

Christian Albrecht Universität zu Kiel
Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät
Institut für Physikalische Chemie

**Laserspektroskopische Untersuchungen an
Dichlorfluorbenzolen mittels REMPI- und
MATI-Spektroskopie und
Franck-Condon-Simulationen**

DISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde
Dr. rer. nat. (rerum naturalium)
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen-Fakultät
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

vorgelegt von
Diplom-Chemiker Sascha Krüger

Kiel, 2018

Referent: Prof. Dr. Jürgen Grottemeyer

Korreferent: Prof. Dr. Bernd Hartke

Tag der mündlichen Prüfung: 19. Dezember 2017

"Mir selbst scheint bei den sogenannten 'synchronistischen' Phänomenen noch wesentlicher, daß dabei Faktoren mitspielen (in sehr provisorischer Weise 'Bewusstseinslage' und 'archetypische Wirkungen' genannt), die sich einer Kontrolle so weit entziehen, daß eine absichtliche Reproduzierbarkeit dieser Phänomene nicht vorhanden ist."

{Wolfgang Pauli}

Abstract

Die Kombination aus Resonance Enhanced Multi Photon Ionization (REMPI) und Mass Analyzed Threshold Ionization (MATI) Spektroskopie und der Berechnung von Franck-Condon-Faktoren ermöglicht eine umfassende Analyse von Struktur und Reaktivität elektronisch angeregter und kationischer Zustände.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden erstmals die Konstitutionsisomere des Dichlorfluorbenzols mithilfe von REMPI-, MATI-Methoden untersucht. Ziel dieser Untersuchungen war es, den Einfluss der verschiedenen Substitutionsmuster auf die elektronische Anregungsenergie, Ionisierungsenergie und Änderung der Molekülgeometrie beim Übergang in den ersten elektronisch Angeregten Zustand (S_0) und kationischen Grundzustand (D_0) aufzuklären. Außerdem wurden Franck-Condon-Analysen durchgeführt um tiefere Einblicke in die vibronische Struktur der REMPI- und MATI-Spektren zu erhalten und die Qualität bei der Zuordnung der Schwingungsbanden zu Normalmoden zu verbessern. Die Ionisierungsenergie von 1,2-Dichlor-3-fluorbenzol, 1,2-Dichlor-4-fluorbenzol, 1,3-Dichlor-4-fluorbenzol, 1,3-Dichlor-5-fluorbenzol und 1,4-Dichlor-2-fluorbenzol konnte zu 74903, 73332, 73542, 75937 und $73293 \pm 7 \text{ cm}^{-1}$ (9.2868, 9.0920, 9.1180, 9.4150 und $9.4150 \pm 0.0007 \text{ eV}$) bestimmt werden. Der für Halogenbenzole vielfach bestätigte Trend in der Größe der Ionisierungsenergien (para < meta < ortho) konnte insofern bestätigt werden, als dass die Gruppe der Dichlorfluorbenzole mit *para*-ständigen Halogensubstituenten die niedrigsten Ionisierungsenergien aufweisen, während das 1,3-Dichlor-5-fluorbenzol mit ausschließlich *meta*-ständigen Halogensubstituenten bzw. die Dichlorfluorbenzole mit *ortho*-ständigen Halogenatomen die zweit bzw. drittniedrigsten Ionisierungsenergien aufweisen. Außerdem lieferten sowohl die REMPI/MATI Untersuchungen als auch die quantenchemischen Simulationen Hinweise auf eine nicht-planare Struktur der Dichlorfluorbenzole im ersten elektronisch angeregten Zustand.

Abstract

The combination of Resonance Enhanced Multi Photon Ionization (REMPI) and Mass Analyzed Threshold Ionization (MATI) spectroscopy together with computational methods such as Franck-Condon analysis allows for a comprehensive investigation into the structure and reactivity of electronic excited and cationic states.

Within the framework of this work, the constitutional isomers of dichlorofluorobenzene have been investigated for the first time by means of REMPI and MATI spectroscopy. This investigation was aimed at studying the impact of different substitution pattern on the activation and ionization energies. Another area of focus was on the geometrical changes in dichlorofluorobenzenes occurring upon electronic excitation or ionization. Moreover, Franck-Condon analyses have been performed in order to gain a deeper insight into the vibronic structure of REMPI and MATI spectra and to improve the assignment of the vibrational bands to normal modes.

The ionization energy of 1,2-Dichlor-3-fluorbenzene, 1,2-Dichlor-4-fluorbenzene, 1,3-Dichlor-4-fluorbenzene, 1,3-Dichlor-5-fluorbenzene and 1,4-Dichlor-2-fluorbenzene could be determined to be 74903, 73332, 73542, 75937 or $73293 \pm 7 \text{ cm}^{-1}$ (9.2868, 9.0920, 9.1180, 9.4150 or $9.4150 \pm 0.0007 \text{ eV}$). The investigations on the ionization energies of dichlorofluorobenzene showed the *para* < *meta* < *ortho* trend, that was already confirmed for a couple of other halogen benzenes as well. The *para* group containing dichlorobenzenes exhibit the lowest ionization energy. The *meta* or *ortho* containing dichlorofluorobenzenes exhibit the second or third lowest ionization energy, respectively. Furthermore the REMPI/MATI investigations as well as the quantum chemical simulations showed some evidence for non-planar structures regarding the dichlorofluorobenzenes' first excited electronic state.

Inhaltsverzeichnis

Abstract	ii
Abstract	iii
Abkürzungsverzeichnis	xii
Einleitung	1
I. Theoretische Grundlagen	4
1. Quantenchemie	5
1.1. Die Schrödinger-Gleichung	5
1.2. Die Born-Oppenheimer Näherung	6
1.3. Der Hartree-Fock Formalismus	8
1.4. Basissätze	9
1.5. Dichtefunktionaltheorie	10
2. Molekülschwingungen	13
2.1. Der Quantenharmonische Oszillator	13
2.2. Der Quantenanharmonische Oszillator	14
2.3. Vibronische Übergänge und das Franck-Condon-Prinzip	15
2.4. Berechnung von Franck-Condon-Faktoren	18
2.5. Molekülsymmetrie	21
2.5.1. Punktgruppen	21
2.5.2. Symmetrien und Auswahlregeln	22
2.5.3. Kopplungen und Störungen	23
2.5.3.1. Nicht-Condon-Effekte: Herzberg-Teller-Kopplung	23
2.5.3.2. Nicht-Born-Oppenheimer Kopplung: Vibronische Kopplung	24
2.5.3.3. Fermi-Resonanz	25
3. Photoionisationspektroskopie	27
3.1. Grundlagen	27
3.2. Resonance Enhanced Multi Photon Ionization (REMPI) Spektroskopie . .	29
3.2.1. Resonanzverstärkung	29
3.2.2. REMPI-Prozesse	31
3.2.3. REMPI in der Massenspektrometrie	33
3.3. Photoionisations-Effizienz (PIE) Spektroskopie	33
3.4. Threshold-Photo-Electron (TPES) Spektroskopie	35

3.5. Zero kinetic energy (ZEKE) spectroscopy	35
3.5.1. Rydberg-Zustände	37
3.5.2. Feldionisation von Rydbergzuständen	38
3.6. Mass analyzed threshold ionization (MATI) Spektroskopie	39
II. Experimental Teil	44
4. Experimentelle Grundlagen	45
4.1. Flugzeit-Massenspektrometrie	45
4.2. Überschallmolekularstrahlen	49
5. Das MATI-Spektrometer	51
5.1. Das Lasersystem	52
6. Das Programmpaket <i>FC-Lab II</i>	54
III. Ergebnisteil	59
7. 1,2-Dichloro-3-fluorobenzol	60
7.1. Der ${}^1A'S_1 \leftarrow {}^1A'S_0$ Übergang in 1,2-Dichloro-3-fluorobenzol	60
7.1.1. Franck-Condon-Simulation des ${}^1A'S_1$ REMPI Spektrums	61
7.2. Der ${}^2A'D_0 \leftarrow {}^1A'S_1$ Übergang in 1,2-Dichloro-3-fluorobenzol	62
7.2.1. MATI Spektrum über den elektr. Ursprung des S_1 Zustandes	62
7.2.2. MATI Spektrum über die $[5,17a,16a]^2$ im S_1 Zustand	62
7.2.3. MATI Spektrum über die $[9a,14]^2$ im S_1 Zustand	65
7.2.4. MATI Spektrum über die $9b^1$ im S_1 Zustand	66
7.2.5. MATI Spektrum über die $[6a,2,1]^1$ im S_1 Zustand	67
7.2.6. MATI Spektrum über die $6a^1$ im S_1 Zustand	68
7.2.7. Duschinsky-Analysen	69
7.2.8. Geometrieoptimierung und Molekülorbital-Rechnungen	74
7.2.9. Zwischenfazit zum 1,2-Dichlor-3-fluorobenzol	74
8. 1,2-Dichloro-4-fluorobenzol	78
8.1. Der ${}^1A'S_1 \leftarrow {}^1A'S_0$ Übergang in 1,2-Dichloro-4-fluorobenzol	78
8.1.1. Experimentelles REMPI Spektrum des ${}^1A'S_1$ Zustandes	78
8.1.2. Franck-Condon-Simulation des ${}^1A'S_1$ REMPI Spektrums	79
8.2. Der ${}^2A'D_0 \leftarrow {}^1A'S_1$ Übergang in 1,2-Dichloro-4-fluorobenzol	79
8.2.1. MATI Spektrum über den elektr. Ursprung des S_1 Zustandes	80
8.2.2. MATI Spektrum über die $[7a,6b]^1$ im S_1 Zustand	81
8.2.3. MATI Spektrum über die $[3,9b]^1$ im S_1 Zustand	82
8.2.4. MATI Spektrum über die $18a^1$ im S_1 Zustand	83
8.2.5. MATI Spektrum über die $11^2 \cdot [16a,17a]^1$ im S_1 Zustand	84
8.2.6. MATI Spektrum über die $[16a,17a]^1 \cdot 11^2$ im S_1 Zustand	85

8.2.7.	Duschinsky-Analysen	86
8.2.8.	Geometrieoptimierung und Molekülorbital-Rechnungen	88
8.2.9.	Zwischenfazit zum 1,2-Dichlor-4-fluorbenzol	88
9.	1,3-Dichloro-4-fluorbenzol	97
9.1.	Der ${}^1A'S_1 \leftarrow {}^1A'S_0$ Übergang in 1,3-Dichloro-4-fluorbenzol	97
9.1.1.	Experimentelles REMPI Spektrum des ${}^1A'S_1$ Zustandes	97
9.1.2.	Franck-Condon-Simulation des ${}^1A'S_1$ REMPI Spektrums	98
9.2.	Der ${}^2A'D_0 \leftarrow {}^1A'S_1$ Übergang in 1,3-Dichloro-4-fluorbenzol	98
9.2.1.	MATI Spektrum über den elektr. Ursprung des S_1 Zustandes	99
9.2.2.	MATI Spektrum über die 11^2 im S_1 Zustand	100
9.2.3.	MATI Spektrum über die $[16a,17a]^2$ im S_1 Zustand	101
9.2.4.	MATI Spektrum über die $9a^1$ im S_1 Zustand	101
9.2.5.	MATI Spektrum über die $[7a,2,6b]^1$ im S_1 Zustand	102
9.2.6.	MATI Spektrum über die $[6b,13]^1$ im S_1 Zustand	104
9.2.7.	Duschinsky-Analysen	105
9.2.8.	Geometrieoptimierung und Molekülorbital-Rechnungen	108
9.2.9.	Zwischenfazit zum 1,3-Dichlor-4-fluorbenzol	113
10.	1,3-Dichloro-5-fluorbenzol	117
10.1.	Der ${}^2B_2S_1 \leftarrow {}^1A_1S_0$ Übergang in 1,3-Dichloro-5-fluorbenzol	117
10.1.1.	Experimentelles REMPI Spektrum des 1B_2S_1 Zustandes	117
10.1.2.	Franck-Condon-Simulation des 1B_2S_1 REMPI Spektrums	118
10.2.	Der ${}^2A'D_0 \leftarrow {}^1A'S_1$ Übergang in 1,2-Dichloro-4-fluorbenzol	118
10.2.1.	MATI Spektrum über den elektr. Ursprung des S_1 Zustandes	119
10.2.2.	MATI Spektrum über die $16a^2$ im S_1 Zustand	120
10.2.3.	MATI Spektrum über die $6a^1$ im S_1 Zustand	121
10.2.4.	MATI Spektrum über die $6a^{1+*}$ im S_1 Zustand	122
10.2.5.	MATI Spektrum über die $[12,1]^1$ im S_1 Zustand	124
10.2.6.	Duschinsky-Analysen	124
10.2.7.	Geometrieoptimierung und Molekülorbital-Rechnungen	126
10.2.8.	Zwischenfazit zum 1,3-Dichlor-5-fluorbenzol	131
11.	1,4-Dichloro-2-fluorbenzol	135
11.1.	Der ${}^1A'S_1 \leftarrow {}^1A'S_0$ Übergang in 1,4-Dichloro-2-fluorbenzol	135
11.1.1.	Experimentelles REMPI Spektrum des ${}^1A'S_1$ Zustandes	135
11.1.2.	Franck-Condon-Simulation des ${}^1A'S_1$ REMPI Spektrums	136
11.2.	Der ${}^2A'D_0 \leftarrow {}^1A'S_1$ Übergang in 1,4-Dichloro-2-fluorbenzol	136
11.2.1.	MATI Spektrum über den elektr. Ursprung des S_1 Zustandes	137
11.2.2.	MATI Spektrum über die $9a^1$ im S_1 Zustand	138
11.2.3.	MATI Spektrum über die α_1 im S_1 Zustand	138
11.2.4.	MATI Spektrum über die $\alpha_2, \alpha_3, \beta_2$ im S_1 Zustand	140
11.2.5.	Duschinsky-Analysen	145
11.2.6.	Geometrieoptimierung und Molekülorbital-Rechnungen	150

11.2.7. Zwischenfazit zum 1,4-Dichlor-2-fluorbenzol	150
IV. Diskussion der Ergebnisse	155
12. Franck-Condon-Analysen von REMPI und MATI Spektren	156
13. Ergebnisse der Duschinsky-Analysen	158
14. Einfluss der Halogensubstitution auf Anregungs- und Ionisierungsenergien	160
15. Strukturen der DCFB im ersten elektronisch angeregten Zustand (S_1)	164
16. Ausblick	170
V. Anhang	178

Abbildungsverzeichnis

2.1. Potentialform des Quantenharmonischen Oszillators	13
2.2. Potentialform des Quantenanharmonischen Oszillators	15
2.3. Das Franck-Condon-Prinzip	18
2.4. Schnitt durch gekreuzte Potentialflächen	25
3.1. PES und ZEKE im Vergleich	28
3.2. Schemata zur Mehrphotonenanregung	32
3.3. ladder switching	34
3.4. Prinzip der Raumwinkeldiskriminierung	35
3.5. Prinzip der Flugzeitdiskriminierung	36
3.6. Bohr-Sommerfeld-Ellipsen mit niedriger und hoher Exzentrizität.	37
3.7. Darstellung des ZEKE Bandes	39
3.8. Schematische Darstellung des Feldionisation-Prozesses	40
3.9. Das Prinzip der MATI-Spektroskopie.	42
4.1. Schematischer Aufbau des Flugzeitmassenspektrometers.	45
4.2. Schematischer Aufbau eines Reflektron-Flugzeitmassenspektrometers.	48
4.3. Modell der adiabatischen Abkühlung	49
5.1. Schematischer Aufbau des MATI-Spektrometers.	51
6.1. FC-Lab II Hauptmenü	55
6.2. FC-Lab II Projekt-Setup	55
6.3. FC-Lab II Geometrievergleich	56
6.4. Visualisierung der Duschinsky-Matrix	57
6.5. Franck-Condon-Simulation	58
7.1. REMPI Spektrum 1,2,3-DCFB	60
7.2. FC-simuliertes REMPI Spektrum 1,2,3-DCFB	61
7.3. MATI Spektrum 1,2,3-DCFB <i>via</i> 0-0	63
7.4. MATI Spektrum 1,2,3-DCFB <i>via</i> [5,17a,16a] ²	64
7.5. MATI Spektrum 1,2,3-DCFB <i>via</i> [9a,14] ²	65
7.6. MATI Spektrum 1,2,3-DCFB <i>via</i> 9b ¹	66
7.7. MATI Spektrum 1,2,3-DCFB <i>via</i> [6a,2,1] ¹	67
7.8. MATI Spektrum 1,2,3-DCFB <i>via</i> 6a ¹	68
7.9. Duschinsky-Matrizes 1,2,3-DCFB	70
7.10. Molekülorbitale 1,2,3-DCFB	76

8.1.	REMPI Spektrum 1,2,4-DCFB	78
8.2.	FC-simuliertes REMPI Spektrum 1,2,4-DCFB	80
8.3.	MATI Spektrum 1,2,4-DCFB <i>via</i> 0-0	81
8.4.	MATI Spektrum 1,2,4-DCFB <i>via</i> [7a,6b] ¹	82
8.5.	MATI Spektrum 1,2,4-DCFB <i>via</i> [3,9b] ¹	83
8.6.	MATI Spektrum 1,2,4-DCFB <i>via</i> 18a ¹	84
8.7.	MATI Spektrum 1,2,4-DCFB <i>via</i> 11 ² · [16a,17a] ¹	85
8.8.	MATI Spektrum 1,2,4-DCFB <i>via</i> [16a,17a] ¹ · 11 ²	86
8.9.	MATI Spektren 124-DCFB Übersicht	87
8.10.	Duschinsky-Matrizes 1,2,4-DCFB	93
8.11.	Molekülorbitale 1,2,4-DCFB	94
9.1.	REMPI Spektrum 1,3,4-DCFB	97
9.2.	FC-simuliertes REMPI Spektrum 1,3,4-DCFB	99
9.3.	MATI Spektrum 1,3,4-DCFB <i>via</i> 0-0	100
9.4.	MATI Spektrum 1,3,4-DCFB <i>via</i> 11 ²	102
9.5.	MATI Spektrum 1,3,4-DCFB <i>via</i> [16a,17a] ²	103
9.6.	MATI Spektrum 1,3,4-DCFB <i>via</i> 9a ¹	104
9.7.	MATI Spektrum 1,3,4-DCFB <i>via</i> [7a,2,6b] ¹	105
9.8.	MATI Spektrum 1,3,4-DCFB <i>via</i> [6b,13] ¹	106
9.9.	Duschinsky-Matrizes 1,3,4-DCFB	107
9.10.	Molekülorbitale 1,3,4-DCFB	113
10.1.	REMPI Spektrum 1,3,5-DCFB	117
10.2.	FC-simuliertes REMPI Spektrum 1,3,5-DCFB	119
10.3.	MATI Spektrum 1,3,5-DCFB <i>via</i> 0-0	121
10.4.	MATI Spektrum 1,3,5-DCFB <i>via</i> 16a ²	122
10.5.	MATI Spektrum 1,3,5-DCFB <i>via</i> 6a ¹	123
10.6.	MATI Spektrum 1,3,5-DCFB <i>via</i> 6a ¹ +*	124
10.7.	MATI Spektrum 1,3,5-DCFB <i>via</i> 6a ¹	125
10.8.	Duschinsky-Matrizes 1,3,5-DCFB	131
10.9.	Molekülorbitale 1,3,5-DCFB	132
11.1.	REMPI Spektrum 1,4,2-DCFB	135
11.2.	FC-simuliertes REMPI Spektrum 1,4,2-DCFB	137
11.3.	MATI Spektrum 1,4,2-DCFB <i>via</i> 0-0	139
11.4.	MATI Spektrum 1,4,2-DCFB <i>via</i> 9a ¹	140
11.5.	MATI Spektrum 1,4,2-DCFB <i>via</i> α ₁	141
11.6.	MATI Spektrum 1,4,2-DCFB <i>via</i> α ₃	143
11.7.	MATI Spektrum 1,4,2-DCFB <i>via</i> α ₂	144
11.8.	MATI Spektrum 1,4,2-DCFB <i>via</i> β ₂	144
11.9.	Duschinsky-Matrizes 1,4,2-DCFB	146
11.10.	Molekülorbitale 1,4,2-DCFB	152
11.11.	Fermi-Polyade REMPI Spektrum 1,4,2-DCFB	153

12.1. Aufbauprinzip MATI	157
13.1. Mode 11 in Benzol und 1,2,3-DCFB	158
15.1. Die Schwingung [5,17a,16a] in 1,2,3-DCFB	166
15.2. Die Schwingungen 11 und [16a,17a] in 1,2,4-DCFB	167
15.3. Die Schwingungen 11 und [16a,17a] in 1,3,4-DCFB	168
15.4. Die Schwingung 16a in 1,3,5-DCFB	168
15.5. Die Schwingung [17a,16a,11] in 1,4,2-DCFB	169
16.1. Fließschema zur Bestimmung der Punktgruppe eines Moleküls	181
16.2. Die Wilson-Notation: Die Normalmoden von Benzol.	182

Tabellenverzeichnis

5.1. Charakteristika der verwendeten Laserfarbstoffe	53
7.1. Gemessene und berechnete Frequenzen von 1,2,3-DCFB im S_0	71
7.2. Gemessene und berechnete Frequenzen von 1,2,3-DCFB im S_1	72
7.3. Gemessene und berechnete Frequenzen von 1,2,3-DCFB im D_0	73
7.4. Berechnete Geometrien von 1,2,3-DCFB (b3-lyp/aug-cc-pVTZ)	75
8.1. Gemessene und berechnete Frequenzen von 1,2,4-DCFB im S_0	89
8.2. Gemessene und berechnete Frequenzen von 1,2,4-DCFB im S_1	90
8.3. Gemessene und berechnete Frequenzen von 1,2,4-DCFB im D_0	91
8.4. Berechnete Geometrien von 1,2,4-DCFB (b3-lyp/aug-cc-pVTZ)	92
9.1. Gemessene und berechnete Frequenzen von 1,3,4-DCFB im S_0	109
9.2. Gemessene und berechnete Frequenzen von 1,3,4-DCFB im S_1	110
9.3. Gemessene und berechnete Frequenzen von 1,3,4-DCFB im D_0	111
9.4. Berechnete Geometrien von 1,3,4-DCFB (b3-lyp/aug-cc-pVTZ)	112
10.1. Gemessene und berechnete Frequenzen von 1,3,5-DCFB im S_0	127
10.2. Gemessene und berechnete Frequenzen von 1,3,5-DCFB im S_1	128
10.3. Gemessene und berechnete Frequenzen von 1,3,5-DCFB im D_0	129
10.4. Berechnete Geometrien von 1,3,5-DCFB (b3-lyp/aug-cc-pVTZ)	130
11.1. Gemessene und berechnete Frequenzen von 1,4,2-DCFB im S_0	147
11.2. Gemessene und berechnete Frequenzen von 1,4,2-DCFB im S_1	148
11.3. Gemessene und berechnete Frequenzen von 1,4,2-DCFB im D_0	149
11.4. Berechnete Geometrien von 1,4,2-DCFB (b3-lyp/aug-cc-pVTZ)	151
14.1. Anregungs- und Ionisationsenergien verschieden substituierter Benzole im Vergleich	163
16.1. Bezeichnungen der Punktgruppen nach Schönflies.	179
16.2. Bezeichnungen der Symmetrioperationen nach Schönflies.	180
16.3. Charaktertafel der Punktgruppe C_{2v}	180
16.4. Charaktertafel der Punktgruppe C_S	180

Abkürzungsverzeichnis

BBO	Beta-Barium-Borat ($\beta - BaB_2O_4$)
DFT	Dichte Funktional Theorie
FC	Franck-Condon
GGA	Generalized Gradient Approximation
GTO	Gaussian Typ Orbitale
HF	Hartree-Fock
HK	Hohenberg-Kohn
IE	Ionisierungsenergie
PES	Photoelektronenspektroskopie
PIS	Photoionenspektroskopie
ToF	Time of Flight
LDA	Local Density Aprroximation
MUPI	allg. Resonante/Nichtresonante MPI
Nd:YAG	LasermEDIUM: Neodym-dotiertes Yttrium-Aluminiumgranat (ca.1% Nd in $Y_3Al_5O_{12}$)
NKA	Normalkoordinatenanalyse
Q-Switch	„quality switch“-eine Güteschaltung
REMPI	Resonance Enhanced Multi Photon Ionization
RG	Runge-Gross
SHG	Second Harmonic Generation
STO	Slater Typ Orbitals
TDDFT	Time Dependent Density Functional Theory
THG	Third Harmonic Generation

TPA	Two-Photon-Absorption
TPES	Threshold-Photo-Electron-Spectroscopy
ZEKE	Zero-Kinetic-Energy-Photoelektronenspektroskopie

Einleitung

Die Aufklärung von Molekülstrukturen und Bestimmung der dazu gehörigen Energien ist für ein detailliertes Verständnis chemischer Reaktionen unverzichtbar. Zur Strukturaufklärung von Molekülen in ihrem elektronischen Grundzustand konnten diverse experimentelle Verfahren bereits soweit verfeinert werden, dass ihre Anwendung heute routinemäßig und oftmals ohne Expertenwissen durchführbar ist. Chemische Reaktionen laufen jedoch erst nach vorheriger Aktivierung der Reaktanden ab. Aktivierung bedeutet oftmals Änderung der Elektronenverteilung (\rightarrow elektronische Anregung) oder des Ladungszustands (\rightarrow Ionisierung). Die experimentellen Herausforderungen, die bei der Präparation und beim Nachweis von Molekülen in angeregten oder ionischen Zuständen überwunden werden müssen, verhinderten lange Zeit tiefere Einblicke in ihre geometrische und energetische Struktur. Zur Überwindung dieser Herausforderungen führten gerade Entwicklungen auf dem Gebiet der Lasermassenspektroskopie seit Ende der 70er Jahre, in denen eine Kombination schmalbandiger und frequenzdurchstimmbarer Lasersysteme mit Massenanalyse- und Molekularstrahl-Techniken zum Einsatz kommt.

In der REMPI (*Resonance Enhanced Multi Photon Ionisation*) Spektroskopie gelingt es, durch Absorption eines oder mehrerer Photonen (Rotations-) Schwingungsniveaus in einem höheren elektronischen Zwischenzustand anzuregen. Die Bereitwilligkeit weitere Photonen zu absorbieren (\rightarrow Resonanzverstärkung) wird ausgenutzt um die Probemoleküle zu ionisieren. Anschließend werden die Molekülionen massenspektrometrisch nachgewiesen [1–4]. Nach dem Franck-Condon-Prinzip ist es grundsätzlich möglich aus der Intensitätsverteilung im REMPI Spektrum Rückschlüsse über die Struktur elektronisch angeregter Moleküle zu erhalten. Außerdem können mit der REMPI Methode sehr exakt elektronische Anregungsenergien bestimmt werden. Eine ähnlich hochauflösende Spektroskopie an Kationen gelangen erstmals 1984 mit Einführung der *Zero Kinetic Energy* (ZEKE) Technik durch Schlag und Dethlefs [5]. Bei der ZEKE Spektroskopie werden die Probemoleküle zunächst in hochangeregte, schwach gebundene Zustände angeregt. Diese sog. Rydberg-Zustände befinden sich in Bändern knapp unterhalb der (Rotations- und) Schwingungsniveaus eines Molekülkations. Anschließend werden die aus den Rydberg-Zuständen stammenden Schwellenelektronen durch einen elektrischen Feldpuls aus dem Molekülverbund gelöst und in einem Flugzeitspektrometer nachgewiesen. Zhu und Johnson gelang es 1991 mit der MATI (*Mass Analyzed Threshold Ionization*) Methode erstmals die aus Rydberg-Zuständen stammenden Schwellenionen nachzuweisen [6]. Die MATI Spektroskopie bietet den Vorteil der Massenselektivität. Aus MATI Spektren ist es möglich, die Struktur molekularer Ionen zu erhalten. Außerdem kann sehr exakt die Ionisierungsenergie von Molekülen bestimmt werden, aus der wichtige thermodynamischen Größen, wie z. B. Bindungsenergien, abgeleitet werden können.

Da kein einfacher Zusammenhang zwischen den Strukturparametern und den (Rotations-) Schwingungsbanden in REMPI und MATI Spektren besteht, sind quantenchemische Berechnungen, vor allem bei der Interpretation komplexerer Spektren, ein probates Hilfsmittel. Während quantenchemische *ab initio* Berechnungen kleiner bis mittelgroßer Systeme bereits sehr verlässlich und kostengünstig Vorhersagen zu den Molekülstrukturen und Schwingungsfrequenzen in elektronischen und ionischen Grundzuständen liefern, so ist die Berechnung elektronisch angeregter Zustände weitaus komplizierter und kostspieliger [7]. Mit geeigneten Programmen zur Berechnung von Franck-Condon-Faktoren ist es darüber hinaus möglich, die Intensitätsverteilung der Schwingungsbanden in REMPI und MATI Spektren zu simulieren [8, 9]. Dies erleichtert die Zuordnung der Schwingungsbanden zu Normalmoden enorm [10–12].

Halogenbenzole stellen im Allgemeinen ausgezeichnete Modellsysteme dar, um die Struktur polyatomarer Moleküle in elektronisch angeregten und ionischen Zuständen zu untersuchen. Mit Bezug auf das zugrundeliegende Benzolgerüst ist ein sehr gutes Referenzsystem gegeben, an dem sich der Einfluss unterschiedlicher Substituenten/Substitutionsmuster studieren lässt. Als unmittelbarer Effekt der Substitution werden für gewöhnlich eine Verschiebung der Anregungs- und Ionisierungsenergien sowie Schwingungsfrequenzen beobachtet. Die besondere elektronische Struktur einiger tri- und höher substituierter Halogenbenzole macht es zudem möglich Effekte zu untersuchen, die durch Kopplung von Elektronen- und Kernbewegung zustande kommen. Diese Effekte, zu denen z. B. die Herzberg-Teller-Kopplung zählt, können drastische Auswirkungen auf die Molekülgeometrie und Schwingungsfrequenzen haben [13]. Darüber hinaus stellen insbesondere Chlor- und Fluorbenzole persistente und bioakkumulierende Umweltgifte dar [14]. Da die unterschiedlichen Kongenere spezifische Toxizitäten aufweisen, besteht ein großes Interesse an Verfahren, die es ermöglichen, selektiv einzelne Vertreter dieser Stoffklasse aus komplexen Proben nachzuweisen. Rohlfing, Weickardt, Zimmermann haben für verschiedene Chlorbenzole gezeigt, dass mit der REMPI Methode ein isomerenspezifischer Nachweis möglich ist [15–17]. Während bereits zahlreiche Publikationen zu REMPI bzw. MATI Untersuchungen an homosubstituierten Halogenbenzolen in S_1 bzw. D_0 Zuständen veröffentlicht wurden, so sind bisher nur wenige Literaturbeispiele zu heterosubstituierten Vertretern bekannt [12, 18, 19]. Darüber hinaus sind die von Tzeng *et al.* durchgeführten Untersuchungen an heterosubstituierten Anillinen und Phenolen zu nennen [20, 21]. In vorangegangenen, im Arbeitskreis durchgeführten Arbeiten wurden bereits die $S_1 \leftarrow S_0$ bzw. $D_0 \leftarrow S_1$ Übergänge in Di- und Trichlorbenzolen durch Gaber *et al.* [22–24] und Witte *et al.* [25, 26] mittels schwingungsaufgelöster REMPI bzw. MATI Spektroskopie untersucht. Des Weiteren konnten die heterosubstituierten Halogenbenzole, 1,3-Dichlor-2-fluorbenzol und 1-Chlor-2,6-difluorbenzol, vermessen werden (Krüger *et al.* [18]). Dabei konnten sehr exakte Werte für die Anregungs- und Ionisierungsenergien ermittelt werden. Zudem gelang es anhand der beobachteten Schwingungsbanden in REMPI und MATI Spektren sowie anhand der durchgeführten Geometrieoptimierungen und Frequenzrechnungen wichtige Aussagen über die bei elektronischer Anregung bzw. Ionisierung stattfindenden Prozesse zu machen. So konnte z. B. festgestellt werden, dass die drei Dichlorbenzole sowie das 1,3,5-Trichlorbenzol im S_0 , S_1 und D_0 Zustand planare Strukturen aufweisen. Aus den Ergebnissen zum 1,2,4-Trichlorbenzol, 1,3-Dichlor-2-fluorbenzol

und 1-Chlor-2,6-difluorbenzol konnte auf eine nicht-planare Konfiguration im S_1 Zustand geschlossen werden. Dabei wurde es zum Problem, die mit steigendem Substitutionsgrad immer komplizierter werdenden REMPI und MATI Spektren wie bisher allein anhand der berechneten Schwingungsfrequenzen zuordnen zu können. Zusätzlich führte die Substitution mit schweren Halogenen zu Schwingungen, die sich so stark von denen des Benzols unterscheiden, dass eine eindeutige Benennung nach der üblichen Wilson-Nomenklatur [27] nicht mehr gegeben war.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein kombinierter Ansatz aus REMPI-, MATI-Spektroskopie und der Berechnung von Franck-Condon-Faktoren verfolgt. Es wurden erstmals der erste elektronisch angeregte Zustand (S_1) und der kationische Grundzustand (D_0) der fünf Strukturisomere des Dichlorfluorbenzols (DCFB), 1,2,3-, 1,2,4-, 1,3,4-, 1,3,5- und 1,4,2-DCFB, untersucht. Die elektronischen Ursprünge sowie die Schwingungsniveaus der S_1 und D_0 Zustände aller verwendeten DCFB sind nach einem Zweifarben-/Zweiphotonen-Absorptionsschema mithilfe herkömmlicher, frequenzverdoppelter Farbstofflaser zugänglich. Die Molekülgröße der DCFB erlaubt eine Berechnung der Molekülgeometrien und Schwingungsfrequenzen auf hohem quantenchemischen Niveau (b3lyp/aug-cc-pVTZ). Aufbauend auf den vorangegangenen Arbeiten war ein Ziel dieser Arbeit, den Einfluss der unterschiedlichen Substitutionsmuster der DCFB auf die Anregungs- und Ionisierungsenergien festzustellen. Ein weiterer Fokus lag auf der Suche nach Hinweisen in REMPI und MATI Spektren, die etwas über den zugrundeliegenden Mechanismus verraten, der für Abweichung der Molekülgeometrie von der Planarität bei elektronischer Anregung bzw. Ionisierung verantwortlich ist. Ziel der Franck-Condon-Analysen war es, die Intensitätsverteilung in REMPI und MATI Spektren vorhersagen zu können, um somit die Schwingungsbanden direkt anhand der Intensität zuordnen zu können, ohne sich auf die berechneten Schwingungsfrequenzen verlassen zu müssen. Außerdem wurde zur Benennung der Schwingungen die sog. *mixed* Wilson-Nomenklatur nach [10] eingeführt, um Verwechslungen bei der Zuordnung zu Normalmoden vorzubeugen.

Teil I.

Theoretische Grundlagen

1. Quantenchemie

1.1. Die Schrödinger-Gleichung

Die Beschreibung der gesamten Dynamik eines nichtrelativistischen chemischen Systems mit N Elektronen und M Kernen genügt der Schrödingergleichung

$$\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle . \quad (1.1)$$

Die Lösung dieser Gleichung stellt das grundlegende Problem der Quantenchemie dar. Die i. A. vom Ort \mathbf{r} und der Zeit t abhängigen Wellenfunktionen Ψ können ebenfalls als Eigenvektoren interpretiert werden ¹

$$\Psi(\mathbf{r},t) = \langle \mathbf{r}|\Psi(t)\rangle . \quad (1.2)$$

In ihnen ist die gesamte molekülphysikalische Information enthalten. Das erste Postulat der Quantentheorie besagt, dass für jeden reinen Zustand eines chemischen Systems eine Wellenfunktion existiert. Sie besitzt kein physikalisches Äquivalent. Allerdings ist das Skalarprodukt der Wellenfunktion mit der Wahrscheinlichkeitsdichte $P(\mathbf{r},t)$ zu identifizieren, also mit der Wahrscheinlichkeit pro Volumenelement zur Zeit t ein Teilchen der Masse m am Ort \mathbf{r} zu finden. Die Wellenfunktionen sind Elemente des Vektorraums der quadratintegrierbaren Funktionen (Hilbertraum \mathcal{H}), auf dem das Skalarprodukt definiert ist. Die Eigenschaft der Quadratintegrierbarkeit sorgt dafür, dass das Integral über das Betragsquadrat endlich sein muss

$$|\langle \Psi|\Psi\rangle| = P(\mathbf{r},t) . \quad (1.3)$$

Der Operator \hat{H} in der Eigenwertgleichung (1.1) ist der N -Elektron-Hamiltonoperator. Die Wirkung eines bestimmten Operators auf die Wellenfunktion (Eigenvektor) ergibt dessen Spektrum an Eigenwerten, wobei es sich um die möglichen Messwerte handelt. Jede Observable (Messgröße) wird also durch einen hermiteschen Operator repräsentiert. Die Hermitizität stellt sicher, dass nur reelle Werte erhalten werden. Im Fall des Hamiltonoperators erhält man die Eigenenergien E des Systems. \hat{H} lässt sich aufteilen in Beiträge aus kinetischer und potentieller Energie

$$\hat{H} = \hat{T}_{kin} + \hat{V}_{pot} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r},t) . \quad (1.4)$$

Dabei ist in vielen Fällen das externe Potential $V(\mathbf{r},t)$ nicht explizit zeitabhängig. Dadurch ist es möglich eine Variablenseparation durchzuführen.

¹Im Bild der Matrixalgebra, kommt dem ket $|\Psi\rangle$ in Gl.(1.1) die Bedeutung eines Spaltenvektors zu [28].

Für den Hamiltonoperator \hat{H} (in atomaren Einheiten) gilt:

$$\hat{H} = \underbrace{-\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2}_{\hat{T}_{el}} - \underbrace{\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2}_{\hat{T}_n} - \underbrace{\sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}}}_{\hat{V}_{el,n}} + \underbrace{\sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}}}_{\hat{V}_{el,el}} + \underbrace{\sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}}_{\hat{V}_{n,n}} \quad (1.5)$$

$$\nabla = \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right)$$

M_A = Verhältnis Kernmasse A / Masse eines Elektrons

r_{ij} = Abstand zwischen Elektron i und j

R_{AB} = Abstand zwischen Kern A und B

\hat{T}_{el} = kinetischen Energie der Elektronen

\hat{T}_n = kinetischen Energie der Kerne

$\hat{V}_{el,n}$ = Kern-Elektron-Attraktion (Coulomb-Potential)

$\hat{V}_{el,el}$ = Elektron-Elektron-Repulsion

$\hat{V}_{n,n}$ = Kern-Kern-Repulsion.

Selbst für das kleinste molekulare System H_2^+ (Dreikörperproblem) ist die Schrödingergleichung nicht mehr exakt lösbar. Daher müssen weitere Näherungen eingeführt werden.

1.2. Die Born-Oppenheimer Näherung

Die Born-Oppenheimer (BO-) Näherung [29] ist eine fundamentale Näherung der Quantenchemie. Nur innerhalb dieser Näherung ist es möglich exakte analytische Ausdrücke für Vielkörpersysteme zu finden. Aufgrund der hohen Massedifferenz ($m_{el} \ll M_n$) ist es rational anzunehmen, dass die kinetische Energie der Elektronen wesentlich höher ist als die der Kerne. Aus den Erwartungswerten der kinetischen Energien:

$$\langle \hat{T}_n \rangle = \frac{-\hbar^2}{2M_n} \langle \Psi | \Delta_n | \Psi \rangle = \frac{M_n}{2} \langle \vec{v}_n^2 \rangle \quad (1.6)$$

$$\langle \hat{T}_{el} \rangle = \frac{-\hbar^2}{2m_{el}} \langle \Psi | \Delta_{el} | \Psi \rangle = \frac{M_{el}}{2} \langle \vec{v}_{el}^2 \rangle \quad (1.7)$$

und dem Äquipartitionsprinzip $\langle \hat{T}_n \rangle \approx \langle \hat{T}_{el} \rangle$ ergibt sich folgende Abschätzung:

$$\frac{\langle v_{el} \rangle}{\langle v_n \rangle} = \sqrt{\frac{M_n}{m_{el}}} \approx 10^2. \quad (1.8)$$

Die Elektronen sind also mindestens um den Faktor 100 schneller. Da sich die Kerne und die Elektronen auf solch unterschiedlichen Zeitskalen bewegen, geht man innerhalb der BO-Näherung von einer vollständigen Entkopplung von Kernbewegung und Elektronenhülle

aus. Die Kerne werden als ruhend betrachtet. Die Elektronen bewegen sich im Feld der fixen Kerne. Der zweite Term im N-Elektron-Hamiltonian (\hat{T}_n) wird daher obsolet. Die Kern-Kern-Abstoßung, Term ($\hat{V}_{n,n}$), wird zu einer Konstanten. Gleichung (1.5) reduziert sich somit zu dem sog. elektronischen Hamilton-Operator:

$$\hat{H}_{el} = \hat{T}_{el} + \hat{V}_{el,n} + \hat{V}_{el,el} + \text{Konst.} . \quad (1.9)$$

Aufgrund der Separierbarkeit von Kern und Elektronenbewegung lässt sich folgender Produktansatz für die Gesamtwellenfunktion $\Psi_{n,el}$ durchführen:

$$\Psi_{n,el}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \psi_{el}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \cdot \psi_n(\mathbf{R}) , \quad (1.10)$$

mit \mathbf{r} und \mathbf{R} den Ortsvektoren der Elektronen bzw. der Kerne, wobei „;“ bedeutet, dass die Elektronenbewegung explizit von den elektronischen Koordinaten \mathbf{r} und parametrisch² von den Kernkoordinaten \mathbf{R} abhängt. Lässt man bei festen Kernkonfigurationen \mathbf{R} ($\mathbf{R}=\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_k$) den Operator \hat{H}_{el} auf die elektronische Wellenfunktion ψ_{el} wirken

$$\hat{H}_{el}\psi_{el}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E_{el}(\mathbf{R}) \cdot \psi_{n,el}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) , \quad (1.11)$$

so erhält man als Lösung die Eigenenergien des elektronischen Problems $E_{el}(\mathbf{R})$. Die Summe $E_m(\mathbf{R})$ aus $E_{el}(\mathbf{R})$ und konstanter Kernabstoßung $V_{n,n}$ ergibt die Potentialenergiefläche auf der sich die Kernbewegung vollzieht. Die Lösung des elektronischen Problems ist das zentrale Aufgabenfeld der Quantenchemie.

Hat man die Potentialenergiefläche gefunden, so lässt sich wiederum unter Annahme der Gültigkeit der BO-Näherung das Problem für die Kerndynamik lösen, indem man die Eigenenergien $E_m(\mathbf{R})$ in den Kern-Hamiltonoperator einsetzt und auf die Kernwellenfunktion wirken lässt

$$\hat{H}_n\psi_n = [\hat{T}_n + E_m(\mathbf{R})]\psi_n = \mathcal{E}\psi_n . \quad (1.12)$$

Da Kerndynamik in der Chemie v. a. in der Reaktionsdynamik eine Rolle spielt und für diese Arbeit nicht weiter von Interesse ist, sei für einen tiefergehenden Einblick auf die Literatur verwiesen³.

Ein wichtiges Resultat der BO-Näherung für die Untersuchung rovibronischer Zustände ist die Tatsache, dass sich die Gesamtwellenfunktion in Beiträge von elektronischer Wellenfunktion, Schwingungs- und Rotationswellenfunktion zerlegen lässt

$$\Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \psi_{el}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \cdot \psi_v(\mathbf{R}) \cdot \psi_{rot}(\theta, \varphi) . \quad (1.13)$$

Für Moleküle im Grundzustand ist die BO-Näherung in vielen Fällen eine gute Näherung. Für angeregte Zustände beobachtet man hingegen häufig Zusammenbrüche der BO-Näherung. Es gibt diverse sog. nichtadiabatische Wechselwirkungen, die für einen Zusammenbruch der BO-Näherung in Frage kommen, z. B. interne Konversion, elektronische Prädissoziation oder vibronische Kopplungen (Kap. 2.5.3).

²Parametrisch bedeutet hierbei, dass ψ_{el} für verschiedene Kernkonfigurationen eine andere Funktion ist.

³Ref. [30].

1.3. Der Hartree-Fock Formalismus

Um zu einer Beschreibung von molekularen Mehrelektronensystemen zu gelangen, sind weitere Näherungen notwendig. Das Problem besteht zunächst darin, dass im Hamiltonoperator Gl.(1.5) für Vielelektronen-Systeme ein Term auftaucht, der die Abstoßung zwischen allen möglichen Paaren von Elektronen widerspiegelt

$$V_{el,el} = \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}} . \quad (1.14)$$

Aus diesem Grund kann die Schrödingergleichung nicht mehr exakt gelöst werden, da der Hamiltonoperator nicht als Summe der einzelnen Beiträge von jedem Elektron darstellbar ist. Separierbarkeit der Elektronen- und Kernbewegung (BO-Näherung) vorausgesetzt, vereinfachte *Hartree* daher den Hamiltonoperator

$$\hat{H}_{el} \approx - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \underbrace{\sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}}_{\text{konst. (BO-Näherung)}} + \sum_{i=1}^N V(r_i) . \quad (1.15)$$

Die Beiträge zur potentiellen Energie, die durch Elektron-Elektron-Wechselwirkung zustandekommen, werden zu einem effektiven Potential approximiert. Die Schrödingergleichung wird somit lösbar.

Um das Mehrelektronenproblem zu lösen, muss zunächst ein Ausdruck für die Mehrelektronenwellenfunktion gefunden werden. Der Ansatz von *Hartree* und *Fock* ist denkbar einfach: Die Darstellung der N -Elektronenwellenfunktion als Produkt von Einelektronenwellenfunktionen (Orbitalen)

$$\Psi^{HF}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \psi_k(\mathbf{r}_1) \cdot \psi_l(\mathbf{r}_2) \cdot \psi_m(\mathbf{r}_N) , \quad (1.16)$$

wobei jedes einzelne Elektron nummeriert wird. Da Elementarteilchen ununterscheidbar sind, widerspricht dies dem Antisymmetrieprinzip nach *Pauli*: Bei Vertauschung zweier Elektronen (Fermionen) muss die Wellenfunktion ihr Vorzeichen wechseln

$$\mathcal{P}_{12}(\pm\psi) \rightarrow \mp\psi , \quad (1.17)$$

wobei \mathcal{P}_{12} der Permutationsoperator für die Vertauschung zweier Teilchen ist. Um der Antisymmetrie gegenüber Permutation zweier Teilchen Rechnung zu tragen, lässt sich die N -Elektronen Wellenfunktion als sog. Slater-Determinante darstellen:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \psi_2(r_1) & \dots & \psi_N(r_1) \\ \psi_1(r_2) & \psi_2(r_2) & \dots & \psi_N(r_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(r_N) & \psi_2(r_N) & \dots & \psi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad (1.18)$$

Mit ψ_i , den Einelektronenfunktionen (Produkte von Spin- und Ortsfunktionen) und $\sqrt{N!}$, einem Normierungsfaktor. Eine Determinante ändert ihr Vorzeichen, wenn zwei

Zeilen oder Spalten vertauscht werden. Die Anwendung des Variationsprinzips⁴ auf die Determinanten-Wellenfunktion ergibt Energien, die eine obere Schranke zur exakten Energie darstellen. In einer iterativen Schleife werden die Orbitale ψ_i solange variiert, bis die Energie minimal wird. Diese Methode wird auch als Methode der selbstkonsistenten Felder (SCF) bezeichnet. Die Energiedifferenz von exakter und Hartree-Fock Energie

$$E_{corr} = E_{exakt} - E_{HF} \quad (1.19)$$

wird als Elektronenkorrelationsenergie bezeichnet. Im Hartree-Fock Formalismus sind nur Elektronen mit parallelem Spin korreliert (Fermi-Korrelation). Die Abstoßung der Elektronen mit verschiedenem Spin wird nur in gemittelter Weise berücksichtigt, d. h. die Coulomb-Abstoßung wird überschätzt. Um die Korrelationsenergie zu berücksichtigen wurden verschiedene Methoden entwickelt. Die elaboriertesten Methoden stellen Multideterminanten-Verfahren dar, sie erfassen die komplette Konfigurationswechselwirkung durch Linearkombinationen von Slaterdeterminanten [31]. Die Korrelationsenergie kann ebenfalls durch Methoden der Dichtefunktionaltheorie (Kap. 1.5) erfasst werden.

1.4. Basissätze

Um die Hartree-Fock Gleichung zu lösen, werden die Molekülorbitale ψ_i der Slater-Determinante Gl.(1.18) durch eine Linearkombination von Atomorbitalen ϕ_r dargestellt (*Linear Combination of Atomic Orbitals* Methode):

$$\psi_i = \sum_r c_{ir} \phi_r, \quad (1.20)$$

wobei c_{ir} lineare Parameter darstellen, die es zu optimieren gilt. In der Praxis stellt man die Orbitale als Basisfunktionen (Basissatz) dar. Dabei stellt die Wahl des Basissatzes stets einen Kompromiss zwischen Genauigkeit, Effizienz und Flexibilität dar: Je mehr Basisfunktion ein Basissatz enthält, desto genauer ist die Näherung. Eine exakte Darstellung wäre bei Verwendung eines unendlich großen Basissatzes erreicht. Die Art der verwendeten Funktion beeinflusst ebenfalls die Genauigkeit. Während die Lösung der Hartree-Fock Gleichung ein Differentialgleichungsproblem darstellt, reduziert sich durch die Entwicklung der Orbitale in eine Basis das Problem auf die Berechnung von Integralen über die Basisfunktionen. Die Art der verwendeten Basisfunktionen entscheidet ebenfalls darüber wie leicht ein Integral zu lösen ist. Basisfunktionen sind i. A. entweder Slater-Funktionen (STO) oder Gaussfunktionen (GTO). Die STOs geben die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Elektrons sowohl am Kern (Spitze, engl. *cusp*) als auch mit steigendem Abstand zum Kern (exponentieller Abfall) richtig wieder - die GTOs nicht. Dennoch werden nahezu ausschließlich GTOs verwendet, da sie sich leichter integrieren lassen und dadurch einen entscheidenden Rechenzeitvorteil bieten. Um den Nachteil der Gaussfunktionen zu kompensieren, fasst man mehrere GTOs zu sog. kontrahierten GTOs zusammen. Je nach Anzahl der kontrahierten GTOs in einem Basissatz spricht man von

⁴Dieses Prinzip besagt, dass die Energie mit einer beliebigen Wellenfunktion des Systems berechnet werden kann.

single, double, triple etc. zeta-Basissätzen. Je höher der ζ -Wert, desto höher die radiale Flexibilität. Werden die kontrahierten GTO nur zur Beschreibung der Valenzschalen eingesetzt, spricht man von *split valence* oder *Pople*-Basissätzen (z. B. VDZ= *Valence Double Zeta*):

$$\phi_{nlm}^{STO} = r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (1.21)$$

$$\phi_{nlm}^{GTO} = r^{2n-2-l} e^{-\alpha r^2} Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (1.22)$$

n, l, m	= Haupt-, Neben-, Magnetquantenzahl
Y_{lm}	= Kugelflächenfunktion
ζ	= Slater-Exponent
α	= Gauss-Exponent

Des Weiteren können die Basissätze um Polarisationsfunktionen (höhere Winkelfunktionen) erweitert sein. Diese bieten mehr Winkel Flexibilität (z. B. TZVPP= *Triple Zeta Plus Polarization*). Für die Berechnung von angeregten Zuständen und Anionen, die eine diffusere Elektronendichteverteilung aufweisen, stehen zusätzlich diffuse Funktionen zur Verfügung (wird mit aug für *augmented* (vergrößert) oder „+“ abgekürzt). Darüber hinaus existieren die ursprünglich für Korrelationsmethoden entwickelten *Dunning*-Basissätze (z. B. cc-pVTZ= *correlation consistent-polarized Valence Triple Zeta*) [32].

1.5. Dichtefunktionaltheorie

Die N-Elektronenwellenfunktion hängt von $3N$ Raumvariablen und zusätzlich einer Spinvariablen ab, d. h. die Lösung der Schrödingergleichung unter Verwendung von Wellenfunktionen gestaltet sich äußerst komplex. Die Motivation hinter der Dichte-Funktional-Theorie (DFT) ist es die Elektronendichte $\rho(\mathbf{r})$, welche nur von drei Raumvariablen abhängig ist, als zentrale Größe zur Lösung der Schrödingergleichung einzuführen. Eher intuitive Hinweise, dass die molekularen Eigenschaften eines Systems eindeutig durch die Elektronendichte definiert sind, geben folgende Zusammenhänge [33]:

- Das Integral über die Dichte gibt die Anzahl an Elektronen N :

$$N = \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (1.23)$$

- Die Positionen der Atomkerne \mathbf{R}_A sind durch die Scheitelpunkte an den Stellen gegeben, wo $\rho(\mathbf{r})$ maximal wird.
- Die Kernladungszahl Z_A ist durch die Dichte am Kern $\bar{\rho}(0)$ und die radiale Ableitung nach der (sphärisch gemittelten) Dichte $\bar{\rho}(\mathbf{r})$ gegeben:

$$\left. \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_A} \bar{\rho}(\mathbf{r}_A) \right|_{\mathbf{r}_A=0} = -2Z_A \bar{\rho}(0) \quad (1.24)$$

Somit stehen alle „Zutaten“ bereit, die den Hamilton-Operator \hat{H} definieren. Ist \hat{H} bekannt, so ist es rein prinzipiell möglich die Schrödingergleichung exakt zu lösen.

Das eigentliche theoretische Fundament der Dichte-Funktional-Theorie, auf dem heutige Ansätze beruhen, bilden die beiden Theoreme von *Hohenberg* und *Kohn*. Sie bilden den Beweis, dass die molekularen Eigenschaften eines Systems eindeutig durch die Elektronendichte $\rho(\mathbf{r})$ bestimmt sind. Die Energie zum elektronischen Hamilton-Operator kann als Summe

$$E = T_{el} + V_{el,el} + V_{ext} \quad \text{mit } V_{ext} = V_{n,el} \quad (1.25)$$

definiert werden. Die kinetische Energie der Elektronen T_e sowie das Coulomb-Potential V_{ee} sind Funktionale von $\rho(\mathbf{r})$. Das erste Theorem (HK I) beweist, dass V_{ext} (abgesehen von Konstanten) ein eindeutiges Funktional von $\rho(\mathbf{r})$ ist ($V_{ext} = F[\rho]$) und somit nur ein einziges äußeres Potential V_{ext} existiert, welches die Elektronendichte des Grundzustandes bestimmt:

$$E_0[\rho_0] = T[\rho_0] + V_{ee}[\rho_0] + V_{Ne}[\rho_0], \quad (1.26)$$

wobei

$$V_{el,el}[\rho] = V_{coul.}[\rho] + V_{XC}[\rho] = V_{coul.}[\rho] + V_X[\rho] + V_C[\rho] \quad (1.27)$$

$V_{XC}[\rho]$ ist dabei ebenfalls ein Funktional der Elektronendichte (spezielleres Hohenberg-Kohn-Theorem). Es besteht aus einem Austauschterm $V_X[\rho]$, welcher aus den Wechselwirkungen der Elektronen mit gleichem Spin resultiert und auf dem Antisymmetrieprinzip beruht. $V_C[\rho]$ ein Korrelationsterm, welcher durch die Wechselwirkungen der Elektronen mit entgegengesetztem Spin hervorgerufen wird.

Das zweite Theorem (HKII) beweist, dass die Grundzustandsdichte des Systems einem Minimum der Energie entspricht. Durch Variation der Dichte ist es somit möglich die Energie des Systems zu minimieren, d. h. $E[\rho]$ bildet eine obere Schranke zur exakten Energie:

$$E[\rho] \geq E_0^{exakt} \quad (1.28)$$

Die Hohenberg-Kohn-Theoreme beweisen lediglich die Existenz eines Funktionals der Elektronendichte, aus dem prinzipiell alle molekularen Eigenschaften hervorgehen. Sie machen jedoch keine Aussage darüber wie dieses Funktional strukturiert ist. Schwierigkeiten liegen darin exakte Funktionale für die kinetische Energie T_e und die Austausch-Korrelations-Energie E_{XC} zu finden. Die meisten Ansätze zur Lösung dieses Problems basieren auf dem Ansatz von Kohn und Sham: Hier wird das Funktional für die kinetische Energie der Elektronen durch einen Hilfssatz an Orbitalen ersetzt. Dieser Hilfssatz bildet eine Slater-Determinante (für N-Teilchen) der Form:

$$\Theta_S = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(r_1) & \phi_2(r_1) & \dots & \phi_N(r_1) \\ \phi_1(r_2) & \phi_2(r_2) & \dots & \phi_N(r_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(r_N) & \phi_2(r_N) & \dots & \phi_N(N) \end{vmatrix} \quad (1.29)$$

Die Austausch-Korrelations-Energie, welche nur einen kleinen Teil der Gesamtenergie ausmacht, bildet dann das einzig unbekannte Funktional. Es reichen meist grobe Näherungen um die Austausch-Korrelations-Energie hinreichend genau zu berücksichtigen.

Die einfachste Näherung, *Local Density Approximation* (LDA), geht davon aus, dass die Elektronendichte lokal als gleichförmiges Elektronengas behandelt werden kann. Das entsprechende Funktional $F_{XC}[\rho]$ hängt nur von der Dichte ab. Schwingungsfrequenzen können recht gut mit LDA wiedergegeben werden. Bei der Berechnung von Reaktionsenergien versagt LDA allerdings. LDA besitzt in heutigen Programmpaketen keine Bedeutung mehr. Eine Verfeinerung stellen die sog. Gradienten-korrigierten Methoden, *Generalized Gradient Approximation* (GGA) dar. Bei diesen Methoden wird von einem ungleichförmigen Elektronengas ausgegangen. Hierbei hängt die Austausch-Korrelations-Energie neben der Dichte von der ersten Ableitung der Dichte ($F_{XC}[\rho, \nabla\rho]$) ab. Ein Beispiel für GGA ist das Funktional *HCTH*. Weitere Verbesserungen stellen die *higher order gradient*- und *meta-GGA*-Methoden dar. Bei diesen Methoden ist das Funktional F_{XC} zusätzlich abhängig von Ableitung höherer Ordnungen ($F_{XC}[\rho, \nabla\rho, \nabla^2\rho]$) oder von der kinetischen Energie-Dichte der Orbitale τ ($F_{XC}[\rho, \nabla\rho, \tau]$). Ein Beispiel für GGA ist das Funktional τ -*HCTH*. Ein großer Fortschritt auf diesem Gebiet war die Einführung der sog. Hybrid-Funktionale. Bei dieser Methode wird der Austauschterm mit der Hartree-Fock-Methode, die Korrelation mit der DFT-Methode berechnet. Die richtige Mischung von HF zu DFT ist dabei für den Erfolg der Methode entscheidend. Je nach System kann eine andere Mischung zum Erfolg führen. Ein allgemein bewährtes Hybrid-Funktional ist *B3LYP*; es verwendet einen HF-Anteil von etwa 20%. *B3LYP* (Becke-Half&Half-Lee-Yang-Par) verwendet eine Mischung von 50:50 HF/DFT. *B3LYP*, *BHLYP* sind verlässlich hinsichtlich der Vorhersage von Bindungslängen und Winkeln.

Berechnung angeregter Zustände: die TDDFT-Methode. Mit der TDDFT (*Time Dependent Density Functional Theory*) Methode ist es möglich elektronisch angeregte Zustände zu berechnen. Die Basis der TDDF-Theorie sind die zeitabhängigen Analoga der HK-Theoreme: die Runge-Gross (RG-) Theoreme. Die RG-Theoreme zeigen eine lineare Beziehung zwischen zeitabhängiger Elektronendichte und einem zeitabhängigen äußeren Potentials [34]. Die TDDFT Methoden berechnen die frequenzabhängige Antwort der Elektronendichte auf eine äußere, zeitabhängige Störung, z. B. eines oszillierendes elektrisches Feldes.

2. Molekülschwingungen

2.1. Der Quantenharmonische Oszillator

Zweiatomige Moleküle. Um zu einer quantenmechanischen Beschreibung der Schwingung eines Moleküls zu gelangen, muss die Schrödingergleichung (1.4) für eine geeignete Potentialform gelöst werden. Innerhalb der Born-Oppenheimer-Näherung vereinfacht sich das Problem durch Anwendung des Separationsansatzes (Kap. 1.2) ¹. Welche Potentialform eine gute Näherung darstellt, hängt maßgeblich davon ab wie stark das System um seine Gleichgewichtslage R_e schwingt. Entwickelt man die potentielle Energie $V(R)$ um die Gleichgewichtslage in eine Taylor-Reihe (2.1), stellt man fest, dass der lineare Term verschwindet². Der erste Term trägt nichts zur Dynamik des Systems bei. Je weiter sich das System von der Gleichgewichtslage entfernt, desto mehr Gewicht bekommen die höheren Glieder der Reihe

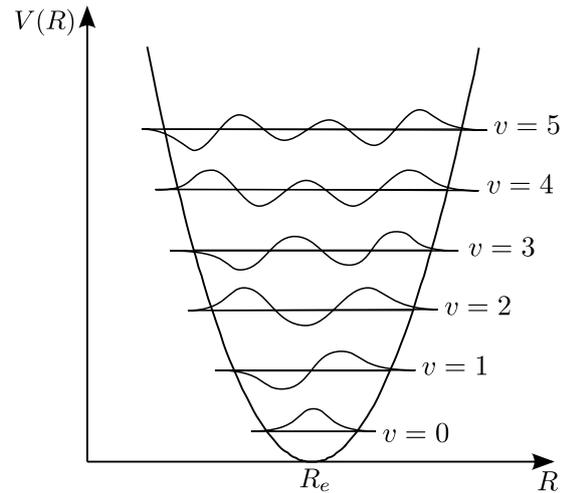


Abbildung 2.1.: Potentialform des Quantenharmonischen Oszillators.

$$V(R) = V(R_e) + \underbrace{\frac{dV}{dR}\bigg|_{R_e}}_{:=0} (R - R_e) + \frac{1}{2} \frac{d^2V}{dR^2}\bigg|_{R_e} (R - R_e)^2 + \dots \quad (2.1)$$

Bricht man nach dem quadratischen Term ab, so erhält man die Potentialform einer harmonischen Schwingung: Die potentielle Energie $V(R)$ variiert parabelförmig mit der Auslenkung aus der Gleichgewichtslage R_e (Hooksches Gesetz)

$$V(R) - V(R_e) = \frac{k(R - R_e)^2}{2}, \quad (2.2)$$

¹Der vollständige Lösungsweg wird erschöpfend in der Literatur behandelt [35].

²Die potentielle Energie besitzt *per definitionem* an der Stelle R_e ein Minimum.

wobei $k = \frac{d^2V}{dR^2}$ die Kraftkonstante der Bindung ist. Setzt man Gl.(2.2) in die Schrödingergleichung ein, ergeben sich die Energieeigenwerte des Quantenharmonischen Oszillators zu

$$E(v) = h\nu\left(v + \frac{1}{2}\right), \quad (2.3)$$

mit der Schwingungsquantenzahl $v = 0, 1, 2, \dots$, der Frequenz ν und dem Planckschen Wirkungsquantum h . Aus der Heisenbergschen Unschärferelation ergibt sich, dass die Moleküle selbst bei 0° K eine Nullpunktsenergie $E(0) = \frac{1}{2}h\nu$ besitzen. Die Frequenz ν , mit der die Moleküle schwingen, ist abhängig von der reduzierten Masse μ und der Kraftkonstanten k

$$\nu = \frac{1}{2c_0\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{mit } \mu = \frac{m_1 + m_2}{m_1 + m_2}, \quad (2.4)$$

wobei c_0 die Vakuumlichtgeschwindigkeit ist. Eine Schwingung ist also umso energiereicher, je größer die Kraftkonstante k , d. h. die Stärke der Bindung ist bzw. je kleiner die reduzierte Masse μ ist. Dieser Masseneffekt lässt sich in der Schwingungsspektroskopie in Form des sog. Isotopieeffekt bei der Zuordnung von Schwingungsbanden ausnutzen. Die Abstände zwischen den Energieniveaus $E_{\nu+1} - E_\nu$ sind äquidistant $h\nu$ (Abb. 2.1). Die Potentialwände sind unendlich hoch und es gibt unendlich viele Energieniveaus. Die harmonische Näherung ist nur für die untersten Schwingungsquantenzahlen bis etwa $v = 1$ eine gute Näherung (Abb.2.2).

