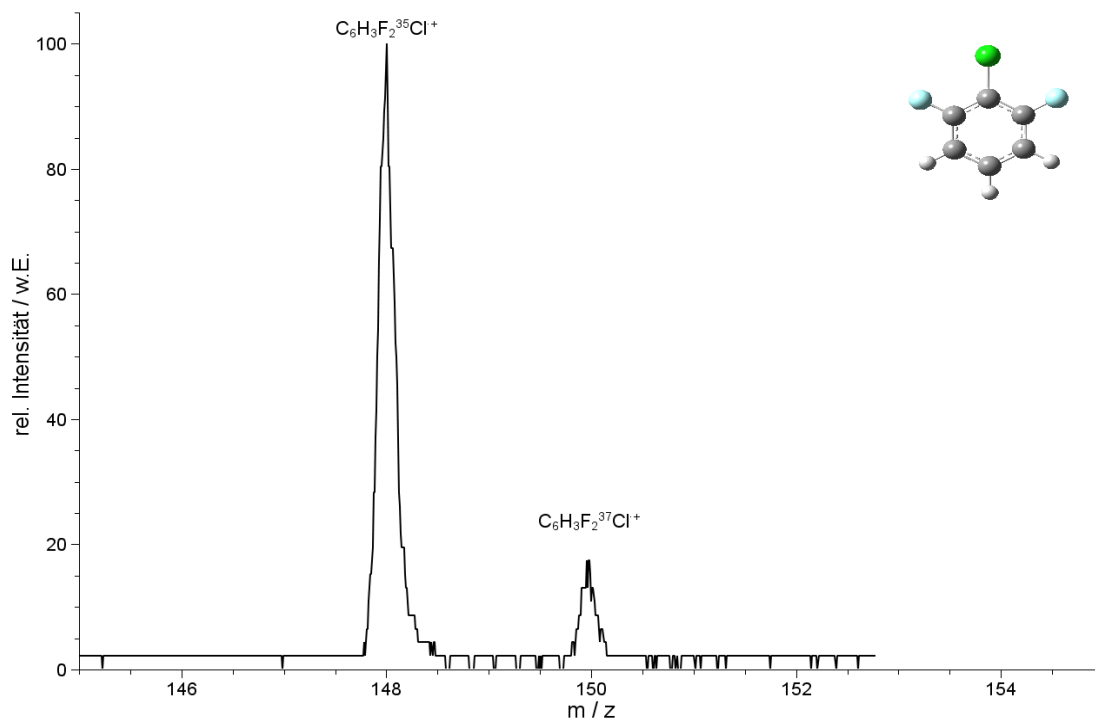


Abbildung 5.3: Das Massenspektrum des 1-Chlor-2,6-difluorbenzols

Das Massenspektrum im Bereich des Molekülpeaks zeigt das durch das natürliche Isotopenverhältnis von $^{35}Cl : ^{37}Cl = 0,7577 : 0,2423$ erwartete Peak-Pattern: zwei Peaks bei $m/z = 148$ und 150 . Das durch die volle Halbwertsbreite (FWHM) bestimmte Auflösungsvermögen des Massenspektrometers beträgt $R = m/\Delta m = 900$.

messbaren Isotopenshift bei Schwingungen, an denen Chlor stark beteiligt ist. Im kationischen Grundzustand tritt diese Isotopieverschiebung der Schwingungsbanden auch auf, jedoch sind die Halbwertsbreiten der gemessenen MATI-Peaks mit 6 bis 10 cm^{-1} zu groß, als dass der Effekt zur Zuordnung von Normalmoden verwendet werden kann.

Die Zuordnung der gemessenen Resonanzen zu Normalmoden erfolgte nach der für Benzol entwickelten Wilson-Nomenklatur [Wil34], die nach Varsanyi [Var74] auch auf substituierte Aromaten anwendbar ist, sowie dem Indizierungsschema nach Lord [Lor57].

5.2 1,2,3-Trichlorbenzol

5.2.1 REMPI-Spektrum des $S_1(^1B_2)$ -Zustands von 1,2,3-Trichlorbenzol

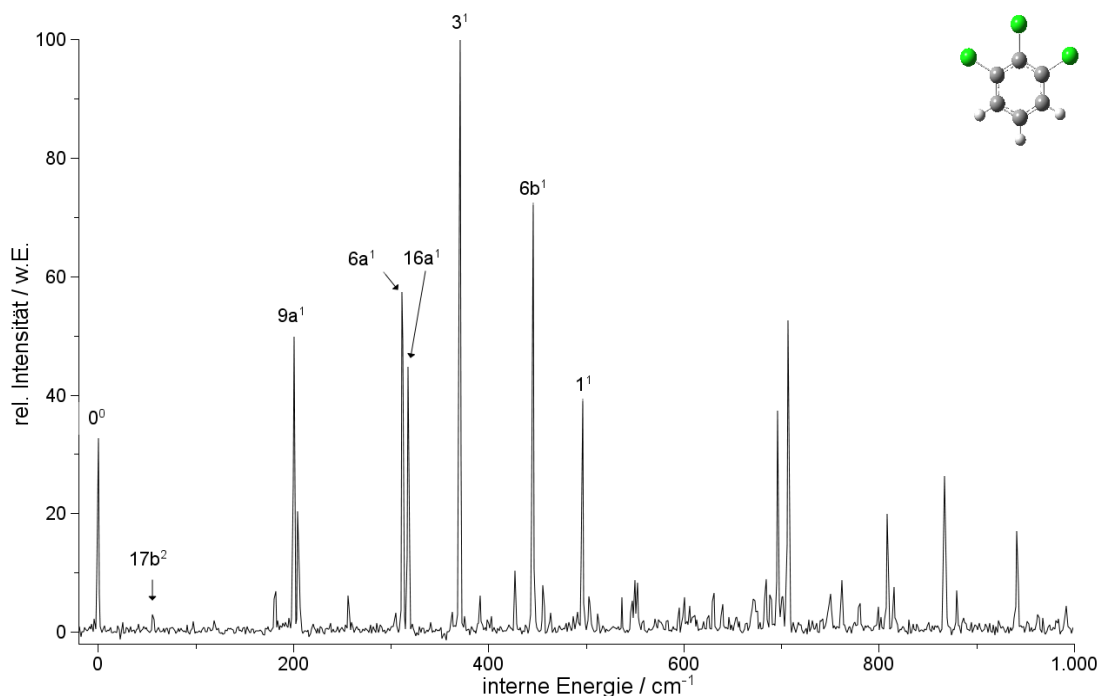


Abbildung 5.4: (1+1')-REMPI-Spektrum von 1,2,3-Trichlorbenzol

Für das (1+1')-REMPI-Spektrum von 1,2,3-Trichlorbenzol wurden die resonanten Niveaus des S_1 -Zustands mit dem Anregungslaser im Bereich von 273,5 bis 281,5 nm mit einem Inkrement von 0,01 nm gescannt, während der Ionisationslaser festfrequent mit 250 nm eingestrahlt wurde. Das erhaltene Spektrum in Einheiten interner Energie ist in Abb. 5.4 gezeigt.

Die elektronische Anregung von 1,2,3-Trichlorbenzol ist ein $S_1(^1B_2) \leftarrow S_0(^1A_1)$ -Übergang¹; das Molekül gehört zur Punktgruppe C_{2v} . Demnach sind nach Franck-Condon nur Übergänge in totalsymmetrische (a_1 -symmetrische) Schwingungsmoden erlaubt. Allerdings führt die Herzberg-Teller-Kopplung zu zusätzlichen Übergängen in Moden der Symmetrie a_2 und b_2 .

Der elektronische Ursprung, d. h. die schwingungslose $S_1 \leftarrow S_0$ Anregung, wurde zu

¹Der elektronische Grundzustand ist totalsymmetrisch, die Symmetrie des ersten angeregten Zustands ergibt sich aus dem direkten Produkt der Symmetrien von HOMO und LUMO: $B_1 \times A_2 = B_2$.

281,22 ± 0,01 nm (35558 ± 2 cm⁻¹) bestimmt. Dieser Wert stimmt mit den von Weickhardt et al. [Wei94] bestimmten 281,38 ± 0,01 nm (35540 ± 3 cm⁻¹) nicht genau überein. Weickhardt et al. machten allerdings keine Angaben zur Kalibration der gemessenen Wellenlängen. Die Abweichung zum hier gemessenen Wert könnte darin begründet sein. Um die elektronische Anregungsenergie genau zu bestimmen, wurden die drei leichtesten Isotopomere gleichzeitig mit einem Inkrement von 0,001 nm im Bereich des 0⁰-Übergangs gescannt. Dabei fiel ein deutlicher Blau-Shift vom leichtesten zum schwersten gemessenen Isotopomer von insgesamt 0,9 cm⁻¹ auf (siehe Abb. 5.5 auf Seite 66).

Das REMPI-Spektrum im Bereich bis 1000 cm⁻¹ wird nicht von den totalsymmetrischen Moden dominiert (siehe Abb. 5.4 auf der vorherigen Seite). Zunächst fällt auf, dass der 0⁰-Übergang nicht die intensivste Bande im Spektrum ist, d. h. die Überlappung der Wellenfunktion des untersten Grundzustand-Niveaus mit der des untersten Niveaus des S₁-Zustands ist relativ gering. Dies ist ein Hinweis auf eine Geometrieänderung des Moleküls bei der elektronischen Anregung. Die dominierende Bande im REMPI-Spektrum ist die b₂-symmetrische 3¹-Mode bei 371 cm⁻¹. Eine weitere intensive b₂-symmetrische Mode ist die 6b¹-Schwingung bei 446 cm⁻¹. Die Intensität dieser beiden Moden ist bemerkenswert. Ihr Auftreten kann durch Herzberg-Teller-Kopplung erklärt werden, allerdings ist es auch möglich, dass es bei der elektronischen Anregung zu einer Symmetriereduktion von C_{2v} zu C_s kommt. Die b₂-Moden hätten dann a'-Symmetrie und wären damit Franck-Condon-erlaubt. Der Vergleich mit quantenchemischen Rechnungen stützt eine mögliche Symmetriereduktion nur teilweise. Weitere b₂-symmetrische Moden, die im Spektrum auftreten könnten, sind die 15¹, die zu 201 cm⁻¹ (CC2/cc-pVTZ) bzw. 82 cm⁻¹ (BP86/TZVPP) und 84 cm⁻¹ (B3LYP/TZVPP) berechnet wurde, und die 7b¹ (zu 777, 764 bzw. 778 cm⁻¹ berechnet), die wahrscheinlich bei 205 (15¹) und 809 cm⁻¹ (7b¹) zu finden sind. Gesichert sind diese Zuordnungen jedoch nicht.

An totalsymmetrischen Moden konnten die 9a¹ bei 201 cm⁻¹ und die 6a¹ bei 312 cm⁻¹ identifiziert werden. Es ist wahrscheinlich, dass auch die 7a¹- und die 1¹-Mode im Spektrum auftreten. Diese beiden Schwingungen konnten jedoch nicht zweifelsfrei zugeordnet werden. Die 7a¹ sollte sich den Rechnungen nach zwischen 650 und 710 cm⁻¹ befinden (siehe Tab. 5.5 auf Seite 82), ist also wahrscheinlich eine der beiden Banden bei 700 cm⁻¹. Die 1¹-Schwingung wurde zu 497 – 535 cm⁻¹ berechnet und wird hier der Bande bei 497 cm⁻¹ zugeordnet.

An a₂-symmetrischen Moden konnte nur die 16a¹-Schwingung bei 318 cm⁻¹ identifiziert werden. Die beiden anderen a₂-symmetrischen Schwingungen 10a¹ und 17a¹ liegen den Rechnungen nach zwischen 70 und 170 bzw. zwischen 640 und 1000 cm⁻¹ liegen. Die 10a¹-Mode könnte demnach die Schwingung bei 181 cm⁻¹ sein, für die 17a¹-Mode ist

keine Zuordnung möglich.

Da die b_1 -symmetrischen Moden symmetrieverboten sind, ist es nicht überraschend, dass von ihnen keine als Grundton beobachtet wird. Der erste Oberton der $17b$ -Schwingung wird jedoch schwach bei 57 cm^{-1} detektiert. Die weiteren b_1 -symmetrischen Schwingungen könnten ebenfalls als Obertöne oder Kombinationsbanden im Spektrum auftreten, eine Zuordnung ist jedoch allein aufgrund der quantenchemischen Rechnungen nicht möglich.

Beim gleichzeitigen Scannen der drei leichtesten Isotopomere beobachtet man bei einigen Schwingungen deutliche Frequenzverschiebungen. Dieser Shift ist abhängig von der Beteiligung der Cl -Atome an einer Schwingung [Roh89]. Die Isotopierung mit einem oder zwei ^{37}Cl -Atomen führt zu einer größeren reduzierten Masse. Unter der Annahme, dass sich die Kraftkonstante der Bindung dabei nicht ändert, führt dies zu einer Verschiebung der Schwingungsbande zu kleineren Wellenzahlen. Das Auftreten und in gewissem Maße die Größe eines Isotopen-Shifts gibt Hinweise auf eine Cl -Beteiligung an der Schwingung. Im Spektrum sind einige Banden, die einen deutlichen Isotopen-Shift von bis zu 3 cm^{-1} zeigen (vgl. Tab. 5.1 auf Seite 68). In Abb. 5.6 ist ein hochauflösender Zweifarben-REMPI-Scan ($0,001\text{ nm}$ Inkrement) über die $6a^1$ - und $16a^1$ -Schwingung gezeigt. Deutlich erkennbar ist hier, dass die beiden Schwingungen aufgrund der unterschiedlichen Cl -Beteiligung verschiedene Isotopen-Shifts aufweisen. Es ist zu erwarten, dass die Isotopierungs-Muster der Isotopomere dazu führen, dass die Halbwertsbreiten der Banden bei den beiden schwereren Isotopomeren etwas größer sind als beim leichtesten (für das leichteste Isotopomer gibt es nur eine mögliche Isotopierungs-Konfiguration, für die beiden schwereren Isotopomere existieren jeweils zwei; vgl. dazu Abb. C.1 auf Seite 158 im Anhang). Dieser Effekt ist bei beiden Schwingungsbanden nicht zu beobachten. Möglicherweise unterscheiden sich die Schwingungsfrequenzen hier nicht deutlich genug. Die $6a^1$ -Schwingungsbande ist aus einem zweiten Grund interessant: Hier wird für das Isotopomer der Masse 182 ($^{35}Cl_2\ ^{37}Cl$) eine ungewöhnlich große Intensität beobachtet. Die Intensitäten der drei gemessenen Isotopomere sollten sich aufgrund der natürlichen Isotopenverteilung des Chlors wie $3,26:3,13:1$ verhalten. Bei der $6a^1$ -Schwingung ist die Intensität des $^{35}Cl_2\ ^{37}Cl$ -Isotopomers jedoch signifikant größer als die des Normal-Isotopomers. Bei allen anderen gemessenen Schwingungen liegt eine „normale“ Intensitätsverteilung vor. Möglich wäre, dass die $6a^1$ -Schwingung des $^{35}Cl_2\ ^{37}Cl$ -Isotopomers durch Zufall resonant mit einem benachbarten elektronischen Zustand ist und an diesen koppelt. Das könnte zu einem deutlichen Intensitätsgewinn führen.

Die im REMPI-Spektrum beobachteten Schwingungsbanden sind mit ihren Zuordnungen in Tab. 5.1 auf Seite 68 aufgelistet. Ein Vergleich der gemessenen mit berechneten Schwingungsfrequenzen ist Tab. 5.5 auf Seite 82 zu entnehmen.

5 Messungen an halogenierten Benzolen

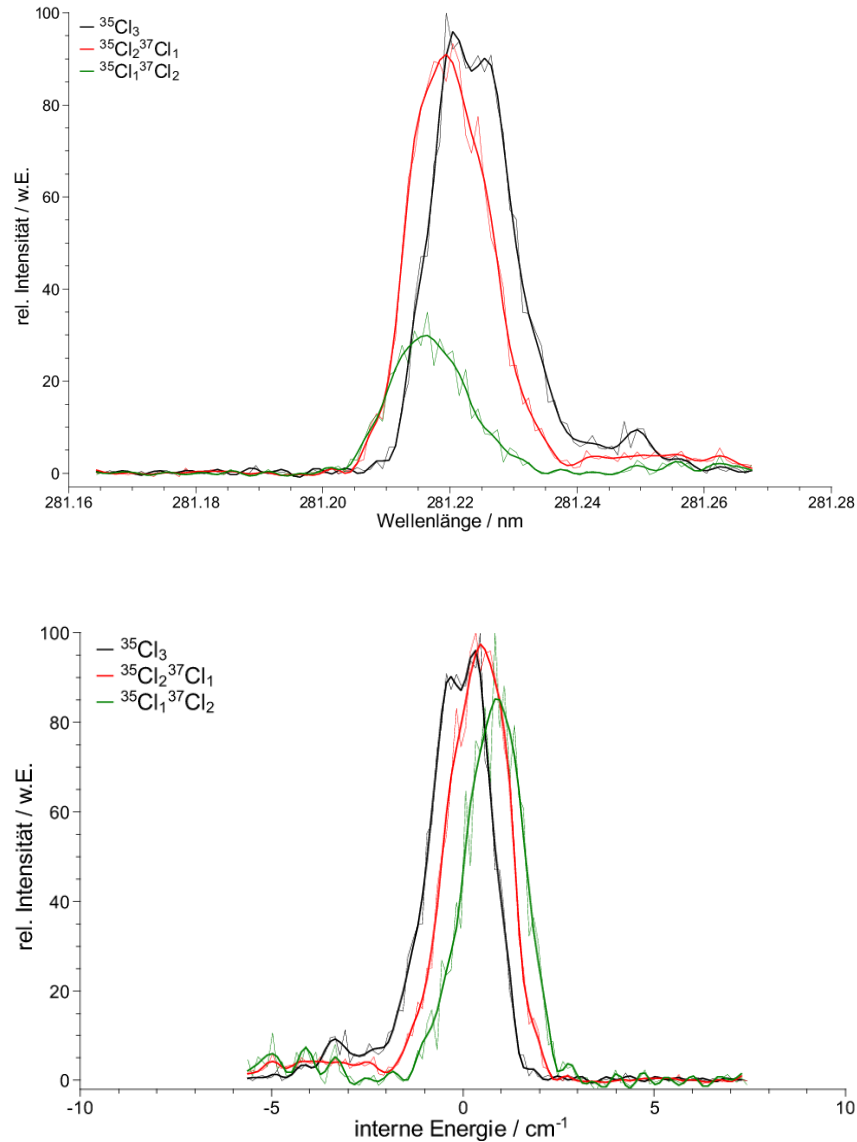


Abbildung 5.5: Der 0^0 -Übergang von 1,2,3-Trichlorbenzol: Die drei leichtesten Isotopomere im Vergleich
Oben: Die Isotopomere wurden gleichzeitig mit einem Inkrement von 0,001 nm gescannt. Die Messwerte sind dünn dargestellt. Zur besseren Beurteilung der Banden wurden die Messdaten geglättet (dicke Linien). Der 0^0 -Übergang des leichtesten und gleichzeitig häufigsten Isotopomers wurde bei $281,22 \pm 0,01$ nm (35558 ± 2 cm⁻¹) gefunden. Die Halbwertsbreiten der drei Isotopomere sind gleich (0,02 nm). Beim leichtesten der drei Isotopomere sind in der Bande ansatzweise ein P-Zweig (zu größeren Wellenlängen hin) und ein R-Zweig (zu kleineren Wellenlängen hin) zu erkennen, bei den schwereren Isotopomeren sind P- und R-Zweig aufgrund der statistischen Verteilung des ³⁷Cl im Molekül nicht aufzulösen. Unten: Es handelt sich um dieselbe Messung wie links. Alle drei Isotopomere wurden in ihrer Intensität auf 100 normiert. Zu erkennen ist ein deutlicher Blau-Shift des 0^0 -Übergangs vom leichtesten zum schwersten Isotopomer von $0,9$ cm⁻¹.

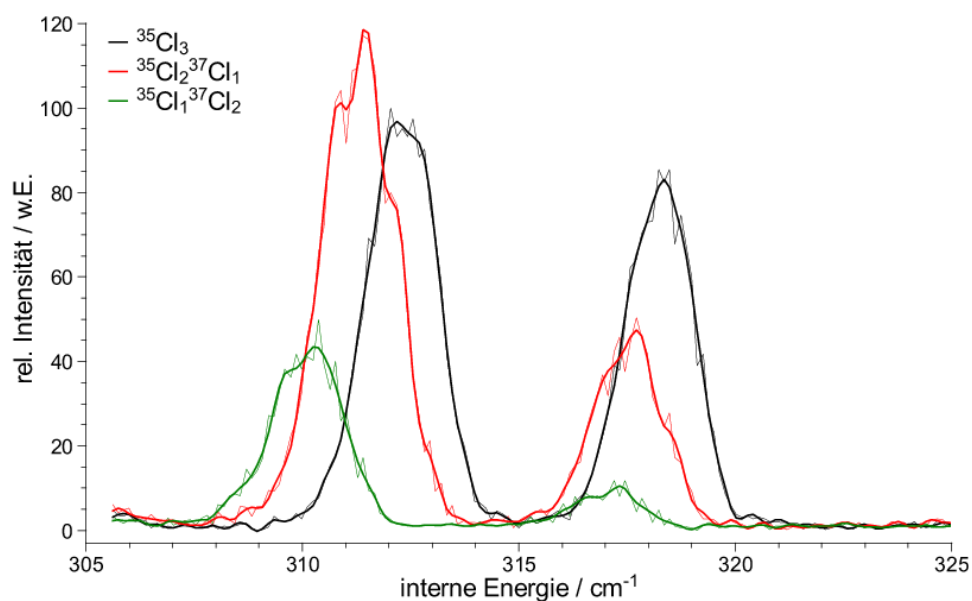


Abbildung 5.6: Zweifarben-REMPI-Scan über die $6a^1$ - und die $16a^1$ -Mode von 1,2,3-Trichlorbenzol: Die drei leichtesten Isotopomere im Vergleich. Alle drei Isotopomere wurden gleichzeitig mit einem Inkrement von 0,001 nm gemessen. Die dünneren Linien sind die Messwerte, normiert wurde auf 100 ($^{35}\text{Cl}_3$ -Isotopomer bei 312 cm^{-1}). Zur besseren Beurteilung der Banden wurden die Messdaten geglättet (dickere Linien). Bei beiden Banden ist ein deutlicher Isotopen-Rot-Shift vom leichtesten zum schwersten Isotopomer zu erkennen. Die $6a^1$ -Schwingungsbande (312 cm^{-1} , $^{35}\text{Cl}_3$ -Isotopomer) weist einen Shift von insgesamt $2,0\text{ cm}^{-1}$ auf, die $16a^1$ -Bande (318 cm^{-1}) einen Shift von $1,0\text{ cm}^{-1}$. Das bedeutet, dass die Cl-Atome unterschiedlich stark an den beiden Schwingungen beteiligt sind. Ungewöhnlich ist die Intensitätsverteilung bei der $6a^1$ -Bande: Das REMPI-Signal des $^{35}\text{Cl}_2\text{ }^{37}\text{Cl}$ -Isotopomers ist um etwa 20% intensiver als das Signal des leichtesten Isotopomers. Dies wird bei keiner anderen gemessenen Bande beobachtet; die $16a^1$ -Bande entspricht der typischen Intensitätsverteilung der drei Isotopomere. Die Halbwertsbreiten aller drei Isotopomere sind gleich ($2,1\text{ cm}^{-1}$).

5 Messungen an halogenierten Benzolen

Tabelle 5.1: Die im REMPI-Spektrum von 1,2,3-Trichlorbenzol beobachteten Schwingungsmoden und deren Zuordnung

Die Isotopen-Shifts sind für die beiden leichtesten Isotopomere angegeben. Die Shifts wurden mit einer planaren Geometrie mit der CIS-Methode berechnet.

Bezeichnung Wilson	Sym.	Energie cm^{-1}	beob. Shift cm^{-1}	ber. Shift cm^{-1}	rel. Intens.
0^0	a_1	0	-0,5		33
$17b^2$	a_1^\dagger	57	0,5	0,5	3
		181	0,3		7
		201	1,2	1,7	50
$9a^1$	a_1	205	0,0		20
		256	0,5		6
		312	1,0	0,3	57
$16a^1$	a_2	318	0,5	0,1	45
3^1	b_2	371	1,2	2,0	100
		392			6
		428			10
		446	0,0	0,5	72
		456	0,0		8
		464			3
		497	1,2		39
		696	2,5		37
		707	0,0		52
		751	1,0		6
		762	1,0		9
781	0,9		5		
$6b^1$	b_2	800			4
		809	3,0		20
		815			7
		867	2,9		26
		880	1,3		7
		941	1,6		17
		992			4

[†]Die $17b^1$ -Mode ist b_1 -symmetrisch, der Oberton ist totalsymmetrisch

5.2.2 MATI-Spektrum über den elektronischen Ursprung

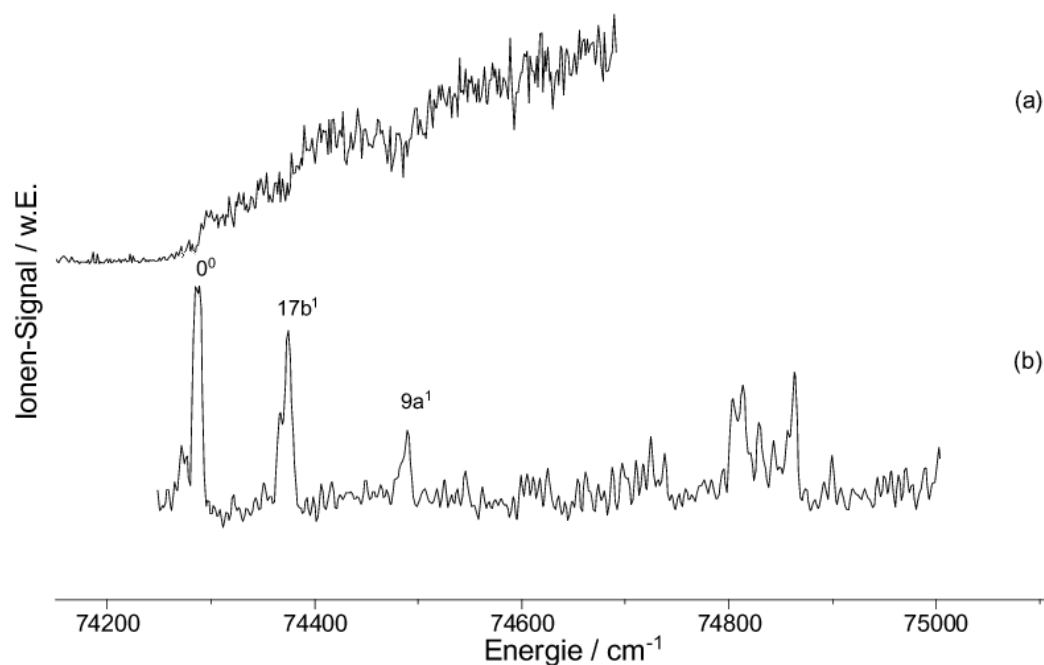


Abbildung 5.7: PIE-Spektrum (a) und MATI-Spektrum (b) über den elektronischen Ursprung des S_1 -Zustands von 1,2,3-Trichlorbenzol

Zur Bestimmung der adiabatischen Ionisierungsenergie von 1,2,3-Trichlorbenzol wurde zunächst ein PIE-Spektrum bei Anregung des elektronischen Ursprungs im S_1 -Zustand aufgenommen (Abb. 5.7a). Hieraus ergab sich die Ionisierungsenergie zu $74280 \pm 25 \text{ cm}^{-1}$. Neben dem 0^0 -Übergang sind bei 74375 und 74500 cm^{-1} zwei weitere Stufen im Spektrum zu erkennen, die zu den Schwingungsmoden $17b^1$ und $9a^1$ gehören.

In Abb. 5.7b ist das MATI-Spektrum gezeigt, das bei Anregung des elektronischen Ursprungs im S_1 -Zustand erhalten wurde. Dominierend in diesem Spektrum ist der vertikale Übergang in den Schwingungsgrundzustand des Kations. Die adiabatische Ionisierungsenergie konnte hier zu $74289 \pm 6 \text{ cm}^{-1}$ ($9,2107 \pm 0,0007 \text{ eV}$) bestimmt werden. Ruscic et al. hatten mit der Photoelektronenspektroskopie einen Wert von $9,18 \pm 0,03 \text{ eV}$ erhalten [Rus81]. Mit der MATI-Spektroskopie konnte hier ein Wert bestimmt werden, der um zwei Größenordnungen genauer ist.

Das MATI-Spektrum bei Anregung des 0^0 -Übergangs im S_1 -Zustand ist in Abb. 5.8

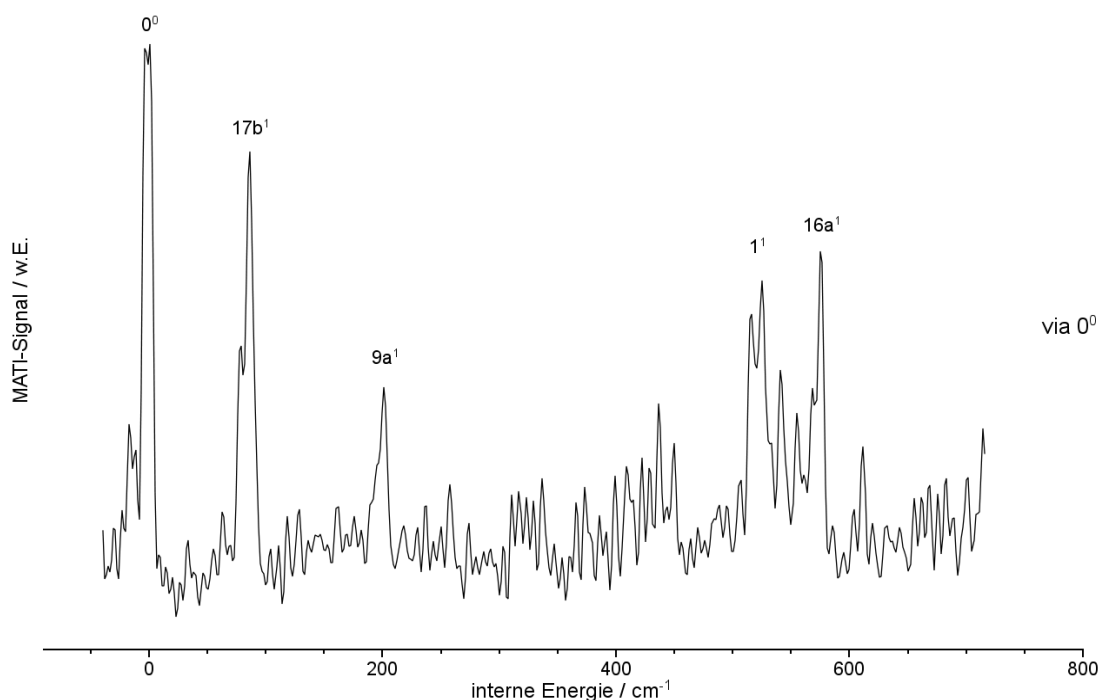


Abbildung 5.8: MATI-Spektrum von 1,2,3-Trichlorbenzol bei Anregung über den 0^0 -Übergang

auf der nächsten Seite in Einheiten relativer interner Energie² gezeigt. Neben dem 0^0 -Übergang sind auch die $17b^1$ - und die $9a^1$ -Mode angeregt. Ungewöhnlich ist die starke Intensität der Out-of-Plane-Schwingung $17b^1$ bei 86 cm^{-1} , was ein Hinweis auf eine Geometrieänderung entlang dieser Mode bei der Ionisierung sein kann. Bei 523 und 575 cm^{-1} sind weitere Peaks zu erkennen, die den Normalmoden 1^1 und $16a^1$ zugeordnet werden konnten.

5.2.3 MATI-Spektrum über die Moden $6a^1$ und 3^1

Die MATI-Spektren, die bei Anregung der Schwingungsmoden $6a^1$ und 3^1 im S_1 -Zustand erhalten wurden, sind in den Abbildungen 5.9 und 5.10 gezeigt. Im Einklang mit der Vorzugsregel ist im Spektrum bei Anregung der $6a^1$ -Schwingung der vertikale Übergang in den $D_0\ 6a^1$ -Zustand bei 267 cm^{-1} der dominierende Peak. Weiterhin ist hier noch die $17b^1$ -Mode (87 cm^{-1}) angeregt. Im höherenergetischen Bereich sind möglicherweise drei weitere Schwingungen angeregt bei 487 , 550 und 695 cm^{-1} , von denen letztere aufgrund der quantenchemischen Rechnungen der $7a^1$ -Mode zugeordnet wurde.

²Von der gemessenen Gesamtenergie wurde die Ionisierungsenergie subtrahiert.

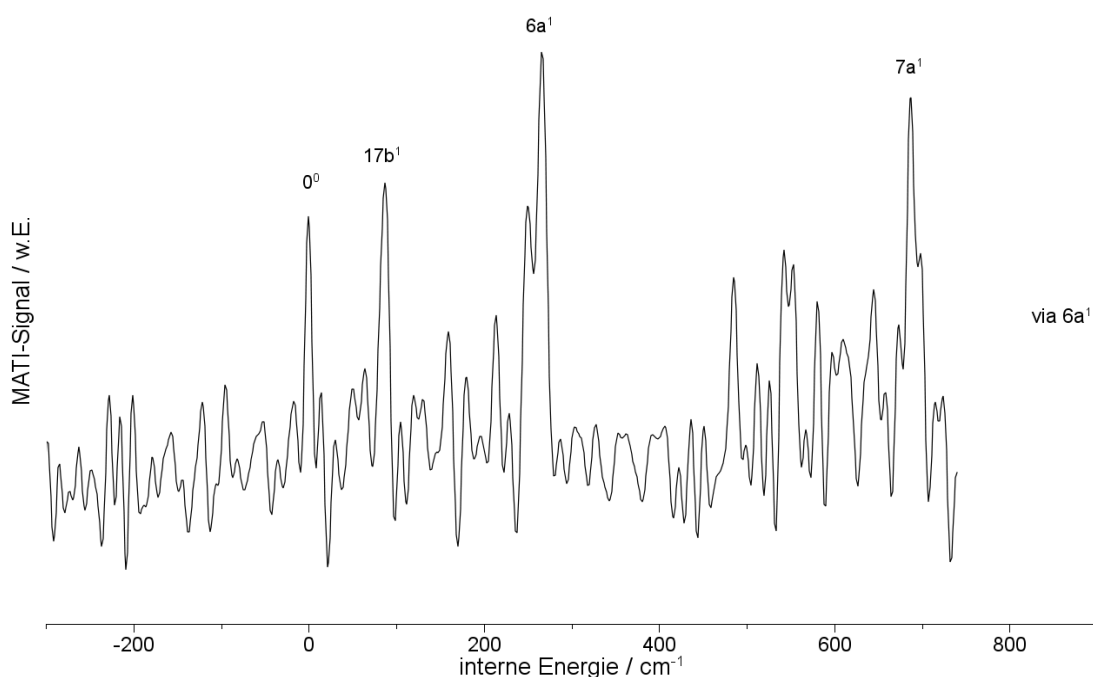


Abbildung 5.9: MATI-Spektrum von 1,2,3-Trichlorbenzol bei Anregung über die $6a^1$ -Mode
Das Spektrum wurde mit schlechtem Signal-zu-Rausch-Verhältnis erhalten und daher geglättet.

Das MATI-Spektrum bei Anregung über die 3^1 -Schwingung im S_1 -Zustand zeigt einen Zusammenbruch der Vorzugsregel. Hier ist nicht der vertikale Übergang in die 3^1 -Mode des D_0 -Zustands bei 332 cm^{-1} der dominierende Peak, sondern die $6a^1$ bei 269 cm^{-1} und die $6b^1$ bei 442 cm^{-1} werden am intensivsten detektiert. Dies deutet auf eine Geometrieänderung entlang der 3^1 -Schwingung bei der Ionisierung hin. Außerdem wird auch hier die $17b^1$ -Mode mit ungewöhnlich großer Intensität beobachtet.

Die Moden $6a$ und 3 sind In-Plane-Schwingungen (siehe Abb. 5.11 und 5.13), bei der sowohl die C -Atome des Rings als auch die daran gebundenen H - und Cl -Atome beteiligt sind. Im Benzol sind die $6a$ - und die $6b$ -Mode entartete $C-H$ -Streckschwingungen mit e_{2g} -Symmetrie, die bei etwa 650 cm^{-1} liegen (vgl. Anhang A auf Seite 153). Im 1,2,3-Trichlorbenzol ist die Entartung jedoch aufgehoben und die Schwingungen unterscheiden sich deutlich von den „originalen“ Benzol-Moden. Die Substitution dreier H -Atome durch Cl -Atome bewirkt nicht nur eine deutliche Frequenzerniedrigung der $6a^1$ auf 352 cm^{-1} und der $6b^1$ auf 492 cm^{-1} im Grundzustand. Durch die relativ schweren Cl -Atome kommt es auch zu einer starken Kopplung der Schwingungsbewegungen der Cl -Atome an den aromatischen Ring [Roh89]. Die Schwingungen $6a^1$ und $6b^1$ wurden für den kationischen

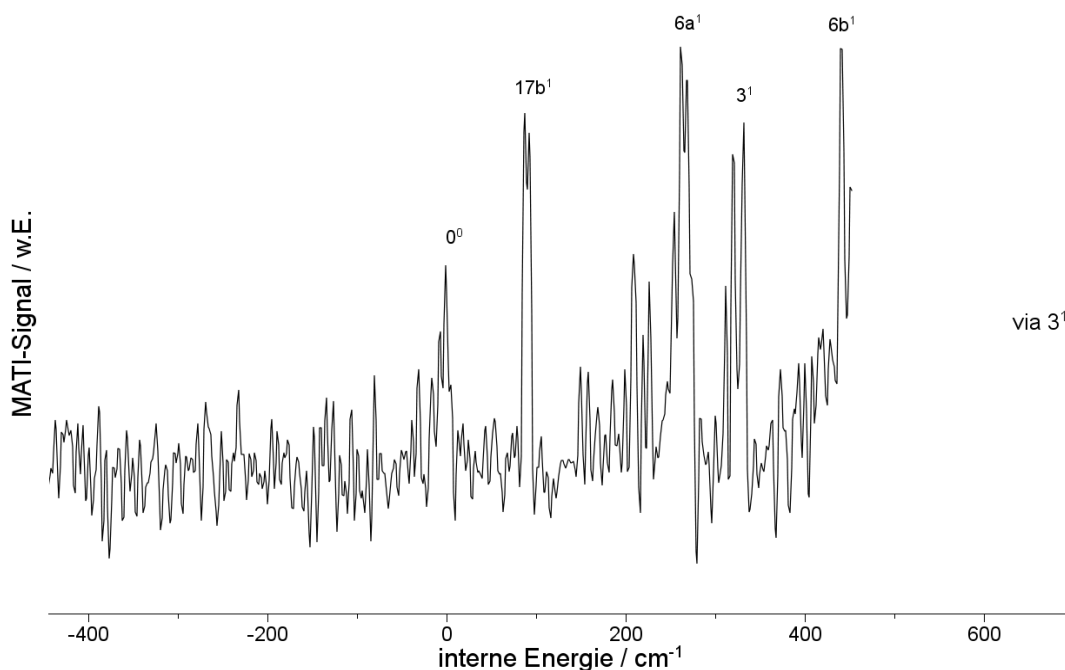


Abbildung 5.10: MATI-Spektrum von 1,2,3-Trichlorbenzol bei Anregung über die 3^1 -Mode

Grundzustand zu 237 bzw. 443 cm^{-1} berechnet, was gut mit den experimentell ermittelten Werten übereinstimmt. Die Rechnungen für den ersten angeregten Zustand sagen die beiden Moden im Bereich von $309 - 399\text{ cm}^{-1}$ ($6a^1$) bzw. $353 - 440\text{ cm}^{-1}$ ($6b^1$) voraus (siehe Tab. 5.5 auf Seite 82). Auch dies passt recht gut zu den experimentellen Werten.

Die $17b^1$ -Mode ist eine b_1 -symmetrische Out-of-Plane-Schwingung (siehe Abb. 5.11c), bei der hauptsächlich die Cl-Atome gegensinnig aus der Molekülebene herausschwingen. Im D_0 -Zustand sagen die Rechnungen die $17b^1$ bei 70 cm^{-1} voraus. Dies passt recht gut zum experimentell erhaltenen Wert von 87 cm^{-1} . Im REMPI-Spektrum ist die $17b^1$ -Schwingung symmetrieverboten, hier wird sehr schwach der totalsymmetrische Oberton $17b^2$ bei 57 cm^{-1} beobachtet. Die Rechnungen für den S_1 -Zustand sind nicht eindeutig: Mit der CC2-Methode (planare Geometrie) wurden 10 cm^{-1} , mit der TDDFT-Methode 22 bzw. 25 cm^{-1} (ersterer Wert ebenfalls planare Geometrie, letzterer Wert C_1 -Symmetrie) für den Grundton berechnet. Ungewöhnlich ist die starke Präsenz dieser Schwingung in den MATI-Spektren. Das deutet darauf hin, dass während der Ionisierung eine Geometrieänderung stattfindet, an der diese Schwingung stark beteiligt ist.

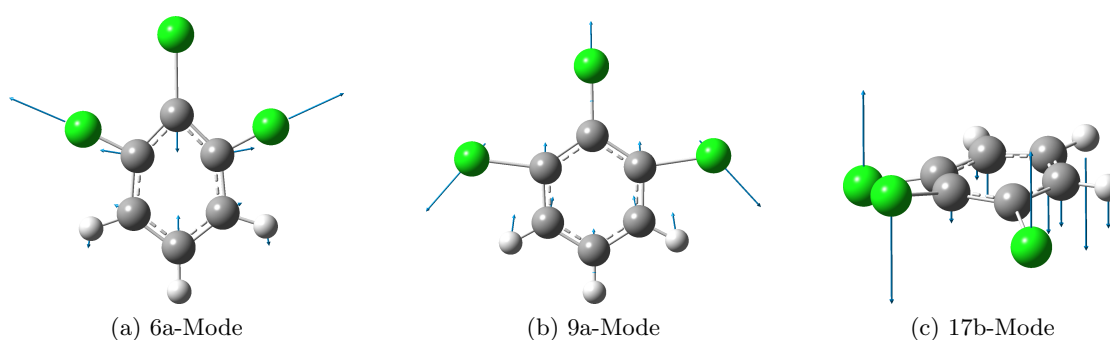


Abbildung 5.11: Die 6a-, 9a- und die 17b-Normalschwingung von 1,2,3-Trichlorbenzol

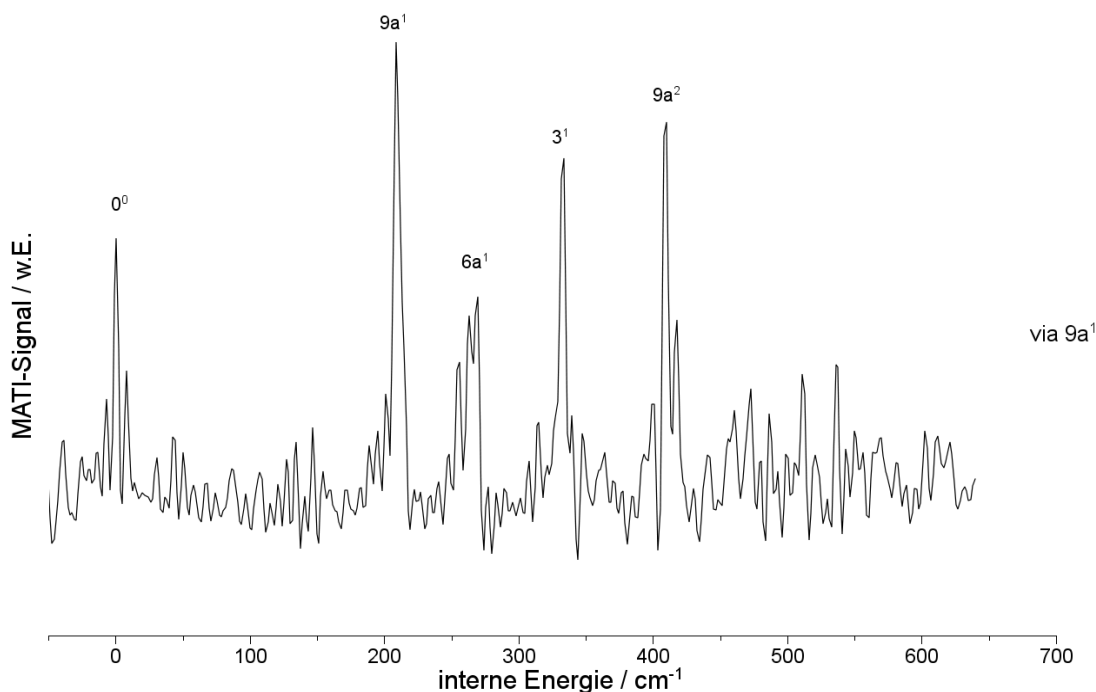
Die Bilder zeigen die durch die jeweilige Schwingungsmode verzerrte Geometrie des Moleküls. Die Pfeile deuten die Bewegungen der einzelnen Atome bei der Schwingung an: je länger der Pfeil, desto stärker die Bewegung.

5.2.4 MATI-Spektrum über die Mode $9a^1$

Im MATI-Spektrum bei Anregung der a_1 -symmetrischen $9a^1$ -Schwingung im S_1 -Zustand, das in Abb. 5.12 auf der nächsten Seite gezeigt ist, findet sich ein weiterer Hinweis auf eine Geometrieänderung während der Ionisierung, und zwar entlang gerade dieser Mode. Die Vorzugsregel ist hier zwar erfüllt (der vertikale Übergang in den kationischen Grundzustand bei 209 cm^{-1} ist der intensivste MATI-Peak im Spektrum), allerdings wird hier auch mit dem ersten Oberton der $9a$ bei 409 cm^{-1} der Beginn einer Progression beobachtet. Weiterhin sind hier der 0^0 -Übergang und die Moden $6a^1$ und 3^1 angeregt.

Die $9a$ -Normalmode ist im Benzol eine entartete $C-H$ -Deformationsschwingung mit e_{2g} -Symmetrie bei etwa 1200 cm^{-1} (vgl. Anhang A auf Seite 153). Im 1,2,3-Trichlorbenzol wird die Entartung aufgehoben und durch die schweren Cl -Atome kommt es wie bei der $6a$ - und $6b$ -Schwingung zu einer starken Kopplung der Bewegung der Cl -Atome an den aromatischen Ring und die Schwingungsfrequenz wird auf 212 cm^{-1} im Grundzustand erniedrigt. Die Kopplung führt außerdem zu einer starken Ähnlichkeit der Schwingungen $9a$ und $6a$ (siehe dazu Abb. 5.11). Dies erklärt das Auftreten der letzteren im MATI-Spektrum bei Anregung der $9a^1$ im S_1 -Zustand.

Die quantenchemischen Rechnungen für den kationischen Grundzustand sagen die $9a^1$ -Mode bei 188 cm^{-1} voraus, was gut zu dem gemessenen Wert von 209 cm^{-1} passt. Im REMPI-Spektrum liegt diese Schwingung bei 201 cm^{-1} . Auch dies stimmt recht gut mit den berechneten Werten von 195 cm^{-1} (CC2-Rechnung), 171 cm^{-1} (TDDFT-Rechnung mit planarer Geometrie) bzw. 153 cm^{-1} (TDDFT-Rechnung mit C_1 -Geometrie) überein.

Abbildung 5.12: MATI-Spektrum von 1,2,3-Trichlorbenzol bei Anregung über die $9a^1$ -Mode

5.2.5 PIE-Spektrum über die Mode $6b^1$

Bei Anregung der $6b^1$ -Schwingung im S_1 -Zustand konnte kein MATI-Spektrum erhalten werden. Das stattdessen aufgenommene PIE-Spektrum (Abb. 5.14) zeigt zwei Stufen. Die erste befindet sich bei 88 cm^{-1} und kann der $17b^1$ -Schwingung zugeordnet werden. Die zweite Stufe bei 437 cm^{-1} ist deutlich intensiver und entspricht dem vertikalen Übergang in den D_0 -Zustand.

Die $6b$ -Normalmode ist in Abb. 5.13b gezeigt. Hier schwingen hauptsächlich die drei H -Atome und der aromatische Ring gleichsinnig in der Molekülebene. Die Cl -Atome sind an dieser Schwingung nicht so stark beteiligt.

Die $6b^1$ -Schwingung wurde für den kationischen Grundzustand zu 443 cm^{-1} berechnet ($BP86/TZVPP$), was sehr gut mit dem gemessenen Wert von 437 cm^{-1} übereinstimmt. Die Rechnungen für den S_1 -Zustand ergeben für diese Schwingung Werte von 440 cm^{-1} ($CC2$), 399 cm^{-1} (TDDFT mit C_{2v} -Geometrie) bzw. 353 cm^{-1} (TDDFT mit C_1 -Geometrie).

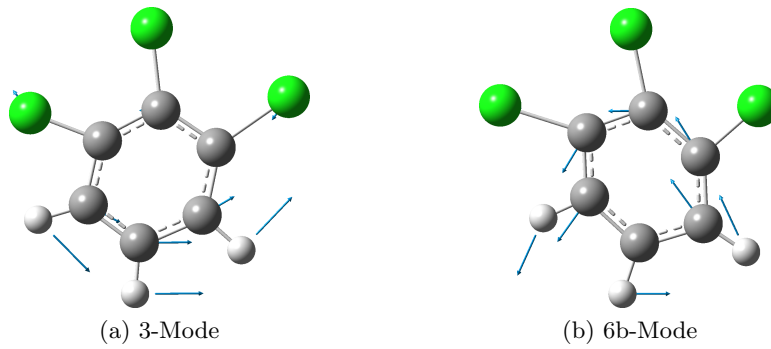


Abbildung 5.13: Die 3- und die 6b-Normalschwingung von 1,2,3-Trichlorbenzol

Die Bilder zeigen die durch die jeweilige Schwingungsmode verzerrte Geometrie des Moleküls. Die Pfeile deuten die Bewegungen der einzelnen Atome bei der Schwingung an: je länger der Pfeil, desto stärker die Bewegung.

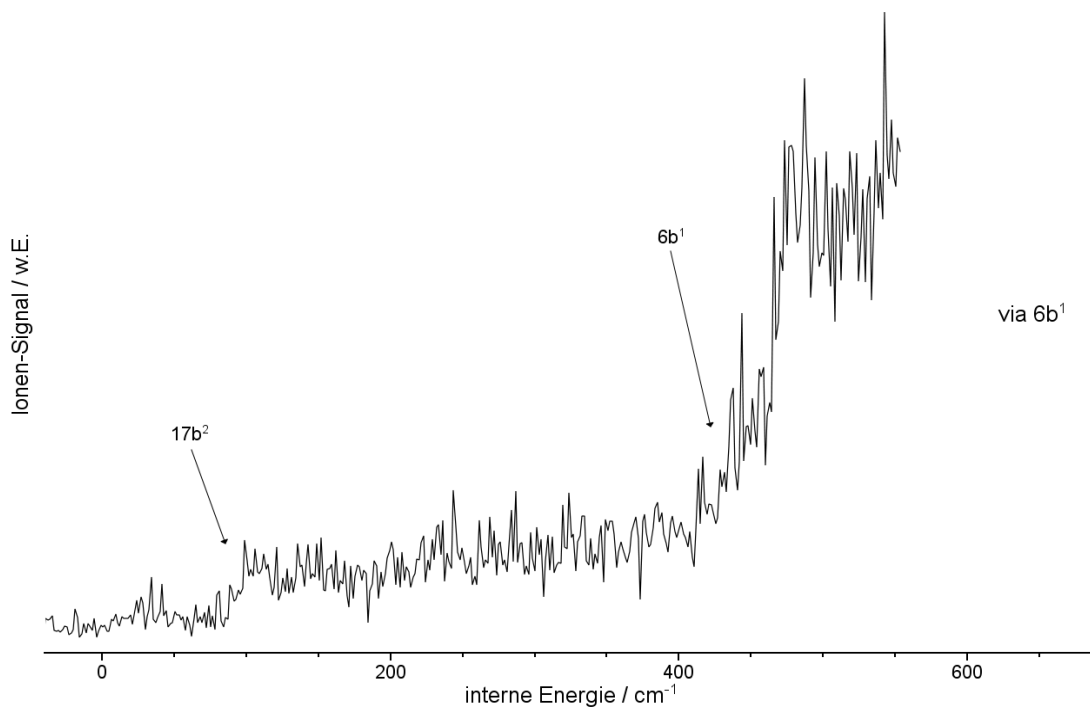


Abbildung 5.14: PIE-Spektrum von 1,2,3-Trichlorbenzol bei Anregung über die 6b¹-Mode

5.2.6 Quantenchemische Rechnungen

Unterstützend zu den Messungen wurden quantenchemische Berechnungen des *1,2,3*-Trichlorbenzols durchgeführt (vgl. dazu auch Abschnitt 4.5 auf Seite 53). Für die Berechnungen wurde hauptsächlich das Programmpaket *Turbomole* benutzt. Hiermit konnten S_0 -, S_1 und D_0 -Zustand auf dem gleichen Niveau gerechnet werden, was die Ergebnisse vergleichbar machen sollte. Alle drei Zustände wurden jeweils mit *B3LYP/TZVPP* und *BP86/TZVPP* berechnet. Der S_0 - und S_1 -Zustand wurden zusätzlich mit CC2-Niveau und dem Basissatz *cc-pVTZ* gerechnet.

Mit allen Rechenmethoden wurde zunächst eine Geometrieoptimierung durchgeführt. An diese schloss sich dann eine Frequenzrechnung an. Zusätzlich ergaben sich aus den Rechnungen die Energien der Zustände, aus denen sich die Anregungs- und Ionisierungsenergien berechnen ließen.

Die Rechnungen postulieren für das *1,2,3*-Trichlorbenzol eine $\pi^* \leftarrow \pi$ -Anregung in den S_1 -Zustand. Diese Art der Anregung wurde auch für die Dichlorbenzole postuliert und nachgewiesen [Gab07]. Die beiden beteiligten Orbitale, die für die Anregung relevant sind (das energetisch höchste besetzte Orbital „HOMO“ und das energetisch niedrigste unbesetzte Orbital „LUMO“ sind in Abb. 5.15 gezeigt. Die Anregungsenergien wurden zu 4,17 eV (*B3LYP/TZVPP*), 4,49 eV (*BP86/TZVPP*) und 4,55 eV (*CC2/cc-pVTZ*) berechnet und passen sehr gut zum experimentellen Wert von 4,41 eV. Auch die errechneten Ionisierungsenergien (8,87 eV mit *B3LYP/TZVPP* und 9,74 eV mit *BP86/TZVPP*) liegen im Bereich des experimentellen Wertes von 9,21 eV. Bei beiden Energien liegt die *B3LYP*-Rechnung zu niedrig. Die *BP86*-Rechnung überschätzt die Anregungsenergie nur wenig und liegt bei der Ionisierungsenergie deutlich zu hoch.

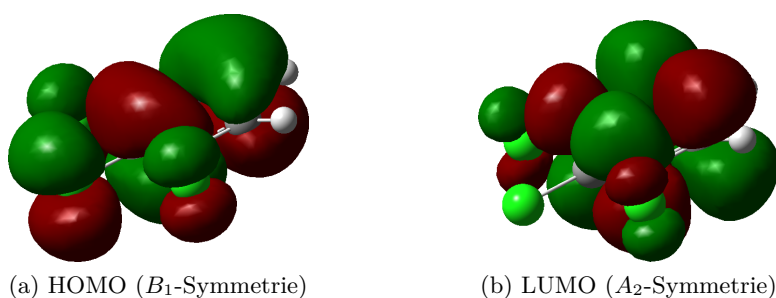


Abbildung 5.15: HOMO und LUMO von *1,2,3*-Trichlorbenzol
 Aus den Symmetrien der Orbitale ergibt sich eine $S_1(^1B_2) \leftarrow S_0(^1A_1)$ -Anregung.

Geometrieberechnungen

Die Geometrieberechnungen mit der TDDFT-Methode sind je nach gewähltem Funktional unterschiedlich. Mit dem *BP86*-Funktional wurde im S_1 -Zustand eine planare Geometrie erhalten. Mit dem *B3LYP*-Funktional wurde eine Geometrie berechnet, bei der ein Chlor-Atom aus der Molekülebene herausragt (siehe Abb. 5.16). Beiden (TD)DFT-Rechnungen ist gemein, dass die *C-Cl*-Bindung des mittleren Chlor-Atoms sehr stark von etwa 1,74 Å auf etwa 2,33 Å verlängert wird.

Ein anderes Bild ergaben die Rechnungen mit der *CC2*-Methode: Hier wurde wie bei der *BP86*-Rechnung im S_1 -Zustand eine planare Geometrie erhalten, jedoch blieben alle *C-Cl*-Bindungslängen fast unverändert. Die berechneten Geometrien der S_0 -, S_1 - und D_0 -Zustände von 1,2,3-Trichlorbenzol sind in den Tabellen Tab. 5.2 bis 5.4 gezeigt.

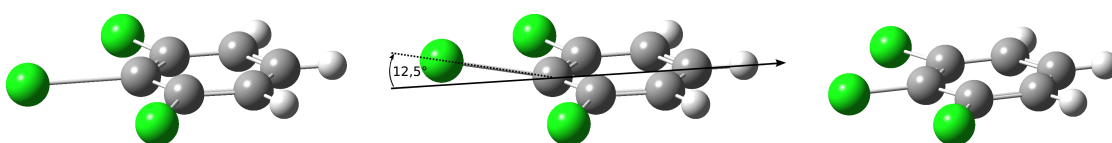


Abbildung 5.16: Berechnete Geometrien von 1,2,3-Trichlorbenzol: links BP86/TZVPP, mitte B3LYP/TZVPP, rechts CC2/cc-pVTZ.

Alle Rechnungen sagen eine Verzerrung des aromatischen Rings durch Schwächung des π -Systems bei der elektronischen Anregung voraus. Bei der Ionisierung kommt es dann zur Ausbildung einer Struktur, die dem Grundzustand wieder ähnlicher ist. Gleichzeitig verkürzen sich die *C-Cl*-Bindungslängen deutlich.

Frequenzberechnungen

Die berechneten Frequenzen stimmen für den S_0 - und D_0 -Zustand gut überein. Für den S_1 -Zustand wurden stark voneinander verschiedene Frequenzen erhalten, je nach verwendeter Rechenmethode (CIS, CC2, TDDFT) und verwendetem Funktional (TDDFT mit *BP86* und *B3LYP*). Durch die unterschiedlichen Geometrien, die mit den verschiedenen Methoden errechnet wurden, ergeben sich auch große Unterschiede in den berechneten Frequenzen. Besonders die Frequenzen der a_2 -symmetrischen Schwingungsmoden 10a, 16a und 17a wurden sehr unterschiedlich gerechnet: Hier sind Ergebnisse der TDDFT-Rechnungen etwa um den Faktor 2 größer als die mit der CC2-Methode berechneten Frequenzen. Weiterhin sehr auffällig ist die Diskrepanz bei der b_2 -symmetrischen Mode 15, die sich dadurch erklären lässt, dass die CC2-Rechnung keine auffällige Verlängerung der mittleren *C-Cl*-Bindung ergibt. In der Tabelle 5.5 auf Seite 82 sind die Ergebnisse der Frequenzrechnungen für 1,2,3-Trichlorbenzol zusammengefasst.

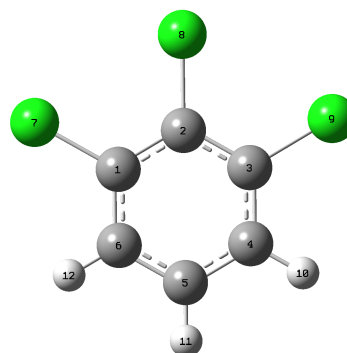
5 Messungen an halogenierten Benzolen

Der Vergleich der berechneten mit den gemessenen Frequenzen zeigt bei der CC2-Rechnung die beste Übereinstimmung. Die Geometrie des S_1 -Zustands wird jedoch von der *B3LYP/TZVPP*-Rechnung am besten wiedergegeben.

Tabelle 5.2: Berechnete Geometrien von 1,2,3-Trichlorbenzol für den S_0 -, S_1 - und D_0 -Zustand

Die Geometrien wurden mit Turbomole auf DFT- (S_0 , D_0) und TDDFT-Niveau (S_1) mit dem Funktional B3LYP und dem Basissatz TZVPP berechnet.

B3LYP/TZVPP	C_{2v}	C_s	C_{2v}
Bindungslänge / Å	S_0	S_1	D_0
$C1-C2$	1,400	1,372	1,391
$C2-C3$	1,400	1,372	1,412
$C3-C4$	1,389	1,436	1,439
$C4-C5$	1,387	1,384	1,370
$C5-C6$	1,387	1,384	1,397
$C6-C1$	1,389	1,436	1,428
$C1-Cl7$	1,741	1,730	1,699
$C2-Cl8$	1,731	2,349	1,708
$C3-Cl9$	1,741	1,730	1,685
$C4-H10$	1,080	1,081	1,081
$C5-H11$	1,081	1,080	1,081
$C6-H12$	1,080	1,081	1,082
Bindungswinkel / °			
$C1-C2-C3$	118,459	113,997	117,169
$C2-C3-C4$	120,791	124,447	121,631
$C3-C4-C5$	119,820	119,432	120,139
$C4-C5-C6$	120,319	118,193	118,895
$C5-C6-C1$	119,820	119,432	121,360
$C6-C1-C2$	120,791	124,447	120,805
$Cl7-C1-C2$	120,768	120,666	121,794
$C1-C2-Cl8$	120,771	122,401	121,688
$C4-C3-Cl9$	118,441	114,888	117,120
Diederwinkel / °			
$Cl7-C1-C6-H12$	0	- 1,486	0
$Cl7-C1-C2-Cl8$	0	14,907	0
$Cl9-C3-C4-H10$	0	1,494	0



5 Messungen an halogenierten Benzolen

Tabelle 5.3: Berechnete Geometrien von 1,2,3-Trichlorbenzol für den S_0 -, S_1 - und D_0 -Zustand

Die Geometrien wurden mit Turbomole auf DFT- (S_0 , D_0) und TDDFT-Niveau (S_1) mit dem Funktional BP86 und dem Basissatz TZVPP berechnet.

BP86/TZVPP	C_{2v}	C_{2v}	C_{2v}
Bindungslänge / Å	S_0	S_1	D_0
$C1-C2$	1,407	1,386	1,453
$C2-C3$	1,407	1,386	1,453
$C3-C4$	1,396	1,436	1,384
$C4-C5$	1,394	1,392	1,408
$C5-C6$	1,394	1,392	1,408
$C6-C1$	1,396	1,436	1,384
$C1-Cl7$	1,741	1,736	1,717
$C2-Cl8$	1,731	2,331	1,689
$C3-Cl9$	1,741	1,736	1,717
$C4-H10$	1,088	1,089	1,090
$C5-H11$	1,089	1,088	1,091
$C6-H12$	1,088	1,089	1,090
Bindungswinkel / °			
$C1-C2-C3$	118,429	112,501	119,362
$C2-C3-C4$	120,806	125,398	119,425
$C3-C4-C5$	119,773	119,300	119,794
$C4-C5-C6$	120,413	118,103	122,202
$C5-C6-C1$	119,773	119,301	119,802
$C6-C1-C2$	120,806	125,397	119,416
$Cl7-C1-C2$	120,476	119,867	119,953
$C1-C2-Cl8$	120,786	123,742	120,319
$C4-C3-Cl9$	118,717	114,734	120,627
Diederwinkel / °			
$Cl7-C1-C6-H12$	0	0	0
$Cl7-C1-C2-Cl8$	0	0	0
$Cl10-C4-C5-H11$	0	0	0

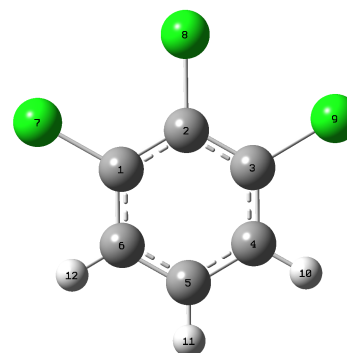
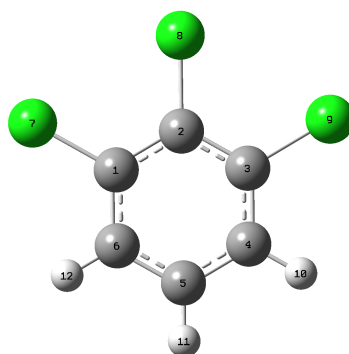


Tabelle 5.4: Berechnete Geometrien von 1,2,3-Trichlorbenzol für den S_0 - und S_1 -Zustand

Die Geometrien wurden mit Turbomole auf CC2-Niveau mit dem Basissatz cc-pVTZ berechnet.

CC2/cc-pVTZ	C_{2v}	C_{2v}
Bindungslänge / Å	S_0	S_1
$C1-C2$	1,404	1,444
$C2-C3$	1,404	1,444
$C3-C4$	1,394	1,428
$C4-C5$	1,392	1,420
$C5-C6$	1,392	1,420
$C6-C1$	1,394	1,428
$C1-Cl7$	1,726	1,707
$C2-Cl8$	1,717	1,698
$C3-Cl9$	1,726	1,707
$C4-H10$	1,080	1,080
$C5-H11$	1,081	1,080
$C6-H12$	1,080	1,080
Bindungswinkel / °		
$C1-C2-C3$	118,470	118,146
$C2-C3-C4$	120,807	120,736
$C3-C4-C5$	119,781	119,895
$C4-C5-C6$	120,354	120,593
$C5-C6-C1$	119,781	119,895
$C6-C1-C2$	118,470	120,736
$Cl7-C1-C2$	120,404	120,331
$C1-C2-Cl8$	120,765	120,927
$C4-C3-Cl9$	118,790	118,934
Diederwinkel / °		
$Cl7-C1-C6-H12$	0	0
$Cl7-C1-C2-Cl8$	0	0
$Cl10-C4-C5-H11$	0	0



5 Messungen an halogenierten Benzolen

Tabelle 5.5: Berechnete und beobachtete Schwingungsfrequenzen von 1,2,3-Trichlorbenzol

Die Tabelle enthält die berechneten und beobachteten Schwingungsfrequenzen (in cm^{-1}) des elektronischen Grundzustands (S_0), des ersten elektronisch angeregten Zustands (S_1) und des kationischen Grundzustands (D_0) von 1,2,3-Trichlorbenzol. Die experimentell bestimmten Frequenzen der Schwingungen im Grundzustand wurden [Sch63] entnommen.

			S_0 (C_{2v})			S_1	(C_s)	(C_{2v})	(C_{2v})	D_0 (C_{2v})		
Wilson	Sym.	exp.	B3LYP	BP86	CC2	exp.	B3LYP	BP86	CC2	exp.	B3LYP	BP86
9a	a_1	212 [†]	206	208	203	201	153	171	195	209	211	188
6a	a_1	352 [†]	346	346	347	312	399	392	309	267	345	237
1	a_1	513 [†]	506	506	514	497	535	518	497	523	528	508
7a	a_1	738 [†]	745	743	742		667	651	706		747	706
12	a_1	1050 [†]	1055	1050	1048		1086	974	1062		1112	1033
18a	a_1	1088 [†]	1104	1102	1099		1122	1091	996		1057	1045
19a	a_1	1161 [†]	1167	1167	1181		1156	1054	1334		1380	1137
13	a_1	1416 ^{‡b}	1437	1435	1426		1425	1392	1143		1161	1114
8a	a_1	1566 [†]	1603	1603	1593		1547	1507	1496		1606	1545
20a	a_1	3072 [†]	3188	3187	3218		3195	3125	3228		3196	3131
2	a_1	3072 [†]	3213	3211	3242		3216	3147	3250		3218	3150
10a	a_2	212 [†]	203	201	202	181	164	166	70		176	168
16a	a_2	524 ^{‡◊}	543	536	525	318	613	628	294	575	517	519
17a	a_2	896 [†]	922	907	890		998	1001	637		937	911
17b	b_1	90 ^{†◊}	84	83	84	29*	25	22	10	87	61	70
10b	b_1	242 [†]	249	248	244		185	172	152		256	230
16b	b_1	500 [‡]	524	521	507		421	400	288		444	422
4	b_1	697 [‡]	729	725	668		650	646	415		726	642
11	b_1	773 [‡]	789	790	774		817	793	569		828	771
5	b_1	963 [‡]	990	981	950		999	964	714		1017	972
15	b_2	212 [†]	211	215	209		84	82	201		223	201
3	b_2	400 [†]	402	404	398	371	392	368	364	332	288	376
6b	b_2	492 [†]	489	487	482	446	353	399	440	437	448	443
7b	b_2	791 [‡]	800	786	799		778	764	777		788	798
9b	b_2		1178	1177	1169		1156	1144	1164		1067	1114
18b	b_2	1192 [†]	1221	1220	1209		1084	1070	1089		1313	1100
14	b_2	1261 [†]	1291	1292	1403		1370	1352	1690		1204	1331
19b	b_2	1436 [‡]	1466	1462	1450		1406	1369	1377		1511	1392
8b	b_2	1566 [†]	1596	1597	1587		1474	1462	1480		1371	1425
20b	b_2	3072 [†]	3208	3206	3235		3202	3132	3241		3215	3139

[†] Raman-Linie, [‡] IR-Bande, [◊] aus Kombinationsbande, ^b korrigierte Fermi-Resonanz, * aus Oberton

5.2.7 Zusammenfassung

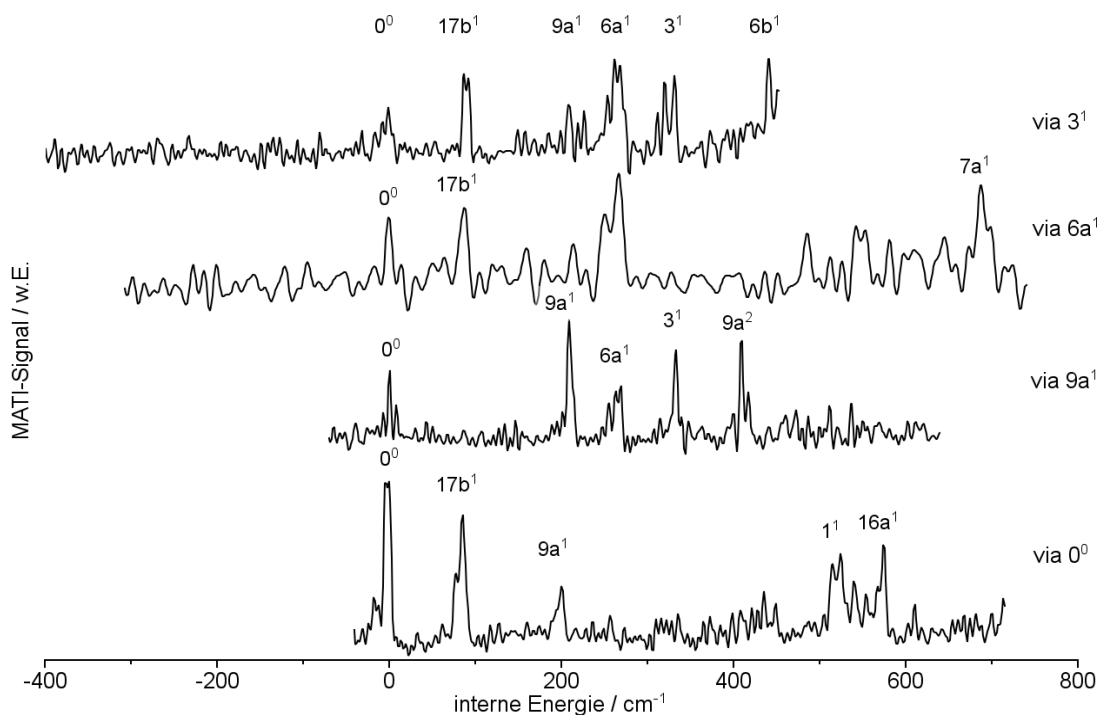


Abbildung 5.17: Alle MATI-Spektren von 1,2,3-Trichlorbenzol in der Übersicht

Das $(1+1')$ -REMPI-Spektrum von 1,2,3-Trichlorbenzol (Abb. 5.4 auf Seite 63) wird nicht von totalsymmetrischen Moden dominiert. Die intensivsten Banden im Spektrum konnten den b_2 -symmetrischen Schwingungen $6b^1$ und 3^1 zugeordnet werden. Diese sind durch Herzberg-Teller-Kopplung zwar erlaubt, ihre Intensität überrascht jedoch. Mit der 15^1 und der $7b^1$ könnten zwei weitere b_2 -symmetrische Schwingungen im Spektrum auftauchen; diese Moden konnten nicht zweifelsfrei identifiziert werden.