2.2. Der Quantenanharmonische Oszillator

Je stärker Moleküle um ihre Gleichgewichtslage schwingen, desto anharmonischer wird ihr Verhalten, d. h. neben dem quadratischen können nun auch kubische oder höhere Glieder von Gl.(2.1) nicht mehr vernachlässigt werden. Der größte Nachteil der harmonischen Näherung besteht jedoch in der Unzulänglichkeit Bindungsbrüche zu beschreiben. Bei entsprechend starker Auslenkung kommt es zur Dissoziation: Die Erhöhung des internuklearen Abstandes R führt dazu, dass die Kraftkonstante k immer geringer wird ($\lim_{R \rightarrow \infty} k = 0$). Die potentielle Energie nähert sich mit abnehmenden k asymptotisch der Dissoziationsenergie D_e . Diese mechanische Anharmonizität³ bewirkt, dass die Energieniveaus eine gegen die Dissoziationsenergie konvergierende Folge bilden. Bei einem realistischen Modell würde man außerdem für kleine internukleare Abstände $R_0 \rightarrow 0$ eine überproportionale Zunahme der potentiellen Energie $V(R)$ erwarten, da sich die positiv geladenen Kerne immer stärker gegenseitig abstoßen.

Eine empirisch gefundene Potentialform, die dieses anharmonische Verhalten beschreibt und zudem noch analytisch behandelt werden kann, ist das Morse-Potential

$$V(R) = D_e[1 - e^{-\alpha(R-R_e)}]^2 \quad (2.5)$$

in Abb. 2.2. Der Parameter α ist ein Maß für die Anharmonizität des Potentials und lässt sich an das jeweilige Experiment anfitzen.

³Mechanisch deswegen, weil diese Anharmonizität ein Analogon zur mechanischen Feder darstellt.

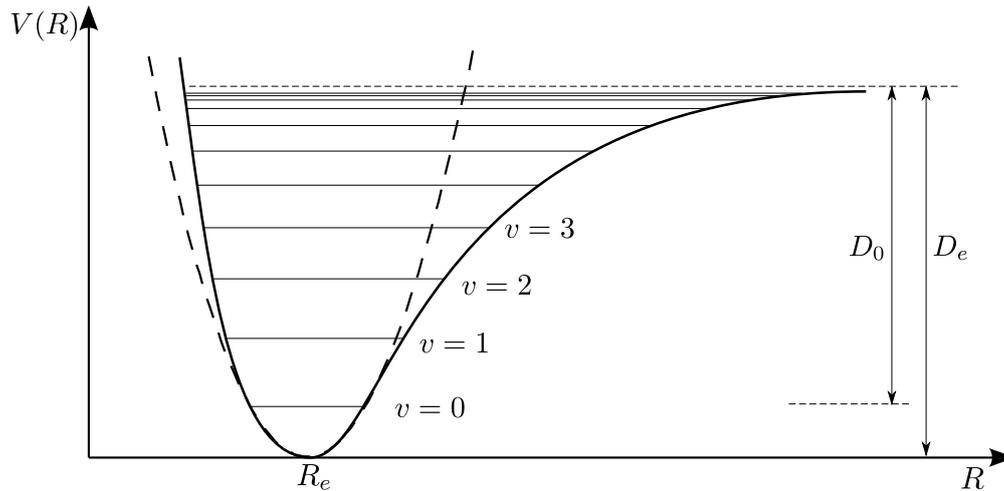


Abbildung 2.2.: Potentialform des Quantenanharmonischen Oszillators mit Schwingungsenergieniveaus. D_e ist die Dissoziationsenergie bezüglich des Potentialminimums, D_0 bezieht sich auf den untersten Schwingungszustand mit $v = 0$. Zum Vergleich ist gestrichelt das harmonische Potential eingezeichnet.

Polyatomare Moleküle. Ein N -atomares Molekül besitzt insgesamt $3N$ Freiheitsgrade. Davon entfallen drei auf die Translation (Bewegungskomponenten in x -, y - und z -Richtung). Bei gewinkelten Molekülen entfallen zusätzlich drei Freiheitsgrade auf die Rotation um die drei Trägheitsachsen. Lineare Moleküle besitzen einen Rotationsfreiheitsgrad weniger, da die Kerne auf der Molekülachse als Punktmassen aufgefasst werden (es resultiert kein Trägheitsmoment entlang der Kernverbindungsachse). Die verbleibenden Freiheitsgrade sind Vibrations-Freiheitsgrade ($3N-6$ für gewinkelte, $3N-5$ für lineare Moleküle). Für kleine Schwingungsenergien lässt sich jede Molekülschwingung in guter Näherung in eine Linearkombination von sog. Normalschwingungen (im Folgenden mit Q bezeichnet) zerlegen. Eine Normalschwingung ist eine spezielle Lösung der Normalkoordinatenanalyse⁴ (NKA), bei der alle Kerne eine harmonische Bewegung vollziehen, d. h. sie schwingen in Phase mit derselben Frequenz (aber i. A. mit unterschiedlicher Amplitude), der Molekülschwerpunkt bleibt stets invariant. Innerhalb der BO-Näherung kann man daher für jede Normalmode ein harmonisches Potential annehmen; Kopplungen zwischen Normalmoden werden dabei nicht berücksichtigt (siehe Kap. 2.5.3).

2.3. Vibronische Übergänge und das Franck-Condon-Prinzip

Im Folgenden soll der optische Übergang zwischen zwei elektronischen Zuständen bei gleichzeitiger Schwingungsanregung (vibronische Anregung) erläutert werden. Für die

⁴Lösung eines Eigenwertproblems, wobei die Normalschwingungen die Eigenvektoren und die zugehörigen Normalfrequenzen die Eigenwerte darstellen.

Schwingungsspektroskopie ist es unerlässlich die Faktoren zu kennen, welche die Intensität der auftretenden Banden erklären. Das Basismodell zur Beschreibung vibronischer Übergänge bildet das Franck-Condon- (FC-) Prinzip.

Die Intensität eines optischen Übergangs ist direkt proportional zum Betragsquadrat des Übergangsdipolmoments

$$I \propto |\boldsymbol{\mu}_{fi}|^2, \quad (2.6)$$

wobei $\boldsymbol{\mu}_{fi}$ einen durch das E-Feld vermittelten Übergang zwischen zwei, sich in ihrer Elektronendichteverteilungen unterscheidenden Zuständen, $|i\rangle$ und $|f\rangle$, beschreibt ⁵

$$\boldsymbol{\mu}_{fi} = \langle f | \hat{\boldsymbol{\mu}} | i \rangle. \quad (2.7)$$

Der Dipolmomentoperator $\hat{\boldsymbol{\mu}}$ beschreibt die Fähigkeit des Moleküls mit dem E-Feld wechselzuwirken. Im Falle einer Punktladung ist $\hat{\boldsymbol{\mu}}$ ein einfacher, multiplikativer Operator. Im Falle eines Moleküls ist $\hat{\boldsymbol{\mu}}$ die Summe über alle Elektron- \mathbf{r}_k und Kernkoordinaten \mathbf{R}_I des Moleküls multipliziert mit der Elementarladung e

$$\hat{\boldsymbol{\mu}} = -e \sum_k \mathbf{r}_k + e \sum_I Z_I \mathbf{R}_I, \quad (2.8)$$

mit Z_I der Kernladungszahl.

Innerhalb des Gültigkeitsbereiches der BO-Näherung wird der elektronische Übergang so schnell vollzogen ($\sim 10^{-15}$ s), dass sich die Kernkoordinate nicht ändert - der Übergang verläuft vertikal. Erst danach fangen die Kerne an sich auf das neue Kraftfeld, welches aus der Änderung der elektronischen Dichte resultiert, einzustellen. Dies erlaubt die Faktorisierung von elektronischer und Schwingungswellenfunktion in den jeweiligen Zuständen. Man erhält folgenden Ausdruck für das Übergangsdipolmoment:

$$\boldsymbol{\mu}_{fi} = \langle \psi_{el}^f \psi_{vib}^f | \hat{\boldsymbol{\mu}} | \psi_{el}^i \psi_{vib}^i \rangle \quad (2.9)$$

Das Franck-Condon-Prinzip macht an dieser Stelle eine Aussage, wann ein Dipolübergang mit Schwingungsbeteiligung erlaubt bzw. verboten ist. Setzt man Gl.(2.8) in Gl.(2.9) ein

$$\boldsymbol{\mu}_{fi} = -e \sum_k \langle \psi_{el}^f | \mathbf{r}_k | \psi_{el}^i \rangle \underbrace{\langle \psi_{vib}^f | \psi_{vib}^i \rangle}_S + e \sum_I Z_I \underbrace{\langle \psi_{el}^f | \psi_{el}^i \rangle}_{=0} \langle \psi_{vib}^f | \mathbf{R}_I | \psi_{vib}^i \rangle, \quad (2.10)$$

so erkennt man, dass die Kernkomponente von $\boldsymbol{\mu}_{fi}$ keinen Beitrag erbringt⁶. Ein vibronischer Übergang ist somit erlaubt, wenn das Überlappungsintegral S und damit der sog. Frank-Condon-Faktor (S^2) nicht verschwindet⁷. Dies ist i. A. erfüllt, da die Wellenfunktionen in den Zuständen $|i\rangle, |f\rangle$ Eigenfunktionen verschiedener Hamiltonoperatoren (bildlich: unterschiedlicher Potentialformen) und damit nichtorthogonal sind. Es gilt:

$$\langle \psi_{vib}^f | \psi_{vib}^i \rangle = \delta_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{falls } |\psi_{vib}^f\rangle \not\perp |\psi_{vib}^i\rangle \\ 0 & \text{falls } |\psi_{vib}^f\rangle \perp |\psi_{vib}^i\rangle \end{cases}, \quad (2.11)$$

⁵ $f = final \rightarrow$ Endzustand und $i = initial \rightarrow$ Anfangszustand.

⁶ Das Integral $\langle \psi_{el}^f | \psi_{el}^i \rangle$ verschwindet aufgrund der Orthogonalität beider Zustände.

⁷ neben der Bahnauswahlregel (für den elektronischen Teil $\langle \psi_{el}^f | \mathbf{r}_k | \psi_{el}^i \rangle$) Kap. 2.5.2.

In Kapitel 2.5 wird gezeigt, dass die Forderung nach Nichtorthogonalität des Integranden von S äquivalent ist zu der Forderung, dass das direkte Produkt der Symmetrierassen der Schwingungswellenfunktionen die totalsymmetrische Darstellung enthalten müssen.

In Abb. 2.3 ist das FC-Prinzip anschaulich dargestellt: Ein Übergang zwischen einem Schwingungszustand des elektronischen Grundzustandes und einem Schwingungszustand des angeregten elektronischen Zustandes ist umso intensiver, je ähnlicher sich die Schwingungswellenfunktionen beider Zustände sind. Die Schwingungswellenfunktionen mit der größten Ähnlichkeit besitzen das größte Überlappungsintegral S . Die Anregung erfolgt vertikal aus dem Besetzungsmaximum des untersten vibronischen Zustands hinein in den Bereich des angeregten vibronischen Zustandes, der in der Nähe eines klassischen Umkehrpunktes liegt. Im Bereich der klassischen Umkehrpunkte ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen am größten, da dort ihre kinetische Energie am geringsten ist.

Unterscheiden sich die Gleichgewichtsgeometrien im Zustand $|i\rangle$ und $|f\rangle$ nur geringfügig, so sollte nach dem FC-Prinzip der Übergang ohne Änderung der Schwingungsquantenzahl der intensivste sein ($\Delta v = 0$). Unterscheidet sich die Geometrie im elektronischen Grundzustand erheblich von der im elektronisch angeregten Zustand, kommt es im Spektrum zu Schwingungsprogressionen, d. h. die Schwingungsquantenzahl ändert sich bei der Anregung ($\Delta v > 0$). Dieses Prinzip lässt sich auch auf Übergänge zwischen angeregten und ionischen Zustand übertragen: Ein Ion sollte bevorzugt in dem Schwingungszustand mit derselben Schwingungsquantenzahl wie der Ausgangszustand gebildet werden. Man spricht von der $\Delta v = 0$ Vorzugsregel (*propensity rule*) [36], [37].

Ob ein vibronischer Übergang beobachtet werden kann, wird neben dem Franck-Condon-Faktor durch Besetzungsdichte des Ausgangszustandes bestimmt. Im thermischen Gleichgewicht gilt für die Besetzung eines Schwingungszustandes mit $v = l$ ($l > 0$) in Bezug auf die Besetzung des schwingungslosen Grundzustandes ($v = 0$) die Boltzmann-Gleichung

$$\frac{N_{v,l}}{N_{v,0}} = \exp \left[-\frac{(E_{v,l} - E_{v,0})hc}{k_B T} \right] \quad (2.12)$$

$N_{v,l}$	= Besetzungsdichte des Schwingungszustandes mit $v = l$
$N_{v,0}$	= Besetzungsdichte des schwingungslosen Grundzustandes
$E_{v,l} - E_{v,0}$	= Energiedifferenz der Zustände $ l\rangle_v$ und $ 0\rangle_v$
h	= Planksches Wirkungsquantum
c	= Lichtgeschwindigkeit
T	= Thermodynamische Temperatur
k_B	= Boltzmann Konstante

Die typische Bandenstruktur, die aus einem elektronischen Übergang zwischen Mannigfaltigkeiten thermisch-besetzter Schwingungszustände von einem Anfangszustand $|\psi_v^i\rangle$ in

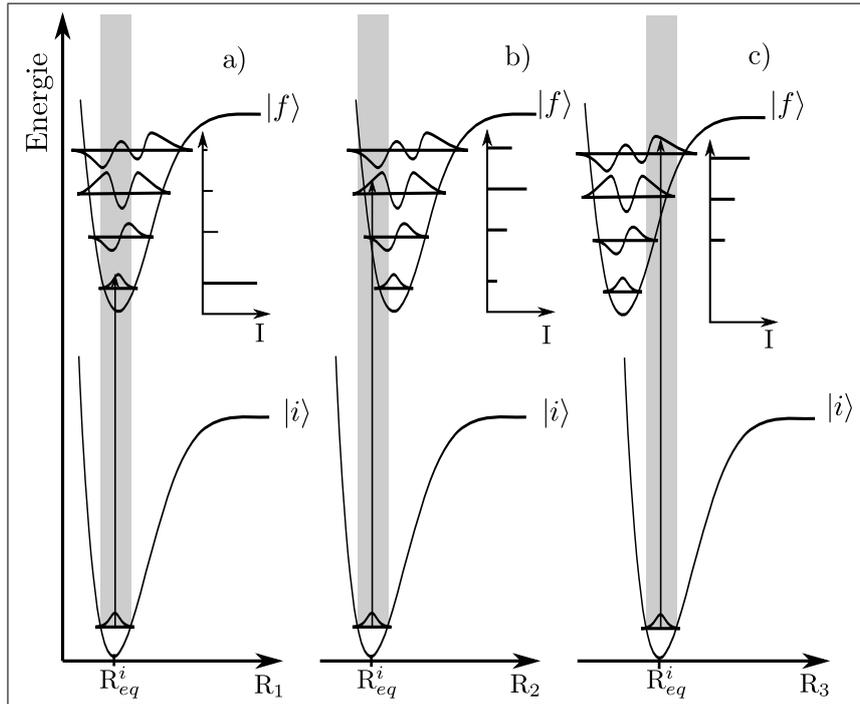


Abbildung 2.3.: a) Minimal abweichende Gleichgewichtsgeometrien, b) Kernabstand im Zustand $|i\rangle$ entlang der Koordinate R_2 geringer, c) Kernabstand im Zustand $|f\rangle$ entlang der Koordinate R_3 geringer. Die eingebundenen Graphen zeigen die Intensitäten I der Schwingungsprogressionen. Der intensivste Übergang wird als Franck-Condon-Maximum bezeichnet.

einen Endzustand $|\psi_v^f\rangle$ resultiert, kann damit für eine gegebene Temperatur T wie folgt in Condon-Näherung wiedergegeben werden:

$$I(\omega, T) = Z^{-1} |\mu_{fi}|^2 \sum_{m,n} e^{-E(\nu)/k_B T} |\langle \psi_{vib}^n | \psi_{vib}^m \rangle|^2 \delta(\omega - [E_n - E_m + \Delta E_{if}]), \quad (2.13)$$

wobei Z die Zustandssumme des Anfangszustandes und ΔE_{if} der elektronische Energieunterschied zwischen Anfangs- und Endzustand ist, δ bezeichnet die Dirac-Funktion [38].

2.4. Berechnung von Franck-Condon-Faktoren

In dem vorangegangenen Abschnitt wurde gezeigt wie sich der Ausdruck für den Franck-Condon-Faktor aus der Faktorisierung des Ausdrucks für das Übergangsdipolmoment herleiten lässt. Franck-Condon-Faktoren, also die Quadrate der Überlappungs-Integrale von Schwingungswellenfunktionen zweier elektronischer Zustände, spielen eine wichtige Rolle für alle physiko-chemischen Prozesse, bei denen es zu Übergängen zwischen elektronischen Zuständen kommt: Sie bestimmen maßgeblich die Gestalt von elektronischen

Absorptions- und Emissionsspektren, die Raten strahlungsfreier Prozesse, Innerer Umwandlung (internal conversion) und Intersystem Crossing [38]. Dieser Abschnitt widmet sich nun der Berechnung der FC-Faktoren (bzw. FC-Integrale).

Wie in Kap. 2.3 gezeigt, reduziert sich innerhalb der Franck-Condon-Näherung die Auswertung der Intensitäten vibronischer Übergänge auf das Überlappungsintegral $S = \langle \psi'_v | \psi''_v \rangle$. Dieses dient daher als Ausgangspunkt für die weiteren Überlegungen. Jede Schwingungswellenfunktion ist das Produkt eindimensionaler Wellenfunktionen, die sich als Lösung der Schrödinger-Gleichung für den harmonischen Oszillator ergeben:

$$|\psi_v\rangle = \prod_{k=1}^{3N-6} \mathcal{N}_{v_k} H_{v_k}(Q_k) e^{-\frac{\omega_k Q_k^2}{2\hbar}} \quad (2.14)$$

mit den von der Schwingungsquantenzahl v abhängigen Hermitpolynomen H_v und dem Normierungsfaktor

$$\mathcal{N}_{v_k} = \frac{\omega_k}{\hbar \pi^{\frac{1}{4}} (2^{v_k} v_k!)^{\frac{1}{2}}} . \quad (2.15)$$

Damit folgt für das Überlappungsintegral S

$$\langle \psi'_{v_1} | \psi''_{v_2} \rangle = \mathcal{N}_{v'_1} \mathcal{N}_{v''_2} \iint_{-\infty}^{+\infty} H_{v'_1}(Q'_1) \exp\left(-\frac{\omega_1 Q'^2_1}{2\hbar}\right) H_{v''_2}(Q''_2) \exp\left(-\frac{\omega_2 Q''^2_2}{2\hbar}\right) dQ'_1 dQ''_2 . \quad (2.16)$$

Im eindimensionalen Fall sind Q'_k und Q''_k über eine einfache Verschiebung l der Gleichgewichtslage miteinander verknüpft

$$Q''_k = Q'_k - l . \quad (2.17)$$

Für den Fall eines vibronischen Übergang aus dem schwingungslosen Grundzustand $|\psi'_{v_1}\rangle \leftarrow |0\rangle$, $H_0 = 1$, welcher für Molekularstrahl-Experimente eine wichtige Rolle spielt, folgt somit

$$\langle \psi'_{v_1} | 0 \rangle = \mathcal{N}_0 \mathcal{N}_{v'_1} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{\omega_0 (Q'_1 - l)^2}{2\hbar}\right) H_{v'_1}(Q'_1) \exp\left(-\frac{\omega_1 Q'^2_1}{2\hbar}\right) dQ'_1 . \quad (2.18)$$

Im mehrdimensionalen Fall sind die Normalkoordinaten Q_k über die Abstandskoordinaten u_i der Kerne i wie folgt verknüpft [8]

$$m_i^{\frac{1}{2}} u_i = \sum_{k=1}^{3N} l_{\alpha,k} Q_k , \quad (2.19)$$

wobei $l_{\alpha,k}$ die Elemente einer $[3N] \times [3N - 6]$ orthogonalen Matrix \mathbf{L} darstellen. \mathbf{L} verknüpft die massegewichteten kartesischen Abstandskoordinaten mit den Normalkoordinaten. Diese wird von der Hesse-Matrix während einer Normalkoordinatenanalyse erzeugt. Die Abhängigkeit von \mathbf{L} von den Kraftkonstanten k_{ij} , welche sich in Anfangs- und Endzustand unterscheiden, führt dazu, dass sich die Normalkoordinaten Q'_k und

Q''_k ebenfalls unterscheiden. Aus Gl. (2.14) wird ersichtlich, dass jede Schwingungswellenfunktion in einem unterschiedlichen Satz von Normalkoordinaten ausgedrückt wird, was die Berechnung der Überlappungsintegrale zum Problem macht. Um dieses Problem zu lösen, müsste man die Normalkoordinaten des einen elektronischen Zustands in der Basis des anderen elektronischen Zustands ausdrücken. Diese Transformation ist jedoch in den meisten Fällen nicht trivial, und es müssen Rotationen und Mischungen der Normalkoordinaten beim elektronischen Übergang bedacht werden. *Duschinsky* [39] war der erste, welcher zur Lösung dieses Problems eine lineare Transformation zwischen den Normalkoordinaten Q'_k und Q''_k vorschlug

$$Q''_k = \sum_k S_{kr} Q'_r + d_k \quad (2.20)$$

bzw. in Matrixschreibweise

$$\mathbf{Q}'' = \mathbf{S} \mathbf{Q}' + \mathbf{d} . \quad (2.21)$$

Die Matrix \mathbf{S} wird als Duschinsky-Matrix bezeichnet und beschreibt die Rotation, der Verschiebevektor \mathbf{d} die Translation zwischen den Normalkoordinaten Q'_k und Q''_k . Beide sind mit der Matrix \mathbf{L} wie folgt verknüpft

$$\mathbf{S} = (\mathbf{L}'')^{-1} \mathbf{L}' \quad (2.22)$$

$$\mathbf{d} = (\mathbf{L}'')^{-1} \mathbf{M}^{\frac{1}{2}} (\mathbf{r}''_{eq} - \mathbf{r}'_{eq}) . \quad (2.23)$$

\mathbf{M} ist eine diagonale $[3N] \times [3N]$ Matrix, welche aus den atomaren Massen besteht. \mathbf{r}''_{eq} und \mathbf{r}'_{eq} sind Vektoren der Gleichgewichtsgeometrien von Anfangs- und Endzustand. Die Duschinsky-Matrix korreliert somit die Normalmoden zweier elektronischer Zustände. Sie gibt Aufschluss darüber wie sich die Normalmoden bei einem elektronischen Übergang bezüglich ihrer energetischen Lage bzw. ihres Auslenkungsmusters ändern. In Kap. 6 wird genauer auf die Darstellung und den Informationsgehalt der Duschinsky-Matrix eingegangen. Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass Gl. (2.20) nur zu sinnvollen Ergebnissen führt, wenn die Geometrien der beiden Zustände so ausgerichtet sind, dass sie die Eckart-Gleichung [40] erfüllen. Allgemein ist diese gegeben, wenn die Atomkoordinaten in Standard-Orientierung vorliegen. In Fällen, in denen es zu großen geometrischen Änderungen während des Übergangs kommt, kann es zum sog. *axis switching* kommen, d. h. die Standard-Orientierungen in den beiden Zuständen unterscheiden sich stark. Unter Berücksichtigung des *axis switching* wird Gl. (2.22) zu

$$\mathbf{S} = (\mathbf{L}'')^{-1} \mathbf{B}^{-1} \mathbf{L}' , \quad (2.24)$$

wobei \mathbf{B} eine $[3N] \times [3N]$ Blockdiagonalmatrix mit der 3×3 Hougen-Watson *axis switching* Matrix \mathbf{T} [41] entlang der Diagonalen darstellt.

Der erste Ansatz zur Lösung des Franck-Condon-Integralproblems unter Einbeziehung des Duschinsky-Effekts wurde von *Sharp* und *Rosenstock* [42] mit Hilfe des Formalismus der erzeugenden Funktionen erbracht. Dabei wird der Ausdruck für die einzelnen

Franck-Condon-Integrale in eine endliche Reihe expandiert. Aufbauend auf diesem Modell entwickelten *Doktorov, Malkin* und *Manko* [43, 44] die Methode der kohärenten Zustände, welche die multidimensionalen Franck-Condon-Integrale mit Hilfe einer Rekursionsformel löst und exakt in harmonischer Näherung ist. Für die Herleitung dieser Rekursionsbeziehungen sei an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen [45].

2.5. Molekülsymmetrie

Die Symmetrie eines Moleküls ist nicht nur eng verknüpft mit dessen Struktur, sondern auch mit dessen physikalischen Eigenschaften. Die systematische mathematische Beschreibung dieser Zusammenhänge ist durch die Gruppentheorie gegeben [46]. Einen Einblick zum Verständnis des Zusammenhangs zwischen geometrischen und physikalischen Eigenschaften bietet das *Noether-Theorem*, es stellt eine Äquivalenz zwischen den Symmetrien oder genauer Invarianzen eines physikalischen Systems und seiner Erhaltungsgrößen fest [47]. Diese Größen bleiben nach bestimmten Transformationen, den sog. Symmetrieoperationen (Translation, Rotation etc.), unverändert (invariant). Hierzu folgende Übersicht:

- Translationsinvarianz in der Zeit \rightarrow Energieerhaltung
- Translationsinvarianz im Raum \rightarrow Impulserhaltung
- Rotationsinvarianz \rightarrow Drehimpulserhaltung

Da für spektroskopische Übergänge Impuls- bzw. Drehimpulserhaltungssätze erfüllt sein müssen, ist es nicht verwunderlich, dass beinahe alle spektroskopischen Auswahlregeln (siehe 2.5.2) auf Symmetrieüberlegungen basieren. Symmetrieüberlegungen vereinfachen darüber hinaus quantenchemische Rechnungen enorm⁸.

2.5.1. Punktgruppen

Eine Punktgruppe \mathcal{P} ist eine mathematische Gruppe, d. h. sie erfüllt die Gruppenaxiome. Die Punktgruppe fasst alle Symmetrieelemente⁹ und Symmetrieoperationen einer Punktmenge, z. B. eines Moleküls, zusammen. Im Anhang Kap. V Tab. 16.1, 16.2 sind die Punktgruppen, Symmetrieelemente und Symmetrieoperationen aufgelistet. Während der Durchführung einer Symmetrieoperation bleibt stets (mindestens) ein Punkt, der Schwerpunkt, im Raum fix - daher der Name Punktgruppe. Jedes Molekül lässt sich anhand seiner Symmetrieelemente eindeutig einer bestimmten Punktgruppe zuordnen. Man verwende hierzu etwa das Fließschema (siehe Anhang 16.1).

Elektronische Zustände sowie Normalschwingungen lassen sich in Symmetrierassen $\Gamma(\psi)$ einteilen. Die Symmetrierassen $\Gamma(\psi)$ geben das Transformationsverhalten einer Wellenfunktion (bzw. eines Zustands) unter den Symmetrieoperationen einer Punktgruppe an.

⁸siehe Repräsentationstheorie Ref. [48]

⁹Symmetrieelemente sind diejenigen Raumelemente (Punkt, Gerade, Ebene etc.), die durch eine Symmetrieoperation auf sich selbst abgebildet werden.

Die Symmetrierassen einer bestimmten Punktgruppe werden in den sog. Charaktertafeln zusammengefasst (Anhang Kap. V). Elektronische Zustände werden i. A. mit Großbuchstaben, Schwingungen mit kleinen Buchstaben gekennzeichnet: Die Symmetrierasse $\Gamma(\psi) = A$ kennzeichnet Symmetrie, B Antisymmetrie bezüglich der C_2 -Achse. Die Indizes 1 und 2 (z. B. in A_1 oder B_2) kennzeichnen Symmetrie oder Antisymmetrie bezüglich der $\sigma_v(xz)$ -Spiegelebene. In der C_S Punktgruppe existiert keine Drehachse, daher wird nur zwischen Symmetrie (A') und Antisymmetrie (A'') bezüglich der Spiegelebene σ_h unterschieden. Darüber hinaus existieren weitere, für diese Arbeit irrelevante Symmetrierassen (E, T, G, H) (siehe Ref. [48]).

Die möglichen Symmetrierassen der Normalschwingungen sind ebenfalls durch die Punktgruppe vorgegeben. In der Punktgruppe C_{2v} beispielsweise finden sich die Symmetrierassen A_1, B_1, A_2 und B_2 . Die Schwingungsmoden eines Moleküls mit C_{2v} Punktgruppe erhalten dann die Symmetriebezeichnungen a_1, b_1, a_2 und b_2 . Die Verteilung der Symmetrierassen über die $3N-6=30$ Normalmoden erhält man aus einer Normalkoordinatenanalyse. Für das 1,3,2-DCFB (Symmetrie C_{2v})¹⁰ erhält man folgende Verteilung der möglichen Symmetrierassen: $\Gamma_{C_{2v}}(\psi) = 11 \times a_1, 10 \times b_2, 3 \times a_2, 6 \times b_1$. Analog folgt für die übrigen DCFB (alle C_S Symmetrie) folgende Verteilung: $\Gamma_{C_S}(\psi) = 21 \times a', 9 \times a''$

2.5.2. Symmetrien und Auswahlregeln

Wie bereits in Kap. 2.3 für einen vibronischen Übergang gezeigt, werden die Auswahlregel aus den Übergangsmatrixelementen $\langle f | \mathcal{O} | i \rangle$ hergeleitet, wobei \mathcal{O} einen beliebigen Operator bezeichnen soll. Die Übergangsmatrixelemente lassen sich auch als Integrale auffassen. Verschwindet dieses Integral, dann ist der jeweilige spektroskopische Übergang verboten. Die Symmetrieeigenschaften des Integranden entscheiden darüber, ob ein Integral verschwindet oder nicht. Welche Symmetrieeigenschaften das sind, wird im Folgenden am Beispiel eines **elektronischen Übergangs** (Bahnauswahlregel) erläutert.

Für das Übergangsdipolmoment zwischen einem unteren und oberen elektronischen Zustand $|\psi_{el}^i\rangle$ und $|\psi_{el}^f\rangle$ gilt:

$$\boldsymbol{\mu}_{el} = \langle \psi_{el}^f | \mathbf{r}_k | \psi_{el}^i \rangle \quad (2.25)$$

Der elektronische Übergang ist dann erlaubt, wenn dieses Integral nicht verschwindet. Ein Integral ist nur dann von Null verschieden, wenn der Integrand unter allen Symmetrietransformationen invariant ist, d. h. der Integrand muss wie die totalsymmetrische Darstellung der jeweiligen Punktgruppe transformieren. Um zu prüfen, ob diese Forderung erfüllt ist, bildet man das direkte Produkt der Symmetrierassen

$$\Gamma(\psi_{el}^f) \times \Gamma(\mathbf{r}_k) \times \Gamma(\psi_{el}^i) \supset A. \quad (2.26)$$

Dieses muss die totalsymmetrische Darstellung A enthalten¹¹. Da das Kopplungselement $|\mathbf{r}_k|$ (elektrischer Dipolmomentoperator) eine vektorielle Größe mit einer gegebenen

¹⁰Höchstzählige Drehachse (C_{2v}) wird als z -Achse definiert. Die x -Achse steht senkrecht zur Molekülebene, Achsenkonvention nach Mulliken [49]

¹¹Sind alle beteiligten Zustände nichtentartet, kann statt „ \supset “ ein „ $=$ “ gesetzt werden.

Richtung darstellt, besitzt es dieselben Symmetrieeigenschaften wie der Translationsvektor T (in kartesischen Koordinaten):

$$\Gamma(\mathbf{r}_k) = \begin{pmatrix} \Gamma(r_x) \\ \Gamma(r_y) \\ \Gamma(r_z) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \Gamma(T_x) \\ \Gamma(T_y) \\ \Gamma(T_z) \end{pmatrix}. \quad (2.27)$$

Unter der Voraussetzung nichtentarteter Zustände gilt:

$$\begin{aligned} \Gamma(\psi_{el}^f) \times \Gamma(T_x) \times \Gamma(\psi_{el}^i) &= A \\ \Gamma(\psi_{el}^f) \times \Gamma(T_y) \times \Gamma(\psi_{el}^i) &= A \\ \Gamma(\psi_{el}^f) \times \Gamma(T_z) \times \Gamma(\psi_{el}^i) &= A \end{aligned} \quad (2.28)$$

Es muss also mindestens eines der drei möglichen Produkte wie die totalsymmetrische Darstellung A transformieren. Geht man von einer Anregung aus dem totalsymmetrischen, schwingungslosen Grundzustand aus, folgt mit $\Gamma(\psi_{el}^i) = A$

$$\begin{aligned} \Gamma(\psi_{el}^f) \times \Gamma(T_x) &= A \\ \Gamma(\psi_{el}^f) \times \Gamma(T_y) &= A \\ \Gamma(\psi_{el}^f) \times \Gamma(T_z) &= A \end{aligned} \quad (2.29)$$

Ein direktes Produkt aus zwei Faktoren kann nur dann gleich A sein, wenn die Faktoren identisch sind. Für Anregungen aus dem schwingungslosen Grundzustand bedeutet das, dass ein Übergang dann erlaubt, wenn die Symmetrierasse des Endzustandes $\Gamma(\psi_{el}^f)$ wie $\Gamma(T_x)$ und/oder $\Gamma(T_y)$ und/oder $\Gamma(T_z)$ transformiert [50].

2.5.3. Kopplungen und Störungen

2.5.3.1. Nicht-Condon-Effekte: Herzberg-Teller-Kopplung

Nach dem Franck-Condon-Prinzip sollte bei gleichen oder geringfügig voneinander abweichenden Potentialflächen die $\Delta v = 0$ Vorzugsregel erfüllt sein und nur totalsymmetrische Schwingungsmoden erlaubt sein. Es werden jedoch auch Übergänge beobachtet, die formal symmetrieverboten sind. Eine Erklärung wie es zu diesem Phänomen kommt, lieferten *Herzberg* und *Teller* 1933 [51]: Besitzen die beiden Zustände $|i\rangle$ und $|f\rangle$ stark unterschiedliche Gleichgewichtslagen oder Potentialkrümmungen, so ist der Integrand des Überlappungsintegral S (Gl. 2.10) nicht länger notwendig totalsymmetrisch. Der elektronische Teil von (Gl. 2.10) $\boldsymbol{\mu}_{el} = \langle \psi_{el}^f | \mathbf{r}_k | \psi_{el}^i \rangle$ ist dann nicht länger unabhängig von der Molekülschwingung - die FC-Näherung bricht zusammen. Um der Abhängigkeit von der Kernbewegung Rechnung zu tragen, wird der Ausdruck für $\boldsymbol{\mu}_{el}$ in eine Taylor-Reihe um die Gleichgewichtslage \mathbf{Q}_{eq} expandiert:

$$\boldsymbol{\mu}_{el}(\mathbf{r}, \mathbf{Q}) = \boldsymbol{\mu}_{el}(\mathbf{r}, \mathbf{Q}_{eq}) + \sum_k \left. \frac{\partial \boldsymbol{\mu}_{el}}{\partial Q_k} \right|_{\mathbf{Q}_{eq}} Q_k + \frac{1}{2} \sum_{k \neq l} \left. \frac{\partial^2 \boldsymbol{\mu}_{el}}{\partial Q_k \partial Q_l} \right|_{\mathbf{Q}_{eq}} Q_k Q_l + \dots \quad (2.30)$$

Man erhält ein elektronisches Übergangsmoment, das durch die gleichzeitige Anregung einer Schwingung k entlang der Normalkoordinate Q_k gestört ist. Die höheren Terme der Entwicklung berücksichtigen die gleichzeitige Anregung mehrerer Schwingungen. Für formal symmetrieverbotene Übergänge verschwindet zwar das Übergangsmoment nullter Ordnung, bei entsprechendem Gewicht der höheren Terme können diese dennoch Intensität gewinnen. Es werden dann Schwingungen induziert, die in einer gemeinsamen Symmetriegruppe von Anfangs- und Endzustand totalsymmetrisch sind. Es werden jene Schwingungsmoden bevorzugt, welche zu Geometrien führen, die dem Endzustand ähneln. Die Kopplung von Elektronen- und Kernbewegung stellt eine Verletzung der BO-Näherung dar; der Produktansatz Gl.(1.10) ist nicht mehr zulässig. Unabhängig von der Gültigkeit der BO-Näherung können ihre Symmetrierassen dennoch noch als Produkt geschrieben werden. Da die Symmetrierassen von μ_{el} einer Translation entspricht, gilt:

$$\Gamma(\psi_{el,v}^f) \times \Gamma(\psi_{el,v}^i) = \Gamma(\psi_{el}^f) \times \Gamma(\psi_v^f) \times \Gamma(\psi_{el}^i) \times \Gamma(\psi_v^i) \supset \{\Gamma(T_x); \Gamma(T_y); \Gamma(T_z)\} . \quad (2.31)$$

Ist Gleichung Gl.(2.31) erfüllt, so ist ein vibronischer Übergang symmetrieerlaubt.

2.5.3.2. Nicht-Born-Oppenheimer Kopplung: Vibronische Kopplung

Streng genommen handelt es sich bei der Herzberg-Teller-Kopplung bereits um eine vibronische Kopplung. Per Definition (IUPAC: PAC, 1996, 68, 2223) spricht man allerdings erst dann von vibronischer Kopplung, wenn der angeregte Zustand mit mindestens einem weiteren elektronischen Zustand koppelt. Die Kopplung von Elektronen- und Kernbewegung (Zusammenbruch der BO-Näherung) führt zu einer Mischung elektronischer Zustände. Für kleine Störungen genügt die Beschreibung dieses Effektes einem Störungsansatz: Entwickelt man den Ausdruck für die elektronische Wellenfunktion $\psi_{el}(\mathbf{Q})$, die nun explizit und nicht mehr parametrisch von den Kernkoordinaten Q abhängt, als Linearkombination um die Gleichgewichtslage Q_{eq}

$$\psi_{el}(\mathbf{Q}) = a_k \phi_k(Q_{eq}) + \sum_{i \neq k} a_i(\mathbf{Q}) \phi_i(Q_{eq}) , \quad (2.32)$$

so wird die Stärke und Ordnung (i) der Kopplung durch die Größe a_i beschrieben. Die Intensität eines durch vibronische Kopplung induzierten Übergangs ist dem Betragsquadrat von a_i direkt proportional

$$I \propto |a_i|^2 \quad (2.33)$$

Lässt man den Störoperator \hat{h} auf die Wellenfunktion ψ_{el} in Gl.(2.32) wirken und formt anschließend nach a_i um

$$a_i = \frac{\langle \phi_k(Q_{eq}) | \hat{h} | \phi_i(Q_{eq}) \rangle}{E_k(Q_{eq}) - E_i(Q_{eq})}, \quad (2.34)$$

wird durch den Nenner deutlich, dass die Intensität der durch Kopplung induzierten Bande umso stärker ist, je näher sich die koppelnden elektronischen Zustände der Energien E_k und E_i sind. Damit der Zähler nicht verschwindet, muss das Übergangsmatrixelement die totalsymmetrische Darstellung enthalten.

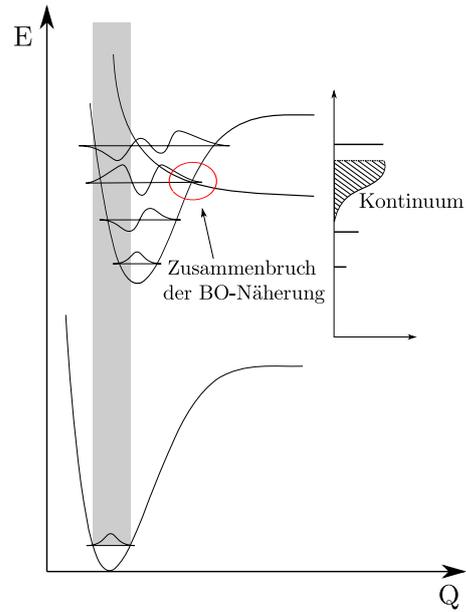


Abbildung 2.4.: Schnitt durch gekreuzte Potentialflächen entlang einer durch vibronische Kopplung induzierten Mode.

2.5.3.3. Fermi-Resonanz

Bei der Fermi-Resonanz [52] handelt es sich um eine anharmonische Kopplung. Sie tritt zwischen Schwingungszuständen nullter Ordnung auf, wobei es sich meist um eine Kopplung zwischen dem Grundton einer symmetrischen Streckschwingung und einem geraden Oberton einer asymmetrischen Biegeschwingung handelt. Ebenso sind Kopplungen zwischen Grundtönen und Kombinationsbanden möglich. In beiden Fällen kann eine derartige Kopplung nur zwischen Schwingungsniveaus gleicher Symmetrie stattfinden.

Das reale Potential, in dem die Kerne schwingen, kann in eine Taylor-Reihe entwickelt werden

$$V(\mathbf{Q}) = V(0) + \sum_k \left. \frac{\partial V}{\partial Q_k} \right|_{Q_{eq}} Q_k + \frac{1}{2} \sum_{k,l} \left. \frac{\partial^2 V}{\partial Q_k \partial Q_l} \right|_{Q_{eq}} Q_k Q_l + \frac{1}{3!} \sum_{k,l,m} \left. \frac{\partial^3 V}{\partial Q_k \partial Q_l \partial Q_m} \right|_{Q_{eq}} Q_k Q_l Q_m + \dots \quad (2.35)$$

Der Einfachheit halber sei die Nullpunktsenergie $V(0)$ gleich Null gesetzt. Der zweite Term verschwindet, da das Potential an der Stelle Q_{eq} ein Minimum aufweist. Ein Abbruch der Reihenentwicklung nach dem quadratischen Term ist nur für kleine Auslenkungen um

die Gleichgewichtslage Q_{eq} gerechtfertigt (siehe Kap. 2.2). Die höheren, anharmonische Terme erlangen Gewicht bei Anregung höherer Schwingungen. Die Eigenwerte lassen sich durch einen Störansatz bestimmen. Man teilt hierzu den Hamiltonoperator \hat{H} in den harmonischen Hamiltonoperator nullter Ordnung \hat{H}_0 und den Störoperator \hat{H}' , der die anharmonische Korrektur enthält, auf

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}' . \quad (2.36)$$

Lässt man den Störoperator \hat{H}' auf die Schwingungswellenfunktion des harmonischen Oszillators ψ_v wirken, so erhält man die Matrixelemente

$$H_{kl} = \langle \psi_{v_l} | \hat{H}' | \psi_{v_k} \rangle . \quad (2.37)$$

Besitzen ψ_{v_k} und ψ_{v_l} dieselbe Symmetrie, so stoßen sich die beiden Schwingungsniveaus $|\psi_{v_k}\rangle$ und $|\psi_{v_l}\rangle$ ab. Diese Abstoßung ΔE ist umso größer, je mehr sich die Energien der Schwingungsniveaus gleichen

$$\Delta E = \frac{H_{kl}}{E_k^0 - E_l^0} . \quad (2.38)$$

Außerdem mischen sich die Intensitäten der beiden Übergänge. Die so entstandenen Paare von Energieniveaus werden als Fermiadien bezeichnet; allgemein spricht man bei Resonanz mehrerer Niveaus von Fermipolyaden.

Ein ähnlicher Resonanzeffekt ist die Darling-Dennison-Resonanz [53]. Bei der Darling-Dennison-Resonanz kommt es zu einer Kopplung von zwei eng benachbarten Obertönen, dessen Grundtöne verschiedene Symmetrien aufweisen. So beobachtet man z. B. für H_2O die symmetrische OH-Streckschwingung ν_1 bei 3657 cm^{-1} und die asymmetrische Streckschwingung ν_3 bei 3756 cm^{-1} . Aufgrund ihrer unterschiedlichen Symmetrien, a_1 für ν_1 und b_2 für ν_3 , tritt keine Fermi-Resonanz auf. Allerdings werden die ersten Obertöne von ν_1 und ν_3 nicht bei den erwarteten 7314 cm^{-1} bzw. 7512 cm^{-1} beobachtet, sondern bei 7201 cm^{-1} bzw. 7445 cm^{-1} . Diese Abstoßung tritt aufgrund des Darling-Dennison-Resonanzeffektes auf, da ihre ersten Obertöne dieselbe Symmetrie aufweisen ($a_1 \times a_1 = a_1$ bzw. $b_2 \times b_2 = a_1$) [50].

3. Photoionisationsspektroskopie

3.1. Grundlagen

Grundlage der Photoionisation bildet der sog. „äußere photoelektrische Effekt“ (auch Hallwachs-Effekt [54]). Dieser Effekt wurde erstmals beim Bestrahlen von Metalloberflächen mit monochromatischem Licht entdeckt. Dabei zeigte sich, dass ab einer bestimmten, für das Material spezifischen Wellenlänge Elektronen (sog. Photoelektronen) aus der Metalloberfläche emittiert werden. Die Deutung dieses Phänomens bereitete zunächst Schwierigkeiten, da die kinetische Energie der emittierten Elektronen der Frequenz und nicht der Intensität des Lichtes proportional ist. Mit der klassischen Vorstellung von der Wellennatur der Lichtes ist dieses Resultat unvereinbar. Beeinflusst von Plancks Strahlungshypothese erklärte Einstein schließlich diesen Effekt mit einer korpuskularen Eigenschaft des Lichtes, d. h. mit der Existenz von Quanten der Energie $E = h\nu$, den Photonen [55]. Damit es zur Emission eines Elektrons aus der Metalloberfläche kommt, muss somit eine materialspezifische Mindestenergie, die Auslösearbeit Φ , aufgewendet werden. Besitzt das Photon eine Energie, die größer ist als die aufzuwendende Mindestenergie, so erhält das emittierte Elektron eine kinetische Energie, deren Maximalwert der Gleichung

$$E_{Kin} = h\nu_{max} - \Phi \quad (3.1)$$

genügt. Ersetzt man in (3.1) die Auslösearbeit Φ gegen die Ionisierungsenergie IE , so gelangt man zu einer Beschreibung der Photoionisation von Atomen bzw. Molekülen in der Gasphase. In erster Näherung (Vernachlässigung der Elektronenkorrelation und -reorganisation) kann die Ionisierungsenergie IE gemäß Koopmans Theorem [56] der negativen Orbitalenergie ϵ_i gleichgesetzt werden. Tritt ein Photon der Energie $h\nu$ in Wechselwirkung mit einem Molekül M , so verbleibt neben dem emittierten Elektron ein einfach geladenes Molekül-Radikal-Kation M^+ :



Neben Gl.(3.2) sind auch weitere Prozesse, wenn auch mit einer sehr viel geringeren Wahrscheinlichkeit, möglich (vgl. [50]). Genannt sei hier die Photoemission eines Elektrons mit simultaner Anregung in M^+ :



Je nach Analyt unterscheidet man zwischen Photo*elektronen*spektroskopie (PES) und Photo*ionen*spektroskopie (PIS). In der konventionellen PES verwendet man Gasentladungslampen wie die Helium-Lampe als Strahlungsquellen. Diese Lampen emittieren ein

diskretes Linienspektrum. Unter Verwendung einer dieser Linien, z. B. He(I) oder He(II), wird festfrequent eingestrahlt. Mit der He-Lampe werden Energien von $E_{He(I)} \approx 21 \text{ eV}$ erreicht, also Wellenlängen von etwa 140 nm. Bei der Bestrahlung mit 21 eV, wird sehr viel mehr Energie auf die Analyt-Moleküle übertragen, als zu deren Ionisation nötig wären (typisch Ionisierungsenergien von Molekülen liegen bei $IE \approx 7 - 14 \text{ eV}$). Die Überschussenergie wird einerseits in kinetische Energie der Photoelektronen umgewandelt, andererseits im Ion über radiative, nichtradiative oder dissoziative Relaxations-Kanäle umverteilt. Es entstehen kinetische Photoelektronen und (hoch)angeregte Molekülionen. Zur Bestimmung von Ionisierungsenergien IE oder Energien angeregter ionischer Zustände mittels PES verwendet man Zusammenhang Gl.(3.1). Die emittierte Wellenlänge der Lichtquelle ist sehr genau bekannt, die gesuchte Messgröße ist daher die kinetische Energie der Photoelektronen E_{Kin} . Die Messung der kinetischen Energie erfolgt mit einem geeigneten Analysator (Elektronenmonochromatoren oder ToF-Spektrometer \rightarrow siehe Kap.4.1). Die Auflösung der PES-Methode wird limitiert durch die experimentell schwierige Messung der kinetischen Energie. Äußere Felder und selbst das Erdmagnetfeld beeinflussen die Messung stark und müssen penibelst abgeschirmt werden. Eine Energieauflösung von (ca. 80 cm^{-1}) kann nicht unterschritten werden.

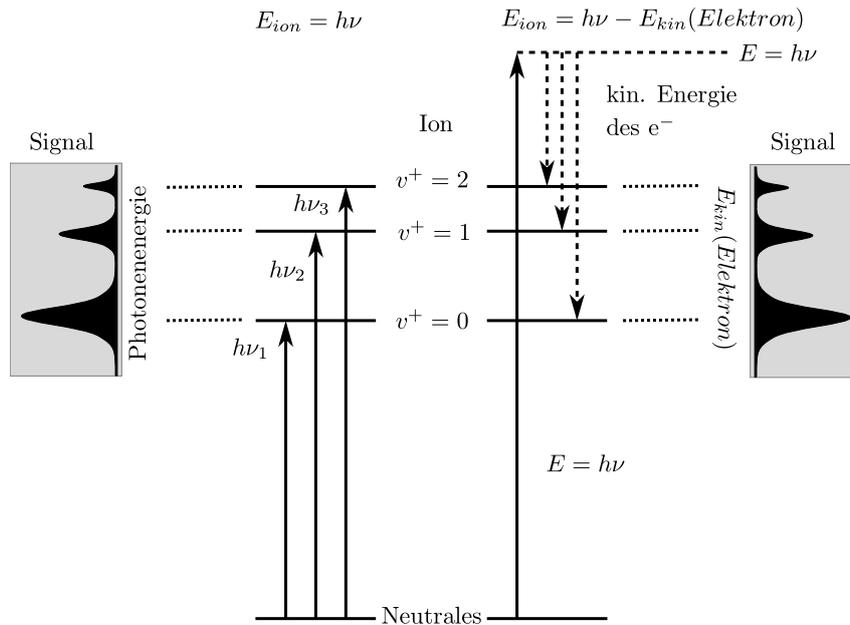


Abbildung 3.1.: Die Darstellung zeigt schematisch die unterschiedlichen Konzepte in der PES (rechts) und TPE- bzw. ZEKE- Spektroskopie (links) zur Aufnahme eines Photoelektronenspektrums.

Mit der Entwicklung leistungsstarker, monochromatischer Strahlungsquellen wie dem Farbstofflaser wurden Methoden entwickelt „Photoelektronenspektren“ zu erhalten, ohne

aufwendig und ungenau die Überschussenergie der Photoelektronen bestimmen zu müssen. Statt den Elektronenanalysator durchzustimmen, konnte nun wesentlich präziser die Wellenlänge des Lasers durchgestimmt werden. (siehe TPES 3.4, ZEKE 3.5).

3.2. Resonance Enhanced Multi Photon Ionization (REMPI) Spektroskopie

Zur Überwindung typischer Ionisierungsenergien polyatomarer Moleküle (7-14 eV) mit Hilfe der Photoionisation sind entweder experimentell schwierig zu erhaltene Einphotonenenergien im Vakuum-UV-Bereich ($\lambda < 190 \text{ nm}$) oder die gleichzeitige Absorption mehrerer Photonen von Nöten. Diese von *Maria Göppert-Mayer* [57] 1931 theoretisch vorhergesagten Multiphotonenprozesse bedürfen jedoch hinreichend großer Strahlungsintensitäten (MWcm^{-2} -Bereich) wie sie erst durch Einführung von Lasersystemen in den 1970er Jahren experimentell zugänglich wurden. Hinreichend große Lichtintensitäten vorausgesetzt, beobachtet man Photoionisation auch für $h\nu < IE$. Analog zu Gl.(3.2) folgt für den Photoeffekt unter Beteiligung von n Photonen:



Man spricht in diesem Fall allgemein von Multiphotonenionisation (MUPI) n -ter Ordnung. Prinzipiell besteht die Möglichkeit entweder über resonante Zwischenniveaus (Eigenzustände des Moleküls) oder über nichtresonante, sog. virtuelle Zwischenniveaus¹, die nur im Feld des Lasers existieren, anzuregen. 1975 wurde von Johnson *et al.* eine Arbeit publiziert, in der es erstmals gelang mittels eines Vier-Photon-Anregungsschemas Stickstoffmonoxid zu ionisieren [1]. Des Weiteren gelang es derselben Gruppe erstmals ein Ionenausbeute-Spektrum von Benzol zu erhalten, welches mittels eines Drei-Photonen-Prozesses aufgenommen wurde [2]. Erstmals angewandt wurde die **R**esonance **E**nhanced **M**ulti **P**hoton **I**onization (REMPI) Spektroskopie durch Boesl *et al.* [3] und Zandee *et al.* [4] 1978. REMPI bietet die Möglichkeit mit Hilfe mehrerer Photonen, deren Einphotonenenergien unterhalb der Ionisierungsenergie IE liegen, Molekülionen zu erzeugen. Die REMPI-Methode eignet sich hervorragend zur Untersuchung von elektronisch angeregten Zuständen, Komplexen und Clustern. Die Kombination aus Flugzeit-Massenspektrometrie (Kap. 4.1) und Molekularstrahl-Technik (Kap. 4.2) ermöglicht eine hochselektive und empfindliche Spektroskopie von Molekülen. Die Grundlagen und Vorzüge dieser Methode werden im Folgenden herausgearbeitet.

3.2.1. Resonanzverstärkung

Die Übergangswahrscheinlichkeit ist bei einem nichtresonanten Prozess (Abb. 3.2 c)) aufgrund der sehr kurzen Lebensdauer τ eines virtuellen Zustands (Subpicosekunden-Regime) um Größenordnungen geringer. Die benötigten Strahlungsintensitäten für einen

¹Näheres zum Konzept von virtuellen Zuständen findet sich bei [58], [59].

nichtresonanten Prozess liegen im $GWcm^{-2}$ -Bereich. Die Absorption von Photonen durch Moleküle ist im Allgemeinen ein Prozess mit geringer Ausbeute. Strahlt man jedoch mit einer Wellenlänge ein, die gerade der Energiedifferenz zwischen Molekülgrundzustand und angeregtem Zustand entspricht, so wird die Absorptionseffizienz durch Resonanzverstärkung um mehrere Größenordnungen gesteigert [60]. In diesem Fall spricht man von **Resonance Enhanced Multi Photon Ionization** (REMPI).

Die Wahrscheinlichkeit einer simultanen Absorption mehrerer Photonen ist aufgrund der beteiligten Absorptionsquerschnitte σ_n sehr viel geringer als die Absorption eines einzigen Photons (siehe 3.2.1). Um dennoch signifikante Ionenausbeuten Y_{Ion} mittels Mehrphotonabsorption zu erhalten, werden hohe Strahlungsintensitäten $I_n \gtrsim MWcm^{-2}$ benötigt (Laser). Die Übergangswahrscheinlichkeit $W_{f\leftarrow i}$ solcher Prozesse ist nämlich neben σ_n auch von den Strahlungsintensitäten I_k abhängig:

$$W_{f\leftarrow i} = \sigma_n \prod_{k=1}^n I_k \propto Y_{Ion} . \quad (3.5)$$

Die Entwicklung von Farbstofflasern brachte den entscheidenden Vorteil die eingestrahlte Wellenlänge durchstimmen zu können: Jedes Mal, wenn die Energie des eingestrahlten Photons resonant mit einer Eigenzustands-Energie des Moleküls ist, kommt es zu einem drastischen Anstieg der Übergangswahrscheinlichkeit² $W_{f\leftarrow i}$ und damit der Ionenausbeute Y_{Ion} . Aufschluss darüber, warum es zu dieser Resonanzverstärkung kommt, liefert σ_n , der Absorptionsquerschnitt n -ter Ordnung (in Einheiten $cm^{2n} s^{n-1} Photon^{-1}$). Dieser Wirkungsquerschnitt ist einerseits abhängig von den spektralen Charakteristika der Lichtwellen (Polarisationsvektoren \mathbf{e}_k , Wellenvektoren \mathbf{k}_k , Linienbreite γ_{if}), aus denen die absorbierten Photonen stammen [58], [59]. Andererseits besteht eine Abhängigkeit zu der ro-vibronischen Struktur des Moleküls (Abstand und Lage der Energieniveaus $E_n - E_i$, Größe der entsprechenden Übergangsdipolmomente $\hat{\mu}_n$). Gemäß der Born'schen Interpretation ist der Absorptionssquerschnitt σ_n das Betragsquadrat der Wahrscheinlichkeitsamplitude des Übergangs [61]:

$$\sigma_n = |A_{f\leftarrow i}|^2 \propto W_{f\leftarrow i} . \quad (3.6)$$

Zum Verständnis der Resonanzverstärkung genügt es die Wahrscheinlichkeitsamplitude ohne Berücksichtigung der oben genannten spektralen Eigenschaften zu betrachten. Der Einfachheit halber erfolgt die Betrachtung am Beispiel der Zweiphotonenabsorption (TPA=*Two-Photon-Absorption*). Die Gleichung unten beschreibt einen Zweistufenprozess³: Teilamplitude (1) - Absorption des Photons A der Energie $\hbar\omega_A$, Teilamplitude (2) - Absorption des Photons B der Energie $\hbar\omega_B$. Die Summe läuft über alle Zustände zwischen $|i\rangle$ und $|f\rangle$, allerdings tragen nur wenige Zustände merklich zur Gesamtübergangswahrscheinlichkeit bei: Nur dann, wenn der Nenner $E_n - E_i - \hbar\omega$ entsprechend klein

² $i=initial$ (\rightarrow Anfangszustand), $f=final$ (\rightarrow Endzustand)

³Die Vorstellung eines sukzessiven Prozesses täuscht, denn diese Zustandssumme ist symmetrisch bzgl. des Austausches zweier Photonen $A \leftrightarrow B$ (Summanden tauschen lediglich Plätze); es handelt sich um einen simultanen Prozess!

wird, trägt der entsprechende Zustand etwas zur Summe bei. Im Photonenbild heißt das, die Energie eines Photons muss der Energie eines realen Zwischenzustands nahe kommen. Die Resonanzbedingung ist also für $E_n - E_i - \hbar\omega \rightarrow 0$ erfüllt, vgl. Abb. 3.2 b), d)).

$$A_{f \leftarrow i}^{TPA} = \sum_n \underbrace{\frac{\langle f | \hat{\mu}_B | n \rangle \langle n | \hat{\mu}_A | i \rangle}{E_n - E_i - \hbar\omega_A}}_{(1)} + \underbrace{\frac{\langle f | \hat{\mu}_A | n \rangle \langle n | \hat{\mu}_B | i \rangle}{E_n - E_i - \hbar\omega_B}}_{(2)}. \quad (3.7)$$

$ i\rangle$	= Anfangszustand
$\langle f $	= Endzustand
$ n\rangle \langle n $	= (ro)vibronischer Zwischenzustand
$\hat{\mu}_A, \hat{\mu}_B$	= Übergangsdipolmoment-Operatoren (bei einem Einfarbenprozess gilt A=B)

3.2.2. REMPI-Prozesse

Auch wenn ein resonanter Zwischenzustand erreicht werden kann, so kann es sein, dass sich dieser unterhalb der halben Ionisierungsenergie befindet. Stammen daher bei einem Zwei-Photonen-Prozess beide Photonen aus derselben Lichtwelle (**Einfarben-REMPI**), besitzen also beide Photonen dieselbe Energie, so würde die eingestrahlte Energie in diesem Fall nicht zur Ionisation ausreichen. Dieses Problem kann unter Verwendung eines zweiten Lasers in einem **Zweifarben-REMPI** Prozess umgangen werden, wenn die Summe der Einphotonenenergien größer ist als die Ionisierungsenergie (Abb. 3.2 d)). Auf diese Weise lassen sich auch Resonanzen unterhalb der halben Ionisierungsenergie beobachten. Zweifarben-REMPI Experimente sind allerdings experimentell anspruchsvoller, da beide Laserstrahlen räumlich und zeitlich überlappend eingekoppelt werden müssen. Ein weiteres Problem, welches die Ionenausbeute reduzieren kann, sind ungünstige Franck-Condon-Faktoren (Kap. 2.3) zwischen Anfangs- und Endzustand. Dieser Fall tritt ein, wenn sich die Molekülgeometrie beim Übergang in einen anderen elektronischen Zustand stark ändert. Günstigere Franck-Condon-Faktoren und damit eine höhere Ionenausbeute lassen sich oftmals erhalten, indem man vor dem Ionisationsschritt in hochangeregte Schwingungszustände anregt. Darüber hinaus kann bei REMPI-Experimenten mit Laserpulsen im Nanosekunden-Bereich eine kurze Lebensdauer des gewählten Zwischenzustands dafür sorgen, dass dieser entvölkert wird, bevor ein zweites Photon absorbiert werden kann. Das Molekül kann hierbei dissoziieren oder zu einem Triplett-Zustand übergehen (Abb. 3.2 f)). Dieser Fall tritt in heißen Molekülen (z. B. bei Laserdesorption) oder großen Molekülen, welche eine hohe Zustandsdichte aufweisen, ein. Umgangen werden kann dieser Nachteil, indem man die Moleküle kühlt (\rightarrow Molekularstrahltechnik Kap. 4.2) bzw. Pico- oder Femtosekunden Laserpulse verwendet, wobei beachtet werden muss, dass dabei nichtresonante Prozesse begünstigt werden [62]. Darüber hinaus sind auch Mehrphotonenprozesse über wahlweise resonante und/oder nicht-resonante Zwischenniveaus möglich (Abb. 3.2 e)). Für einen vertiefenden Einblick sei an dieser Stelle auf folgende Literatur [58, 59, 63, 64] verwiesen.

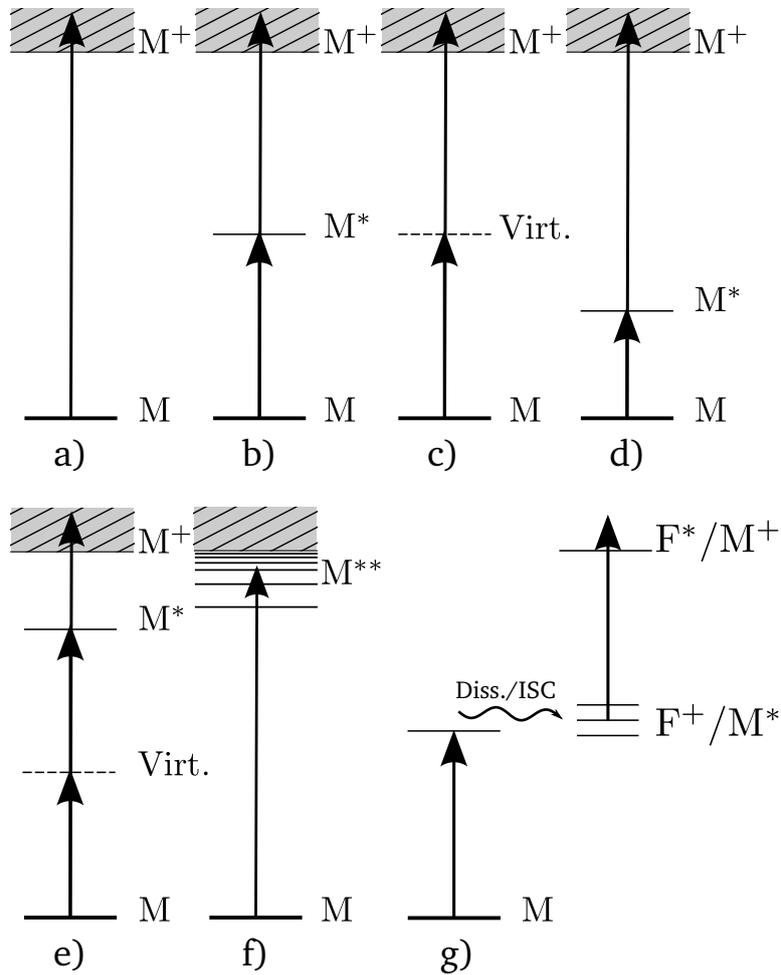


Abbildung 3.2.: a) Ein-Photon-Anregung, b) 1C-R2PI od. [1+1], c) nichtresonante 1C-2PI, d) 2C-R2PI od. [1+1'], e) 2C-R3PI od. [2+1], f) Anregung in das ZEKE-Band. „1C-R2PI“ bedeutet 1-Color-Resonant-2-Photon-Ionization. In der [m+n]-Nomenklatur steht m für die Anzahl der absorbierten Photonen bis zu einem realen Zwischenzustand, n für die Anzahl der Photonen, die anschließend zur Ionisation führen. Mit Hochkomma versehende n' zeigen an, dass das ionisierende Photon eine andere Wellenlänge besitzt als das Photon, welches zur Anregung benutzt wird.

3.2.3. REMPI in der Massenspektrometrie

Für REMPI Untersuchungen kommen in der Massenspektrometrie für gewöhnlich Flugzeit-Massenspektrometer (ToF) (Kap. 4.1) zum Einsatz. Gegenüber Massenspektrometern mit Massenfilter wie Quadrupol oder Magnetsektor bieten ToFs den Vorteil, dass nicht nur diejenige Masse detektiert wird, auf die das Gerät kalibriert wurde, sondern pro Laserpuls ein komplettes Massenspektrum der zu untersuchenden Substanz erhalten wird. Die einzelnen Massenspektren, die pro Laserpuls erhalten werden, lassen sich aufsummieren und erhöhen somit zusätzlich die Nachweisempfindlichkeit. Außerdem weisen ToFs eine hohe Transmission auf, d. h. eine große Zahl der ionisierten Moleküle erreicht den Detektor. Die Massenaufösung hängt beim ToF von der kinetischen Startenergieverteilung im Ionisationsvolumen ab. Aufgrund der sehr kleinen foci, welche mittels Laserionisation erreicht werden können, kann eine enge Startenergieverteilung erreicht werden. Die verbleibende, geringe Energieunschärfe wirkt sich jedoch bei großen Biomolekülen derart negativ aus, dass eine Massenseparation in einem linearen Flugzeitmassenspektrometer (LinToF) nicht mehr erreicht werden kann. Dieser Nachteil kann durch ein sog. Reflektron (Kap. 4.1) am Ende der Flugstrecke überwunden werden. Das Reflektron kompensiert die verbleibende Energieunschärfe um mehr als eine Größenordnung [65, 66].

Ein weiterer wichtiger Vorteil von REMPI für die Massenspektrometrie ist die Kontrolle des Fragmentationsgrades. Durch Ausnutzung des Resonanzverstärkungsprinzips (Kap. 3.2.1) ist selbst bei geringer Laserintensität eine effiziente Ionisation möglich. Dadurch ist eine weiche Ionisation möglich, d. h. es wird verhindert, dass das Molekülion weitere Photonen absorbiert und fragmentiert. Bei hinreichend großer Intensität des Ionisationslasers absorbiert das Molekülion weitere Photonen und fragmentiert, sobald die Dissoziationschwelle überschritten ist. Weitere Erhöhung der Laserintensität führt zur Absorption weiterer Photonen im Molekülion. Ab einer bestimmten Überschussenergie kann die Dissoziationsrate schneller werden als die Rate der Photonenabsorption. Jede weitere Absorption kann dann nur noch im Fragmention stattfinden und führt schließlich zu weiterer Fragmentation. Durch Dissoziation wechselt die Absorption vom Neutralen zum Molekülion, vom Molekülion zum Fragment und vom Fragment zu weiteren Fragmenten. Man spricht deshalb vom Leiterwechselmechanismus [67]. Dieser Mechanismus ist in Abb. 3.3 dargestellt.

Da jeder REMPI-Prozess über resonante Zwischenschritte verläuft und die Lage der Energieniveaus für jedes Molekül charakteristisch ist, ist die REMPI Methode spezielektiv. Auch in komplexen Mischung ist es daher durch Wahl einer geeigneten Wellenlänge möglich gezielt einzelne Spezies zu ionisieren und nachzuweisen. Ferner ist durch die Verwendung eines Massenanalysators eine Massenselektivität gegeben, die auch die Untersuchung von Isotopomeren erlaubt.

3.3. Photoionisations-Effizienz (PIE) Spektroskopie

Diese, 1954 von *Watanabe* [68] eingeführte Technik, dient der Bestimmung von Ionisierungsenergien und der Untersuchung der vibronischen Struktur des ionischen Grundzu-

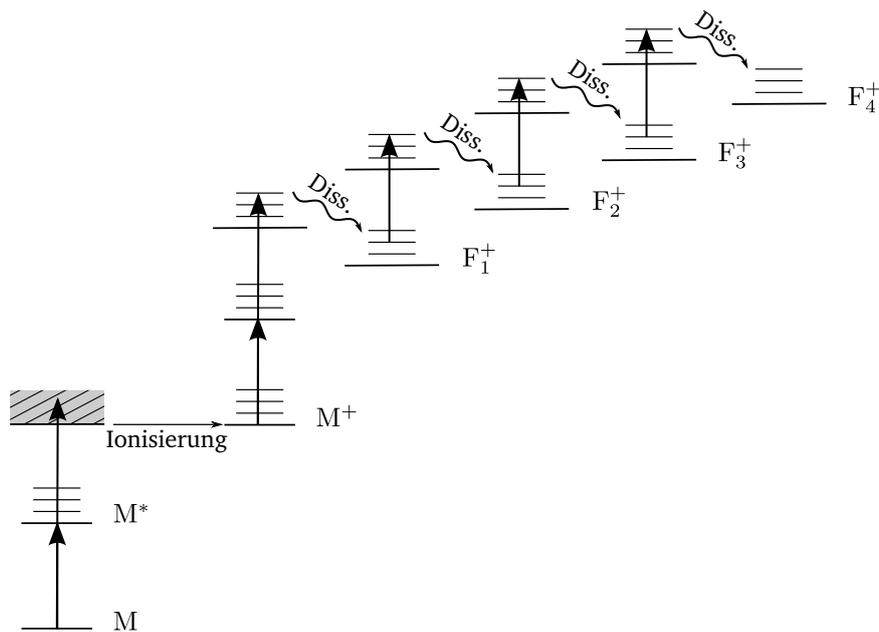


Abbildung 3.3.: Veranschaulichung des Leiterwechselmechanismus mit jeweils einem Zerfallskanal (typisch für kleine Moleküle).

standes. Zur Ionisation verwendet man einen festfrequenten Anregungslaser und einen durchstimmbaren Ionisationslaser. Das PIE-Spektrum zeigt, je nach Beschaffenheit des Übergangs in den ionischen Grundzustand der untersuchten Spezies, mehr oder weniger steile Anstiege des Ionenstromes, sobald ein resonanter Zustand erreicht wird. Die Wahrscheinlichkeit der Ionenbildung nimmt mit jedem erreichten vibronischen Zustand zu. Bei schwingungsaufgelösten Spektren zeigen sich daher Stufen: Die erste Stufe zeigt die Ionisierungsenergie IE an, jede weitere einen Schwingungszustand im Ion. Jedoch werden die Stufen immer kleiner, da der Wirkungsquerschnitt σ gemäß der Franck-Condon-Faktoren Gl.(2.9) abnimmt. Aus demselben Grund ist es mit dieser Methode schwierig bis unmöglich Ionisierungsenergien zu bestimmen, wenn eine große Geometrieänderung bei der Ionisation und damit eine große Verschiebung der Gleichgewichtsabstände im S_1 - und D_0 -Zustand stattfindet. Außerdem wird das Spektrum durch Autoionisationen von Rydberg-Zuständen und Prädissoziationen von Zuständen nahe der Ionisationsgrenze überlagert. Insgesamt bietet diese Methode also eine eher schlechte spektrale Auflösung. Hinzu kommt, dass die Ionisation im PIE-Betrieb in einem statischem Abzugsfeld großer Feldstärke, um die es die Spektren zu korrigieren gilt, stattfindet; im Gegensatz zur MATI-Spektroskopie (siehe Kap. 3.6). Die Auflösung der PIE-Spektroskopie liegt bei ca. 25 cm^{-1} .

3.4. Threshold-Photo-Electron (TPES) Spektroskopie

Wie in Kap. 3 beschrieben, ist es schwieriger PE-Spektren zu erhalten, indem man die kinetische Energie von Elektronen bestimmt, statt die Wellenlänge eines Lasers durchzustimmen. Im Idealfall erzeugt man bei letztgenannter Methode Elektronen ohne kinetische Energie. Dies wird z. B. in der TPES (Threshold-Photo-Electron-Spectroscopy) gelöst, indem man zur Schwelle eines ionischen Eigenzustandes anregt und anschließend mit Hilfe eines schwachen, statischen E-Feld ionisiert (\rightarrow Feldionisation 3.5.2). Die so erhaltenen „Schwellenelektronen“ besitzen keine bis sehr geringe kinetische Energie. Die kinetischen Elektronen lassen sich über den Raumwinkel diskriminieren: Ein Abzugspuls beschleunigt die Elektronen durch eine Lochblende hindurch auf einen Detektor (Abb. 3.4). Es gelangen nur diejenigen Elektronen auf den Detektor, die keine Geschwindigkeitskomponente senkrecht zur Feldrichtung aufweisen. Dies sind die Elektronen ohne kinetische Energie. Es gelangen aber auch die statistisch gesehen wenigen kinetischen Elektronen, die exakt in Abzugsrichtung emittiert werden, hindurch und verursachen ein störendes Hintergrundsignal. Außerdem beeinflussen Streufelder die Flugbahnen der Elektronen, sodass sich die Energieauflösung nicht weiter steigern lässt.

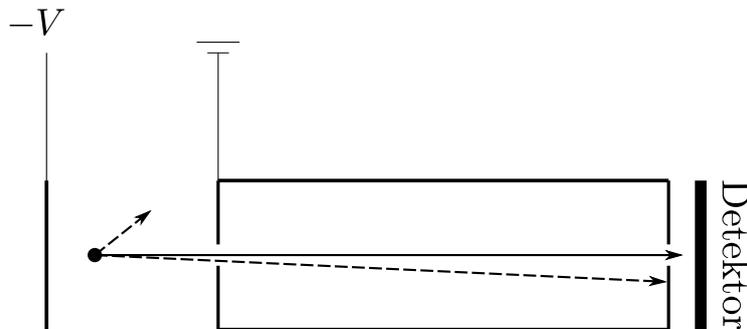


Abbildung 3.4.: Prinzip der Raumwinkeldiskriminierung: Elektronen mit einer Geschwindigkeitskomponente senkrecht zur Feldrichtung (gestrichelte Pfeile) gelangen nicht zum Detektor.

3.5. Zero kinetic energy (ZEKE) spectroscopy

Um die Energieauflösung weiter in Richtung spektraler Bandbreite der verwendeten Lichtquelle (Laser, Synchrotron) zu verbessern, entwickelten K. Müller-Dethlefs, M. Sander und E. W. Schlag [5] die ZEKE-Spektroskopie. Diese Methode erweitert das in 3.4 vorgestellte Prinzip der Raumwinkeldiskriminierung um zwei Ideen: Die Schwellenelektronen werden unter feldfreien Bedingungen erzeugt und es wird erst nach einer Wartezeit von etwa $5 \mu\text{s}$ ein gepulstes Abzugsfeld angelegt. Während der Wartezeit bewegen sich die kinetischen Elektronen auf einer Kugelschale vom Ort der Ionisation fort. Die Elektronen (1) und (3) in Abb. 3.5 liegen somit alle auf einem anderen Potential (bzgl. der Repeller-Platte) als die ZEKE-Elektronen (2). Elektron (1) liegt auf dem höchsten, (3) auf dem niedrigsten

Potential, die resultierende (zeitliche) Elektronenverteilung auf dem Detektor spiegelt der abgebildete Signalverlauf wider. Durch das gepulste Abzugsfeld führen noch kleinste Unterschiede in der kinetischen Energie der Elektronen zu großen Potentialdifferenzen und damit zu großen Flugzeitdifferenzen. Da nun auch Elektronen, die exakt in Abzugsrichtung emittiert werden, durch Wahl eines geeigneten Zeitfensters diskriminiert werden, können Elektronen ohne kinetische Energie hintergrundfrei nachgewiesen werden. Mit dieser Methode konnte auf Anrieb ein rotationsaufgelöstes Spektrum des NO^+ erhalten werden [5, 69].

Trotz der hohen Energieauflösung traten bei der Bestimmung von Ionisierungsenergien Abweichungen zu bekannten Werten auf, die außerhalb der experimentellen Fehlerbalken lagen [70]. Die Werte wurden jedes Mal zu klein bestimmt und zwar in Abhängigkeit der angelegten Stärke des gepulsten Feldes. Reiser *et al.* [71] zeigten 1988, dass es sich bei den detektierten Analyten in der Mehrzahl der Experimente nicht um Schwellenelektronen handelte, diese wurden meist schon während der Abzugszeit vom Ionisationsort aufgrund von Streufeldern entfernt, sondern um Elektronen aus hochangeregten, langlebigen Rydbergzuständen nahe der Ionisationsschwelle (Kap. 3.5.1). Der Abzugspuls verursacht die Feldionisation von Rydbergzuständen (Kap. 3.5.2), sodass ein Elektronensignal resultiert.

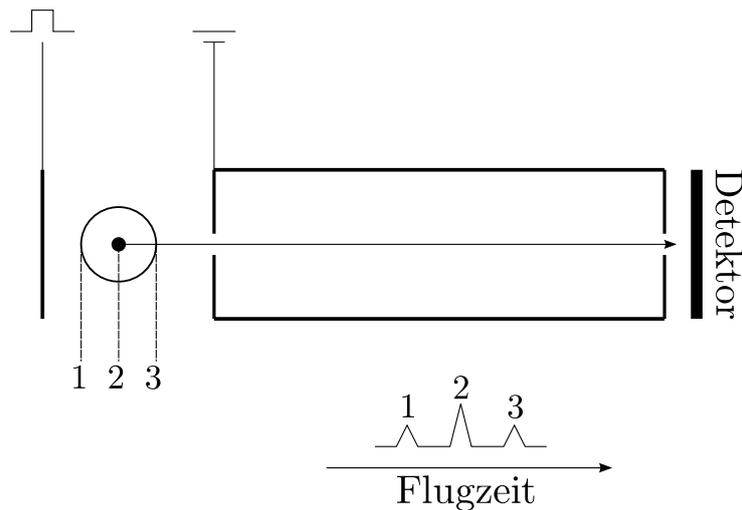


Abbildung 3.5.: Die nach Laserionisation gebildeten kinetischen Elektronen bewegen sich während der Wartezeit auf einer Kugelschale fort (Ring), die Elektronen ohne kinetische Energie verbleiben am Ort der Ionisation. Der Abzugspuls beschleunigt die auf verschiedenen Potentialen liegenden Elektronen, sodass sie zu unterschiedlichen Zeiten auf dem Detektor auftreffen.

3.5.1. Rydberg-Zustände

Rydberg-Zustände sind elektronisch hochangeregte Atom-/Molekülzustände. Die entsprechenden Rydberg-Elektronen befinden sich in Orbitalen außerhalb der Valenzschale; sie sind durch hohe Hauptquantenzahlen n (mit $n > 10$) gekennzeichnet. Zu jeder Seriengrenze bzw. jedem rovibronischen Niveau eines Ions existiert eine konvergierende Folge von Rydbergzuständen (Abb. 3.7). Die Termenergien der Rydbergniveaus genügen der Rydberg-Formel:

$$E_{n,l,\lambda} = IE - \frac{\mathcal{R}}{(n - \delta_{l,\lambda})^2} \quad (3.8)$$

mit der Ionisierungsenergie IE , der Rydbergkonstante \mathcal{R} , dem Quantendefekt $\delta_{l,\lambda}$, welcher für Moleküle neben der der Quantenzahl l auch von λ , der Projektion von l auf die Hauptsymmetrieachse, abhängt. $\delta_{l,\lambda}$ gibt die Abweichung des effektiven Potentials vom kugelsymmetrischen Coulomb-Potential an. $n - \delta_{l,\lambda}$ ist die um den Quantendefekt verminderte Hauptquantenzahl (oft auch als *effektive* Hauptquantenzahl n^* bezeichnet).

Rydbergzustände lassen sich gut semiklassisch als Zweikörperproblem behandeln [72], die Rydberg-Orbitale ähneln daher stark denen des Wasserstoffs. Die hochangeregten Rydberg-Elektronen besitzen einen derart großen Abstand zum Kern (einige Hundert nm), dass der gesamte Molekülrumpf von ihnen nur noch als positive Punktladung wahrgenommen wird. Feldfreie Bedingungen vorausgesetzt, erlaubt das klassische Bild die Beschreibung des Umlaufes eines Rydberg-Elektrons um den Rumpf als Bohr-Sommerfeld-Ellipse (Abb. 3.6). Der Abstand von Rydberg-Elektron und Molekülrumpf hängt neben

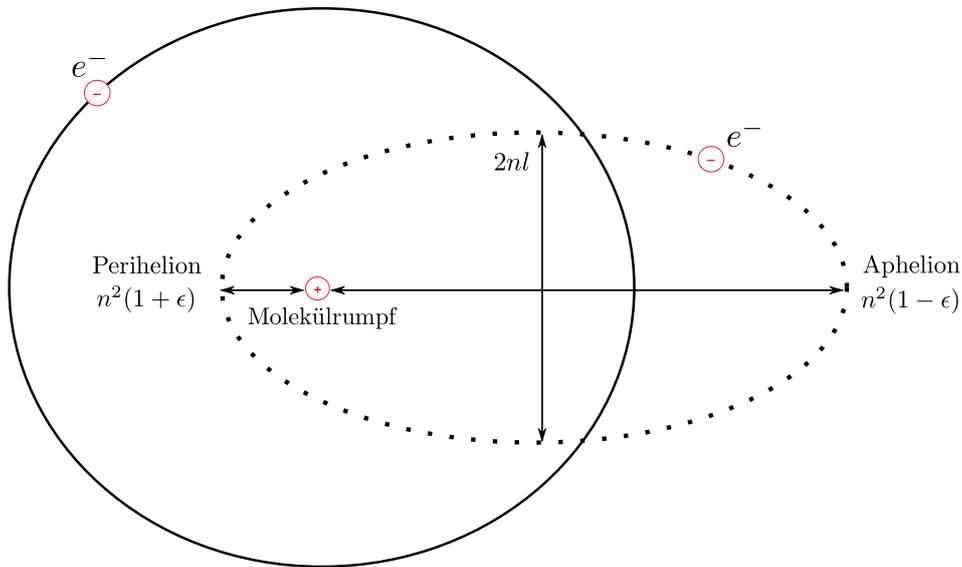


Abbildung 3.6.: Bohr-Sommerfeld-Ellipsen mit niedriger und hoher Exzentrizität.

der Hauptquantenzahl n von der Exzentrizität der Ellipse ϵ ab, welche ihrerseits durch die Haupt- und Nebenquantenzahl n und l bestimmt ist

$$\epsilon = \sqrt{\frac{1 - l^2}{n^2}}. \quad (3.9)$$

Kleine Werte für n und l bedingen also große Elektron-Kern-Wechselwirkungen: Penetriert ein Rydberg-Elektron die Rumpf-Region, kommt es zu einer schnellen, strahlungslosen Desaktivierung der Rydbergzustände. Die vorherrschenden Mechanismen dabei bilden Prädissoziation und Autoionisation durch Innere Umwandlung (internal conversion)[73]. Die Wahrscheinlichkeit ein Rydberg-Elektron in dieser rumpfnahen Region zu finden, skaliert mit n^{-3} , woraus sich eine Lebensdauerskala ($\tau \propto n^3$) im ns -Bereich ergeben sollte. In dem Bereich des ZEKE-Bandes (Abb. 3.7) bis ca. 8 cm^{-1} unterhalb der Ionisationsschwelle wurden jedoch von Reiser *et al.* [71] extrem lange Lebensdauern gefunden, die mit n^5 skalieren. Eine direkte Besetzung dieser langlebigen Zustände durch optische Anregung kann ausgeschlossen werden, diese führt zu Zuständen mit großen n -, aber kleinen l -Werten. Eine erste Erklärung für diese Diskrepanz von zwei Größenordnungen lieferte Chupka [74] mit der Annahme, dass in den Apparaturen vorhandene Störfelder zu lebensdauer verlängernden Mischungen (*Stark mixing*) von n - und l -Zuständen führen. Auch Mischungen von Zuständen aus l und seiner Projektion λ , hervorgerufen durch benachbarte Ionen, wurden diskutiert und validiert [75].

3.5.2. Feldionisation von Rydbergzuständen

In einem homogenen elektrischen Feld kommt es aufgrund des Stark-Effektes zur Ionisation der Rydberg-Neutralen: Unter feldfreien Bedingungen erfahren die Rydberg-Elektronen ein kugelsymmetrisches Coulomb-Potential. Durch Feldeinwirkungen wird die Kugelsymmetrie gebrochen, es resultiert ein kombiniertes Potential der Form

$$V_{SC} = -\frac{1}{r} - F_z, \quad (3.10)$$

mit dem Kernabstand r und Stärke des Feldes in z -Richtung F_z . Dieses Stark-Coulomb-Potential besitzt einen Sattelpunkt, dessen Energie gegenüber der ursprünglichen Ionisierungsenergie IE um den Betrag δ abgesenkt (Abb. 3.8) ist. Alle Zustände, die sich in dem Bereich von δ zwischen Sattelpunktes und dem feldfreien Ionisierungsenergie befinden, werden prompt ionisiert. Bei der Bestimmung von Ionisierungsenergien mittels ZEKE- bzw. MATI-Spektroskopie, muss daher die Größe der Feldverschiebungskonstanten δ als Korrekturterm berücksichtigt werden. Für den adiabatischen Fall, welcher i. A. für MATI- und ZEKE-Apparaturen gegeben ist, gilt nach [74, 76]:

$$\delta = -4\sqrt{F} \text{ cm}^{-1} \quad (3.11)$$

mit F der Feldstärke in $[V/cm]$. Eine detaillierte Darstellung der unterschiedlichen Auswirkungen des Stark-Effektes auf die Dynamik des Feldionisationsprozesses (adiabatisch, diabatisch) findet sich in [72].

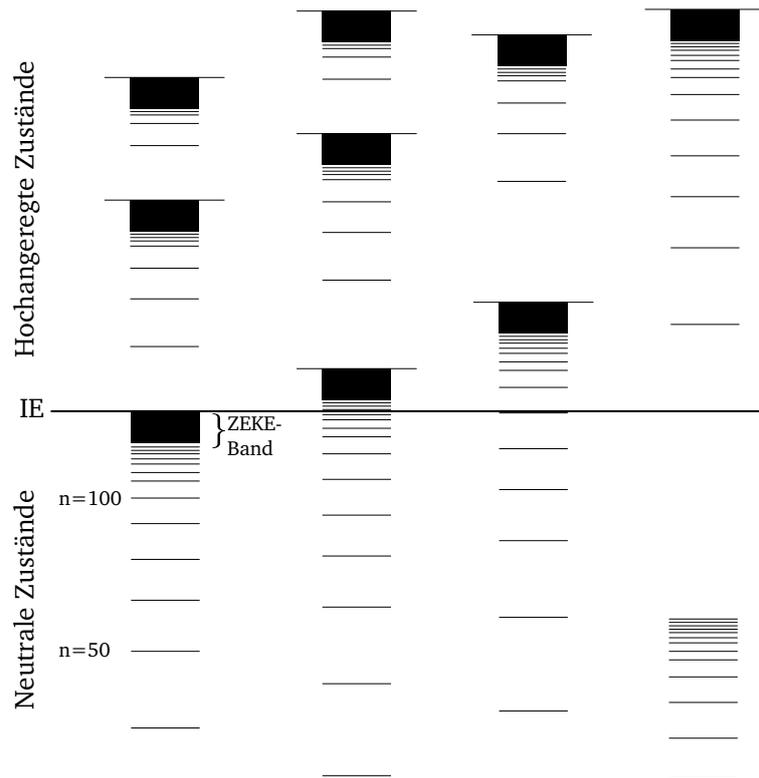


Abbildung 3.7.: Darstellung des ZEKE Bandes unterhalb ionischer Zustände.

3.6. Mass analyzed threshold ionization (MATI) Spektroskopie

Die MATI-Spektroskopie wurde 1991 von Zhu und Johnson vorgeschlagen [6]. Die MATI- und ZEKE-Technik (Kap. 3.5) sind bzgl. des Ionisationsmechanismus vollständig äquivalent [72]. Der Unterschied beider Methoden besteht in der Art des nachgewiesenen Analyten: Während bei der ZEKE-Spektroskopie Rydberg-Elektronen detektiert werden, weist man im MATI-Verfahren Ionen aus Rydbergzuständen (Kap. 3.5.1) nach. Während die ZEKE-Methode eine etwa dreifach höhere Energieauflösung bietet, erlaubt die MATI-Methode eine massenselektive Arbeitsweise, sodass im Gegensatz zur ZEKE-Methode keine isotopenreinen Substanzen eingesetzt werden müssen. Zur Steigerung der Energieauflösung kommen mehrstufige Ionenquellen zum Einsatz [6, 77, 78]. In jeder Stufe wird eine Ionenfraktion aus einem bestimmten Segment des Rydbergbandes erzeugt. Da die einzelnen Fraktionen eine engere Energieverteilung besitzen, resultieren schmalere Banden. Der Nachteil dieser *slicing*-Technik ist der Verlust an Signalintensität, da die Anzahl detektierter Ionen geringer ist. Die Untersuchung von Ionen ist aufgrund ihrer erheblich größeren Masse zugleich die größte Schwierigkeit der MATI-Technik, da zur Diskriminierung der prompten Ionen wesentlich höhere technische Anforderungen bestehen. Ein gravierendes Problem ist die Dimensionierung des Bremsfeldes: Einerseits benötigt

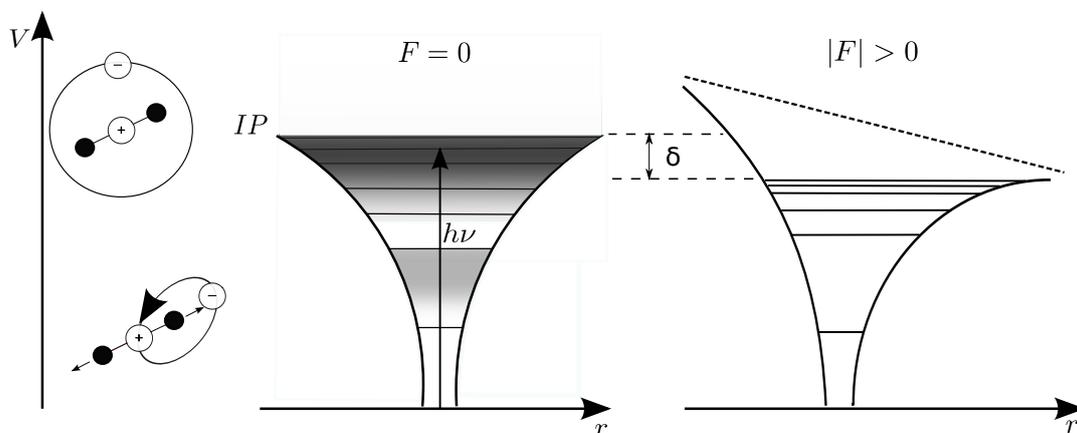


Abbildung 3.8.: Schematische Darstellung des Feldionisationsprozesses. Unter feldfreien Bedingungen bilden die gebundenen Rydbergzustände links ein kugelsymmetrisches Coulomb-Potential (links), in dem die Zustände gegen die Ionisationsgrenze konvergieren. Nach Anlegen eines elektrischen Feldes resultiert ein Stark-Coulomb-Potential (rechts), wodurch einige, zuvor gebundene Zustände ungebunden werden.

man mit steigender Molekülmasse immer größere Bremsfelder, andererseits erreicht das Bremsfeld irgendwann eine kritische Größe, ab der es zur Feldionisation kommt (Kap. 3.5.2). In der Literatur existiert eine Vielzahl von Ansätzen zur Lösung dieses Problems [77, 79, 80]. Die MATI-Spektroskopie hat sich als empfindliche Methode zum Nachweis struktureller Molekülmerkmale wie Geometrieänderungen bei der Ionisation bewährt [81]. Die hohe Selektivität prädestiniert die MATI-Technik außerdem für die Spektroskopie an Clustern [82, 83]. Die Präparation zustandsselektiver Ionen eröffnet auch neue Wege in Streuexperimenten [84].

Die Photoionisationsschemata, welche in der MATI-Spektroskopie angewendet werden sind analog zu den in Kap. 3.2.2 diskutierten Anregungsschemata in der REMPI-Spektroskopie. Im Unterschied zur REMPI Spektroskopie wird hier allerdings der Ionisationslaser durchgestimmt. Eine erwähnenswerte Variante ist VUV-MATI [85, 86]: Eine durchstimmbare Laserquelle im VUV-Bereich regt in einem Ein-Photonen-Prozess Moleküle in hohe Rydbergzustände an (Abb. 3.2 f)). Vor- und Nachteil dieser Methode stellt die zwischenzustandslose Anregung dar. Einerseits werden keinerlei Informationen über Zwischenzustände geliefert, andererseits ist es (z. B. aufgrund von Schwingungskopplungen im angeregten Zustand) oft schwer aus dem MATI-Spektrum zu entscheiden, welchem Zustand die gewonnenen Informationen zuzuordnen sind. Die Komplementarität

von Ein-Photonen/Mehr-Photonen-MATI-Spektren erlaubt eine exakte Bestimmung der beteiligten Zustände.

Das grundlegende Prinzip sei im Folgenden an einem MATI-Aufbau bestehend aus einem *Time of Flight* (ToF)-Massenspektrometer mit einstufiger Ionenquelle, einem Anregungs- und einem Ionisationslaser erläutert: Die Probenmoleküle gelangen im Argonstrom über ein Jetventil und nachgeschalteten Skimmer als Molekularstrahl in die Ionisationskammer. Der Anregungslaser regt hier die in ihren Freiheitsgraden gekühlten Moleküle in einen resonanten Zwischenzustand an. Anschließend regt der anti-kollinear eingekoppelte Ionisationslaser die Moleküle in hochangeregte Rydbergzustände an (Abb. 3.9 (a)). Um die Rydberg-Neutralen von den promptgebildeten Ionen zu diskriminieren, wird an der Bremsplatte ein sog. *spoiling field* von ca. 2 V/cm angelegt. Während die prompten Ionen abgebremst werden, behalten die Rydberg-Neutralen ihre Initialgeschwindigkeit bei (Abb. 3.9 (b)). Nach einer Wartezeit von ca. $5 \mu\text{s}$ (Lebensdauer der Rydberg-Zustände) wird ein Abzugsspannungspuls von ca. 2000 V an die Repeller-Platte angelegt. Die durch Feldionisation aus Rydberg-Neutralen entstandenen Ionen werden axial in das Flugrohr beschleunigt (Abb. 3.9 (c)). Die auf einem höheren Potential liegenden prompten Ionen werden so stark beschleunigt, dass sie die „Rydberg-Ionen“ im Flugrohr überholen und zuerst auf den Detektor treffen (Abb. 3.9 (d)).

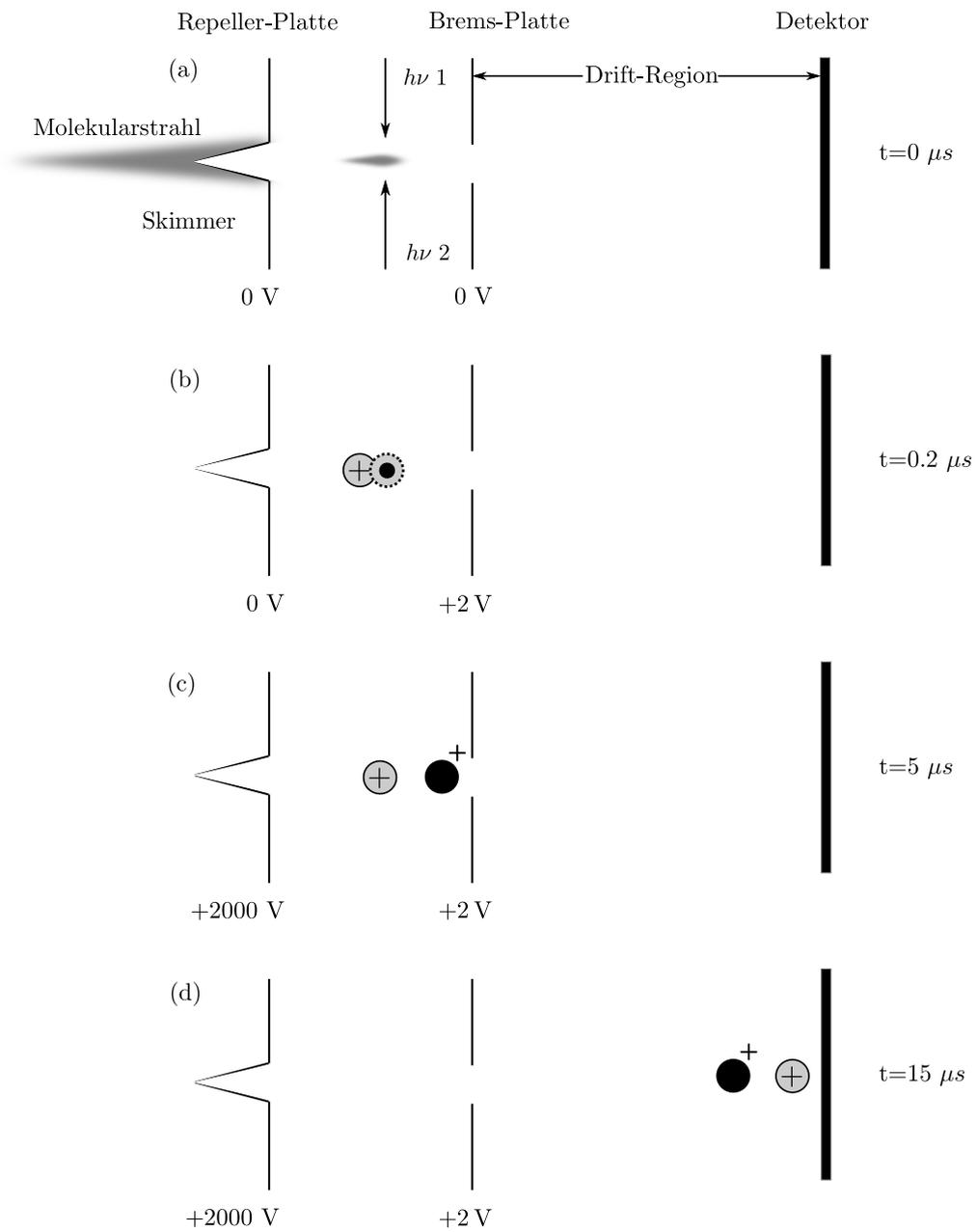


Abbildung 3.9.: Das Prinzip der MATI-Spektroskopie.

Teil II.

Experimental Teil

4. Experimentelle Grundlagen

4.1. Flugzeit-Massenspektrometrie

Ein einfach wie vielseitiger Typus des Massenspektrometers stellt das Flugzeit- oder *Time-of-Flight*-(ToF)-Massenspektrometer dar. Es setzt sich im einfachsten Fall aus drei Sektionen zusammen: Ionenquelle mit Beschleunigungsregion, Drift-Region und einem Detektor (alle Teile sind im Hochvakuum untergebracht). Es sind diverse Subtypen von Flugzeitmassenspektrometern im Einsatz und in der Literatur beschrieben. In diesem Kapitel wird die Funktionsweise des linearen (LinToF)- und des Reflektion-(ReToF)-Flugzeitmassenspektrometers beschrieben. Das Prinzip aller Flugzeitmassenspektrometer basiert auf der unterschiedlichen Flugzeit, welche Ionen eines bestimmten Masse-zu-Ladung-Verhältnisses nach initialer Beschleunigung durch ein elektrisches Feld zum Durchfliegen einer feldfreien Driftstrecke benötigen.

LinToF

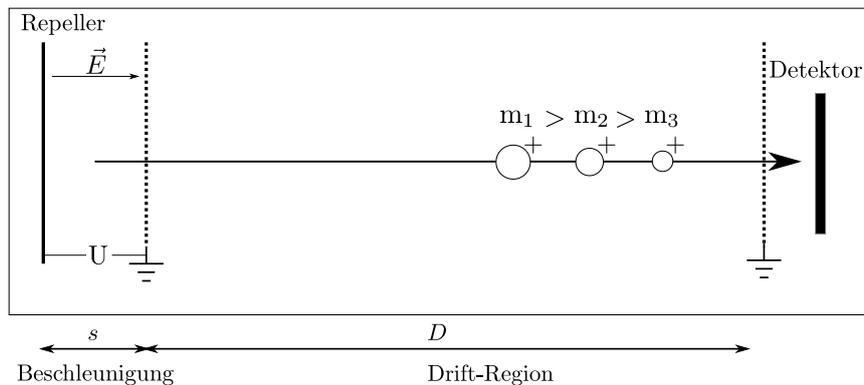


Abbildung 4.1.: Schematischer Aufbau des Flugzeitmassenspektrometers.

Die Beschleunigung erhalten die Ionen mithilfe geeigneter Ionenoptiken. Diese bestehen im einfachsten Fall aus zwei parallel angeordneten Elektroden, der Repeller-Platte und der geerdeten Extraktor-Platte, in einem Abstand von einigen cm (Abb. 4.1). Nach Anlegen der Beschleunigungsspannung U zwischen beiden Platten werden die Ionen im elektrischen Feld in Richtung Detektor beschleunigt. Ein Massenaufösungsvermögen über die Flugzeit setzt jedoch eine gepulste Ionisation oder ein gepulstes Abzugsfeld voraus. Ein kontinuierlicher Ionenstrom und damit ein kontinuierliches Signal am Detektor

erlaubt keine Flugzeitauflösung. Gerade diese Eigenschaft prädestiniert das Flugzeitmassenspektrometer für Experimente mit gepulster Laserionisation, da pro Ionenpuls (d. h. Messzyklus) ein gesamtes Massenspektrum erhalten wird (Multiplexvorteil).

Alle Ionen derselben Ladungszahl q besitzen am Ende der Beschleunigungsstrecke s dieselbe kinetische Energie ¹:

$$E_{Kin} = q \cdot \int_0^s \vec{E} d\vec{s} . \quad (4.1)$$

Unter der Voraussetzung eines homogenen elektrischen Feldes ($U = Es$) wird die Integration obsolet und mit $q = ze$ (mit z =Ladung, e =Elementarladung, U =Beschleunigungsspannung) gilt:

$$E_{Kin} = qEs = zeU = \frac{m}{2}v^2 . \quad (4.2)$$

Für Fluggeschwindigkeit v entlang der Driftstrecke gilt somit:

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

Somit ist gezeigt, dass die Ionen aufgrund ihres Masse-zu-Ladung-Verhältnisses unterschiedliche Geschwindigkeiten erhalten und zu verschiedenen Zeiten auf den Detektor auftreffen. Für die Flugzeit t , die die Ionen zum Zurücklegen der Driftstrecke D benötigen gilt:

$$t = D \cdot \sqrt{\frac{m}{2zeU}} . \quad (4.4)$$

Das entscheidende Gütekriterium eines Massenspektrometers ist das Auflösungsvermögen R . R ist definiert als kleinste messbare Massendifferenz Δm , die noch hinreichend² von der interessierenden Masse m unterschieden werden kann. Das Auflösungsvermögen eines ToF-MS wird durch die Unschärfe Δt in der Flugzeit limitiert, mit der ein in m/z homogenes Ionenpaket auf den Detektor trifft:

$$R = \frac{m}{\Delta m} = \frac{t}{2\Delta t} . \quad (4.5)$$

Das theoretische Maximum des Auflösungsvermögen ist also bei infinitesimaler Unschärfe gegeben. Die Unschärfe Δt resultiert aus Effekten, die mit den räumlichen, zeitlichen und energetischen Anfangsbedingung der Ionen vor der Beschleunigung einhergehen:

Startort. Ionen werden in einem endlichen Raumelement gebildet. Ionen erfahren daher in Abhängigkeit ihres Entstehungsortes s_0 unterschiedliche Potentialdifferenzen U_0 und durchlaufen unterschiedlich lange Beschleunigungsstrecken $s_0 + \Delta s$. In einem in m/z homogenen Ionenpaket existiert deshalb zu Beginn der feldfreien Flugstrecke eine Verteilung kinetischer Energien. Dies führt zu einer Signalverbreiterung, da Ionen desselben m/z -Verhältnisses unterschiedliche Geschwindigkeiten besitzen und nicht nach einer spezifischen Flugzeit t , sondern innerhalb des Zeitintervalls Δt detektiert werden.

¹Annahme: infinitesimales Ionisationsvolumen

²Die hinreichenden Kriterien werden in der Literatur unterschiedlich definiert

Dieser Flugzeitfehler lässt sich durch eine geeignete Positionierung des Detektors im Flugrohr minimieren: In der Driftregion existiert ein Ort, an dem die aufgrund ihres Bildungsortes schnelleren Ionen die langsameren überholen. In diesem sog. *space focus* wird die Ausdehnung (in Flugrichtung) des Ionenpaketes und damit das Zeitintervall Δt minimal. Sehr vorteilhaft erweist sich hier die Kombination mit der Laserionisation: Die hohe Energiedichte des Laserstrahls begrenzt das Ionisationsvolumen auf einen sehr kleinen Raum.

Startzeit. Ionen werden in einem endlichen Zeitintervall gebildet: Endliche Längen des Ionisationspulses führen zu zeitversetzter Ionisation. Ionen desselben m/z -Verhältnisses treten dann (bei statischem Abzugsfeld) um Δt zeitversetzt in das Flugrohr ein. Δt bleibt über die gesamte Driftstrecke D konstant und es resultiert ebenfalls ein Flugzeitfehler. Ein Vergleich mit Gl. 4.5 zeigt, dass sich der Fehler durch Verlängerung der Driftstrecke reduzieren lässt: Während der Zeitunterschied Δt konstant bleibt, verlängert sich die Flugzeit t und das Auflösungsvermögen wird verbessert. Die Anstiegszeit des Detektors verursacht eine (scheinbare) zeitliche Verteilung und führt ebenso zu Signalverbreiterung. Je besser die Zeitauflösung des Detektors, desto kleiner der Fehler.

Startenergie. Die thermisch kinetische Energie der neutralen Analyt-Moleküle bzw. Energieüberträge während der Ionisation führen dazu, dass in m/z homogene Ionenpakete bereits vor der Beschleunigung durch das elektrische Feld initiale Geschwindigkeitskomponenten bzw. eine Geschwindigkeitsverteilung besitzen. Dies führt ebenfalls zu einem Flugzeitfehler mit einhergehender Signalverbreiterung. Der Fehler kann minimiert werden, indem man zur Beschleunigung hohe Feldenergien wählt, die wesentlich größer sind als die kinetischen Anfangsenergien der Ionen. Als sehr vorteilhaft erweist sich hier die Kombination mit der Molekularstrahltechnik (Kap. 4.2), da die Analyt-Moleküle in einem Überschallgasstrahl eine sehr schmal begrenzte Geschwindigkeitsverteilung besitzen.

Die Summe all dieser Effekte führt zu einer Limitierung des Auflösungsvermögens von $R \approx 500$. Eine große Verbesserung brachte die Einführung der sog. *Wiley-McLaren*-Anordnung mit zwei Beschleunigungsstufen im Jahre 1955 [78]. Bei dieser Anordnung ist die Lage des *space focus* im Gegensatz zu einem einstufigen Aufbau nicht ausschließlich von der Geometrie der Ionenquelle abhängig, sondern auch von den Beschleunigungsspannungen. Der *space focus* lässt sich dadurch zugunsten längerer Flugzeiten positionieren, wodurch eine Steigerung des Auflösungsvermögens resultiert.

ReToF

Die entscheidende Verbesserung des Auflösungsvermögens ist der Einführung des durch Mamyrin 1973 entwickelten *Reflectrons* [66] zu verdanken. Beim Reflekttron handelt es sich um einen elektrostatischen Ionenspiegel, der Ionen unterschiedlicher kinetischer Energie desselben m/z -Verhältnis in der Flugzeit zu fokussieren vermag.

Das Reflekttron besteht aus einer Reihe widerstandsverketteter Lochelektroden, deren Potential mit Abstand zur Quelle anwächst. Zwischen den Elektroden breitet sich ein elektrisches Feld aus, welches eindringende Ionen zunächst abbremst und dann in umgekehrter Flugrichtung wieder hinaus beschleunigt. Die Korrektur des Flugzeitfehlers Δt basiert auf der positiven Energiedispersion des Reflektrons: In m/z homogene Ionen dringen aufgrund unterschiedlicher Startenergien unterschiedlich tief in das Reflektor-Feld ein. Je größer die kinetische Energie, desto tiefer dringen die Ionen in das Feld ein und legen entsprechend weitere Strecken zurück bzw. verweilen dort länger. Auf der nachfolgenden feldfreien Driftstrecke D_2 gleicht sich die Flugzeitdifferenz aus. Das Auflösungsvermögen von ToF-Massenspektrometern konnte dadurch enorm gesteigert werden; es sind Werte von $R > 30000$ erreicht worden [87].

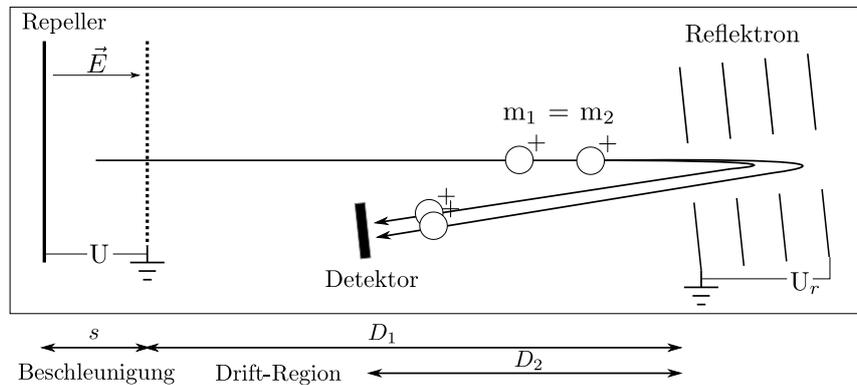


Abbildung 4.2.: Schematischer Aufbau eines Reflekttron-Flugzeitmassenspektrometers.

In *Reflectron Time of Flight*- (ReToF)-Massenspektrometern befindet sich das Reflekttron am Ende der Driftstrecke D_1 . Beim bewährten ReToF-Design nach Mamyrin befinden sich Quelle und Reflekttron auf einer Achse, wobei das Reflekttron zwangsläufig³ um einen kleinen Winkelbetrag gegen die Abzugsrichtung verkippt ist. Die Flugbahn der Ionen beschreibt dadurch eine enge Kurve. Die Kurvenäste vor und hinter dem Reflekttron führen beide durch die feldfreie Driftregion, wodurch sich die Driftstrecke bei gleichbleibender Flugrohrlänge nahezu verdoppelt (\rightarrow Steigerung des Auflösungsvermögens). Die optimale Positionierung des Detektors ergibt sich wiederum aus der Existenz eines *space focus*, welcher sich auf der Driftstrecke hinter dem Reflekttron befindet.

³Hinaus und hinein beschleunigte Ionen würden sonst kollidieren.

4.2. Überschallmolekularstrahlen

Dieses Kapitel beschreibt die theoretischen und technischen Grundlagen zur Erzeugung von Überschallmolekularstrahlen auf Basis der adiabatischen Expansion. Des Weiteren werden die experimentellen Vorzüge dieser Methode, besonders für die Spektroskopie an Molekülen, herausgestellt. Die Methode wurde erstmals in einem Experiment von Kantowitz und Grey eingesetzt [88]. Für einen tieferen Einblick in diese Thematik sei auf die weiterführende Literatur verwiesen [58, 89, 90].

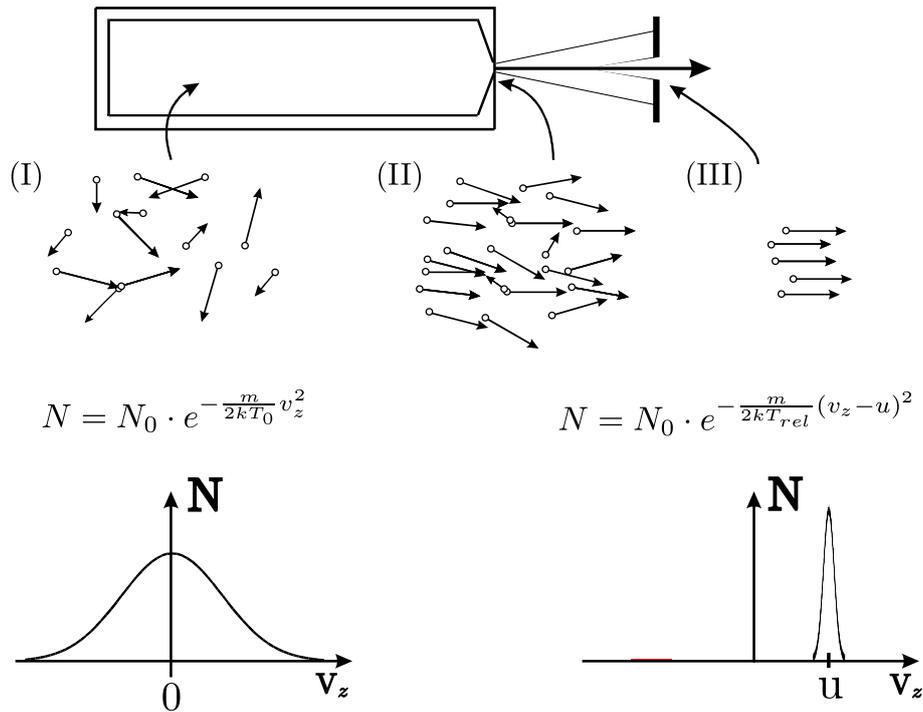


Abbildung 4.3.: Modell der adiabatischen Abkühlung: (I) Im thermischen Gleichgewicht besitzt das Gas eine isotrope Maxwellsche-Geschwindigkeitsverteilung, (II) Stoßprozesse in und kurz hinter der Düse führen zu einer geordneten Teilchenbewegung, (III) eine Kollimator-Blende (*skimmer*) schält den wärmeren Randbereich des Strahls ab, die Relativgeschwindigkeiten werden stark um die Strömungsgeschwindigkeit u eingengt.

Die Abkühlung von Molekülen in Überschallstrahlen basiert auf der adiabatischen Expansion: Ein Gas strömt aus einem Reservoir hohen Drucks über eine Düse ($\varnothing_D \approx 50-100 \mu m$) in ein Reservoir niedrigen Drucks. Die Expansion geht dabei so schnell vonstatten, dass praktisch kein Wärmeaustausch mit der Umgebung stattfindet. Die Erhöhung der kinetischen Energie der expandierenden Strömung geschieht daher auf Kosten der inneren

Energie U des Gases. Die thermische Energie, die vor der Expansion über alle Freiheitsgrade verteilt war

$$U = U_{trans} + U_{vib} + U_{rot} , \quad (4.6)$$

wird nun durch die Düsen-Expansion in das Vakuum in gerichtete Strömungsenergie gewandelt. Der stattfindende Energietransfer wird durch Stöße induziert. Zum Erreichen einer ausreichend hohen Stoßzahl sind an die Düsengeometrie folgende Anforderungen zu stellen:

$$d \ll \lambda . \quad (4.7)$$

Der Abstand der Düse vom Kollimator d muss sehr viel kleiner als die mittlere freie Weglänge λ der Teilchen im Molekularstrahl sein. Der Energietransfer zwischen den verschiedenen Freiheitsgraden ist unterschiedlich effektiv. Dies wird aus einer Betrachtung der zugehörigen Wirkungsquerschnitte deutlich:

$$\sigma_{vib-rot} < \sigma_{vib-trans} < \sigma_{rot-trans} \ll \sigma_{trans-trans} . \quad (4.8)$$

Der Energietransfer ist für die Translation vor Rotation und Vibration am effektivsten. Somit lassen sich den verschiedenen Freiheitsgraden auch unterschiedliche Temperaturen zuordnen [58]:

$$T_{trans}(\approx 1 \text{ K}) < T_{rot}(\approx 5 - 10 \text{ K}) < T_{vib}(\approx 50 - 100 \text{ K}) \quad (4.9)$$

Der Abkühlungsvorgang ist beendet, sobald das expandierende Gas seine minimale Dichte bei annähernder Stoßfreiheit erreicht hat. Eine nachgeschaltete konische Blende, der sog. *skimmer*, kollimiert den Gasstrahl und schält den kalten Kern heraus. Die Molekülgeschwindigkeit ist nun eng um die mittlere Strömungsgeschwindigkeit u verteilt und gehorcht einer „gleitenden Maxwell-Verteilung“ (*floating Maxwellian*, Abb. 4.3 (III))[91].

Die Realisierung stoßfreier Bedingungen sorgt für eine Minimierung intermolekularer Wechselwirkungen. Dies ist immanent wichtig für die Spektroskopie von Rydberg-Zuständen, da Rydberg-Moleküle sehr große Stoßquerschnitte besitzen, welche bereits bei kleinen Dichten große Auswirkungen haben.

Der auf Stoßprozessen basierende Kühlungseffekt lässt sich wesentlich effizienter gestalten, indem man den Analyt-Molekülen ein Trägergas (*seed gas*) beimischt. Hierfür eignen sich besonders Edelgase wie Argon. Edelgase besitzen aufgrund fehlender Rotations- und Vibrationsfreiheitsgrade und ihrer Inertheit ideale Eigenschaften als Stoßpartner.

Die Molekularstrahltechnik bietet eine Reihe attraktiver Vorzüge, die die Interpretation von Schwingungs- bzw. Rotationsspektren vereinfacht bzw. erst möglich macht. So wird durch die oben beschriebenen Eigenschaften des Molekularstrahls eine nahezu exklusive Populierung der untersten Schwingungs- und Rotationsniveaus im elektronischen Grundzustand erreicht. Dies führt zur Unterdrückung heißer Banden. Außerdem kann die Doppler- und Druckverbreiterung der Banden um mehrere Größenordnungen reduziert werden.

5. Das MATI-Spektrometer

Das im Rahmen dieser Arbeit verwendete MATI-Instrument basiert auf den Arbeiten von *Gunzer*. Die einzelnen Komponenten sind bereits detailliert in der Literatur beschrieben [92–94]. Die von *Riese* durchgeführten Modifikationen wurden ebenfalls im Detail beschrieben [95–97]. Das Grundprinzip entspricht dem in Kap. 3.6 beschriebenen Aufbau eines MATI-Spektrometers mit einstufiger Ionenquelle.

Das MATI-Spektrometer besteht aus einem *Reflectron Time of Flight*-(ReToF)-Massenspektrometer (Eigenbau) mit integrierter, einstufiger Ionenquelle und einer vorgeschalteten Expansionskammer (siehe Abb. 5.1).

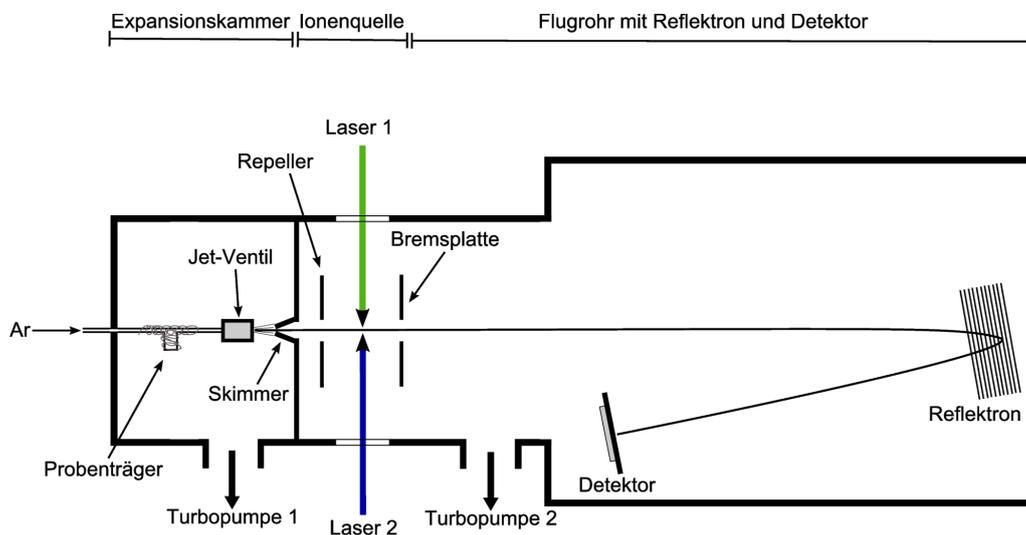


Abbildung 5.1.: Schematischer Aufbau des MATI-Spektrometers.

Die Expansionskammer wird mit einer Pfeiffer-Turbomolekularpumpe (Pumpleistung 310 l/s) evakuiert. Es wird ein Enddruck von etwa $4 \cdot 10^{-7}$ mbar erreicht, der Betriebsdruck liegt bei etwa $5 \cdot 10^{-6}$ mbar. Ionenquelle und Flugrohr werden mit einer Pfeiffer-Turbomolekularpumpe (Pumpleistung 210 l/s) evakuiert und bei einem konstantem Druck von ca. $1 \cdot 10^{-6}$ mbar betrieben. Ein mit der Argon-Trägergasleitung verbundenes T-Stück, welches sich innerhalb der Expansionskammer befindet, erlaubt die Aufnahme eines Probenbehälters. Die Probenmoleküle werden durch das Argon-Trägergas (Stagnationsdruck ~ 2 bar) in Richtung des Jetventils (*Parker General Valve Series 9*) transportiert. Für Substanzen mit niedrigem Dampfdruck lässt sich der Probenbehälter über einen Draht beheizen. Ein weiterer, außerhalb der Expansionskammer befindlicher

Probenbehälter dient der Aufnahme leichtflüchtiger Referenzsubstanzen wie etwa Benzol. Bei jeder Öffnung des gepulsten Jetventils kommt es zu einer Überschallexpansion, sodass die Probemoleküle translatorisch, rotatorisch und vibratorisch gekühlt werden. Das gekühlte Gas trifft anschließend auf eine konische Blende (*skimmer*) von $650\ \mu\text{m}$ Durchmesser. Die Blende, die Expansionskammer und Ionenquelle verbindet, schält die schlecht gekühlten Randbereiche des Jets ab, sodass ein kollimierter Molekularstrahl entsteht. In die Ionisationskammer werden beide, auf den Molekularstrahl synchronisierten Farbstofflaser anti-kollinear eingestrahlt. Die Einstrahlung erfolgt senkrecht zum Molekularstrahl und unter feldfreien Bedingungen. Im MATI-Betrieb wird nach einer Wartezeit von $100\ \text{ns}$ für eine Dauer von etwa $5\ \mu\text{s}$ eine Spannung von bis zu $10\ \text{V}$ an die Bremsplatte angelegt (im REMPI-Betrieb liegt kein Potential an der Bremsplatte an). Nach den $5\ \mu\text{s}$ wird mit Hilfe eines *Behlke HS 56-01 Fast Thyristor Switch* ein Hochspannungspuls von $1600 - 2000\ \text{V}$ an der Repeller-Platte erzeugt. Instantan werden die Rydberg- Neutralen feldionisiert und in das $80\ \text{cm}$ lange Flugrohr beschleunigt. Die Ionen werden aufgrund ihrer unterschiedlichen kinetischen Energien entlang der feldfreien Driftstrecke getrennt. Am Ende der Driftstrecke befindet sich ein zweistufiges Reflektron, welches die Ionen unterschiedlicher kinetischer Energie zeitlich fokussiert und dadurch das Auflösungsvermögen verbessert. Das aus 11 Lochelektroden ($\varnothing_{in} = 13\ \text{cm}$, $\varnothing_{aus} = 15\ \text{cm}$) bestehende Reflektron reflektiert die Ionen in einem Winkel von 3° auf den Detektor. Die erste Stufe wird von den Lochelektroden 1 und 2 gebildet, sie sind zum Schutz vor Felddurchgriffen mit einem Gitter aus Metall versehen. Die einzelnen Lochelektroden sind über Widerstände von jeweils $10\ \text{M}\Omega$ gekoppelt, dies sorgt für einen dezenten Spannungsabfall. Beide Stufen des Reflektrons sind separat regelbar. Der Detektor besteht aus zwei *Hamamatsu F4702* Multi Channel Plates (MCPs). Das Ausgangssignal des Detektors wird von einem Digitaloszilloskop vom Typ *LeCroy 534 M* ausgelesen. Ein mit dem Oszilloskop verbundener PC mit entsprechender Software dient der Datenakquisition und -verarbeitung.

5.1. Das Lasersystem

Im Experiment werden zwei Farbstofflaser und zwei Festkörperlaser verwendet. Die Festkörperlaser, ein Nd:YAG vom Typ *Lumonics HY-1200* und ein Nd:YAG vom Typ *Continuum Surelite II*, dienen jeweils als Pumplaser für die Farbstofflaser. Das Pumplaser-Design des HY-1200 verwendet drei blitzlampengepumpte Nd:YAG-Stäbe: Oszillator- und Vorverstärkerstab werden in einer gemeinsamen Kammer gemeinsam von einer Blitzlampe gepumpt. Der von zwei Blitzlampen gepumpte Verstärkerstab ist in einer separaten Kammer untergebracht. Die Betriebsspannung für Blitzlampen beträgt für den Oszillator und Vorverstärker $900\ \text{V}$ und für den Verstärker, je nach benötigter Ausgangsleistung, $300 - 900\ \text{V}$. Das Design des Surelite II sieht hingegen nur einen einzigen Nd:YAG-Stab vor. Um Laserpulse im Nanosekundenbereich zu erhalten, wird eine Pockelzelle als Q-Switch betrieben. Die Fundamentale des Nd:YAG von $1064\ \text{nm}$ wird durch einen SHG-Kristall auf $532\ \text{nm}$ frequenzverdoppelt. In einem THG-Kristall werden die $1064\ \text{nm}$ mit den $532\ \text{nm}$ zu frequenzverdreifachten $355\ \text{nm}$ gemischt. Eine dichroidische Trennung separiert

die 355 nm- und die 532 nm-Wellenlänge aus dem Strahlengang, die 1064 nm-Wellenlänge wird zur Vermeidung von Streustrahlung in einen Beamdump gelenkt. Die Ausgangsleistungen betragen typischerweise etwa 100 mJ bei 355 nm und 160 mJ bei 532 nm.