An totalsymmetrischen Schwingungen konnten die $9a^1$ -, die $6a^1$ - und die 1^1 -Mode identifiziert werden. Es ist zu erwarten, dass die Mode $7a^1$ ebenfalls im Spektrum zu sehen ist. Diese Schwingung konnte jedoch nicht zugeordnet werden.

Ebenfalls durch Herzberg-Teller-Kopplung erlaubt sind die a_2 -symmetrischen Schwingungen $10a^1$, $16a^1$ und $17a^1$, von denen nur die $16a^1$ -Mode im Spektrum zugeordnet werden konnte.

Die Schwingungsmoden mit b_1 -Symmetrie sind verboten und von diesen wird auch nur die $17b$ als totalsymmetrischer Oberton sehr schwach detektiert. Mögliche Obertöne oder Kombinationsbanden der anderen b_1 -symmetrischen Moden konnten nicht im Spektrum identifiziert werden.

5 Messungen an halogenierten Benzolen

Tabelle 5.6: Beobachtete Resonanzen von 1,2,3-Trichlorbenzol im D_0 -Zustand bei Anregung verschiedener S_1 -Zustände (in cm^{-1})

Mode	Zwischenzustand S_1				
	0	201	312	371	446
	0^0	$9a^1$	$6a^1$	3^1	$6b^1$
0^0	0	0	0	0	
$17b^1$	86		87	87	88 [#]
$9a^1$	203	209		201	
$6a^1$		270	267	269	
3^1		333		332	
$9a^2$		409			
$6b^1$				442	437 [#]
1^1	523				
$16a^1$	575				
$7a^1$			695		

[#] aus PIE-Spektrum

Die gemessenen Schwingungsfrequenzen sind im elektronisch angeregten Zustand fast immer kleiner als im elektronischen und kationischen Grundzustand, was auch durch die meisten quantenchemischen Rechnungen vorhergesagt wird. Dies ist konsistent mit der Annahme, dass es sich bei beiden Molekülen bei der elektronischen Anregung hauptsächlich um einen $\pi^* \leftarrow \pi$ -Übergang handelt. Durch Promotion eines Elektrons aus einem bindenden π -Orbital in ein antibindendes π^* -Orbital nimmt die Bindungsstärke im aromatischen System ab. Dies führt zu einer Aufweitung des aromatischen Rings und einer kleineren Kraftkonstante der Bindungen, was kleinere Schwingungsfrequenzen zur Folge hat. Dieser Effekt ist besonders deutlich bei Out-of-Plane-Schwingungen mit starker Chlor-Beteiligung ausgeprägt, wie z. B. der $17b$ -Schwingung. Dies spricht dafür, dass die Chlor-Atome verhältnismäßig stark an der elektronischen Anregung beteiligt sind.

Im REMPI-Spektrum des 1,2,3-Trichlorbenzols kann eine weitere Anomalität beobachtet werden: Beim simultanen Scannen der $6a^1$ -Schwingung der drei leichtesten Isotopomere ergab sich, dass die Schwingungsbande des $^{35}Cl_2$ ^{37}Cl -Isotopomers ungewöhnlich intensiv im Vergleich zu den Banden der anderen Isotopomere ist. Aufgrund der natürlichen Isotopenverteilung des Chlors sollte diese Bande etwa 20% schwächer sein. Der Intensitätsgewinn kann damit erklärt werden, dass die $6a^1$ -Schwingung des $^{35}Cl_2$ ^{37}Cl -Isotopomers zufällig resonant mit einem benachbarten elektronischen Zustand ist und an diesen koppelt.

Die nähere Untersuchung des kationischen Grundzustands von 1,2,3-Trichlorbenzol mit der MATI-Spektroskopie ergab, dass die In-plane-Schwingungsmoden $6a^1$ und $9a^1$ im D_0 -Zustand verstärkt auftreten. In den MATI-Spektren bei Anregung dieser Moden im S_1 -Zustand finden sich Hinweise, dass diese Schwingungen an einer Geometrieänderung während der Ionisierung beteiligt sind. Eine Sonderstellung scheint die $17b$ -Schwingung einzunehmen. Diese Mode ist in fast allen Spektren, die über verschiedene S_1 -Zwischenzustände aufgenommen wurden, mit bemerkenswerter Intensität aktiv. Es ist daher anzunehmen, dass auch diese Out-of-plane-Mode eine entscheidende Rolle beim Übergang vom S_1 - in den D_0 -Zustand spielt. Das bedeutet, dass 1,2,3-Trichlorbenzol im S_1 -Zustand nicht planar ist, sondern eine Geometrieverzerrung entlang der $17b$ -Schwingungskordinate erfährt. Dafür spricht auch das Auftreten des $17b^2$ -Obertons im REMPI-Spektrum.

Bei der elektronischen Anregung wird es sich daher nicht um einen reinen $\pi^* \leftarrow \pi$ -Übergang handeln, vielmehr sind wahrscheinlich auch nichtbindende Orbitale des Chlors involviert. Die quantenchemischen Rechnungen sind diesbezüglich nicht eindeutig: Alle Rechnungen kommen zu dem Ergebnis, dass es sich bei der Anregung um einen $\pi^* \leftarrow \pi$ -Übergang handelt. Dies sollte zu einer planaren Struktur unter Erhalt der C_{2v} -Symmetrie führen, da die elektronische Anregung im aromatischen Ring stattfindet. Zwei Rechnungen (*BP86/TZVPP* und *CC2/cc-pVTZ*) kommen auch zu diesem Ergebnis, mit *B3LYP/TZVPP* wurde jedoch eine Geometrie mit C_s -Symmetrie erhalten. Es ist hier also der Fall, dass nichtbindende Orbitale des Chlors einen stärkeren Einfluss haben und es zu einer Auslenkung des mittleren *Cl*-Atoms aus der Molekülebene kommt. Diese C_s -symmetrische Struktur entspricht der durch die MATI-Spektren gestützten vermuteten Geometrie des S_1 -Zustands.

5.3 1,3-Dichlor-2-fluorbenzol

5.3.1 REMPI-Spektrum des $S_1(^1B_2)$ -Zustands von 1,3-Dichlor-2-fluorbenzol

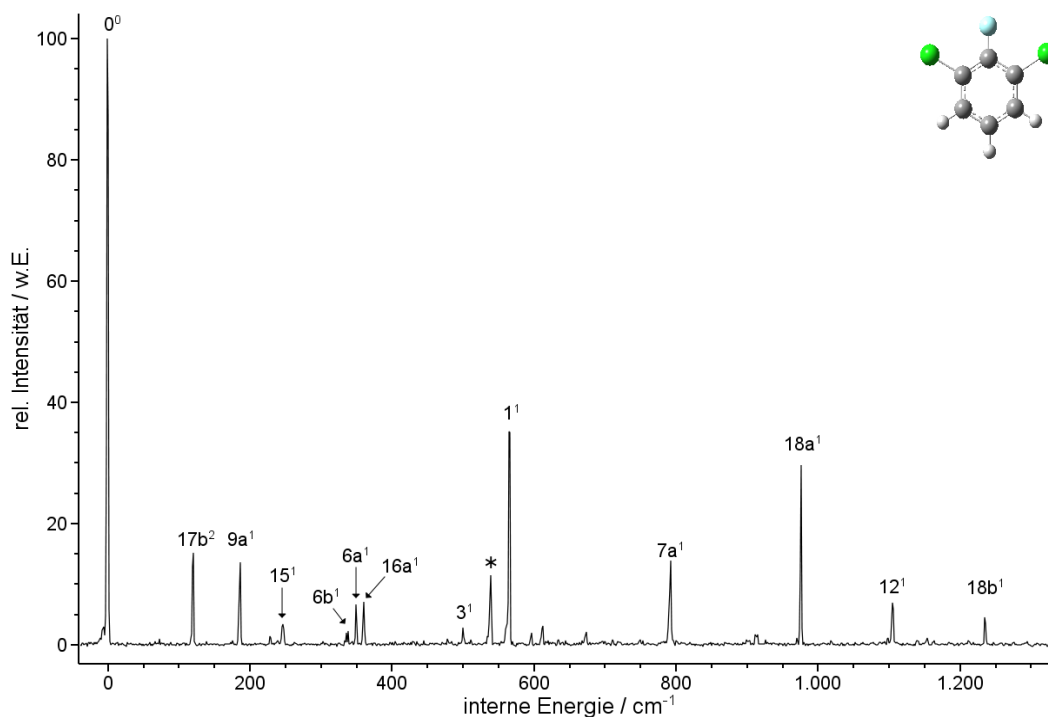


Abbildung 5.18: $(1+1')$ -REMPI-Spektrum von 1,3-Dichlor-2-fluorbenzol

Für das $(1+1')$ -REMPI-Spektrum von 1,3-Dichlor-2-fluorbenzol wurden die resonanten Niveaus des S_1 -Zustands mit dem Anregungslaser im Bereich von 264,2 bis 274,5 nm mit einem Inkrement von 0,01 nm gescannt, während der Ionisationslaser festfrequent mit 251 nm eingestrahlt wurde. Das erhaltene Spektrum in Einheiten interner Energie ist in Abb. 5.18 gezeigt.

Die elektronische Anregung von 1,3-Dichlor-2-fluorbenzol ist wie die des 1,2,3-Trichlorbenzols ein $S_1(^1B_2) \leftarrow S_0(^1A_1)$ -Übergang³; auch dieses Molekül gehört zur Punktgruppe C_{2v} . Demnach ergeben sich hier die gleichen Auswahlregeln wie beim 1,2,3-Trichlorbenzol: Nach Franck-Condon sind nur Übergänge in totalsymmetrische (a_1 -symmetrische) Schwingungsmoden erlaubt, Herzberg-Teller-Kopplung führt jedoch zusätzlich zu Übergängen

³Der elektronische Grundzustand ist totalsymmetrisch, die Symmetrie des ersten angeregten Zustands ergibt sich aus dem direkten Produkt der Symmetrien von HOMO und LUMO: $B_1 \times A_2 = B_2$.

Tabelle 5.7: Die im REMPI-Spektrum von 1,3-Dichlor-2-fluorbenzol beobachteten Schwingungsmoden und deren Zuordnung

Die Isotopen-Shifts sind für die beiden leichtesten Isotopomere angegeben. Die Shifts wurden mit einer planaren Geometrie mit der CIS-Methode berechnet.

Bezeichnung Wilson	Sym.	Energie cm^{-1}	beob. Shift cm^{-1}	ber. Shift cm^{-1}	rel. Intens.
0^0	a_1	0	0,5		100
$17b^2$	a_1^\dagger	120	0	0,1	
$9a^1$	a_1	186	1,2	2,0	14
		228	0		1
15^1	b_2	247	0	0,8	3
$6b^1$	b_2	337	0	1,8	2
$6a^1$	a_1	349	1,9	4,0	7
$16a^1$	a_2	360	0,7	0	7
3^1	b_2	500	0,2	0,2	3
$17a^1 / 10b^2 / 9a^1 6a^1 / 16b^1 / 11^1$	$a_2/a_1 / a_1 / b_1 / b_1$	539	0	0 / 0,3 / 4,0 / 0 / 0	11
1^1	a_1	565	0	1,0	35
		596	0		2
		612	0,8		3
		674	1,0		2
$7a^1$	a_1	792	0,1	0,1 / 1,8	14
		913	0,4		2
$18a^1$	a_1	977	0,1	0	30
12^1	a_1	1104	0,5	0,4	7
$18b^1$	b_2	1236	0,6	0	4

[†] Der Grundton ist b_1 -symmetrisch, der Oberton ist totalsymmetrisch

in Moden der Symmetrien a_2 und b_2 .

Der elektronische Ursprung des S_1 -Zustands wurde bei $274,28 \pm 0,01 \text{ nm}$ ($36460 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$) gefunden. Auch hier wurden zur genauen Bestimmung der Anregungsenergie alle drei Isotopomere mit einem Inkrement von $0,001 \text{ nm}$ im Bereich des elektronischen Ursprungs gemessen. Hierbei wurde analog zum 1,2,3-Trichlorbenzol ein Blau-Shift vom leichtesten zum schwersten Isotopomer von $0,5 \text{ cm}^{-1}$ festgestellt (siehe Abb. 5.19).

Das REMPI-Spektrum im Bereich bis 1300 cm^{-1} (siehe Abb. 5.18 auf der vorherigen Seite) wird vom 0^0 -Übergang und den totalsymmetrischen Moden 1^1 (565 cm^{-1}) und $18a^1$ (977 cm^{-1}) dominiert. Weitere a_1 -symmetrische Moden mit geringerer Intensität sind $9a^1$ (186 cm^{-1}), $6a^1$ (349 cm^{-1}), $7a^1$ (792 cm^{-1}) und 12^1 (1104 cm^{-1}).

Mit der $16a^1$ -Schwingung bei 360 cm^{-1} konnte eine a_2 -symmetrische Mode identifiziert werden. Die beiden verbleibenden Moden dieser Symmetrie konnten nicht zugeordnet werden: Die Rechnungen sagen für die $10a^1$ Frequenzen zwischen 71 und 123 cm^{-1} voraus; die $17a^1$ sollte zwischen 616 und 1060 cm^{-1} liegen (vgl. Tab. 5.12 auf Seite 103). Möglicherweise ist eine der beiden kleinen Banden bei 600 cm^{-1} die $17a^1$. Als $10a^1$ käme die Bande bei 120 cm^{-1} in Frage, die jedoch aufgrund der erhaltenen MATI-Spektren als $17b^2$ identifiziert werden konnte.

Die b_1 -symmetrischen Moden sind symmetrieverboten und von diesen wird als Grund-

ton auch keine im Spektrum identifiziert. Ähnlich dem *1,2,3*-Trichlorbenzol kann auch die $17b^2$ -Schwingung beobachtet werden, hier sogar sehr intensiv bei 120 cm^{-1} . Durch die MATI-Spektren konnte diese Zuordnung auch verifiziert werden. Die quantenchemischen Rechnungen sind bei dieser Schwingung nicht eindeutig. Die beiden TDDFT-Rechnungen sagen die $17b^1$ bei 31 bzw. 38 cm^{-1} voraus, die CC2-Rechnung passt mit 52 cm^{-1} viel besser zum gemessenen Wert von 60 cm^{-1} (Hälfte des Obertons $17b^2$). Weitere b_1 -symmetrische Moden könnten ebenfalls als Obertöne im Spektrum zu finden sein, allerdings lässt sich dahingehend keine gesicherte Zuordnung treffen.

An b_2 -symmetrischen Schwingungen beobachtet man bei 247 cm^{-1} die 15^1 , bei 337 cm^{-1} die $6b^1$, bei 500 cm^{-1} die 3^1 und bei 1236 cm^{-1} die $18b^1$. Die beiden letzteren passen sehr gut zu den berechneten Werten beider Rechenmethoden (TDDFT und CC2). Bei der 15^1 - und der $6b^1$ -Schwingung zeigt sich wie auch schon bei der $17b^1$ ein deutlicher Unterschied zwischen TDDFT-Methode einerseits und CC2-Methode andererseits: Die CC2-Rechnung passt mit den gerechneten Frequenzen von 227 cm^{-1} (15^1) und 319 cm^{-1} ($6b^1$) sehr viel besser zu den gemessenen Werten von 247 und 337 cm^{-1} . In den TDDFT-Rechnungen liegen die beiden Schwingungsmoden bei 62 bzw. 61 cm^{-1} (15^1) und 209 bzw. 202 cm^{-1} ($6b^1$).

Beim *1,3*-Dichlor-*2*-fluorbenzol kommt es analog zum *1,2,3*-Trichlorbenzol zu Frequenzverschiebungen der Isotopomere in Abhängigkeit der Beteiligung der *Cl*-Atome an der Schwingung. Die im REMPI-Spektrum beobachteten Verschiebungen sind mit ihren Zuordnungen in Tab. 5.7 auf der vorherigen Seite aufgelistet. Der Vergleich von gemessenen und berechneten Isotopie-Verschiebungen kann Hilfestellung bei der Zuordnung von Schwingungsbanden geben. Die Zuordnung der Bande bei 792 cm^{-1} ist ein Beispiel dafür: Hier wurde aufgrund des geringen Shifts von lediglich $0,1\text{ cm}^{-1}$ die $7a^1$ zugeordnet. Die $7b^1$ -Mode als Alternativ-Zuordnung wurde verworfen, weil hier der Shift mit $1,8\text{ cm}^{-1}$ deutlich größer ausfallen sollte. Die Bande bei 539 cm^{-1} (in Abb. 5.18 auf Seite 86 mit \star markiert) konnte jedoch auch mit Hilfe der Isotopie-Verschiebung nicht eindeutig zugeordnet werden. Drei Grundtöne ($17a^1$, $16b^1$, 11^1) kommen laut quantenchemischen Rechnungen in Frage. Von diesen sind aber $16b^1$ und 11^1 b_1 -symmetrisch und damit symmetrieverboten. Die a_2 -symmetrische $17a^1$ -Schwingung wurde mit TDDFT zu 1045 bzw. 1060 cm^{-1} , mit CC2 zu 616 cm^{-1} berechnet. Weiterhin kommen als Zuordnungen der a_1 -symmetrische Oberton $10b^2$ und die Kombinationsbande $9a^16a^1$ (ebenfalls a_1 -Symmetrie) in Frage. Letztere sollte einen deutlichen Isotopen-Shift aufweisen, was jedoch bei der gemessenen Bande nicht der Fall ist. Der Oberton $10b^2$ ist zwar symmetrieerlaubt, erscheint jedoch auch recht unwahrscheinlich, da vor allem die mit der CC2-Methode für diese Schwingung berechnete Frequenz (178 cm^{-1}) weit von dem hypothetischen Wert

von mindestens 270 cm^{-1} entfernt ist. Als wahrscheinlichste Zuordnung erscheint somit die $17a^1$.

In Tab. 5.12 auf Seite 103 sind die berechneten und beobachteten Schwingungen des S_1 -Zustands zusammengefasst.

5 Messungen an halogenierten Benzolen

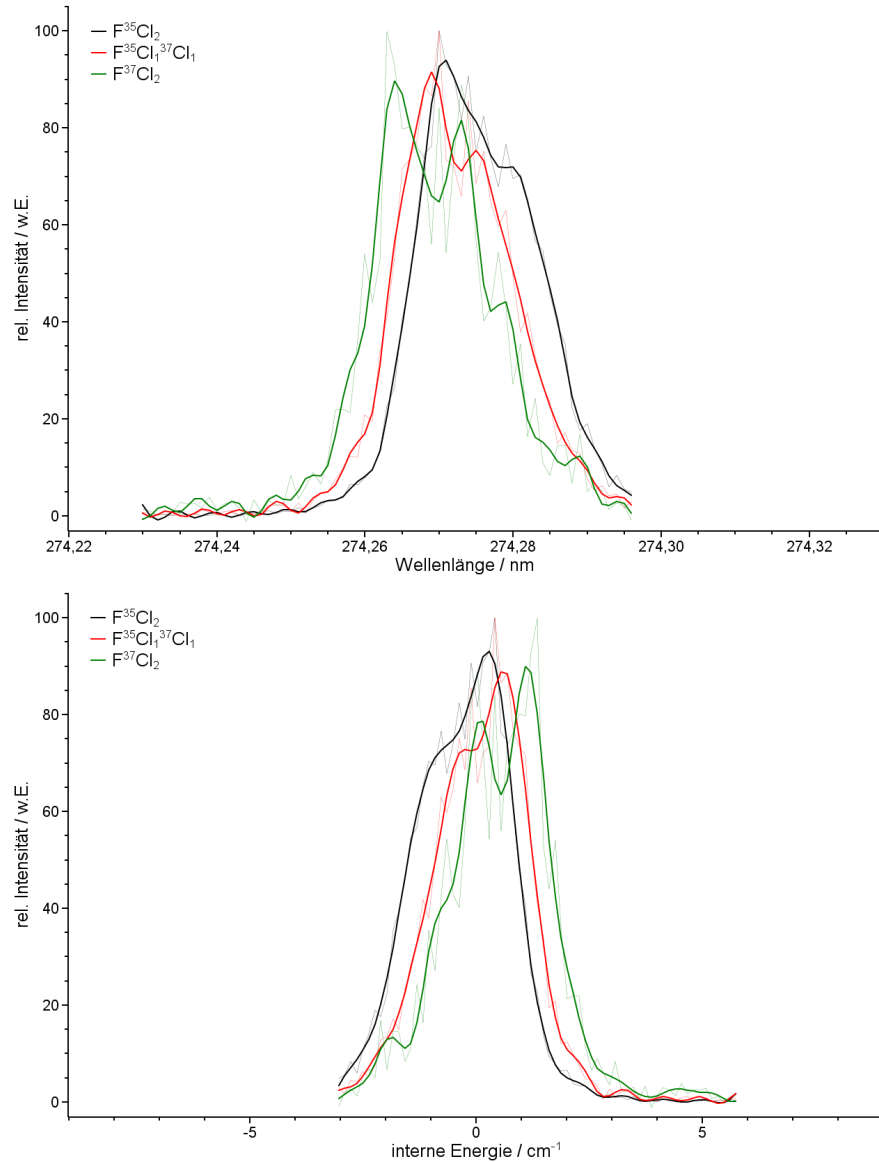


Abbildung 5.19: REMPI-Spektren der 0^0 -Übergangs von 1,3-Dichlor2-fluorbenzol: Die drei Isotopomere im Vergleich

Oben: Die Isotopomere wurden gleichzeitig mit einem Inkrement von 0,001 nm gescannt. Die Messwerte sind dünn dargestellt. Zur besseren Beurteilung der Banden wurden die Messdaten geglättet (dicke Linien). Der 0^0 -Übergang des leichtesten und gleichzeitig häufigsten Isotopomers wurde bei $274,28 \pm 0,01$ nm (36460 ± 2 cm $^{-1}$) gefunden. Die Halbwertsbreiten der drei Isotopomere sind gleich (0,02 nm). Bei allen Isotopomeren ist in der Bande ansatzweise ein P-Zweig (zu größeren Wellenlängen hin) und ein R-Zweig (zu kleineren Wellenlängen hin) zu erkennen. Unten dieselbe Messung: Alle drei Isotopomere wurden in ihrer Intensität auf 100 normiert. Zu erkennen ist ein Blau-Shift des 0^0 -Übergangs vom leichtesten zum schwersten Isotopomer von 0,5 cm $^{-1}$.

5.3.2 MATI-Spektrum über den elektronischen Ursprung im S_1 -Zustand

Für einen tieferen Einblick in die molekulare Struktur des 1,3-Dichlor-2-fluorbenzols wurden MATI-Spektren über die S_1 -Zwischenzustände 0^0 , $17b^2$, $9a^1$ und 1^1 aufgenommen. Die beobachteten Resonanzen sind in Tab. 5.8 auf Seite 97 aufgelistet.

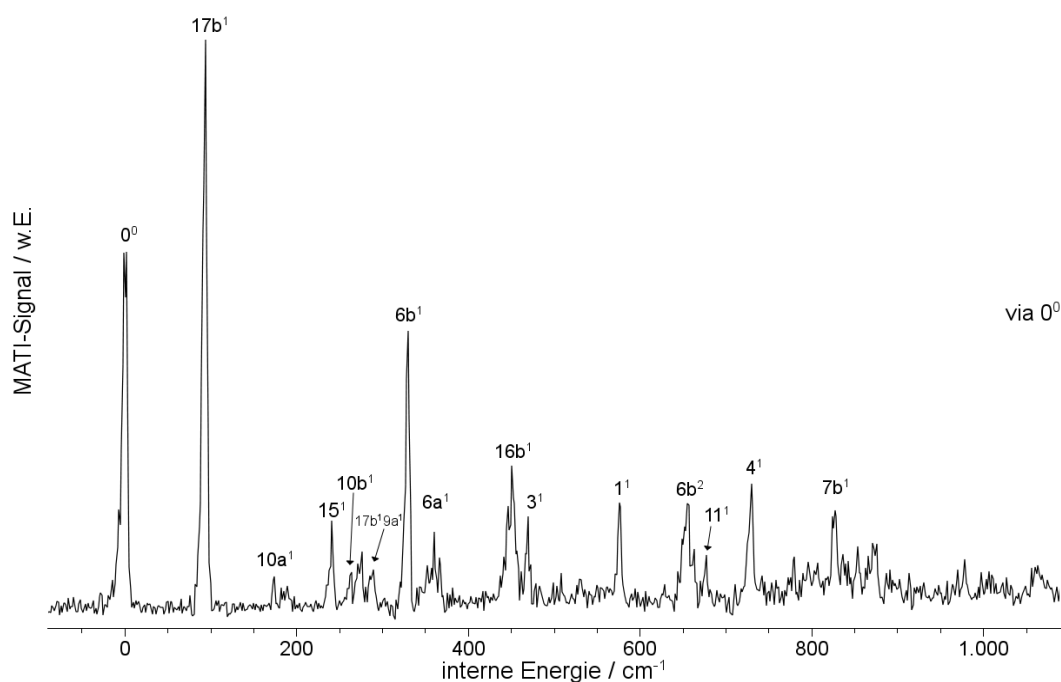


Abbildung 5.20: MATI-Spektrum von 1,3-Dichlor-2-fluorbenzol bei Anregung des elektronischen Ursprungs im S_1

Das Spektrum, welches bei Anregung des elektronischen Ursprungs des S_1 -Zustands erhalten wurde, ist in Abb. 5.20 gezeigt.

Der Ursprung des ionischen Grundzustands $D_0(^2B_1)$ und damit die adiabatische Ionisierungsenergie liegt bei $75242 \pm 6 \text{ cm}^{-1}$ ($9,3288 \pm 0,0007 \text{ eV}$). Der so bestimmte Wert ist der präziseste Wert, der bislang gemessen wurde. Mohraz et al. erhielten mit Photoelektronenspektroskopie einen Wert von $9,32 \pm 0,02 \text{ eV}$ [Moh80]. Der hier mit der MATI-Spektroskopie bestimmte Wert liegt innerhalb der von Mohraz et al. angegebenen Fehlergrenzen und ist um zwei Größenordnungen genauer.

Neben dem 0^0 -Übergang sind in diesem Spektrum weitere Resonanzen zu erkennen. Überraschend ist vor allem die Intensität der b_1 -symmetrischen $17b^1$ -Schwingung (95 cm^{-1}), die die stärkste Mode im Spektrum ist. So kommt es bereits hier zu einem Bruch der Vorzugsregel und wie schon beim 1,2,3-Trichlorbenzol ist es die Out-of-plane-

Schwingung $17b$, die hier eine große Rolle spielt. Zusätzlich ist diese Schwingung auch als Kombinationsbande $17b^1 9a^1$ bei 288 cm^{-1} zu finden. Insgesamt ist die hohe Anzahl aktiver Schwingungen mit b_1 -Symmetrie bemerkenswert. Neben der $17b^1$ findet man im Spektrum auch die $10b^1$ (264 cm^{-1}), die $16b^1$ (452 cm^{-1}), die 11^1 (678 cm^{-1}) und die 4^1 (732 cm^{-1}). Eine weitere aktive Out-of-plane-Schwingung, allerdings mit a_2 -Symmetrie, ist die $10a^1$ bei 174 cm^{-1} , die nur wenig intensiv ist. An In-plane-Schwingungsmoden finden sich die totalsymmetrischen Schwingungen $6a^1$ bei 361 cm^{-1} und 1^1 bei 578 cm^{-1} , sowie die b_2 -symmetrischen 15^1 (242 cm^{-1}), $6b^1$ (331 cm^{-1}), 3^1 (471 cm^{-1}) und $7b^1$ (827 cm^{-1}). Die $6b$ -Schwingung tritt darüberhinaus auch als Oberton $6b^2$ bei 657 cm^{-1} auf.

Die Aktivität so vieler Out-of-plane-Schwingungen bei Anregung über den elektronischen Ursprung des S_1 -Zustands ist außergewöhnlich und legt den Schluss nahe, das auch beim *1,3*-Dichlor-*2*-fluorbenzol durch die Anregung und Ionisierung eine Verzerrung der Geometrie aus der Molekülebene heraus auftritt.

5.3.3 MATI-Spektrum über die S_1 $17b^2$ -Bande

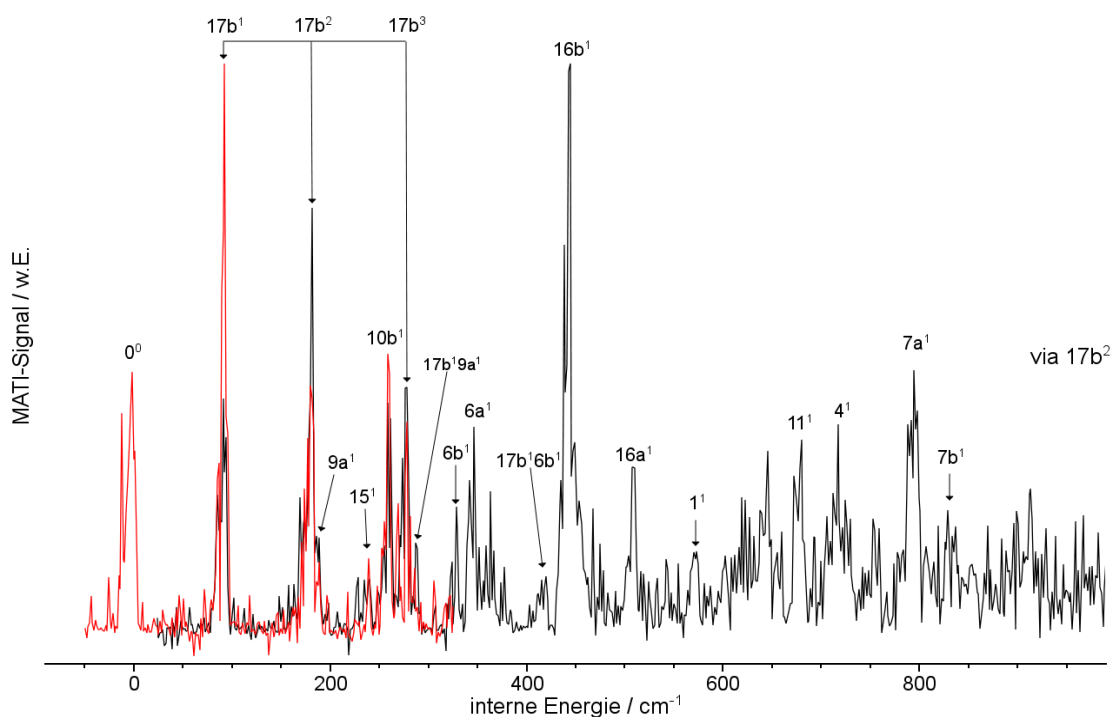


Abbildung 5.21: MATI-Spektrum von *1,3*-Dichlor-*2*-fluorbenzol bei Anregung der $17b^2$ -Mode im S_1 . Das Spektrum wurde aus zwei überlappenden Messungen zusammengesetzt, die im Bereich der beiden Peaks bei 270 cm^{-1} angepasst wurden.

Das MATI-Spektrum, das bei Anregung der $17b^2$ -Resonanz im elektronisch angeregten Zustand erhalten wurde, erhärtet den Verdacht einer Geometrieänderung entlang der $17b$ -Mode (siehe Abb. 5.21 auf der vorherigen Seite). Auch hier kommt es zu einem Bruch der Vorzugsregel: Eigentlich sollte die $17b^2$ -Mode der intensivste Peak im Spektrum sein. Viel stärker jedoch sind hier die beiden Schwingungen $17b^1$ und $16b^1$ zu sehen. Die $17b$ -Schwingung tritt sogar als Progression mit den Schwingungsquanten eins, zwei und drei sowie als Kombinationsbande $17b^19a^1$ und $17b^16b^1$ auf. Dies sind deutliche Hinweise auf eine Geometrieänderung entlang dieser Schwingungskordinate während der Anregung und Ionisierung. Die $17b$ -Normalschwingung ist zusammen mit der $16b$ -Normalmode in Abb. 5.22 gezeigt. Beides sind b_1 -symmetrische Out-of-plane-Schwingungen. Während bei der $17b$ hauptsächlich der halogenierte Teil des Moleküls schwingt (die beiden äußeren Cl -Atome schwingen gegensinnig zum F -Atom aus der Ringebene heraus), ist bei der $16b$ -Schwingung eher der andere Teil des Moleküls zusammen mit dem Ring in Bewegung (der aromatische Ring knickt dabei in eine Art Sessel-Konformation). Die quantenchemischen Rechnungen (DFT-Niveau) ergaben für den ionischen Grundzustand Frequenzen von 88 und 85 cm^{-1} für die $17b^1$ sowie 455 und 441 cm^{-1} für die $16b^1$. Dies passt sehr gut zu den gemessenen Werten von 95 und 452 cm^{-1} .

Im dritten Teilbild von Abb. 5.22 ist die Normalmode $16a$ zu sehen, die auch im Spektrum bei 510 cm^{-1} auftritt, allerdings deutlich schwächer als die $16b^1$. Die $16a$ -Schwingung ist eine a_2 -symmetrische Out-of-plane-Mode, bei der der aromatische Ring eine Twist-Bewegung ausführt und die äußeren Cl -Atome gegensinnig aus der Molekülebene ausgelenkt werden. Diese Schwingung wurde nur in diesem Spektrum identifiziert und mit Hilfe der DFT-Rechnungen zugeordnet, die die $16a$ mit 498 und 476 cm^{-1} berechneten.

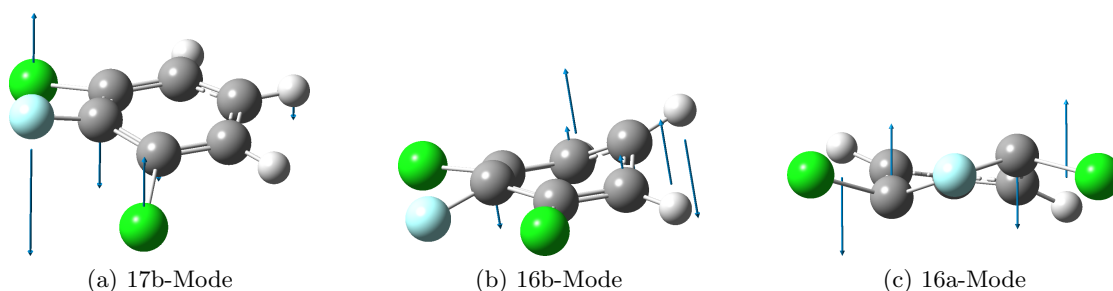
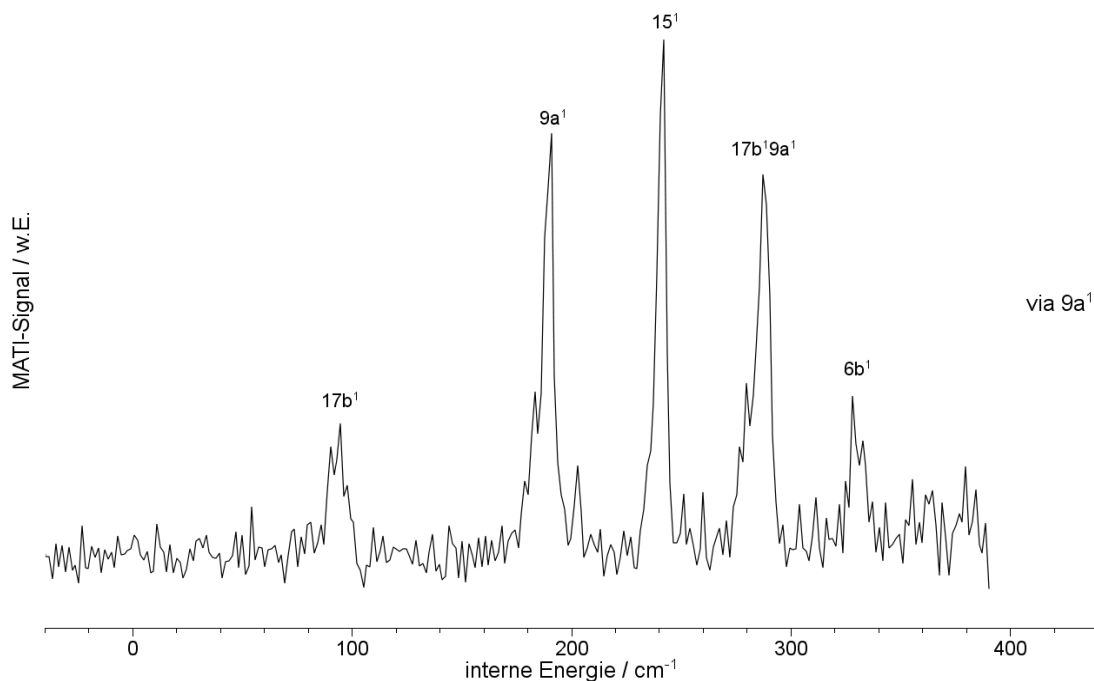


Abbildung 5.22: Die $17b$ -, $16b$ - und die $16a$ -Normalschwingung von 1,3-Dichlor-2-fluorbenzol. Die Bilder zeigen die durch die jeweilige Schwingungsmode verzerrte Geometrie des Moleküls. Die Pfeile deuten die Bewegungen der einzelnen Atome bei der Schwingung an: je länger der Pfeil, desto stärker die Bewegung.