Bei den Farbstofflasern handelt es sich um einen *Lambda Physik* FL3002 (im Folgenden als „FL“ bezeichnet) und einen *Laser Analytical Systems* LDL205 (im Folgenden als „LDL“ bezeichnet). Der ursprüngliche Aufbau von *Gunzer* [92] sah pro Farbstofflaser einen Pumplaser vor, dies führte jedoch zu einer schwachen Signalintensität im Zweifarben-REMPI- bzw. MATI-Betrieb aufgrund zeitlichen Jitters zwischen den Pumplasern. Dieses Problem wurde von durch die Verwendung einer *Quantum Composer* 9600+ Pulsverzögerungs-Einheit gelöst.

Durch die Verwendung unterschiedlicher Farbstoffe können die Farbstofflaser in einem weiten Bereich des sichtbaren Spektrums durchgestimmt werden. Des Weiteren besteht die Möglichkeit der Frequenzverdoppelung in einem BBO-Kristall, sodass im UV-Bereich gescannt werden kann. Für die Untersuchungen an 1,3-Dichlor-2-fluorbenzol kamen im FL *Coumarin 307* und im LDL *Fluorescein 27* als Farbstoffe zum Einsatz.

Farbstoff	Pump [<i>nm</i>]	Farbstoffmax. [<i>nm</i>]	Bereich [<i>nm</i>]	Effizienz [%]
Fluorescein 27	532	550	540-575	28
Rhodamin 6G	532	565	554-585	30
Coumarin 307	355	508	485-546	15
Coumarin 152	355	525	510-565	15
Coumarin 153	355	540	515-517	18

Tabelle 5.1.: Charakteristika der verwendeten Laserfarbstoffe [98]. Lösemittel ist jeweils Ethanol.

Die Tabelle 5.1 gibt einen Überblick über die Charakteristika der verwendeten Farbstoffe. Die erreichten Laserleistungen nach Frequenzverdopplung mit einem BBO-I- Kristall lagen bei ca. 1, 5 - 2 *mJ* für den LDL und ca. 0, 5 - 1, 2 *mJ* für den FL bei Pulslängen von etwa 7 ns.

6. Das Programmpaket *FC-Lab II*

Alle im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Simulationen von REMPI und MATI Spektren sowie Duschinsky-Analysen wurden mit dem Programmpaket *FC-Lab II* durchgeführt. *FC-Lab II* wurde von I. Pugliesi und K. Müller-Dethlefs entwickelt [8] und wird von C. Schriever, M. C. R. Cockett und I. Pugliesi unterhalten [99]. Die grundlegenden Leistungs- und Funktionsmerkmale dieses Programmpaketes sind:

- Berechnung von FC-Integralen auf Grundlage von Doktorovs Rekursionsbeziehungen, welche exakt in harmonischer Näherung sind und den Duschinsky-Effekt beinhalten
- Einbeziehung von Achsenvertauschung in nullter Ordnung
- Fraktionierte Speicherung von Franck-Condon-Integralen
- Leistungsfähige *LabView* [100] Schnittstelle zur komfortablen Visualisierung und Auswertung der Simulationen
- Verarbeitung von Normalkoordinatenanalysen (NKA gängiger, quantenchemischer Softwarepakete (GAMESS-US, Gaussian 98/03, Molpro und Turbomole)

Im Folgenden sollen die wichtigsten Funktionsmerkmale dieses Programmpaketes aufgezeigt werden. Eine vollständige Bedienungsanleitung findet sich unter Ref.[99]. Die grafische Benutzeroberfläche von *FC-Lab II* weist fünf **Hauptmenüpunkte** auf (siehe Abb. 6.1):

Unter **Menüpunkt ❶** „setup project“ (Abb. 6.1) lassen sich Anfangs- und Endzustand einer Absorption bzw. Emission definieren (Abb. 6.2, ❶). Das Programm benötigt hierzu den Pfad zu den entsprechenden *output files* einer zuvor durchgeführten NKA. Zur Simulation von Absorptions- oder Emissionsspektren, die unter Anregung eines Zwischenzustands erzeugt wurden (vgl. MATI Spektren in dieser Arbeit), ist das Feld ❷ vorgesehen¹. Um FC-Faktoren für Schwingungsprogressionen zu berechnen, lässt sich die Anzahl der Quanten (max. 9) pro Schwingungsmode festlegen ❸. Außerdem lassen sich hier spektrale Eigenschaften des zu simulierenden Spektrums (Wellenlängenbereich ❹, spektrale Auflösung etc.) definieren. So lässt sich beispielsweise die Halbwertsbreite (FWHM) der einhüllenden Lorentz-Profilen festlegen ❺, um die simulierten Spektren

¹Das Programm erwartet einen *string* der Form $(V_x y)$, wobei x =Nummer der Schwingungsmode im Zwischenzustand (Achtung: Die niederfrequenteste Mode erhält den Zahlenwert 0!) und y =Anzahl der Quanten mit welcher die Schwingung angeregt ist vom *user* zu definieren sind. Es sind auch Mehrfachanregungen der Form $(V_{x_1 y_1})(V_{x_2 y_2}) \dots$ möglich.

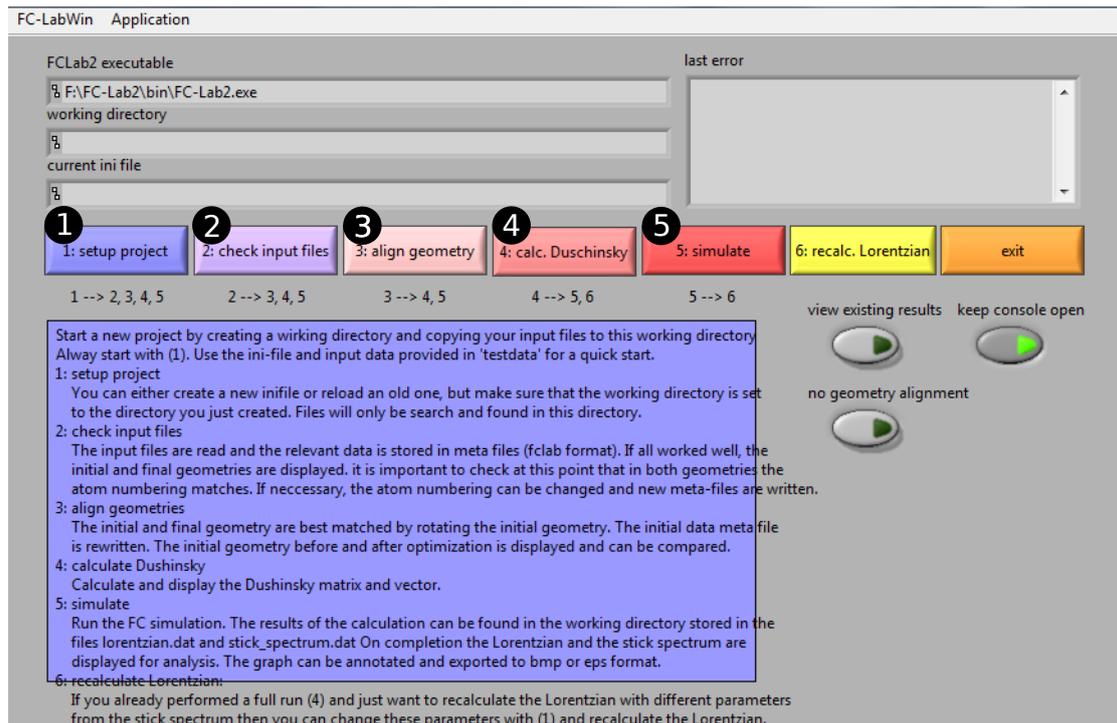


Abbildung 6.1.: FC-Lab II Hauptmenü.

an das spektrale Auflösungsvermögen des jeweiligen Experimentes anzupassen. Durch Betätigen der Schaltfläche ⑥ werden alle Parameter in einer INI-Datei gespeichert und können in einer Folgesitzung über die Schaltfläche ⑦ erneut aufgerufen werden.

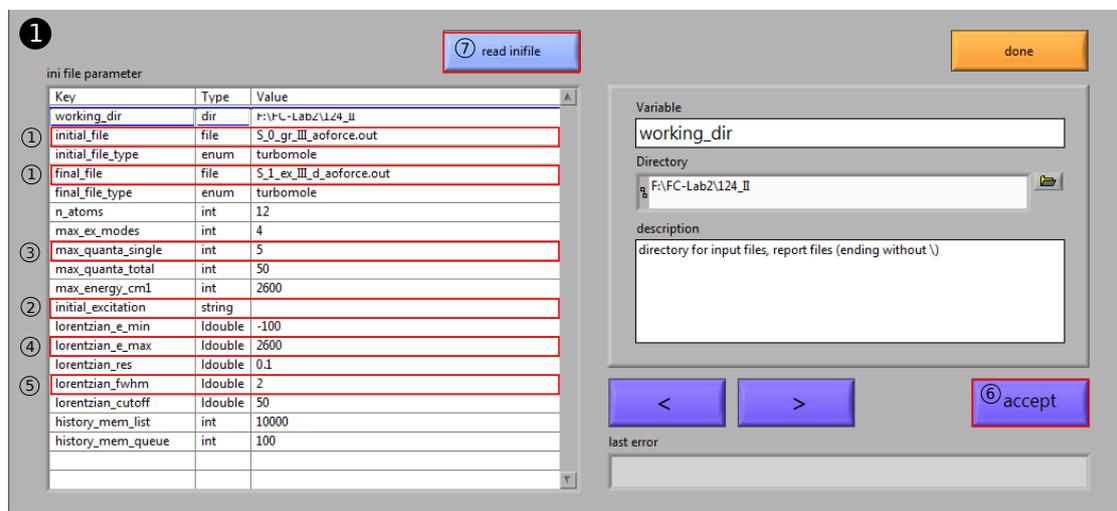


Abbildung 6.2.: FC-Lab II Menüpunkt ①: Projekt-Setup.

Unter **Menüpunkt 2** werden die oben definierten *input files* für den Anfangs- und Endzustand zunächst von einer programmeigenen Routine auf Vollständigkeit geprüft. Nach positiver Prüfung gelangt man in das Menü Abb. 6.3. Hier lassen sich die Normalmoden von Anfangs- und Endzustand vergleichend visualisieren ①, ②. Abweichungen in Bindungslängen und -winkeln zwischen den Geometrien von Anfangs- und Endzustand lassen sich über die Konsole ③ auslesen. Des Weiteren kann man die Atomnummerierung ④ und Achsenzuweisung ⑤ überprüfen und ggf. anpassen. Außerdem kann man mit Hilfe der Konsole ⑥ die Moleküle invertieren und entlang der Hauptachsen rotieren.

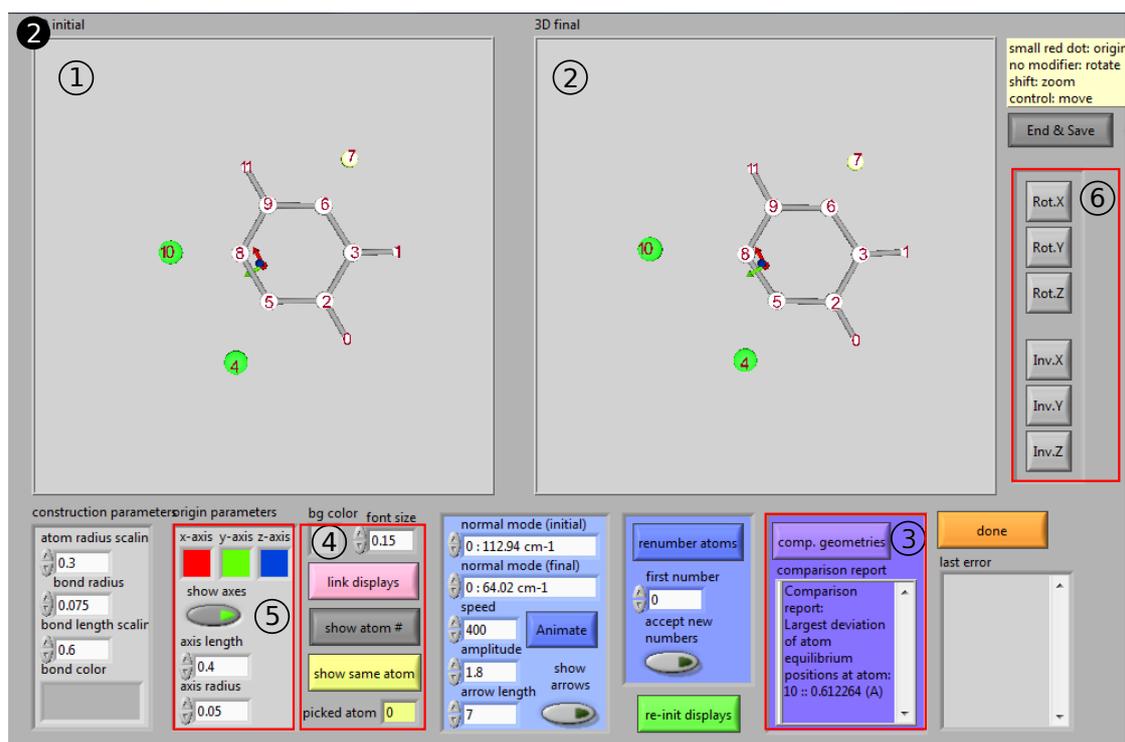


Abbildung 6.3.: FC-Lab II Menüpunkt 2: Geometrievergleichs-Menü.

Menüpunkt 3 erlaubt es, die Geometrien von Anfangs- und Endzustand rekursiv ineinander zu überführen (angepasst wird die Anfangsgeometrie). Durch diese Option werden Achsenvertauschungen (in nullter Ordnung) berücksichtigt. Nach erfolgreicher Rekursion gelangt man in ein Menü, das dem Menü in Abb. 6.3 gleicht. geometrische Änderungen lassen sich so leicht erfassen und quantifizieren. Außerdem stehen dieselben Funktionen wie unter **Menüpunkt 2** zur Verfügung. Die neue Geometrie des Anfangszustands wird in einer Datei namens „initial.fclab“ gespeichert.

Unter **Menüpunkt 4** lässt sich die Duschinsky-Matrix anzeigen (Abb. 6.4). Angezeigt wird ein Graustufen-Plot der Duschinsky-Matrix ①, welcher die Normalmoden des Anfangszustands (Ordinate) mit denen des Endzustands (Abzisse) korreliert. Im hypothetischen Fall einer Eins-zu-eins-Korrelation zwischen den Normalmoden, würden alle Punkte auf der Winkelhalbierenden ($x=y$) liegen und den Graustufenwert 1 (schwarz) erhalten. Eine Änderung des elektronischen Zustands geht jedoch gewöhnlich mit einer Änderung der Normalmoden einher. Durch Änderung der Frequenzen der Normalmoden kann es zu einer veränderten Reihenfolge der Normalmoden und somit zu Außerdiagonalelementen kommen. Außerdem kann der sog. Duschinsky-Effekt (Kap. 2.4) dafür sorgen, dass eine 1-zu-1-Korrelation zwischen den Normalmoden aufgehoben wird, d. h. die Endzustands-Moden lassen sich als Linearkombinationen mehrerer Anfangszustands-Moden auffassen: Das Feld ② zeigt die Moden des Anfangszustands in der Basis der Endzustands-Moden entlang des senkrechten Haares des verschiebbaren Fadenkreuzes ④ (Feld ③ zeigt entsprechend die Zusammensetzung der selektierten Endzustands-Mode in der Basis der Anfangszustands-Moden). Die Anzeige ⑤ informiert darüber zu wieviel Prozent der Charakter der Anfangszustands-Mode c_x in der Endzustands-Mode c_y erhalten ist. ².

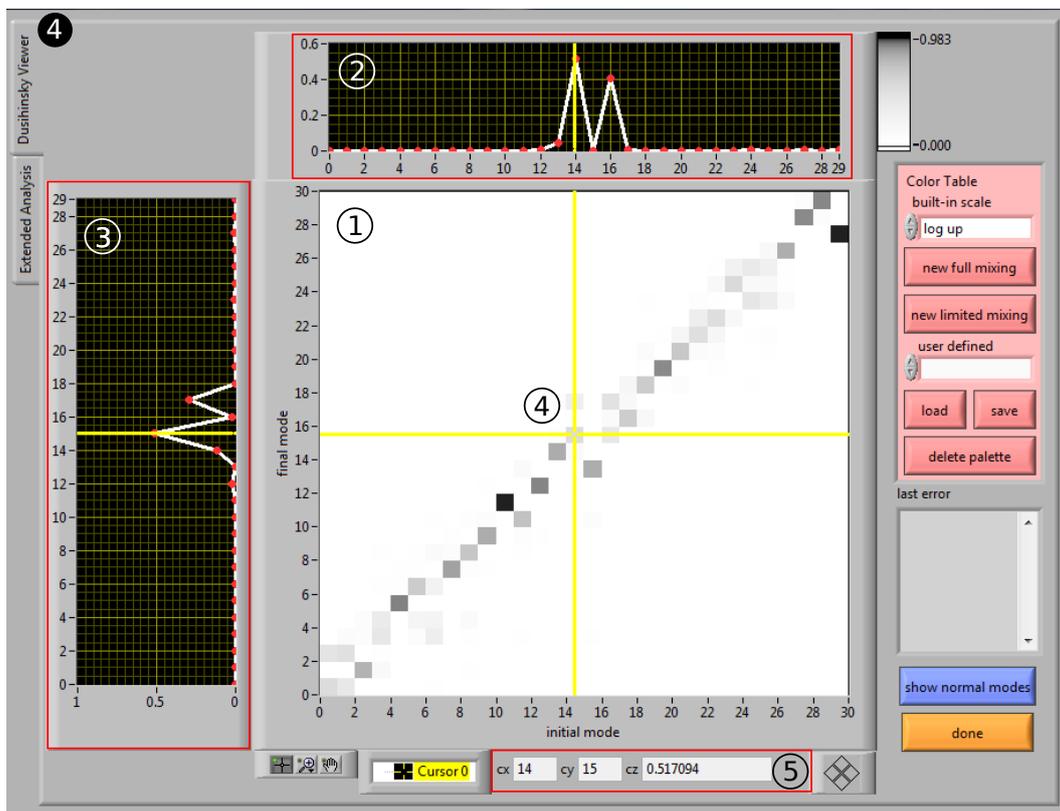


Abbildung 6.4.: FC-Lab II Menüpunkt ④: Visualisierung der Duschinsky-Matrix.

²In der Abbildung entspricht Mode 14 des Anfangszustandes zu etwa 52 % der Mode 15 im Endzustand.

Menüpunkt 5 veranlasst *FC-Lab II* eine Franck-Condon-Simulation auszuführen. Anzeigt wird das Fenster Abb. 6.5. Der Graph ① zeigt zwei Spuren: Zum einen das Strichspektrum (rot) zum anderen die Einhüllende in Form eines Lorentz-Kurvenverlaufs (weiß). Mit dem Pull-down-Menü ② steht neben verschiedenen Zoomeinstellungen ein Peakpicking-Werkzeug zur Verfügung. Der blaue Cursor ③ lässt sich *per* Maus verschieben und springt von Peak zu Peak. Die Konsole ④ zeigt Energie, Intensität und die am Übergang beteiligten Normalmoden³ der aktuell selektierten Anregung an. Der Graph lässt sich als EPS-Datei (Vektorformat) exportieren ⑤. Eine numerische Version wird unter dem Dateinamen „stick_spectrum.dat“ (Strichspektrum) bzw. „lorentzian.dat“ (Lorentz-Kurvenverlauf) gespeichert.

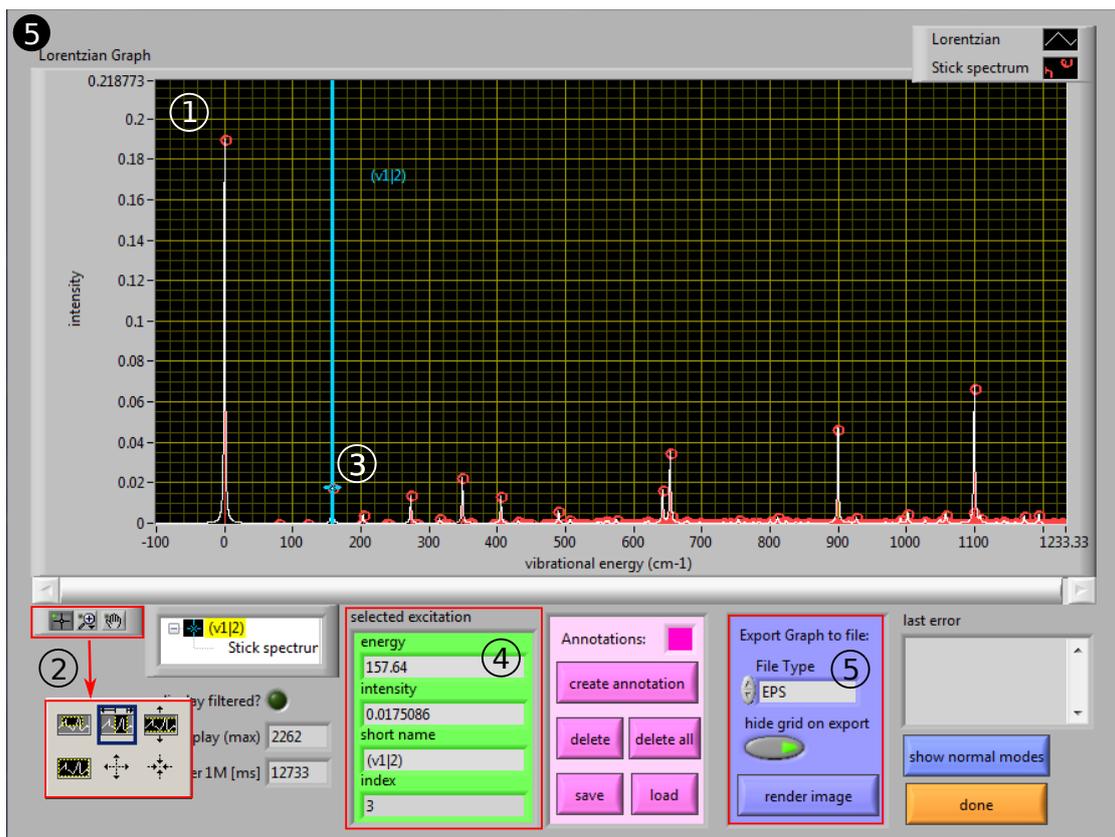


Abbildung 6.5.: FC-Lab II Menüpunkt 5: Analyse der Franck-Condon-Simulation.

³Achtung: Die niederfrequente Mode erhält hier den Zahlenwert 1! (vgl. Menüpunkt 1)

Teil III.

Ergebnisteil

7. 1,2-Dichloro-3-fluorobenzol

7.1. Der ${}^1A'S_1 \leftarrow {}^1A'S_0$ Übergang in 1,2-Dichloro-3-fluorobenzol

Das (1+1') REMPI Spektrum des 1,2-Dichlor-3-fluorbenzols, welches in Einheiten interner Energie in Abb. 7.1 gezeigt ist, konnte in einem Bereich von ca. 850 cm^{-1} über dem Ursprung des ersten angeregten Zustands (S_1) aufgenommen werden. Die intensivste Bande im Spektrum konnte als S_1 -Ursprung identifiziert und zu $36455 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ bestimmt werden.

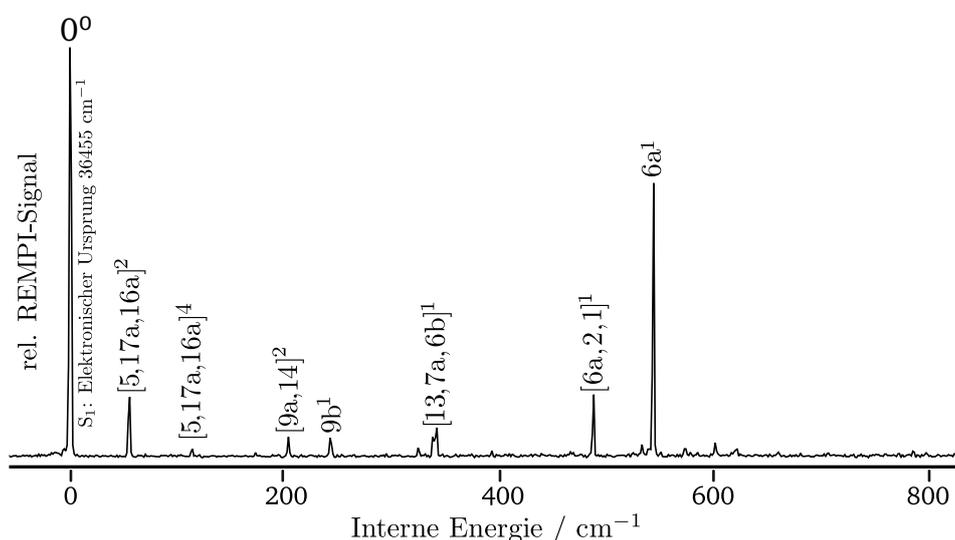


Abbildung 7.1.: (1+1') REMPI Spektrum des 1,2-Dichlor-3-fluorbenzols (1,2,3-DCFB).

Der ${}^1A'S_1$ Übergang geht aus einer Mischung $\text{LUMO} \leftarrow \text{HOMO}$, $\text{LUMO}+1 \leftarrow \text{HOMO}$ hervor (siehe Abb. 7.10). Gemäß der Auswahlregeln für elektronische Dipole ist der Übergang ${}^1A'S_1(\pi^* \leftarrow \pi)$ in 1,2,3-DCFB (x- und y-polarisiert) erlaubt. Im Einklang mit den Symmetrieauswahlregeln wird das Spektrum von Übergängen in totalsymmetrische a' Moden dominiert: $[5,17a,16a]^2$ (56 cm^{-1}), $[5,17a,16a]^4$ (114 cm^{-1}), $[9a,14]^2$ (203 cm^{-1}), $9b^1$ (242 cm^{-1}), $[13,7a,6b]^1$ (342 cm^{-1}), $[6a,2,1]^1$ (488 cm^{-1}) und $6a^1$ (544 cm^{-1}). Die Zuordnung der $[5,17a,16a]^2$, $[5,17a,16a]^4$, $[9a,14]^2$ und $[13,7a,6b]^1$ basiert auf den berechneten Frequenzen. Die Zuordnung der $[9a,14]^2$ konnte durch das MATI Experiment unter Anwendung der $\Delta v = 0$ Vorzugsregel abgesichert werden. Die $9b^1$ konnte anhand

der berechneten Frequenzen, Intensitäten und durch das MATI Experiment mit großer Sicherheit zugeordnet werden. Die Zuordnung der Banden bei 488 cm^{-1} und 544 cm^{-1} zur $[6a,2,1]^1$ bzw. $6a^1$ konnte durch das MATI Experiment getroffen werden. Alle gemessenen sowie berechneten Frequenzen finden sich außerdem zusammen mit den Zuordnungen der Normalmoden und den Symmetriespezies in Tab. 7.2.

7.1.1. Franck-Condon-Simulation des $^1A'S_1$ REMPI Spektrums

Das simulierte REMPI Spektrum des 1,2,3-DCFBs (Abb. 7.2) gibt die gemessenen Frequenzen und relativen Intensitäten der Banden bei 242 cm^{-1} ($9b^1$) und 342 cm^{-1} ($[13,7a,6b]^1$) gut wieder. Ein Intensitätsgewinn der $[6a,2,1]^1$ und $6a^1$ im S_1 -REMPI Spektrum des 1,2,3-DCFBs konnte durch das MATI Experiment bestätigt werden. Allerdings konnte gezeigt werden, dass das simulierte REMPI Spektrum des 1,2,3-DCFBs die Frequenzen der $[6a,2,1]^1$ und $6a^1$ nicht in der richtigen Reihenfolge wiedergibt. Ein Intensitätsgewinn der $[5,17a,16a]^2$ und $[5,17a,16a]^4$, dem wahrscheinlich ein Herzberg-Teller-Mechanismus zugrunde liegt, konnte durch die Franck-Condon-Simulation nicht simuliert werden.

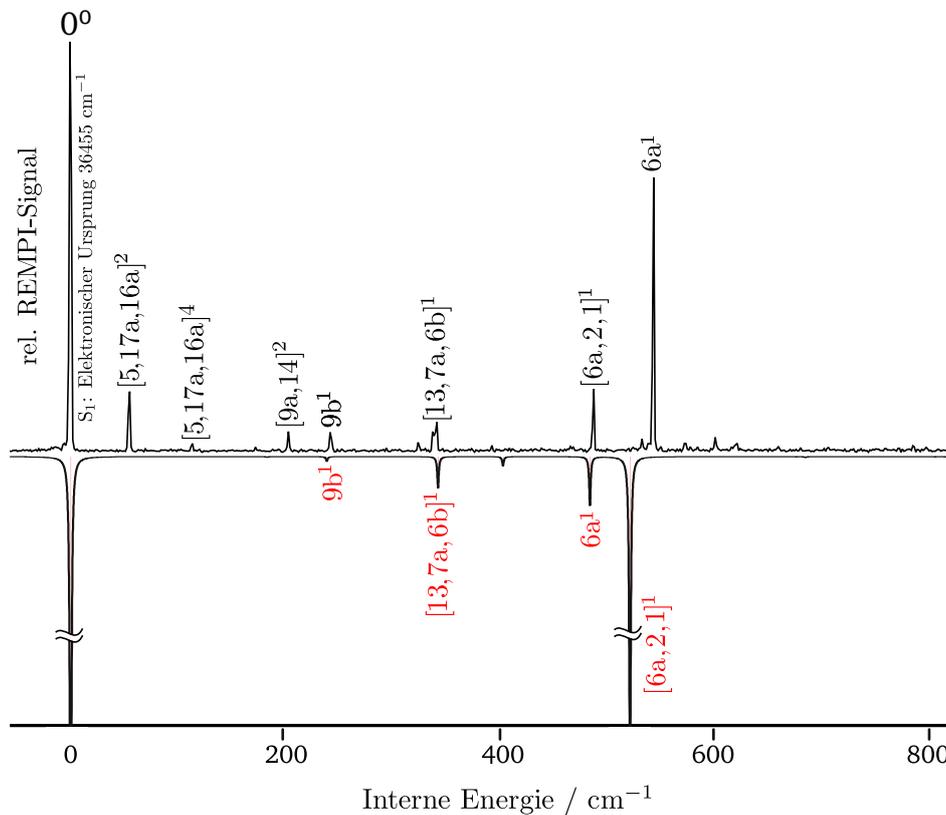


Abbildung 7.2.: Experimentelles (1+1') REMPI Spektrum des 1,2-Dichlor-3-fluorbenzols und Franck-Condon-Simulation des $S_1 \leftarrow S_0$ Übergangs in 1,2,3-DCFB (kopfstehend).

7.2. Der ${}^2A'D_0 \leftarrow {}^1A'S_1$ Übergang in 1,2-Dichloro-3-fluorobenzol

Die MATI Spektren über die S_1 -Zwischenzustände 0^0 , $[5,17a,16a]^2$, $[9a,14]^2$, $9b^1$, $[6a,2,1]^1$ und $6a^1$ sind in Abb. 7.3 bis 7.8 gezeigt. Der Ursprung des $D_0({}^2A'')$ Zustandes und damit die adiabatische Ionisierungsenergie wurden zu $74903 \pm 7 \text{ cm}^{-1}$ ($9.2868 \pm 0.0007 \text{ eV}$) bestimmt. Der erhaltene Messwert liegt in perfekter Übereinstimmung mit dem zuvor mittels konventioneller Photoelektronenspektroskopie bestimmten Wertes von $9.29 \pm 0.02 \text{ eV}$ [101], weist aber eine wesentlich höhere Genauigkeit auf. Alle MATI Spektren sind in Einheiten interner Energie dargestellt, d. h. der Nullpunkt der Energieskala wurde auf den Ursprung des kationischen Grundzustandes festgelegt. Auftretende Abweichungen zwischen den experimentell ermittelten und berechneten MATI Spektren sind geringfügig und systematischer Natur. So wurde generell in den simulierten MATI Spektren ein umgekehrtes Intensitätsverhältnis von $9b^1$ zu $[13,7a,6b]^1$ gefunden. Eine zu geringe Intensität zeigte sich in den simulierten MATI Spektren für die der $[6a,20a,7b]^1$, $6a^1$ bzw. $[6a,2,1]^1$ zugeordneten Banden. Darüber hinaus zeigte sich in den simulierten MATI Spektren eine leichte Rotverschiebung der $[13,7a,6b]^1$ sowie eine größere Rotverschiebung der $[6a,2,1]^1$.

7.2.1. MATI Spektrum über den elektronischen Ursprung des S_1 Zustandes

Die Übereinstimmung zwischen Experiment und FC-Simulation bezüglich des MATI Spektrums *via* 0-0 (Abb. 7.3) ist hinreichend gut, um eine sichere Zuordnung zu gewährleisten. Im Einklang mit den Symmetrienauswahlregeln wird das MATI Spektrum von a' symmetrischen Grundtönen, Obertönen und Kombinationsbanden dominiert. Der $\Delta v = 0$ Übergang zum Ursprung des kationischen Grundzustands (D_0) wird sowohl im gemessenen als auch im simulierten Spektrum als intensivste Bande beobachtet. Hauptmerkmale im gemessenen Bereich von ca. 800 cm^{-1} des MATI Spektrums über den elektronischen Ursprung im S_1 Zustand sind die Grundtöne der totalsymmetrischen (a') Moden $9b^1$ (215 cm^{-1}), $[13,7a,6b]^1$ (285 cm^{-1}), $[6a,20a,7b]^1$ (385 cm^{-1}), $6a^1$ (419 cm^{-1}) und $[6a,2,1]^1$ (578 cm^{-1}). Daneben treten mit geringerer Intensität der Grundton der 6b bei 638 cm^{-1} und die Kombinationsbanden $9b^1 + [6a,20a,7b]^1$ und $9b^1 + [6a,2,1]^1$ bei 615 cm^{-1} bzw. 711 cm^{-1} auf. Zusätzlich konnten die Übergang bei 80 cm^{-1} bzw. 160 cm^{-1} dem Grund- bzw. erstem Oberton der Mode $[5,17a,16a]$ zugeordnet werden. Der nur im gemessenen MATI Spektrum über den elektronischen Ursprung zu beobachtene Übergang in die $[5,17a,16a]^1$ ist formal symmetrieverboten und kann durch eine Herzberg-Teller-Kopplung erklärt werden. Eine Zuordnung der mit (*) bzw. (#) bezeichneten Banden zu Normalmoden konnte anhand der hier durchgeführten quantenchemischen Rechnungen nicht getroffen werden.

7.2.2. MATI Spektrum über die $[5,17a,16a]^2$ im S_1 Zustand

Das MATI Spektrum über die $[5,17a,16a]^2$ zeigt eine dem MATI Spektrum des 1,2,3-DCFB über den elektronischen Ursprung recht ähnliche Schwingungsprogression. Alle Banden im MATI Spektrum über die $[5,17a,16a]^2$ sind Kombinationsbanden der Form

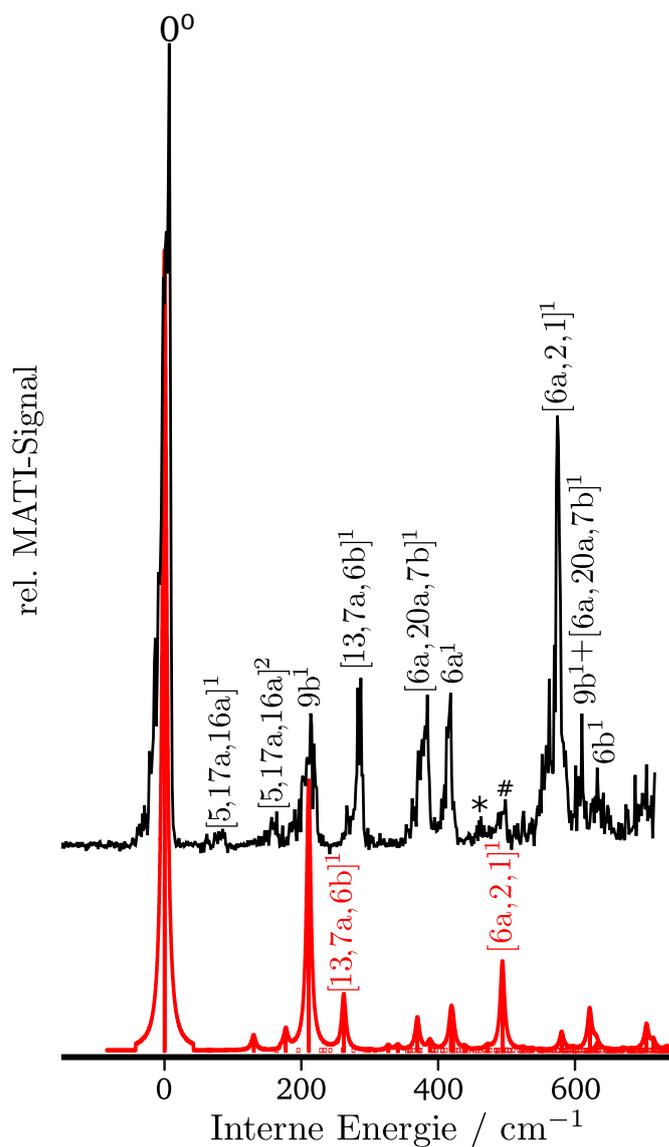


Abbildung 7.3.: (1+1') MATI Spektrum über den elektronischen Ursprung im S_1 des 1,2-Dichlor-3-fluorbenzols (oben), Franck-Condon-Simulation des $D_0 \leftarrow S_1$ Übergangs ausgehend vom schwingungslosen Grundniveau im S_1 (unten).

$[5,17a,16a]^2 + X$ zuzuordnen, welche offenbar ihre Intensität aus dem $[5,17a,16a]^2$ ($\Delta v = 0$) Übergang beziehen. Die mit X bezeichneten Kombinationspartner der Mode $[5,17a,16a]^2$ konnten den bereits im MATI Spektrum über den elektronischen Ursprung auftretenden Moden $9b^1$, $[13,7a,6b]^1$, $[6a,20a,7b]^1$, $6a^1$ und $[6a,2,1]^1$ zugeordnet werden. Die Kombinationsbanden $[5,17a,16a]^2 + 9b^1$ (378 cm^{-1}), $[5,17a,16a]^2 + [13,7a,6b]^1$

(444 cm^{-1}), $[5,17a,16a]^2+[6a,20a,7b]^1$ (551 cm^{-1}), $[5,17a,16a]^2+6a^1$ (579 cm^{-1}) und $[5,17a,16a]^2+[6a,2,1]^1$ (736 cm^{-1}) zeigen eine ihren Pendanten im MATI Spektrum über den elektronischen Ursprung entsprechende Intensitätsverteilung. Der $[5,17a,16a]^2$ Übergang weist sowohl im gemessenen als auch im berechneten Spektrum die höchste Oszillatorstärke auf. Neben den eingangs zu diesem Kapitel bereits erwähnten systematischen Abweichungen zwischen gemessenen und berechneten MATI Spektrum zeigt das gemessene MATI Spektrum über die $[5,17a,16a]^2$ im S_1 zusätzlich eine harmonische Progression in ungeradzahigen Obertönen der Mode $[5,17a,16a]$ auf ($[5,17a,16a]^4$ bei 318 cm^{-1} , $[5,17a,16a]^6$ bei 478 cm^{-1}). Zudem wird die Intensität des Übergangs zum elektronischen Ursprung (D_0) im simulierten MATI Spektrum über die $[5,17a,16a]^2$ unterschätzt.

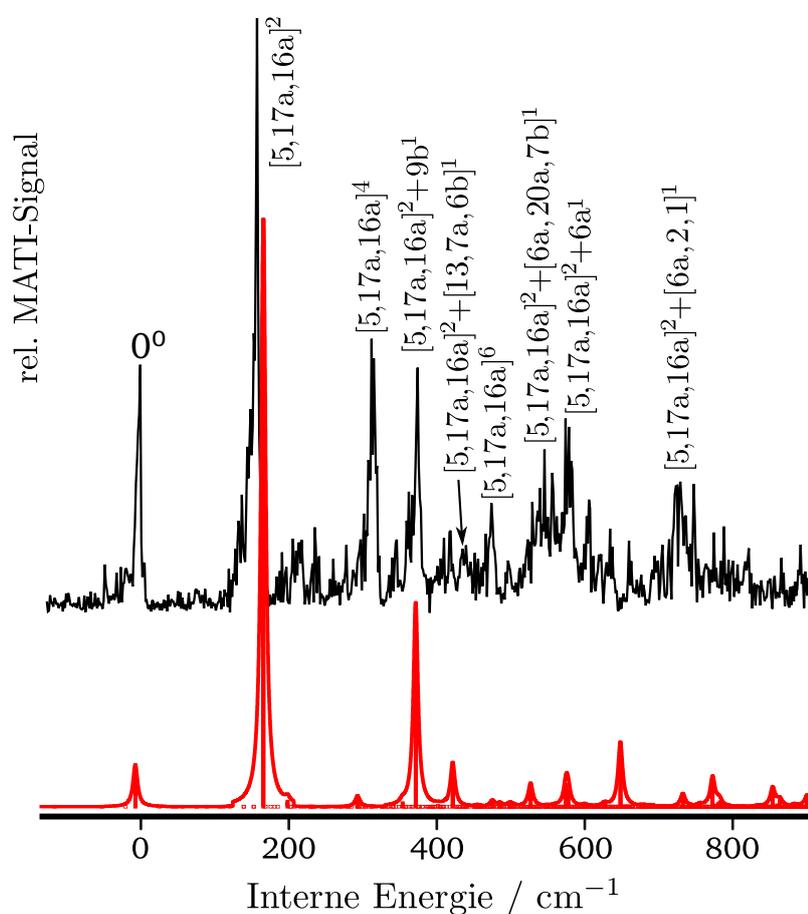


Abbildung 7.4.: (1+1') MATI Spektrum über die $[5,17a,16a]^2$ (S_1) in 1,2-Dichlor-3-fluorbenzol (oben), Franck-Condon-Simulation des $D_0 \leftarrow S_1$ Übergangs bei Anregung der $[5,17a,16a]$ mit zwei Quanten im S_1 (unten).

7.2.3. MATI Spektrum über die $[9a,14]^2$ im S_1 Zustand

Der Aufbau des MATI Spektrums über die $[9a,14]^2$ lässt sich durch eine Serie von Kombinationsbanden beschreiben, die ihre Intensität aus dem Übergang in die $[9a,14]^2$ bezieht. Als Mitglieder dieser Serie konnten die Kombinationsbanden $[9a,14]^2+9b^1$ (593 cm^{-1}), $[9a,14]^2+[13,7a,6b]^1$ (666 cm^{-1}), $[9a,14]^2+[6a,20a,7b]^1$ (766 cm^{-1}), $[9a,14]^2+6a^1$ (801 cm^{-1}) und $[9a,14]^2+[6a,2,1]^1$ (961 cm^{-1}) identifiziert werden. Die Intensitätsverteilung dieser Serie gleicht wieder der aus dem MATI Spektrum über den elektronischen Ursprung bekannten Schwingungsprogression. Der Übergang in die $[9a,14]^2$ (381 cm^{-1}) zeigt erwartungsgemäß ($\Delta v = 0$ Vorzugsregel) sowohl im gemessenen als auch im simulierten MATI Spektrum die höchste Intensität. Daneben ist im gemessenen MATI Spektrum der Übergang zum elektronischen Ursprung im D_0 sowie die Übergänge in die $[9a,14]^1$ (193 cm^{-1}) und $[13,7a,6b]^1$ (284 cm^{-1}) ebenfalls deutlich angeregt. Im simulierten MATI Spektrum hingegen wird nur die Anregung der $[9a,14]^1$ korrekt wiedergegeben.

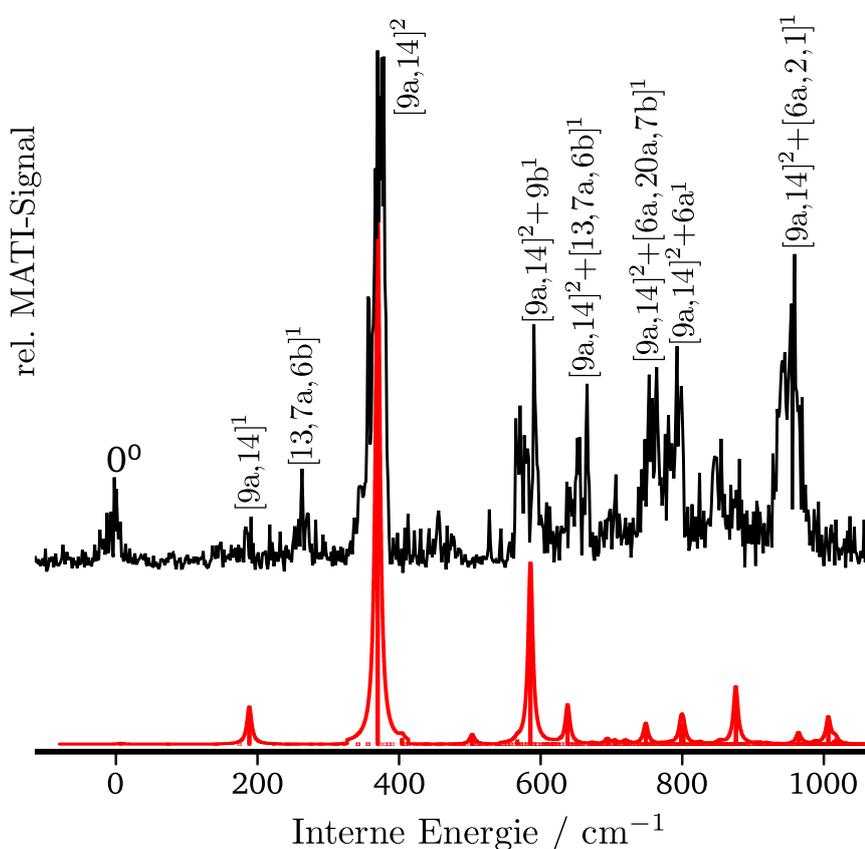


Abbildung 7.5.: (1+1') MATI Spektrum über die $[9a,14]^2$ (S_1) in 1,2-Dichlor-3-fluorbenzol (oben), Franck-Condon-Simulation des $D_0 \leftarrow S_1$ Übergangs bei Anregung der $[9a,14]$ mit zwei Quanten im S_1 (unten).

7.2.4. MATI Spektrum über die $9b^1$ im S_1 Zustand

Das MATI Spektrum über die $9b^1$ zeigt im Bereich bis 400 cm^{-1} eine dem MATI Spektrum des 1,2,3-DCFBs über den elektronischen Ursprung recht ähnliche Schwingungsprogression. Die $[5,17a,16a]^1$, $[5,17a,16a]^2$, $9b^1$, $[13,7a,6b]^1$ und $[6a,20a,7b]^1$ konnten zu 79 cm^{-1} , 159 cm^{-1} , 218 cm^{-1} , 290 cm^{-1} bzw. 389 cm^{-1} bestimmt werden. Als besonderes Merkmal tritt im MATI Spektrum über die $9b^1$ eine Progression der Mode $9b$ auf. Im gemessenen Bereich bis ca. 700 cm^{-1} konnte der erste und zweite Oberton der $9b$ zu 433 cm^{-1} bzw. 660 cm^{-1} bestimmt werden. Des Weiteren treten die $[6a,2,1]^1$ und $6b^1$ bei 584 cm^{-1} bzw. 644 cm^{-1} auf. Interessanterweise zeigt der Übergang in die $9b^2$ sowohl im gemessenen als auch im simulierten MATI Spektrum die höchste Intensität. Dies stellt eine Verletzung der $\Delta v = 0$ Vorzugsregel dar, wonach der Übergang in die $9b^1$ mit der höchsten Intensität zu erwarten wäre. Eine Zuordnung der mit (*) bzw. (#) bezeichneten Banden zu Normalmoden konnte anhand der hier durchgeführten quantenchemischen Rechnungen nicht getroffen werden (vgl. MATI Spektrum über den elektronischen Ursprung).

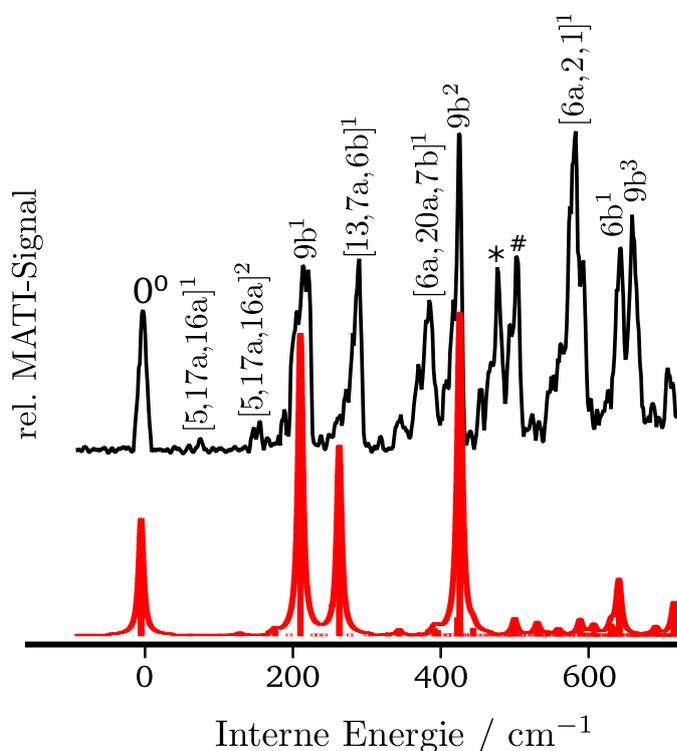


Abbildung 7.6.: $(1+1')$ MATI Spektrum über die $9b^1$ (S_1) in 1,2-Dichlor-3-fluorbenzol (oben), Franck-Condon-Simulation des $D_0 \leftarrow S_1$ Übergangs bei Anregung der $9b$ mit einem Quant im S_1 (unten).

7.2.5. MATI Spektrum über die $[6a,2,1]^1$ im S_1 Zustand

Das MATI Spektrum über die $[6a,2,1]^1$ weist gegenüber den übrigen MATI Spektren des 1,2,3-DCFBs eine recht einfache Struktur auf. Im gemessenen Bereich bis ca. 850 cm^{-1} zeigt das MATI Spektrum über die $[6a,2,1]^1$ lediglich eine Anregung der Moden $6a^1$ (420 cm^{-1}), $[6a,2,1]^1$ (577 cm^{-1}) und $9b^1+[6a,2,1]^1$ (790 cm^{-1}). Die $\Delta v = 0$ Vorzugsregel ist sowohl im experimentellen als auch im simulierten MATI Spektrum, die beide den Übergang in die $[6a,2,1]^1$ mit der höchsten Intensität zeigen, erfüllt. Die der $[6a,2,1]^1$ zugeordnete Bande bzw. deren Kombinationsbanden werden wie in den übrigen, simulierten MATI Spektren rotverschoben wiedergegeben. Die FC-Simulation des MATI Spektrums über die $[6a,2,1]^1$ zeigt darüber hinaus neben einer Anregung des elektronischen Ursprungs im D_0 noch eine deutliche Anregung der $[6a,20a,7b]^1$, $6a^1$, $6b^1$, $[13,7a,6b]^1+[6a,2,1]^1$. Eine Anregung dieser Moden kann hier aufgrund des schlechten Signal-zu-Rauschverhältnisses durch das MATI Experiment weder bestätigt noch ausgeschlossen werden.

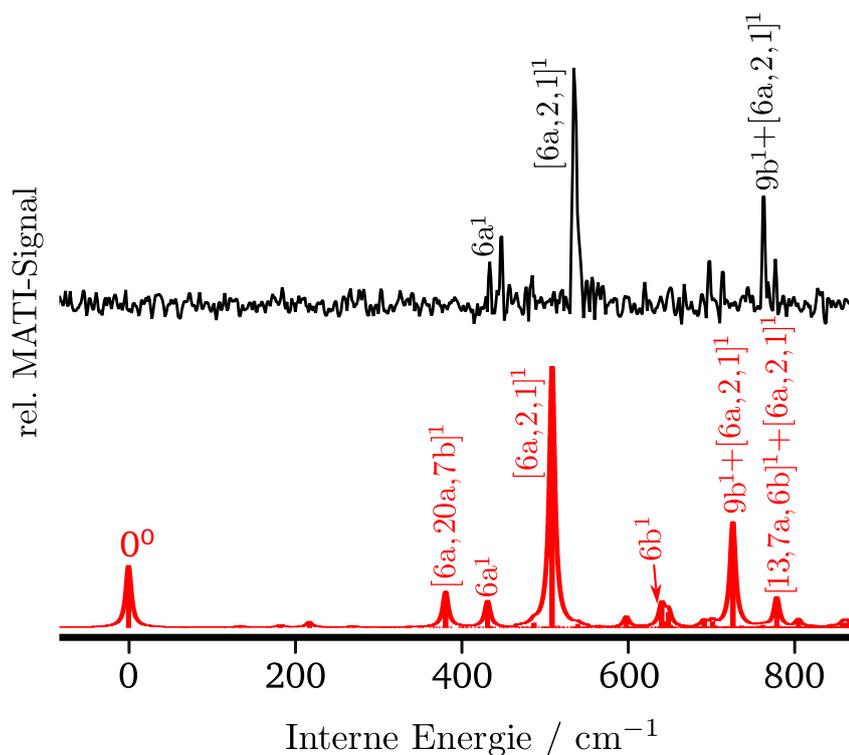


Abbildung 7.7.: (1+1') MATI Spektrum über die $[6a,2,1]^1$ (S_1) in 1,2-Dichlor-3-fluorbenzol (oben), Franck-Condon-Simulation des $D_0 \leftarrow S_1$ Übergangs bei Anregung der $[6a,2,1]$ mit einem Quant im S_1 (unten).

7.2.6. MATI Spektrum über die $6a^1$ im S_1 Zustand

Im MATI Spektrum über die $9b^1$ konnten im Bereich bis ca. 850 cm^{-1} die Banden bei 163 cm^{-1} , 225 cm^{-1} , 290 cm^{-1} , 390 cm^{-1} , 429 cm^{-1} , 585 cm^{-1} , 646 cm^{-1} , 783 cm^{-1} , 800 cm^{-1} und 852 cm^{-1} den Normalmoden $[5,17a,16a]^2$, $9b^1$, $[13,7a,6b]^1$, $[6a,20a,7b]^1$, $6a^1$, $[6a,2,1]^1$, $6a^1+9b^1$, $[6a,20a,7b]^2$, $[9a,14]^2+6a^1$ und $6a^2$ zugeordnet werden. Im Einklang mit der $\Delta v = 0$ Vorzugsregel wird der Übergang in die $6a^1$ sowohl im experimentellen als auch im simulierten MATI Spektrum mit höchster Intensität beobachtet. Neben den bereits eingangs des Kapitels erwähnten systematischen Abweichungen zwischen experimentellen und simulierten Spektrum fällt die zu gering berechnete Intensität der $[6a,20a,7b]^1$ und $[6a,20a,7b]^2$ zugeordneten Banden auf.

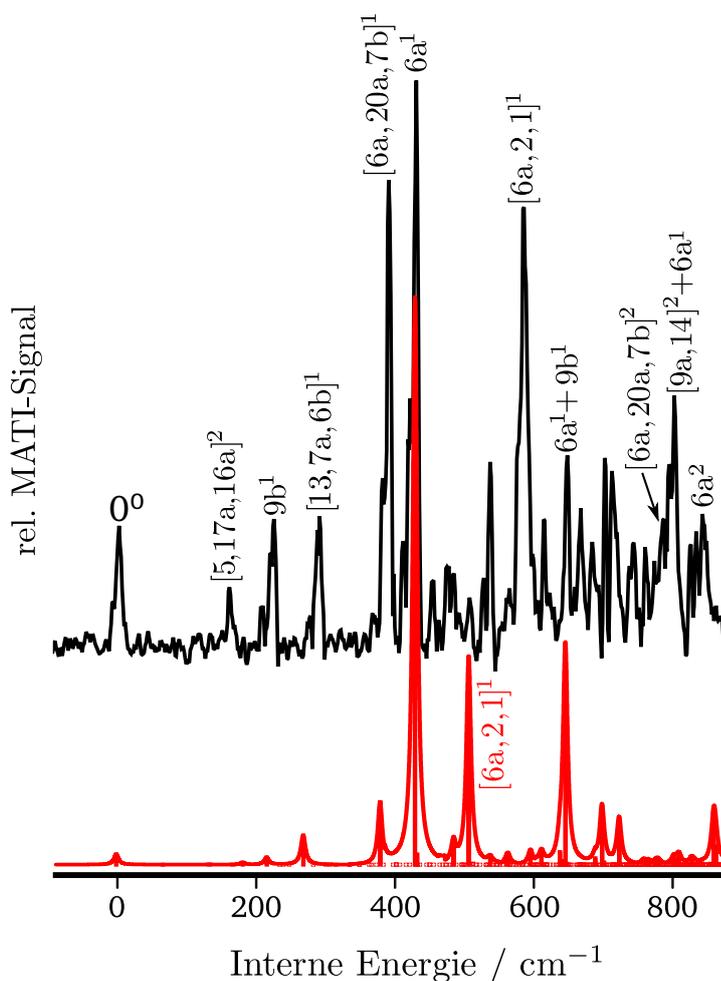


Abbildung 7.8.: $(1+1')$ MATI Spektrum über die $6a^1$ (S_1) in 1,2-Dichlor-3-fluorbenzol (oben), Franck-Condon-Simulation des $D_0 \leftarrow S_1$ Übergangs bei Anregung der $6a$ mit einem Quant im S_1 (unten).

7.2.7. Duschinsky-Analysen

Pugliesi *et al.* haben gezeigt, dass die Übertragbarkeit der vom Benzol abgeleiteten Wilson-Nomenklatur [27] bereits für das monosubstituierte Fluorbenzol zweifelhaft ist [10]. Oftmals werden für substituierte Benzole Normalmoden gefunden, welche sich nicht einer einzelnen, originären Benzolmode zuordnen lassen. Folglich wurden Duschinsky-Analysen durchgeführt, um die Größe des Beitrags einer jeden einzelnen, originären Benzolmode zu den Normalmoden der DCFB zu erfassen. Außerdem soll untersucht werden, in welchem Maße die Normalmoden der DCFB beim Übergang aus dem Grundzustand (S_0) in den S_1 bzw. aus dem S_1 in den D_0 mischen (*Duschinsky mixing*). Gemäß Ref. [10] wird in dieser Arbeit immer dann die konventionelle Wilson-Nomenklatur verwendet, wenn der Beitrag einer einzelnen Normalmode des Benzols zu einer Normalmode eines DCFBs deutlich überwiegt. In allen anderen Fällen wird eine Notation angewandt, bei der die Beiträge der einzelnen „Benzolmoden“ aufgelistet werden und zwar in absteigender Reihenfolge ihres Gewichts. Beiträge mit geringem Gewicht werden in Klammern angegeben (vgl. Tab. 8.1). Der Übersicht halber werden für alle in dieser Arbeit gezeigten Spektren nur Label verwendet, die den Hauptbeiträgen entsprechen.

Zunächst wurden die Auslenkungsmuster der 1,2,3-DCFB Grundzustandsmoden auf jene des Benzols abgebildet (Abb. 7.9 (a)). Abb. 7.9 zeigt ein Graustufen-Plot der Duschinsky-Matrix, der die Grundzustandsmoden des 1,2,3-DCFB (Ordinate) mit denen des Benzols (Abzisse) korreliert. Die Analyse zeigt, dass sich nur Moden Nr. 13 und 24 des 1,2,3-DCFBs gut durch die ursprünglich für Benzol gefundene Nomenklatur beschreiben lassen (Wilson: 6b, 19b). D.h. der Hauptcharakter dieser Moden entspricht zu über 60% der einer Benzolmode, die Beimischungen weiterer Benzolmoden beträgt (pro Mode) unter 10%. Die Moden Nr. 3, 4, 5 und 9 besitzen ebenfalls hauptsächlich den Charakter einer einzelnen Benzolmode (Wilson: 16b, 9b, 11, 6a), allerdings ist dieser mit 23 bis maximal 29% nur schwach ausgeprägt; die Nebencharaktere tragen mit maximal 10% zu diesen Moden bei. Insgesamt behalten 6 Moden des 1,2,3-DCFBs ausreichende Ähnlichkeit zu den originären Benzolmoden, um mit der herkömmlichen Wilson-Nomenklatur beschrieben werden zu können (vgl. Tab. 7.1). Alle übrigen 1,2,3-DCFB Moden unterliegen starker Mischung, sodass eine Eins-zu-eins-Korrelation mit Benzolmoden nicht mehr gegeben ist. Um das Maß an *Duschinsky mixing* nach elektronischer Anregung des 1,2,3-DCFBs beurteilen zu können, wurden die Moden des angeregten Zustands (S_1) mit jenen des elektronischen Grundzustands korreliert. Das Ergebnis der Duschinsky-Analyse (Abb. 7.9 (b)) zeigt eine Eins-zu-eins-Korrelation zwischen den Grundzustandsmoden und ihren Pendants im ersten angeregten Zustand (S_1). Dieses Ergebnis wird als unrealistisch erachtet. Da das REMPI Spektrum und die MATI Spektren, die unter Mitverwendung der hier berechneten FC-Faktoren des S_1 erhalten wurden, jedoch zu sinnvollen Ergebnissen führten, werden die Ergebnisse der Duschinsky-Analyse der Vollständigkeit halber hier dennoch aufgeführt. Die Normalmoden des kationischen Grundzustands (D_0) ähneln stark denen des Grundzustands (S_0). Im Bereich bis 1100 cm^{-1} kommt es zu kleineren Abweichungen für die Moden Nr. 6, 8, 9, 11 mit Hauptcharakteren, die den Grundzustandsmoden zu 65 bis maximal 79 % entsprechen. Im Bereich von 1100 bis ca. 1700 cm^{-1} kommt es zu den

größten Abweichungen. Hier finden sich für die Moden Nr. 19-27 Hauptcharaktere, die den Grundzustandsmoden zu 28 bis maximal 78 % entsprechen (vgl. Tab. 7.3).