5.3.4 MATI-Spektrum über die S_1 $9a^1$ -BandeAbbildung 5.23: MATI-Spektrum von 1,3-Dichlor-2-fluorbenzol bei Anregung der $9a^1$ -Mode im S_1

Das MATI-Spektrum bei Anregung der totalsymmetrischen $9a^1$ -Schwingung im S_1 zeigt einen weiteren Zusammenbruch der Vorzugsregel. Nicht der vertikale Übergang in den D_0 -Zustand (die $9a^1$ -Schwingung bei 190 cm^{-1}) ist die dominierende Resonanz im Spektrum, sondern die 15^1 -Schwingung bei 242 cm^{-1} . Weitere aktive Moden sind hier wieder die $17b^1$, die zusätzlich auch als Kombinationsbande $17b^1 9a^1$ zu finden ist, und die $6b^1$ bei 331 cm^{-1} . Die drei gemessenen Resonanzen $9a^1$, 15^1 und $6b^1$ zeigen eine hervorragende Übereinstimmung mit den errechneten Werten (195 und 189 cm^{-1} für die $9a^1$, 233 und 253 cm^{-1} für die 15^1 sowie 300 und 331 cm^{-1} für die $6b^1$). Die $9a$ -Normalmode ist zusammen mit der 15 und der $6b$ in der Abb. 5.24 auf der nächsten Seite gezeigt. Hier wird auch die Ähnlichkeit der drei Schwingungsmoden deutlich: Wie im 1,2,3-Trichlorbenzol kommt es hier durch die Substitution der drei H -Atome mit Cl - bzw. F -Atomen neben der Aufhebung der Entartung der originalen Benzol-Schwingungen $9a/9b$ und $6a/6b$ zu einer starken Kopplung der Bewegung der schweren Halogen-Atome an den aromatischen Ring. Diese Kopplung führt dann zur Ähnlichkeit dieser drei Schwingungen.

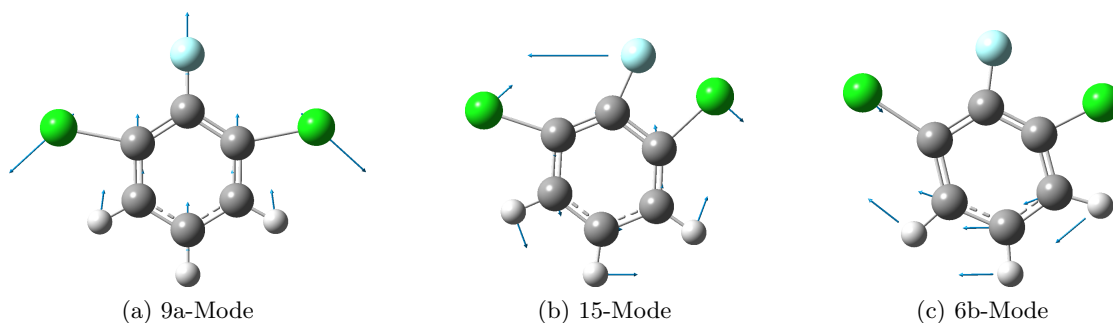


Abbildung 5.24: Die 9a-, 15- und die 6b-Normalschwingung von 1,3-Dichlor-2-fluorbenzol

Die Bilder zeigen die durch die jeweilige Schwingungsmode verzerrte Geometrie des Moleküls. Die Pfeile deuten die Bewegungen der einzelnen Atome bei der Schwingung an: je länger der Pfeil, desto stärker die Bewegung.

5.3.5 MATI-Spektrum über den S_1 1^1 -Zustand

Auch das MATI-Spektrum, das bei Anregung der 1^1 -Schwingung im elektronisch angeregten Zustand erhalten wurde, bestätigt die Vermutung, dass sich die Geometrie des 1,3-Dichlor-2-fluorbenzols u. a. entlang der $17b$ -Mode während der Anregung und Ionisierung ändert. Auch in diesem Spektrum ist ein Zusammenbruch der Vorzugsregel zu sehen, wieder ist die $17b^1$ -Schwingung der dominierende Peak (siehe Abb. 5.25 auf der nächsten Seite). Weitere aktive Schwingungsmoden sind die 15^1 , die $6b^1$ und die 1^1 , deren detektierte Frequenz von 578 cm^{-1} sehr gut zu den errechneten Werten von 603 und 586 cm^{-1} passt. Die 1-Normalschwingung ist im Benzol die sog. Ring-Atmungsschwingung, bei der sich der aromatische Ring gleichmäßig weitet. Durch die Substitution von drei H -Atomen mit den schweren Halogen-Atomen verändert sich das Muster der Schwingung sehr stark und ähnelt eher dem der $6a$. In Abb. 5.26 auf der nächsten Seite sind beide Normalmoden gezeigt.

5 Messungen an halogenierten Benzolen

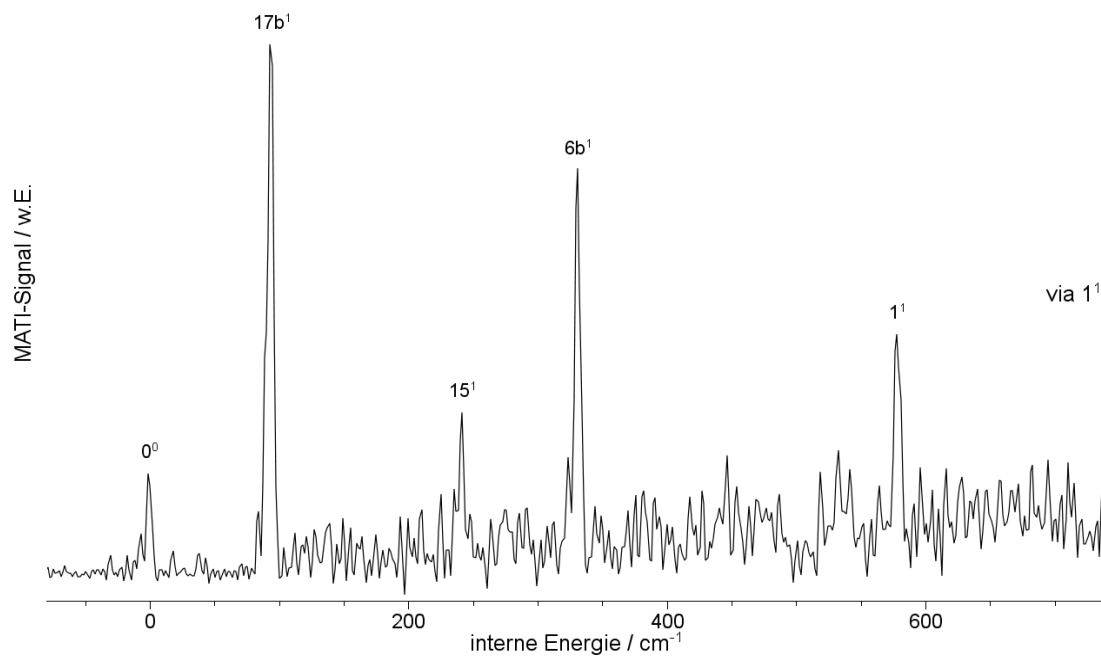


Abbildung 5.25: MATI-Spektrum von 1,3-Dichlor-2-fluorbenzol bei Anregung der 1¹-Mode im S₁

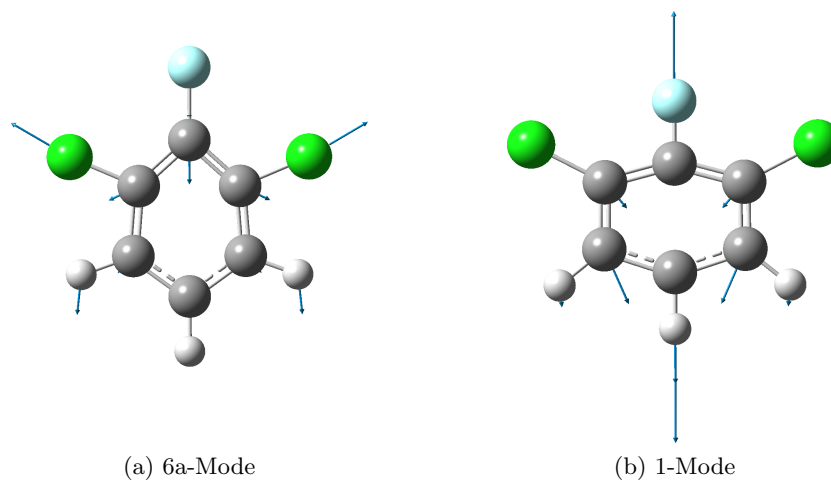


Abbildung 5.26: Die 6a- und die 1-Normalschwingung von 1,3-Dichlor-2-fluorbenzol
 Die Bilder zeigen die durch die jeweilige Schwingungsmode verzerrte Geometrie des Moleküls. Die Pfeile deuten die Bewegungen der einzelnen Atome bei der Schwingung an: je länger der Pfeil, desto stärker die Bewegung.

Tabelle 5.8: Die in MATI-Spektren von 1,3-Dichlor-2-fluorbenzol beobachteten Schwingungsmoden bei Anregung verschiedener Zwischenzustände

Mode	Zwischenzustand S_1			
	0^0	$17b^2$	$9a^1$	1^1
0^0	0	0		0
$17b^1$	95	94	95	95
$10a^1$	175			
$17b^2$		187		
$9a^1$		190	190	
15^1	242	242	242	241
$10b^1$	264	264		
$17b^3$		280		
$17b^1 9a^1$	288	(288)	288	
$6b^1$	331	330	331	331
$6a^1$	361	361		
$17b^1 6b^1$		423		
$16b^1$	452	448		
3^1	471			
$16a^1$		510		
1^1	578	576		578
$6b^2$	657			
11^1	678	680		
4^1	732	728		
$7a^1$		798		
$7b^1$	827			

5.3.6 Quantenchemische Rechnungen

Die Berechnungen für das *1,3*-Dichlor-*2*-fluorbenzol wurden analog zu denen des *1,2,3*-Trichlorbenzols durchgeführt (vgl. Abschnitt 5.2.6 auf Seite 76). Für jeden Zustand (S_0 , S_1 und D_0) wurde zunächst eine Geometrieoptimierung und anschließend eine Frequenzrechnung durchgeführt. Alle drei Zustände wurden dabei jeweils mit den Niveaus *B3LYP/TZVPP* und *BP86/TZVPP* berechnet. S_0 - und S_1 -Zustand wurden zusätzlich mit der CC2-Methode und der Dunning-Basis *cc-pVTZ* berechnet.

Die Rechnungen postulieren auch für das *1,3*-Dichlor-*2*-fluorbenzol eine $\pi^* \leftarrow \pi$ -Anregung in den S_1 -Zustand. Das HOMO und das LUMO sind in Abb. 5.27 gezeigt. Die berechneten Anregungsenergien betragen 5,06 eV (*B3LYP/TZVPP*), 4,71 eV (*BP86/TZVPP*) und 4,44 eV (*CC2/cc-pVTZ*) berechnet und passen gut zum experimentellen Wert von 4,52 eV. Die CC2-Rechnung liegt nur 0,08 eV unter dem gemessenen Wert; die anderen beiden Rechnungen liegen deutlich oberhalb. Die errechneten Ionisierungsenergien (9,00 eV mit *B3LYP/TZVPP* und 8,97 eV mit *BP86/TZVPP*) liegen im Bereich des experimentellen Wertes von 9,32 eV, werden aber von beiden Verfahren etwas zu niedrig gerechnet.

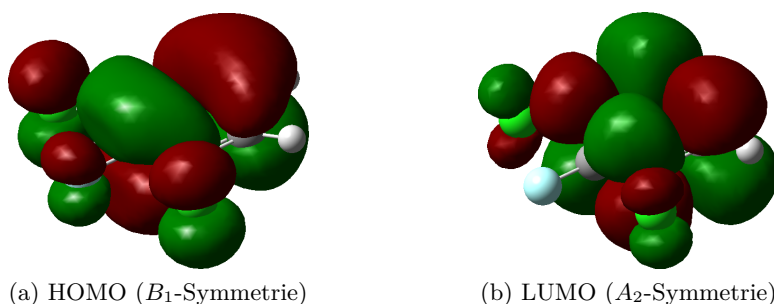


Abbildung 5.27: HOMO und LUMO von *1,3*-Dichlor-*2*-fluorbenzol
 Aus den Symmetrien der Orbitale ergibt sich eine $S_1(^1B_2) \leftarrow S_0(^1A_1)$ -Anregung.

Geometrieberechnungen

Auch die Geometrie von *1,3*-Dichlor-*2*-fluorbenzol wird je nach gewählter Methode anders berechnet. Hier sind die beiden mit TDDFT (*B3LYP*- und *BP86*-Funktional) berechneten Geometrien des S_1 -Zustands sehr ähnlich: Beide Rechnungen sagen eine planare Struktur mit C_S -Symmetrie voraus. Auffällig ist dabei die Streckung einer *C-Cl*-Bindung von etwa 1,74 Å auf etwa 2,35 Å, während die andere *C-Cl*-Bindung sowie die *C-F*-Bindung fast unverändert bleiben. Die CC2-Methode sagt für den angeregten Zustand eine Struktur

mit C_2 -Symmetrie voraus. Die beiden Chlor-Atome werden hier um denselben Winkel entgegengesetzt aus der Molekülebene ausgelenkt, während das Fluor-Atom in der Ebene verbleibt. Die Bindungslängen $C-Cl$ und $C-F$ ändern sich dabei praktisch nicht (siehe Abb. 5.28).

Die berechneten Geometrien der S_0 -, S_1 - und D_0 -Zustände von 1,3-Dichlor-2-fluorbenzol sind in den Tabellen 5.9 bis 5.11 gezeigt.



Abbildung 5.28: Berechnete Geometrien von 1,3-Dichlor-2-fluorbenzol: links B3LYP bzw. BP86 mit TZVPP-Basis, rechts CC2/cc-pVTZ.

Alle Rechnungen sagen eine Verzerrung des aromatischen Rings durch Schwächung des π -Systems bei der elektronischen Anregung voraus. Der D_0 -Zustand ist dem S_0 -Zustand wieder sehr ähnlich. Im Falle der TDDFT-Rechnungen sind auch die $C-Cl$ -Bindungslängen wieder verkürzt.

Frequenzberechnungen

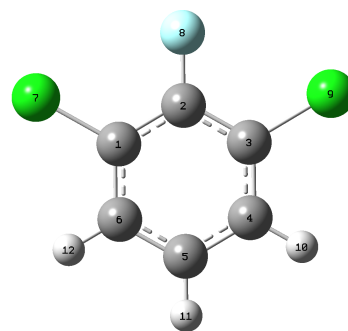
Die berechneten Frequenzen stimmen für den S_0 - und D_0 -Zustand gut überein. Für den S_1 -Zustand wurden auch hier je nach verwendeter Rechenmethode (CIS, CC2, TDDFT) stark voneinander verschiedene Frequenzen erhalten. Die Ursache dafür liegt auch hier in den unterschiedlichen Geometrien, die mit den verschiedenen Methoden errechnet wurden, begründet. Auch im Falle von 1,3-Dichlor-2-fluorbenzol sind die errechneten Frequenzen der a_2 -symmetrischen Schwingungsmoden $10a$, $16a$ und $17a$ sehr unterschiedlich: Die Diskrepanzen liegen in der Größenordnung von Faktor 2 (TDDFT-Rechnungen im Vergleich zur CC2-Methode). Äußerst auffällig ist die Diskrepanz bei der b_2 -symmetrischen Mode 15. Die CC2-Rechnung sagt hier eine um den Faktor 4 größere Frequenz als die der TDDFT-Rechnungen voraus. Der Grund dafür ist in der deutlich unterschiedlich berechneten Minimumstruktur des S_1 -Zustands zu suchen. In der Tabelle 5.12 auf Seite 103 sind die Ergebnisse der Frequenzrechnungen für 1,3-Dichlor-2-fluorbenzol zusammengefasst. Der Vergleich zeigt, dass die CC2-Rechnung des S_1 -Zustands die beste Übereinstimmung mit den gemessenen Frequenzen liefert.

5 Messungen an halogenierten Benzolen

Tabelle 5.9: Berechnete Geometrien von 1,3-Dichlor-2-fluorbenzol für den S_0 -, S_1 - und D_0 -Zustand

Die Geometrien wurden mit Turbomole auf DFT- (S_0 , D_0) und TDDFT-Niveau (S_1) mit dem Funktional B3LYP und dem Basissatz TZVPP berechnet.

B3LYP/TZVPP	C_{2v}	C_S	C_{2v}
Bindungslänge / Å	S_0	S_1	D_0
<i>C1-C2</i>	1,391	1,364	1,438
<i>C2-C3</i>	1,391	1,445	1,438
<i>C3-C4</i>	1,389	1,403	1,373
<i>C4-C5</i>	1,389	1,370	1,407
<i>C5-C6</i>	1,389	1,370	1,407
<i>C6-C1</i>	1,389	1,380	1,373
<i>C1-Cl7</i>	1,739	2,358	1,698
<i>C2-F8</i>	1,334	1,325	1,290
<i>C3-Cl9</i>	1,739	1,700	1,698
<i>C4-H10</i>	1,080	1,080	1,081
<i>C5-H11</i>	1,081	1,082	1,082
<i>C6-H12</i>	1,080	1,085	1,081
Bindungswinkel / °			
<i>C1-C2-C3</i>	120,125	123,523	122,001
<i>C2-C3-C4</i>	119,972	119,825	118,077
<i>C3-C4-C5</i>	119,648	117,525	119,488
<i>C4-C5-C6</i>	120,635	120,436	122,869
<i>C5-C6-C1</i>	119,648	123,643	119,488
<i>C6-C1-C2</i>	119,972	115,049	118,077
<i>Cl7-C1-C2</i>	119,336	131,346	118,378
<i>C1-C2-F8</i>	119,938	121,023	118,996
<i>C4-C3-Cl9</i>	120,692	120,051	123,541
Diederwinkel / °			
<i>Cl7-C1-C6-H12</i>	0	-0,018	0
<i>Cl7-C1-C2-F8</i>	0	0,016	0
<i>Cl9-C3-C4-H10</i>	0	-0,005	0

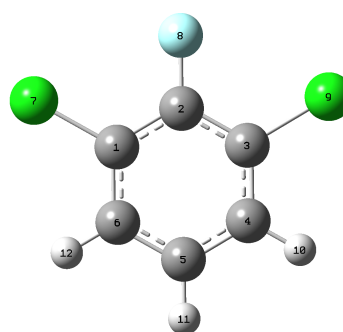


5.3 1,3-Dichlor-2-fluorbenzol

Tabelle 5.10: Berechnete Geometrien von 1,3-Dichlor-2-fluorbenzol für den S_0 -, S_1 - und D_0 -Zustand

Die Geometrien wurden mit Turbomole auf DFT- (S_0 , D_0) und TDDFT-Niveau (S_1) mit dem Funktional BP und dem Basissatz TZVPP berechnet.

BP/TZVPP	C_{2v}	C_S	C_{2v}
Bindungslänge / Å	S_0	S_1	D_0
$C1-C2$	1,400	1,377	1,444
$C2-C3$	1,400	1,445	1,444
$C3-C4$	1,396	1,411	1,382
$C4-C5$	1,395	1,379	1,411
$C5-C6$	1,395	1,434	1,411
$C6-C1$	1,396	1,395	1,382
$C1-Cl7$	1,740	2,325	1,701
$C2-F8$	1,341	1,335	1,300
$C3-Cl9$	1,740	1,708	1,701
$C4-H10$	1,088	1,088	1,089
$C5-H11$	1,089	1,090	1,090
$C6-H12$	1,088	1,094	1,089
Bindungswinkel / °			
$C1-C2-C3$	120,007	123,861	121,791
$C2-C3-C4$	120,019	120,100	118,195
$C3-C4-C5$	119,613	117,257	119,477
$C4-C5-C6$	120,728	120,361	122,865
$C5-C6-C1$	119,613	124,461	119,477
$C6-C1-C2$	120,019	113,959	118,195
$Cl7-C1-C2$	119,198	130,690	118,269
$C1-C2-F8$	119,996	120,415	119,103
$C4-C3-Cl9$	120,783	119,621	123,535
Diederwinkel / °			
$Cl7-C1-C6-H12$	0	-0,030	0
$Cl7-C1-C2-F8$	0	0,038	0
$Cl9-C3-C4-H10$	0	0,006	0

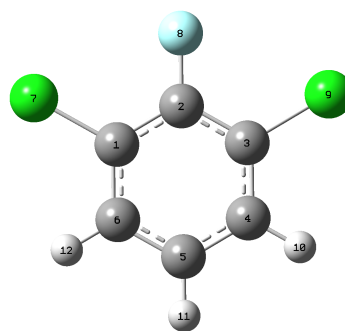


5 Messungen an halogenierten Benzolen

Tabelle 5.11: Berechnete Geometrien von 1,3-Dichlor-2-fluorbenzol für den S_0 - und S_1 -Zustand

Die Geometrien wurden mit Turbomole auf CC2-Niveau mit dem Basissatz cc-pVTZ berechnet.

CC2/cc-pVTZ	C_{2v}	C_2
Bindungslänge / Å	S_0	S_1
$C1-C2$	1,395	1,432
$C2-C3$	1,395	1,432
$C3-C4$	1,393	1,426
$C4-C5$	1,393	1,421
$C5-C6$	1,393	1,421
$C6-C1$	1,393	1,426
$C1-Cl7$	1,725	1,719
$C2-F8$	1,333	1,326
$C3-Cl9$	1,725	1,719
$C4-H10$	1,080	1,079
$C5-H11$	1,081	1,082
$C6-H12$	1,080	1,079
Bindungswinkel / °		
$C1-C2-C3$	119,992	121,970
$C2-C3-C4$	120,078	118,706
$C3-C4-C5$	119,618	118,910
$C4-C5-C6$	120,617	122,532
$C5-C6-C1$	119,618	118,910
$C6-C1-C2$	120,078	118,706
$Cl7-C1-C2$	119,105	118,817
$C1-C2-F8$	120,004	119,015
$C4-C3-Cl9$	110,817	120,760
Diederwinkel / °		
$Cl7-C1-C6-H12$	0	-17,842
$Cl7-C1-C2-F8$	0	17,222
$Cl9-C3-C4-H10$	0	-17,842



5.3 1,3-Dichlor-2-fluorbenzol

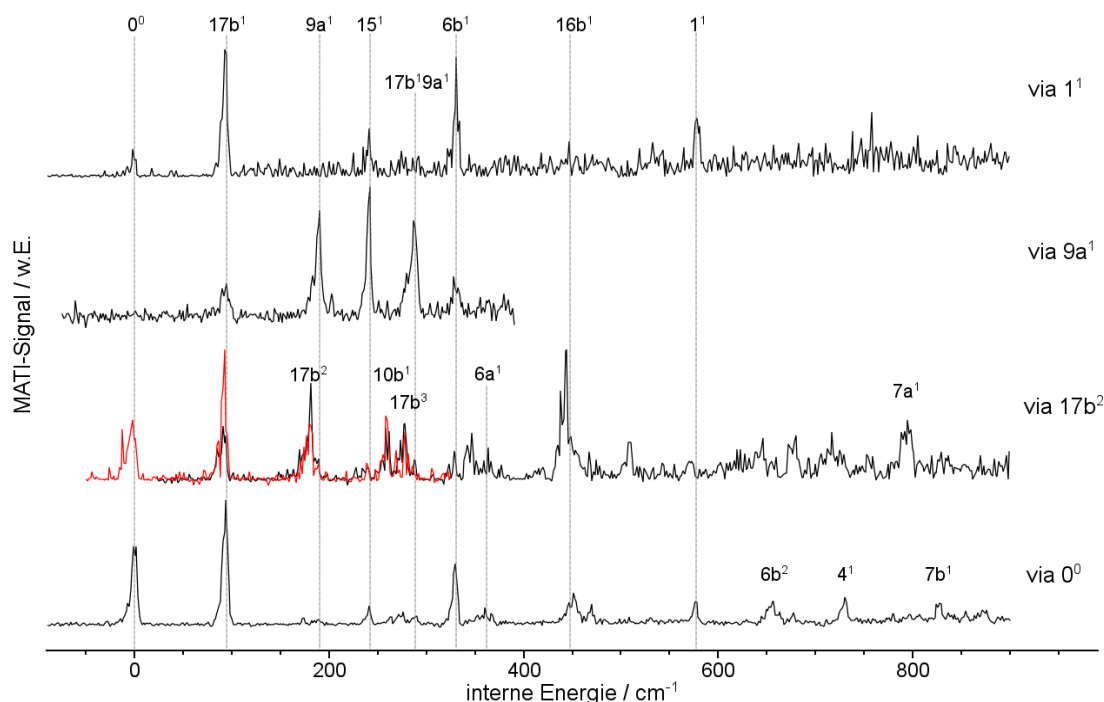
Tabelle 5.12: Berechnete und beobachtete Schwingungsfrequenzen von 1,3-Dichlor-2-fluorbenzol

Die Tabelle enthält die berechneten und beobachteten Schwingungsfrequenzen (in cm^{-1}) des elektronischen Grundzustands (S_0), des ersten elektronisch angeregten Zustands (S_1) und des kationischen Grundzustands (D_0) von 1,3-Dichlor-2-fluorbenzol. Die experimentell bestimmten Frequenzen der Schwingungen im Grundzustand wurden [Gre71] entnommen.

S_0 (C_{2v})			S_1			(C_S)			(C_2)			D_0 (C_{2v})		
Wilson	Sym.	exp.	B3LYP	BP86	CC2	exp.	B3LYP	BP86	CC2	exp.	B3LYP	BP86		
9a	a_1	256 [‡]	192	186	189	186	241	232	183	190	195	189		
6a	a_1	376 [‡]	379	369	380	349	355	361	343	361	381	372		
1	a_1	597 [‡]	601	584	596	565	538	522	558	578	603	586		
7a	a_1	803 [‡]	839	813	829	792	831	815	791	798	820	797		
18a	a_1	1058 [‡]	1092	1061	1080	977	1013	998	991		1047	1027		
12	a_1	1112 [‡]	1116	1083	1124	1104	1077	1046	1079		1143	1104		
13	a_1	1205 [‡]	1277	1240	1277		1314	1320	1242		1339	1295		
19a	a_1	1462 [‡]	1490	1444	1485		1213	1229	1383		1459	1412		
8a	a_1	1572 [‡]	1613	1564	1608		1509	1476	1512		1618	1567		
20a	a_1	3084 [‡]	3189	3119	3220		3156	3080	3210		3197	3126		
2	a_1		3212	3142	3243		3220	3147	3246		3218	3147		
10a	a_2	215 ^{‡◊}	208	201	207		120	123	71	174	180	173		
16a	a_2	530 ^{‡◊}	553	534	518	360	458	495	313	512	498	476		
17a	a_2	894 [‡]	921	876	890		1045	1060	616		936	897		
17b	b_1	115 ^{‡◊}	107	103	107	60*	31	38	52	95	88	85		
10b	b_1	260 ^{‡◊}	282	271	278	270*	263	259	178	264	274	265		
16b	b_1	513 [‡]	533	512	542		502	454	364	452	455	441		
4	b_1	705 [‡]	732	699	680		766	755	460	732	743	715		
11	b_1	770 [‡]	794	758	771		847	827	601	678	826	792		
5	b_1	965 [‡]	983	937	949		1004	966	782		1009	966		
15	b_2	279 [‡]	258	248	252	247	62	61	227	242	233	253		
6b	b_2	401 [‡]	404	393	401	337	202	209	319	331	300	331		
3	b_2	539 [‡]	545	528	538	500	500	498	519	471	513	504		
7b	b_2	829 [‡]	798	779	810		698	683	759	827	812	796		
9b	b_2	1154 [‡]	1180	1145	1170		1177	1144	1105		1083	1104		
18b	b_2	1205 ^{‡◊}	1233	1193	1223	1236	1250	1185	1170		1330	1192		
14	b_2	1255 [‡]	1313	1322	1421		1413	1360	1497		1226	1296		
19b	b_2	1446 [‡]	1481	1432	1465		1446	1407	1389		1514	1466		
8b	b_2	1583 [‡]	1615	1566	1608		1574	1545	1683		1371	1384		
20b	b_2	3084 [‡]	3207	3137	3235		3188	3177	3241		3215	3144		

[‡] IR-Bande, [◊] aus Kombinationsbande, * aus Oberton

5.3.7 Zusammenfassung

Abbildung 5.29: Alle MATI-Spektren von *1,3*-Dichlor-*2*-fluorbenzol in der Übersicht

Das $(1+1')$ -REMPI-Spektrum von *1,3*-Dichlor-*2*-fluorbenzol (Abb. 5.18 auf Seite 86) wird von totalsymmetrischen Moden dominiert. Die intensivsten Banden im Spektrum sind neben dem elektronische Ursprung die 1^1 - und die $18a^1$ -Schwingung. Weitere totalsymmetrische Moden treten mit geringerer Intensität auf: $9a^1$, $6a^1$, $7a^1$ und 12^1 .

Durch Herzberg-Teller-Kopplung sind auch Übergänge in Schwingungsmoden der Symmetrien a_2 und b_2 erlaubt. Von den a_2 -symmetrischen Schwingungen konnte die nur $16a^1$ identifiziert werden, die $17a^1$ ist wahrscheinlich im Spektrum vertreten, konnte aber nicht zugeordnet werden. Die b_2 -symmetrischen Moden sind mit der 15^1 , $6b^1$, 3^1 und $18b^1$ deutlich stärker im Spektrum vertreten.

Von den verbotenen b_1 -Schwingungen ist als Grundton keine zu identifizieren, jedoch ist der Oberton $17b^2$ relativ stark im Spektrum zu sehen.

Die quantenchemischen Rechnungen sagen für *1,3*-Dichlor-*2*-fluorbenzol eine $\pi^* \leftarrow \pi$ -Anregung in den S_1 -Zustand voraus. Die daraus resultierenden Erniedrigungen der meisten Schwingungsfrequenzen im angeregten Zustand durch die Bindungsschwächung vor allem im aromatischen Ring entsprechen den experimentellen Beobachtungen. Dieser

Effekt ist jedoch besonders stark bei Schwingungen mit starker Fluor-Beteiligung (17*b*) und starker Chlor-Beteiligung (16*a*). Dies deutet darauf hin, dass die Halogenatome einen nicht unwesentlichen Einfluss haben und somit die Anregung auch $\sigma^* \leftarrow \pi$ -Charakter hat.

Bei der Untersuchung des kationischen Grundzustands mit der MATI-Spektroskopie zeigte sich, dass in allen aufgenommenen Spektren die Vorzugsregel nicht erfüllt ist (vgl. Abb. 5.29 auf der vorherigen Seite). Aus den Spektren ergibt sich das Bild, dass die Geometrie von 1,3-Dichlor-2-fluorbenzol im S_1 -Zustand entlang der Schwingungskordinaten der Out-of-plane-Moden 17*b* und 16*b* sowie der In-plane-Moden 15 und 6*b* gestört ist. Dies passt nicht zu den quantenchemischen Rechnungen des S_1 -Zustands: Die TDDFT-Rechnungen mit *B3LYP/TZVPP* und *BP86/TZVPP* ergeben eine planare Geometrie mit C_s -Symmetrie, während die CC2-Methode mit *cc-pVTZ*-Basissatz eine C_2 -symmetrische Struktur vorhersagt, die entlang der 16*a*-Schwingungskordinate verzerrt ist. Trotz der guten Übereinstimmung der gemessenen Frequenzen im S_1 -Zustand mit der CC2-Rechnung: Die experimentellen Daten lassen eher eine Struktur, die hauptsächlich entlang der 17*b*-Schwingungskordinate gestört ist, vermuten. Es kommt also wahrscheinlich zu einer Auslenkung des Fluor-Atoms aus der Molekülebene und es ergibt sich eine C_s -Symmetrie. Eine solche Struktur wurde von keiner Rechnung vorhergesagt.

5.4 1-Chlor-2,6-difluorbenzol

5.4.1 REMPI-Spektrum des $S_1(^1A_1)$ -Zustands von 1-Chlor-2,6-difluorbenzol

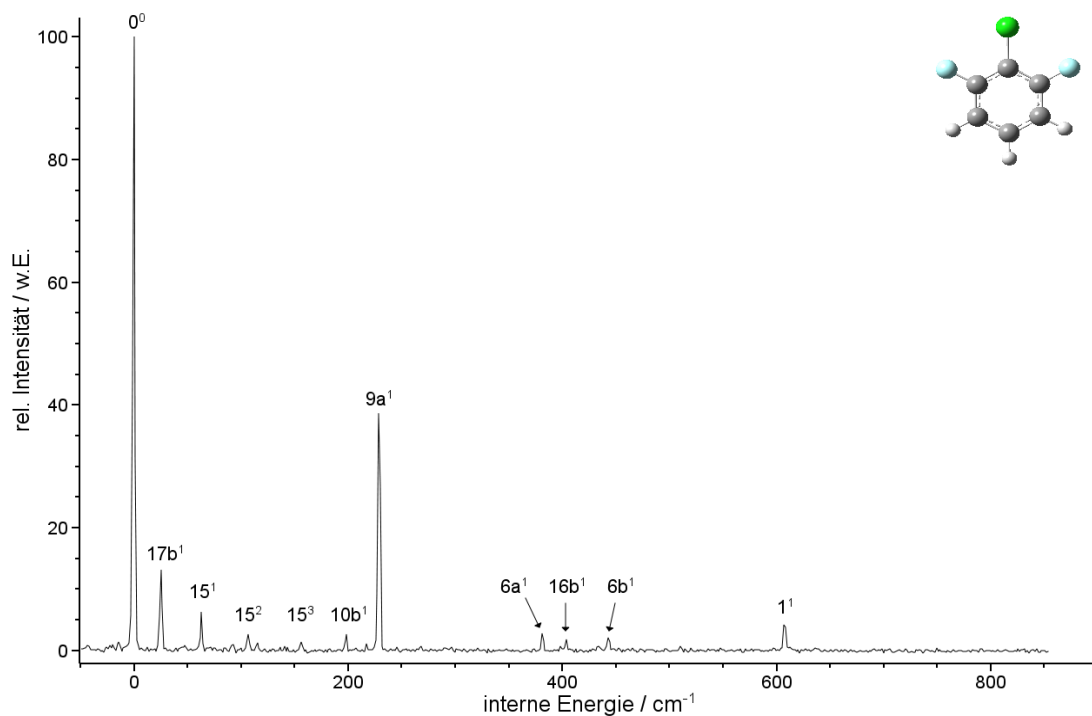


Abbildung 5.30: $(1+1')$ -REMPI-Spektrum von 1-Chlor-2,6-difluorbenzol

Für das $(1+1')$ -REMPI-Spektrum von 1-Chlor-2,6-difluorbenzol wurden die resonanten Niveaus des S_1 -Zustands mit dem Anregungslaser im Bereich von 261,1 bis 269,1 nm mit einem Inkrement von 0,01 nm gescannt, während der Ionisationslaser festfrequent mit 252 nm eingestrahlt wurde. Das erhaltene Spektrum in Einheiten interner Energie ist in Abb. 5.30 gezeigt.

Das Molekül gehört zur Punktgruppe C_{2v} und die elektronische Anregung ist ein $S_1(^1A_1) \leftarrow S_0(^1A_1)$ -Übergang⁴. Nach Franck-Condon sind nur Übergänge in totalsymmetrische (a_1 -symmetrische) Schwingungsmoden erlaubt. Durch Herzberg-Teller-Kopplung kommt es weiterhin zu Übergängen in Moden der Symmetrien b_1 und b_2 .

Das schwerere der beiden Isotopomere konnte im Bereich der Anregungsenergie mit

⁴Der elektronische Grundzustand ist totalsymmetrisch, die Symmetrie des ersten angeregten Zustands ergibt sich aus dem direkten Produkt der Symmetrien von HOMO und LUMO: $B_1 \times B_1 = A_1$.

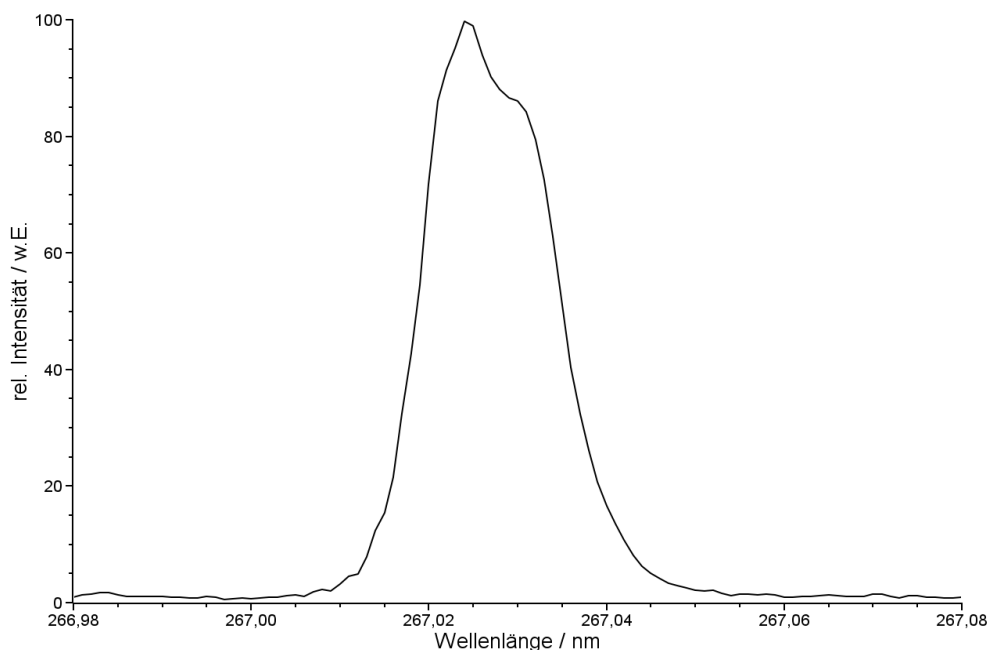


Abbildung 5.31: Der 0^0 -Übergang von 1-Chlor-2,6-difluorbenzol

Es wurde mit einem Inkrement von $0,001\text{ nm}$ gescannt. Der 0^0 -Übergang wurde bei $267,03 \pm 0,01\text{ nm}$ ($37449 \pm 2\text{ cm}^{-1}$) gefunden. Die Halbwertsbreite ist $0,02\text{ nm}$. In der Bande ist ansatzweise ein P-Zweig (zu größeren Wellenlängen hin) und ein R-Zweig (zu kleineren Wellenlängen hin) zu erkennen.

einem Inkrement von $0,001\text{ nm}$ gemessen werden, so dass die Anregungsenergie (die schwingungslose $S_1 \leftarrow S_0$ Anregung) mit hoher Präzision zu $267,03 \pm 0,01\text{ nm}$ ($37449 \pm 2\text{ cm}^{-1}$) bestimmt werden konnte (vgl. Abb. 5.31). Trotz des schwachen Signals des ^{37}Cl -Isotopomers konnte eine simultane Messung von beiden Isotopomeren erhalten werden, allerdings mit $0,01\text{ nm}$ Inkrement. Aus dieser Messung, die in Abb. 5.32 auf der nächsten Seite gezeigt ist, konnte ein Blau-Shift des schwereren Isotopomers von $0,9\text{ cm}^{-1}$ abgeschätzt werden. Auch für die weiteren Resonanzen im Spektrum war eine Abschätzung des Isotopen-Shifts möglich. Die erhaltenen Werte sind in Tab. 5.13 auf Seite 109 zusammengefasst.

Das REMPI-Spektrum (siehe Abb. 5.30 auf der vorherigen Seite) wurde bis in den Bereich von 800 cm^{-1} erhalten und wird vom 0^0 -Übergang und der totalsymmetrischen $9a^1$ -Schwingung bei 228 cm^{-1} dominiert. Alle weiteren Schwingungsresonanzen sind relativ schwach (unter 20% relativer Intensität), darunter mit der $6a^1$ bei 381 cm^{-1} und der 1^1 bei 607 cm^{-1} zwei weitere a_1 -symmetrische Moden. Die $7a^1$ -Schwingung, die

5 Messungen an halogenierten Benzolen

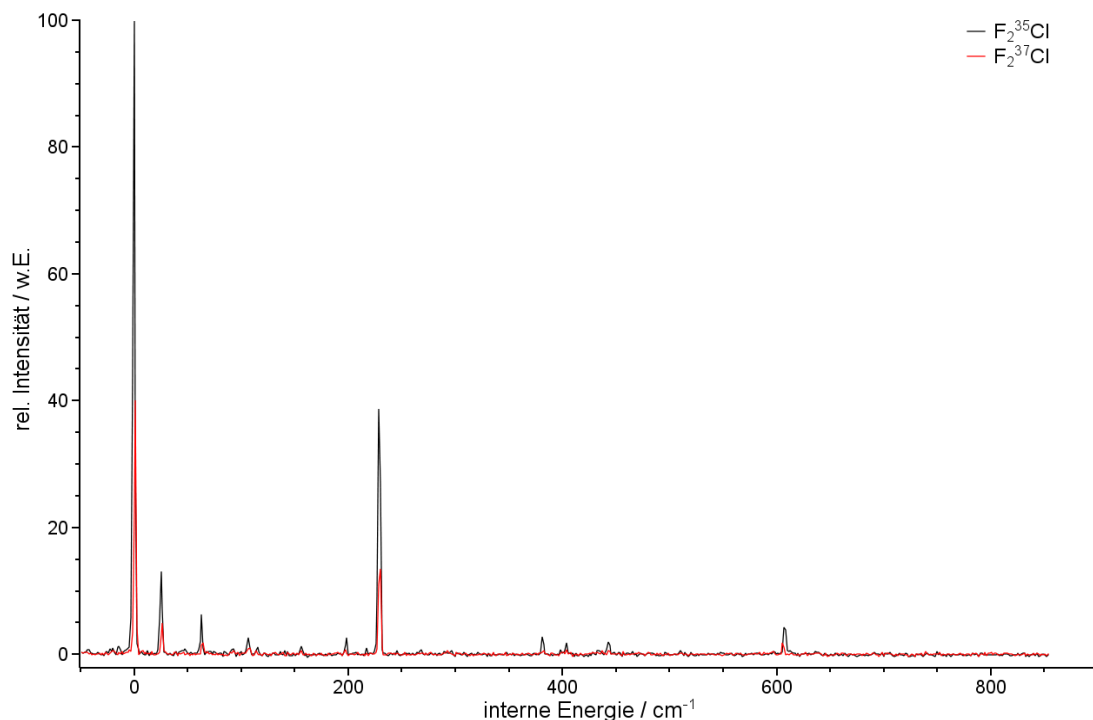


Abbildung 5.32: Die beiden Isotopomere von 1-Chlor-2,6-difluorbenzol im Vergleich

den quantenchemischen Rechnungen zufolge bei etwa $710 - 750 \text{ cm}^{-1}$ liegen sollte, ist nicht im Spektrum zu sehen. Die Vorhersagen der Rechnungen für die drei beobachteten totalsymmetrischen Schwingungen treffen nicht sehr gut zu: Die $6a^1$ wurde mit 188 bis 202 cm^{-1} wie auch die 1^1 mit 488 bis 517 cm^{-1} deutlich zu niedrig, die $9a^1$ mit 364 bis 374 cm^{-1} deutlich zu hoch berechnet. Dass die gemessenen von den berechneten Frequenzen dermaßen stark abweichen, ist ungewöhnlich für totalsymmetrische Schwingungen und könnte ein Indiz für eine Geometrieänderung entlang dieser Schwingungen im elektronisch angeregten Zustand sein. Die Zuordnung dieser drei Schwingungen wurde folglich größtenteils durch die erhaltenen MATI-Spektren getroffen.

Im Einklang mit den Auswahlregeln wird keine Schwingungsmode mit a_2 -Symmetrie beobachtet (die $10a^1$ wurde zu $183 - 194 \text{ cm}^{-1}$ berechnet, die $16a^1$ sollte sich zwischen 519 und 766 cm^{-1} befinden).

Im Gegensatz zum 1,2,3-Trichlorbenzol und 1,3-Dichlor-2-fluorbenzol sind Übergänge in b_1 -symmetrische Schwingungszustände hier erlaubt und solche findet man auch mit $17b^1$, $10b^1$ und $16b^1$ bei 25 , 198 und 404 cm^{-1} . Die intensivste dieser drei Out-of-plane-Schwingungen ist die $17b^1$, die etwa um den Faktor fünf stärker ist, als die anderen

beiden Moden. Die Ergebnisse der quantenchemischen Rechnungen passen gut zu den beobachteten Frequenzen: Die $17b^1$ wurde zwischen 31 und 51 cm^{-1} , die $10b^1$ zwischen 176 und 215 cm^{-1} und die $16b^1$ zwischen 351 und 428 cm^{-1} berechnet.

Die verbleibenden beiden zugeordneten Schwingungen im Spektrum besitzen b_2 -Symmetrie: 15^1 , die als kurze Progression (auch 15^2 und 15^3 sind aktiv) auftritt sowie $6b^1$. Bei diesen beiden Moden ist die Übereinstimmung mit den Rechnungen besser: Die $6b^1$ wurde bei 443 cm^{-1} gemessen und zwischen 439 und 463 cm^{-1} berechnet, die 15^1 liegt bei 63 cm^{-1} und wurde zu 64 bis 154 cm^{-1} berechnet.

Die Schwingungen, die im Spektrum beobachtet wurden, sind mit ihren Zuordnungen zu Normalmoden in Tab. 5.13 aufgelistet. Ein Vergleich der berechneten und beobachteten Schwingungen befindet sich in Tab. 5.17 auf Seite 120.

Tabelle 5.13: Die im REMPI-Spektrum von 1-Chlor-2,6-difluorbenzol beobachteten Schwingungsmoden und deren Zuordnung

Die Isotopen-Shifts wurden mit einer planaren Geometrie mit der CIS-Methode berechnet.

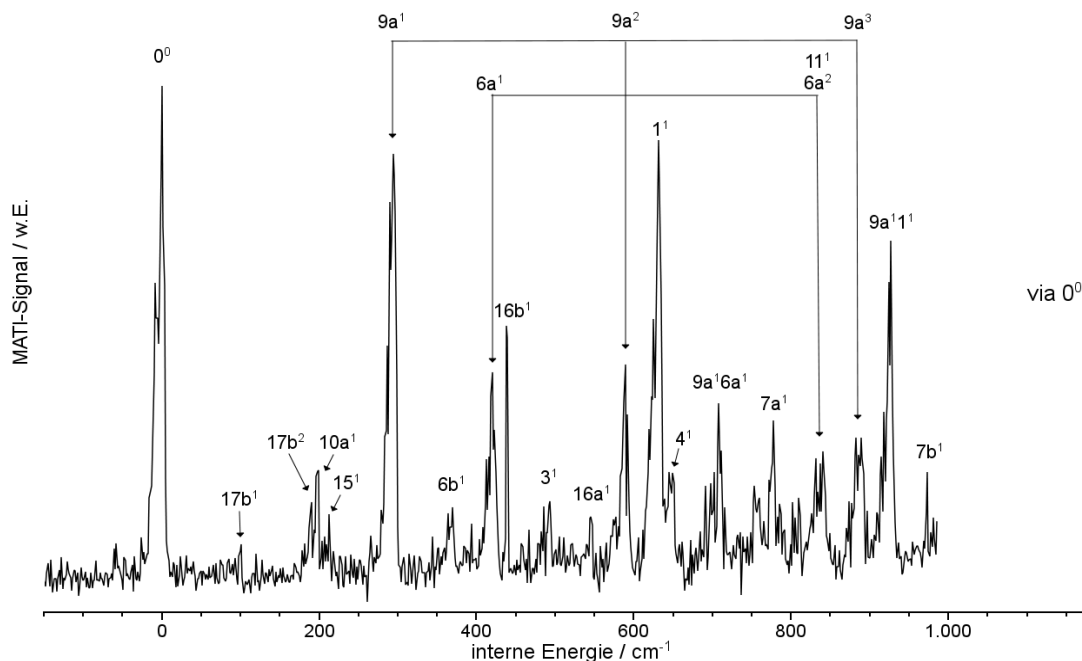
Bezeichnung Wilson	Sym.	Energie cm^{-1}	beob. Shift cm^{-1}	ber. Shift cm^{-1}	rel. Intens.
0^0	a_1	0	0,9		100
$17b^1$	b_1	25	1,1	0,3	13
15^1	b_2	63	1,0	2,9	6
15^2	a_1^\dagger	107	1,0		3
15^3	b_2	156	1,0		1
$10b^1$	b_1	198	0,5	0,1	3
$9a^1$	a_1	228	0,5	2,7	39
$6a^1$	a_1	381	1,2	2,2	3
$16b^1$	b_1	404	0	0	2
$6b^1$	b_2	443	0	0	2
1^1	a_1	607	1,7	2,9	4

† Die 15^1 -Mode ist b_2 -symmetrisch, der erste Oberton ist totalsymmetrisch

5.4.2 MATI-Spektrum über den elektronischen Ursprung des S_1 -Zustands

Zur Bestimmung der adiabatischen Ionisierungsenergie des 1-Chlor-2,6-difluorbenzols und für einen tiefergehenden Einblick in die molekulare Schwingungsstruktur wurden MATI-Spektren über die Zwischenzustände 0^0 , $17b^1$ und $9a^1$ aufgenommen. Die in diesen Spektren beobachteten Schwingungs-Resonanzen sind in Tab. 5.18 auf Seite 122 zusammengefasst.

Das aufgenommene MATI-Spektrum bei Anregung des elektronischen Ursprungs im

Abbildung 5.33: MATI-Spektrum über den $S_1 0^0$ -Zustand von *1*-Chlor-*2,6*-difluorbenzol

S_1 -Zustand ist in Abb. 5.33 gezeigt. Die Symmetrie des ionischen Grundzustands ist 2B_1 und der 0^0 -Übergang wurde bei $75627 \pm 6 \text{ cm}^{-1}$ ($9,3765 \pm 0,0007 \text{ eV}$) gefunden. Der von Mohraz et al. mit der Photoelektronen-Spektroskopie bestimmte Wert beträgt $9,37 \pm 0,02 \text{ eV}$ [Moh80]. Mit der MATI-Spektroskopie wurde hier ein Wert erhalten, der um zwei Größenordnungen genauer ist.

Das Spektrum steht im Einklang mit der Vorzugsregel: Der 0^0 -Übergang ist der intensivste Peak. Weiterhin fällt die Dominanz der beiden totalsymmetrischen Normalmoden $9a$ und $6a$ auf. In dem gemessenen Bereich bis 1000 cm^{-1} interner Energie findet man die $9a$ als Progression bis zum dritten Schwingungsquant ($293, 588$ und 882 cm^{-1}) und auch die $6a^1$ bei 418 cm^{-1} tritt als Oberton $6a^2$ (839 cm^{-1}) auf. Zusätzlich existiert eine Kombinationsbande aus beiden Moden $9a^1 6a^1$ bei 706 cm^{-1} und eine weitere mit Beteiligung der a_1 -symmetrischen 1 -Mode ($9a^1 1^1$) bei 925 cm^{-1} . Auch die 1^1 ist vergleichsweise intensiv im Spektrum bei 630 cm^{-1} . Direkt daneben, bei 649 cm^{-1} , befindet sich eine Schulter im 1^1 -Peak, die der b_1 -symmetrischen Out-of-plane-Schwingung 4^1 zugeordnet wurde. Ähnlich schwach ist die $7a^1$, die letzte verbleibende totalsymmetrische Mode im Spektrum, bei 778 cm^{-1} . Weitere aktive In-plane-Schwingungen sind sehr schwach

die 15^1 , die $6b^1$, die 3^1 und die $7b^1$ (alle b_2 -Symmetrie).

Von den b_1 -symmetrischen Schwingungsmoden sind neben der 4^1 noch die $17b^1$ schwach bei 95 cm^{-1} und etwas intensiver als $17b^2$ bei 196 cm^{-1} zu erkennen. Außerdem tritt die $16b^1$ bei 439 cm^{-1} und wahrscheinlich die 11^1 bei 839 cm^{-1} auf (diese Mode fällt vermutlich mit der $6a^2$ zusammen; die Halbwertsbreite des MATI-Peaks ist dadurch von den üblichen 6 cm^{-1} auf 12 cm^{-1} verbreitert).

Von den drei a_2 -symmetrischen Schwingungen sind die $10a^1$ bei 201 cm^{-1} und schwach die $16a^1$ bei 546 cm^{-1} zu sehen.

Die Zuordnung der beobachteten Peaks zu Normalschwingungen erfolgte mit Hilfe der quantenchemischen Rechnungen (DFT-Niveau mit $B3LYP/TZVPP$ und $BP86/TZVPP$). Alle zugeordneten Schwingungen stimmen sehr gut mit den errechneten Werten überein (vgl. Tab. 5.17 auf Seite 120) und die größte Abweichung ergibt sich bei der 4^1 -Schwingung, deren Frequenz von der $B3LYP/TZVPP$ -Rechnung etwa 80 cm^{-1} zu hoch berechnet wurde. Alle anderen gemessenen Frequenzen weichen durchschnittlich nur um 10 cm^{-1} von den errechneten Werten ab.

5.4.3 MATI-Spektrum bei Anregung der $S_1 17b^1$ -Mode

Das MATI-Spektrum, das bei Anregung der $17b^1$ -Schwingung im elektronisch angeregten Zustand erhalten wurde, zeigt einen Zusammenbruch der Vorzugsregel (siehe Abb. 5.34 auf der nächsten Seite). Dieser ist allerdings anderer Natur als derjenige, der beim 1,3-Dichlor-2-fluorbenzol im Spektrum über die $S_1 17b^2$ -Mode auftritt (vgl. Abschnitt 5.3.3 auf Seite 92): Beim 1-Chlor-2,6-difluorbenzol tritt im MATI-Spektrum der vertikale Übergang in die $17b$ -Schwingung überhaupt nicht auf. Die intensivste Resonanz liegt bei 291 cm^{-1} und wurde der totalsymmetrischen $9a^1$ -Schwingung zugeordnet. Diese Normalmode tritt auch als Oberton $9a^2$ bei 586 cm^{-1} auf. Weiterhin sind mit der $6a^1$ (419 cm^{-1}) und der 1^1 (629 cm^{-1}) noch zwei andere a_1 -symmetrische Moden aktiv. Außerdem ist hier wie auch schon im Spektrum über den elektronischen Ursprung die 4^1 als Schulter des 1^1 -Peaks bei 645 cm^{-1} zu sehen.

Die ungewöhnliche Dominanz der totalsymmetrischen Schwingungsmoden in diesem Spektrum, das ja bei Anregung einer b_1 -symmetrischen Out-of-plane-Mode aufgenommen wurde, ist ein Hinweis, dass es entlang eben dieser Schwingungskordinaten der $9a$ -, $6a$ - und 1 -Schwingung zu einer Geometrieänderung des Moleküls bei der Anregung und Ionisierung kommt.

Die drei Normalmoden sind in Abb. 5.35 auf Seite 113 gezeigt. Durch die Substitution von drei H -Atomen mit zwei F - und einem Cl -Atom kommt es zu einer deutlichen Veränderung der Schwingungen im Vergleich zu den originalen Benzol-Schwingungen. Besonders

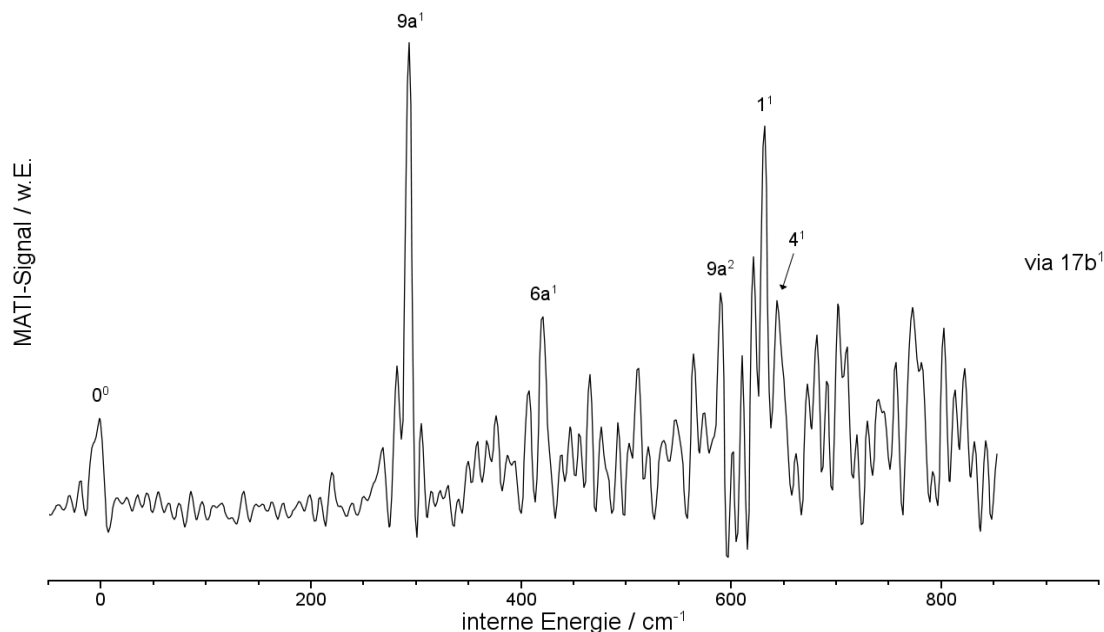


Abbildung 5.34: MATI-Spektrum bei Anregung der S_1 $17b^1$ -Mode von 1-Chlor-2,6-difluorbenzol. Das Spektrum wurde nur mit schwachem Signal-zu-Rausch-Verhältnis erhalten und wurde für eine bessere Erkennbarkeit geglättet.

die 1-Mode hat praktisch gar keine Ähnlichkeit mehr mit der Ring-Atmungsschwingung des Benzols und gleicht hier sehr stark der $6a$ -Mode. Auch die $9a$ hat durch die Kopplung der Bewegung der schweren Halogen-Atome an den aromatischen Ring viel mehr Ähnlichkeit zu den beiden anderen Moden, als das im Benzol der Fall ist. So ist es nicht überraschend, dass diese drei Schwingungen gemeinsam im Spektrum aktiv sind.

5.4.4 MATI-Spektrum über die S_1 $9a^1$ -Mode

Das MATI-Spektrum bei Anregung der $9a^1$ -Schwingung im S_1 -Zustand ist in Abb. 5.36 auf Seite 114 gezeigt. Hier kommt es zu einem weiteren Zusammenbruch der Vorzugsregel. Wider Erwarten ist nicht die $9a^1$ -Schwingung, sondern der 0^0 -Übergang die stärkste Resonanz im Spektrum. Zusätzlich ist auch die 1^1 -Mode bei 629 cm^{-1} intensiver als der vertikale Übergang. Die $9a^1$ selbst ist hingegen auch als Oberton $9a^2$ bei 585 cm^{-1} zu finden und tritt darüberhinaus zweimal als Kombinationsbande auf: Zum einen als $15^1 9a^1$ bei 500 cm^{-1} und zum anderen als $9a^1 6a^1$ bei 705 cm^{-1} . Die beiden „Partner“ der $9a$ aus den Kombinationsbanden finden sich im Spektrum bei 213 cm^{-1} (15^1) und 418 cm^{-1} ($6a^1$).

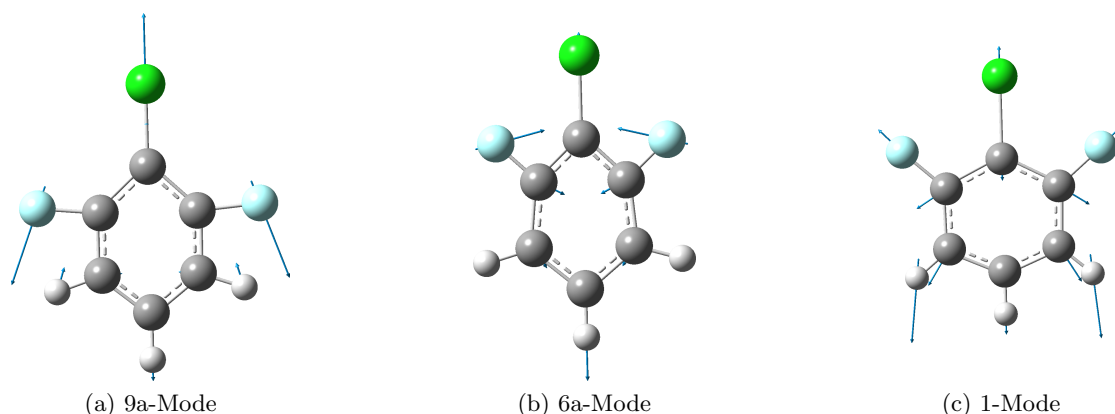


Abbildung 5.35: Die 9a-, 6a- und die 1-Normalschwingung von 1-Chlor-2,6-difluorbenzol
 Die Bilder zeigen die durch die jeweilige Schwingungsmode verzerrte Geometrie des Moleküls. Die Pfeile deuten die Bewegungen der einzelnen Atome bei der Schwingung an: je länger der Pfeil, desto stärker die Bewegung.

Mit der $17b^2$ und der $16a^1$, die beide schwach bei 195 bzw. 545 cm^{-1} detektiert werden, sind auch zwei Out-of-plane-Schwingungen aktiv.

Wie schon in den anderen beiden MATI-Spektren sind hier auch die totalsymmetrischen Schwingungen 9a, 6a und 1 sehr aktiv, was ein deutlicher Hinweis darauf ist, dass im 1-Chlor-2,6-difluorbenzol eine Geometrieänderung während der Anregung und Ionisierung mit starker Beteiligung dieser drei Schwingungsmoden stattfindet.

5.4.5 Quantenchemische Rechnungen

Die Berechnungen für das 1-Chlor-2,6-difluorbenzol wurden analog zu denen der anderen Moleküle durchgeführt: Für jeden Zustand (S_0 , S_1 und D_0) wurde zunächst eine Geometrieoptimierung und anschließend eine Frequenzrechnung durchgeführt. Alle drei Zustände wurden dabei jeweils mit den Niveaus $B3LYP/TZVPP$ und $BP86/TZVPP$ berechnet. S_0 - und S_1 -Zustand wurden zusätzlich mit der $CC2$ -Methode und der Dunning-Basis $cc-pVTZ$ berechnet.

Auch für das 1-Chlor-2,6-difluorbenzol kann den Rechnungen zufolge eine $\pi^* \leftarrow \pi$ -Anregung in den S_1 -Zustand angenommen werden. Das HOMO und das LUMO sind in Abb. 5.37 auf Seite 115 gezeigt. Die berechneten Anregungsenergien betragen 5,23 eV ($B3LYP/TZVPP$), 4,90 eV ($BP86/TZVPP$) und 3,88 eV ($CC2/cc-pVTZ$). Diese Werte sind sehr unterschiedlich, wofür die unterschiedlich berechneten Geometrien des S_1 -Zustands verantwortlich sind (siehe nächster Abschnitt). Der gemessene Wert von 4,64 eV wird am ehesten von der $BP86$ -Rechnung richtig vorhergesagt, die beiden anderen

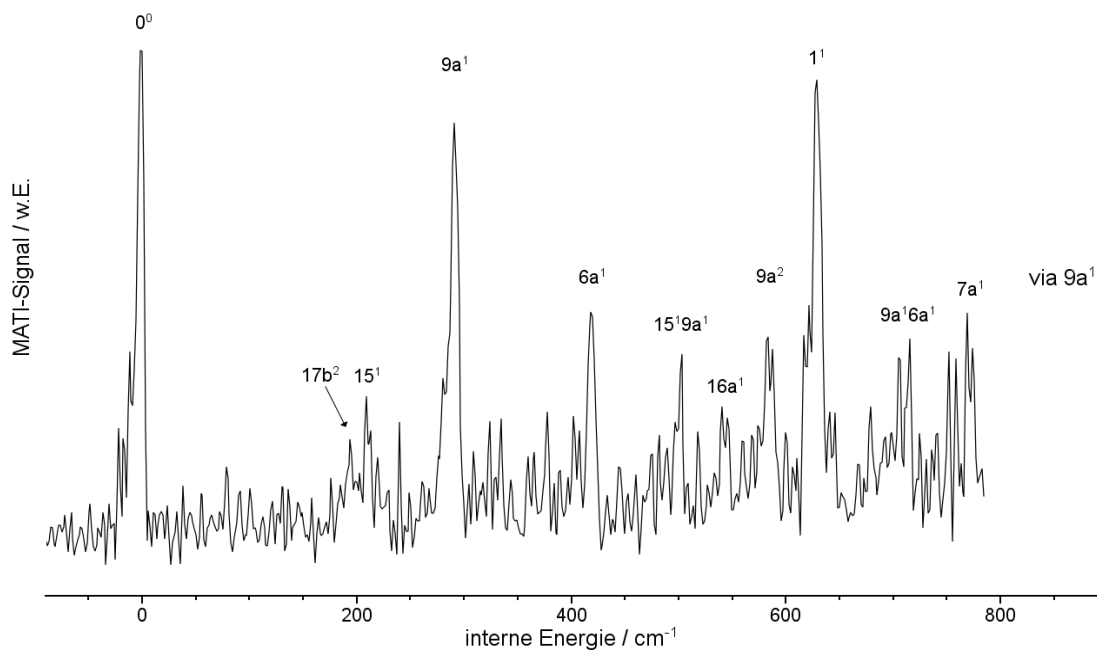


Abbildung 5.36: MATI-Spektrum bei Anregung der $9a^1$ -Mode im S_1 -Zustand von *1*-Chlor-*2,6*-difluorbenzol

Methoden liefern deutlich schlechtere Werte. Die errechneten Ionisierungsenergien (9,03 eV mit *B3LYP/TZVPP* und 9,02 eV mit *BP86/TZVPP*) sind fast identisch und liegen beide etwas zu niedrig: Der experimentelle Wert ist 9,38 eV.

Geometrieberechnungen

Wie bei den anderen halogenierten Benzolen erhält man auch beim *1*-Chlor-*2,6*-difluorbenzol je nach Rechenmethode unterschiedliche Ergebnisse für den angeregten Zustand. Die TDDFT-Rechnungen des S_1 -Zustands (mit *B3LYP*- bzw. *BP86*-Funktional) ergeben beide eine planare Struktur mit deutlich verlängerter *C-Cl*-Bindung (von etwa 1,73 Å im Grundzustand auf etwa 2,35 Å im S_1 -Zustand). Die *C-F*-Bindungen bleiben im Vergleich zum Grundzustand praktisch unverändert und auch die C_{2v} -Symmetrie bleibt bei beiden Rechnungen erhalten. Ein anderes Bild ergibt sich bei der CC2-Rechnung: Hier kommt es zu einer Reduktion der Symmetrie im angeregten Zustand zur C_s -Punktgruppe. Die Veränderung der *C-Cl*-Bindung ist hier mit der Verlängerung von 1,72 Å auf 1,83 Å deutlich moderater, während die *C-F*-Bindungen auch hier unverändert bleiben. Zusätzlich wird das Chlor-Atom jedoch aus der Molekülebene um einen Winkel

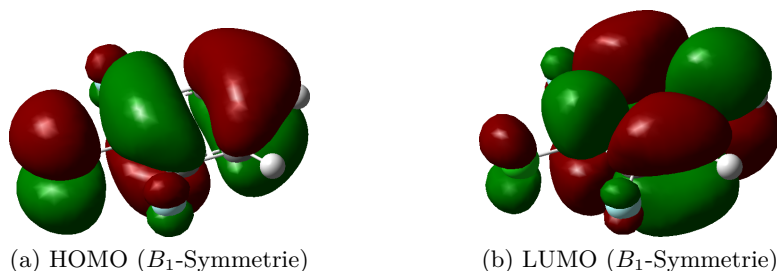


Abbildung 5.37: HOMO und LUMO von 1-Chlor-2,6-difluorbenzol
 Aus den Symmetrien der Orbitale ergibt sich eine $S_1(^1A_1) \leftarrow S_0(^1A_1)$ -Anregung.

von 46° ausgelenkt (vgl. die Geometrie von 1,2,3-Trichlorbenzol im S_1). Die beiden Strukturen des angeregten Zustands sind in Abb. 5.38 gezeigt, die berechneten Geometrien der S_0 -, S_1 - und D_0 -Zustände von 1-Chlor-2,6-difluorbenzol sind in den Tabellen 5.14 bis 5.16 zusammengefasst. Bei allen Rechnungen sind sich S_0 - und D_0 -Zustand sehr ähnlich. Durch die Schwächung des π -Systems bei der elektronischen Anregung kommt es bei allen Rechnungen zu einer ähnlichen Verzerrung des aromatischen Rings.

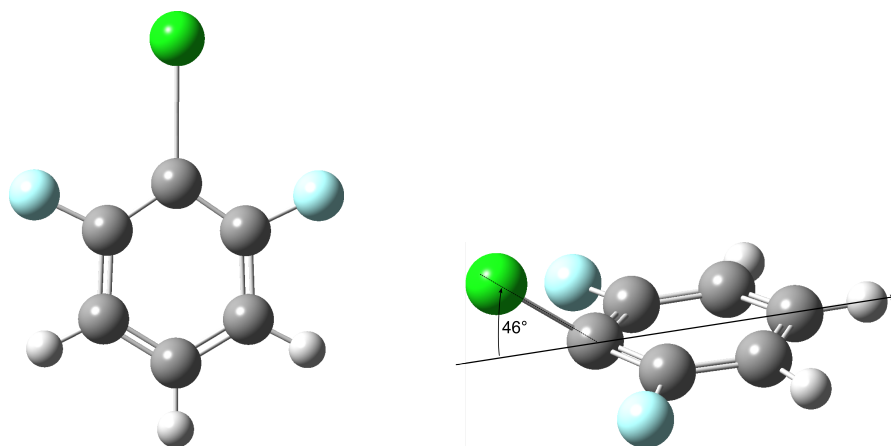


Abbildung 5.38: Berechnete Geometrien von 1-Chlor-2,6-difluorbenzol: links B3LYP bzw. BP86 mit TZVPP-Basis, rechts CC2/cc-pVTZ.

Frequenzberechnungen

Die berechneten Frequenzen stimmen für den S_0 - und D_0 -Zustand gut überein. Für den S_1 -Zustand wurden auch hier stark voneinander verschiedene Frequenzen erhalten, je nach verwendeter Rechenmethode (CC2, TDDFT). Natürlich sind auch hier die unterschiedlichen für den angeregten Zustand erhaltenen Geometrien als Grund anzusehen. Allgemein

5 Messungen an halogenierten Benzolen

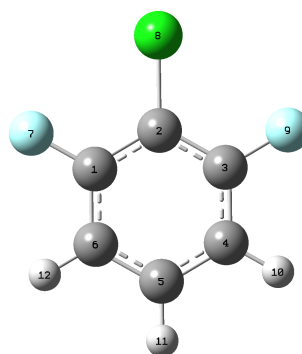
ist es auch beim 1-Chlor-2,6-difluorbenzol so, dass im S_1 -Zustand die Frequenzen der Out-of-plane-Moden (a_2 - und b_1 -Symmetrie) am stärksten voneinander abweichen, wenn auch insgesamt nicht so stark wie das bei 1,2,3-Trichlorbenzol und 1,3-Dichlor-2-fluorbenzol der Fall ist. Die stärkste Abweichung weist die b_2 -symmetrische Mode 15 auf, deren Frequenz in der CC2-Rechnung fast drei mal höher als in den TDDFT-Rechnungen berechnet wird. In der Tabelle 5.17 sind die Ergebnisse der Frequenzrechnungen für 1-Chlor-2,6-difluorbenzol zusammengefasst. Der Vergleich der Frequenzen im S_1 -Zustand mit den Rechnungen zeigt hier, dass die beiden TDDFT-Rechnungen die beste Übereinstimmung mit den experimentellen Daten haben.