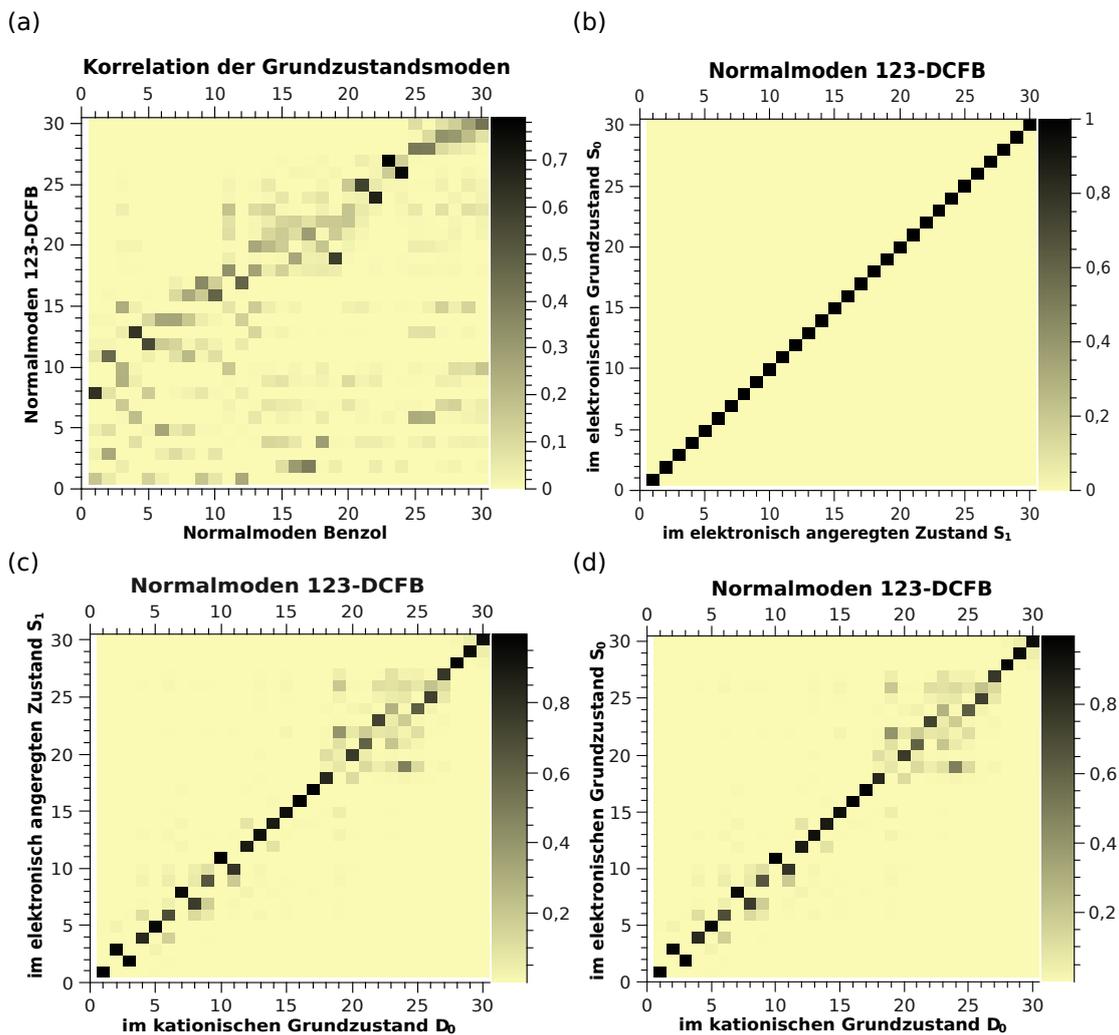


Abbildung 7.9.: Duschinsky-Matrix Korrelation folgender Normalmoden: (a) Normalmoden im S_0 des Benzols (Abzisse) und des 1,2-Dichlor-3-fluorbenzols (1,2,3-DCFB) (Ordinate), (b) Normalmoden im S_0 (Ordinate) und S_1 (Abzisse) des 1,2,3-DCFBs, (c) Normalmoden im S_1 (Ordinate) und D_0 (Abzisse) des 1,2,3-DCFBs, (d) Normalmoden im S_0 (Ordinate) und D_0 (Abzisse) des 1,2,3-DCFBs. Der Grad der Korrelation eines jeden Paares von Normalmoden wird als Graustufenwert angegeben - je dunkler dieser Wert, desto höher die Korrelation.

Tabelle 7.1.: Vergleich zwischen gemessenen und berechneten Normalmoden im elektronischen Grundzustand (S_0) von 1,2,3-DCFB.

1,2-Dichlor-3-fluorbenzol Normalmoden S_0 C_s					
Mode No.	Hauptbeiträge von Benzolmoden X^a [%]	Sym.	Mixed Wilson	Wilson	Freq. _{calc} [cm ⁻¹]
v_1^b	0.26 x v_{12}^a , 0.17 x v_9^a , 0.12 x v_5^a	a ⁿ	[5,17a,16a],(4)	-	113
v_2^b	0.40 x v_{17}^a , 0.30 x v_{16}^a	a ⁿ	[9a,14]	-	217
v_3^b	0.26 x v_2^a	a ^g	16b	16b	239
v_4^b	0.29 x v_{18}^a , 0.10 x v_{14}^a , 0.10 x v_{15}^a	a ^g	9b,(18a,18b)	9b	283
v_5^b	0.27 x v_6^a , 0.10 x v_8^a	a ⁿ	11,(10b)	11	301
v_6^b	0.22 x v_{25}^a , 0.22 x v_{26}^a , 0.19 x v_4^a	a ^g	[13,7a,6b]	-	407
v_7^b	0.15 x v_3^a , 0.12 x v_{28}^a , 0.11 x v_{27}^a	a ^g	[6a,20a,7b]	-	478
v_8^b	0.64 x v_1^a , 0.15 x v_5^a	a ⁿ	[16a,4]	-	562
v_9^b	0.23 x v_3^a , 0.10 x 20^a	a ^g	6a,(3)	6a	575
v_{10}^b	0.22 x v_3^a , 0.17 x v_{30}^a , 0.16 x v_{11}^a	a ⁿ	[6a,2,1]	-	619
v_{11}^b	0.64 x v_2^a , 0.20 x v_8^a	a ^g	[16b,10b]	-	633
v_{12}^b	0.65 x v_5^a , 0.15 x v_6^a , 0.11 x v_7^a	a ^g	[4,11],(10a)	-	794
v_{13}^b	0.63 x v_4^a , 0.10 x v_{13}^a	a ⁿ	6b,(12)	6b	803
v_{14}^b	0.27 x v_7^a , 0.26 x v_6^a , 0.16 x v_8^a , 0.13 x v_{12}^a	a ⁿ	[10a,11,10b],(5)	-	889
v_{15}^b	0.24 x v_3^a , 0.14 x v_{13}^a , 0.13 x v_{27}^a , 0.12 x v_{29}^a	a ⁿ	[6a,12,7b,20b]	-	982
v_{16}^b	0.48 x v_{10}^a , 0.26 x v_8^a , 0.15 x v_9^a , 0.10 x v_7^a	a ^g	[17b,17a],(10a)	-	1012
v_{17}^b	0.47 x v_{12}^a , 0.36 x v_9^a , 0.14 x v_{10}^a	a ⁿ	[5,17a],(17b)	-	1103
v_{18}^b	0.33 x v_{11}^a , 0.28 x v_{13}^a , 0.13 x v_{15}^a	a ^g	[1,12,18b]	-	1143
v_{19}^b	0.59 x v_{19}^a , 0.26 x v_{16}^a	a ^g	[15,14]	-	1176
v_{20}^b	0.26 x v_{13}^a , 0.20 x v_{14}^a , 0.17 x v_{18}^a , 0.15 x v_{15}^a	a ^g	[12,18a,9b,18b]	-	1208
v_{21}^b	0.29 x v_{17}^a , 0.15 x v_{15}^a , 0.14 x v_{19}^a , 0.11 x v_{14}^a	a ^g	[9a,18b,15,18a]	-	1270
v_{22}^b	0.17 x v_{20}^a , 0.15 x v_{18}^a , 0.15 x v_{19}^a , 0.13 x v_{16}^a	a ^g	[3,9b,15,14]	-	1321
v_{23}^b	0.17 x v_{11}^a , 0.17 x v_{20}^a , 0.12 x v_{14}^a , 0.10 x v_{13}^a	a ^g	[1,3,18a],(12)	-	1406
v_{24}^b	0.69 x v_{22}^a	a ^g	19b	19b	1589
v_{25}^b	0.58 x v_{21}^a , 0.16 x v_{20}^a	a ^g	[19a,13]	-	1615
v_{26}^b	0.77 x v_{24}^a , 0.14 x v_{23}^a	a ^g	[8b,8a]	-	1758
v_{27}^b	0.79 x v_{23}^a , 0.13 x v_{24}^a	a ^g	[8a,8b]	-	1767
v_{28}^b	0.41 x v_{25}^a , 0.40 x v_{26}^a , 0.10 x 27^a	a ^g	[13,7a],(7b)	-	3340
v_{29}^b	0.33 x v_{27}^a , 0.31 x v_{28}^a , 0.19 x v_{29}^a	a ^g	[7b,20a,20b],(7a)	-	3361
v_{30}^b	0.42 x v_{30}^a , 0.28 x v_{29}^a , 0.14 x v_{28}^a	a ^g	[2,20b,20a]	-	3369

^a Normalmoden des Benzols im elektronischen Grundzustand (S_0) (sortiert nach aufsteigender Frequenz). ^b Normalmoden des 1,2-Dichlor-3-fluorbenzols im elektronischen Grundzustand. Zur Wilson-Nomenklatur siehe Ref. [27, 102]. Unter der Spalte „Mixed Wilson“ wurde das Ergebnis der Duschinsky-Analyse berücksichtigt: Die verwendete Notation zählt die Beiträge der einzelnen „Benzolmoden“ auf und zwar in absteigender Reihenfolge ihres Gewichts. Beiträge mit geringem Gewicht werden in Klammern angegeben. Der Übersicht halber werden in den Spektren nur Label verwendet, die den Hauptbeiträgen entsprechen.

Tabelle 7.2.: Vergleich zwischen gemessenen und berechneten Normalmoden im elektronisch angeregten Zustand (S_1) von 1,2,3-DCFB.

1,2-Dichlor-3-fluorbenzol Normalmoden S_1 C_s								
Mode No.	Hauptbeiträge von Grundzustandsmoden X^a [%]	Sym.	Mixed Wilson	Wilson	Freq. _{exp} [cm ⁻¹]	Freq. _{calc} ^c [cm ⁻¹]		
v_1^b	0.26 x v_{12}^a , 0.17 x v_9^a , 0.12 x v_5^a	a"	[5,17a,16a],(4)	-	28 ^d	96		
v_2^b	0.40 x v_{17}^a , 0.30 x v_{16}^a	a"	[9a,14]	-	102 ^d	184		
v_3^b	0.26 x v_2^a	a'	16b	16b		203		
v_4^b	0.29 x v_{18}^a , 0.11 x v_{14}^a , 0.10 x v_{15}^a	a'	9b,(18a,18b)	9b	242	241		
v_5^b	0.27 x v_6^a , 0.10 x v_8^a	a"	11,(10b)	11		256		
v_6^b	0.22 x v_{25}^a , 0.22 x v_{26}^a , 0.19 x v_4^a	a'	[13,7a,6b]	-	342	346		
v_7^b	0.15 x v_3^a , 0.12 x v_{28}^a , 0.11 x v_{27}^a	a'	[6a,20a,7b]	-		406		
v_8^b	0.64 x v_1^a , 0.15 x v_5^a	a"	[16a,4]	-		478		
v_9^b	0.23 x v_3^a , 0.10 x v_{20}^a	a'	6a,(3)	6a	544	589		
v_{10}^b	0.22 x v_3^a , 0.17 x v_{30}^a , 0.16 x v_{11}^a	a"	[6a,2,1]	-	488	526		
v_{11}^b	0.64 x v_2^a , 0.20 x v_8^a	a'	[16b,10b]	-		538		
v_{12}^b	0.65 x v_5^a , 0.15 x v_6^a , 0.11 x v_7^a	a'	[4,11],(10a)	-		675		
v_{13}^b	0.63 x v_4^a , 0.11 x v_{13}^a	a"	6b,(12)	6b		683		
v_{14}^b	0.27 x v_7^a , 0.26 x v_6^a , 0.16 x v_8^a , 0.13 x v_{12}^a	a"	[10a,11,10b],(5)	-		756		
v_{15}^b	0.24 x v_3^a , 0.14 x v_{13}^a , 0.13 x v_{27}^a , 0.12 x v_{29}^a	a"	[6a,12,7b,20b]	-		835		
v_{16}^b	0.48 x v_{10}^a , 0.26 x v_8^a , 0.15 x v_9^a , 0.10 x v_7^a	a'	[17b,17a],(10a)	-		860		
v_{17}^b	0.47 x v_{12}^a , 0.36 x v_9^a , 0.14 x v_{10}^a	a"	[5,17a],(17b)	-		938		
v_{18}^b	0.33 x v_{11}^a , 0.28 x v_{13}^a , 0.13 x v_{15}^a	a'	[1,12,18b]	-		972		
v_{19}^b	0.59 x v_{19}^a , 0.26 x v_{16}^a	a'	[15,14]	-		1000		
v_{20}^b	0.26 x v_{13}^a , 0.20 x v_{14}^a , 0.17 x v_{18}^a , 0.15 x v_{15}^a	a'	[12,18a,9b,18b]	-		1027		
v_{21}^b	0.29 x v_{17}^a , 0.15 x v_{15}^a , 0.14 x v_{19}^a , 0.11 x v_{14}^a	a'	[9a,18b,15,18a]	-		1080		
v_{22}^b	0.17 x v_{20}^a , 0.15 x v_{18}^a , 0.15 x v_{19}^a , 0.13 x v_{16}^a	a'	[3,9b,15,14]	-		1123		
v_{23}^b	0.17 x v_{11}^a , 0.17 x v_{20}^a , 0.12 x v_{14}^a , 0.10 x v_{13}^a	a'	[1,3,18a],(12)	-		1195		
v_{24}^b	0.69 x v_{22}^a	a'	19b	19b		1351		
v_{25}^b	0.58 x v_{21}^a , 0.16 x v_{20}^a	a'	[19a,13]	-		1373		
v_{26}^b	0.77 x v_{24}^a , 0.14 x v_{23}^a	a'	[8b,8a]	-		1494		
v_{27}^b	0.79 x v_{23}^a , 0.13 x v_{24}^a	a'	[8a,8b]	-		1502		
v_{28}^b	0.41 x v_{25}^a , 0.40 x v_{26}^a , 0.10 x v_{27}^a	a'	[13,7a],(7b)	-		2839		
v_{29}^b	0.33 x v_{27}^a , 0.31 x v_{28}^a , 0.19 x v_{29}^a	a'	[7b,20a,20b],(7a)	-		2857		
v_{30}^b	0.42 x v_{30}^a , 0.28 x v_{29}^a , 0.14 x v_{28}^a	a'	[2,20b,20a]	-		2864		

^a Normalmoden des 1,2-Dichlor-3-fluorbenzols (1,2,3-DCFB) im elektronischen Grundzustand (S_0).

^b Normalmoden des 1,2,3-DCFBs im elektronischen angeregten Zustand.

^c Ein Skalierungsfaktor von 0.85 wurde auf die berechneten Frequenzen angewendet.

^d aus Oberton.

Tabelle 7.3.: Vergleich zwischen gemessenen und berechneten Normalmoden im kationischen Grundzustand (D_0) von 1,2,3-DCFB.

1,2-Dichlor-3-fluorbenzol Normal Moden $D_0 C_s$							
Mode Nr.	Hauptbeiträge von 1,2,3-DCFB Grundzustandsmoden X ^a [%]	Sym.	Mixed Wilson	Wilson	Freq. _{exp} [cm ⁻¹]	Freq. _{calc} [cm ⁻¹]	
v_1^b	0.99 x v_1^a	a ⁿ	[5,17a,16a],(4)	-	80	77	
v_2^b	0.97 x v_3^a	a ⁿ	16b	16b		193	
v_3^b	1.00 x v_2^a	a ^g	[9a,14]	-	193	210	
v_4^b	0.83 x v_4^a , 0.11 x v_6^a	a ^g	9b,(18a,18b,13,7a,6b)	9b	215	249	
v_5^b	0.97 x v_5^a	a ⁿ	11,(10b)	11		277	
v_6^b	0.69 x v_6^a , 0.16 x v_4^a	a ^g	[13,7a,6b],(9b,18a,18b)	-	285	310	
v_7^b	0.96 x v_8^a	a ^g	[16a,4]	-		423	
v_8^b	0.76 x v_7^a , 0.12 x v_6^a	a ⁿ	[6a,20a,7b],(13,7a,6b)	-	385	437	
v_9^b	0.65 x v_9^a , 0.17 x v_7^a , 0.10 x v_{10}^a	a ^g	6a,(3,20a,7b,2,1)	6a	419	495	
v_{10}^b	1.00 x v_{11}^a	a ⁿ	[16b,10b]	-		540	
v_{11}^b	0.79 x v_{10}^a , 0.19 x v_9^a	a ^g	[6a,2,1],(3)	-	578	584	
v_{12}^b	0.89 x v_{12}^a	a ⁿ	4,11,(10a)	-		713	
v_{13}^b	0.93 x v_{13}^a	a ^g	6b,(12)	6b	638	735	
v_{14}^b	0.89 x v_{14}^a	a ⁿ	[10a,11,10b],(5)	-		828	
v_{15}^b	0.94 x v_{15}^a	a ^g	[6a,12,7b,20b]	-		924	
v_{16}^b	0.99 x v_{16}^a	a ⁿ	[17b,17a],(10a)	-		931	
v_{17}^b	0.98 x v_{17}^a	a ⁿ	[5,17a],(17b)	-		1010	
v_{18}^b	0.84 x v_{18}^a , 0.11 x v_{20}^a	a ^g	[1,12,18b],(18a,9b)	-		1050	
v_{19}^b	0.41 x v_{22}^a , 0.20 x v_{26}^a , 0.10 x v_{21}^a	a ^g	[3,9b,15,14],(18b,8a,8b,9a)	-		1100	
v_{20}^b	0.77 x v_{20}^a , 0.12 x v_{18}^a , 0.10 x v_{22}^a	a ^g	[12,18a,9b,18b],(1,3,14,15)	-		1139	
v_{21}^b	0.61 x v_{21}^a , 0.18 x v_{22}^a , 0.12 x v_{19}^a	a ^g	[12,18a,9b,18b],(1,3,14,15)	-		1191	
v_{22}^b	0.73 x v_{23}^a , 0.11 x v_{26}^a	a ^g	[1,3,18a],(12,8a,8b)	-		1311	
v_{23}^b	0.28 x v_{24}^a , 0.21 x v_{21}^a , 0.10 x v_{26}^a , 0.10 x v_{27}^a	a ^g	[19b,9a,18b,15,18a],(8a,8b)	-		1322	
v_{24}^b	0.49 x v_{19}^a , 0.18 x v_{23}^a , 0.12 x v_{26}^a	a ^g	[15,14,1],(12,18b,8a,8b)	-		1341	
v_{25}^b	0.62 x v_{24}^a , 0.12 x v_{19}^a , 0.11 x v_{21}^a , 0.10 x v_{26}^a	a ^g	19b,(15,14,9a,18b,18a,8a,8b)	19b		1421	
v_{26}^b	0.74 x v_{25}^a , 0.22 x v_{26}^a	a ^g	[19a,3],(8a,8b)	-		1517	
v_{27}^b	0.78 x v_{27}^a , 0.12 x v_{26}^a	a ^g	[8a,8b]	-		1622	
v_{28}^b	0.98 x v_{28}^a	a ^g	[13,7a],(7b)	-		3195	
v_{29}^b	0.95 x v_{29}^a , 0.23 x v_{30}^a	a ^g	[7b,20a,20b],(7a)	-		3207	
v_{30}^b	0.78 x v_{30}^a , 0.22 x v_{29}^a	a ^g	[2,20b,20a]	-		3215	

^a Normalmoden des 1,2-Dichlor-3-fluorbenzols (1,2,3-DCFB) im elektronischen Grundzustand (S_0).

^b Normalmoden des 1,2,3-DCFBs im kationischen Grundzustand Zustand (D_0).

^c Aus Oberton.

^d Aus Kombinationsbande.

7.2.8. Geometrieoptimierung und Molekülorbital-Rechnungen

Das verwendete Nummerierungssystem sowie alle Bindungslängen und -winkel finden sich in Tab. 7.4. Wie für 1,2,3-DCFB zu erwarten, ergab die Geometrieoptimierung für den elektronischen Grundzustand (S_0) eine planare Struktur mit C_s -Symmetrie. Durch die asymmetrische Substitution mit Schweratomen werden unterschiedliche interatomare Abstände innerhalb der Gruppen C-C, C-Cl und sogar C-H gefunden. Der größte interatomare Abstand in der Gruppe der C-C Bindungen befindet sich zwischen den beiden chloresubstituierten C-Atomen (C4-C5: 1.385 Å), der geringste wird für die C-C Bindung in unmittelbarer Nachbarschaft zum F-Atom gefunden (C6-C1: 1.373 Å).

Die Geometrieoptimierung für den S_1 Zustand ist nur unter der Symmetrierestriktion C_s konvergiert, sodass eventuelle stattfindende Geometrieänderungen aus der Ringebene hinaus nicht erfasst werden konnten. Die Rechnung unter der Symmetrierestriktion C_s zeigt, typisch für $\pi^* \leftarrow \pi$ Übergänge in Aromaten, eine Ringaufweitung mit einer mittleren Dehnung der C-C Bindungen von 0.033 Å, wobei die mit Abstand größte Bindungsdehnung zwischen den beiden chloresubstituierten C-Atomen C4-C5 stattfindet (0.111 Å). Außerdem wird eine Verkürzung der C-Cl Bindungen beobachtet (C4-Cl12: -0.032 Å, C5-Cl11: -0.031 Å). Diese Verkürzungen resultieren aus dem Abzug der Elektronendichte von den antibindenden σ^* -Orbitalen, die entlang der C-Cl Bindungen lokalisiert sind.

Nach Ionisation aus dem S_1 heraus kommt es hauptsächlich zu einer Verkürzung der beiden gegenüberliegenden C1-C2 und C4-C5 Bindungen, während der Winkel F10-C6-C1 aufweitet bzw. der Winkel C4-C5-Cl11 kleiner wird. Dies ist im Einklang mit einer Auslenkung entlang der Mode 9b. Eine hohe Aktivität der 9b Mode während der Ionisation wurde sowohl in den simulierten als auch in den experimentellen MATI Spektren bestätigt. Darüber hinaus kommt es zu weiterer Verkürzung der Hal-C Bindungen, was zeigt, dass der Übergang $D_0 \leftarrow S_1$ zusätzlich σ^* -Charakter besitzt. Nach bestem Wissen gibt es bisher keine experimentellen Daten zur Struktur von 1,2,3-DCFB, die als Vergleich dienen könnten.

7.2.9. Zwischenfazit zum 1,2-Dichlor-3-fluorbenzol

Der ${}^1A'S_1 \leftarrow {}^1A'S_0$ Übergang Der elektronische Ursprung des S_1 konnte als intensivste Schwingungsbande im REMPI Spektrum des 1,2,3-DCFBs identifiziert und zu $36455 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ bestimmt werden. Es konnte gezeigt werden, dass die hier verwendeten (TD)-DFT-Methoden und Franck-Condon-Analysen innerhalb der Näherungen geeignet sind, um wichtige Vorhersagen zu denen im REMPI Spektrum des 1,2,3-DCFBs auftretenden Banden zu liefern. Abweichungen zwischen experimentellen und simulierten Franck-Condon-Spektrum sind vor allem darauf zurückzuführen, dass die zur Berechnung der FC-Faktoren verwendeten Schwingungswellenfunktionen des S_1 Zustandes aus einer Geometrieoptimierung stammen, die unter der Symmetrierestriktion C_s durchgeführt wurde. Weitere Versuche, die Frequenzanalyse für den S_1 Zustand ohne Symmetrierestriktion durchzuführen, sind nicht konvergiert. Hinweise auf eine nicht-planare Geometrieänderung beim Übergang $S_1 \leftarrow S_0$ finden sich im experimentell bestimmten REMPI Spektrum des 1,2,3-DCFBs in Form einer kurzen Obertonprogression der *out-of-plane* Mode [5,17a,16a].

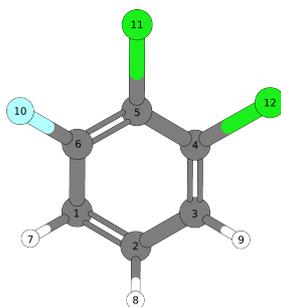


Tabelle 7.4.: Berechnete Geometrien von 1,2,3-DCFB (b3-lyp/aug-cc-pVTZ)

b3-lyp/aug-cc-pVTZ	C_{2v}	C_{2v}	C_{2v}			
Bindungslänge [Å]	S_0	S_1	D_0	$\Delta(S_1-S_0)$	$\Delta(D_0-S_1)$	$\Delta(D_0-S_0)$
C1-C2	1.380	1.463	1.416	0.083	-0.047	0.036
C2-C3	1.378	1.372	1.392	-0.006	0.020	0.014
C3-C4	1.381	1.392	1.380	0.011	-0.012	-0.001
C4-C5	1.385	1.496	1.455	0.111	-0.041	0.070
C5-C6	1.383	1.384	1.426	0.001	0.042	0.043
C6-C1	1.373	1.372	1.364	-0.001	-0.008	-0.009
C4-Cl12	1.729	1.697	1.694	-0.032	-0.003	-0.035
C5-Cl11	1.722	1.691	1.671	-0.031	-0.020	-0.051
C6-F10	1.313	1.314	1.316	0.001	0.002	0.003
C2-H8	1.072	1.070	1.082	-0.002	0.012	0.010
C1-H7	1.071	1.070	1.081	-0.001	0.011	0.010
C3-H9	1.070	1.071	1.080	0.001	0.009	0.010
Bindungswinkel [°]						
C1-C2-C3	120.5	120.4	122.4	-0.1	2.0	1.9
C2-C3-C4	119.8	120.6	119.5	0.8	-1.1	-0.3
C3-C4-C5	120.6	119.5	119.4	-0.1	-0.1	-1.2
C4-C5-C6	118.1	117.7	118.8	-0.4	1.1	0.7
C5-C6-C1	122.1	122.5	121.0	0.4	-2.5	-1.1
C6-C1-C2	118.8	119.3	118.9	0.5	-0.4	0.1
F10-C6-C1	118.8	118.9	122.4	0.1	3.5	3.6
C3-C4-Cl12	118.5	120.7	119.5	1.2	-1.2	1.0
C4-C5-Cl11	122.7	121.0	119.4	-1.7	-1.6	-3.3
Diederwinkel [°]						
Cl11-C5-C6-F10	0.0	0.0	-0.1	0.0	-0.1	-0.1
Cl11-C5-C4-Cl12	0.0	0.0	0.1	0.0	0.1	0.1
H7-C1-C2-H8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0

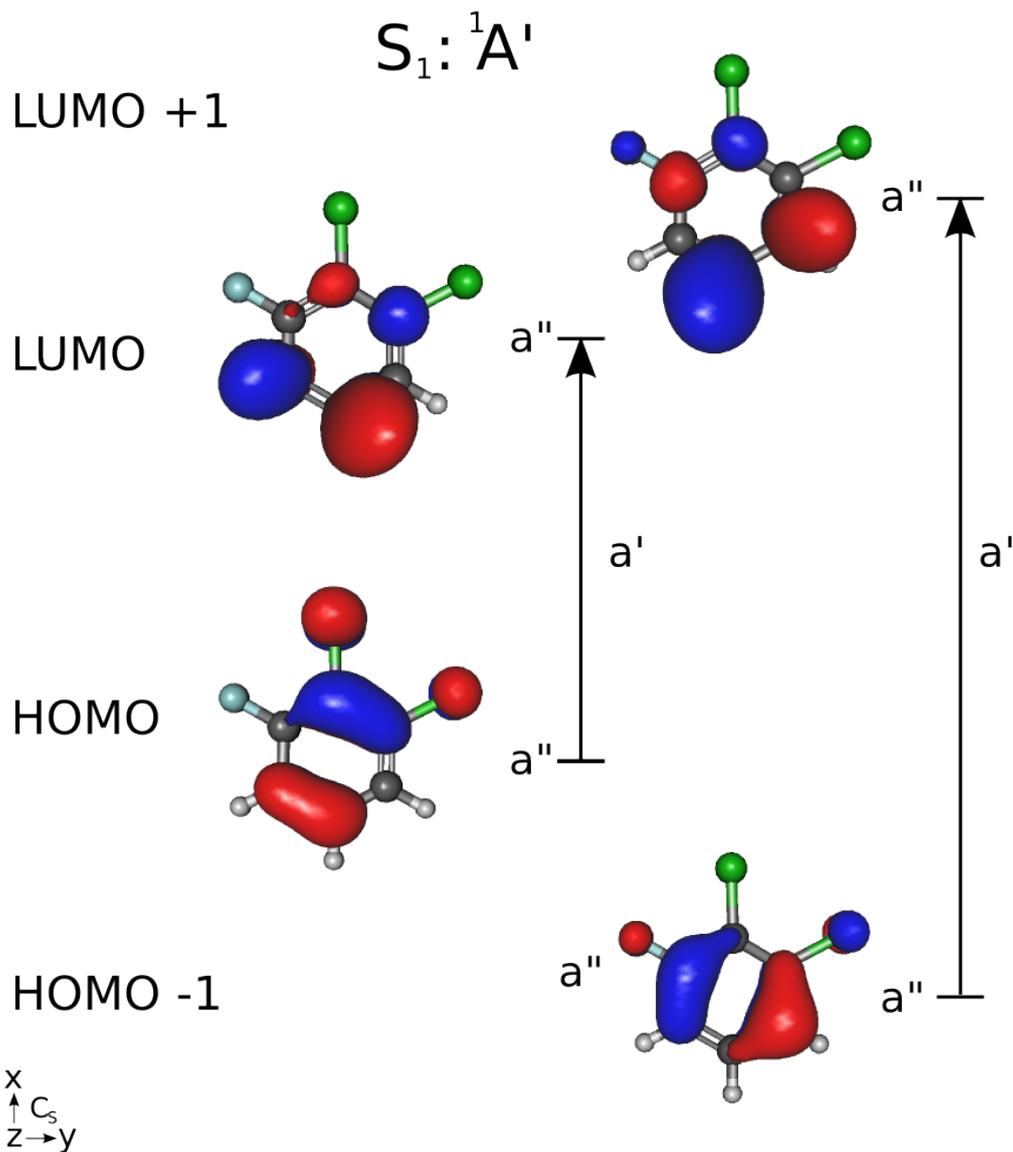


Abbildung 7.10.: Molekülorbital-Plots vom HOMO, HOMO-1 und LUMO, LUMO+1 des 1,2-Dichlor-3-fluorbenzols, berechnet auf dem b3-lyp/aug-cc-pVTZ Niveaus.

Die Zuordnung zur $[5,17a,16a]^2$ konnte später durch das MATI Experiment bestätigt werden. Weitere Zuordnungen im REMPI Spektrum des 1,2,3-DCFBS, welche mit Hilfe der quantenchemischen Rechnungen getroffen wurden und später durch das MATI Experiment bestätigt werden konnten, sind die Zuordnungen zur $[9a,14]^2$, $9b^1$, $[6a,2,1]^1$ und $6a^1$.

Der ${}^2B_2D_0 \leftarrow {}^1B_2S_1$ Übergang Aus dem MATI Spektrum über den elektronischen Ursprung im S_1 konnte die Ionisierungsenergie IE zu $74903 \pm 7 \text{ cm}^{-1}$ ($9.2868 \pm 0.0007 \text{ eV}$) bestimmt werden. Außerdem war es möglich über fünf weitere Zwischenzustände im S_1 MATI Spektren aufzunehmen. Es konnte gezeigt werden, dass die hier verwendete (TD)-DFT Methode in Kombination mit FC-Analysen ein geeignetes Hilfsmittel ist, um die vibronische Struktur in den MATI Spektren des 1,2,3-DCFBS aufzuklären. Schlüssel zur Aufklärung der MATI Spektren des 1,2,3-DCFBS war das simulierte MATI Spektrum über den elektronischen Ursprung im S_1 . Ein Vergleich zwischen Simulation und Experiment zeigt einige interessante Abweichung bezüglich der MATI Spektren. So zeigt das experimentelle MATI Spektrum über den elektronischen Ursprung im S_1 (wie die übrigen MATI Spektren des 1,2,3-DCFBS auch) einen intensiven Übergang in die $[6a,2,1]^1$. Dieser Übergang tritt in den simulierten MATI Spektren rotverschoben und mit deutlich geringerer Intensität auf. Diese Beobachtung kann mit einer in den quantenchemischen Rechnungen nicht berücksichtigten Anharmonizität des Potentials der $[6a,2,1]$ erklärt werden. Außerdem ist in den experimentellen MATI Spektren über die $[5,17a,16a]^2$ eine Obertonprogression der $[5,17a,16a]$ zu beobachten ($[5,17a,16a]^2$, $[5,17a,16a]^4$, $[5,17a,16a]^6$). Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, dass es während des Ionisationsprozesses zu einer Geometrieänderung entlang des Eigenvektors der $[5,17a,16a]$ kommt. Da bereits im REMPI Spektrum des 1,2,3-DCFBS eine ähnliche Aktivität der $[5,17a,16a]$ im S_1 festgestellt werden konnte und alle durchgeführten Geometrieoptimierungen für das 1,2,3-DCFBS Kation eine planare Struktur zeigen, ist davon auszugehen, dass es beim Übergang $D_0 \leftarrow S_1$ zu einer Replanarisierung entlang der $[5,17a,16a]$ kommt. Eine weitere, interessante Beobachtung konnte im MATI Spektrum über die $9b^1$ gemacht werden. Sowohl im experimentellen als auch im simulierten MATI Spektrum über die $9b^1$ wird der Übergang in die $9b^2$ mit höchster Intensität zu beobachten. Dies stellt eine Verletzung der $\Delta v = 0$ Vorzugsregel, wonach der Übergang in die $9b^1$ am intensivsten zu erwarten wäre. Außerdem konnten im experimentellen und im simulierten MATI Spektrum über die $9b^1$ die ersten drei Glieder einer Progression der $9b$ ($9b^1$, $9b^2$, $9b^3$) identifiziert werden. Beide letztgenannten Beobachtungen lassen sich durch eine planare Geometrieänderung beim Übergang $D_0 \leftarrow S_1$ entlang des Eigenvektors der $9b$ erklären. Auch die Ergebnisse der Geometrieoptimierung des kationischen Grundzustandes (D_0) sind im Einklang mit einer Geometrieverzerrung entlang der $9b$ (vgl. Kap. 7.2.8).

8. 1,2-Dichloro-4-fluorobenzol

8.1. Der ${}^1A'S_1 \leftarrow {}^1A'S_0$ Übergang in 1,2-Dichloro-4-fluorobenzol

8.1.1. Experimentelles REMPI Spektrum des ${}^1A'S_1$ Zustandes

Das (1+1') REMPI Spektrum, welches in Einheiten interner Energie in Abb. 8.1 gezeigt ist, konnte in einem Bereich von ca. 800 cm^{-1} über dem Ursprung des ersten angeregten Zustands (S_1) aufgenommen werden. Die intensivste Bande im Spektrum konnte als S_1 -Ursprung identifiziert und zu $35714 \pm 2\text{ cm}^{-1}$ bestimmt werden.

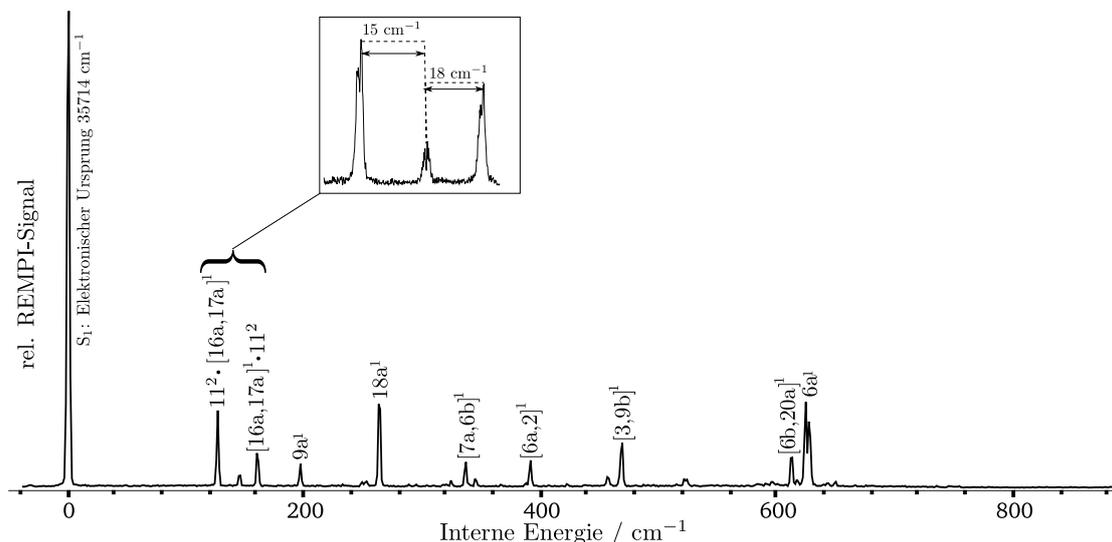


Abbildung 8.1.: (1+1') REMPI Spektrum des 1,2-Dichlor-4-fluorbenzols (1,2,4-DCFB).

Im Einklang mit den Symmetrierauswahlregeln wird das Spektrum von Übergängen in totalsymmetrische a' Moden dominiert: $9a^1$ (197 cm^{-1}), $18a^1$ (263 cm^{-1}), $[7a,6b]^1$ (338 cm^{-1}), $[6a,2]^1$ (394 cm^{-1}), $[3,9b]^1$ (473 cm^{-1}), $[6b,20a]^1$ (619 cm^{-1}) und $6a^1$ (633 cm^{-1}). Die hervorragende Übereinstimmung mit den berechneten Frequenzen ließ eine sichere Zuordnung der totalsymmetrischen Grundtöne zu den Normalmoden $9a^1$ (196 cm^{-1}), $18a^1$ (263 cm^{-1}), $[7a,6b]^1$ (336 cm^{-1}), $[6a,2]^1$ (391 cm^{-1}), $[3,9b]^1$ (473 cm^{-1}), $[6b,20a]^1$ (620 cm^{-1}) und $6a^1$ (630 cm^{-1}) zu. Gute Übereinstimmungen zu den relativen Intensitäten der Franck-Condon-Simulation (Kap. 8.2) bestärkt die Zuordnung noch weiter. Alle gemessenen

sowie berechneten Frequenzen finden sich außerdem zusammen mit den Zuordnungen der Normalmoden und den Symmetriespezies in Tab. 8.2. Der ${}^1A'S_1$ Übergang geht aus einer Mischung LUMO \leftarrow HOMO, LUMO+1 \leftarrow HOMO hervor (siehe Abb. 8.11). Gemäß der Auswahlregeln für elektronische Dipole ist der Übergang ${}^1A'S_1(\pi^* \leftarrow \pi)$ in 1,2,4-DCFB (x- und y-polarisiert) erlaubt. In Benzol ist der entsprechende Übergang $A^1B_{2u} \leftarrow X^1A_{1g}$ unter D_{6h} Symmetrie dipol-verboden. Die erniedrigte Symmetrie in 1,2,4-DCFB (C_s) führt zu einem sowohl elektronisch- als auch vibronisch erlaubten Übergang. Aus der Normalkoordinatenanalyse erhält man folgende Verteilung von Normalmoden unter C_s Symmetrie: $\Gamma_{vib} = 21 \times a'$, $9 \times a''$. Nach dem Franck-Condon-Prinzip sind nur totalsymmetrische (a') Schwingungen erlaubt. Durch vibronische Kopplung zu höheren elektronischen Zuständen gleicher Multiplizität können ebenfalls Schwingungen mit a'' Symmetrie Intensität erlangen. Ein besonderes Augenmerk richtet sich hierbei auf die drei Banden bei 126 cm^{-1} , 145 cm^{-1} und 160 cm^{-1} . Banden mit derart niedriger Frequenz können generell *out-of-plane* Moden zugeordnet werden. Diese Moden konnten nicht adäquat von den quantenchemischen Rechnungen wiedergegeben werden.

8.1.2. Franck-Condon-Simulation des ${}^1A'S_1$ REMPI Spektrums

Das simulierte REMPI Spektrum des 1,2,4-DCFBs (Abb. 8.2) zeigt neben einer exzellenten Wiedergabe der gemessenen Frequenzen eine gute Übereinstimmung der relativen Intensitäten für alle Banden über 200 cm^{-1} . Die markanteste Abweichung vom gemessenen Spektrum im Bereich oberhalb von 200 cm^{-1} ist die deutlich unterschätzte Intensität der mit $18a^1$ (263 cm^{-1}) bezeichneten Mode. Die rot markierten Übergänge in Abb. 8.2 wurden mit nahezu nicht vorhandener Intensität in der FC-Simulation bestimmt. Die später in dieser Arbeit durchgeführten MATI Untersuchungen zeigen jedoch, dass die von der Rechnung erwarteten Übergänge bei 76 cm^{-1} (11^1), 117 cm^{-1} ($[16a,17a]^1$) und 269 cm^{-1} ($11^2 \cdot [16a,17a]^1$) relevant sind, um die Abweichungen zwischen gemessenen und berechneten REMPI Spektrum zu erklären.

8.2. Der ${}^2A'D_0 \leftarrow {}^1A'S_1$ Übergang in 1,2-Dichloro-4-fluorobenzol

Die MATI Spektren über die S_1 -Zwischenzustände 0^0 , $11^2 \cdot [16a,17a]^1$, $[16a,17a]^1 \cdot 11^2$, $18a^1$, $[7a,6b]^1$ und $[3,9b]^1$ sind in Abb. 8.3 bis 8.8 gezeigt. Der Ursprung des $D_0({}^2A'')$ Zustandes und damit die adiabatische Ionisierungsenergie wurden zu $73332 \pm 7 \text{ cm}^{-1}$ ($9.0920 \pm 0.0007 \text{ eV}$) bestimmt. Der erhaltene Messwert liegt in guter Übereinstimmung mit dem zuvor mittels konventioneller Photoelektronenspektroskopie bestimmten Wert von $(9.16 \pm 0.02 \text{ eV})$ [101], weist aber eine wesentlich höhere Genauigkeit auf. Der in Ref. [101] bestimmte Wert bezieht sich auf den Anstieg der ersten Bande und ist deshalb größer gleich der tatsächlichen adiabatischen Ionisierungsenergie. Alle MATI Spektren sind in Einheiten interner Energie dargestellt, d. h. der Nullpunkt der Energieskala wurde auf den Ursprung des kationischen Grundzustandes festgelegt.

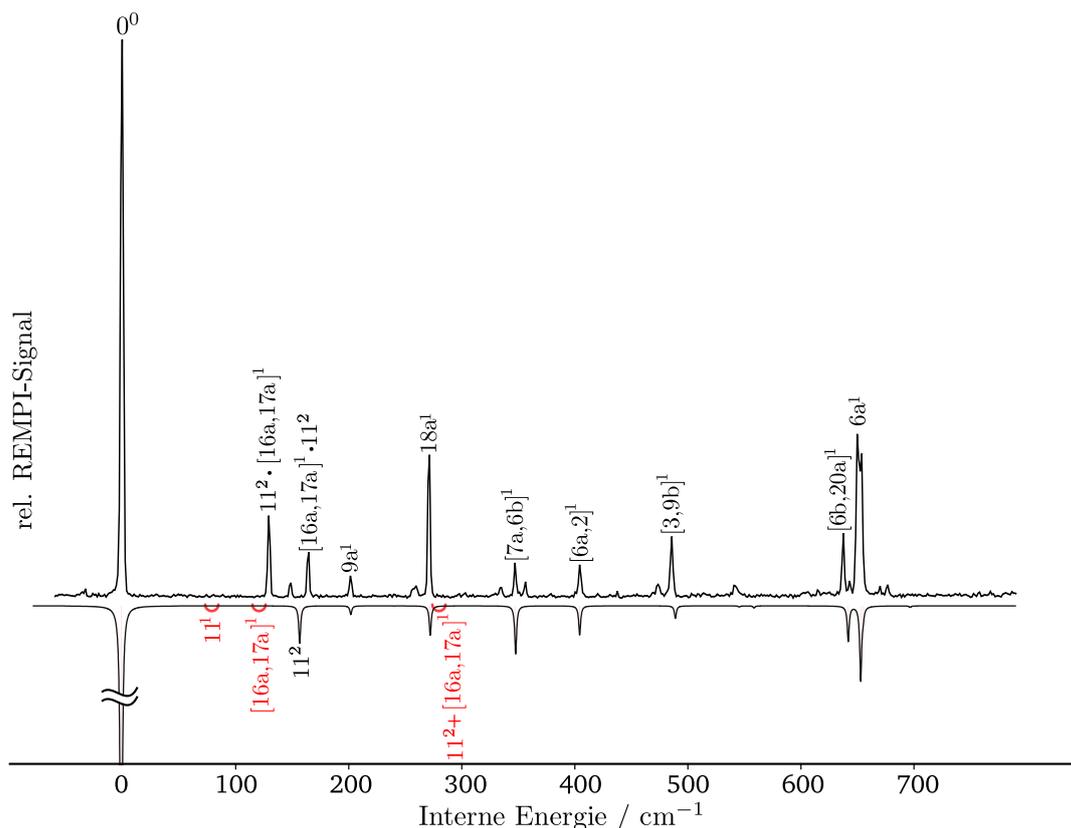


Abbildung 8.2.: Experimentelles (1+1') REMPI Spektrum des 1,2-Dichlor-4-fluorbenzols und Franck-Condon-Simulation des $S_1 \leftarrow S_0$ Übergangs in 1,2,4-DCFB (kopfstehend).

8.2.1. MATI Spektrum über den elektronischen Ursprung des S_1 Zustandes

Die allgemein hervorragende Übereinstimmung zwischen Experiment und FC-Simulation bezüglich des MATI Spektrums *via* 0-0 (Abb. 8.3) ließ eine detaillierte und sichere Zuordnung zu; dies gilt auch und gerade für Banden mit geringer Intensität. Im Einklang mit den Symmetrierauswahlregeln zeigen alle zugeordneten Grundtöne, Obertöne und Kombinationsbanden a' Symmetrie. Der $\Delta v = 0$ Übergang zum Ursprung des kationischen Grundzustands (D_0) wird sowohl im gemessenen als auch im simulierten Spektrum als intensivste Bande beobachtet. Da der 0-0 Übergang eine Energie aufweist, die nahe des „roten Endes“ der verwendeten Gitterordnung liegt, schreiben wir die vergleichsweise geringe Oszillatorstärke des 0-0 Übergangs im gemessenen Spektrum einer geringen Laserleistung in diesem Bereich zu. Weitere Hauptmerkmale im MATI Spektrum über den 0-0 sind die Grundtöne [6a,2]¹ (438 cm⁻¹), 6a¹ (672 cm⁻¹), 6b¹ (920 cm⁻¹), [14,18a]¹ (1164 cm⁻¹), 15¹ (1308 cm⁻¹), 8b¹ (1451 cm⁻¹). Zusätzlich tritt die Mode [6a,2] in dem Oberton [6a,2]² (873 cm⁻¹) und den Kombinationsbanden [7a,6b]¹+ [6a,2]¹ (790 cm⁻¹), [6a,2]¹+6a¹ (1106 cm⁻¹), [6a,2]¹+6b¹ (1353 cm⁻¹) auf. Die hohe Aktivität der Mode [6a,2]

deckt sich mit den Ergebnissen der Geometrieoptimierungen (siehe Kap. 8.2.8). Weitere evidente Merkmale sind die Banden $[16a,17a]^2$ (168 cm^{-1}), $9a^1$ (209 cm^{-1}), 11^2 (338 cm^{-1}) und $[3,9b]^1$ (491 cm^{-1}). Die 11^2 erscheint im gemessenen Spektrum schwächer ausgeprägt als ihr Gegenstück in der Simulation. Außerdem zeigt die FC-Analyse eine Aktivität der 11 in den Kombinationsbanden 11^1+10a^1 (462 cm^{-1}), 11^1+16a^1 (763 cm^{-1}), $11^2+[6a,2]^1$ (1002 cm^{-1}), und 11^2+6a^1 (1012 cm^{-1}). Die letztgenannten Banden sind aufgrund ihrer geringen Intensität nicht gut aufgelöst im gemessenen Spektrum, aber dennoch sichtbar. Die markantesten Abweichungen zwischen Experiment und Simulation zeigen sich im Bereich von $800\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$. Hier zeigt die Simulation zwei, das Experiment vier Banden. Zusätzlich erscheinen die Banden bei 876 cm^{-1} ($[6a,2]^2$) und 921 cm^{-1} ($6b^1$) aufgespalten im gemessenen Spektrum, was auf eine Fermi-Resonanz hinweisen könnte. Darüber hinaus wird die experimentell gefundene Bande bei 588 cm^{-1} nicht von der Simulation wiedergegeben. Diese zusätzliche Bande könnte aus einer vibronischen Kopplung vom Herzberg-Teller-Typ oder aus einem Oberton- bzw. einer Kombinationsbande, die mit mehr als 4 Quanten angeregt wurde (nicht in der Simulation berücksichtigt), hervorgehen.

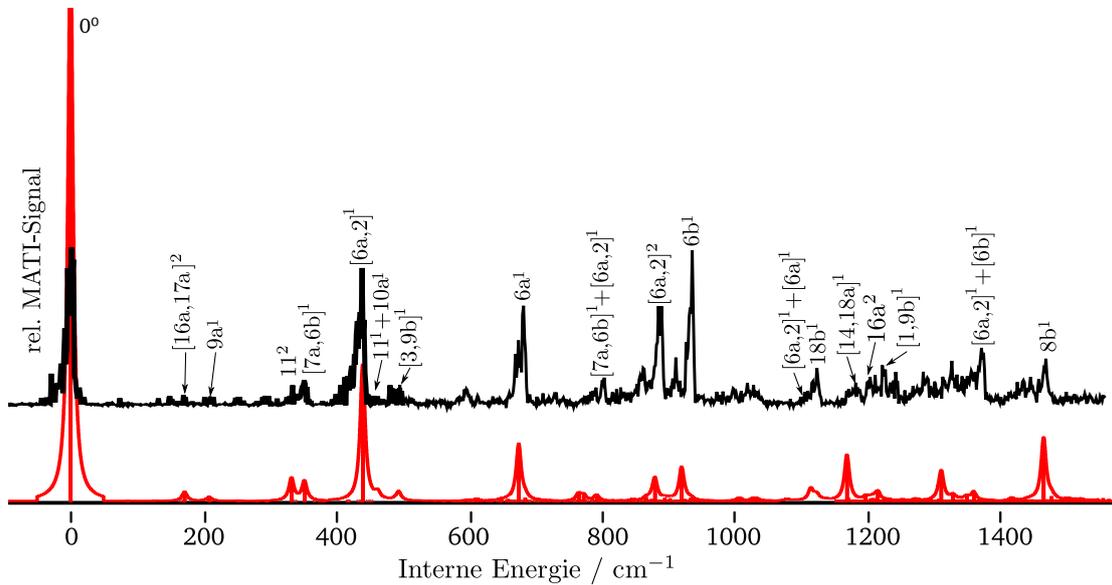


Abbildung 8.3.: (1+1') MATI Spektrum über den elektronischen Ursprung im S_1 des 1,2-Dichlor-4-fluorbenzols (oben), Franck-Condon-Simulation des $D_0 \leftarrow S_1$ Übergangs ausgehend vom schwingungslosen Grundniveaus im S_1 (unten).

8.2.2. MATI Spektrum über die $[7a,6b]^1$ im S_1 Zustand

Zunächst auffällig im MATI Spektrum über die $[7a,6b]^1$ ist das Fehlen des 0-0 Übergangs im gemessenen Spektrum. Wir führen das auf eine geringe Laserleistung in diesem Wellen-

längenbereich zurück. Alle weiteren Banden in diesem Spektrum korrelieren hervorragend sowohl in Frequenz als auch in Intensität mit den Berechnungen. Interessanterweise sind allen Banden im MATI Spektrum über die $[7a,6b]^1$ Kombinationsbanden zuzuordnen, welche offenbar ihre Intensität aus dem $[7a,6b]^1$ Übergang beziehen. Dies bestätigt sich auch durch zwei charakteristische Merkmale im MATI Spektrum über die $[7a,6b]^1$. Das erste Merkmal ist das inverse Intensitätsverhältnis zwischen den 11^2 und $[7a,6b]^1$ beinhaltenden Kombinations-/Obertonbanden bei 690 cm^{-1} ($[7a,6b]^1+11^2$) und 704 cm^{-1} ($[7a,6b]^2$) im Vergleich zu ihren Entsprechungen in den übrigen MATI Spektren des 1,2,4-DCFBs. Die erhöhte Intensität des ersten Obertons $[7a,6b]^2$ im MATI Spektrum über die $[7a,6b]^1$ im Vergleich zu den $X + [7a,6b]^1$ Banden¹ der anderen 1,2,4-DCFB MATI Spektren, weist ebenfalls darauf hin, dass der $\Delta v = 0$ Übergang in die $[7a,6b]^1$ eine hohe Intensität aufweisen sollte. Das zweite charakteristische Merkmal, welches einzig im MATI Spektrum über die $[7a,6b]^1$ vorkommt und auch korrekt durch die Simulation wiedergegeben wird, erscheint bei 1024 cm^{-1} . Hier ist es die Kombinationsbande $[7a,6b]^1+6a^1$, die signifikant intensiver ist als ihre Pendanten in den übrigen 1,2,4-DCFB MATI Spektren.

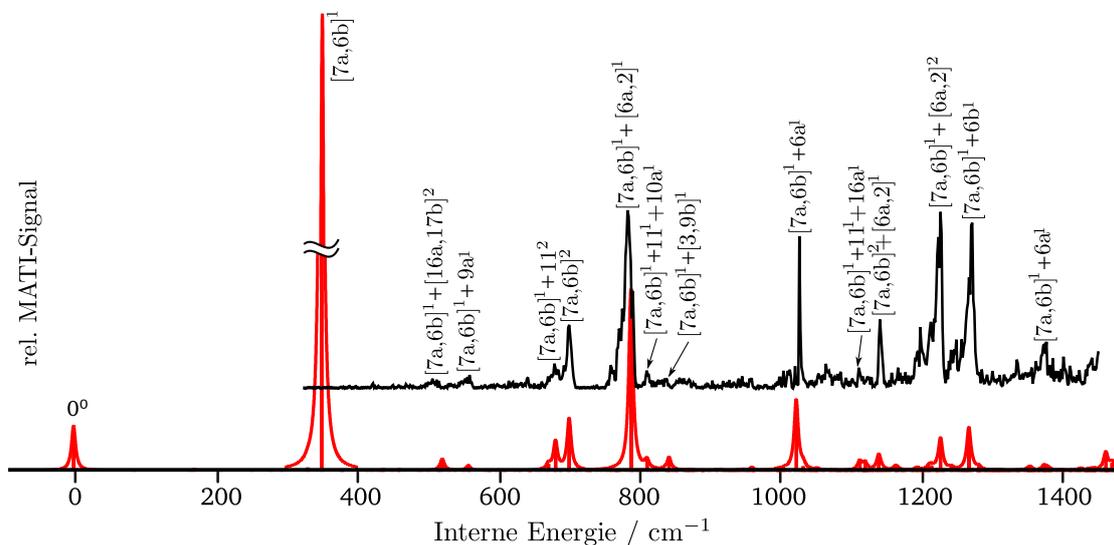


Abbildung 8.4.: $(1+1')$ MATI Spektrum über die $[7a,6b]^1$ (S_1) in 1,2-Dichlor-4-fluorbenzol (oben), Franck-Condon-Simulation des $D_0 \leftarrow S_1$ Übergangs bei Anregung der $[7a,6b]$ mit einem Quant im S_1 (unten).

8.2.3. MATI Spektrum über die $[3,9b]^1$ im S_1 Zustand

Die Struktur des MATI Spektrums über die $[3,9b]^1$ weist Parallelen zu dem MATI Spektren über den 0-0 und die $[7a,6b]^1$ auf: Alle Banden im MATI Spektrum über die $[3,9b]^1$ sind Kombinationsbanden der Form $X + [3,9b]^1$ zuzuordnen, welche offenbar ihre

¹X = falscher Ursprung

Intensität aus dem $[3,9b]^1$ ($\Delta v = 0$) Übergang beziehen. Der $[3,9b]^1$ Übergang weist die höchste Oszillatorstärke im simulierten Spektrum auf. Im gemessenen Spektrum liegt dieser Übergang außerhalb des Messbereiches. Die korrekte Wiedergabe des gemessenen Spektralbereiches durch die Simulation spricht weiterhin für die Güte der von den (TD-)DFT Rechnungen gefundenen Potentialflächen im S_1 und D_0 Zustand². Des Weiteren wird die korrekte Zuordnung der $[3,9b]$ Mode im REMPI Spektrum bei 473 cm^{-1} bestätigt, da die $\Delta v = 0$ Vorzugsregel im MATI Spektrum über die $[3,9b]^1$ erfüllt ist. Ähnlich dem MATI Spektrum über den 0-0 werden kleinere Abweichungen für die 11^2 -Kombinationsbande $[3,9b]^1+11^2$ bei 829 cm^{-1} auch im MATI Spektrum über die $[3,9b]^1$ gefunden.

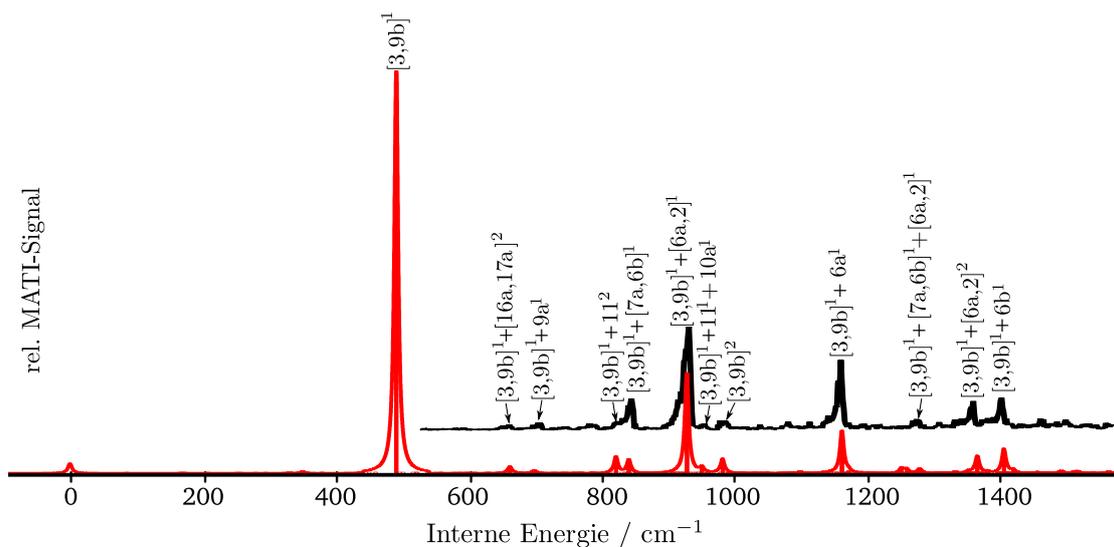


Abbildung 8.5.: (1+1') MATI Spektrum über die $[3,9b]^1$ (S_1) in 1,2-Dichlor-4-fluorbenzol (oben), Franck-Condon-Simulation des $D_0 \leftarrow S_1$ Übergangs bei Anregung der $[3,9b]$ mit einem Quant im S_1 (unten).

8.2.4. MATI Spektrum über die $18a^1$ im S_1 Zustand

MATI Spektrum über die $18a^1$ ist bisher der erste besprochene Fall, bei der die Simulation das gemessene Spektrum unvollständig wiedergibt, sofern von einer Anregung eines einzelnen Zwischenzustands im S_1 ausgegangen wird. Das simulierte MATI Spektrum über die $18a^1$ in Abb. 8.6 zeigt eine gute Übereinstimmung in Frequenz und Intensität für einige der Banden, welche auch im gemessenen Spektrum beobachtet werden.

Basierend auf den FC-Simulationen war es möglich folgende Banden im MATI Spektrum über die $18a^1$ zuzuordnen: $18a^1+9a^1$ (629 cm^{-1}), $18a^1+[7a,6b]^1$ (612 cm^{-1}), $18a^1+[6a,2]^1$ (717 cm^{-1}), $18a^1+11^1+10a^1$ (738 cm^{-1}), $18a^1+[3,9b]^1$ (766 cm^{-1}), $18a^1+6a^1$ (949 cm^{-1}),

²Selbst geringfügige Abweichungen in den berechneten Molekülgeometrien sorgen bereits für starke Abweichungen zwischen experimentellen und simulierten Spektren [10].

$18a^1+11^2+[6a,2]^1$ (1044 cm^{-1}), $18a^1+[7a,6b]^1+[6a,2]^1$ (1069 cm^{-1}), $18a^1+[6a,2]^2$ (1154 cm^{-1}), $18a^1+6b^1$ (1199 cm^{-1}) und $18a^1+[7a,6b]^1+16a^1$ (1224 cm^{-1}). Ähnlich zu den MATI Spektren über 0-0 und $[3,9b]^1$ erscheint die Kombinationsbande aus falscher Ursprung + 11^2 (hier: $18a^1+11^2$) auch im MATI Spektrum über die $18a^1$, aber mit erhöhter Intensität. Die zwei intensiven Banden des gemessenen Spektrum bei 424 cm^{-1} und 852 cm^{-1} fehlen jedoch im simulierten Spektrum gänzlich. Kombiniert man das simulierte MATI Spektrum über die $18a^1$ mit dem simulierten MATI Spektrum über die $11^2+[16a,17a]^1$, so erhält man eine gute Reproduktion des gemessenen Spektrums. Die Banden bei 424 cm^{-1} , 852 cm^{-1} und 872 cm^{-1} können daher den Moden $11^2+[16a,17a]^1$, $11^2+[16a,17a]^1+[6a,2]^1$ und $11^2+[16a,17a]^1+11^1+10a^1$ zugeordnet werden.

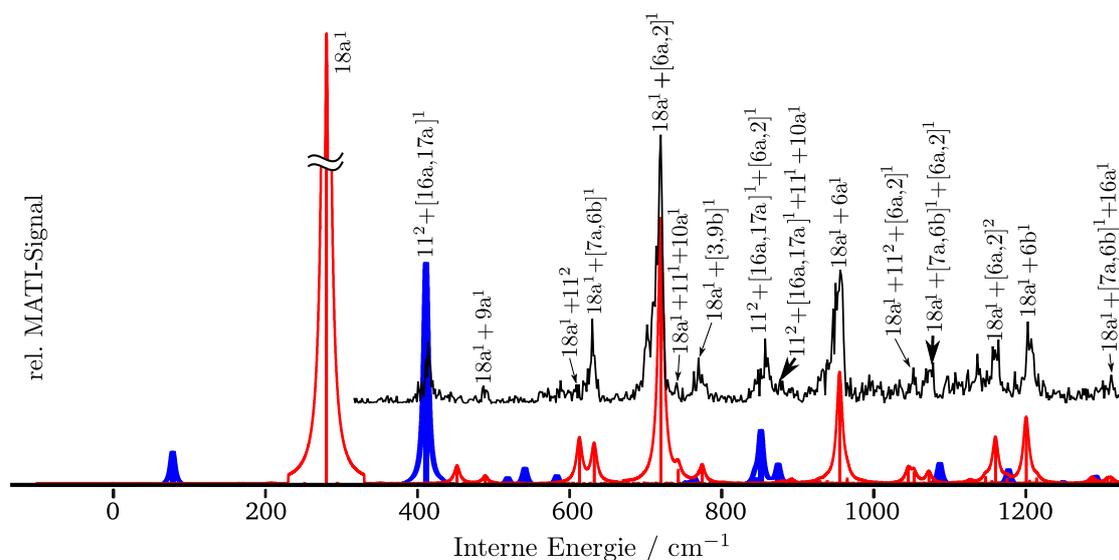


Abbildung 8.6.: (1+1') MATI Spektrum über die $18a^1$ (S_1) in 1,2-Dichlor-4-fluorbenzol (oben), Franck-Condon-Simulation des $D_0 \leftarrow S_1$ Übergangs bei Anregung der $18a$ mit einem Quant im S_1 (unten).

8.2.5. MATI Spektrum über die $11^2 \cdot [16a,17a]^1$ im S_1 Zustand

Das MATI Spektrum über die $11^2 \cdot [16a,17a]^1$ (Abb. 8.7) ist signifikant reicher an Übergängen als die bisher diskutierten MATI Spektren des 1,2,4-DCFBs. Mit dem unter Kap. 8.2.4 beschriebenen Ansatz ist es unter Verwendung der S_1 -Zwischenzustände 11^2 , $11^2 \cdot [16a,17a]^1$ und $[3,9b]^1$ gelungen das gemessene Spektrum durch die FC-Simulation qualitativ genau wiederzugeben. Ebenso wie in allen bisher betrachteten MATI Spektren in dieser Arbeit ist die gesamte Schwingungsprogression im MATI Spektrum über die $11^2 \cdot [16a,17a]^1$ Kombinationsbanden zuzuordnen.