5.4 1-Chlor-2,6-difluorbenzol

Tabelle 5.14: Berechnete Geometrien von 1-Chlor-2,6-difluorbenzol für den S_0 -, S_1 - und D_0 -Zustand

Die Geometrien wurden mit Turbomole auf DFT- (S_0 , D_0) und TDDFT-Niveau (S_1) mit dem Funktional B3LYP und dem Basissatz TZVPP berechnet.

B3LYP/TZVPP	C_{2v}	C_{2v}	C_{2v}
Bindungslänge / Å	S_0	S_1	D_0
<i>C1-C2</i>	1,393	1,365	1,440
<i>C2-C3</i>	1,393	1,365	1,440
<i>C3-C4</i>	1,384	1,444	1,365
<i>C4-C5</i>	1,389	1,384	1,409
<i>C5-C6</i>	1,389	1,384	1,409
<i>C6-C1</i>	1,384	1,444	1,365
<i>C1-F7</i>	1,340	1,326	1,309
<i>C2-Cl8</i>	1,729	2,361	1,665
<i>C3-F9</i>	1,340	1,326	1,309
<i>C4-H10</i>	1,081	1,081	1,081
<i>C5-H11</i>	1,081	1,080	1,082
<i>C6-H12</i>	1,081	1,081	1,081
Bindungswinkel / °			
<i>C1-C2-C3</i>	117,528	111,693	118,393
<i>C2-C3-C4</i>	121,919	126,328	120,838
<i>C3-C4-C5</i>	118,997	118,962	118,528
<i>C4-C5-C6</i>	120,640	117,726	122,876
<i>C5-C6-C1</i>	118,997	118,962	118,528
<i>C6-C1-C2</i>	117,528	126,328	120,838
<i>F7-C1-C2</i>	118,843	120,164	117,338
<i>C1-C2-Cl8</i>	121,236	124,155	120,803
<i>C4-C3-F9</i>	119,237	113,508	121,823
Diederwinkel / °			
<i>F7-C1-C6-H12</i>	0	0,027	0
<i>F7-C1-C2-Cl8</i>	0	-0,204	0
<i>F9-C3-C4-H10</i>	0	-0,032	0



5 Messungen an halogenierten Benzolen

Tabelle 5.15: Berechnete Geometrien von 1-Chlor-2,6-difluorbenzol für den S_0 -, S_1 - und D_0 -Zustand

Die Geometrien wurden mit Turbomole auf DFT- (S_0 , D_0) und TDDFT-Niveau (S_1) mit dem Funktional BP86 und dem Basissatz TZVPP berechnet.

BP86/TZVPP	C_{2v}	C_{2v}	C_{2v}
Bindungslänge / Å	S_0	S_1	D_0
<i>C1-C2</i>	1,401	1,378	1,446
<i>C2-C3</i>	1,401	1,378	1,446
<i>C3-C4</i>	1,391	1,446	1,374
<i>C4-C5</i>	1,396	1,391	1,414
<i>C5-C6</i>	1,396	1,391	1,414
<i>C6-C1</i>	1,391	1,446	1,374
<i>C1-F7</i>	1,348	1,337	1,318
<i>C2-Cl8</i>	1,730	2,332	1,671
<i>C3-F9</i>	1,348	1,337	1,318
<i>C4-H10</i>	1,089	1,089	1,089
<i>C5-H11</i>	1,089	1,087	1,090
<i>C6-H12</i>	1,089	1,089	1,089
Bindungswinkel / °			
<i>C1-C2-C3</i>	117,514	110,326	118,508
<i>C2-C3-C4</i>	121,885	127,177	120,727
<i>C3-C4-C5</i>	118,999	118,870	118,543
<i>C4-C5-C6</i>	120,718	117,579	122,956
<i>C5-C6-C1</i>	118,999	118,870	118,543
<i>C6-C1-C2</i>	117,514	127,177	120,727
<i>F7-C1-C2</i>	118,763	119,276	117,392
<i>C1-C2-Cl8</i>	121,242	124,836	120,740
<i>C4-C3-F9</i>	119,349	113,548	121,870
Diederwinkel / °			
<i>F7-C1-C6-H12</i>	0	0,041	0
<i>F7-C1-C2-Cl8</i>	0	-0,191	0
<i>F9-C3-C4-H10</i>	0	-0,032	0

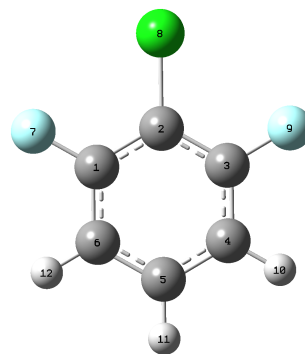
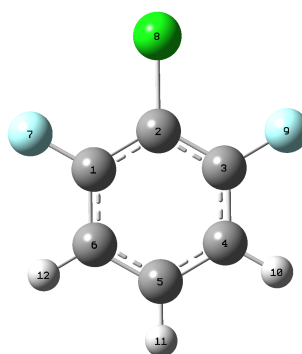


Tabelle 5.16: Berechnete Geometrien von 1-Chlor-2,6-difluorbenzol für den S_0 - und den S_1 -Zustand

Die Geometrien wurden mit Turbomole auf CC2-Niveau mit dem Basissatz cc-pVTZ berechnet.

CC2/cc-pVTZ	C_{2v}	C_S
Bindungslänge / Å	S_0	S_1
$C1-C2$	1,396	1,416
$C2-C3$	1,369	1,416
$C3-C4$	1,387	1,431
$C4-C5$	1,394	1,407
$C5-C6$	1,394	1,407
$C6-C1$	1,387	1,431
$C1-F7$	1,339	1,337
$C2-Cl8$	1,716	1,825
$C3-F9$	1,339	1,337
$C4-H10$	1,080	1,083
$C5-H11$	1,081	1,077
$C6-H12$	1,080	1,083
Bindungswinkel / °		
$C1-C2-C3$	117,753	110,391
$C2-C3-C4$	121,786	125,833
$C3-C4-C5$	118,972	120,624
$C4-C5-C6$	120,732	116,095
$C5-C6-C1$	118,972	120,624
$C6-C1-C2$	121,786	125,833
$F7-C1-C2$	118,680	118,508
$C1-C2-Cl8$	121,124	118,556
$C4-C3-F9$	119,534	115,651
Diederwinkel / °		
$F7-C1-C6-H12$	0	0,912
$F7-C1-C2-Cl8$	0	46,945
$F9-C3-C4-H10$	0	-0,912



5 Messungen an halogenierten Benzolen

Tabelle 5.17: Berechnete und beobachtete Schwingungsfrequenzen von 1-Chlor-2,6-difluorbenzol

Die Tabelle enthält die berechneten und beobachteten Schwingungsfrequenzen (in cm^{-1}) des elektronischen Grundzustands (S_0), des ersten elektronisch angeregten Zustands (S_1) und des kationischen Grundzustands (D_0) von 1-Chlor-2,6-difluorbenzol.

		S_0 (C_{2v})			S_1 (C_{2v})			D_0 (C_{2v})				
Wilson	Sym.	exp.	B3LYP	BP86	CC2	exp.	B3LYP	BP86	CC2	exp.	B3LYP	BP86
9a	a_1		301	290	295	228	374	364	367	293	304	294
6a	a_1		437	425	436	381	198	202	188	418	435	422
1	a_1		617	602	618	607	517	500	488	630	636	620
7a	a_1		783	760	776		748	729	713	778	784	761
19a	a_1		1072	1142	1124		1506	1462	1360		1360	1318
18a	a_1		1121	1042	1065		1113	1083	1059		1045	1021
12	a_1		1314	1275	1317		1005	984	949		1150	1114
13	a_1		1494	1448	1491		1294	1252	1268		1413	1372
8a	a_1		1637	1587	1635		1577	1542	1507		1665	1613
20a	a_1		3191	3121	3224		3201	3133	3212		3199	3128
2	a_1		3212	3143	3248		3223	3155	3266		3217	3148
10a	a_2		249	239	247		194	189	183	201	218	209
16a	a_2		597	573	588		762	766	519	546	565	541
17a	a_2		893	850	873		1043	1107	788		920	880
17b	b_1		124	119	125	25	31	41	51	97	98	94
10b	b_1		275	264	273	198	215	214	176	280	289	277
16b	b_1		530	510	521	404	428	407	351	439	434	415
4	b_1		717	684	675		805	779	649	649	729	700
11	b_1		792	754	772		640	632	548	(839)	837	802
5	b_1		968	922	944		979	946	781		1000	954
15	b_2		212	204	208	63	64	67	154	213	221	212
6b	b_2		509	494	501	443	451	463	439	367	386	369
3	b_2		555	534	543		511	501	492	489	539	522
7b	b_2		1020	990	1014		979	958	948	982	1018	986
9b	b_2		1179	1088	1167		1137	1128	1133		1110	1087
18b	b_2		1266	1226	1262		1208	1171	1194		1303	1259
14	b_2		1322	1331	1424		1380	1393	1456		1354	1316
19b	b_2		1503	1456	1495		1441	1382	1381		1548	1500
8b	b_2		1626	1577	1623		1477	1451	1680		1381	1370
20b	b_2		3206	3137	3242		3207	3139	3215		3214	3145

5.4.6 Zusammenfassung

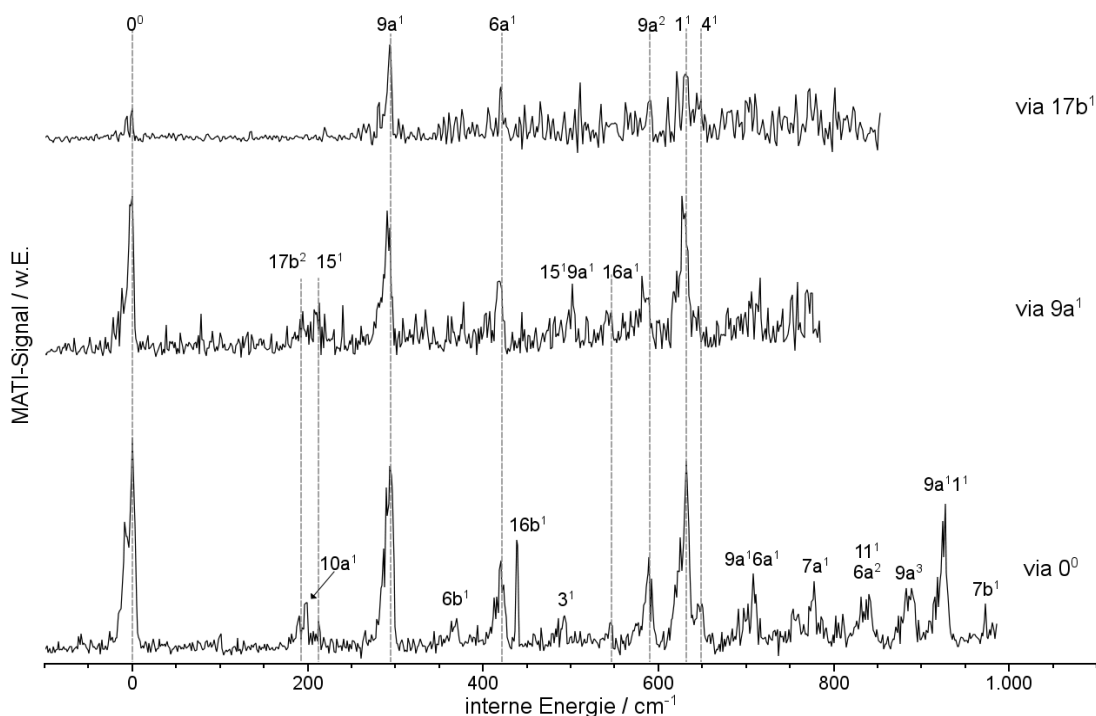


Abbildung 5.39: Alle MATI-Spektren von 1-Chlor-2,6-difluorbenzol in der Übersicht

Im $(1+1')$ -REMPI-Spektrum des S_1 -Zustands von 1-Chlor-2,6-difluorbenzol sind der elektronische Ursprung 0^0 und die a_1 -symmetrische $9a^1$ -Schwingung die stärksten Banden. Weitere totalsymmetrische Schwingungen finden sich mit der $6a^1$ und der 1^1 .

Durch Herzberg-Teller-Kopplung sind auch Schwingungsmoden mit b_1 - und b_2 -Symmetrie erlaubt. Es konnten mit $17b^1$, $10b^1$ und $16b^1$ drei b_1 -symmetrische Schwingungen identifiziert werden. Von diesen ist die $17b^1$ etwas überraschend sehr intensiv. An b_2 -symmetrischen Schwingungsmoden konnten die 15- und die $6b$ -Normalmode zugeordnet werden. Die 15 tritt dabei als Progression (15^1 , 15^2 und 15^3) auf, was ein Hinweis auf eine Geometrieverzerrung entlang dieser Schwingungskordinate sein kann.

Übergänge in Resonanzen mit b_1 -Symmetrie sind verboten und werden im Spektrum auch nicht beobachtet.

Nach den quantenchemischen Rechnungen sollte es sich bei der elektronischen Anregung in den S_1 -Zustand um eine $\pi^* \leftarrow \pi$ -Anregung handeln. Damit konsistent werden auch die meisten Schwingungsfrequenzen des S_1 -Zustands niedriger berechnet als im S_0 - oder D_0 -Zustand: Das in ein π^* -Orbital promovierte Elektron sorgt für eine Bindungsschwächung

5 Messungen an halogenierten Benzolen

Tabelle 5.18: Beobachtete Resonanzen von *1*-Chlor-*2,6*-difluorbenzol im D_0 -Zustand bei Anregung verschiedener S_1 -Zustände (in cm^{-1})

Mode	Zwischenzustand S_1		
	0 0^0	25 $17b^1$	228 $9a^1$
0^0	0		
$17b^1$	97		
$17b^2$	196		195
$10a^1$	201		
15^1	213		213
$9a^1$	293	291	292
$6b^1$	367		366
$6a^1$	418	419	418
$16b^1$	439		
3^1	489		
$15^1 9a^1$			500
$16a^1$	546		
$9a^2$	588	586	
1^1	630	629	
4^1	649	645	
$9a^1 6a^1$	706		
$7a^1$	778		
$6a^2 / 11^1$	839		
$9a^3$	882		
$9a^1 1^1$	925		
$7b^1$	982		

des aromatischen Rings und damit für niedrigere Schwingungsfrequenzen. Besonders groß ist dieser Effekt bei Schwingungen mit starker Chlor- und Fluor-Beteiligung ($17b$ und 15), so dass man annehmen kann, dass in die elektronische Anregung auch Orbitale des Chlors und Fluors involviert sind. Es handelt sich also wahrscheinlich um eine Mischung aus $\pi^* \leftarrow \pi$ - und $\sigma^* \leftarrow \pi$ -Anregung.

Diese Annahme erhärtet sich bei genauerer Betrachtung des kationischen Grundzustands. In den MATI-Spektren (siehe Abb. 5.39 auf der vorherigen Seite) zeigt sich, dass während der Anregung und Ionisierung eine Verzerrung der Molekülstruktur entlang der Schwingungskordinaten der Normalmoden $9a$, $6a$ und 1 eintritt. *1*-Chlor-*2,6*-difluorbenzol erfährt also eine reine In-plane-Geometriestörung und behält im S_1 -Zustand die C_{2v} -Symmetrie bei.

Dies passt nicht zu allen quantenchemischen Rechnungen: Während die beiden TDDFT-

5.4 1-Chlor-2,6-difluorbenzol

Rechnungen eine zu den experimentellen Daten passende planare Struktur mit C_{2v} -Symmetrie vorhersagen, liefert die CC2-Methode eine C_s -symmetrische Geometrie, bei der das *Cl*-Atom aus der Molekülebene entlang der $17b$ -Schwingungskordinate ausgelenkt ist.

5.5 1,3,5-Trichlorbenzol

5.5.1 REMPI-Spektrum des $S_1(^1A'_2)$ -Zustands von 1,3,5-Trichlorbenzol

Für das $(1+1')$ -REMPI-Spektrum des ersten elektronisch angeregten Zustands von 1,3,5-Trichlorbenzol wurde der Anregungslaser im Bereich von 275,1 bis 281,1 nm mit einem Inkrement von 0,01 nm gescannt. Der Ionisationslaser wurde festfrequent mit einer Wellenlänge von 253 nm eingestrahlt. Das gemessene Spektrum ist in Abb. 5.40 gezeigt.

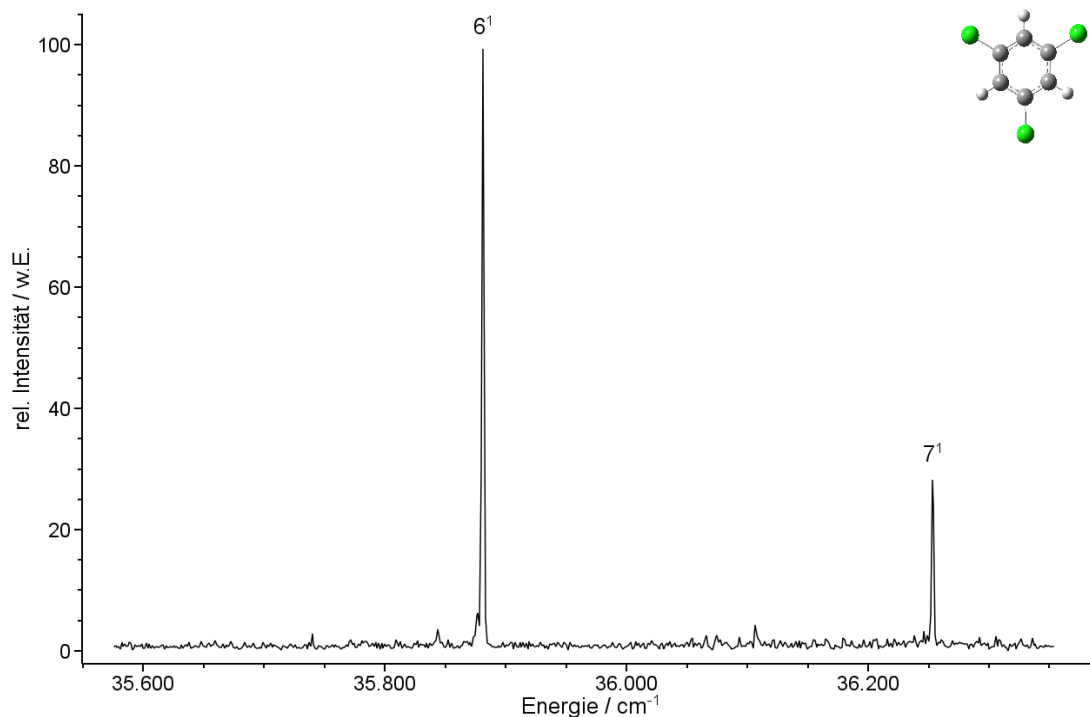


Abbildung 5.40: $(1+1')$ -REMPI-Spektrum von 1,3,5-Trichlorbenzol

Die $S_1(^1A'_2) \leftarrow S_0(^1A'_1)$ -Anregung des D_{3h} -symmetrischen 1,3,5-Trichlorbenzol ist symmetrieverboten (sie entspricht der ebenfalls symmetrieverbotenen $S_1(^1B_{2u}) \leftarrow S_0(^1A_{1g})$ -Anregung des D_{6h} -symmetrischen Benzols). Deshalb zeigt das REMPI-Spektrum mit nur zwei intensiven Resonanzen eine vergleichsweise einfache Struktur. Die erste Resonanz wurde bei $278,70 \pm 0,01 \text{ nm}$ ($35881 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$) gefunden. Dieser Wert stimmt gut mit dem von Weickhardt et al. gefundenen Wert von $278,85 \text{ nm}$ (35862 cm^{-1}) überein. Da der 0^0 -Übergang symmetrieverboten ist, wurden die beiden Resonanzen den beiden entarteten Schwingungen 6^1 (35881 cm^{-1}) und 7^1 (36253 cm^{-1}) zugeordnet. Beide Normalmoden sind e' -symmetrisch und durch Herzberg-Teller-Kopplung erlaubt. Das

entspricht im Benzol den erlaubten Übergängen in den S_1 -Zustand bei gleichzeitiger Anregung e_{2g} -symmetrischer Schwingungen.

Durch das Fehlen des 0^0 -Übergangs im Spektrum ist es schwierig, die Schwingungsfrequenzen der beiden beobachteten Schwingungen in Einheiten interner Energie anzugeben. Nimmt man die quantenchemischen Rechnungen für den S_1 -Zustand als Referenz, ergibt sich für die 6^1 -Mode eine Schwingungsfrequenz von etwa 370 cm^{-1} . Die 7^1 -Schwingung läge dann bei 742 cm^{-1} , was gut zu den errechneten Werten von 761 bis 799 cm^{-1} passt.

Bei der hohen Symmetrie des 1,3,5-Trichlorbenzols bot es sich an, die natürliche Isotopenverteilung des Chlors auszunutzen und hochauflösende Spektren der drei schwersten Isotopomere im Bereich der beiden entarteten Schwingungen aufzunehmen. Durch die Substitution eines oder zweier ^{35}Cl -Atome mit einem ^{37}Cl wird die D_{3h} -Symmetrie des Moleküls gebrochen und zu einer C_{2v} -Symmetrie erniedrigt. Dies sollte zu einer Aufspaltung der e' -symmetrischen Schwingungen 6^1 und 7^1 in jeweils zwei Moden ($6a^1$ und $6b^1$ bzw. $7a^1$ und $7b^1$) führen, wovon eine a_1 - und die andere b_2 -symmetrisch ist. Die aufgenommenen Spektren sind in Abb. 5.41 auf der nächsten Seite gezeigt und hier sind diese Aufspaltungen auch gut zu erkennen: Zwischen $6a^1$ und $6b^1$ ergibt sich ein Unterschied von 5 bzw. 4 cm^{-1} beim einfach bzw. zweifach isotopierten Molekül. Die Aufspaltung der 7^1 -Schwingung konnte beim einfach isotopierten 1,3,5-Trichlorbenzol ebenfalls mit 5 cm^{-1} bestimmt werden; das Signal des zweifach isotopierten Moleküls ist hier sehr schwach, aber der Unterschied zwischen $7a^1$ und $7b^1$ kann hier auf etwa 10 cm^{-1} abgeschätzt werden.

5 Messungen an halogenierten Benzolen

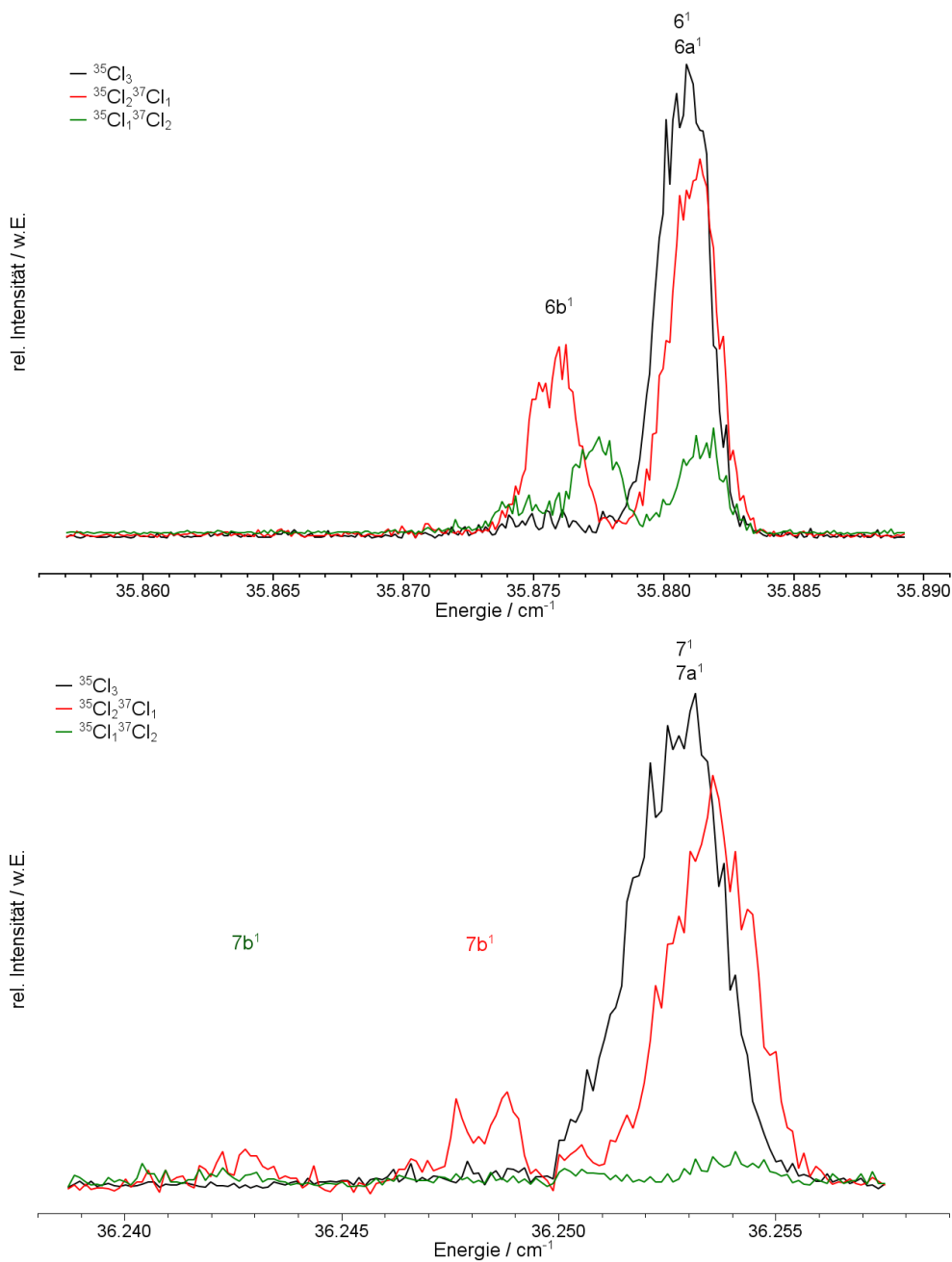


Abbildung 5.41: Die Aufspaltungen der entarteten Schwingungen 6¹ und 7¹ im 1,3,5-TCB bei Isotopierung von einem oder zwei ³⁷Cl-Atomen
 Die Isotopomere wurden gleichzeitig mit einem Inkrement von 0,001 nm gescannt. Durch die Isotopierung wird die D_{3h}-Symmetrie zu C_{2v} erniedrigt und es kommt zur Aufspaltung der Moden 6¹ und 7¹ in 6a¹ und 6b¹ (oberes Teilbild) bzw. 7a¹ und 7b¹ (unteres Teilbild). Die Größe der Aufspaltung beträgt im Falle des einfach isotopierten Moleküls jeweils 5 cm⁻¹, beim zweifach isotopierten im Falle der 6¹-Mode 4 cm⁻¹ und bei der 7¹-Mode etwa 10 cm⁻¹.

5.5.2 MATI-Spektren über die Moden 6^1 , $6a^1$, $6b^1$, 7^1 - Jahn-Teller-Effekt im ionischen Grundzustand

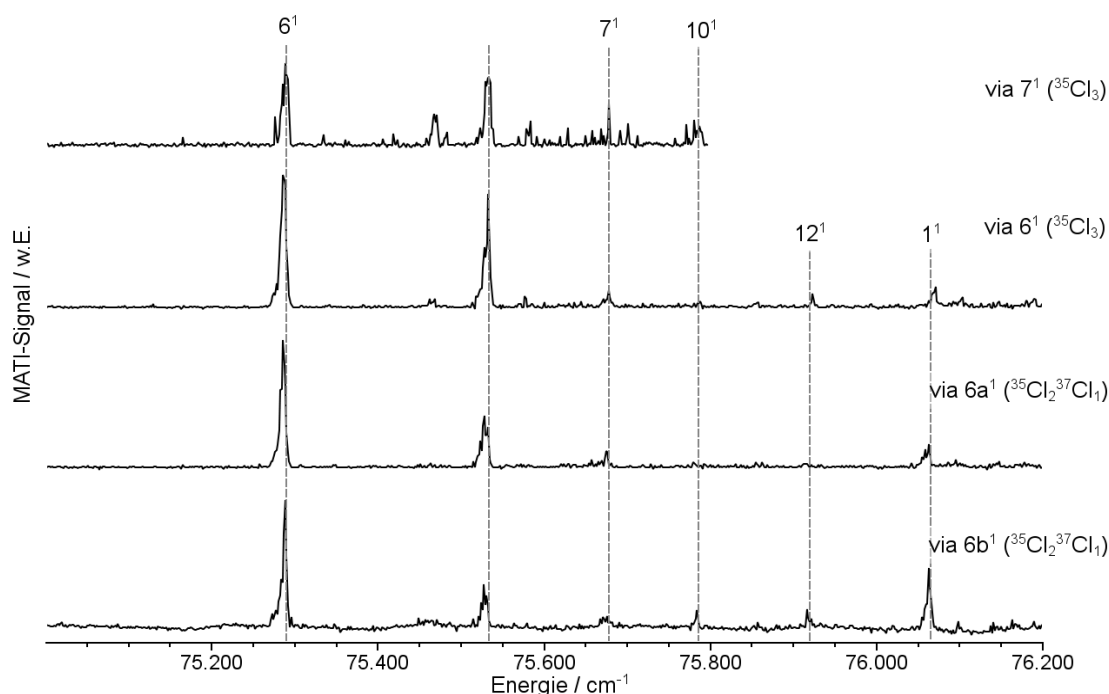


Abbildung 5.42: MATI-Spektren von 1,3,5-Trichlorbenzol bei Anregung verschiedener Zwischenzustände im S_1

Von den beiden Isotopomeren $^{35}\text{Cl}_3$ und $^{35}\text{Cl}_2\ ^{37}\text{Cl}$ konnten MATI-Spektren via 6^1 bzw. $6a^1$ und $6b^1$ erhalten werden. Via 7^1 konnte wegen schlechtem Signal-zu-Rausch-Verhältnis nur vom $^{35}\text{Cl}_3$ -Isotopomer ein MATI-Spektrum gemessen werden.

Die Anregung in den kationischen Grundzustand ist ein $D_0(^2E'') \leftarrow S_1(^1A_2')$ -Übergang. Das bedeutet, dass der D_0 -Zustand zweifach elektronisch entartet ist und man kann aufgrund des Jahn-Teller-Effektes eine Symmetriereduktion von D_{3h} zu C_{2v} und damit eine Aufspaltung in zwei elektronische Zustände mit A_2 - und B_1 -Symmetrie erwarten (vgl. dazu Abschnitt 2.3.4 auf Seite 24). Eine Jahn-Teller-aktive entartete Schwingung spaltet so in zwei Zustände mit unterschiedlichem vibronischen Drehimpuls $j = \pm 3/2$ und $j = \pm 1/2$ auf. Im Falle eines quadratischen Jahn-Teller-Effekts spaltet der Zustand mit $j = \pm 3/2$ weiter auf in zwei Zustände mit $j = +3/2$ und $j = -3/2$.

Dieser Effekt wurde bereits für die kationischen Grundzustände von Benzol [Lin93], Hexafluorbenzol und 1,3,5-Trifluorbenzol [Kwo04] untersucht.

Im 1,3,5-Trichlorbenzol sind im D_0 -Zustand die e' -symmetrischen Schwingungen linear

und quadratisch Jahn-Teller-aktiv, die e'' -symmetrischen lediglich quadratisch.

Um festzustellen, wie stark sich die Jahn-Teller-Verzerrung hier auswirkt, wurden MATI-Spektren der beiden leichtesten Isotopomere bei Anregung der im REMPI-Spektrum identifizierten Schwingungen aufgenommen.

Da das $^{35}\text{Cl}_2\ ^{37}\text{Cl}$ -Isotopomer C_{2v} -symmetrisch ist und deshalb keinen Jahn-Teller-Effekt aufweist, sollte ein Vergleich der MATI-Spektren dieses Moleküls mit den MATI-Spektren des Jahn-Teller-aktiven Normalisotopomers Unterschiede zeigen. Die erhaltenen Spektren sind in Abb. 5.42 auf der vorherigen Seite zusammen gezeigt. Bemerkenswert ist, dass sich alle Spektren sehr ähneln. Die drei unteren Spektren in der Abb. 5.42 sind beinahe identisch. Aufgrund dieser Ähnlichkeit der Spektren kann man annehmen, dass auch das $^{35}\text{Cl}_3$ -Isotopomer im kationischen Grundzustand C_{2v} -Symmetrie besitzt. Weiterhin muss man daraus folgern, dass eine Aufspaltung von Jahn-Teller-aktiven Schwingungsmoden im Normalisotopomer hier nicht mit der MATI-Spektroskopie detektiert werden kann. Allerdings lässt sich die Aufspaltung aus der Halbwertsbreite der MATI-Peaks zu maximal 10 cm^{-1} abschätzen.

Die Zuordnung der beobachteten Resonanzen zu Normalmoden des D_0 -Zustands gestaltet sich insofern schwierig, dass es in den MATI-Spektren unabhängig vom gewählten S_1 -Zwischenzustand kaum Unterschiede gibt. Die erste starke Resonanz liegt in allen Spektren bei 75289 cm^{-1} . Der nächste starke Übergang, der auch in allen Spektren zu sehen ist, liegt bei 75534 cm^{-1} . Zwischen den beiden gibt es eine kleinere Resonanz bei 75466 cm^{-1} , die aber nur in den Spektren des Normalisotopomers über die 6^1 und die 7^1 deutlich erkennbar ist. Bei 75680 cm^{-1} liegt wiederum ein Peak, der in allen Spektren zu erkennen ist. Etwas schwächer in den mittleren beiden Spektren (via 6^1 und via $6a^1$) als in den anderen beiden ist ein Übergang bei 75790 cm^{-1} zu erkennen. Weiterhin gibt es noch zwei Resonanzen: Bei 75922 cm^{-1} liegt ein Peak, der nur in den Spektren via 6^1 und $6b^1$ gut zu erkennen ist. Der zweite liegt bei 76074 cm^{-1} und ist in allen Spektren zu sehen.

Unter der Annahme, dass die Vorzugsregel zumindest bei Anregung der 6^1 bzw. $6a^1$ und $6b^1$ im S_1 -Zustand erfüllt ist, wurde dem Übergang bei 75289 cm^{-1} die 6^1 bzw. $6a^1 / 6b^1$ zugeordnet. Für das $^{35}\text{Cl}_2\ ^{37}\text{Cl}$ -Isotopomer fallen die Schwingungen $6a^1$ und $6b^1$ beinahe zusammen (die Frequenzunterschiede der Moden sind in der gleichen Größenordnung wie im S_1 -Zustand zu erwarten) und können bei einer Halbwertsbreite von 10 cm^{-1} nicht getrennt aufgelöst werden. Mit der Zuordnung der 6^1 -Normalmode als Referenzpunkt und den quantenchemischen Rechnungen können weitere Schwingungen identifiziert werden: Die 6^1 -Mode liegt dann bei 429 cm^{-1} und ausgehend davon wird dem Peak bei 75680 cm^{-1} die Mode 7^1 (820 cm^{-1}) zugeordnet. Bei 930 cm^{-1} befindet sich dann die 10^1 (das ist

der Übergang bei 75790 cm^{-1}) und die letzten beiden Resonanzen sind die 12^1 - und die 1^1 -Schwingung (1062 bzw. 1214 cm^{-1}). Alle zugeordneten Normalmoden passen sehr gut zu den berechneten Werten. Die Unterschiede liegen im Bereich bis maximal 101 cm^{-1} (1^1 -Schwingung), was für eine Zuordnung ohne 0^0 -Übergang als Referenz sehr gut ist. Die in den MATI-Spektren beobachteten Resonanzen sind mit ihren Zuordnungen in Tab. 5.23 auf Seite 137 zusammengefasst.

Die Zuordnung deckt sich auch mit den Ergebnissen von Ruscic et al., die in Photoelektronen-Spektren des D_0 -Zustands zwei Schwingungsprogressionen identifizierten und einer Progression von $440 \pm 40\text{ cm}^{-1}$ die 6-Schwingung und der zweiten Progression bei $1180 \pm 40\text{ cm}^{-1}$ die 1-Schwingung zuordneten [Rus81]. Die Ionisierungsenergie wurde in jener Arbeit mit $9,32 \pm 0,03\text{ eV}$ ($75170 \pm 240\text{ cm}^{-1}$) angegeben, was ebenfalls in guter Übereinstimmung mit dem hier deutlich präziser bestimmten Wert von $75289 \pm 10\text{ cm}^{-1}$ ist.