Insgesamt zeigen sich drei Serien von Kombinationsbanden, welche von 11^2 , $11^2 \cdot [16a,17a]^1$ bzw. $[3,9b]^1$ ihren Ursprung nehmen. Die simulierten Spektren über die 11^2 und die

$11^2 \cdot [16a,17a]^1$ zeigen in Übereinstimmung mit dem gemessenen Spektrum einige charakteristische Merkmale: Die verbreiterte Bande bei $\sim 800 \text{ cm}^{-1}$ im experimentellen Spektrum zeigt eine charakteristische Schulter zu niedrigeren Energien sowie eine „Satellitenbande“ zu höheren Energien. Diese charakteristischen Merkmale passen gut mit denen der 11^1+16a^1 (765 cm^{-1}), $11^2+[6a,2]^1$ (772 cm^{-1}) 11^3+10a^1 (794 cm^{-1}) zugeordneten Banden im simulierten MATI Spektrum über die 11^2 überein. Die Schulter zu niedrigeren Energien könnte der totalsymmetrischen Mode 11^1+16a^1 zugeordnet werden. Eine ähnliche Situation findet sich im MATI Spektrum über die $11^2 \cdot [16a,17a]^1$. Die Bande bei $\sim 870 \text{ cm}^{-1}$ im experimentellen Spektrum zeigt eine breite Schulter bei 858 cm^{-1} ($[16a,17a]^1+11^1+16a^1$) und eine schmale „Satellitenbande“ bei 880 cm^{-1} ($[16a,17a]^1+11^3+10a^1$).

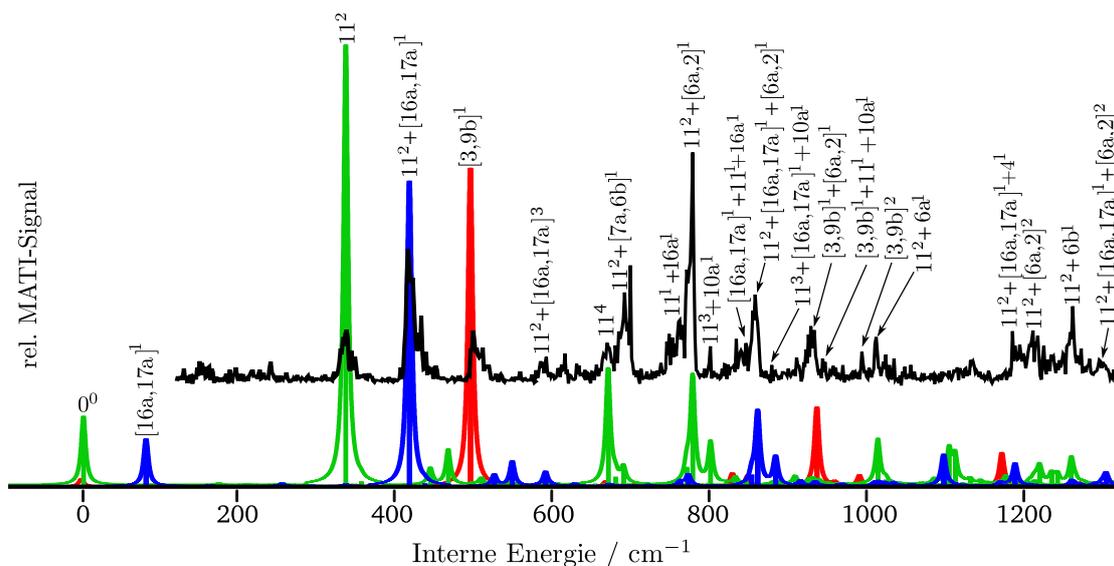


Abbildung 8.7.: (1+1') MATI Spektrum über die $11^2 \cdot [16a,17a]^1$ (S_1) in 1,2-Dichlor-4-fluorbenzol (oben), Franck-Condon-Simulation des $D_0 \leftarrow S_1$ Übergangs bei Anregung der $11^2 \cdot [16a,17a]^1$ im S_1 (unten).

8.2.6. MATI Spektrum über die $[16a,17a]^1 \cdot 11^2$ im S_1 Zustand

Der Aufbau des MATI Spektrums über die $[16a,17a]^1 \cdot 11^2$ lässt sich durch zwei (oder mehr) Serien von Kombinationsbanden beschreiben, die ihre Intensität aus den $9a^1$ und $18a^1$ Übergängen beziehen. Da die feinere Struktur des MATI Spektrums über die $[16a,17a]^1 \cdot 11^2$ aufgrund des spektralen Auflösungsvermögens weitestgehend verborgen bleibt, ist eine Beteiligung weiterer intensitätsleihender Übergänge mit darauf aufbauender Schwingungsprogression nicht ausgeschlossen. Ein potentieller Kandidat wäre der Übergang bei 352 cm^{-1} ($[7a,6b]^1$).

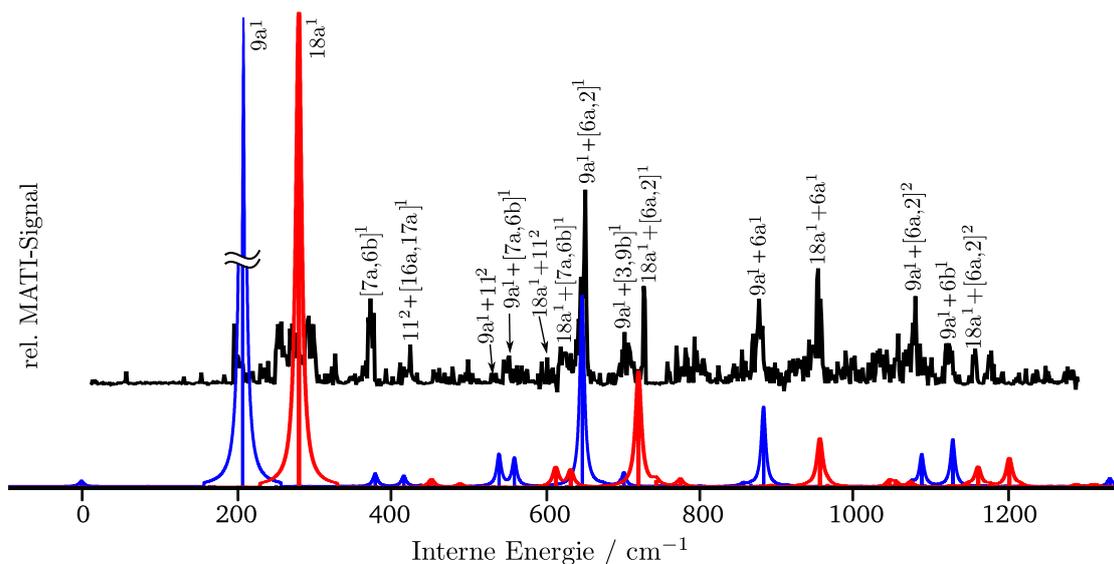


Abbildung 8.8.: (1+1') MATI Spektrum über die $[16a,17a]^1 \cdot 11^2$ (S_1) in 1,2-Dichlor-4-fluorbenzol (oben), Franck-Condon-Simulation des $D_0 \leftarrow S_1$ Übergangs bei Anregung der $[16a,17a]^1 \cdot 11^2$ im S_1 (unten).

8.2.7. Duschinsky-Analysen

Zunächst wurden die Auslenkungsmuster der 1,2,4-DCFB Grundzustandsmoden auf jene des Benzols abgebildet (Abb. 8.10 (a)). Abb. 8.10 zeigt ein Graustufen-Plot der Duschinsky-Matrix, der die Grundzustandsmoden des 1,2,4-DCFBs (Ordinate) mit denen des Benzols (Abzisse) korreliert. Die Analyse zeigt, dass nur fünf (6a, 15, 19b, 8b, 8a) von 30 Normalmoden des 1,2,4-DCFBs denen der reinen Benzolmoden entsprechen. Des Weiteren behalten 10 weitere 1,2,4-DCFB Moden ausreichende Ähnlichkeit zu den originären Benzolmoden, um mit der herkömmlichen Wilson-Nomenklatur beschrieben werden zu können (vgl. Tab. 8.1). Alle übrigen 1,2,4-DCFB Moden unterliegen starker Mischung, sodass eine Eins-zu-eins-Korrelation mit Benzolmoden nicht mehr gegeben ist. Hervorzuheben ist, dass keine einzelne *out-of-plane* (a'') Mode des 1,2,4-DCFBs durch eine einzelne Benzolmode beschrieben werden kann. Nicht überraschend behält Mode 11, welche eine gleichphasige Auslenkung der Wasserstoffatome senkrecht zum Benzolring beschreibt, nach Substitution dreier Wasserstoffatome nur 21% des original Benzolcharakters. Das Auslenkungsmuster der Mode 11 im 1,2,4-DCFB gleicht augenscheinlich eher den Benzolmoden 16 oder 17, was leicht zu Verwechslungen führen kann. Der reinste Benzolcharakter (83%) aller a'' Moden wird für Mode Nr. 8 (*mixed* Wilson: 16b,(11)) gefunden. Dies ist auch zu erwarten, da die Halogenatome hier nur schwach mitschwingen. Um das Maß an *Duschinsky mixing* nach elektronischer Anregung des 1,2,4-DCFBs beurteilen zu können, wurden die Moden des angeregten Zustands (S_1) mit jenen des elektronischen Grundzustands korreliert (Abb. 8.10 (b)). Im Bereich bis 500 cm^{-1} ist

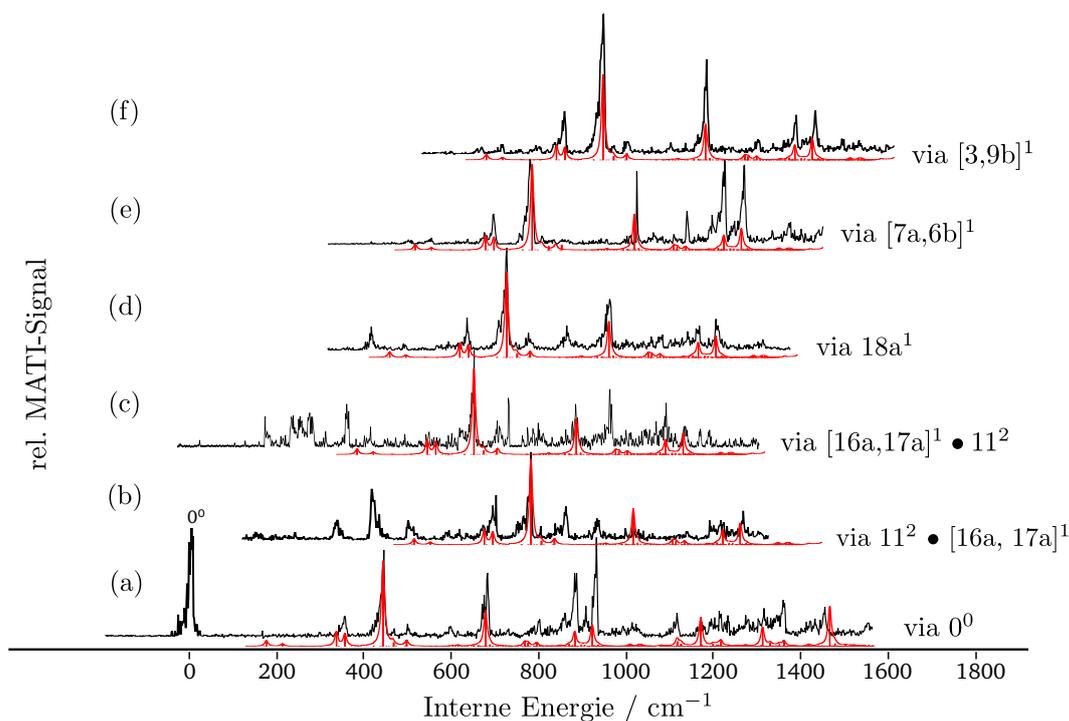


Abbildung 8.9.: MATI Spektren des 1,2-Dichlor-4-fluorbenzols aufgenommen über verschiedene Zwischenzustände im ersten elektronisch angeregten Zustand (S_1): (a) *via* 0-0, (b) *via* $11^2 \cdot [16a, 17a]^1$, (c) *via* $[16a, 17a]^1 \cdot 11^2$, (d) *via* $18a^1$, (e) *via* $[3, 9b]^1$. Die sich wiederholende „Schlüsselstruktur“ ist unter jedem Spektrum zum Vergleich abgebildet.

praktisch kein *Duschinsky mixing* vorhanden, lediglich Mode Nr. 6 erhält eine kleine Beimischung (14%) in Form von Mode 16a (vgl. Tab. 8.2). Im Bereich von $500-900 \text{ cm}^{-1}$ tritt starkes *Duschinsky mixing* für alle a'' Moden auf, während die totalsymmetrischen Moden fast gänzlich ihren Grundzustandscharakter bewahren. In der Region über 900 cm^{-1} finden sich unterschiedliche Grade an *Duschinsky mixing* sowohl für a' als auch a'' Moden. Interessanterweise finden sich auch Paare „invertierter Moden“ (Mode Nr. 15,16; 19,20; 28,29). Diese Paare zeigen invertierte Verhältnisse von Haupt- und Nebencharakter. Ebenfalls erwähnenswert ist, dass einige Moden ihre Reihenfolge hinsichtlich ihrer Frequenz ändern, was auf unterschiedlich starke Frequenzänderungen beim Übergang in den angeregten Zustand zurückzuführen ist. Beispielsweise ist die niederfrequente Mode im Grundzustand (Nr. 1) mit der zweitniederfrequentesten Mode im angeregten Zustand (S_1) (Nr. 2) zu identifizieren, Mode Nr. 6 (S_0) wird zu Mode Nr. 7 (S_1) usw. (siehe Tab. 8.2).

Die Normalmoden des kationischen Grundzustands (D_0) ähneln größtenteils denen des Grundzustands (S_0). Im Bereich bis 1000 cm^{-1} findet kein signifikantes *mixing* statt: 18 der D_0 Moden bewahren einen Grundzustandscharakter von $\geq 90\%$. Dies kann als geringe

Abweichungen von der Winkelhalbierenden in Abb. 8.10 (d) beobachtet werden. Das spiegelähnliche Erscheinungsbild der Graphen 8.10 (c) und (d) zeigt darüber hinaus, dass sich die Geometrien im S_0 und D_0 Zustand recht ähnlich sind. Oberhalb von 1000 cm^{-1} sind es nur geringfügige Beiträge, die dem Grundzustandscharakter beigemischt werden, sodass der Hauptcharakter fast vollständig erhalten bleibt.

8.2.8. Geometrieoptimierung und Molekülorbital-Rechnungen

Das verwendete Nummerierungssystem sowie alle Bindungslängen und -winkel finden sich in Tab. 8.4. Wie für 1,2,4-DCFB zu erwarten, ergab die Geometrieoptimierung für den elektronischen Grundzustand eine planare Struktur mit C_s Symmetrie. Durch die asymmetrische Substitution mit Schweratomen werden unterschiedliche interatomare Abstände innerhalb der Gruppen C-C, C-Cl und sogar C-H gefunden. Der größte interatomare Abstand in der Gruppe der C-C Bindungen befindet sich zwischen den beiden chlosubstituierten C-Atomen (1.396 \AA), die geringsten werden für die C-C Bindungen in unmittelbarer Nachbarschaft zum F-Atom gefunden (1.381 \AA bzw. 1.384 \AA).

Nach elektronischer Anregung in den S_1 Zustand kommt es, typisch für $\pi^* \leftarrow \pi$ Übergänge in Aromaten, zu einer Ringaufweitung mit einer mittleren Dehnung der C-C Bindungen von 0.027 \AA . Außerdem wird eine Verkürzung der Hal-C Bindungen beobachtet (C1-Cl7: -0.032 \AA , C2-Cl8: -0.022 \AA , C4-F10: -0.010 \AA). Diese Verkürzungen resultieren aus dem Abzug der Elektronendichte von den antibindenden σ^* -Orbitalen, die entlang der Hal-C Bindungen lokalisiert sind.

Nach Ionisation aus dem S_1 heraus kommt es hauptsächlich zu einer Verkürzung der beiden gegenüberliegenden C2-C3 und C5-C6 Bindungen, was im Einklang mit einer Auslenkung entlang der Mode 8a ist. Außerdem beobachtet man eine kleinere Ringaufweitung entlang der C3-C6 Achse, typisch für eine Verzerrung entlang einer 6 (od. 7) Mode. Eine hohe Aktivität der 6a, [6a,2] und 18a Mode während der Ionisation wurde auch durch die MATI Spektren bestätigt. Die simulierten MATI Spektren sagen eine hohe Aktivität für Übergänge zur $8a^1$ vorher. Darüber hinaus kommt es zu weiterer Verkürzung der Hal-C Bindungen, was zeigt, dass der Übergang $D_0 \leftarrow S_1$ zusätzlich σ^* -Charakter besitzt. Nach bestem Wissen gibt es bisher keine experimentellen Daten zur Struktur von 1,2,4-DCFB, die als Vergleich dienen könnten.

8.2.9. Zwischenfazit zum 1,2-Dichlor-4-fluorbenzol

Der $^1A'S_1 \leftarrow ^1A'S_0$ Übergang Der Elektronische Ursprung des S_1 konnte als intensivste Schwingungsbande im REMPI Spektrum des 1,2,4-DCFBs identifiziert und zu $35714 \pm 2\text{ cm}^{-1}$ bestimmt werden. Es wurde gezeigt, dass die Gleichgewichtsstruktur des 1,2,4-DCFB eine Ringaufweitung beim Übergang vom S_0 in den S_1 erfährt. Aufgrund der ausgezeichneten Übereinstimmung zwischen experimentellen und simulierten Spektren, konnten die im REMPI Spektrum gefundenen Banden bei 197 cm^{-1} , 263 cm^{-1} , 338 cm^{-1} , 394 cm^{-1} und 473 cm^{-1} sicher den totalsymmetrischen Moden $9a^1$, $18a^1$, $[7a,6b]^1$, $[6,2a]^1$ und $[3,9b]^1$ zugeordnet werden. Die drei Banden im REMPI Spektrum bei 126 cm^{-1} , 145 cm^{-1} und 160 cm^{-1} konnten nicht adäquat von den durchgeführten quantenchemi-

Tabelle 8.1.: Vergleich zwischen gemessenen und berechneten Normalmoden im elektronischen Grundzustand (S_0) von 1,2,4-DCFB.

1,2-Dichlor-4-fluorbenzol Normalmodes S_0 C_s							
Mode Nr.	Hauptbeiträge von Benzolmoden X^a [%]	Sym.	Mixed Wilson	Wilson	Freq. _{exp} [cm^{-1}]	Freq. _{calc} [cm^{-1}]	
v_1^b	0.27 x v_1^a , 0.25 x v_9^a , 0.1 x v_6^a	a ^{''}	[16a,17a],(11)	-	125 ^d	113	
v_2^b	0.21 x v_6^a , 0.11 x v_2^a	a ^{''}	11,(16b)	11	199 ^d	186	
v_3^b	0.43 x v_{17}^a , 0.24 x v_{16}^a , 0.10 x v_{15}^a	a [']	9a,(14, 18b)	9a	199 ^c	196	
v_4^b	0.31 x v_{14}^a , 0.13 x v_{21}^a	a [']	18a,(19a,7a)	18a	274 ^d	270	
v_5^b	0.25 x v_7^a , 0.09 x v_1^a	a ^{''}	10a,(16a)	10a	337 ^d	337	
v_6^b	0.31 x v_{26}^a , 0.28 x v_4^a	a [']	[7a,6b]	-	372 ^c	373	
v_7^b	0.21 x v_3^a , 0.19 x v_{30}^a	a [']	[6a,2],(7b)	-	440 ^d	441	
v_8^b	0.83 x v_2^a , 0.12 x v_6^a	a ^{''}	16b,(11)	16b	444 ^d	458	
v_9^b	0.15 x v_{20}^a , 0.12 x v_{18}^a	a [']	[3,9b]	-	484 ^d	485	
v_{10}^b	0.52 x v_1^a , 0.16 x v_7^a , 0.15 x v_9^a	a ^{''}	16a,(10a,17a)	16a	574 ^d	592	
v_{11}^b	0.20 x v_4^a , 0.19 x v_{28}^a , 0.13 x v_{25}^a	a [']	[6b,20a],(13,12)	-	642 ^d	643	
v_{12}^b	0.61 x v_3^a	a [']	6a	6a	688 ^d	697	
v_{13}^b	0.74 x v_5^a , 0.14 x v_8^a	a ^{''}	4,(10b)	4	684 ^d	705	
v_{14}^b	0.46 x v_8^a , 0.26 x v_9^a , 0.13 x v_6^a	a ^{''}	[10b,17a],(11)	-	810 ^d	833	
v_{15}^b	0.37 x v_{10}^a , 0.30 x v_{12}^a , 0.14 x v_6^a , 0.13 x v_8^a	a ^{''}	[17b,5],(11,10b)	-	860 ^d	893	
v_{16}^b	0.35 x v_4^a , 0.19 x v_{26}^a , 0.15 x v_{11}^a	a [']	6b,(7a,1,20a)	6b	902 ^d	906	
v_{17}^b	0.46 x v_{10}^a , 0.32 x v_{12}^a	a ^{''}	[17b,5]	-	940 ^d	970	
v_{18}^b	0.26 x v_{13}^a , 0.11 x v_{11}^a	a [']	12,(1)	12	1035 ^d	1045	
v_{19}^b	0.41 x v_{15}^a , 0.21 x v_{11}^a	a [']	18b,(1,9b)	18b	1117 ^d	1126	
v_{20}^b	0.33 x v_{16}^a , 0.24 x v_{14}^a , 0.17 x v_{18}^a , 0.13 x v_{17}^a	a [']	[14,18a],(9b,9a)	-	1146 ^d	1145	
v_{21}^b	0.25 x v_{11}^a , 0.21 x v_{18}^a , 0.13 x v_{19}^a	a [']	[1,9b],(15)	-	1217 ^d	1235	
v_{22}^b	0.30 x v_{20}^a , 0.24 x v_{18}^a , 0.15 x v_{11}^a	a [']	[3,9b],(1)	-	1257 ^d	1279	
v_{23}^b	0.8 x v_{19}^a	a [']	15	15	1275 ^d	1301	
v_{24}^b	0.56 x v_{21}^a , 0.31 x v_{14}^a	a [']	[19a,18a]	-	1396 ^d	1414	
v_{25}^b	0.72 x v_{22}^a	a [']	19b	19b	1465 ^d	1497	
v_{26}^b	0.87 x v_{24}^a	a [']	8b	8b	1581 ^d	1614	
v_{27}^b	0.91 x v_{23}^a	a [']	8a	8a	1599 ^d	1623	
v_{28}^b	0.36 x v_{27}^a , 0.35 x v_{25}^a , 0.10 x v_{26}^a , 0.10 x v_{28}^a	a [']	[7b,13],(7a,20a)	-	3081 ^d	3197	
v_{29}^b	0.37 x v_{29}^a , 0.31 x v_{30}^a , 0.15 x v_{28}^a , 0.15 x v_{26}^a	a [']	[20b,2],(20a,7a)	-	3030 ^d	3210	
v_{30}^b	0.37 x v_{27}^a , 0.29 x v_{29}^a , 0.19 x v_{30}^a , 0.14 x v_{25}^a	a [']	[7b,20b],(2,13)	-	3100 ^d	3214	

^a Normalmoden des Benzols im elektronischen Grundzustand (S_0).

^b Normalmoden des 1,2-Dichlor-4-fluorbenzols im elektronischen Grundzustand.

^c IR-Bande aus Ref. [103].

^d Raman-Bande aus Ref. [103].

Tabelle 8.2.: Vergleich zwischen gemessenen und berechneten Normalmoden im elektronisch angeregten Zustand (S_1) von 1,2,4-DCFB.

1,2-Dichlor-4-fluorobenzol Normalmoden S_1 C_s						
Mode No.	Hauptbeiträge von 1,2,4-DCFB Grundzustandsmoden X^a [%]	Sym.	Mixed Wilson	Wilson	Freq. ^{exp} [cm ⁻¹]	Freq. ^{calc} ^c [cm ⁻¹]
v_1^b	0.94 x v_2^a	a ^{''}	11,(16b)	11		76
v_2^b	0.98 x v_1^a	a ^{''}	[16a,17a],(11)	-		117
v_3^b	1.00 x v_3^a	a [']	9a,(14, 18b)	9a	197	196
v_4^b	0.98 x v_4^a	a [']	18a,(19a,7a)	18a	263	263
v_5^b	0.94 x v_5^a	a ^{''}	10a,(16a)	10a		270
v_6^b	0.80 x v_8^a , 0.14 x v_{10}^a	a ^{''}	16b,(11,16a)	16b		317
v_7^b	0.96 x v_6^a	a [']	[7a,6b]	-	338	336
v_8^b	0.95 x v_7^a	a [']	[6a,2],(7b)	-	394	391
v_9^b	0.99 x v_9^a	a [']	[3,9b]	-	473	473
v_{10}^b	0.44 x v_{10}^a , 0.20 x v_{15}^a , 0.15 x v_8^a , 0.10 x v_{17}^a	a ^{''}	16a,(17b,5)	16a		478
v_{11}^b	0.45 x v_{15}^a , 0.28 x v_{13}^a , 0.17 x v_{10}^a	a ^{''}	[17b,5],(4,10b)	-		535
v_{12}^b	0.66 x v_{13}^a , 0.21 x v_{10}^a	a ^{''}	4,(10b,16a)	4		593
v_{13}^b	0.91 x v_{11}^a	a [']	[6b,20a],(13,12)	-	619	620
v_{14}^b	0.90 x v_{12}^a	a [']	6a	6a	633	630
v_{15}^b	0.73 x v_{14}^a , 0.23 x v_{17}^a	a ^{''}	[10b,17a],(17b,5)	-		640
v_{16}^b	0.56 x v_{17}^a , 0.22 x v_{14}^a , 0.20 x v_{15}^a	a ^{''}	[17b,5],(10b,17a)	-		793
v_{17}^b	0.96 x v_{16}^a	a [']	6b,(7a,1,20a)	6b		896
v_{18}^b	0.93 x v_{18}^a	a [']	12,(1)	12		991
v_{19}^b	0.84 x v_{20}^a , 0.11 x v_{19}^a	a [']	[14,18a],(18b)	-		1060
v_{20}^b	0.84 x v_{19}^a , 0.10 x v_{20}^a	a [']	18b,(14,18a)	18b		1061
v_{21}^b	0.67 x v_{21}^a , 0.19 x v_{22}^a	a [']	[1,9b],(15,3)	-		1152
v_{22}^b	0.64 x v_{22}^a , 0.27 x v_{21}^a	a [']	[3,9b],(1,15)	-		1210
v_{23}^b	0.91 x v_{24}^a	a [']	[19a,18a]	-		1290
v_{24}^b	0.42 x v_{23}^a , 0.29 x v_{26}^a , 0.13 x v_{22}^a	a [']	15,(8b,3,9b)	15		1353
v_{25}^b	0.94 x v_{25}^a	a [']	19b	19b		1382
v_{26}^b	0.44 x v_{27}^a , 0.38 x v_{23}^a , 0.16 x v_{26}^a	a [']	[8a,15],(8b)	-		1422
v_{27}^b	0.5 x v_{26}^a , 0.43 x v_{27}^a	a [']	[8b,8a]	-		1492
v_{28}^b	0.59 x v_{28}^a , 0.41 x v_{29}^a	a [']	[7b,20b],(13,2)	-		3105
v_{29}^b	0.59 x v_{29}^a , 0.41 x v_{28}^a	a [']	[20b,7b],(2,13)	-		3136
v_{30}^b	1.00 x v_{30}^a	a [']	[7b,20b],(2,13)	-		3153

^a Normalmoden des 1,2-Dichlor-4-fluorobenzols (1,2,4-DCFB) im elektronischen Grundzustand (S_0).

^b Normalmoden des 1,2,4-DCFBs im elektronischen angeregten Zustand.

^c Ein Skalierungsfaktor von 0.965 wurde auf die berechneten Frequenzen angewendet.

Tabelle 8.3.: Vergleich zwischen gemessenen und berechneten Normalmoden im kationischen Grundzustand (D_0) von 1,2,4-DCFB.

1,2-Dichlor-4-fluorbenzol Normalmoden $D_0 C_s$						
Mode No.	Hauptbeiträge von 1,2,4-DCFB Grundzustandsmoden X^a [%]	Sym.	Mixed Wilson	Wilson	Freq. ^{exp} [cm ⁻¹]	Freq. ^{calc} [cm ⁻¹]
v_1^b	0.99 x v_1^a	a ^{''}	[16a,17a],(11)	-		86
v_2^b	0.97 x v_2^a	a ^{''}	11,(16b)	11	169 ^c	166
v_3^b	1.00 x v_3^a	a [']	9a,(14, 18b)	9a	209 ^d	209
v_4^b	0.98 x v_4^a	a [']	18a,(19a,7a)	18a	293 ^d	281
v_5^b	0.94 x v_5^a	a ^{''}	10a,(16a)	10a	351	296
v_6^b	0.92 x v_6^a	a [']	[7a,6b]	-		352
v_7^b	0.96 x v_8^a	a ^{''}	16b,(11)	16b	438	434
v_8^b	0.94 x v_7^a	a [']	[6a,2],(7b)	-		440
v_9^b	0.99 x v_9^a	a [']	[3,9b]	-	491	494
v_{10}^b	0.98 x v_{10}^a	a ^{''}	16a,(10a,17a)	16a	594 ^d	599
v_{11}^b	0.98 x v_{11}^a	a [']	[6b,20a],(13,12)	-		659
v_{12}^b	0.97 x v_{12}^a	a [']	6a	6a	672	675
v_{13}^b	0.98 x v_{13}^a	a ^{''}	4,(10b)	4		709
v_{14}^b	0.98 x v_{14}^a	a ^{''}	[10b,17a],(11)	-		839
v_{15}^b	0.99 x v_{15}^a	a ^{''}	[17b,5],(11,10b)	-		913
v_{16}^b	0.88 x v_{16}^a	a [']	6b,(7a,1,20a)	6b	920	921
v_{17}^b	0.99 x v_{17}^a	a ^{''}	[17b,5]	-		1005
v_{18}^b	0.82 x v_{18}^a , 0.09 x v_{16}^a , 0.08 x v_{19}^a	a [']	12,(1)	12		1049
v_{19}^b	0.70 x v_{19}^a , 0.15 x v_{20}^a	a [']	18b,(14,18a)	18b		1124
v_{20}^b	0.80 x v_{20}^a , 0.16 x v_{19}^a	a [']	[14,18a],(18b)	-	1164	1170
v_{21}^b	0.58 x v_{21}^a , 0.24 x v_{22}^a	a [']	[1,9b],(3,9b)	-	1216	1217
v_{22}^b	0.56 x v_{23}^a , 0.18 x v_{21}^a	a [']	15,(1,9b)	15	1308	1312
v_{23}^b	0.68 x v_{22}^a , 0.17 x v_{21}^a , 0.09 x v_{23}^a	a [']	[3,9b],(1,15)	-		1329
v_{24}^b	0.51 x v_{24}^a , 0.14 x v_{26}^a , 0.13 x v_{25}^a	a [']	[19a,18a],(8b,8a)	-		1447
v_{25}^b	0.48 x v_{26}^a , 0.28 x v_{24}^a , 0.13 x v_{27}^a	a [']	8b,(19a,18a,8a)	8b	1451	1466
v_{26}^b	0.75 x v_{25}^a , 0.11 x v_{23}^a , 0.10 x v_{24}^a	a [']	19b,(15,19a,18a)	19b		1478
v_{27}^b	0.70 x v_{27}^a , 0.26 x v_{26}^a	a [']	8a,(8b)	8a		1607
v_{28}^b	0.90 x v_{28}^a , 0.10 x v_{29}^a	a [']	[7b,13],(20b,2)	-		3203
v_{29}^b	0.95 x v_{30}^a	a [']	[7b,20b],(2,13)	-		3212
v_{30}^b	0.85 x v_{29}^a , 0.10 x v_{28}^a	a [']	[20b,2],(7b,13)	-		3215

^a Normalmoden des 1,2-Dichlor-4-fluorbenzols (1,2,4-DCFB) im elektronischen Grundzustand (S_0).

^b Normalmoden des 1,2,4-DCFBs im kationischen Grundzustand Zustand (D_0).

^c Aus Oberton.

^d Aus Kombinationsbande.

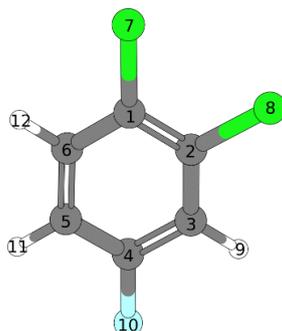


Tabelle 8.4.: Berechnete Geometrien von 1,2,4-DCFB (b3-lyp/aug-cc-pVTZ)

b3-lyp/aug-cc-pVTZ	C_s	C_s	C_s			
Bindungslänge [Å]	S_0	S_1	D_0	$\Delta(S_1-S_0)$	$\Delta(D_0-S_1)$	$\Delta(D_0-S_0)$
C1-C2	1.396	1.423	1.453	0.027	0.030	0.057
C2-C3	1.391	1.423	1.379	0.032	-0.044	-0.012
C3-C4	1.381	1.406	1.390	0.025	-0.016	0.009
C4-C5	1.384	1.401	1.423	0.017	0.022	0.039
C5-C6	1.387	1.415	1.365	0.028	-0.050	-0.022
C6-C1	1.391	1.423	1.414	0.032	-0.009	0.023
C1-Cl7	1.741	1.709	1.682	-0.032	-0.027	-0.059
C2-Cl8	1.739	1.717	1.696	-0.022	-0.021	-0.043
C3-H9	1.079	1.076	1.080	-0.003	0.004	0.001
C4-F10	1.348	1.338	1.307	-0.010	-0.031	-0.041
C5-H11	1.081	1.079	1.081	-0.002	0.002	0.000
C6-H12	1.080	1.077	1.080	-0.003	0.003	0.000
Bindungswinkel [°]						
C1-C2-C3	120.1	119.9	119.5	-0.2	-0.4	-0.6
C2-C3-C4	118.8	116.2	118.2	-2.6	2.0	-0.6
C3-C4-C5	122.3	125.1	123.5	2.8	-1.6	1.2
C4-C5-C6	118.4	118.6	118.7	0.2	0.1	0.3
C5-C6-C1	120.8	117.9	119.8	-2.9	1.9	-1.0
C6-C1-C2	119.6	122.2	120.3	2.6	-1.9	0.7
Cl7-C1-C2	121.5	120.4	120.6	-1.1	0.2	-0.9
C1-C2-Cl8	121.5	121.8	120.3	0.3	-1.5	-1.2
C4-C3-H9	120.4	121.6	120.2	1.2	-1.4	-0.2
Diederwinkel [°]						
Cl7-C1-C6-H12	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Cl7-C1-C2-Cl8	0.0	0.0	0.1	0.0	0.1	0.1
H9-C3-C4-F10	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

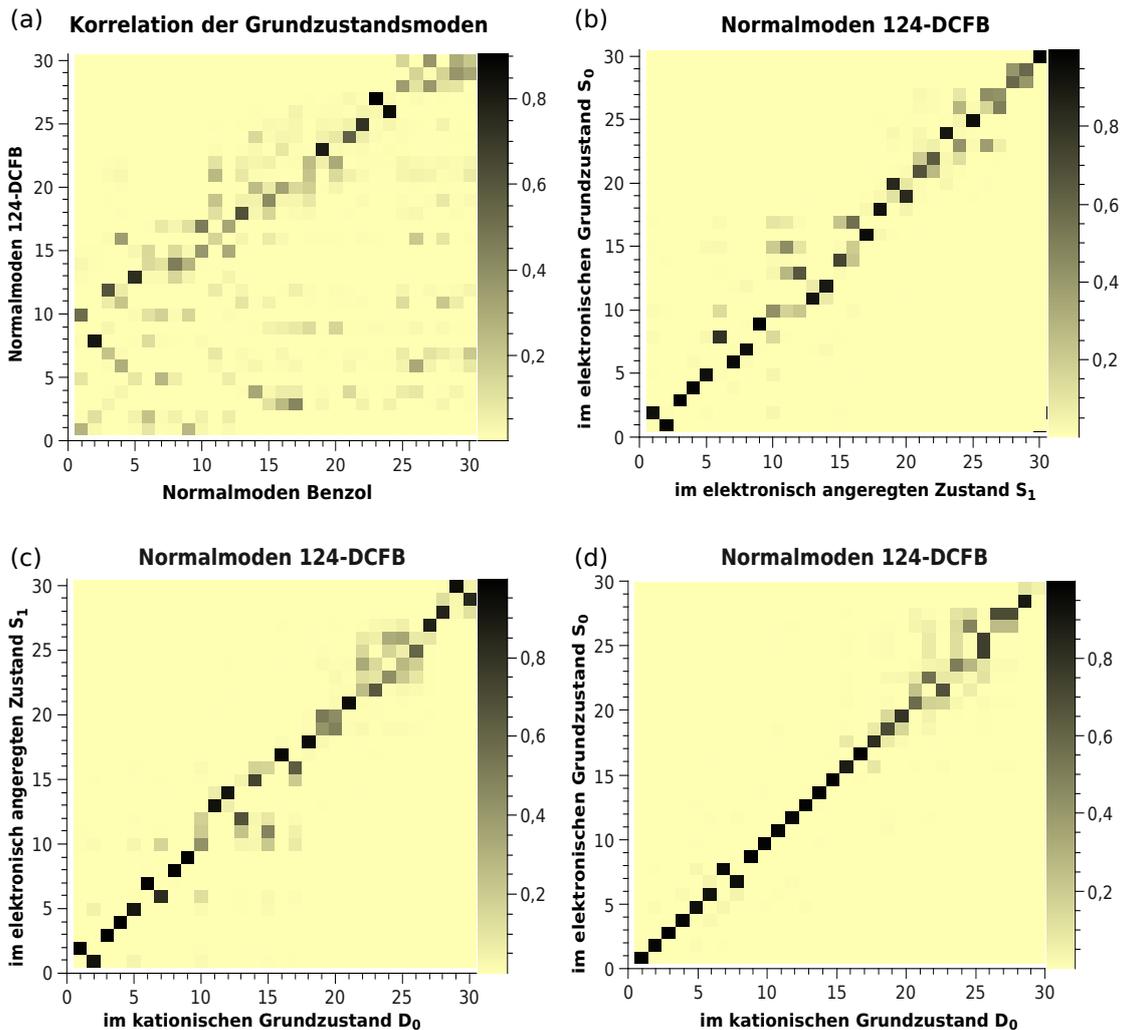


Abbildung 8.10.: Duschinsky-Matrix Korrelation folgender Normalmoden: (a) Normalmoden im S_0 des Benzols (Abzisse) und des 1,2-Dichlor-4-fluorbenzols (1,2,4-DCFB) (Ordinate), (b) Normalmoden im S_0 (Ordinate) und S_1 (Abzisse) des 1,2,4-DCFBs, (c) Normalmoden im S_1 (Ordinate) und D_0 (Abzisse) des 1,2,4-DCFBs, (d) Normalmoden im S_0 (Ordinate) und D_0 (Abzisse) des 1,2,4-DCFBs. Der Grad der Korrelation eines jeden Paares von Normalmoden wird als Graustufenwert angegeben - je dunkler dieser Wert, desto höher die Korrelation.

schen Rechnungen vorhergesagt werden. Der einzige Grundton, der von den Rechnungen in diesem Frequenzregime vorhergesagt wurde, ist die a'' symmetrische *out-of-plane* Mode [16a,17a]¹ bei 121 cm^{-1} . Übergänge in diese Mode sind gemäß der Symmetrierauswahlregel verboten. Rechnerisch wäre der erste Oberton von mode 11, der totalsymmetrisch und so-

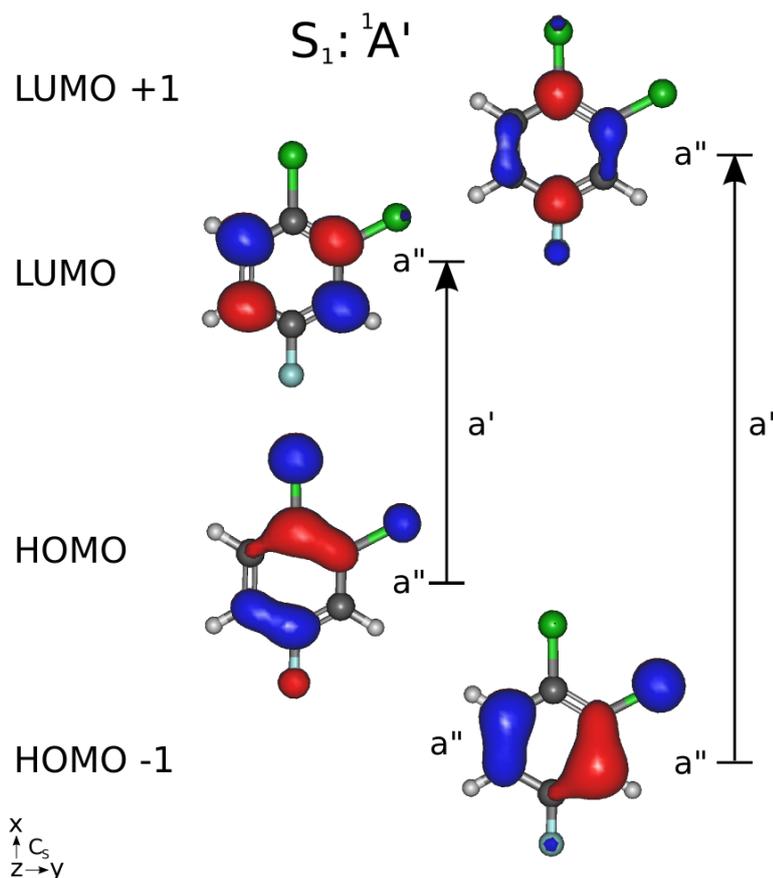


Abbildung 8.11.: Molekülorbital-Plots vom HOMO, HOMO-1 und LUMO, LUMO+1 des 1,2-Dichlor-4-fluorbenzols, berechnet auf dem b3-lyp/aug-cc-pVTZ Niveaus.

mit erlaubt wäre, bei 158 cm^{-1} zu beobachten (Harmonizität vorausgesetzt). Von REMPI Studien an Chlorbenzolen ist bekannt, dass die *ortho*-substituierten Analoga Banden im Bereich unterhalb von 200 cm^{-1} aufweisen [25, 104]. Die meisten *ortho*-substituierten Chlorbenzole weisen allerdings nur eine einzige Bande in diesem Bereich auf.

Interessanterweise bestätigt die FC-Analyse das Auftreten der 11^2 im Bereich unterhalb von 200 cm^{-1} . Es ist daher plausibel die Banden bei 126 cm^{-1} , 145 cm^{-1} und 160 cm^{-1} im gemessenen Spektrum mit der 11^2 und der $[16a,17a]^1$ (siehe oben) zu assoziieren. Das Auftreten dieser drei Banden könnte durch eine Pseudo-Jahn-Teller Aufspaltung der 11^2 in mehrere Komponenten hervorgerufen werden. Für eine derartige Aufspaltung müsste jedoch ein Potential mit doppelten Minimum entlang des Eigenvektors der Mode 11 existieren, was zu einer nicht-planaren Geometrie im S_1 führen müsste. Für eine nicht-planare Struktur gibt es einige Hinweise. So könnte es sich bei der Bande im REMPI Spektrum bei 253 cm^{-1} um den ersten Oberton der mit 11^2 assoziierten Bande bei 126 cm^{-1} handeln.

Diese Progression wäre ein Hinweis für eine Verzerrung entlang der Koordinaten dieser Schwingung. Allerdings wäre diese Progression zu harmonisch (Oberton tritt bei genau der doppelten Wellenzahl auf) für ein Doppelminimum-Potential. Daher schließen wir einen Pseudo-Jahn-Teller Effekt aus. Darüber hinaus erscheint die Größe der Aufspaltung zu ausgeprägt für einen derartigen Effekt. Eine andere Erklärung ist ein Fermi-artiger Resonanzeffekt zwischen der 11^2 und einer Bande in unmittelbarer Nachbarschaft. Die Rechnung sagt die $[16a,17a]^1$ bei 117 cm^{-1} voraus. Die $[16a,17a]^1(a'')$ ist formal symmetrieverboten, kann aber Intensität durch einen Herzberg-Teller-Effekt gewinnen, welcher nicht in der Simulation berücksichtigt wurde. Eine Fermi-Resonanz selbst ist aufgrund der unterschiedlichen Symmetrierassen der Moden $11^2(a')$ und $[16a,17a]^1(a'')$ ausgeschlossen. Ein Resonanz-Effekt höherer Ordnung hingegen kann nicht ausgeschlossen werden. Berücksichtigt man, dass die Rechnungen in harmonischer Näherung durchgeführt wurden, so könnte die $[16a,17a]^1$ bei viel niedrigeren Wellenzahlen zu finden sein als vorhergesagt. Eine entsprechend erniedrigte Frequenz der $[16a,17a]^1$ könnte ebenfalls zu einer Resonanz zwischen den Obertönen $[16a,17a]^2$ und 11^2 (Darling-Dennison Resonanz) führen. Im Falle einer Resonanz können die Banden weder der $[16a,17a]^1$ noch der 11^2 zugeordnet werden, jedoch ihrer Mischung, die die Bezeichnung $[16a,17a]^1 \cdot 11^2$ bzw. $11^2 \cdot [16a,17a]^1$ erhalten würden. Die Resonanz-gemischten Moden unterscheiden sich in der Quantenzahl J . Die Annahme Resonanz-gemischter Moden wird durch das MATI Spektrum über die $[16a,17a]^1 \cdot 11^2$ gestützt (siehe unten).

Darüber hinaus wurde eine hervorragende Übereinstimmung zwischen Frequenzrechnung und Experiment für die mit $18a^1$ bezeichnete Mode im REMPI Spektrum gefunden, wobei die gemessene Intensität die berechnete bei Weitem überschreitet. Es wurde angenommen, dass die erhöhte Intensität aus einer Beteiligung der $11^2+[16a,17a]^1$ Mode herrührt. Der Übergang in die $11^2+[16a,17a]^1$ erscheint im simulierten Spektrum an der rechten Schulter der mit $18a^1$ bezeichneten Bande mit praktisch nicht vorhandener Intensität (Abb. 8.2). Da das REMPI Spektrum des 1,2,4-DCFBs einige Hinweise lieferte für einen formal verbotenen Übergang in die $[16a,17a]^1$, ist es ebenso denkbar, dass die Kombinationsbande $11^2+[16a,17a]^1$ ebenfalls Intensität erhält. Das MATI Spektrum über die $18a^1$ erhärtet den Verdacht, dass die $18a^1$ *in realiter* ein Resultat einer gleichzeitigen Anregung der Moden $18a^1$ und $11^2+[16a,17a]^1$ darstellt (siehe unten).

Der ${}^2A'D_0 \leftarrow {}^1A'S_1$ Übergang Aus dem MATI Spektrum über den 0-0 konnte die Ionisierungsenergie IE zu $73332 \pm 7\text{ cm}^{-1}$ bestimmt werden. Es konnte gezeigt werden, dass die Gleichgewichtsstruktur des kationischen Grundzustands in 1,2,4-DCFB gegenüber dem des elektronischen Grundzustands hauptsächlich entlang der *in-plane* Moden $[6a,2]$ und $8a$ verzerrt ist. Außerdem war es möglich über fünf weitere Zwischenzustände im S_1 MATI Spektren aufzunehmen. Mit Hilfe der FC-Simulationen war es möglich die komplexen MATI Spektren des 1,2,4-DCFBs zu dekonvolvieren und die beobachteten Banden Normalmoden zuzuordnen. Dabei wurde ein universelles Konstruktionsprinzip in den MATI Spektren des 1,2,4-DCFBs erkennbar. Vergleicht man die Ergebnisse zu den sechs aufgenommenen MATI Spektren, so wird insbesondere deutlich, dass alle sechs Spektren aus einer identischen Reihenfolge von Schwingungsbanden aufgebaut sind. Diese wiederkehrende Reihenfolge von Schwingungsbanden nimmt in jedem der

aufgenommenen MATI Spektren ihren Ursprung von einem einzelnen oder mehreren sog. falschen Ursprüngen (*false origins*) aus und ist im Wesentlichen identisch zu der Schwingungsprogression wie sie im MATI Spektrum über den 0-0 zu beobachten ist. Zur Verdeutlichung ist die simulierte Schwingungsprogression des MATI Spektrums über den 0-0 unter jedem der MATI Spektren in Abb. 8.9 gezeigt. Aufgrund dieser Gleichförmigkeit innerhalb der MATI Spektren gilt die getroffene Zuordnung in Abb. 8.3 auch für die übrigen MATI Spektren - mit dem Unterschied, dass jede Bande hier eine Kombinationsbande des Musters: Modenbezeichnung des jeweiligen Ursprungs + Schwingungsbande darstellt³. Trotz dieser Gleichförmigkeit zeigt jedes MATI Spektrum charakteristische Merkmale, welche in vielen Fällen richtig durch die FC-Simulationen wiedergegeben werden konnten. Eine ähnliche Struktur wurde bisher weder für die MATI Spektren des Trichlor-Analogons 1,2,4-Trichlorbenzol [25] noch nach bestem Wissen für andere Halogenbenzole berichtet. Es konnte gezeigt werden, dass in den MATI Spektren, welche über a' symmetrische Zwischenzustände im S₁ aufgenommen wurden, die Schwingungsprogression von einem einzelnen, intensitätsleihenden falschen Ursprung ausgeht. In diesen Fällen konnte der falsche Ursprung jeweils als $\Delta v = 0$ Übergang identifiziert werden. Im Falle der MATI Spektren über die S₁ 18a¹, [16a,17a]¹ · 11² und 11² · [16a,17a]¹ wurden mehrere falsche Ursprünge gefunden, was ebenfalls für eine Resonanz-Aufspaltung der Zwischenzustände spricht. Ein einzelner $\Delta v = 0$ Übergang scheint nämlich für ein MATI Spektrum über einen Resonanz-aufgespaltenen Zwischenzustand unwahrscheinlich, da eine ähnliche Superposition aus Resonanz-gemischten Zuständen auch im kationischen Grundzustand existieren müsste. Nichtsdestotrotz wird angenommen, dass die $\Delta v = 0$ Vorzugsregel in abgeschwächter Form erhalten bleibt, d. h. Übergänge zu Eigenzuständen der im S₁ angeregten Superposition sollten bevorzugt sein. Tatsächlich beobachtet man im MATI Spektrum über die 11² · [16a,17a]¹ Übergänge zu den Moden 11², [16a,17a]¹ und 11²+ [16a,17a]¹. Auch im MATI Spektrum über den mit |18a¹) gelabelten S₁ Zwischenzustand, welcher, wie bereits oben vermutet, in Wirklichkeit eine Überlagerung der Zustände |18a¹) und |11² + [16a,17a]¹) darstellt, werden die Übergänge 18a¹ und 11²+ [16a,17a]¹ beobachtet. Es kann daraus geschlossen werden, dass die Eigenzustände |18a¹) und |11² + [16a,17a]¹) energetisch so dicht beieinander liegen, dass sie nicht einzeln innerhalb der Laserbandbreite präpariert werden können. Die exakte Linearkombination konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht ermittelt werden. Ein MATI Spektrum über die dritte Bande der Resonanz-Triade bei 144 cm⁻¹ konnte bisher nicht erhalten werden. Ein MATI oder ZEKE Spektrum über diese Bande wäre sehr hilfreich um die Frage zu beantworten, aus welchen Eigenzuständen genau die drei niederfrequentesten Banden im REMPI Spektrum des 1,2,4-DCFBs entstehen. Ebenso hilfreich wäre die Anwendung elaborierterer quantenchemischer Methoden für die Frequenzrechnungen, welche Schwingungskopplungen und Resonanzeffekte berücksichtigen können.

³Mode [6a,2] z. B. erscheint im MATI Spektrum über die [3,9b]¹ als Kombinationsbande [3,9b]¹+ [6a,2]¹, im MATI Spektrum über die [7a,6b]¹ als [7a,6b]¹+ [6a,2]¹ usw.

9. 1,3-Dichloro-4-fluorobenzol

9.1. Der ${}^1A'S_1 \leftarrow {}^1A'S_0$ Übergang in 1,3-Dichloro-4-fluorobenzol

9.1.1. Experimentelles REMPI Spektrum des ${}^1A'S_1$ Zustandes

Das (1+1') REMPI Spektrum des 1,3,4-DCFBS, welches in Einheiten interner Energie in Abb. 9.1 gezeigt ist, konnte in einem Bereich von ca. 1100 cm^{-1} jenseits des Ursprungs im ersten angeregten Zustand (S_1) aufgenommen werden. Die intensivste Bande im Spektrum konnte als S_1 -Ursprung identifiziert und zu $35657 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ ($4.4210 \pm 0.0002 \text{ eV}$) bestimmt werden.

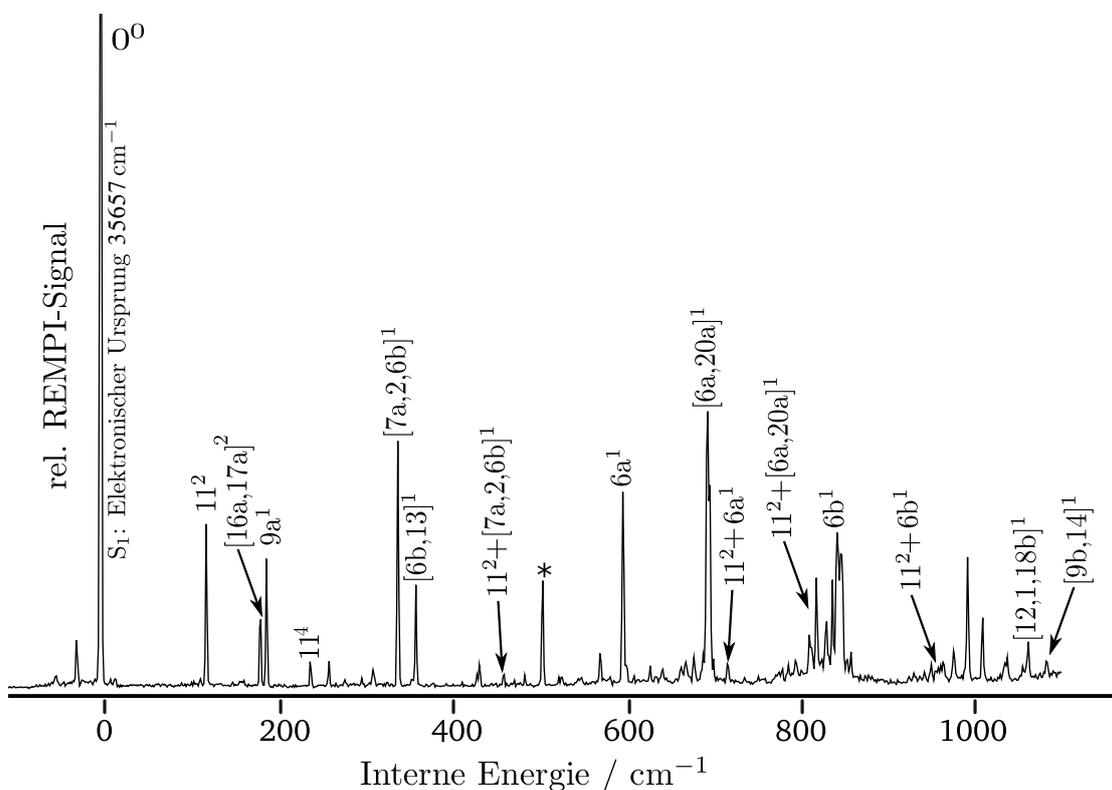


Abbildung 9.1.: (1+1') REMPI Spektrum des 1,3-Dichlor-4-fluorbenzols (1,3,4-DCFBS).

Im Einklang mit den Symmetrierauswahlregeln wird das REMPI Spektrum des 1,3,4-DCFBs von Übergängen zu Grundtönen totalsymmetrischer a' Moden dominiert: $9a^1$ (189 cm^{-1}), $[7a,2,6b]^1$ (339 cm^{-1}), $[6b,13]^1$ (360 cm^{-1}), $6a^1$ (596 cm^{-1}), $[6a,20a]^1$ (720 cm^{-1}), $6b^1$ (840 cm^{-1}), $[12,1,18b]^1$ (1058 cm^{-1}) und $[9b,14]^1$ (1079 cm^{-1}). Weiterhin konnten Übergänge zu den ersten Obertönen der a'' symmetrischen Moden 11 (120 cm^{-1}) und $[16a,17a]$ (183 cm^{-1}) bestimmt werden. Die Zuordnung basiert auf der allgemein guten Übereinstimmung zu den berechneten Frequenzen der TD-DFT Rechnung (Tab. 9.2) und den berechneten relativen Intensitäten der FC-Simulation (Abb. 9.2). Die Zuordnung zu den Moden $9a^1$, 11^2 , $[16a,17a]^2$, $[7a,2,6b]^1$, $[6b,13]^1$ konnte ebenfalls durch das MATI Experiment abgesichert werden. Der ${}^1A'S_1$ Übergang geht aus einer Mischung $\text{LUMO} \leftarrow \text{HOMO}$, $\text{LUMO}+1 \leftarrow \text{HOMO}$ hervor (siehe Abb. 9.10). Gemäß der Auswahlregeln für elektronische Dipole ist der Übergang ${}^1A'S_1(\pi^* \leftarrow \pi)$ in 1,3,4-DCFB (x - und y -polarisiert) erlaubt.

9.1.2. Franck-Condon-Simulation des ${}^1A'S_1$ REMPI Spektrums

Das simulierte REMPI Spektrum des 1,3,4-DCFBs (Abb. 9.2) zeigt neben einer exzellenten Wiedergabe der gemessenen Frequenzen eine gute Übereinstimmung der relativen Intensitäten für die Banden zwischen 189 und ca. 800 cm^{-1} . Die markanteste Abweichung vom gemessenen Spektrum im Bereich oberhalb von 189 cm^{-1} ist die deutlich unterschätzte Intensität der mit Asterisk (*) (505 cm^{-1}) gekennzeichneten Bande. Das berechnete Spektrum zeigt bei 504 cm^{-1} die Anregung der Mode $[3,9b]^1$ mit deutlich geringerer Intensität. Oberhalb von 800 cm^{-1} konnte außerdem die Aufspaltung einiger Banden nicht durch das berechnete Spektrum wiedergegeben werden. Unterhalb von 189 cm^{-1} wurde die 11^2 von der TD-DFT Rechnung mit zu geringer Frequenz vorhergesagt (80 statt 120 cm^{-1}). Folglich werden die Frequenzen der durch 11^2 induzierten Banden ($11^2+[7a,2,6b]^1$, 11^2+6a^1 , $11^2+[6a,20a]^1$, 11^2+6b^1) ebenfalls mit zu geringer Frequenz bestimmt (siehe rot markierte Moden in Abb. 9.2). Des Weiteren konnte die im gemessenen Spektrum bei 182 cm^{-1} auftretende Bande ($[16a,17a]^2$) nicht durch die TD-DFT Rechnung wiedergegeben werden.

9.2. Der ${}^2A'D_0 \leftarrow {}^1A'S_1$ Übergang in 1,3-Dichloro-4-fluorobenzol

Die MATI Spektren über die S_1 -Zwischenzustände 0^0 , 11^2 , $[16a,17a]^2$, $9a^1$, $[7a,2,6b]^1$ und $[6a,13]^1$ sind in Abb. 9.3 bis 9.8 gezeigt. Der Ursprung des $D_0({}^2A'')$ Zustandes und damit die adiabatische Ionisierungsenergie wurden zu $73542 \pm 7 \text{ cm}^{-1}$ ($9.1180 \pm 0.0007 \text{ eV}$) bestimmt. Der erhaltene Messwert liegt in perfekter Übereinstimmung mit dem zuvor mittels konventioneller Photoelektronenspektroskopie bestimmten Wertes von $9.12 \pm 0.02 \text{ eV}$ [101], weist aber eine wesentlich höhere Genauigkeit auf. Alle MATI Spektren sind in Einheiten interner Energie dargestellt, d. h. der Nullpunkt der Energieskala wurde auf den Ursprung des kationischen Grundzustandes festgelegt.

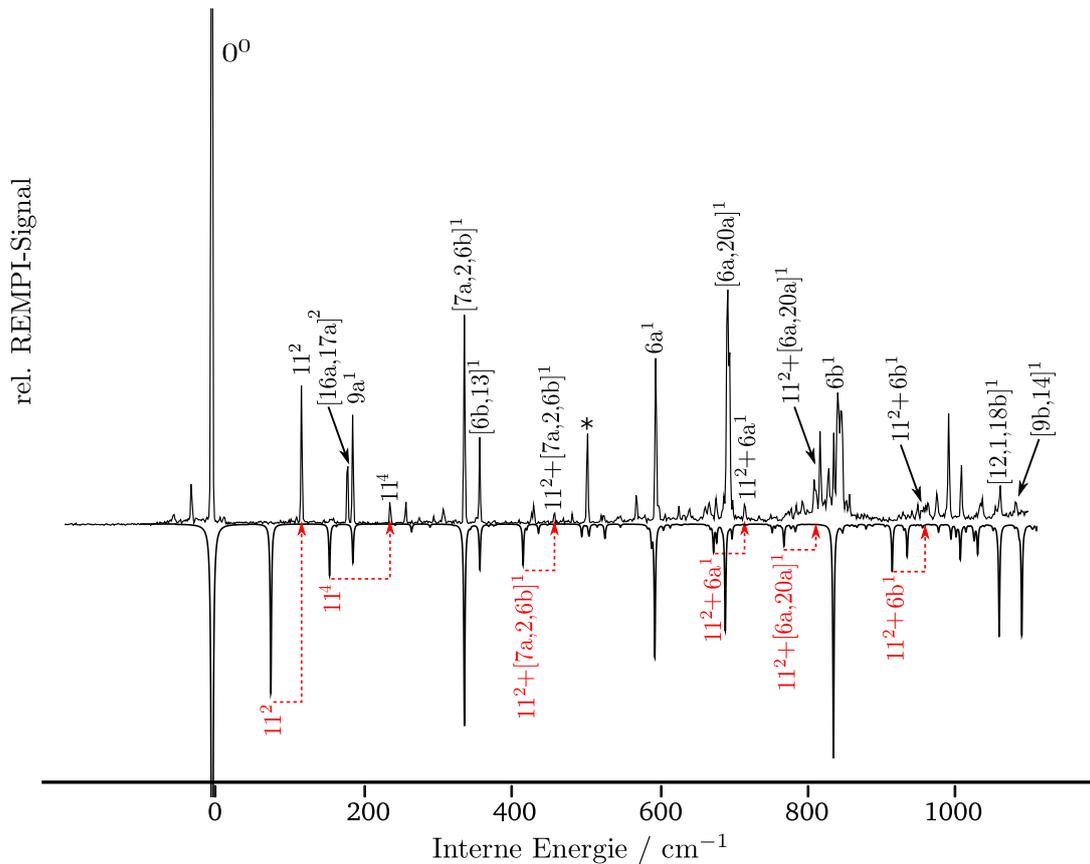


Abbildung 9.2.: Experimentelles (1+1') REMPI Spektrum des 1,3-Dichlor-4-fluorbenzols und Franck-Condon-Simulation des $S_1 \leftarrow S_0$ Übergangs in 1,3,4-DCFB (kopfstehend).