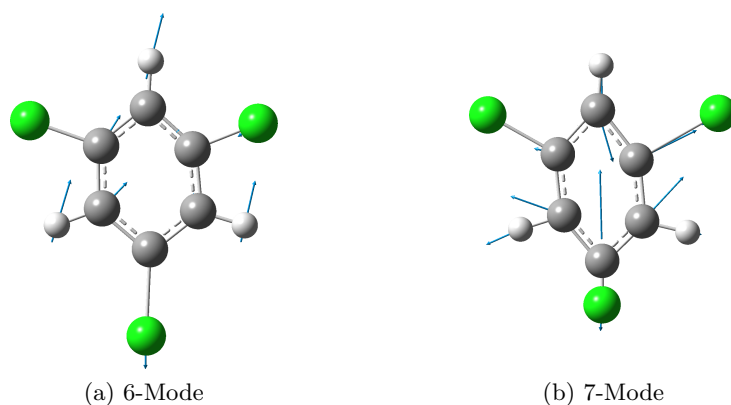


Abbildung 5.43: Die 6- und die 7-Normalschwingung von 1,3,5-Trichlorbenzol

Die Bilder zeigen die durch die jeweilige Schwingungsmode verzerrte Geometrie des Moleküls. Die Pfeile deuten die Bewegungen der einzelnen Atome bei der Schwingung an: je länger der Pfeil, desto stärker die Bewegung.

Bei Anregung der 7^1 -Mode im elektronisch angeregten Zustand kommt es im MATI-Spektrum zu einem Bruch der Vorzugsregel (siehe das obere Spektrum in Abb. 5.42 auf Seite 127). Hier ist die 6^1 -Schwingung der prominenteste Übergang. Dies ist ein Hinweis darauf, dass sich die Geometrie des Moleküls bei der Ionisierung entlang der Koordinate der 7-Schwingung ändert. Die beiden Schwingungsmoden 6 und 7 sind in Abb. 5.43 gezeigt. Wie bei den anderen halogenierten Benzolen kommt es auch hier wegen der starken Kopplung der schweren Cl-Atome an den aromatischen Ring zu einer starken Abweichung der Schwingungsstruktur von den originalen Benzol-Moden. Die beiden Moden 6 und 7

sind sich insgesamt von der Bewegung recht ähnlich. Die 6-Mode ist hauptsächlich eine Ring-Deformationsschwingung, während bei der 7-Mode die Schwingung hauptsächlich von einer $C - Cl$ -Streckbewegung ausgeht.

5.5.3 Quantenchemische Rechnungen

Für das 1,3,5-Trichlorbenzol wurden die Berechnungen in gleicher Art und Weise durchgeführt, wie für die anderen halogenierten Benzole. Nach der Geometrieoptimierung eines jeden Zustands (S_0 , S_1 und D_0) fand eine Frequenzrechnung statt. Die verwendeten Methoden waren auch hier $B3LYP/TZVPP$ und $BP86/TZVPP$ für alle Zustände sowie $CC2/cc-pVTZ$ für den S_0 - und den S_1 -Zustand. Die Berechnung des ionischen Grundzustands D_0 gestaltete sich dabei schwierig, da es sich hier um einen zweifach entarteten elektronischen Zustand (${}^2E''$) handelt. Für dieses Problem, das einen sogenannten „Multi-Referenz-Zustand“ darstellt, sind DFT-Methoden prinzipiell ungeeignet. Trotzdem ergaben sich mit den beiden Funktionalen $B3LYP$ und $BP86$ schlüssige Ergebnisse, die vermutlich aufgrund von Fehlerkompensation zustande kamen. Der Versuch, das Molekül mit einer adäquaten Methode (CASSCF) zu berechnen schlug hingegen mehrfach fehl: Entweder brachen die Rechnungen ohne Konvergenz ab oder sie konvergierten nicht zu einem Minimum sondern zu Sattelpunkten der Potentialhyperfläche, so dass in den anschließenden Frequenzrechnungen eine oder mehrere imaginäre Frequenzen auftraten.

Die Berechnungen des elektronisch angeregten Zustands sagen wie bei den anderen halogenierten Benzolen eine $\pi^* \leftarrow \pi$ -Anregung voraus. Durch die D_{3h} -Symmetrie des Moleküls existieren zwei HOMOs und LUMOs, jeweils energetisch entartet. Die Orbitale sind in Abb. 5.44 auf der nächsten Seite abgebildet.

Die berechneten Anregungsenergien betragen 4,96 eV ($B3LYP/TZVPP$), 4,60 eV ($BP86/TZVPP$) und 4,56 eV ($CC2/cc-pVTZ$). Da alle drei berechneten Geometrien die D_{3h} -Symmetrie beibehalten, sind die Werte sich recht ähnlich. Der gemessene Wert ist 4,52 eV und liegt sehr nah an der Vorhersage der CC2-Rechnung.

Die Ionisierungsenergien (9,07 eV mit $B3LYP/TZVPP$ und 9,02 eV mit $BP86/TZVPP$) wurden auf Basis einer C_{2v} -Symmetrie im ionischen Grundzustand berechnet und sind fast gleich. Der experimentelle Wert ist 9,33 eV, beide Rechnungen liegen also etwas zu niedrig. Zum Vergleich wurden auch Rechnungen mit einer erzwungenen D_{3h} -Symmetrie des D_0 -Zustands durchgeführt. Die so erhaltenen Werte sind mit 11,17 eV ($B3LYP/TZVPP$) und 10,59 eV ($BP86/TZVPP$) jedoch viel zu hoch. Somit kann man anhand der Rechnungen auf einen C_{2v} -symmetrischen ionischen Grundzustand schließen.

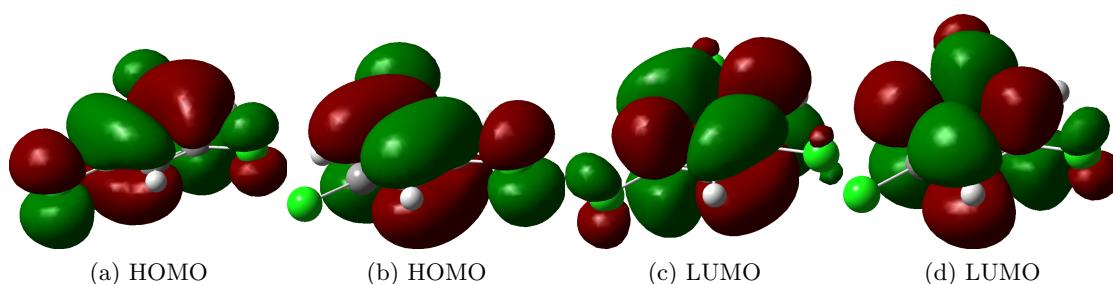


Abbildung 5.44: HOMOs und LUMOs von 1,3,5-Trichlorbenzol

Alle gezeigten Orbitale besitzen E'' -Symmetrie, die Anregung ist ein $S_1(^1B_{2u}) \leftarrow S_0(^1A_{1g})$ -Übergang.

Geometrieberechnungen

Im Gegensatz zu den anderen halogenierten Benzolen erhält man beim 1,3,5-Trichlorbenzol bei allen verwendeten Rechenmethoden sehr ähnliche Ergebnisse. Sowohl die TDDFT-Rechnungen ($B3LYP$ - und $BP86$ -Funktional jeweils mit $TZVPP$ -Basis) als auch die $CC2/cc-pVTZ$ -Rechnung sagen für den elektronisch angeregten Zustand eine planare Struktur unter Beibehaltung der D_{3h} -Symmetrie voraus. Alle Methoden berechnen eine marginale Aufweitung des aromatischen Rings bei gleichzeitiger Verkürzung der $C-Cl$ -Bindungen. Die $C-C$ -Bindungen verlängern sich von 1,39 Å auf 1,42 Å, die Verkürzung der $C-Cl$ -Bindungen von 1,76 Å auf 1,73 Å liegt im gleichen Rahmen.

Die Strukturen des kationischen Grundzustands unterscheiden sich je nach berechneter Symmetrie. Erzwingt man hier eine D_{3h} -Symmetrie, erhält man eine Struktur, die denen des S_0 - und S_1 -Zustands sehr ähnlich ist. Im Vergleich zur Geometrie des elektronisch angeregten Zustands verlängern sich hier die $C-Cl$ -Bindungen wieder etwas, während die Aufweitung des aromatischen Rings zurückgeht. Die resultierende Struktur entspricht quasi der Grundzustands-Geometrie.

Gibt man bei der Berechnung des D_0 -Zustands keine Symmetrie vor, konvergieren beide DFT-Rechnungen ($B3LYP/TZVPP$ und $BP86/TZVPP$) zu einer C_{2v} -symmetrischen Struktur. Hier wird im Vergleich zum S_0 - und S_1 -Zustand der aromatische Ring in die Länge gezogen (zwei gegenüberliegende $C-C$ -Bindungen werden auf 1,43 Å getreckt, die anderen $C-C$ -Bindungen verkürzen sich auf 1,38 Å bzw. bleiben unverändert), während sich eine der drei $C-Cl$ -Bindungen verkürzt (von 1,73 Å auf 1,70 Å). Das entspricht einer Strukturveränderung entlang der Schwingungskordinaten der Normalmoden 6 und 7.

Die Struktur des angeregten Zustands ist in Abb. 5.45 auf der nächsten Seite gezeigt, die berechneten Geometrien der S_0 -, S_1 - und D_0 -Zustände von 1,3,5-Trichlorbenzol sind

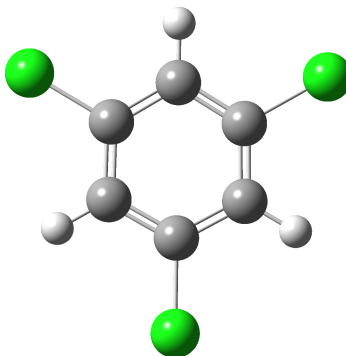


Abbildung 5.45: Berechnete Geometrie von 1,3,5-Trichlorbenzol: Alle Rechnungen (TDDFT mit *B3LYP*- sowie mit *BP86*-Funktional, CC2) ergeben für den S_1 -Zustand eine planare Struktur mit D_{3h} -Symmetrie.

in den Tabellen 5.19 bis 5.21 zusammengefasst.

Frequenzberechnungen

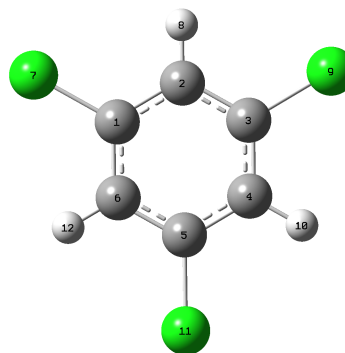
Die berechneten Frequenzen stimmen für den S_0 - und D_0 -Zustand gut überein. Im Falle des D_0 -Zustands handelt es sich allerdings um eine Frequenzrechnung zu einer D_{3h} -Minimumsstruktur. Die gute Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Werten ist vermutlich auf eine Fehlerkompensation zurückzuführen, da - wie bereits erwähnt - die DFT-Methode prinzipiell ungeeignet ist, Multi-Referenz-Zustände zu berechnen.

Die beiden im S_1 -Zustand bestimmten Schwingungsmoden 6 und 7 passen recht gut zu den Frequenzrechnungen. Dadurch, dass alle Rechnungen eine Geometrie mit D_{3h} -Symmetrie für den elektronisch angeregten Zustand vorhersagen, gibt es keine gravierenden Unterschiede bei den Frequenzen der Schwingungsmoden. Lediglich die 14-Normalmode wird von der CC2-Rechnung etwa 250 cm^{-1} höher berechnet als von den TDDFT-Rechnungen. In der Tabelle 5.22 auf Seite 136 sind die Ergebnisse der Frequenzrechnungen für 1,3,5-Trichlorbenzol zusammengefasst.

Tabelle 5.19: Berechnete Geometrien von 1,3,5-Trichlorbenzol für den S_0 -, S_1 - und D_0 -Zustand

Die Geometrien wurden mit Turbomole auf DFT- (S_0 , D_0) und TDDFT-Niveau (S_1) mit dem Funktional B3LYP und dem Basissatz TZVPP berechnet.

B3LYP/TZVPP	D_{3h}	D_{3h}	D_{3h}	C_{2v}
Bindungslänge / Å	S_0	S_1	D_0	D_0
$C1-C2$	1,389	1,416	1,388	1,416
$C2-C3$	1,389	1,416	1,388	1,373
$C3-C4$	1,389	1,416	1,388	1,424
$C4-C5$	1,389	1,416	1,388	1,424
$C5-C6$	1,389	1,416	1,388	1,373
$C6-C1$	1,389	1,416	1,388	1,416
$C1-Cl7$	1,759	1,726	1,768	1,702
$C2-H8$	1,080	1,077	1,081	1,081
$C3-Cl9$	1,759	1,726	1,768	1,720
$C4-H10$	1,080	1,077	1,081	1,083
$C5-Cl11$	1,759	1,726	1,768	1,720
$C6-H12$	1,080	1,077	1,081	1,081
Bindungswinkel / °				
$C1-C2-C3$	117,949	117,964	116,740	118,139
$C2-C3-C4$	122,052	122,036	123,260	120,328
$C3-C4-C5$	117,949	117,964	116,740	120,164
$C4-C5-C6$	122,052	122,036	123,260	120,335
$C5-C6-C1$	117,949	117,964	116,740	118,131
$C6-C1-C2$	122,052	122,036	123,260	122,903
$Cl7-C1-C2$	118,973	118,982	118,370	118,544
$C1-C2-H8$	121,026	121,018	121,630	120,232
$C4-C3-Cl9$	118,973	118,982	118,370	118,052
Diederwinkel / °				
$Cl7-C1-C6-H12$	0	0	0	0
$Cl7-C1-C2-H8$	0	0	0	0
$Cl9-C3-C4-H10$	0	0	0	0



5 Messungen an halogenierten Benzolen

Tabelle 5.20: Berechnete Geometrien von 1,3,5-Trichlorbenzol für den S_0 -, S_1 - und D_0 -Zustand

Die Geometrien wurden mit Turbomole auf DFT- (S_0 , D_0) und TDDFT-Niveau (S_1) mit dem Funktional BP86 und dem Basissatz TZVPP berechnet.

BP/TZVPP	D_{3h}	D_{3h}	D_{3h}	C_{2v}
Bindungslänge / Å	S_0	S_1	D_0	D_0
$C1-C2$	1,396	1,423	1,395	1,419
$C2-C3$	1,396	1,423	1,395	1,383
$C3-C4$	1,396	1,423	1,395	1,428
$C4-C5$	1,396	1,423	1,395	1,428
$C5-C6$	1,396	1,423	1,395	1,383
$C6-C1$	1,396	1,423	1,395	1,419
$C1-Cl7$	1,760	1,744	1,769	1,711
$C2-H8$	1,088	1,087	1,088	1,089
$C3-Cl9$	1,760	1,744	1,769	1,724
$C4-H10$	1,088	1,087	1,088	1,091
$C5-Cl11$	1,760	1,744	1,769	1,724
$C6-H12$	1,088	1,087	1,088	1,089
Bindungswinkel / °				
$C1-C2-C3$	117,820	117,530	116,589	117,925
$C2-C3-C4$	122,181	122,470	123,411	120,540
$C3-C4-C5$	117,820	117,530	116,589	119,906
$C4-C5-C6$	122,181	122,470	123,411	120,546
$C5-C6-C1$	117,820	117,530	116,589	117,919
$C6-C1-C2$	122,181	122,530	123,411	123,164
$Cl7-C1-C2$	118,910	118,765	118,295	118,414
$C1-C2-H8$	121,090	121,235	121,705	120,448
$C4-C3-Cl9$	118,910	118,765	118,295	117,886
Diederwinkel / °				
$Cl7-C1-C6-H12$	0	0	0	0
$Cl7-C1-C2-H8$	0	0	0	0
$Cl9-C3-C4-H10$	0	0	0	0

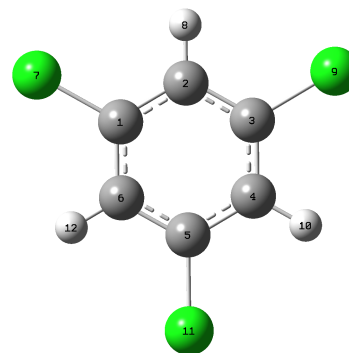
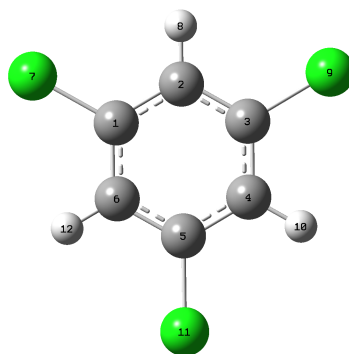


Tabelle 5.21: Berechnete Geometrien von 1,3,5-Trichlorbenzol für den S_0 - und S_1 -Zustand

Die Geometrien wurden mit Turbomole auf CC2-Niveau mit dem Basissatz cc-pVTZ berechnet.

CC2/cc-pVTZ	D_{3h}	D_{3h}
Bindungslänge / Å	S_0	S_1
$C1-C2$	1,393	1,427
$C2-C3$	1,393	1,427
$C3-C4$	1,393	1,427
$C4-C5$	1,393	1,427
$C5-C6$	1,393	1,427
$C6-C1$	1,393	1,427
$C1-Cl7$	1,732	1,713
$C2-H8$	1,080	1,079
$C3-Cl9$	1,732	1,713
$C4-H10$	1,080	1,079
$C5-Cl11$	1,732	1,713
$C6-H12$	1,080	1,079
Bindungswinkel / °		
$C1-C2-C3$	118,037	117,955
$C2-C3-C4$	121,963	122,045
$C3-C4-C5$	118,037	117,955
$C4-C5-C6$	121,963	122,045
$C5-C6-C1$	118,037	117,955
$C6-C1-C2$	121,963	122,045
$Cl7-C1-C2$	119,019	118,978
$C1-C2-H8$	120,981	121,022
$C4-C3-Cl9$	119,019	118,978
Diederwinkel / °		
$Cl7-C1-C6-H12$	0	0
$Cl7-C1-C2-H8$	0	0
$Cl9-C3-C4-H10$	0	0



5 Messungen an halogenierten Benzolen

Tabelle 5.22: Berechnete und beobachtete Schwingungsfrequenzen von 1,3,5-Trichlorbenzol

Die Tabelle enthält die berechneten und beobachteten Schwingungsfrequenzen (in cm^{-1}) des elektronischen Grundzustands (S_0), des ersten elektronisch angeregten Zustands (S_1) und des kationischen Grundzustands (D_0) von 1,3,5-Trichlorbenzol. Die experimentell bestimmten Frequenzen der Schwingungen im Grundzustand wurden [Sch62] entnommen.

		$S_0 (D_{3h})$				$S_1 (D_{3h})$				$D_0 (D_{3h})$		
Wilson	Sym.	exp.	B3LYP	BP86	CC2	exp.	B3LYP	BP86	CC2	exp.	B3LYP	BP86
13	a'_1	379 [†]	372	363	380		371	363	374		367	359
12	a'_1	995 [†]	1014	984	997		986	955	959	1062	1015	984
1	a'_1	1149 [†]	1152	1119	1172		1138	1089	1156	1214	1143	1113
2	a'_1	3084 [†]	3222	3156	3247		3249	3176	3256		3225	3157
3	a'_2		444	433	436		443	428	421		469	462
15	a'_2		1264	1226	1247		1271	1218	1227		1288	1252
14	a'_2		1322	1321	1422		1466	1393	1704		1361	1370
11	a''_2	149 [‡]	134	127	134		105	91	97		132	128
4	a''_2	662 [‡]	688	579	666		477	420	442		558	517
5	a''_2	853 [‡]	891	787	840		687	621	615		820	775
9a	e'	190 ^{††}	186	182	185		186	179	180		207	206
9b	e'	190 ^{††}	186	182	185		186	179	180		207	206
6a	e'	429 ^{††}	429	416	425	370	373	361	362	429	429	417
6b	e'	429 ^{††}	429	416	425	370	373	361	362	429	429	417
7a	e'	816 [‡]	804	781	818	742	790	761	799	820	799	780
7b	e'	816 [‡]	804	781	818	742	790	761	799	820	799	780
18a	e'	1098 ^{††}	1120	1084	1112		1058	1013	1031		1132	1099
18b	e'	1098 ^{††}	1120	1084	1112		1058	1013	1031		1132	1099
19a	e'	1420 [‡]	1443	1397	1425		1360	1309	1318		1459	1416
19b	e'	1420 [‡]	1443	1397	1425		1360	1309	1318		1459	1416
8a	e'	1570 ^{††}	1601	1552	1591		1494	1402	1498		1621	1576
8b	e'	1570 ^{††}	1601	1552	1591		1494	1402	1498		1621	1576
20a	e'	3086 [‡]	3222	3156	3247		3242	3167	3252		3225	3157
20b	e'	3086 [‡]	3222	3156	3247		3242	3167	3252		3225	3157
17a	e''	215 [†]	205	194	203		105	127	105		201	191
17b	e''	215 [†]	205	194	203		105	127	105		201	191
16a	e''	535 [‡]	549	510	537		335	264	311		510	487
16b	e''	535 [‡]	549	510	537		335	264	311		510	487
10a	e''	862 [‡]	898	837	865		659	581	581	930	885	833
10b	e''	862 [‡]	898	837	865		659	581	581	930	885	833

[†] Raman-Linie, [‡] IR-Bande

5.5.4 Zusammenfassung

Tabelle 5.23: Alle in den MATI-Spektren identifizierten Resonanzen von 1,3,5-Trichlorbenzol

Mode Mode	Zwischenzustand S_1			
	6^1 $^{35}\text{Cl}_3$	$6a^1$ $^{35}\text{Cl}_2\ ^{37}\text{Cl}$	$6b^1$ $^{35}\text{Cl}_2\ ^{37}\text{Cl}$	7^1 $^{35}\text{Cl}_3$
				75165
$6a^1 / 6b^1$	75289	75289	75289	75289
	75466			75470
	75534	75534	75534	75535
	75578			75584
$7a^1 / 7b^1$	75680	75680	75680	75678
$10a^1 / 10b^1$	75790	75790	75790	75789
12^1	75922	75922	75922	
1^1	76074	76074	76074	
<i>schwache Übergänge in kursiver Schrift</i>				

Aufgrund des symmetrieverbotenen $S_1(^1A_2') \leftarrow S_0(^1A_1')$ -Übergangs sind im (1+1')-REMPI-Spektrum des 1,3,5-Trichlorbenzols nur die beiden durch Herzberg-Teller-Kopplung erlaubten e' -symmetrischen Schwingungen 6^1 und 7^1 zu identifizieren. Bei Isotopierung eines oder zweier Chlor-Atome (^{37}Cl statt ^{35}Cl) wird die D_{3h} -Symmetrie des Moleküls gebrochen und zu C_{2v} erniedrigt. Dadurch verändern sich die Auswahlregeln und die entarteten Schwingungen 6 und 7 spalten in $6a$ und $6b$ bzw. $7a$ und $7b$ auf.

Die quantenchemischen Rechnungen kommen alle zu dem gleichen Ergebnis, dass es sich beim Übergang in den S_1 -Zustand um eine $\pi^* \leftarrow \pi$ -Anregung handelt. Alle Rechnungen sagen außerdem für den elektronisch angeregten Zustand eine planare Struktur mit D_{3h} -Symmetrie voraus. Die Schwingungsfrequenzen der In-plane-Schwingungen unterscheiden sich dabei kaum von denen des S_0 - und D_0 -Zustands. Eine deutliche Frequenzerniedrigung im elektronisch angeregten Zustand ist den Rechnungen zufolge nur bei den Out-of-plane-Schwingungen zu erwarten.

Im kationischen Grundzustand D_0 sollte wegen der zweifach entarteten E'' -Symmetrie ein Jahn-Teller-Effekt festzustellen sein. Daher wurden MATI-Spektren des D_{3h} -symmetrischen Normalisotopomers mit denen des C_{2v} -symmetrischen einfach isotopierten Moleküls verglichen (siehe Abb. 5.42 auf Seite 127). Aus der Ähnlichkeit der Spektren ergab sich, dass eine Aufspaltung der Jahn-Teller-aktiven Schwingungsmoden 6, 7 und 10 im D_0 -Zustand innerhalb der Fehlertoleranz der vollen Halbwertsbreite der MATI-Peaks von 10 cm^{-1} liegen muss.

6 Diskussion der Ergebnisse

6.1 Einfluss der Halogensubstitution auf Anregungs- und Ionisierungsenergien

Ein Halogen-Atom kann mit dem aromatischen Ring auf verschiedene Weisen wechselwirken. Zum einen kann Elektronendichte über σ -Orbitale aus dem Ring abgezogen werden. Dieser negative induktive ($-I$) Effekt beruht auf der großen Elektronegativität der Halogen-Atome. Er ist beim Fluor am größten. Zum anderen kann Elektronendichte aus p -Orbitalen in das aromatische System transferiert werden. Dieser positive mesomere ($+M$) Effekt ist umso stärker, je besser die Überlappung des aromatischen π -Systems mit den p -Orbitalen des Halogen-Atoms ist. Der $+M$ -Effekt ist für das größere und leichter polarisierbare Chlor-Atom größer als beim Fluor.

Ein Ziel der hier durchgeführten Untersuchungen war, den Einfluss der unterschiedlichen Halogensubstitution auf die Anregungsenergie und die adiabatische Ionisierungsenergie festzustellen.

Die Anregungsenergien und adiabatischen Ionisationsenergien verschieden substituierter Benzole sind in Tab. 6.1 auf der nächsten Seite zusammengestellt. Die Anregungsenergien von *1,2,3*- und *1,3,5*-Trichlorbenzol sind im Vergleich zum Chlorbenzol rotverschoben (um 1489 bzw. 1167 cm^{-1}). Als Trend ist erkennbar, dass die Anregungsenergien mit zunehmender Chlor-Substitution abnehmen. Das bedeutet, dass sich die Wechselwirkung der Chlor-Atome mit dem aromatischen Ring im elektronisch angeregtem Zustand im Vergleich zum Grundzustand verstärkt. Diese Verstärkung ist umso größer je mehr Chlor-Atome substituiert sind. Im S_1 -Zustand kommt es demnach zu einer Verstärkung des $+M$ -Effekts, was für eine Stabilisierung des aromatischen Systems sorgt. Bei den fluorierten Benzolen ist dies nur beim *p*-Difluorbenzol gegeben. Ansonsten scheint der $-I$ -Effekt sehr viel dominanter zu sein. Dasselbe Bild ergibt sich für die fluorierten Phenole und Aniline. Erwartungsgemäß nehmen bei den in *1*-, *2*- und *3*-Position gemischt substituierten Halogenbenzolen die Anregungsenergien mit der Anzahl der Fluor-Atome zu.

Die adiabatischen Ionisierungsenergien der untersuchten Moleküle zeigen, dass beim

6 Diskussion der Ergebnisse

Tabelle 6.1: Anregungs- und Ionisationsenergien verschieden substituierter Benzole im Vergleich

	$S_1 \leftarrow S_0$	ΔE	IE	ΔIE	Lit.
Chlorbenzol	37048		73170		[Wri95]
<i>o</i> -DCB	36238	-810	73237	67	[Gab07]
<i>m</i> -DCB	36193	-851	73776	606	[Gab07]
<i>p</i> -DCB	35752	-1328	72191	-979	[Gab07]
<i>1,3,5</i> -TCB	35881	-1167	75289	2119	diese Arbeit
<i>1,2,3</i> -TCB	35559	-1489	74289	1119	diese Arbeit
<i>1,2,4</i> -TCB	35111	-1937	72779	-391	[Wit08]
Fluorbenzol	37819		74238		[Wal91]
<i>o</i> -DFB	37824	5	75003	765	[Tsu92, Kwo03]
<i>m</i> -DFB	37909	90	75332	1094	[Tsu92, Kwo03]
<i>p</i> -DFB	36840	-979	73861	-377	[Tsu92, Kwo03]
<i>1,3,5</i> -TFB	38955	1136	77715	3477	[Tiw07, Kwo04]
<i>1,3</i> -Dichlor- <i>2</i> -fluorbenzol	36460		75242		diese Arbeit
<i>1</i> -Chlor- <i>2,6</i> -difluorbenzol	37449		75627		diese Arbeit
Phenol	36349		68625		[Dop94a]
<i>o</i> -Fluorphenol	36804	455	70006	1381	[Dop94b, Yua06]
<i>cis-m</i> -Fluorphenol	36623	274	70188	1563	[Yos02]
<i>trans-m</i> -Fluorphenol	36829	480	70449	1824	[Yos02]
<i>p</i> -Fluorphenol	35117	-1232	68577	-48	[Zha04]
Anilin	34029		62271		[Tak92, Lin02]
<i>o</i> -Fluoranilin	34583	554	63644	1373	[Lin00]
<i>m</i> -Fluoranilin	34614	585	64159	1888	[Lin01]
<i>p</i> -Fluoranilin	32652	-1377	62543	272	[Lin02]

DCB: Dichlorbenzol; TCB: Trichlorbenzol; DFB: Difluorbenzol

1,2,3-Trichlorbenzol eine relative Destabilisierung auftritt. Hier ist die Ionisierungsenergie im Vergleich zum Chlorbenzol um 1119 cm^{-1} blauverschoben. Beim *1,3,5*-Trichlorbenzol tritt derselbe Effekt stärker auf und die Blauverschiebung beträgt 2119 cm^{-1} . Beim *1,2,4*-Trichlorbenzol hingegen ist der gegenteilige Effekt zu beobachten und es kommt zu einer relativen Stabilisierung um 391 cm^{-1} . Auch bei den Dichlorbenzolen gibt es mit dem *para*-Isomer eines, was diesen Effekt zeigt. Die anderen beiden Isomere weisen eine Blauverschiebung der Ionisierungsenergie auf. Dasselbe Muster kann man bei den Fluorbenzolen finden. Bei den difluorierten Benzolen ist das *para*-Isomer das einzige mit relativer Stabilisierung; das *1,3,5*-Trifluorbenzol zeigt wie sein chloriertes Pendant eine starke Blauverschiebung der Ionisierungsenergie. Bei den beiden gemischt substituierten

Benzolen ist der Trend erkennbar, dass mit zunehmender Fluorierung die Ionisierungsenergie steigt.

6.2 Strukturen im elektronisch angeregten Zustand

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war es, durch Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit quantenchemischen Rechnungen Aufschluss über die geometrischen Strukturen der halogenierten Benzole besonders im S_1 -Zustand zu erhalten. Während die Strukturen aller $1,2,3$ -substituierten vermessenen Moleküle im Grundzustand S_0 und im kationischen Grundzustand D_0 C_{2v} -Symmetrie besitzen, zeigen sich im elektronisch angeregten S_1 -Zustand signifikante Unterschiede. So lassen die experimentellen Daten darauf schließen, dass $1,2,3$ -Trichlorbenzol und $1,3$ -Dichlor- 2 -fluorbenzol im elektronisch angeregtem Zustand eine Störung der Geometrie vor allem entlang der Schwingungskordinate der $17b$ -Normalmode erfahren. Bei beiden Molekülen ist diese Schwingungsmode sehr aktiv in den MATI-Spektren. Eine Verzerrung der Moleküle in Richtung dieser Schwingungsbewegung bewirkt eine Symmetrieeerdniedrigung von C_{2v} - auf C_s -Symmetrie, weil das an 2 -Position substituierte Halogenatom aus der Molekülebene ausgelenkt wird. Die durchgeführten quantenchemischen Geometrieoptimierungen geben hier kein einheitliches Bild ab: Im Falle des $1,2,3$ -Trichlorbenzols stimmt die $B3LYP/TZVPP$ -Rechnung mit den experimentellen Daten überein und liefert eine entsprechende C_s -Geometrie. Sowohl die $BP86/TZVPP$ - als auch die $CC2/cc-pVTZ$ -Rechnung versagen hier und prognostizieren im S_1 -Zustand eine planare Geometrie mit C_{2v} -Geometrie.

Amders verhält es sich beim $1,3$ -Dichlor- 2 -fluorbenzol. Hier liefern beide TDDFT-Rechnungen ($B3LYP/TZVPP$ und $BP86/TZVPP$) in etwa das gleiche Ergebnis und sagen eine planare Struktur mit C_s -Symmetrie voraus. Die $CC2/cc-pVTZ$ -Rechnung hingegen ergibt eine C_2 -symmetrische Geometrie mit gegensinnig aus der Molekülebene ausgelenkten Chlor-Atomen (das entspricht einer Änderung der Geometrie entlang der $16a$ -Normalmode). Diese Struktur passt von allen am besten zu den experimentell bestimmten Schwingungsfrequenzen, jedoch lässt das starke Auftreten der $17b$ -Schwingung in den MATI-Spektren eher eine Struktur ähnlich der des $1,2,3$ -Trichlorbenzols vermuten. Hier sind also alle verwendeten Rechnungen nicht in der Lage, die richtige Struktur zu berechnen.

Das Molekül 1 -Chlor- $2,6$ -difluorbenzol wurde ebenfalls unterschiedlich berechnet: Die beiden TDDFT-Rechnungen kommen zu einem planaren, C_{2v} -symmetrischen Ergebnis. Beide Rechnungen sagen eine starke Verlängerung der Bindung des Chlor-Atoms voraus. Die CC2-Methode hingegen liefert eine C_s -symmetrische Struktur mit Auslenkung des Chlor-Atoms aus der Molekülebene. Die experimentellen Daten weisen auf eine planare

Geometrie im elektronisch angeregten Zustand hin. Den MATI-Spektren zufolge kommt es zu einer Störung der Geometrie vor allem entlang der Schwingungsmoden $6a$, $9a$ und 1 , die alle a_1 -symmetrische In-plane-Schwingungen sind. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den beiden TDDFT-Rechnungen.

Allen drei $1,2,3$ -substituierten Halogenarenen ist gemein, dass es durch die Substitution zu starken Veränderungen der vibronischen Struktur im Vergleich zum Benzol kommt. Das äußert sich nicht nur durch (teilweise) nicht planare Geometrien im elektronisch angeregten Zustand, sondern damit verbunden auch in starken Frequenzerniedrigungen einiger Normalmoden verglichen mit dem S_0 - und D_0 -Zustand. Am stärksten betroffen davon sind in allen Molekülen Schwingungen mit starker Beteiligung der Halogen-Atome ($17b$, $9a$, 15). Das spricht dafür, dass die Halogen-Atome wahrscheinlich in den Prozess der elektronischen Anregung involviert sind und es sich deswegen in allen Fällen um Anregungen mit Mischcharakter aus $\pi^* \leftarrow \pi$ - und $\sigma^* \leftarrow \pi$ -Anregung handelt. Zgierski et al. zeigten bereits für die Fluorbenzole, dass die Anregung in den S_1 -Zustand ab fünffacher Substitution von $\pi\pi^*$ - zum $\pi\sigma^*$ -Charakter wechselt [Zgi05]. Dies konnte auch von Studzinski für das Hexafluorbenzol bestätigt werden [Stu07].

Das von den $1,2,3$ -substituierten Halogenbenzolen festgestellte Verhalten bei der elektronischen Anregung und Ionisierung unterscheidet sich stark von dem der Dichlorbenzole. A. Gaber fand bei ihren Arbeiten heraus, dass alle Dichlorbenzole im S_1 -Zustand planar sind und ihre Symmetrie behalten. Bei allen drei Isomeren ist die $7a$ -Normalmode in den MATI-Spektren stark vertreten [Gab07].

Beim $1,3,5$ -Trichlorbenzol konnte eine Beteiligung von σ^* -Orbitalen bei der elektronischen Anregung nicht festgestellt werden. Die experimentellen Daten ergaben für die Struktur im S_1 -Zustand die erwartete und von allen Rechnungen vorhergesagte D_{3h} -Symmetrie. Bei der Ionisierung verändert sich die Geometrie des Moleküls dann aufgrund des Jahn-Teller-Effektes in eine C_{2v} -symmetrische Struktur. Diese Geometrieänderung verläuft wahrscheinlich entlang der Jahn-Teller-aktiven Schwingungen 6 und 7 .

Insgesamt konnte hier durch den Einsatz der $(1+1')$ MATI-Spektroskopie ein tieferes Verständnis der molekularen Geometrie und Schwingungsstruktur der untersuchten Moleküle erzielt werden. Die Kombination von über verschiedene resonante Zwischenzustände im S_1 -Zustand aufgenommenen MATI-Spektren mit den REMPI-Spektren und quantenchemischen Rechnungen erlaubte es, Schwingungsbanden im elektronisch angeregten Zustand und kationischen Grundzustand gezielt und sicher zuzuordnen. Daraus ergab sich auch ein Bild der molekularen Strukturveränderungen, die durch die elektronischen Übergänge induziert werden.