9.2.1. MATI Spektrum über den elektronischen Ursprung des S_1 Zustandes

Die allgemein hervorragende Übereinstimmung zwischen Experiment und FC-Simulation bezüglich des MATI Spektrums *via* 0-0 (Abb. 9.3) ließ eine detaillierte und sichere Zuordnung zu. Im Einklang mit den Symmetrierauswahlregeln zeigen alle zugeordneten Grundtöne, Obertöne und Kombinationsbanden a' Symmetrie. Der $\Delta v = 0$ Übergang zum Ursprung des kationischen Grundzustands (D_0) wird sowohl im gemessenen als auch im simulierten Spektrum als intensivste Bande beobachtet. Hauptmerkmale im MATI Spektrum über den 0-0 sind die Grundtöne $[7a,2,6b]^1$ (351 cm^{-1}), $[6a,13]^1$ (390 cm^{-1}), $[6a,20a]^1$ (743 cm^{-1}), $6b^1$ (883 cm^{-1}), $[8b,19a]^1$ (1413 cm^{-1}) und $[8a,19a]^1$ (1590 cm^{-1}). Die 11^2 (300 cm^{-1}) tritt wie bereits im S_1 Zustand beobachtet als induzierende Mode auf ($11^2+[6a,13]^1$ (690 cm^{-1}), 11^2+10a^2 (890 cm^{-1}), $11^2+[6a,20a]^1$ (1043 cm^{-1})). Außerdem tritt die 11 in Kombinationsbanden des Typs $a'' \times a'' = a'$ auf: 11^1+10a^1 (448 cm^{-1}), 11^1+16a^1 (721 cm^{-1}), $11^1+[10b,17a]^1$ (982 cm^{-1}), $11^1+[17b,5,10b]^1$ (1086 cm^{-1}). Eine weitere Mode des Typs $a'' \times a'' = a'$ findet sich mit einer, gegenüber dem simulierten Spek-

trum erhöhten Intensität bei 1664 cm^{-1} ($[10b,17a]^2$). Zusätzlich ist die mit vier Quanten angeregte Kombinationsbande $11^3+[17b,5]^1$ bei 1454 cm^{-1} zu finden. Die Mode $[6a,13]^1$ (390 cm^{-1}) tritt ebenfalls als induzierende Mode in Erscheinung ($[6a,13]^2$ (780 cm^{-1}), $[6a,13]^1+[6a,20a]^1$ (1133 cm^{-1}), $[6a,13]^1+6b^1$ (1273 cm^{-1})). Die Kombinationsbanden $[6a,13]^2+[6a,20a]^1$ (1523 cm^{-1}) und $[6a,13]^2+6b^1$ (1663 cm^{-1}) treten ebenfalls auf. Die Banden bei 105 cm^{-1} und 150 cm^{-1} lassen sich den a' symmetrischen Moden $[16a,17a]^1$ und 11^1 zuordnen. Bei der mit Asterisk (*) markierten Bande bei 421 cm^{-1} , die nicht im simulierten Spektrum auftritt, könnte es sich um die mit jeweils mit einem Quant angeregte Kombinationsbande $[16a,17a]^1+10^1$ handeln. Abweichend vom gemessenen Spektrum wird die Intensität der Banden bei 780 cm^{-1} ($[6a,13]^2$) und 1351 cm^{-1} ($[3,1]^1$) deutlich von der Simulation unterschätzt, während die Bande bei 1171 cm^{-1} ($[9b,14]^1$) deutlich unterschätzt wird. Weiterhin auffällig ist, dass die beiden intensiven Banden bei ca. 1400 bzw. 1600 cm^{-1} ($[8b,19a]^1$ und $[8a,19a]^1$) im experimentellen MATI Spektrum deutlich gegenüber dem simulierten MATI Spektrum rotverschoben sind.

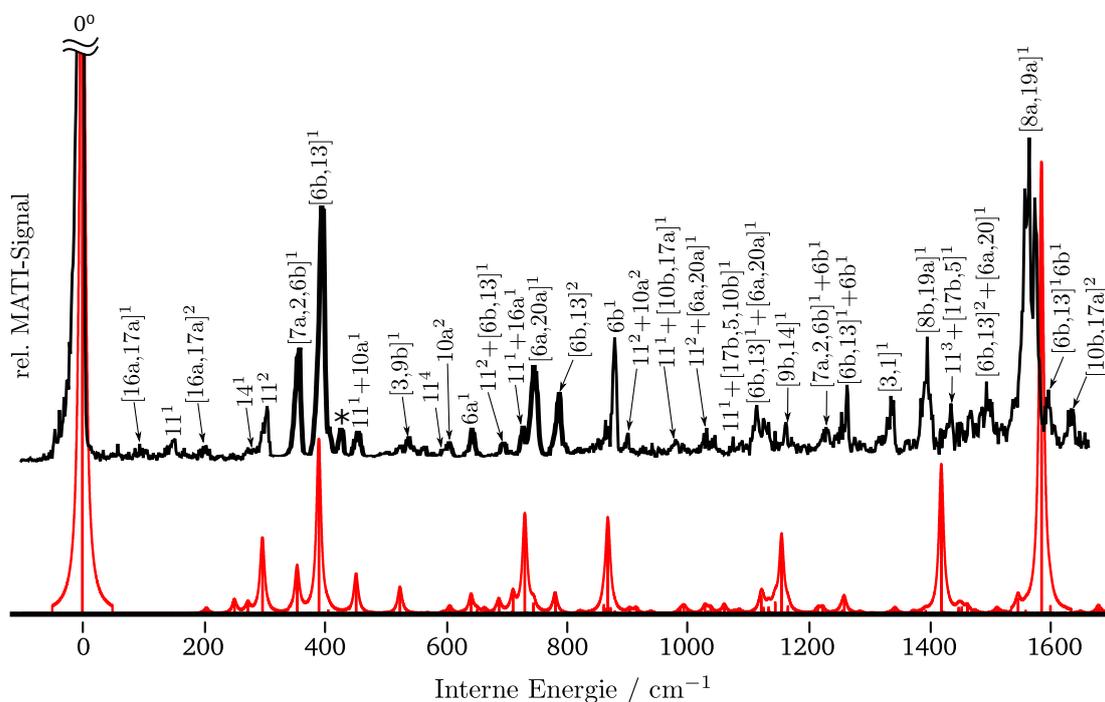


Abbildung 9.3.: (1+1') MATI Spektrum über den elektronischen Ursprung im S_1 des 1,3-Dichlor-4-fluorbenzols (oben), Franck-Condon-Simulation des $D_0 \leftarrow S_1$ Übergangs ausgehend vom schwingungslosen Grundniveau im S_1 (unten).

9.2.2. MATI Spektrum über die 11^2 im S_1 Zustand

Das experimentelle MATI Spektrum über die 11^2 im S_1 zeigt im Einklang mit der $\Delta v = 0$ Vorzugsregel den Übergang $D_0(11^2) \leftarrow S_1(11^2)$ mit der größten Oszillatorstärke

an. Neben der 11^2 als falschen Ursprung besitzt der elektronische Ursprung des D_0 ebenfalls Intensität. Der Aufbau des MATI Spektrums über die 11^2 lässt sich daher im Wesentlichen durch zwei Serien von Banden beschreiben. Die Erste bezieht Intensität aus dem Übergang in die 11^2 und tritt in Form der Kombinationsbanden 11^2+14^1 (578 cm^{-1}), $11^2+[7a,2,6b]^1$ (651 cm^{-1}), $11^2+[6b,13]^1$ (690 cm^{-1}), 11^2+10a^2 (896 cm^{-1}) und $11^2+[6a,20a]^1$ (1043 cm^{-1}) auf, die zweite ist reguläre Schwingungsprogression ($[7a,2,6b]^1$ (351 cm^{-1}), $[6a,13]^1$ (390 cm^{-1}), $[3,9b]^1$ (530 cm^{-1}), $6a^1$ (639 cm^{-1}), $[6a,20a]^1$ (743 cm^{-1}), $6b^1$ (883 cm^{-1})) so wie sie im MATI Spektrum über den 0-0 Übergang im S_1 zu finden ist (vgl. Abb. 9.3). Weiterhin auffällig ist das Auftreten von Kombinationsbanden des Typs $a'' \times a'' = a'$: $[16a,17a]^2$ (196 cm^{-1}), $[16a,17a]^1+11^1$ (248 cm^{-1}), 11^1+10a^1 (443 cm^{-1}) und $10a^2$ (586 cm^{-1}). Die Bande 11^1+10a^1 ist gegenüber dem MATI Spektrum über den elektronischen Ursprung im S_1 rotverschoben. Zusätzlich ist die Kombinationsbande 11^3+10a^1 bei 734 cm^{-1} deutlich angeregt. Außerdem treten im gemessenen MATI Spektrum über die 11^2 zwischen 0 und 200 cm^{-1} mehrere Banden auf, welche im simulierten Spektrum nicht beobachtet werden. Die Banden bei 108 cm^{-1} und 153 cm^{-1} lassen sich den a' symmetrischen Moden $[16a,17a]^1$ und 11^1 zuordnen. Die Banden bei 478 (#), 510 (*) und 570 cm^{-1} konnten anhand der Rechnungen nicht zugeordnet werden. Weitere Abweichungen zwischen simulierten und gemessenen MATI Spektrum sind die Intensitäten der Banden $11^2+[6b,13]^1$, 11^3+10a^1 , 11^2+10a^2 und $11^2+[6a,20a]^1$.

9.2.3. MATI Spektrum über die $[16a,17a]^2$ im S_1 Zustand

Sowohl das experimentelle als auch das simulierte MATI Spektrum über die $[16a,17a]^2$ im S_1 werden gemäß der $\Delta v = 0$ Vorzugsregel von dem Übergang $D_0([16a,17a]^2) \leftarrow S_1([16a,17a]^2)$ dominiert. Alle zugeordneten Banden jenseits von 400 cm^{-1} beziehen ihre Intensität aus diesem Übergang: $[16a,17a]^2+11^2$ (496 cm^{-1}), $[16a,17a]^2+[7a,2,6b]^1$ (547 cm^{-1}), $[16a,17a]^2+[6b,13]^1$ (586 cm^{-1}), $[16a,17a]^2+[3,9b]^1$ (726 cm^{-1}), $[16a,17a]^2+6a^1$ (835 cm^{-1}), $[16a,17a]^2+[6a,20a]^1$ (939 cm^{-1}), $[16a,17a]^2+[6b,13]^2$ (976 cm^{-1}), $[16a,17a]^2+6b^1$ (1079 cm^{-1}). Zusätzlich tritt die mit jeweils einem Quant angeregte Kombinationsbande $[16a,17a]^1+16a^1$ bei 669 cm^{-1} auf. Interessanterweise tritt die Bande bei 98 cm^{-1} , die der $[16a,17a]^1$ zugeordnet werden kann nicht im simulierten Spektrum auf, während die Kombinationsbande $[16a,17a]^1+11^1$ sowohl im gemessenen als auch im berechneten MATI Spektrum über die $[16a,17a]^2$ auftritt.

9.2.4. MATI Spektrum über die $9a^1$ im S_1 Zustand

Im MATI Spektrum über die $9a^1$ konnte die Bande bei 200 cm^{-1} als $\Delta v = 0$ Übergang identifiziert werden. Auf diesem falschen Ursprung baut die gesamte Schwingungsprogression auf: $9a^1+[16a,17a]^2$ (403 cm^{-1}), $9a^1+11^2$ (500 cm^{-1}), $9a^1+[7a,2,6b]^1$ (551 cm^{-1}), $9a^1+[6a,13]^1$ (590 cm^{-1}), $9a^1+[3,9b]^1$ (730 cm^{-1}), $9a^1+10a^2$ (796 cm^{-1}), $9a^1+6a^1$ (839 cm^{-1}), $9a^1+[6a,20a]^1$ (943 cm^{-1}), $9a^2+[6b,13]^2$ (980 cm^{-1}), $9a^1+6b^1$ (1083 cm^{-1}) und $9a^1+11^3+16a^1$ (1223 cm^{-1}).

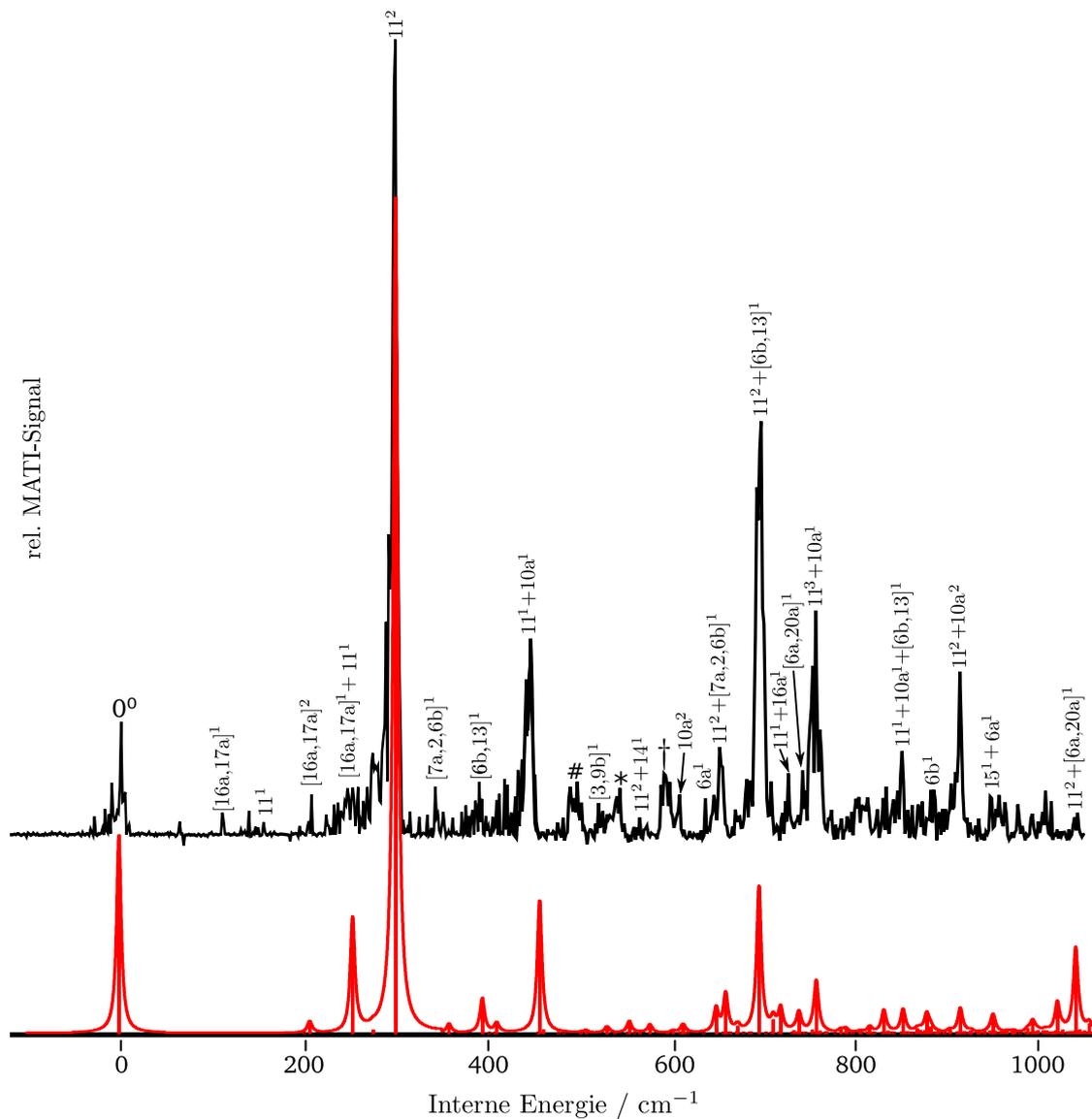


Abbildung 9.4.: (1+1') MATI Spektrum über die 11^2 des 1,3-Dichlor-4-fluorbenzols (oben), Franck-Condon-Simulation des $D_0 \leftarrow S_1$ Übergangs bei Anregung der 11 mit zwei Quanten im S_1 (unten).

9.2.5. MATI Spektrum über die $[7a,2,6b]^1$ im S_1 Zustand

Im MATI Spektrum über die $[7a,2,6b]^1$ konnte die Bande bei 351 cm^{-1} als $\Delta v = 0$ Übergang identifiziert werden. Auf diesem falschen Ursprung baut folgende Schwingungsprogression auf: $[7a,2,6b]^1 + [16a,17a]^2$ (549 cm^{-1}), $[7a,2,6b]^1 + [16a,17a]^1 + 11^1$ (599 cm^{-1}), $[7a,2,6b]^1 + 11^2$ (647 cm^{-1}), $[7a,2,6b]^2$ (698 cm^{-1}), $[7a,2,6b]^1 + [6b,13]^1$ (739 cm^{-1}),

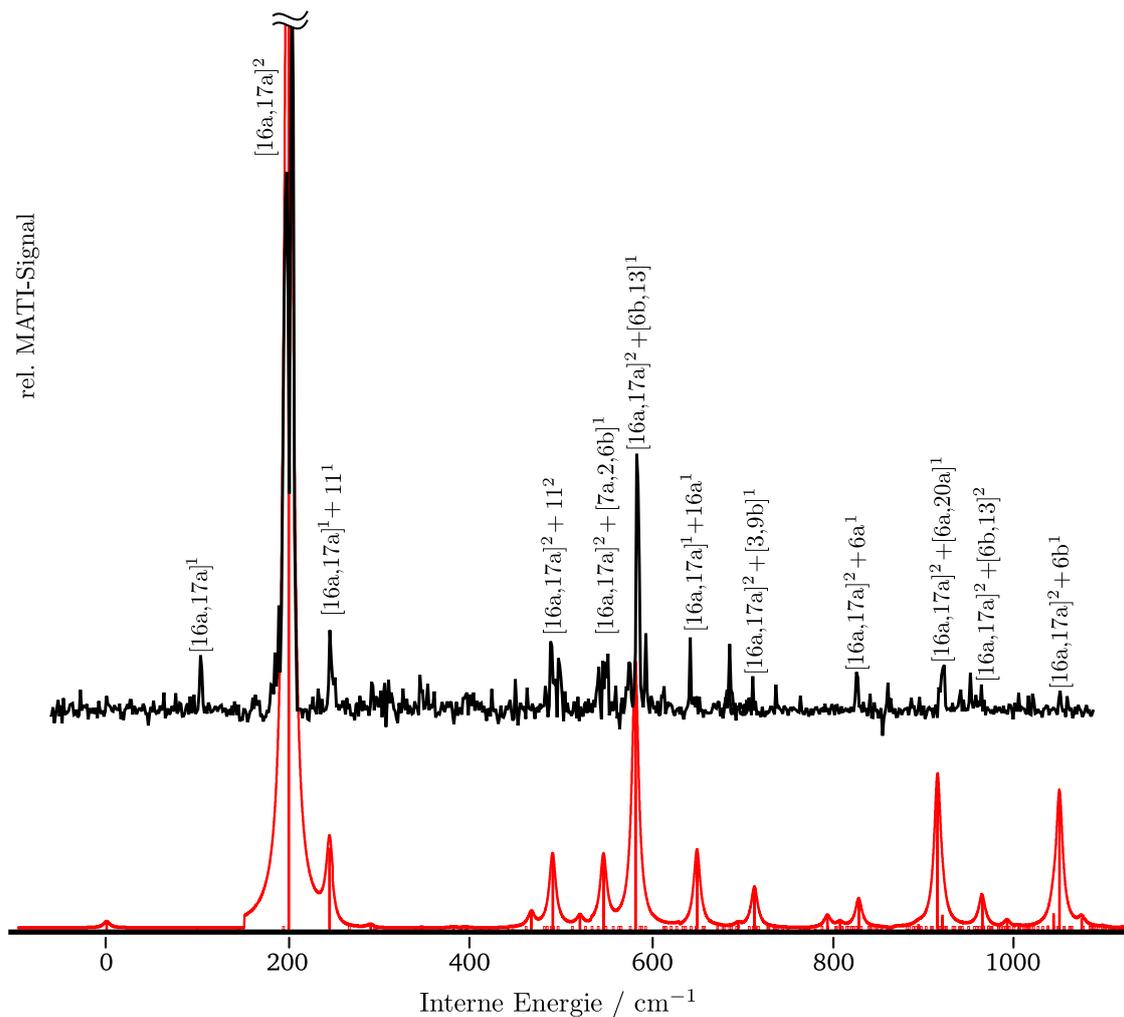


Abbildung 9.5.: (1+1') MATI Spektrum über die $[16a,17a]^2$ des 1,3-Dichlor-4-fluorbenzols (oben), Franck-Condon-Simulation des $D_0 \leftarrow S_1$ Übergangs bei Anregung der $[16a,17a]$ mit zwei Quanten im S_1 (unten).

$[7a,2,6b]^1 + 11^1 + 10a^1$ (791 cm^{-1}), $[7a,2,6b]^1 + [3,9b]^1$ (870 cm^{-1}), $[7a,2,6b]^1 + 10a^2$ (947 cm^{-1}), $[7a,2,6b]^1 + 6a^1$ (987 cm^{-1}), $[7a,2,6b]^1 + [6a,20a]^1$ (1091 cm^{-1}) und $[7a,2,6b]^1 + [6b,13]^2$ (1131 cm^{-1}). Zusätzlich konnte die Bande bei 777 cm^{-1} der Mode $[6b,13]^2$ zugeordnet werden. Die Banden bei 447 cm^{-1} (*), 495 cm^{-1} (#) und 883 cm^{-1} (†) konnten anhand der Rechnungen nicht eindeutig zugeordnet werden. Die mit Asterisk (*) bezeichnete Bande könnte aus der jeweils mit einem Quant angeregten Kombination der Moden 11 und 10a resultieren. Diese Bande tritt im simulierten MATI Spektrum über die $[7a,2,6b]^1$ mit deutlich geringerer Intensität auf. Außerdem tritt die Kombinationsbande $11^1 + 10a^1$ auch in den MATI Spektren über elektronischen Ursprung und in den MATI Spektren über die 11^2 und $[6b,13]^1$ auf. Als weitere Abweichung zum experimentellen

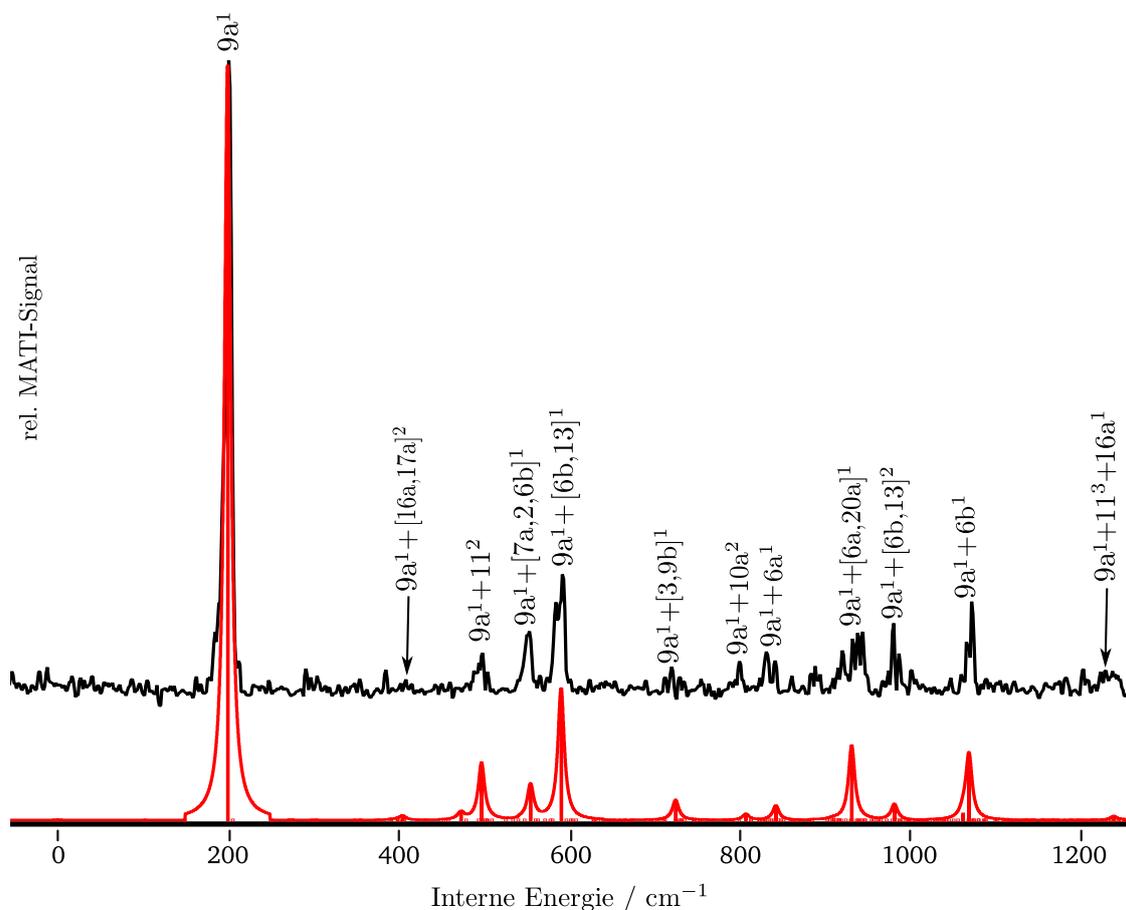


Abbildung 9.6.: (1+1') MATI Spektrum über die $9a^1$ des 1,3-Dichlor-4-fluorbenzols (oben), Franck-Condon-Simulation des $D_0 \leftarrow S_1$ Übergangs bei Anregung der $9a$ mit einem Quant im S_1 (unten).

MATI Spektrum über die $[7a,2,6b]^1$ im S_1 zeigt das simulierte MATI Spektrum den Übergang in die $[7a,2,6b]^1$ mit höherer Intensität an.

9.2.6. MATI Spektrum über die $[6b,13]^1$ im S_1 Zustand

Im MATI Spektrum über die $[6b,13]^1$ konnte die Bande bei 385 cm^{-1} als $\Delta v = 0$ Übergang identifiziert werden. Auf diesem falschen Ursprung baut folgende Schwingungsprogression auf: $[6b,13]^1 + [16a,17a]^2$ (586 cm^{-1}), $[6b,13]^1 + 11^2$ (688 cm^{-1}), $[6b,13]^2$ (770 cm^{-1}), $[6b,13]^1 + 10a^2$ (985 cm^{-1}), $[6b,13]^1 + 6a^1$ (1025 cm^{-1}), $[6b,13]^1 + [6a,20a]^1$ (1131 cm^{-1}) und $[6b,13]^3$ (1168 cm^{-1}). Außerdem tritt die Kombinationsbande $[6b,13]^2 + 11^2$ (1173 cm^{-1}) auf. Des Weiteren konnten, aufbauend auf dem elektronischen Ursprung im D_0 , die Banden bei 246 cm^{-1} , 277 cm^{-1} , 291 cm^{-1} , 344 cm^{-1} , 448 cm^{-1} , 636 cm^{-1} , 885 cm^{-1}

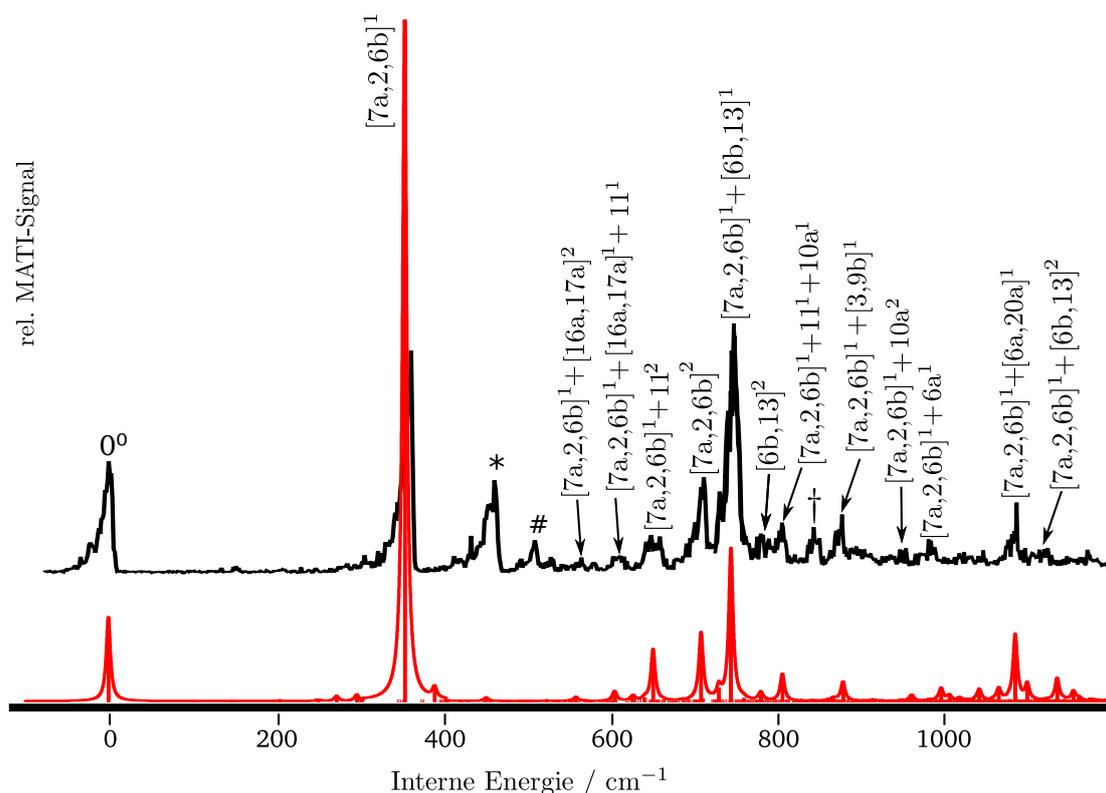


Abbildung 9.7.: (1+1') MATI Spektrum über die $[7a,2,6b]^1$ des 1,3-Dichlor-4-fluorbenzols (oben), Franck-Condon-Simulation des $D_0 \leftarrow S_1$ Übergangs bei Anregung der $[7a,2,6b]$ mit einem Quant im S_1 (unten).

und 1230 cm^{-1} den Banden $[16a,17a]^1 + 11^1$, 14^1 , 11^2 , $[7a,2,6b]^1$, $11^1 + 10a^1$, $6a^1$, $6b^1$ und $[7a,2,6b]^1 + 6b^1$ zugeordnet werden. Die Banden bei 509 cm^{-1} (*) und 866 cm^{-1} (#) konnten anhand der Rechnungen nicht zugeordnet werden. Bei der mit Asterisk (*) markierten Bande könnte es sich um die Anregung derselben Mode handeln, welche bereits im MATI Spektrum über die 11^2 aufgetreten ist (dort ebenfalls mit * markiert). Weiterhin auffällig ist, dass die Banden $[6b,13]^1$ und $[7a,2,6b]^1$ gegenüber dem MATI Spektrum über den elektronischen Ursprung im S_1 leicht rotverschoben sind. Zusätzlich wird die Intensität der $[6b,13]^1$ zugeordneten Bande deutlich von der FC-Simulation überschätzt.

9.2.7. Duschinsky-Analysen

Zunächst wurden die Auslenkungsmuster der 1,3,4-DCFB Grundzustandsmoden auf jene des Benzols abgebildet (Abb. 9.9 (a)). Abb. 9.9 zeigt ein Graustufen-Plot der Duschinsky-Matrix, der die Grundzustandsmoden des 1,3,4-DCFB (Ordinate) mit denen des Benzols

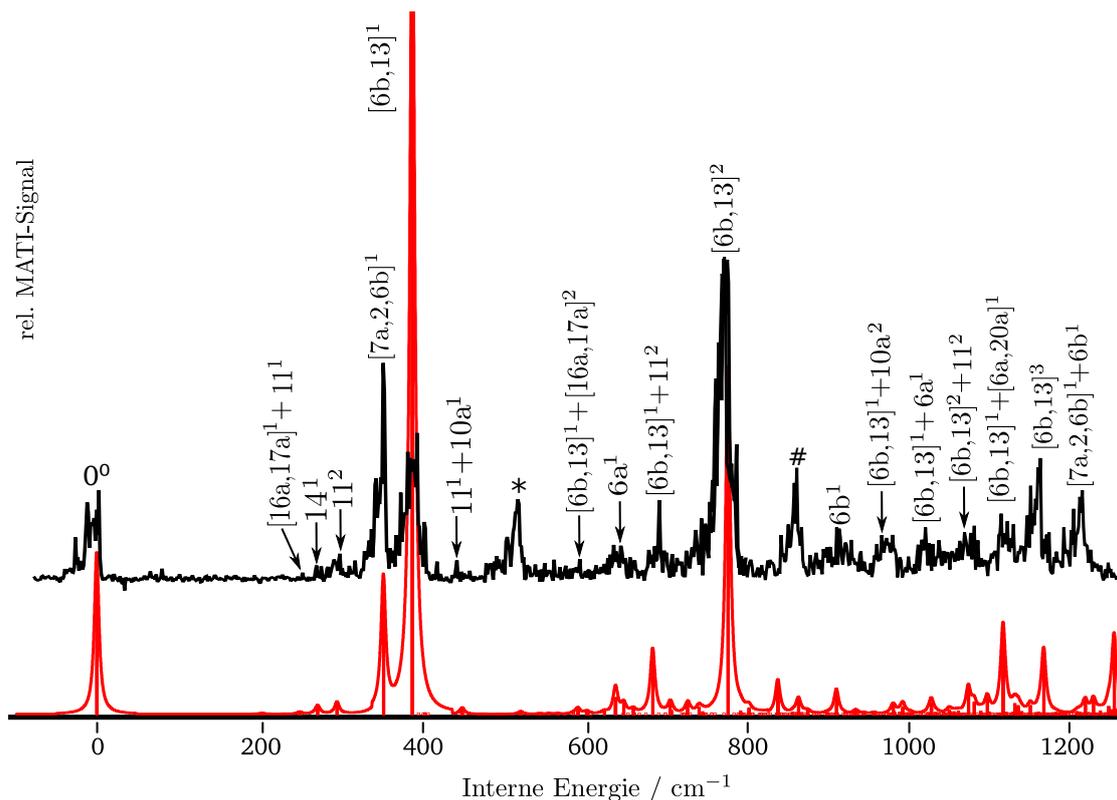


Abbildung 9.8.: (1+1') MATI Spektrum über die $[6a,13]^1$ des 1,3-Dichlor-4-fluorbenzols (oben), Franck-Condon-Simulation des $D_0 \leftarrow S_1$ Übergangs bei Anregung der $[6a,13]$ mit einem Quant im S_1 (unten).

(Abzisse) korreliert. Die Analyse zeigt, dass sich nur Moden Nr. 23, 25, 26 und 27 des 1,3,4-DCFBs gut durch die ursprünglich für Benzol gefundene Nomenklatur beschreiben lassen (Wilson: 15, 19b, 8b, 8a). D.h. der Hauptcharakter dieser Moden entspricht zu über 70% der einer Benzolmode, die Beimischungen weiterer Benzolmoden beträgt (pro Mode) unter 10%. Die Moden Nr. 2 und 5 besitzen zwar auch hauptsächlich den Charakter einer einzelnen Benzolmode (Wilson: 11 bzw. 10a), allerdings ist dieser mit 13 bzw. 28% nur schwach ausgeprägt; der Nebencharakter ist, wie in Abb. 9.9 (a) zu sehen, sehr diffus. Insgesamt behalten 15 Moden des 1,3,4-DCFBs ausreichende Ähnlichkeit zu den originären Benzolmoden, um mit der herkömmlichen Wilson-Nomenklatur beschrieben werden zu können (vgl. Tab. 9.1). Alle übrigen 1,3,4-DCFB Moden unterliegen starker Mischung, sodass eine Eins-zu-eins-Korrelation mit Benzolmoden nicht mehr gegeben ist. Der reinste Benzolcharakter (83%) aller a" Moden wird für Mode Nr. 8 (*mixed* Wilson: 16b,(11)) gefunden (vgl. Mode Nr. 8 in 1,2,4-DCFB). Um das Maß an *Duschinsky mixing* nach elektronischer Anregung des 1,3,4-DCFBs beurteilen zu können, wurden die Moden des angeregten Zustands (S_1) mit jenen des elektronischen Grundzustands korreliert (Abb. 9.9 (b)). Im Bereich bis 1000 cm^{-1} tritt nennenswertes *Duschinsky mixing* nur für *out-of-plane*

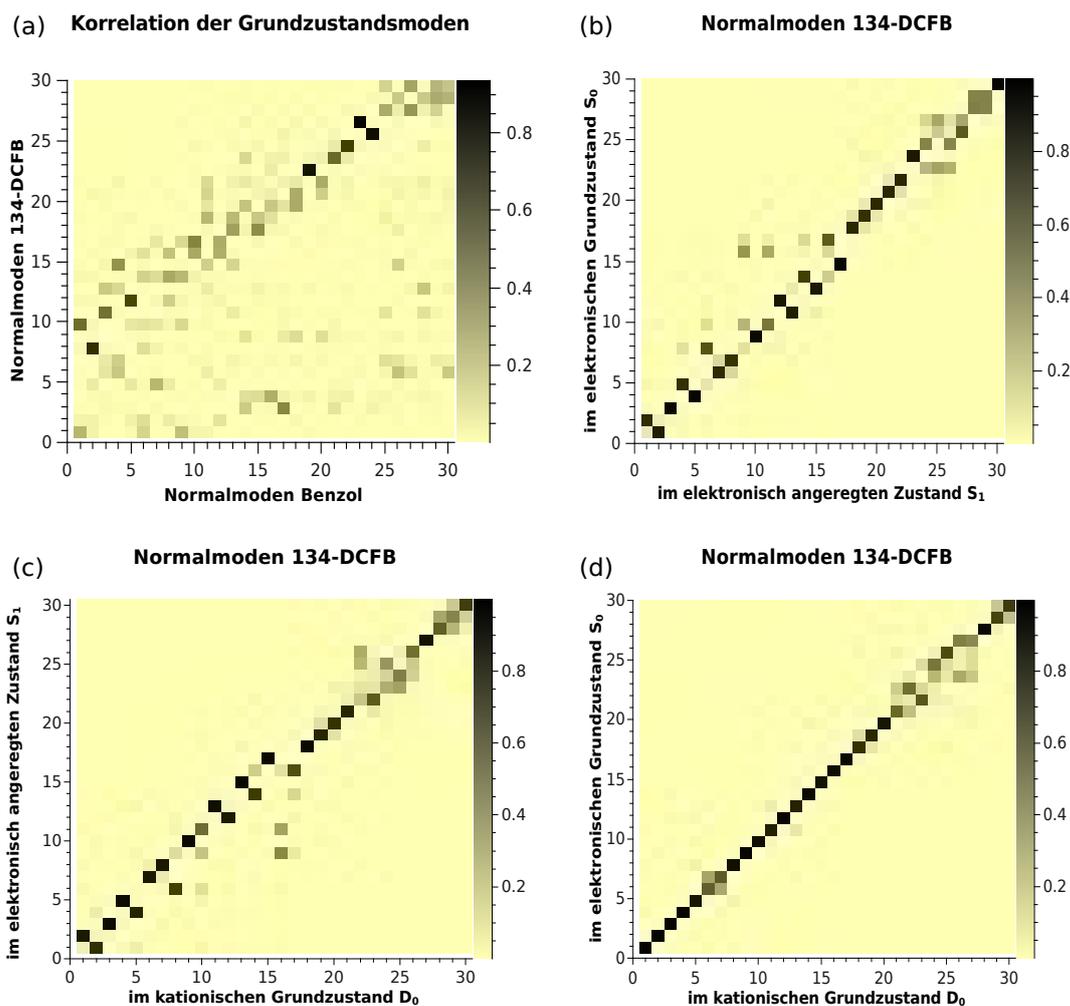


Abbildung 9.9.: Duschinsky-Matrix Korrelation folgender Normalmoden: (a) Normalmoden im S_0 des Benzols (Abzisse) und des 1,3-Dichlor-4-fluorbenzols (1,3,4-DCFB) (Ordinate), (b) Normalmoden im S_0 (Ordinate) und S_1 (Abzisse) des 1,3,4-DCFBs, (c) Normalmoden im S_1 (Ordinate) und D_0 (Abzisse) des 1,3,4-DCFBs, (d) Normalmoden im S_0 (Ordinate) und D_0 (Abzisse) des 1,3,4-DCFBs. Der Grad der Korrelation eines jeden Paares von Normalmoden wird als Graustufenwert angegeben - je dunkler dieser Wert, desto höher die Korrelation.

Moden (a'') auf (vgl. Tab. 9.2). Ausgenommen hiervon sind die Moden Nr. 2 und 12 mit über 90% Grundzustands-Charakter. Die totalsymmetrischen Moden (a') behalten ihren Grundzustands-Charakter bis ca. 900 cm^{-1} bei. Oberhalb von 900 cm^{-1} treten Paare von Moden auf, die hinsichtlich ihres Haupt- und Nebencharakters invertiert sind

(Mode Nr. 18,19; 21,22; 24,25; 28,29). Einige Moden ändern ihre Reihenfolge hinsichtlich ihrer Frequenz beim Übergang vom Grund- (S_0) in den angeregten Zustand (S_1) bzw. in den kationischen Grundzustand (D_0). Beispielsweise ist die niederfrequente Mode im Grundzustand ([16a,17]) mit der zweitniederfrequentesten Mode im angeregten Zustand (S_1) zu identifizieren, Mode Nr. 4 im S_0 (14) wird zu Mode Nr. 5 im S_1 usw. (siehe Tab. 9.2). Normalmoden des kationischen Grundzustands (D_0) ähneln bis ca. 1000 cm^{-1} denen des Grundzustands (S_0): Abgesehen von der Inversion der Moden Nr. 6 ([7a,2,6b]) und 7 ([6a,13]) findet in diesem Frequenzbereich kein signifikantes *mixing* statt. Die Hälfte der D_0 Moden bewahrt einen Grundzustandscharakter von $\geq 90\%$. Dies kann als geringe Abweichungen von der Winkelhalbierenden in Abb. 9.9 (d) beobachtet werden. Das spiegelähnliche Erscheinungsbild der Graphen 9.9 (c) und (d) zeigt darüber hinaus, dass sich die Geometrien im S_0 und D_0 Zustand recht ähnlich sind. Oberhalb von 1000 cm^{-1} kommt es zur Durchmischung der Moden 9b, 3, 1, 15 einerseits bzw. der Moden 8a, 8b, 18a, 19a, 19b andererseits, was sich als Abweichung von der Diagonalen, als diffuser Bereich in Abb. 9.9 (c) widerspiegelt.

9.2.8. Geometrieoptimierung und Molekülorbital-Rechnungen

Das verwendete Nummerierungssystem sowie alle Bindungslängen und -winkel finden sich in Tab. 9.4. Wie für 1,3,4-DCFB zu erwarten, ergab die Geometrieoptimierung für den elektronischen Grundzustand eine planare Struktur mit C_s Symmetrie. Durch die asymmetrische Substitution mit Schweratomen werden unterschiedliche interatomare Abstände innerhalb der Gruppen C-C, C-Cl und sogar C-H gefunden. Im Vergleich zu den Kongeneren mit vicinalen Chloratomen (siehe Kap. 8) kommt es im Benzolring des 1,3,4-DCFBs nur zu geringen Unterschieden in C-C Bindungslängen. Der größte interatomare Abstand in der Gruppe der C-C Bindungen befindet sich zwischen den C-Atomen C1 und C2 (1.390 \AA), der geringste wird für die C-C Bindungen in unmittelbarer Nachbarschaft zum F-Atom gefunden (1.383 \AA). Nach elektronischer Anregung in den S_1 Zustand kommt es, typisch für $\pi^* \leftarrow \pi$ Übergänge in Aromaten, zu einer recht gleichmäßigen Ringaufweitung mit einer mittleren Dehnung der C-C Bindungen von 0.027 \AA . Außerdem wird eine Verkürzung der Hal-C Bindungen beobachtet (C4–Cl10: -0.030 \AA , C2–Cl11: -0.021 \AA , C1–F12: -0.011 \AA). Diese Verkürzungen resultieren aus dem Abzug der Elektronendichte von den antibindenden σ^* -Orbitalen, die entlang der Hal-C Bindungen lokalisiert sind. Nach Ionisation aus dem S_1 heraus kommt es hauptsächlich zu einer Verkürzung der beiden gegenüberliegenden C2-C3 und C5-C6 Bindungen, was im Einklang mit einer Auslenkung entlang der Mode 8a ist. Im MATI Spektrum über den elektronischen Ursprung im S_1 konnte eine hohe Aktivität für den Übergänge zur [8a,19a]¹ bestätigt werden. Außerdem beobachtet man eine kleinere Ringaufweitung entlang der C3-C6 Achse, typisch für eine Verzerrung entlang einer 6 (od. 7) Mode. Eine hohe Aktivität der [6b,13], [6a,20a] und 6b Mode während der Ionisation wurde durch die MATI Spektren bestätigt. Darüber hinaus kommt es zu weiterer Verkürzung der Hal-C Bindungen, was zeigt, dass der Übergang $D_0 \leftarrow S_1$ zusätzlich σ^* -Charakter besitzt. Nach bestem Wissen gibt es bisher keine experimentellen Daten zur Struktur von 1,3,4-DCFB, die als Vergleich dienen könnten.

Tabelle 9.1.: Vergleich zwischen gemessenen und berechneten Normalmoden im elektronischen Grundzustand (S_0) von 1,3,4-DCFB.

1,3-Dichlor-4-fluorbenzol Normalmoden S_0 C_s						
Mode No.	Hauptbeiträge von Benzolmoden X^a [%]	Sym.	Mixed Wilson	Wilson	Freq. ^{exp} [cm^{-1}]	Freq. ^{calc} [cm^{-1}]
v_1^b	$0.26 \times v_1^a, 0.23 \times v_9^a, 0.15 \times v_6^a$	a''	[16a,17a],(11)	-	142^d	124
v_2^b	$0.13 \times v_6^a$	a''	11	11	178^d	171
v_3^b	$0.44 \times v_{17}^a, 0.18 \times v_{14}^a$	a'	9a,(18a)	9a	194^c	189
v_4^b	$0.30 \times v_{16}^a, 0.13 \times v_{15}^a, 0.11 \times v_{14}^a$	a'	14,(18b,18a)	14	270^d	261
v_5^b	$0.28 \times v_7^a$	a''	10a	10a	350^d	346
v_6^b	$0.24 \times v_{26}^a, 0.20 \times v_{30}^a, 0.20 \times v_4^a$	a'	7a,2,6b	-	434^c	374
v_7^b	$0.19 \times v_4^a, 0.12 \times v_{25}^a, 0.10 \times v_{26}^a$	a'	[6a,13],(7a)	-	398^d	399
v_8^b	$0.83 \times v_2^a, 0.11 \times v_6^a$	a''	16b,(11)	16b	474^d	455
v_9^b	$0.12 \times v_{20}^a, 0.11 \times v_{18}^a$	a'	[3,9b]	-	514^d	517
v_{10}^b	$0.55 \times v_1^a, 0.14 \times v_9^a, 0.10 \times v_6^a$	a''	16a,(17a,11)	16a	560^d	575
v_{11}^b	$0.53 \times v_3^a, 0.10 \times v_{28}^a$	a'	6a,(20a)	6a	646^d	652
v_{12}^b	$0.70 \times v_5^a, 0.20 \times v_8^a$	a'	4,(10b)	4	700^d	715
v_{13}^b	$0.22 \times v_3^a, 0.20 \times v_{28}^a, 0.14 \times v_4^a$	a''	[6a,20a],(6b)	-	720^d	724
v_{14}^b	$0.33 \times v_8^a, 0.26 \times v_9^a, 0.17 \times v_6^a$	a''	[10b,17a],(11)	-	805^d	838
v_{15}^b	$0.40 \times v_4^a, 0.17 \times v_{26}^a, 0.16 \times v_{11}^a,$ $0.13 \times v_8^a$	a''	6b,(7a,1,10b)	6b	855^d	861
v_{16}^b	$0.31 \times v_{10}^a, 0.30 \times v_{12}^a, 0.20 \times v_8^a,$ $0.12 \times v_6^a$	a'	[17b,5,10b],(11)	-	940^d	900
v_{17}^b	$0.47 \times v_{10}^a, 0.30 \times v_{12}^a, 0.12 \times v_9^a$	a''	[17b,5],(17a)	-	930^d	968
v_{18}^b	$0.42 \times v_{15}^a, 0.35 \times v_{13}^a$	a'	[18b,12]	-	1095^d	1076
v_{19}^b	$0.27 \times v_{13}^a, 0.27 \times v_{11}^a, 0.10 \times v_{16}^a$	a'	[12,1,18b],(14)	-	1060^d	1109
v_{20}^b	$0.31 \times v_{18}^a, 0.22 \times v_{16}^a, 0.21 \times v_{14}^a,$ $0.10 \times v_{17}^a$	a'	[9b,14],(18a,9a)	-	1142^d	1155
v_{21}^b	$0.30 \times v_{18}^a, 0.18 \times v_{20}^a, 0.17 \times v_{11}^a$	a'	9b,(3,1)	9b	1225^d	1257
v_{22}^b	$0.32 \times v_{20}^a, 0.31 \times v_{11}^a$	a'	[3,1]	-	1254^d	1282
v_{23}^b	$0.87 \times v_{19}^a$	a'	15	15	1305^d	1306
v_{24}^b	$0.56 \times v_{21}^a, 0.14 \times v_{14}^a$	a'	19a,(18a)	19a	1478^d	1411
v_{25}^b	$0.73 \times v_{22}^a$	a'	19b	19b	-	1508
v_{26}^b	$0.91 \times v_{24}^a$	a'	8b	8b	1615^d	1613
v_{27}^b	$0.94 \times v_{23}^a$	a'	8a	8a	-	1619
v_{28}^b	$0.39 \times v_{27}^a, 0.31 \times v_{25}^a, 0.10 \times v_{26}^a,$ $0.16 \times v_{29}^a$	a'	[7b,13],(7a,20b)	-	3040^d	3194
v_{29}^b	$0.32 \times v_{29}^a, 0.26 \times v_{30}^a, 0.20 \times v_{28}^a,$ $0.20 \times v_{26}^a$	a'	[20b,2],(20a,7a)	-	3100^d	3210
v_{30}^b	$0.35 \times v_{27}^a, 0.27 \times v_{29}^a, 0.21 \times v_{30}^a,$ $0.16 \times v_{25}^a$	a'	[7b,20b],(2,13)	-	3158^d	3214

^a Normalmoden des Benzols im elektronischen Grundzustand (S_0).

^b Normalmoden des 1,3-Dichlor-4-fluorbenzols im elektronischen Grundzustand.

^c IR-Bande aus Ref. [105].

^d Raman-Bande aus Ref. [105].

Tabelle 9.2.: Vergleich zwischen gemessenen und berechneten Normalmoden im elektronisch angeregten Zustand (S_1) von 1,3,4-DCFB.

1,3-Dichlor-4-fluorobenzol Normalmoden S_1 C_s						
Mode No.	Hauptbeiträge von 1,3,4-DCFB Grundzustandsmoden X^a [%]	Sym.	Mixed Wilson	Wilson	Freq. ^{exp} [cm ⁻¹]	Freq. ^{calc} [cm ⁻¹]
v_1^b	0.83 x v_2^a	a ^{''}	11	11	60*	40
v_2^b	0.90 x v_1^a	a ^{''}	[16a,17a],(11)	-	91*	117
v_3^b	1.00 x v_3^a	a [']	9a,(18a)	9a	189	189
v_4^b	0.81 x v_5^a , 0.11 x v_8^a	a ^{''}	10a,(16b,11)	10a		253
v_5^b	0.99 x v_4^a	a [']	14,(18b,18a)	14		261
v_6^b	0.69 x v_8^a , 0.12 x v_{10}^a , 0.11 x v_5^a	a ^{''}	16b,(11,16a,17a,10a)	16b		295
v_7^b	0.85 x v_6^a , 0.15 x v_7^a	a [']	[7a,2,6b],(13)	-	339	339
v_8^b	0.82 x v_7^a , 0.15 x v_6^a	a [']	[6b,13],(7a,2)	-	360	359
v_9^b	0.42 x v_{16}^a , 0.27 x v_{10}^a , 0.13 x v_{17}^a , 0.11 x v_8^a	a ^{''}	[17b,5,10b],(11,16,17a)	-		487
v_{10}^b	0.99 x v_9^a	a [']	3,9b	-	505	504
v_{11}^b	0.56 x v_{10}^a , 0.34 x v_{16}^a	a ^{''}	16a,(17a,11,17b,5,10b)	-		510
v_{12}^b	0.95 x v_{12}^a	a ^{''}	4,(10b)	4		589
v_{13}^b	0.90 x v_{11}^a	a [']	6a,(20a)	6a	596	594
v_{14}^b	0.77 x v_{14}^a , 0.14 x v_{17}^a	a ^{''}	[10b,17a],(11,17b,5)	-		650
v_{15}^b	0.91 x v_{13}^a	a [']	[6a,20a],(6b)	-	693	688
v_{16}^b	0.65 x v_{17}^a , 0.20 x v_{14}^a , 0.14 x v_{16}^a	a ^{''}	[17b,5],(17a,10b,11)	-		791
v_{17}^b	0.99 x v_{15}^a	a [']	6b,(7a,1,10b)	6b	840	833
v_{18}^b	0.87 x v_{18}^a , 0.11 x v_{19}^a	a [']	[18b,12],(1)	-	1006	1003
v_{19}^b	0.81 x v_{19}^a , 0.10 x v_{18}^a	a [']	[12,1,18b],(14,12)	-	1058	1055
v_{20}^b	0.87 x v_{20}^a	a [']	[9b,14],(18a,9a)	-	1079	1085
v_{21}^b	0.84 x v_{21}^a , 0.10 x v_{22}^a	a [']	9b,(3,1)	9b		1179
v_{22}^b	0.87 x v_{22}^a , 0.11 x v_{21}^a	a [']	3,1,(9b)	-		1242
v_{23}^b	0.91 x v_{24}^a	a [']	19a,(18a)	19a		1293
v_{24}^b	0.49 x v_{25}^a , 0.28 x v_{23}^a , 0.14 x v_{27}^a	a [']	[19b,15],(8a)	-		1375
v_{25}^b	0.36 x v_{23}^a , 0.35 x v_{27}^a , 0.21 x v_{26}^a	a [']	[15,8a],(8b)	-		1402
v_{26}^b	0.49 x v_{25}^a , 0.31 x v_{23}^a , 0.11 x v_{27}^a	a [']	[19b,15],(8a)	-		1485
v_{27}^b	0.66 x v_{26}^a , 0.34 x v_{27}^a	a [']	[8b,8a]	-		1492
v_{28}^b	0.51 x v_{29}^a , 0.49 x v_{28}^a	a [']	[20b,2,7b,13],(20a,20b)	-		3127
v_{29}^b	0.51 x v_{28}^a , 0.49 x v_{29}^a	a [']	[7b,13,20b,2],(7a,20b,20a)	-		3148
v_{30}^b	1.00 x v_{30}^a	a [']	[7b,20b],(2,13)	-		3156

^a Normalmoden des 1,3-Dichlor-4-fluorbenzols (1,3,4-DCFB) im elektronischen Grundzustand (S_0).

^b Normalmoden des 1,3,4-DCFBs im elektronischen angeregten Zustand.

^c Ein Skalierungsfaktor von 0.97 wurde auf die berechneten Frequenzen angewendet.

* Aus Oberton.

Tabelle 9.3.: Vergleich zwischen gemessenen und berechneten Normalmoden im kationischen Grundzustand (D_0) von 1,3,4-DCFB.

1,3-Dichlor-4-fluorbenzol Normal Moden D_0 C_s						
Mode Nr.	Hauptbeiträge von 1,3,4-DCFB Grundzustandsmoden X^a [%]	Sym.	Mixed Wilson	Wilson	Freq. $_{exp}$ [cm^{-1}]	Freq. $_{calc}$ [cm^{-1}]
v_1^b	0.99 x v_1^a	a ^{''}	[16a,17a],(11)	-	98 ^c	103
v_2^b	0.98 x v_2^a	a ^{''}	11	11	150 ^c	150
v_3^b	1.00 x v_3^a	a [']	9a,(18a)	9a	200	200
v_4^b	0.99 x v_4^a	a [']	14,(18b,18a)	14	278	275
v_5^b	0.92 x v_5^a	a ^{''}	10a	10a	298 ^d	305
v_6^b	0.63 x v_6^a , 0.35 x v_7^a	a [']	[7a,2,6b],(13)	-	351	357
v_7^b	0.63 x v_7^a , 0.36 x v_6^a	a [']	[6b,13],(7a,2)	-	390	393
v_8^b	0.95 x v_8^a	a ^{''}	16b,(11)	16b	425 ^d	433
v_9^b	0.99 x v_9^a	a [']	[3,9b]	-	530	528
v_{10}^b	0.97 x v_{10}^a	a ^{''}	16a,(17a,11)	16a	571 ^d	566
v_{11}^b	0.91 x v_{11}^a	a [']	6a,(20a)	6a	639	646
v_{12}^b	0.99 x v_{12}^a	a ^{''}	4,(10b)	4		728
v_{13}^b	0.88 x v_{13}^a	a [']	[6a,20a],(6b)	-	743	735
v_{14}^b	0.99 x v_{14}^a	a ^{''}	[10b,17a],(11)	-	832 ^c	844
v_{15}^b	0.94 x v_{15}^a	a [']	6b,(7a,1,10b)	6b	883	873
v_{16}^b	0.98 x v_{16}^a	a ^{''}	[17b,5,10b],(11)	-	936 ^d	917
v_{17}^b	0.98 x v_{17}^a	a ^{''}	[17b,5],(17a)	-	1004 ^d	1005
v_{18}^b	0.84 x v_{18}^a , 0.10 x v_{19}^a	a [']	[18b,12],(1,14)	-		1044
v_{19}^b	0.85 x v_{19}^a , 0.11 x v_{18}^a	a [']	[12,1,18b],(14)	-		1140
v_{20}^b	0.93 x v_{20}^a	a [']	[9b,14],(18a,9a)	-	1171	1162
v_{21}^b	0.61 x v_{21}^a , 0.25 x v_{22}^a	a [']	9b,(3,1)	9b		1249
v_{22}^b	0.67 x v_{23}^a , 0.11 x v_{21}^a	a [']	15,(9b,3,1)	15		1337
v_{23}^b	0.59 x v_{22}^a , 0.19 x v_{21}^a , 0.13 x v_{23}^a	a [']	[3,1],(9b,15)	-	1351	1351
v_{24}^b	0.32 x v_{26}^a , 0.28 x v_{24}^a , 0.23 x v_{27}^a	a [']	[8b,19a],(18a,8a)	-	1413	1428
v_{25}^b	0.55 x v_{24}^a , 0.14 x v_{27}^a , 0.13 x v_{25}^a , 0.12 x v_{23}^a	a [']	19a,(18a,8a,19b,15)	19a		1464
v_{26}^b	0.52 x v_{27}^a , 0.32 x v_{24}^a	a [']	8a,(19a,18a)	8a		1484
v_{27}^b	0.45 x v_{27}^a , 0.23 x v_{24}^a , 0.14 x v_{25}^a , 0.12 x v_{26}^a	a [']	[8a,19a],(18a,19b,8b)	-	1590	1594
v_{28}^b	0.97 x v_{28}^a	a [']	[7b,13],(7a,20b)	-		3203
v_{29}^b	0.76 x v_{29}^a , 0.23 x v_{30}^a	a [']	[20b,2],(20a,7a,7b,13)	-		3213
v_{30}^b	0.78 x v_{30}^a , 0.22 x v_{29}^a	a [']	[7b,20b],(13,2,20a,7a)	-		3214

^a Normalmoden des 1,3-Dichlor-4-fluorbenzols (1,3,4-DCFB) im elektronischen Grundzustand (S_0).

^b Normalmoden des 1,3,4-DCFBs im kationischen Grundzustand Zustand (D_0).

^c Aus Oberton.

^d Aus Kombinationsbande.

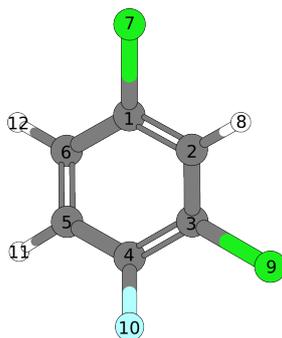


Tabelle 9.4.: Berechnete Geometrien von 1,3,4-DCFB (b3-lyp/aug-cc-pVTZ)

b3-lyp/aug-cc-pVTZ	C_s	C_s	C_s			
Bindungslänge [Å]	S_0	S_1	D_0	$\Delta(S_1-S_0)$	$\Delta(D_0-S_1)$	$\Delta(D_0-S_0)$
C1-C2	1.390	1.423	1.441	0.023	0.028	0.051
C2-C3	1.389	1.423	1.378	0.034	-0.045	-0.011
C3-C4	1.388	1.415	1.398	0.027	-0.017	0.010
C4-C5	1.389	1.411	1.434	0.022	0.023	0.045
C5-C6	1.389	1.415	1.367	0.026	-0.048	-0.022
C6-C1	1.383	1.410	1.399	0.027	-0.011	0.016
C4-Cl10	1.750	1.720	1.693	-0.030	-0.027	-0.057
C2-Cl11	1.738	1.717	1.695	-0.021	-0.022	-0.043
C1-F12	1.341	1.330	1.300	-0.011	-0.030	-0.041
C3-H7	1.079	1.076	1.307	-0.003	0.231	0.228
C5-H11	1.080	1.078	1.081	-0.002	0.003	0.001
C6-H12	1.081	1.077	1.081	-0.004	0.004	0.000
Bindungswinkel [°]						
C1-C2-C3	119.6	119.7	118.9	0.1	-0.8	-0.7
C2-C3-C4	119.2	116.1	118.7	-3.1	2.6	-0.5
C3-C4-C5	121.3	124.3	121.9	3.0	-2.4	0.6
C4-C5-C6	119.2	119.2	119.8	0.0	0.6	0.6
C5-C6-C1	119.8	117.1	118.4	-2.7	1.3	-1.4
C6-C1-C2	120.9	123.6	122.3	2.7	-1.3	1.4
F12-C1-C2	119.8	118.5	118.4	-1.3	-0.1	-1.4
C1-C2-Cl11	120.1	120.1	118.8	0.0	-1.3	-1.3
C4-C3-Cl10	119.1	117.8	119.9	-1.3	2.1	0.8
Diederwinkel [°]						
Cl11-C2-C1-F12	0.1	0.0	0.0	-0.1	0.0	-0.1
Cl10-C4-C3-H7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1
H8-C5-C6-H9	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

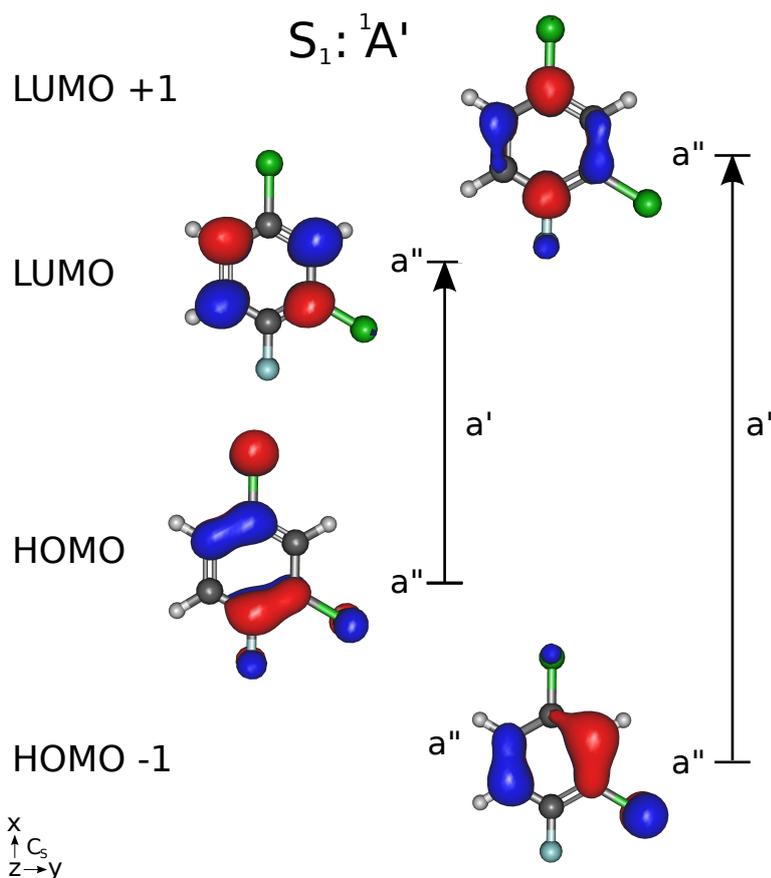


Abbildung 9.10.: Molekülorbital-Plots vom HOMO, HOMO-1 und LUMO, LUMO+1 des 1,3-Dichlor-4-fluorbenzols, berechnet auf dem b3-lyp/aug-cc-pVTZ Niveaus.