6.3 Ausblick

An die Messungen der hier vorgestellten dreifach substituierten Halogenarene sollte sich die Vermessung des *1,2,3*-Trifluorbenzols anschließen. Es ist zu erwarten, dass dieses Molekül im S_1 -Zustand planar ist, wie das *1*-Chlor-*2,6*-difluorbenzol. Zum tieferen Verständnis der Schwingungsstruktur des *1,3,5*-Trichlorbenzols erscheint ein Vergleich mit den einfach und zweifach fluor-substituierten Analoga sinnvoll. Hierbei ist insbesondere die von D_{3h} auf C_{2v} erniedrigte Symmetrie interessant, die zu anderen Auswahlregeln führt.

Weiterhin sind die höher halogensubstituierten Benzole sind interessant. Zgierski et al. zeigten, dass der S_1 -Zustand von fluorierten Benzolen mit bis zu vier Fluor-Atomen $\pi\pi^*$ -Charakter, der S_1 -Zustand von Penta- und Hexafluorbenzol jedoch $\pi\sigma^*$ -Charakter besitzt [Zgi05]. H. Studzinski konnte diese Beobachtung für das Hexafluorbenzol bestätigen [Stu07].

Die Ergebnisse dieser Arbeit deuten darauf hin, dass es besonders beim *1,2,3*-Trichlorbenzol und *1,3*-Dichlor-*2*-fluorbenzol zu genau solchen Effekten kommt. Dies äußert sich bei beiden Molekülen in einer deutlichen Out-of-plane-Verzerrung im S_1 -Zustand. Im *1*-Chlor-*2,6*-difluorbenzol gibt es zwar keine Hinweise auf eine Geometriestörung aus der Molekülebene heraus im elektronisch angeregten Zustand, aber ansatzweise zeigt sich ein $\pi\sigma^*$ -Charakter der Anregung auch hier in einer starken Erniedrigung der Schwingungsfrequenzen von Normalmoden mit starker Fluor- und Chlorbeteiligung.

In diesem Zusammenhang wäre eine Untersuchung von Molekülen mit vier, fünf und sechs Halogen-Substituenten wünschenswert. Nachteilig dabei ist, dass mit steigendem Substitutionsgrad und steigender Masse der Dampfdruck der Moleküle abnimmt und es immer schwerer wird, diese Moleküle mit der eingebauten Heizung in die Gasphase zu bekommen. Ein dauerhafter Betrieb der Heizung oberhalb von 130°C ist nicht sinnvoll, da sonst die Ventil-Stößel zu schnell verschleifen. Hierzu sollte versucht werden, einen bereits getesteten Aufbau zur Laserdesorption weiterzuentwickeln. Mit diesem Aufbau konnte bereits ein REMPI-Spektrum von *3,5*-Dihydroxybenzoesäure aufgenommen werden [Hel12]. Die Desorption erfolgte dabei mit einem CO_2 -Laser.

Weiterhin besteht bei den quantenchemischen Rechnungen Verbesserungsbedarf. Es hat sich bei den hier durchgeführten Rechnungen angedeutet, dass es wahrscheinlich notwendig ist, mit einem größeren Basissatz zu arbeiten, um besonders die großen Chlor-Atome besser zu beschreiben. Vielleicht führt das schon dazu, dass für die elektronisch angeregten Zustände von den verschiedenen Rechenmethoden zumindest ansatzweise gleiche Ergebnisse erzielt werden, die auch mit den experimentellen Daten vereinbar sind.

6 Diskussion der Ergebnisse

Zusätzlich könnten zum Vergleich CASSCF- oder CASPT2-Rechnungen durchgeführt werden. Diese sind zwar teuer, allerdings steht seit Kurzem institutsweit ein neuer Rechencluster zur Verfügung, der deutliche Verkürzungen der Rechenzeiten verspricht.

Literaturverzeichnis

- [Ahl89] R. AHLRICHS, M. BÄR, M. HÄSER, H. HORN UND C. KÖLMEL. *Chem. Phys. Letters*, 162, **1989**, 165.
- [Alt05] Z. ALTUG. *Spektroskopische Untersuchungen schwer flüchtiger Substanzen mittels REMPI-TOF-Massenspektrometrie*. Dissertation, Christian-Albrechts-Universität Kiel, **2005**.
- [Atk97] P. W. ATKINS UND R. S. FRIEDMAN. *Molecular Quantum Mechanics*. Oxford University Press, Oxford, 3. Auflage, **1997**.
- [Ban99] C. N. BANWELL UND E. M. MCCASH. *Molekülspektroskopie*. Oldenbourg Wissenschaftsverlag, München, **1999**.
- [Bar94] L. Y. BARANOV, R. KRIS, R. D. LEVINE UND U. EVEN. *J. Chem. Phys.*, 100(1), **1994**, 186.
- [Bau96a] R. BAUERNSCHMITT UND R. AHLRICHS. *J. Chem. Phys.*, 104, **1996**, 9047. Tm escf anregung cis tddft rpa.
- [Bau96b] R. BAUERNSCHMITT UND R. AHLRICHS. *Chem. Phys. Letters*, 256, **1996**, 454. Tm tddft cis rpa opt.
- [Bau97] R. BAUERNSCHMITT, M. HÄSER, O. TREUTLER UND R. AHLRICHS. *Chem. Phys. Letters*, 260, **1997**, 639. Tm.
- [Bec88] A. BECKE. *Phys. Rev. A*, 38, **1988**, 3098.
- [Bis93] D. M. BISHOP. *Group Theory and Chemistry*. Dover Publications Inc., Mineola, NY, **1993**.
- [Bor27] M. BORN UND R. J. OPPENHEIMER. *Ann. Phys.*, 84, **1927**, 457.
- [Bra00] U. BRACKMANN. *Lambdachrome® Laser Dyes*. Lambda Physik AG, Göttingen, 3. Auflage, **2000**.
- [Chr95] O. CHRISTIANSEN, H. KOCH UND P. JÖRGENSEN. *Chem. Phys. Lett.*, 243, **1995**, 409. Tm Method CC2.
- [Chu93a] W. A. CHUPKA. *J. Chem. Phys.*, 98(6), **1993**, 4520.
- [Chu93b] W. A. CHUPKA. *J. Chem. Phys.*, 99(8), **1993**, 5800.

- [Coc05] M. C. R. COCKETT. *Chem. Soc. Rev.*, *34*, **2005**, 935.
- [Con28] E. U. CONDON. *Phys. Rev.*, *32*, **1928**, 858.
- [Cot97] R. J. COTTER. *Time of Flight Mass Spectrometry*. ACS Professional Reference Books, **1997**.
- [Deg04] P. DEGLMANN, K. MAY, F. FURCHE UND R. AHLRICHS. *Chem. Phys. Letters*, *384*, **2004**, 103.
- [Dem03] W. DEMTRÖDER. *Molekülphysik*. Oldenbourg Wissenschaftsverlag, München, **2003**.
- [Dem07] W. DEMTRÖDER. *Laserspektroskopie*. Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 5. Auflage, **2007**.
- [Dop94a] O. DOPFER. *Zero Kinetic Energy (ZEKE) Photoelektronenspektroskopie an wasserstoffbrückengebundenen Phenolkomplexen*. Dissertation, Technische Universität München, **1994**.
- [Dop94b] O. DOPFER UND K. MÜLLER-DETHLEFS. *J. Chem. Phys.*, *101*, **1994**, 8508.
- [Eic97] K. EICHKORN, F. WEIGEND, O. TREUTLER UND R. AHLRICHS. *Theor. Chem. Acc.*, *97*, **1997**, 119.
- [Ein05] A. EINSTEIN. *Ann. Phys.*, *17*, **1905**, 132.
- [Fig84] H. FIGGER. *Physik in unserer Zeit*, *15*(1), **1984**, 2.
- [Fis00] I. FISCHER UND K. MÜLLER-DETHLEFS. *Physik in unserer Zeit*, *31*(4), **2000**, 168.
- [Fra25] J. FRANCK. *Trans. Faraday Soc.*, *21*, **1925**, 536.
- [Fri04] 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, V. BAKKEN, 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 UND J. A. POPLE. *Gaussian 03, Revision C.02*. Gaussian, Inc., Wallingford, CT, **2004**.
- [Fri09] M. J. FRISCH, G. W. TRUCKS, H. B. SCHLEGEL, G. E. SCUSERIA, M. A. ROBB, J. R. CHEESEMAN, G. SCALMANI, V. BARONE, B. MENNUCCI, G. A. PETERSSON, 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, O. FARKAS, J. B. FORESMAN, J. V. ORTIZ, J. CIOSLOWSKI UND D. J. FOX. *Gaussian 09 Revision A.1*, **2009**. Gaussian Inc. Wallingford CT 2009.
- [Fur02] F. FURCHE UND R. AHLRICH. *J. Chem. Phys.*, *117*, **2002**, 7433.
- [Fur05] F. FURCHE UND D. RAPPOPORT. *Computational Photochemistry*, Kapitel "Density functional theory for excited states: equilibrium structure and electronic spectra.". Elsevier, Amsterdam, **2005**.
- [Gab07] A. GABER. *Laserspektroskopische Untersuchungen an Aromaten und ihren Edelgas-Clustern mittels der REMPI- und MATI-Spektroskopie*. Dissertation, Christian-Albrechts-Universität Kiel, **2007**.
- [Gab08a] A. GABER, M. RIESE UND J. GROTEMEYER. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, *10*, **2008**, 1168.
- [Gab08b] A. GABER, M. RIESE UND J. GROTEMEYER. *J. Phys. Chem. A*, *112*, **2008**, 425.
- [Gre71] J. GREEN, D. HARRISON UND W. KYNASTON. *Spectrochimica Acta*, *27*(6), **1971**, 793 .
- [Gre85] G. H. GREENE UND C. JUNGEN. *Adv. Mol. Phys.*, *21*, **1985**, 51.
- [Gri02] S. GRIMME, F. FURCHE UND R. AHLRICH. *Chem. Phys. Letters*, *361*, **2002**, 321.
- [Gro08] J. H. GROSS. *Mass Spectrometry. A Textbook*. Springer Verlag, Berlin, 2. Auflage, **2008**.

- [Gun02a] F. GUNZER. *Aufbau eines MATI-Spektrometers und Messungen an Alkyl-Benzolen mit Hilfe von MATI-Spektroskopie*. Dissertation, Christian-Albrechts-Universität Kiel, **2002**.
- [Gun02b] F. GUNZER UND J. GROTEMEYER. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, *24*, **2002**, 5966.
- [Gun03] F. GUNZER UND J. GROTEMEYER. *Int. J. Mass Spectrom.*, *228*, **2003**, 921.
- [Hak03] H. HAKEN UND H. C. WOLF. *Molekülphysik und Quantenchemie*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 4. Auflage, **2003**.
- [Hak04] H. HAKEN UND H. C. WOLF. *Atom- und Quantenphysik*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 8. Auflage, **2004**.
- [Hel12] J. HELFRICH. *REMPI und MATI von aromatischen Halogenverbindungen und aromatischen Carbonsäuren*. Diplomarbeit, Christian-Albrechts-Universität Kiel, **2012**.
- [Her45] G. HERZBERG. *Molecular Spectra and Molecular Structure - Infrared and Raman Spectroscopy of Polyatomic Molecules*, Band 2 von 3. Van Nostrand, New York, **1945**.
- [Her66] G. HERZBERG. *Molecular Spectra and Molecular Structure - Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules*, Band 3 von 3. Krieger, Malabar, **1966**.
- [Hoh64] G. HOHENBERG UND W. KOHN. *Phys. Rev. B*, *136*, **1964**, 864.
- [Hol98] J. M. HOLLAS. *High Resolution Spectroscopy*. John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 2. Auflage, **1998**.
- [Hol04] J. M. HOLLAS. *Modern Spectroscopy*. John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 4. Auflage, **2004**.
- [Hä89] M. HÄSER UND R. AHLRICHS. *J. Comput. Chem.*, *10*, **1989**, 104.
- [Hä00] C. HÄTTIG UND F. WEIGEND. *J. Chem. Phys.*, *113*, **2000**, 5154. Tm ricc2.
- [Hä02] C. HÄTTIG UND A. KÖHN. *J. Chem. Phys.*, *117*, **2002**, 6939.
- [Hä03] C. HÄTTIG. *J. Chem. Phys.*, *118*, **2003**, 7751.
- [Hä06] C. HÄTTIG, A. HELLWEG UND A. KÖHN. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, *8*, **2006**, 1159.
- [Jah37] H. A. JAHN UND E. TELLER. *Proceedings of the Royal Society of London, Series A-Mathematical and Physical Sciences*, *61*, **1937**, 220.
- [Jen99] F. JENSEN. *Introduction to Computational Chemistry*. John Wiley & Sons Ltd., Chichester, **1999**.

- [Jun84] C. JUNGEN. *Phys. Rev. Lett.*, 53(25), **1984**, 2394.
- [Kle95] M. KLESSINGER UND J. MICHL. *Excited States and Photochemistry of Organic Molecules*. Wiley-VCH, München, **1995**.
- [Koh65a] W. KOHN UND L. J. SHAM. *Phys. Rev. A*, 140, **1965**, 1133.
- [Koh65b] W. KOHN UND L. J. SHAM. *Phys. Rev.*, 137(6A), **1965**, 1697.
- [Koo33] T. KOOPMANS. *Physica (Den Haag)*, 1, **1933**, 104.
- [Kr1] S. KRÜGER. *Laserspektroskopische Untersuchung an 1,3-Dichlor-2-fluorbenzol mittels REMPI- und MATI-Spektroskopie*. Diplomarbeit, Christian-Albrechts-Universität Kiel, **2011**.
- [Kut02] W. KUTZELNIGG. *Einführung in die Theoretische Chemie*. Wiley-VCH, Weinheim, 1. Auflage, **2002**.
- [Kwo03] C. H. KWON, H. L. KIM UND M. S. KIM. *J. Chem. Phys.*, 118, **2003**, 6327.
- [Kwo04] C. H. KWON UND M. S. KIM. *J. Chem. Phys.*, 121(6), **2004**, 2622.
- [Kö03] A. KÖHN UND C. HÄTTIG. *J. Chem. Phys.*, 119, **2003**, 5021.
- [Lee88] C. LEE, W. YANG UND R. G. PARR. *Phys. Rev. B*, 37, **1988**, 785.
- [Lem97] G. LEMBACH UND B. BRUTSCHY. *J. Phys. Chem.*, 107(16), **1997**, 6156.
- [Let87] V. S. LETOKHOV. *Laser Photoionization Spectroscopy*. Academic Press, Orlando, **1987**.
- [Lev81] D. H. LEVY. *Science*, 214, **1981**, 263.
- [Lin93] R. LINDNER, H. SEKIYA UND K. MÜLLER-DETHLEFS. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 32(9), **1993**, 1364.
- [Lin00] J. LIN UND W. B. TZENG. *Chem. Phys. Phys. Chem.*, 2, **2000**, 3759.
- [Lin01] J. LIN, K. LIN UND W. B. TZENG. *Appl. Spectrosc.*, 55, **2001**, 120.
- [Lin02] J. L. LIN, K. C. LIN UND W. B. TZENG. *J. Phys. Chem. A*, 106, **2002**, 6462.
- [Lor57] R. C. LORD, A. L. MARSTON UND F. A. MILLER. *Spectrochimica Acta*, 9, **1957**, 113.
- [Lub87] D. M. LUBMAN. *Anal. Chem.*, 59, **1987**, 31A.
- [Mam01] B. A. MAMYRIN. *Int. J. Mass Spectrom.*, 206, **2001**, 251.
- [MD84a] K. MÜLLER-DETHLEFS, M. SANDER UND E. W. SCHLAG. *Chem. Phys. Lett.*, 112, **1984**, 291.

Literaturverzeichnis

- [MD84b] K. MÜLLER-DETHLEFS, M. SANDER UND E. W. SCHLAG. *Z. Naturforsch. A*, **39A**(11), **1984**, 1089.
- [MD98] K. MÜLLER-DETHLEFS UND E. W. SCHLAG. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **37**(10), **1998**, 1346.
- [Moh80] M. MOHRAZ, J. P. MAIER UND E. HEILBRONNER. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **19**, **1980**, 429.
- [Mor29] P. M. MORSE. *Phys. Rev.*, **34**, **1929**, 57.
- [Mul55] R. S. MULLIKEN. *J. Chem. Phys.*, **23**(11), **1955**, 1997.
- [Mul56] R. S. MULLIKEN. *J. Chem. Phys.*, **24**, **1956**, 1118.
- [Pau35] L. PAULING UND E. W. WILSON. *Introduction to Quantum Mechanics*. McGraw-Hill, New York, **1935**.
- [Rei88] G. REISER, W. HABENICHT, K. MÜLLER-DETHLEFS UND E. W. SCHLAG. *Chem. Phys. Lett.*, **152**(2-3), **1988**, 119.
- [Rei06] J. REINHOLD. *Quantentheorie der Moleküle*. B. G. Teubner Verlag, Wiesbaden, **2006**.
- [Rie06a] M. RIESE. *Schwingungsaufgelöste Untersuchungen an Azabenzolen mittels Mass-Analyzed-Threshold-Ionization Spektroskopie*. Dissertation, Christian-Albrechts-Universität Kiel, **2006**.
- [Rie06b] M. RIESE UND J. GROTEMEYER. *Anal. Bioanal. Chem.*, **386**, **2006**, 59.
- [Rie07] M. RIESE, A. GABER UND J. GROTEMEYER. *Z. Phys. Chem.*, **221**, **2007**, 663.
- [Roh89] E. ROHLFING UND C. ROHLFING. *J. Phys. Chem.*, **93**, **1989**, 94.
- [Run84] E. RUNGE UND E. K. U. GROSS. *Phys. Rev. Lett.*, **52**, **1984**, 997.
- [Rus81] B. RUSCIC, L. KLASINC, A. WOLF UND J. V. KNOP. *J. Phys. Chem.*, **85**(11), **1981**, 1490.
- [Sch62] J. R. SCHERER, J. C. EVANS, W. W. MUELDER UND J. OVEREND. *Spectrochimica Acta*, **18**, **1962**, 57.
- [Sch63] J. R. SCHERER UND J. C. EVANS. *Spectrochimica Acta*, **19**, **1963**, 1739.
- [Sch94] A. SCHÄFER, C. HUBER UND R. AHLRICHS. *J. Chem. Phys.*, **100**, **1994**, 5829.
- [Sch98] E. W. SCHLAG. *ZEKE Spectroscopy*. Cambridge University Press, Cambridge, **1998**.

- [Shi02] R. C. SHIELL UND T. G. WRIGHT. *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C*, **98**, **2002**, 375.
- [Sma77] R. E. SMALLEY, L. WHARTON UND D. H. LEVY. *Acc. Chem. Res.*, **10**, **1977**, 139.
- [Stu07] H. STUDZINSKI. *Ultrafast Radiationless Dynamics of Selected Electronically Excited Aromatic Molecules by Femtosecond Time-Resolved Mass Spectrometry and Photoelectron Imaging*. Dissertation, Christian-Albrechts-Universität Kiel, **2007**.
- [Sza96] A. SZABO UND N. S. OSTLUND. *Modern Quantum Chemistry*. Dover Publications Inc., Mineola, NY, **1996**.
- [Tak92] M. TAKAHASHI, H. OZEKI UND K. KIMURA. *J. Chem. Phys.*, **96**, **1992**, 6399.
- [Tiw07] R. P. TIWARI, S. N. THAKUR UND R. A. SINGH. *Indian J. pure & appl. Phys.*, **45**, **2007**, 569.
- [Tre85] R. TREMBREULL, C. H. SIN, P. LI, H. M. PANG UND D. M. LUBRNAN. *Anal. Chem.*, **57**, **1985**, 1186.
- [Tre95] O. TREUTLER UND R. AHLRICHS. *J. Chem. Phys.*, **102**, **1995**, 346.
- [Tsu92] Y. TSUCHIYA, K. TAKAZAWA, M. FUJII UND M. ITO. *J. Phys. Chem.*, **96**, **1992**, 99.
- [TUR] *TURBOMOLE, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007*.
- [Tur62] D. W. TURNER UND M. I. A. JOBOURY. *J. Chem. Phys.*, **37**, **1962**, 3007.
- [vA98] M. V. ARNIM UND R. AHLRICHS. *J. Comp. Chem.*, **19**, **1998**, 1746.
- [vA99] M. V. ARNIM UND R. AHLRICHS. *J. Chem. Phys.*, **111**, **1999**, 9183.
- [Var74] G. VARSANYI. *Assignments for Vibrational Spectra of Seven Hundred Benzene Derivatives*. Wiley, New York, **1974**.
- [Wal85] D. WALD. *Gruppentheorie für Chemiker*. Wiley-VCH, Weinheim, **1985**.
- [Wal91] K. WALTER, K. SCHERM UND U. BOESL. *J. Phys. Chem.*, **95**, **1991**, 1188.
- [Wat54] K. WATANABE. *J. Chem. Phys.*, **22**, **1954**, 1564.
- [Wei93] C. WEICKHARDT, R. ZIMMERMANN, U. BOESL UND E. W. SCHLAG. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **7**, **1993**, 183.
- [Wei94] C. WEICKHARDT, R. ZIMMERMANN, K. W. SCHRAMM, U. BOESL UND E. W. SCHLAG. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **8**, **1994**, 381.

Literaturverzeichnis

- [Wei01] F. WEIGEND, A. KÖHN UND C. HÄTTIG. *J. Chem. Phys.*, *116*, **2001**, 3175.
- [Wil34] E. B. WILSON. *J. Phys. Rev.*, *41*, **1934**, 706.
- [Wil55] W. C. WILEY UND I. H. M. MCLAREN. *Rev. Sci. Instr.*, *26*, **1955**, 1150.
- [Wit08] F. WITTE. *Laserspektroskopische Untersuchungen an Trichlorbenzolen mittels REMPI- und MATI-Spektroskopie*. Diplomarbeit, Christian-Albrechts-Universität Kiel, **2008**.
- [Wri95] T. G. WRIGHT, S. I. PANOV UND T. A. MILLER. *J. Chem. Phys.*, *102*, **1995**, 4793.
- [Yos02] K. YOSIDA, K. SUZUKI, S. ICHIUCHI, M. SAKAI, M. FUJII, M. DESSENT UND K. MUELLER-DETHLEFS. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, *4*, **2002**, 2534.
- [You01] D. YOUNG. *Computational Chemistry*. Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- [Yua06] L. YUAN, C. LI, J. LIN, S. YANG UND W. TZENG. *Chem. Phys.*, *323*, **2006**, 429.
- [Zgi05] M. Z. ZGIERSKI, T. FUJIWARA UND E. C. LIM. *J. Chem. Phys.*, *122*(14), **2005**, 144312/1.
- [Zha04] B. ZHANG, C. LI, H. SU, L. LIN UND W. B. TZENG. *Chem. Phys. Lett.*, *390*, **2004**, 65.
- [Zhu91] L. ZHU UND P. JOHNSON. *J. Chem. Phys.*, *94*(8), **1991**, 5769.
- [Zim93] R. ZIMMERMANN, C. WEICKHARDT, U. BOESL, D. LENOIR, K. W. SCHRAMRN UND A. KETTRUP. *Analytical Methods, Formation and Sources*, Band 11 von *Dioxin '93 : 13th International Symposium on Chlorinated Dioxins and Related Compounds; short papers*, Kapitel Organohalogen Compounds. Federal Environmental Agency, Vienna, **1993**, 91.

A Die Wilson-Notation: Die Normalmoden von Benzol

Die Wilson-Notation: Die Normalmoden von Benzol

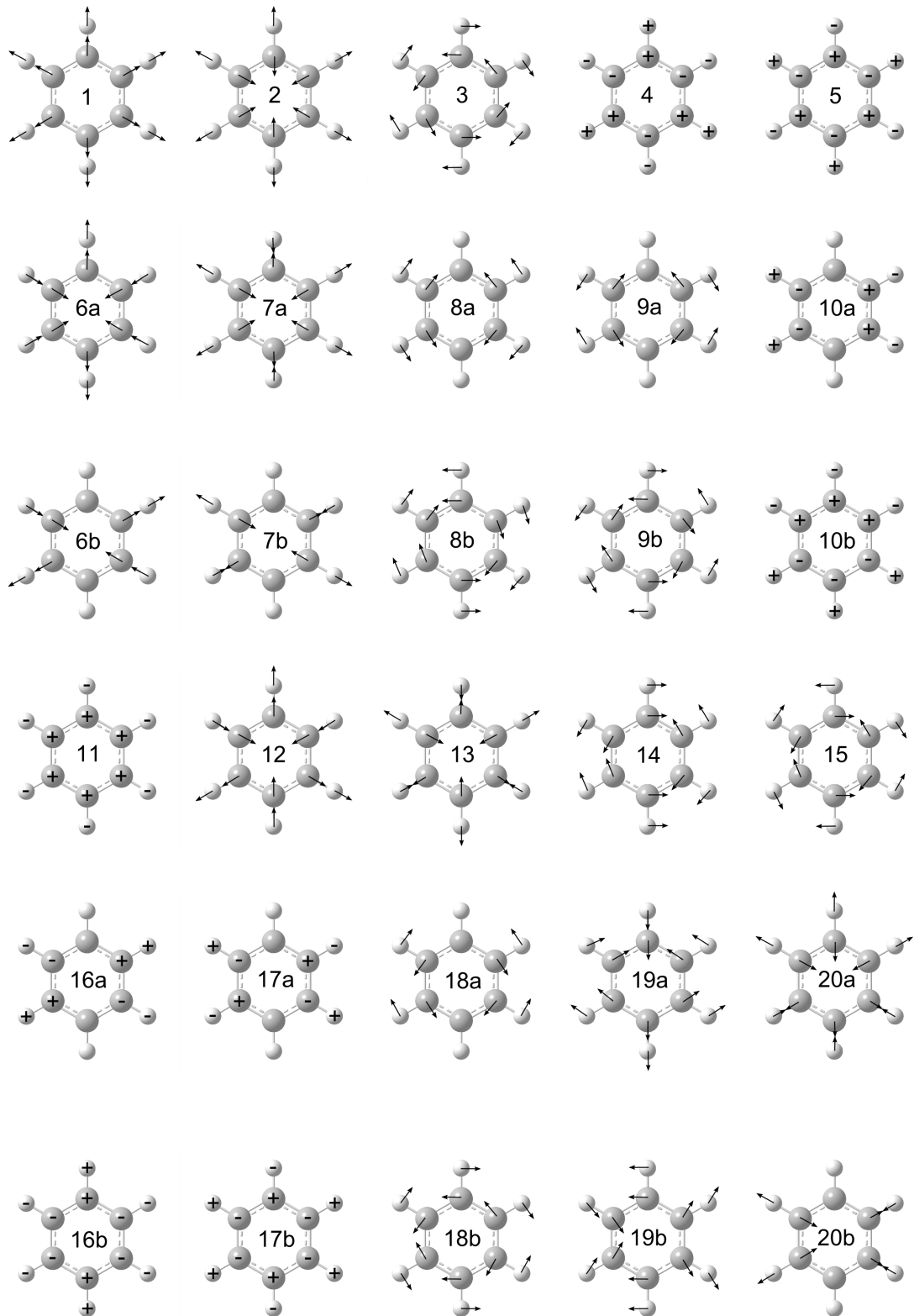


Abbildung A.1: Bezeichnung der Normalmoden von Benzol nach Wilson

B Charaktertafeln und Multiplikationstabellen

Charaktertafeln und Multiplikationstabellen

Tabelle B.1: Die Charaktertafel der Punktgruppe C_{2v}

C_{2v}	E	$C_2(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$	<i>Trans, Rot</i>	<i>quadr.</i>
A_1	+1	+1	+1	+1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	+1	+1	-1	-1	R_z	xy
B_1	+1	-1	+1	-1	x, R_y	xz
B_2	+1	-1	-1	+1	y, R_x	yz

Tabelle B.2: Die Multiplikationstafel der Punktgruppe C_{2v}

	A_1	A_2	B_1	B_2
A_1	A_1	A_2	B_1	B_2
A_2	A_2	A_1	B_2	B_1
B_1	B_1	B_2	A_1	A_2
B_2	B_2	B_1	A_2	A_1

Tabelle B.3: Die Charaktertafel der Punktgruppe D_{3h}

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$	<i>Trans, Rot</i>	<i>quadr.</i>
A'_1	+1	+1	+1	+1	+1	+1		$(x^2 + y^2); z^2$
A'_2	+1	+1	-1	+1	+1	-1	R_z	
E'	+2	-1	0	+2	-1	0	$x; y$	$(x^2 - y^2, xy)$
A''_1	+1	+1	+1	-1	-1	-1		
A''_2	+1	+1	-1	-1	-1	+1	z	
E''	+2	-1	0	-2	+1	0	$R_x; R_y$	$xz; yz$

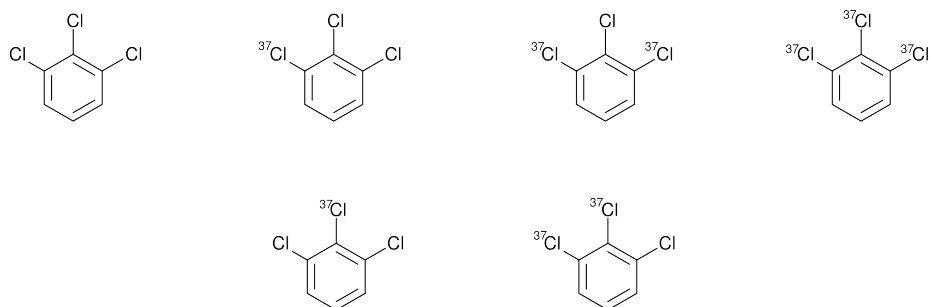
Tabelle B.4: Die Multiplikationstabelle der Punktgruppe D_{3h}

	A'_1	A'_2	E'	A''_1	A''_2	E''
A'_1	A'_1	A'_2	E'	A''_1	A''_2	E''
A'_2	A'_2	A'_1	E'	A''_2	A''_1	E''
E'	E'	E'	$A'_1 + A'_2 + E'$	E''	E''	$A''_1 + A''_2 + E''$
A''_1	A''_1	A''_2	E''	A'_1	A'_2	E'
A''_2	A''_2	A''_1	E''	A'_2	A'_1	E'
E''	E''	E''	$A''_1 + A''_2 + E''$	E'	E'	$A'_1 + A'_2 + E'$

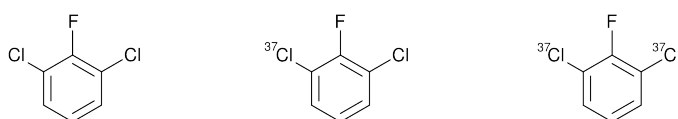
C Isotopenmuster der halogenierten Benzole

Isotopenmuster der halogenierten Benzole

(a) 1,2,3-Trichlorbenzol:



(b) 1,3-Dichlor-2-fluorbenzol:



(c) 1-Chlor-2,6-difluorbenzol:



(d) 1,3,5-Trichlorbenzol:

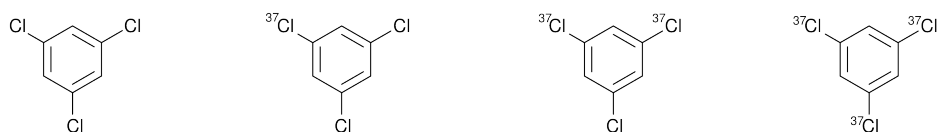


Abbildung C.1: Isotopierungsmuster der halogenierten Benzole

Für das 1,2,3-Trichlorbenzol gibt es bei Isotopierung mit einem ^{37}Cl zwei Möglichkeiten der Anordnung (Abb. (a), 2. Spalte von links), ebenso bei Isotopierung mit zwei ^{37}Cl (Abb. (a), 3. Spalte von links). Für die beiden isotopenreinen Moleküle gibt es jeweils nur eine Anordnungsmöglichkeit (Abb. (a), äußere Spalten). In Abb. (b), (c) und (d) sind die Anordnungsmöglichkeiten im 1,3-Dichlor-2-fluorbenzol, 1-Chlor-2,6-difluorbenzol und 1,3,5-Trichlorbenzol gezeigt. Hier gibt es für jede Isotopierung jeweils nur eine mögliche Anordnung.

Danksagung

Besonders herzlich möchte ich mich bei meinem akademischen Betreuer Prof. Dr. Jürgen Grottemeyer für das spannende Thema und die Möglichkeit, dies mit einem großartigen Experiment zu bearbeiten, bedanken.

Sehr großen Anteil am Gelingen dieser Arbeit hatte mein „Mentor“ Dr. Mikko Riese, der es geschafft hat, mir das MATI-Gen einzupflanzen und der stets mit Rat und Tat (für Mikkos beeindruckende Arbeitsweise ist das stark untertrieben...) zur Stelle war, wenn mal wieder ein Laser kein Licht machte oder sonst irgendwas hakete. Dafür ein dickes Dankeschön! Gleiches gilt für Dr. Angela Gaber, die ebenfalls einen ausgezeichneten Mentoren-Job abgeliefert hat: Danke dafür! Mit Dr. Frank Gunzer durfte ich irgendwann den Urheber des Experiments kennenlernen und danke ihm für die interessanten und schönen Stunden zusammen am Gerät.

Dass diese Arbeit sich zu dem entwickelte, was auf den vorhergehenden Seiten zu lesen ist, liegt auch an der ausgesprochen angenehmen Arbeitsatmosphäre der gesamten Arbeitsgruppe.

Bei den Ehemaligen geht der Dank an: Marco Michel (in Memoriam die „Flachpfeifen-Diskussionen“), Dr. Karsten Rowold (Waschmaschine und Sessel sind noch da...), Dr. Dirk Walbrodt (Feierabendbierchen), Rainer Westphal (wie steht eigentlich die Photovoltaik-Sache im Garten?), Ana Stefanova (Ex-„Lieblings-Kollegin-und-Raman-Kombattantin“), Christoph „die DLRG-Boje“ Freudenhammer.

Natürlich dürfen die aktuellen AK-Leute nicht fehlen: Danke an Dr. Tassilo Muskat (auch fürs Feierabendbier, aber noch für eine Menge mehr), Jonathan „DSA“ Peters, Hannes „FL“ Schüttig, Nils „Nüsschen“ Hellwig, Heiko Bannick, Claus Gernert, Heinke Thurn, Marvin Ihlenborg, Sascha Krüger, Jan Helfrich und besonders an die neue „Lieblings-Kollegin-und-Raman-Kombattantin“ Andrea Hahn. Nicht unerwähnt bleiben sollen auch die anderen teilweise inzwischen ehemaligen Instituts-Kollegen sowie die Elektronik- und Technik-Mannschaft: An Dr. Harald Studzinski, Dr. Frank von Horsten und Dr. Jan Sielk geht der Dank für die Einführung in Turbomole. Ein besonderer Dank für Obdach und Bespaßung im „alten“ Institut gebührt den Leuten aus den AKs Temps/Friedrichs: Mayra, Käthe, Julia, „auch Nüsschen“ Thrun, Ole, Anja, Hendrikje, Uta, Mark, dem Büronachbarn Thomas und speziell Johannes fürs Korrekturlesen. An Klaus Warns, Michael Karstens, Uwe Eggers und das Werkstatt-Team geht der Dank für die prompte Hilfe bei allen elektronischen und technischen Problemen, die da so anfielen.

Danken möchte ich auch allen, die einfach da waren und mir damit viel mehr geholfen haben, als sie es vielleicht ahnen: Kerstin, Eike, Steffie, den Schümännern, Ines, Peter, Jens, Becci, Lena, Diana und und und ...

Ganz besonders möchte ich meinen Eltern danken, ohne die das ganze hier nicht möglich gewesen wäre und die immer zu mir gehalten haben: Ihr seid die Besten!

Erklärung

Die vorliegende Dissertation wurde in der Zeit vom 1. August 2008 bis zum 9. September 2012 am Institut für Physikalische Chemie der Christian-Albrechts-Universität Kiel unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. Jürgen Grotemeyer bearbeitet.

Hiermit erkläre ich, dass die vorliegende Abhandlung - abgesehen von der Beratung durch meinen Betreuer - nach Inhalt und Form meine eigene Arbeit ist und ich dabei keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel verwendet habe. Sie ist dabei 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 Promotionsverfahrens vorgelegen. Sie wurde in ihrer Gesamtheit nicht veröffentlicht und auch nicht zur Veröffentlichung eingereicht.

Kiel, 9. September 2012

(Frank Witte)