9.2.9. Zwischenfazit zum 1,3-Dichlor-4-fluorbenzol

Der ${}^1A'S_1 \leftarrow {}^1A'S_0$ Übergang Der Elektronische Ursprung des S_1 konnte als intensivste Schwingungsbande im REMPI Spektrum des 1,3,4-DCFBs identifiziert und zu $35657 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ ($4.4210 \pm 0.0002 \text{ eV}$) bestimmt werden. Es wurde gezeigt, dass die Gleichgewichtsstruktur des 1,3,4-DCFB eine Ringaufweitung beim Übergang vom S_0 in den S_1 erfährt. Aufgrund der ausgezeichneten Übereinstimmung zwischen experimentellem und simuliertem Spektrum, konnten die im REMPI Spektrum gefundenen Banden bei 189 cm^{-1} , 339 cm^{-1} , 360 cm^{-1} , 596 cm^{-1} , 720 cm^{-1} , 840 cm^{-1} , 1058 cm^{-1} und 1079 cm^{-1} sicher den totalsymmetrischen Moden $9a^1$, $[7a,2,6b]^1$, $[6b,13]^1$, $6a^1$, $[6a,20a]^1$, $6b^1$, $[12,1,18b]^1$ und $[9b,14]^1$ zugeordnet werden. Ferner konnte die Zuordnung der $9a^1$, $[7a,2,6b]^1$ und $[6b,13]^1$ durch das MATI Experiment unter Anwendung der $\Delta v = 0$ Vorzugsregel abgesichert werden. Die zwei Banden im REMPI Spektrum bei 120 cm^{-1} (11^2) und 183 cm^{-1} ($[16a,17a]^2$) konnten nicht adäquat von den durchgeführten quantenchemi-

schen Rechnungen vorhergesagt werden. Die 11^2 wurde von der TD-DFT Rechnung mit zu geringer Frequenz vorhergesagt (80 cm^{-1}), konnte aber über das MATI Experiment der Bande im REMPI Spektrum bei 120 cm^{-1} zugeordnet werden. Da die Frequenzrechnungen in harmonischer Näherung wiedergegeben wurden, kann davon ausgegangen werden, dass das Potential der Mode 11^2 stark anharmonisch ist. Weiterhin konnte die im gemessenen REMPI Spektrum bei 183 cm^{-1} auftretenden Bande ($[16a,17a]^2$) nicht durch die FC-Simulation wiedergegeben werden. Die Bande wurde anhand der TD-DFT Rechnung zugeordnet - der Grundton $[16a,17a]^1$ wurde zu 117 cm^{-1} berechnet. Bei dem ersten Oberton der $[16a,17a]$ handelt es sich um eine totalsymmetrische Mode (a'), die Franck-Condon erlaubt sein sollte. Der Grund weshalb die $[16a,17a]^2$ im Franck-Condon-Spektrum nicht erscheint, könnte daran liegen, dass die Geometrieoptimierung für den S_1 Zustand im 1,3,4-DCFB mit aufgezwungener C_S Symmetrie durchgeführt wurde, d. h. die optimierte Struktur kann niemals von der Planarität abweichen. Entsprechende Rechnungen ohne Symmetrierestriktionen bzw. Rechnungen bei denen als Startgeometrie eine nicht-planare Struktur vorgegeben wurde, die eine Verzerrung entlang des Eigenvektors der $[16a,17a]$ aufwies, führten in der FC-Simulation zu REMPI Spektren, die stark vom experimentellen REMPI Spektrum abwichen. Dies kann dahingehend interpretiert werden, dass die Gleichgewichtsstruktur des 1,3,4-DCFBs im ersten angeregten Zustand (S_1) eine geringfügige Verzerrung entlang der $[16a,17a]$ aufweist, welche dem Übergang in die $[16a,17a]^2$ Intensität verleiht. Das entsprechende globale Minimum des S_1 wäre dann eventuell so flach, dass es vom Suchalgorithmus der Geometrieoptimierung nicht gefunden wird bzw. dass aufgrund der gebrochenen Geometrie ein Multi-Referenz-Zustand vorliegt, der von der verwendeten DFT-Methode nicht behandelt werden kann. Weiterhin auffällig ist, dass die DFT-Rechnung für alle a'' symmetrischen Gerüstschwingungen mit Ausnahme der $[16a,17a]$ beim Übergang ${}^1A'S_1(\pi^* \leftarrow \pi)$ eine starke Frequenzerniedrigung feststellt. Dies steht im Einklang mit der Promotion eines Elektrons in ein antibindendes π^* Orbital und der einhergehenden Schwächung der Kraftkonstanten der C-C Bindungen im Benzolring. Das REMPI Experiment zeigte eine wesentlich größere Frequenzerniedrigung für die $[16a,17a]$ (51 statt 7 cm^{-1}). Eine derart große Abweichung zwischen Experiment und Rechnung ist ein weiterer Hinweis auf eine, von der DFT-Methode nicht vorhersagbare vibronische Kopplung der $[16a,17a]$ an einen höher gelegenen $S(\pi\sigma^*)$ Zustand. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass die Gleichgewichtsstruktur des elektronisch angeregten Zustands (S_1) gegenüber dem Grundzustand (S_0) in 1,3,4-DCFB hauptsächlich entlang der *in-plane* Mode $6b$ verzerrt ist. Im berechneten REMPI Spektrum tritt die $6b^1$ als intensivste Bande neben dem 0^0 Übergang in Erscheinung. Im gemessenen REMPI Spektrum erscheint die $6b^1$ als stark aufgespaltene Bande - wahrscheinlich aufgrund einer Fermi-Resonanz.

Der ${}^2A'D_0 \leftarrow {}^1A'S_1$ Übergang Aus dem MATI Spektrum über den 0-0 konnte die Ionisierungsenergie IE zu $73542 \pm 7 \text{ cm}^{-1}$ ($9.1180 \pm 0.0007 \text{ eV}$) bestimmt werden. Außerdem war es möglich über fünf weitere Zwischenzustände im S_1 MATI Spektren aufzunehmen. Mit Hilfe der FC-Simulationen war es möglich eine detaillierte Analyse der in den MATI Spektren des 1,3,4-DCFBs auftretenden Banden durchzuführen. In den MATI Spektren über elektronischen Ursprung, über die 11^2 , $[16a,17a]^2$ und $9a^1$ konnte die Gültigkeit der $\Delta v = 0$ Vorzugsregel bestätigt werden. Der Übergang mit $\Delta v = 0$

erscheint hier sowohl im gemessenen als auch im berechneten Spektrum als intensivste Bande. Während im MATI Spektrum über die 11^2 der elektronische Ursprung im D_0 deutlich mitangeregt ist, wird dieser in dem MATI Spektren über $[16a,17a]^2$ und $9a^1$ nicht beobachtet. Dies äußert sich auch anhand der in den Spektren angeregten Moden: Während das MATI Spektrum über die 11^2 im S_1 sowohl eine Schwingungsprogression zeigt, die auf dem $\Delta v = 0$ Übergang (11^2) als auch auf dem elektronischen Ursprung aufbaut, zeigt das MATI Spektrum über die $9a^1$ im S_1 lediglich eine Progression, die auf dem $\Delta v = 0$ Übergang ($9a^1$) aufbaut. Im MATI Spektrum über die $[16a,17a]^2$ im S_1 findet sich neben einer Progression in $[16a,17a]^2+X$ Moden eine weitere, von der FC-Simulation nicht vorhergesagte Bande bei 98 cm^{-1} , die der Mode $[16a,17a]^1$ (a") zugeordnet wurde. Das Auftreten dieser a" symmetrischen Mode, welche durch Herzberg-Teller-Kopplung erlaubt ist, ist ein weiteres Indiz dafür, dass die Gleichgewichtsgeometrie des 1,3,4-DCFBS leicht von der Planarität entlang dieser Mode im S_1 abweicht. Daneben treten auch die Kombinationsbanden $[16a,17a]^1+11^1$ und $[16a,17a]^2+11^2$ in Erscheinung. Auch in den experimentellen MATI Spektren über den elektronischen Ursprung und über die 11^2 wird im Bereich zwischen $0-200 \text{ cm}^{-1}$, neben der Anregung der Mode 11^1 , die Anregung der Mode $[16a,17a]$ mit einem Quant beobachtet. Darüber hinaus zeigt das MATI Spektrum über die 11^2 die Banden bei 478 (#), 510 (*) und 570 cm^{-1} (†), welche nicht anhand der quantenchemischen Rechnungen zugeordnet werden konnten. Diese Banden könnten ebenfalls HT-induziert sein oder durch Fermi-Resonanz mit der Mode 11^1+10a^1 entstehen, worauf die Rotverschiebung der 11^1+10a^1 gelabelten Bande hinweist. In den FC-simulierten MATI Spektren über die $[7a,2,6b]^1$ und $[6b,13]^1$ wird im Einklang mit der Vorzugsregel der jeweilige $\Delta v = 0$ Übergang mit der höchsten Intensität vorhergesagt. Die gemessenen MATI Spektren über die $[7a,2,6b]^1$ und $[6b,13]^1$ hingegen geben die $\Delta v = 0$ Übergänge nicht mit der höchsten Intensität wieder. Interessanterweise zeigen beide letztgenannten Spektren einen oder mehrere zusätzliche Banden in unmittelbarer Nähe zum jeweiligen $\Delta v = 0$ Übergang. Es kann daher angenommen werden, dass diese durch einen *intensity borrowing* Mechanismus, auf Kosten der Intensität des jeweiligen $\Delta v = 0$ Übergangs zustandekommen. Wie bereits im MATI Spektrum über die 11^2 beobachtet, ist der 0-0 Übergang in den MATI Spektren über die $[7a,2,6b]^1$ und $[6b,13]^1$ ebenfalls angeregt. Weiterhin interessant ist die hohe Aktivität von $[6b,13]$ im MATI Spektrum über die $[7a,2,6b]^1$ bzw. die hohe Aktivität von $[7a,2,6b]$ Moden im MATI Spektrum über die $[6b,13]^1$. Im letzteren erscheint die $[7a,2,6b]^1$ sogar als zweiter $\Delta v = 0$ Übergang! Dies lässt sich verstehen, wenn man das Ergebnis der Duschinsky-Analyse beachtet, dass die Moden $[7a,2,6b]$ und $[6b,13]$ beim Übergang $D_0 \leftarrow S_1$ mischen (vgl. Tab. 9.3). Insgesamt lässt sich feststellen, dass alle hier gezeigten MATI Spektren des 1,3,4-DCFBS demselben Aufbauprinzip gehorchen: Die Schwingungsprogression, wie sie im MATI Spektrum über den 0-0 zu beobachten ist, nimmt in jedem der aufgenommenen MATI Spektren ihren Ursprung von einem einzelnen oder mehreren sog. falschen Ursprüngen (*false origins*) aus. Der falsche Ursprung konnte jeweils als $\Delta v = 0$ Übergang identifiziert werden. In einigen MATI Spektren des 1,3,4-DCFBS ist zusätzlich der elektronische Ursprung des kationischen Grundzustands (D_0) angeregt. Die in den MATI Spektren des 1,3,4-DCFBS besonders aktiven Moden wie 11 , $[16a,17a]$, $[7a,2,6b]$, $[6b,13]$, $[3,9b]$, $6a$, $[6a,20a]$ und $6b$ sind ebenfalls im REMPI Spektrum aktiv. Dies stützt weiterhin die bereits aus den

Geometrieoptimierungen bzw. Duschinsky-Analysen gewonnene Erkenntnis, dass die Geometrieänderung, die beim Übergang $S_1 \leftarrow S_0$ stattfindet, beim Übergang $D_0 \leftarrow S_1$ sozusagen Rückwärts vollzogen wird. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass die Gleichgewichtsstruktur des kationischen Grundzustands (D_0) gegenüber dem elektronisch angeregten Zustand (S_1) in 1,3,4-DCFB hauptsächlich entlang der *in-plane* Mode [8a,19a] verzerrt ist. Diese Mode tritt sowohl im berechneten, als auch im gemessenen MATI Spektrum über den elektronischen Ursprung im S_1 als intensivste Bande neben dem 0-0 Übergang in Erscheinung.

10. 1,3-Dichloro-5-fluorobenzol

10.1. Der ${}^2B_2S_1 \leftarrow {}^1A_1S_0$ Übergang in 1,3-Dichloro-5-fluorobenzol

10.1.1. Experimentelles REMPI Spektrum des 1B_2S_1 Zustandes

Das (1+1') REMPI Spektrum, welches in Einheiten interner Energie in Abb. 10.1 gezeigt ist, konnte in einem Bereich von ca. 1300 cm^{-1} über dem Ursprung des ersten angeregten Zustands (S_1) aufgenommen werden. Die intensivste Bande im Spektrum konnte als S_1 -Ursprung identifiziert und zu $36419 \pm 2\text{ cm}^{-1}$ bestimmt werden.

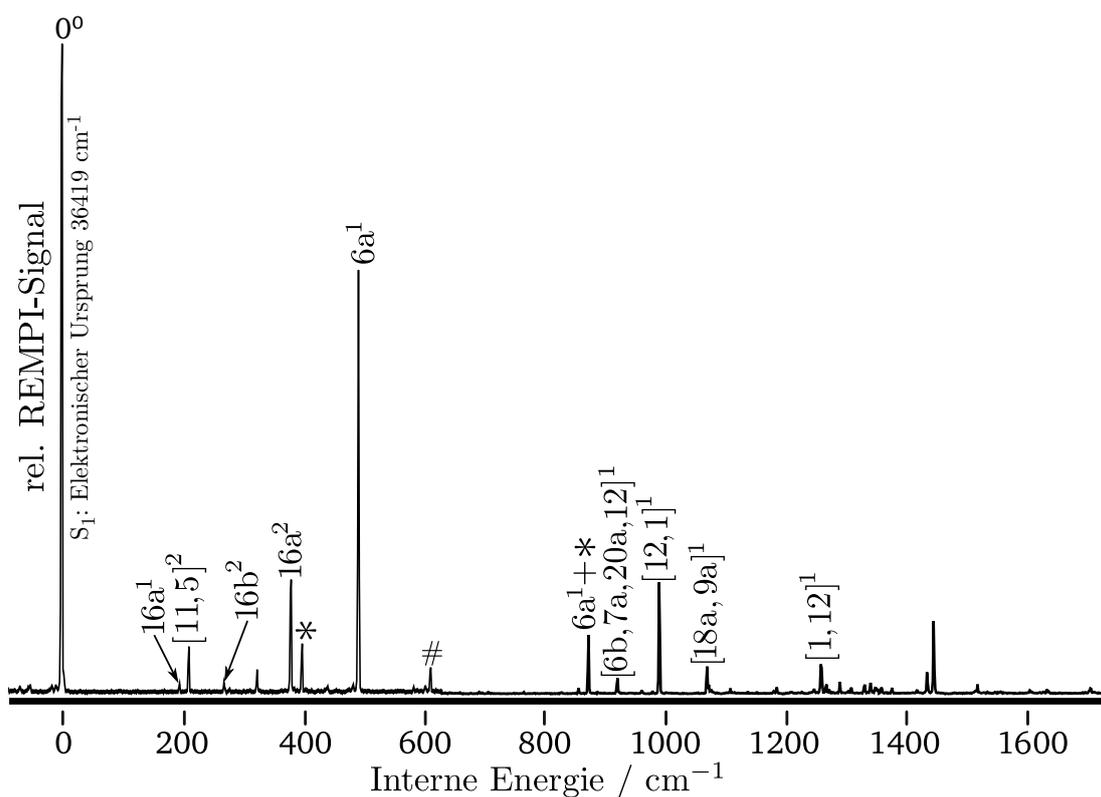


Abbildung 10.1.: (1+1') REMPI Spektrum des 1,3-Dichlor-5-fluorbenzols (1,3,5-DCFB).

Der 1B_2S_1 Übergang geht aus einer Mischung LUMO \leftarrow HOMO, LUMO+1 \leftarrow HOMO hervor (siehe Abb. 10.9). Gemäß der Auswahlregeln für elektronische Dipole ist der Übergang ${}^1B_2 S_1(\pi^* \leftarrow \pi)$ in 1,3,5-DCFB (y-polarisiert) erlaubt. Aus der Normalkoordinatenanalyse erhält man folgende Verteilung von Normalmoden unter C_{2v} Symmetrie: $\Gamma_{vib} = 11 \times a_1, 10 \times b_2, 3 \times a_2, 6 \times b_1$. Nach dem Franck-Condon-Prinzip sind nur totalsymmetrische (a_1) Schwingungen erlaubt. Durch vibronische Kopplung zu höheren elektronischen Zuständen gleicher Multiplizität (${}^1B_1, {}^1A_1$) können ebenfalls Schwingungen mit a_2 und b_2 Symmetrie Intensität erlangen. Im Einklang mit den Symmetrierauswahlregeln wird das Spektrum von Übergängen zu totalsymmetrischen (a_1) Moden dominiert. Hierbei handelt es sich entweder um Übergänge zu Grundtönen totalsymmetrischer Moden $6a^1$ (466 cm^{-1}), $[6a,7a,20a,12]^1$ (891 cm^{-1}), $[12,1]^1$ (960 cm^{-1}), $[18b,9b]^1$ (1041 cm^{-1}) und $[1,12]^1$ (1233 cm^{-1}) bzw. um Übergänge zu ersten Obertönen nicht-totalsymmetrischer Moden $[11,5]^2$ (199 cm^{-1}), $16b^2$ (253 cm^{-1}) und $16a^2$ (359 cm^{-1}). Der schwache Übergang bei 184 cm^{-1} konnte der a_2 symmetrischen Mode $16a^1$ zugeordnet werden. Dieser Übergang ist über einen Herzberg-Teller-Mechanismus erlaubt. Die mit (\dagger), ($*$) und ($\#$) gekennzeichneten Banden bei 306 cm^{-1} , 377 cm^{-1} bzw. 582 cm^{-1} konnten nicht anhand der quantenchemischen Rechnungen zugeordnet werden. Die zu 842 cm^{-1} bestimmte Bande passt zu einer Kombinationsbande aus $6a^1$ und der mit ($*$) bezeichneten Mode. Alle gemessenen sowie berechneten Frequenzen finden sich außerdem zusammen mit den Zuordnungen der Normalmoden und den Symmetriespezies in Tab. 10.2.

10.1.2. Franck-Condon-Simulation des 1B_2S_1 REMPI Spektrums

Das simulierte REMPI Spektrum des 1,3,5-DCFBs (Abb. 10.2) zeigt eine gute Übereinstimmung zu den gemessenen Frequenzen Franck-Condon erlaubter Übergänge im experimentellen REMPI Spektrum. Die $16b^2$ wurde zu 252 cm^{-1} , die $16a^2$ zu 365 cm^{-1} , die $6a^1$ zu 462 cm^{-1} , die $[6a,7a,20a,12]^1$ zu 889 cm^{-1} , die $[12,1]^1$ zu 957 cm^{-1} , die $[18b,9b]^1$ zu 1038 cm^{-1} und die $[1,12]^1$ zu 1213 cm^{-1} berechnet. Laut FC-Analyse trägt der Übergang in die $[13,2]^1$ zusätzlich zur Bande bei 365 cm^{-1} bei. Zur Bande bei 462 cm^{-1} gibt die FC-Analyse zusätzlich einen Beitrag der Kombinationsschwingung $16b^1 + [16b,10b]^1$ an. Die relativen Intensitäten stimmen gut für alle Banden über 900 cm^{-1} . Die signifikanteste Abweichung vom gemessenen Spektrum treten im Bereich unter 500 cm^{-1} auf. Besonders auffällig ist die deutlich unterschätzte Intensität der Bande bei 466 cm^{-1} ($6a^1$).

10.2. Der ${}^2B_2D_0 \leftarrow {}^1B_2S_1$ Übergang in 1,3-Dichloro-5-fluorobenzol

Die MATI Spektren über die S_1 -Zwischenzustände 0^0 , $16a^2$, $6a^1$, $6a^1 + *$ und $[12,1]^1$ sind in Abb. 10.3 bis 10.7 gezeigt. Der Ursprung des $D_0({}^2B_2)$ Zustandes und damit die adiabatische Ionisierungsenergie wurden zu $75937 \pm 7 \text{ cm}^{-1}$ ($9.4150 \pm 0.0007 \text{ eV}$) bestimmt. Der erhaltene Messwert liegt mit 0.005 eV leicht außerhalb des zuvor mittels konventioneller Photoelektronenspektroskopie bestimmten Wertes von $9.39 \pm 0.02 \text{ eV}$ [101], weist aber eine wesentlich höhere Genauigkeit auf. Alle MATI Spektren sind in Einheiten interner

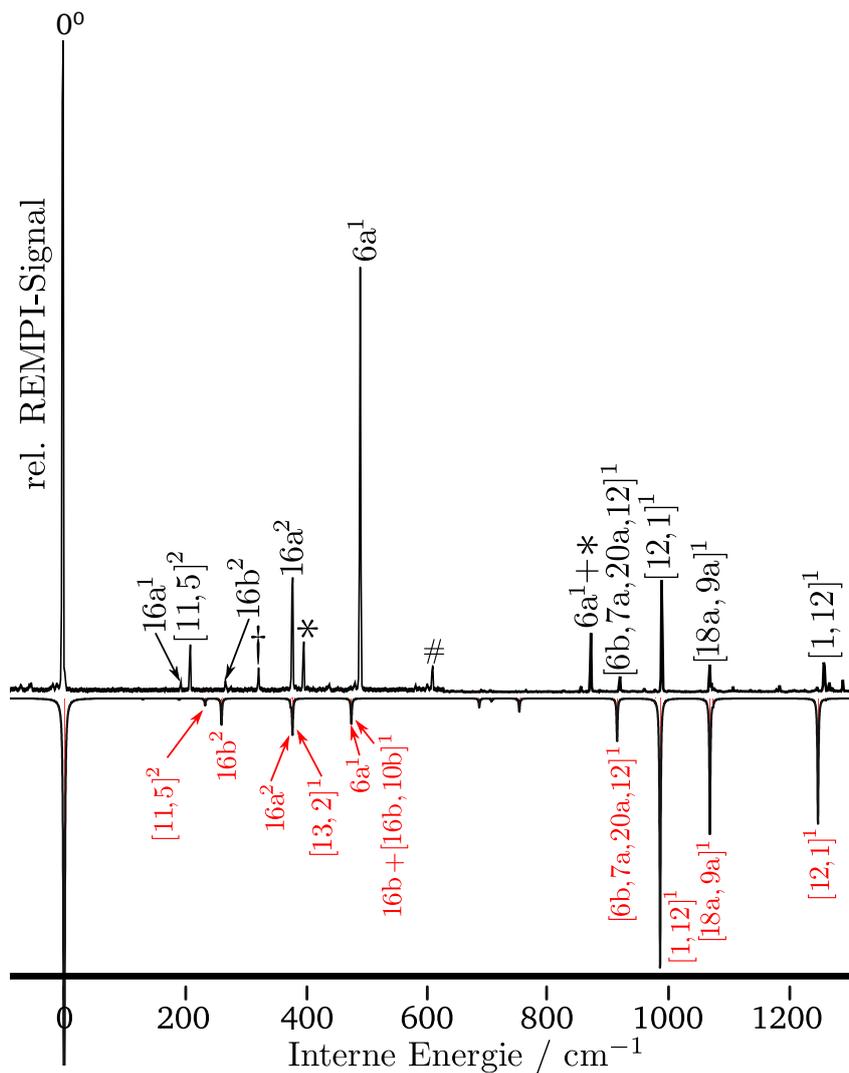


Abbildung 10.2.: Experimentelles (1+1') REMPI Spektrum des 1,3-Dichlor-5-fluorbenzols und Franck-Condon-Simulation des $S_1 \leftarrow S_0$ Übergangs in 1,3,5-DCFB (kopfstehend).

Energie dargestellt, d. h. der Nullpunkt der Energieskala wurde auf den Ursprung des kationischen Grundzustandes festgelegt.

10.2.1. MATI Spektrum über den elektronischen Ursprung des S_1 Zustandes

Die Übereinstimmung zwischen Experiment und FC-Simulation bezüglich des MATI Spektrums *via* 0-0 (Abb. 10.3) ist hinreichend gut, um eine sichere Zuordnung zu ge-

währleisten. Im Einklang mit den Symmetrierauswahlregeln zeigen alle zugeordneten Grundtöne, Obertöne und Kombinationsbanden, mit Ausnahme der $6b^1$ (b_2), a_1 Symmetrie. Der $\Delta v = 0$ Übergang zum Ursprung des kationischen Grundzustands (D_0) wird sowohl im gemessenen als auch im simulierten Spektrum als intensivste Bande beobachtet. Hauptmerkmale im gemessenen Bereich von ca. 1600 cm^{-1} des MATI Spektrums über den elektronischen Ursprung im S_1 Zustand sind die Grundtöne der totalsymmetrischen (a_1) Moden $[9a,18a]^1$ (143 cm^{-1}), $[13,2]^1$ (387 cm^{-1}), $6a^1$ (443 cm^{-1}) und $[12,1]^1$ (867 cm^{-1}). Zusätzlich treten Übergänge zu ungeradzahigen Obertönen nicht-totalsymmetrischer Moden auf: $16a^2$ (324 cm^{-1}), $[6b,7b,20b]^2$ (407 cm^{-1}) und $16b^4$ (631 cm^{-1}). Außerdem treten die ersten Obertöne der $[13,2]$ und der $6a$ (a_1) bei 770 cm^{-1} bzw. 885 cm^{-1} auf. Daneben konnten die Kombinationsbanden $[9a,18a]^1 + [13,2]^1$ (526 cm^{-1}), $[9a,18a]^1 + 6a^1$ (581 cm^{-1}) und $6a^1 + [13,2]^1$ (827 cm^{-1}) identifiziert werden. Der schwache Übergang bei 202 cm^{-1} konnte der b_2 -symmetrischen Mode $[6b,7b,20b]^1$ zugeordnet werden. Übergänge zu b_2 -symmetrischen Moden sind Herzberg-Teller erlaubt. Abweichend vom experimentell bestimmten MATI Spektrum zeigt die FC-Simulation eine signifikant geringere Intensität der $[9a,18a]^1$, $16b^2$ und $6a^2$ zugeordneten Banden. Die Intensität der $6a^1$ zugeordneten Bande hingegen wird etwas unterrepräsentiert dargestellt. Außerdem ist die der $[9a,18a]^1$ zuzuordnende Bande im simulierten Spektrum leicht zu höherer Energie verschoben. Folgerichtig sind auch die Kombinationsbanden $[9a,18a]^1 + [13,2]^1$ und $[9a,18a]^1 + 6a^1$ im simulierten Spektrum leicht zu höherer Energie verschoben. Die mit (#), (*), (†), (‡) bezeichneten Bande bei 610 cm^{-1} , 692 cm^{-1} , 964 cm^{-1} und 1014 cm^{-1} , konnten nicht zweifelsfrei zugeordnet werden. Es wäre möglich, dass sich bei der '#-Mode' um das Pendant der ebenfalls mit (#) bezeichneten Mode im S_1 bei 582 cm^{-1} handelt (siehe Abb. 10.2). Bei dem mit Asterisk (*) markierten Doppel-Peak bei 692 cm^{-1} könnte es sich um die Deformationsschwingungen γ -Bz-H9 bzw. γ -Bz-(H7,H8) handeln (eine nähere Erläuterung zu diesen Moden findet sich im Kap. 10.2.6). Die beiden mit (†), (‡) bezeichneten Banden kommen für eine Zuordnung zur $[12,1]^1$ in Frage.

10.2.2. MATI Spektrum über die $16a^2$ im S_1 Zustand

Der Bereich bis 1200 cm^{-1} im MATI Spektrum über die $16a^2$ im S_1 wird neben dem elektronischen Ursprung des D_0 von zwei weiteren intensiven Banden bei 147 cm^{-1} ($[9a,18a]^1$) und 317 cm^{-1} ($16a^2$) dominiert. Die $\Delta v = 0$ -Vorzugsregel wird insofern verletzt, als dass die Intensitäten (AUC) des 0-0, der $16a^2$ und $[9a,18a]^1$ in etwa gleich stark sind. Außerdem baut die gesamte, beobachtete Schwingungsprogression auf dem elektronischen Ursprung auf und nicht auf dem Übergang in die $16a^2$. Die Banden bei 195 cm^{-1} , 590 cm^{-1} und 628 cm^{-1} konnten der $[6b,7b,20b]^1$, $[9a,18a]^1 + 6a^1$ bzw. $16b^4$ zugeordnet werden. Die mit (‡) bezeichneten Bande kommt für eine Zuordnung zur $[12,1]^1$ in Frage (vgl. MATI Spektrum des 1,3,5-DCFBs über den elektronischen Ursprung im S_1). Da mithilfe der quantenchemischen Rechnungen kein adäquater Zwischenzustand präpariert werden konnte, um *per* FC-Analyse das MATI über die $16a^2$ zu simulieren, basiert die Zuordnung der Banden im MATI Spektrum über die $16a^2$ auf dem Vergleich zu dem sehr ähnlich strukturierten MATI Spektrum über den elektronischen Ursprung im S_1 .

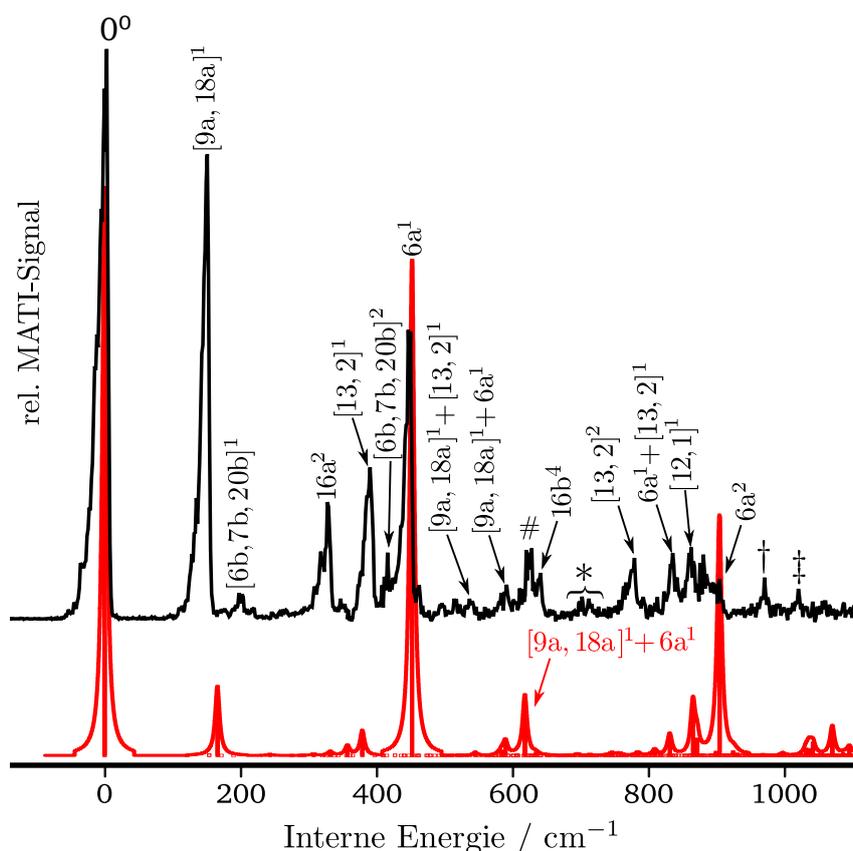


Abbildung 10.3.: (1+1') MATI Spektrum über den elektronischen Ursprung im S_1 des 1,3-Dichlor-5-fluorbenzols (oben), Franck-Condon-Simulation des $D_0 \leftarrow S_1$ Übergangs ausgehend vom schwingungslosen Grundniveau im S_1 (unten).

10.2.3. MATI Spektrum über die $6a^1$ im S_1 Zustand

Im MATI Spektrum über die $6a^1$ im S_1 tritt zwischen etwa $105\text{-}155\text{ cm}^{-1}$ eine breite, aufgespaltene Bande auf. Der Peak bei 147 cm^{-1} konnte der $[9a,18a]^1$ zugeordnet werden. Der Peak bei 155 cm^{-1} passt zur $16a^2$. Zusätzlich ist der Übergang zum elektronischen Ursprung des D_0 schwach angeregt. Die Intensität der $[9a,18a]^1$ -Bande ist am stärksten. Dies stellt eine Verletzung der $\Delta v = 0$ -Vorzugsregel dar. Daneben tritt die $16a^2$ bei 321 cm^{-1} , die $[13,2]^1$ bei 383 cm^{-1} , die $6a^1$ bei 449 cm^{-1} und die $[9a,18a]^1 + [13,2]^1$ bei 530 cm^{-1} auf. Das simulierte MATI Spektrum über die mit einem Quant angeregten Zwischenzustand $|6a\rangle(S_1)$ zeigt abweichend vom experimentell bestimmten Spektrum ein inverses Intensitätsverhältnis zwischen dem Übergang in den elektronischen Ursprung (D_0) und dem Übergang in die $[9a,18a]^1$. Des Weiteren wird, wie bereits für das MATI Spektrum über den elektronischen Ursprung (S_0) beobachtet, die Intensität des Übergangs

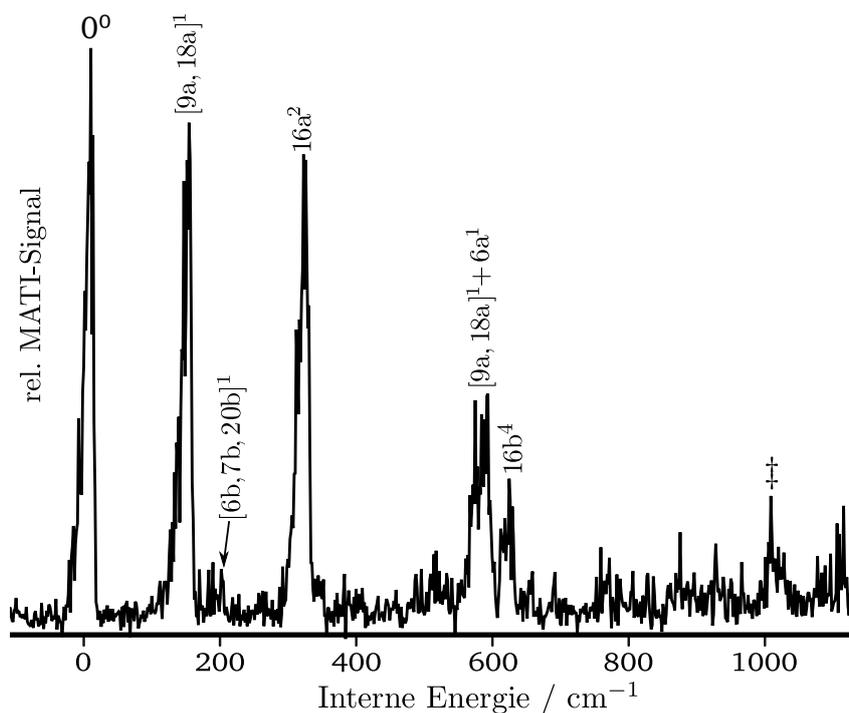


Abbildung 10.4.: (1+1') MATI Spektrum über die $16a^2$ im S_1 des 1,3-Dichlor-5-fluorbenzols.

in die $16a^2$ deutlich zu schwach wiedergegeben. Interessant ist, dass auch das simulierte MATI Spektrum den nach der $\Delta v = 0$ -Vorzugsregel am intensivsten erwarteten Übergang in die $6a^1$ mit geringer Intensität wiedergibt. Also auch hier ein klarer Bruch der $\Delta v = 0$ -Vorzugsregel.

10.2.4. MATI Spektrum über die $6a^1+*$ im S_1 Zustand

Das MATI Spektrum über die $6a^1+*$ wird im Bereich bis etwa 1250 cm^{-1} von den vier intensiven Übergängen bei 143 cm^{-1} ($[9a,18a]^1$), 322 cm^{-1} ($16a^2$), 444 cm^{-1} ($6a^1$) und 525 cm^{-1} ($[9a,18a]^1+[13,2]^1$) dominiert. Die höchste Intensität zeigt der Übergang in die $16a^2$. Die Bande bei 628 cm^{-1} lässt sich der $16b^4$ zuordnen. Daneben tritt, in etwa gleich stark, der Übergang in die $6a^1$ auf. Die Frage, ob es sich bei einen dieser beiden Übergänge um einen $\Delta v = 0$ Übergang handelt, soll abschließend in der Diskussion (Kap. 10.2.8) erörtert werden. Die hohe Intensität des Übergangs in die $[9a,18a]^1$ deckt sich mit den Beobachtungen in den übrigen MATI Spektren des 1,3,5-DCFBS. Ausgehend von dem Übergang in die $[9a,18a]^1$ wird die Progression $[9a,18a]^1+16a^2$ (461 cm^{-1}), $[9a,18a]^1+[13,2]^1$ (536 cm^{-1}) und $[9a,18a]^1+6a^1$ (588 cm^{-1}) beobachtet. Verglichen mit den übrigen MATI Spektren des 1,3,5-DCFBS erscheint die $[9a,18a]^1+[13,2]^1$ im MATI Spektrum über die $6a^1+*$ mit deutlich höherer Intensität und um ca. 6 cm^{-1} leicht

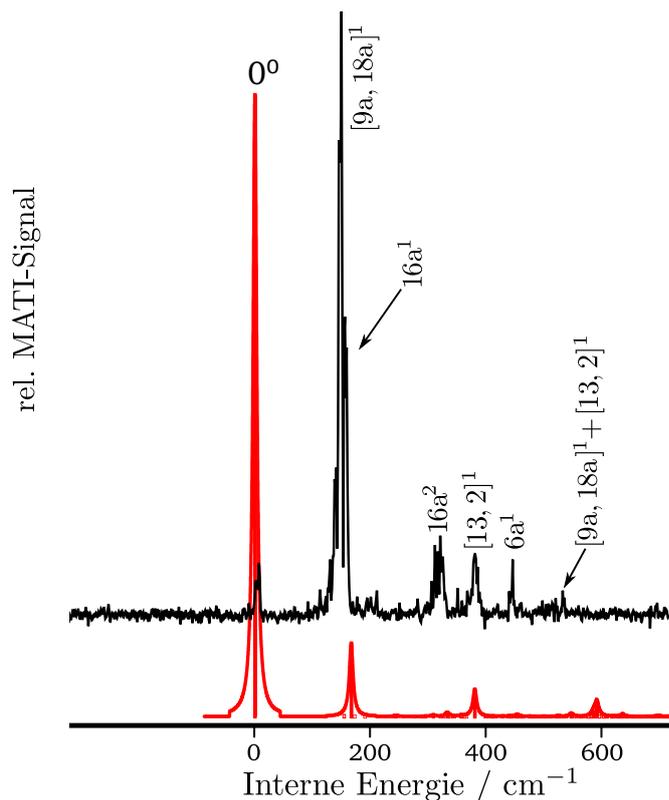


Abbildung 10.5.: (1+1') MATI Spektrum über die $6a^1$ im S_1 des 1,3-Dichlor-5-fluorbenzols (oben), Franck-Condon-Simulation des $D_0 \leftarrow S_1$ Übergangs bei Anregung der $6a$ mit einem Quant in S_1 (unten).

blauverschoben. Die Verschiebung liegt zwar innerhalb der Halbwertsbreite, resultiert aber eher aus einer Resonanz-Aufspaltung (man beachte auch den verbreiterten Sockel der Bande!). Außerdem zeigt sich auch im MATI Spektrum über die $6a^1+^*$ eine kurze Progression der b_2 -symmetrischen Mode [6b,7b,20b]: $[6b,7b,20b]^1$ (201 cm^{-1}) und $[6b,7b,20b]^2$ (410 cm^{-1}). Der mit Asterisk (*) markierte Doppel-Peak bei 695 cm^{-1} konnte ebenfalls nicht eindeutig zugeordnet werden. Hierbei könnte es sich, analog zum MATI Spektrum über den elektronischen Ursprung im S_1 , um die Deformationsschwingungen γ -Bz-H9 bzw. γ -Bz-(H7,H8) handeln. Auch im Falle des MATI Spektrums über die $6a^1+^*$ konnte kein adäquater Zwischenzustand mithilfe der quantenchemischen Rechnungen präpariert werden. Basierend auf dem Vergleich zu dem sehr ähnlich strukturierten MATI Spektrum über den elektronischen Ursprung im S_1 war auch hier eine sichere Zuordnung der meisten Banden möglich.

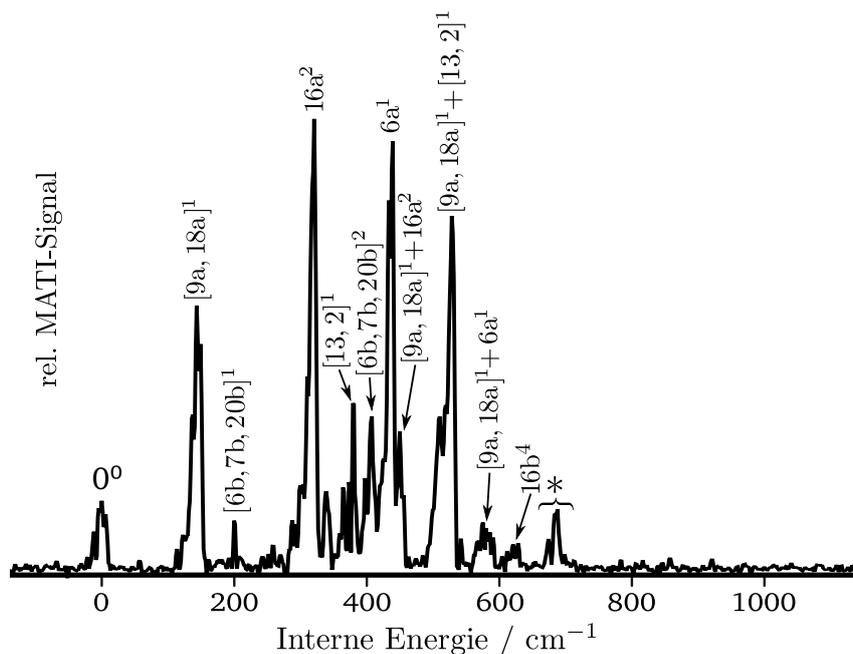


Abbildung 10.6.: (1+1') MATI Spektrum über die $6a^{1+*}$ im S_1 des 1,3-Dichlor-5-fluorbenzols.

10.2.5. MATI Spektrum über die $[12,1]^1$ im S_1 Zustand

Das MATI Spektrum über die $[12,1]^1$ zeigt, typisch für die MATI Spektren des 1,3,5-DCFBs, intensive Übergänge in die $[9a,18a]^1$ (147 cm^{-1}), $16a^2$ (322 cm^{-1}), $[13,2]^1$ (383 cm^{-1}) und $6a^1$ (442 cm^{-1}). Die höchste Intensität jedoch besitzt der Übergang zum elektronischen Ursprung im D_0 . Der $\Delta v = 0$ Übergang wurde zu 965 cm^{-1} ($[12,1]^1$) bestimmt. Die geringe Intensität dieser Bande stellt einen Bruch der $\Delta v = 0$ Vorzugsregel dar. Ausgehend von dem Übergang in die $[9a,18a]^1$ wird die Progression $[9a,18a]^1 + [13,2]^1$ (530 cm^{-1}) und $[9a,18a]^1 + 6a^1$ (574 cm^{-1}) beobachtet. Außerdem zeigt sich auch im MATI Spektrum über die $[12,1]^1$ eine kurze Progression der b_2 -symmetrischen Mode $[6b,7b,20b]$: $[6b,7b,20b]^1$ (195 cm^{-1}) und $[6b,7b,20b]^2$ (408 cm^{-1}). Analog zum MATI Spektrum über den elektronischen Ursprung tritt der erste Oberton der $[13,2]$ bei 768 cm^{-1} auf. Das simulierte MATI Spektrum über die mit einem Quant angeregten Zwischenzustand $[[12,1](S_1)]$ (hier nicht abgebildet) zeigt eine zu geringe Korrelation zum experimentellen Spektrum um es sinnvoll vergleichen zu können. Erwähnenswert ist jedoch, dass das simulierte MATI Spektrum den Übergang in die $[12,1]^1$ als intensivste Bande zeigt.

10.2.6. Duschinsky-Analysen

Zunächst wurden die Auslenkungsmuster der 1,3,5-DCFB Grundzustandsmoden auf jene des Benzols abgebildet (Abb. 10.8 (a)). Abb. 10.8 zeigt ein Graustufen-Plot der Duschinsky-Matrix, der die Grundzustandsmoden des 1,3,5-DCFB (Ordinate) mit denen

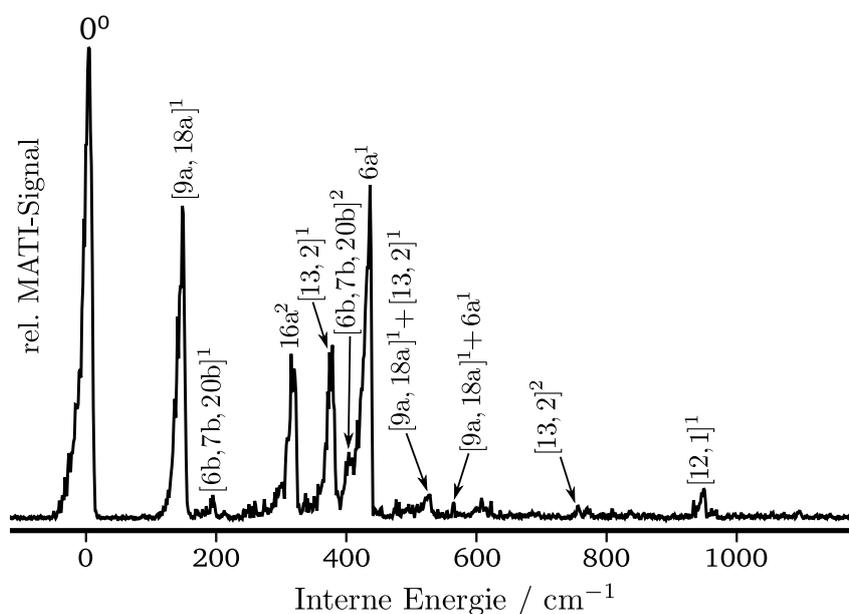


Abbildung 10.7.: $(1+1')$ MATI Spektrum über die $[12,1]^1$ im S_1 des 1,3-Dichlor-5-fluorbenzols.

des Benzols (Abzisse) korreliert. Die Analyse zeigt, dass sich die Moden v_{12} , v_{15} , v_{23} , v_{27} und v_{28} des 1,3,5-DCFBs gut durch die ursprünglich für Benzol gefundene Nomenklatur beschreiben lassen (Wilson: 4, 5, 15, 8b, 8a). Der Hauptcharakter dieser Moden entspricht zu über 50% der einer Benzolmode, die Beimischungen weiterer Benzolmoden ist nicht signifikant. Die Moden v_3 , v_4 und v_{13} besitzen zwar auch hauptsächlich den Charakter einer einzelnen Benzolmode (Wilson: 16b, 16a bzw. 6a), allerdings ist dieser mit 21, 29 bzw. 42% schwach ausgeprägt. Außerdem besitzt Mode v_{13} ist, wie in Abb. 10.8 (a) zu sehen, einen stark ausgeprägten Nebencharakter. Insgesamt besitzen also 9 von 30 Moden des 1,3,5-DCFBs ausreichende Ähnlichkeit zu den originären Benzolmoden, um mit der herkömmlichen Wilson-Nomenklatur beschrieben werden zu können (vgl. Tab. 10.1). Alle übrigen 1,3,5-DCFB Moden unterliegen teils starker Mischung, sodass eine Eins-zu-eins-Korrelation mit Benzolmoden nicht mehr gegeben ist. Der reinste Benzolcharakter (86%) aller a" Moden wird für Mode v_{23} (*mixed* Wilson: 15,(3)) gefunden. Um das Maß an *Duschinsky mixing* nach elektronischer Anregung des 1,3,5-DCFBs beurteilen zu können, wurden die Moden des angeregten Zustands (S_1) mit jenen des elektronischen Grundzustands korreliert (Abb. 10.8 (b)).

Nach elektronischer Anregung in den S_1 Zustand bewahren laut Rechnung alle Moden, mit Ausnahme der Mode v_{15} , zu über 80% ihren Grundzustands-Charakter. Außerdem findet man für alle S_1 Moden einen dominierenden Hauptcharakter. Wie bereits für das 1,2,4- und 1,3,4-DCFB beobachtet, treten Paare von Moden auf, die hinsichtlich ihres Haupt- und Nebencharakters invertiert sind (Moden v_{14} , v_{15}). Einige Moden ändern

ihre Reihenfolge hinsichtlich ihrer Frequenz beim Übergang vom Grund- (S_0) in den angeregten Zustand (S_1). Beispielsweise ist die Mode v_3 im Grundzustand, 16b, mit der Mode v_2 im angeregten Zustand (S_1) zu assoziieren, Mode v_4 im S_0 (16a) wird zu Mode v_3 im S_1 usw. (siehe Tab. 10.2). Im kationischen Grundzustand (D_0) lässt sich die große Mehrzahl der Moden einer einzelnen Grundzustandsmode zuordnen. Dies kann als geringe Abweichungen von der Winkelhalbierenden in Abb. 10.8 (d) beobachtet werden. Einmalig für alle in dieser Arbeit untersuchten DCFB kommt es (aufgrund der stark ausgeprägten trigonalen Symmetrie des 1,3,5-DCFBs) zu einem, gemäß der hier verwendeten Nomenklatur, ununterscheidbaren Paar von Moden (v_{11} , v_{12}). Formal handelt es sich bei beiden letztgenannten Moden um eine Mischung der originären Benzol-Moden 16a, 10a und 4 ([16a,10a,4]). Mode v_{11} lässt sich auch als Deformationschwingung des Wasserstoffatoms H9 (zur Nummerierung siehe Tab. 10.4 oben) gegen den Benzolring charakterisieren, wohingegen Mode v_{12} als Deformationschwingung der Wasserstoffatome H7, H8 gegen den Benzolring charakterisiert werden kann. Um v_{11} und v_{12} unterscheidbar machen zu können, erhalten sie die Bezeichnung γ -Bz-H9 bzw. γ -Bz-(H7,H8). Vergleicht man die Moden im D_0 mit denjenigen im S_0 hinsichtlich ihrer Reihenfolge, so stellt man auch beim 1,3,5-DCFB Abweichungen fest. So ist die Mode v_3 im Grundzustand, 16b, mit der Mode v_2 im kationischen Grundzustand (D_0) zu identifizieren, Mode v_7 im S_0 wird zu Mode v_5 im D_0 , Mode v_{10} zu Mode v_8 usw. (siehe Tab. 10.3).

10.2.7. Geometrieoptimierung und Molekülorbital-Rechnungen

Das verwendete Nummerierungssystem sowie alle Bindungslängen und -winkel finden sich in Tab. 10.4. Wie für 1,3,5-DCFB zu erwarten, ergab die Geometrieoptimierung für den elektronischen Grundzustand (S_0) eine planare Struktur mit C_{2v} -Symmetrie. Durch die asymmetrische Substitution mit Schweratomen werden unterschiedliche interatomare Abstände innerhalb der Gruppen C-C, C-Cl und sogar C-H gefunden. Im Vergleich zu den Kongeneren mit vicinalen Chloratomen (siehe Kap. 8) kommt es im Benzolring des trigonal-substituierten 1,3,5-DCFBs nur zu zwei unterschiedlichen Gruppen in C-C Bindungslängen (C1-C2, C2-C3, C3-C4 mit jeweils 1.384 Å, C4-C5, C5-C6, C6-C1 mit jeweils 1.389 Å bzw. 1.388 Å).

Nach elektronischer Anregung in den S_1 Zustand kommt es, typisch für $\pi^* \leftarrow \pi$ Übergänge in Aromaten, zu einer Ringaufweitung mit einer mittleren Dehnung der C-C Bindungen von 0.027 Å. Außerdem wird eine Verkürzung der Hal-C Bindungen beobachtet (C4-Cl11: -0.025 Å, C6-Cl10: -0.025 Å, C2-F12: -0.005 Å). Diese Verkürzungen resultieren aus dem Abzug der Elektronendichte von den antibindenden σ^* -Orbitalen, die entlang der Hal-C Bindungen lokalisiert sind.

Nach Ionisation aus dem S_1 heraus kommt es hauptsächlich zu einer Verkürzung der beiden gegenüberliegenden C3-C4 und C1-C6 Bindungen, was im Einklang mit einer Auslenkung entlang der Mode 8a ist. Im MATI Spektrum über die 16a² im S_1 konnte eine hohe Aktivität für den Übergänge zur 8a¹ bestätigt werden. Darüber hinaus kommt es zu weiterer Verkürzung der Hal-C Bindungen, was zeigt, dass der Übergang $D_0 \leftarrow S_1$ zusätzlich σ^* -Charakter besitzt. Nach bestem Wissen gibt es bisher keine experimentellen Daten zur Struktur von 1,3,5-DCFB, die als Vergleich dienen könnten.

Tabelle 10.1.: Vergleich zwischen gemessenen und berechneten Normalmoden im elektronischen Grundzustand (S_0) von 1,3,5-DCFB.

1,3-Dichlor-5-fluorbenzol Normalmoden S_0 C_{2v}					
Mode	Hauptbeiträge von Benzolmoden v_x^a [%]	Sym.	Mixed Wilson	Wilson	Freq. ^{calc} [cm^{-1}]
v_1^b	0.32 x v_6^a , 0.17 x v_{12}^a	b_1	[11,5]	-	151
v_2^b	0.25 x v_{18}^a , 0.20 x v_{15}^a , 0.10 x v_{22}^a	a_1	[9a,18a]	-	191
v_3^b	0.21 x v_2^a	b_1	16b	16b	206
v_4^b	0.29 x v_1^a , 0.10 x v_2^a	a_2	16a,(16b)	16a	242
v_5^b	0.25 x v_{17}^a , 0.21 x v_{14}^a	b_2	[9b,18b]	-	259
v_6^b	0.28 x v_{25}^a , 0.27 x v_{30}^a	a_1	[13,2]	-	394
v_7^b	0.29 x v_3^a , 0.13 x v_{27}^a , 0.13 x v_{29}^a	b_2	[6b,7b,20b]	-	426
v_8^b	0.28 x v_{16}^a , 0.15 x v_{20}^a	b_2	[14,3]	-	493
v_9^b	0.41 x v_4^a , 0.14 x v_3^a	a_1	6a,(6b)	6a	527
v_{10}^b	0.47 x v_2^a , 0.18 x v_8^a , 0.16 x v_1^a	b_1	[16b,10b),(16a)	-	552
v_{11}^b	0.38 x v_1^a , 0.25 x v_7^a , 0.13 x v_2^a	a_2	[16a,10a),(16b)	-	586
v_{12}^b	0.77 x v_5^a , 0.23 x v_6^a	b_1	4,(11)	4	684
v_{13}^b	0.42 x v_3^a , 0.14 x v_4^a , 0.11 x v_{27}^a , 0.11 x v_{29}^a	b_2	6b,(6a,7b,20b)	6b	806
v_{14}^b	0.45 x v_{10}^a , 0.28 x v_8^a , 0.16 x v_9^a , 0.10 x v_7^a	b_1	[17b,10b),(17a,10b)	-	877
v_{15}^b	0.59 x v_{12}^a , 0.22 x v_6^a	b_1	5,(11)	5	884
v_{16}^b	0.43 x v_9^a , 0.20 x v_7^a , 0.15 x v_{10}^a , 0.10 x v_{12}^a	a_2	[17a,10a),(17b,5)	-	890
v_{17}^b	0.23 x v_4^a , 0.12 x v_{26}^a , 0.12 x v_{28}^a , 0.11 x v_{13}^a	a_1	[6a,7a,20a,12]	-	936
v_{18}^b	0.59 x v_{13}^a , 0.39 x v_{11}^a , 0.17 x v_{20}^a	a_1	[12,1),(3)	-	1018
v_{19}^b	0.37 x v_{15}^a , 0.24 x v_{18}^a , 0.12 x v_{14}^a	a_1	[18a,9a),(18b)	-	1101
v_{20}^b	0.44 x v_{14}^a , 0.29 x v_{17}^a , 0.14 x v_{15}^a , 0.10 x v_{18}^a	b_2	[18b,9b),(18a,9a)	-	1113
v_{21}^b	0.47 x v_{20}^a , 0.45 x v_{16}^a	b_2	[3,14]	-	1251
v_{22}^b	0.32 x v_{11}^a , 0.20 x v_{13}^a , 0.13 x v_{25}^a , 0.12 x v_{30}^a	a_1	[1,12),(13,2)	-	1254
v_{23}^b	0.86 x v_{19}^a , 0.13 x v_{20}^a	b_2	15,(3)	15	1327
v_{24}^b	0.37 x v_{22}^a , 0.27 x v_{21}^a	a_1	[19a,19b]	-	1457
v_{25}^b	0.48 x v_{21}^a , 0.30 x v_{22}^a	b_2	[19b,19a]	-	1458
v_{26}^b	0.70 x v_{24}^a , 0.25 x v_{23}^a	b_2	8b,(8a)	8b	1617
v_{27}^b	0.66 x v_{23}^a , 0.24 x v_{24}^a	a_1	8a,(8b)	8a	1618
v_{28}^b	0.30 x v_{30}^a , 0.29 x v_{25}^a , 0.12 x v_{28}^a , 0.11 x v_{26}^a	a_1	[2,13),(20a,7a)	-	3219
v_{29}^b	0.34 x v_{29}^a , 0.33 x v_{27}^a , 0.16 x v_{28}^a , 0.16 x v_{26}^a	b_2	[20b,7b),(20a,7a)	-	3220
v_{30}^b	0.23 x v_{28}^a , 0.22 x v_{26}^a , 0.20 x v_{30}^a , 0.20 x v_{25}^a	a_1	[20a,7a,2,13]	-	3222

^a Normalmoden des Benzols im elektronischen Grundzustand (S_0).

^b Normalmoden des 1,3-Dichlor-5-fluorbenzols im elektronischen Grundzustand (S_0).

Tabelle 10.2.: Vergleich zwischen gemessenen und berechneten Normalmoden im elektronisch angeregten Zustand (S_1) von 1,3,5-DCFB.

1,3-Dichlor-5-fluorobenzol Normalmoden S_1 C_{2v}						
Mode	Hauptbeiträge von 1,3,5-DCFB Grundzustandsmoden v_x^a [%]	Sym.	Mixed Wilson	Wilson	Freq. $_{exp}$ [cm $^{-1}$]	Freq. $_{calc}$ ^c [cm $^{-1}$]
v_1^b	0.94 x v_1^a	b_1	[11,5]	-	100*	113
v_2^b	0.87 x v_3^a , 0.12 x v_{10}^a	b_1	16b,(10a)	16b	127*	126
v_3^b	0.92 x v_4^a	a_2	16a,(16b)	16a	184	182
v_4^b	1.00 x v_2^a	a_1	[9a,18a],[19a]	-	-	185
v_5^b	1.00 x v_5^a	b_2	[9b,18b]	-	-	254
v_6^b	0.86 x v_{10}^a , 0.12 x v_3^a	b_1	16b,10b,(16a)	-	-	334
v_7^b	0.98 x v_7^a	b_2	[6a,7b,20b]	-	-	343
v_8^b	0.92 x v_{11}^a	a_2	[16a,10a],[16b]	-	-	366
v_9^b	0.93 x v_6^a	a_1	[13,2]	-	-	368
v_{10}^b	0.93 x v_9^a	a_1	6a,(6b)	6a	466	462
v_{11}^b	0.99 x v_8^a	b_2	[14,3]	-	-	475
v_{12}^b	0.97 x v_{12}^a	b_1	4,(11)	4	-	522
v_{13}^b	0.98 x v_{14}^a	b_1	[17b,10b],[17a,10a]	-	-	667
v_{14}^b	0.83 x v_{16}^a , 0.14 x v_{15}^a	a_2	[17a,10a,5],[17b,11]	-	-	697
v_{15}^b	0.85 x v_{15}^a , 0.14 x v_{16}^a	b_1	5,(11,17a,10a)	5	-	732
v_{16}^b	0.98 x v_{13}^a	b_2	6b,(6a,7b,20b)	6b	-	775
v_{17}^b	0.97 x v_{17}^a	a_1	[6a,7a,20a,12]	-	891	889
v_{18}^b	0.99 x v_{18}^a	a_1	[12,1],[3]	-	960	957
v_{19}^b	0.96 x v_{20}^a	b_2	[18b,9b],[18a,9a]	-	-	1029
v_{20}^b	0.91 x v_{19}^a	a_1	[18a,9a],[18b]	-	1041	1038
v_{21}^b	0.97 x v_{22}^a	a_1	[1,12],[13,2]	-	1233	1213
v_{22}^b	0.83 x v_{21}^a , 0.15 x v_{23}^a	b_2	[3,14,15],[3]	-	-	1225
v_{23}^b	0.95 x v_{24}^a	a_1	[19a,19b]	-	-	1334
v_{24}^b	0.93 x v_{25}^a	b_2	[19b,19a]	-	-	1338
v_{25}^b	0.70 x v_{23}^a , 0.14 x v_{26}^a , 0.13 x v_{21}^a	b_2	[15,3],[8b,8a,14]	-	-	1418
v_{26}^b	0.83 x v_{26}^a	b_2	8b,(8a)	8b	-	1476
v_{27}^b	0.98 x v_{27}^a	a_1	8a,(8b)	8a	-	1498
v_{28}^b	0.93 x v_{30}^a	a_1	[20a,7a,2,13]	-	-	3136
v_{29}^b	0.98 x v_{29}^a	b_2	[20b,7b],[20a,7a]	-	-	3142
v_{30}^b	0.91 x v_{28}^a	a_1	[2,13],[20a,7a]	-	-	3145

^a Normalmoden des 1,3-Dichlor-5-fluorbenzols (1,3,5-DCFB) im elektronischen Grundzustand (S_0).

^b Normalmoden des 1,3,5-DCFBs im elektronischen angeregten Zustand.

^c Ein Skalierungsfaktor von 0.97 wurde auf die berechneten Frequenzen angewendet.

* Aus Oberton.

Tabelle 10.3.: Vergleich zwischen gemessenen und berechneten Normalmoden im kationischen Grundzustand (D_0) von 1,3,5-DCFB.

1,4-Dichlor-2-fluorbenzol Normal Moden D_0 C_{2v}						
Mode	Hauptbeiträge von 1,3,5-DCFB Grundzustandsmoden v_x^a [%]	Sym.	Mixed Wilson	Wilson	Freq. _{exp} [cm ⁻¹]	Freq. _{calc} ^c [cm ⁻¹]
v_1^b	0.99 x v_1^a	b_1	[11,5]	-	-	118
v_2^b	1.00 x v_3^a	b_1	16b	16b	-	150
v_3^b	1.00 x v_2^a	a_1	[9a,18a],(19a)	-	143	162
v_4^b	0.99 x v_4^a	a_2	16a,(16b)	16a	158	167
v_5^b	0.89 x v_7^a	b_2	[6b,7b,20b]	-	202	184
v_6^b	0.99 x v_5^a	b_2	[9b,18b]	-	-	231
v_7^b	0.99 x v_6^a	a_1	[13,2]	-	387	348
v_8^b	1.00 x v_{10}^a	b_1	16b,10b,(16a)	-	-	424
v_9^b	0.98 x v_8^a	b_2	[14,3]	-	-	428
v_{10}^b	0.99 x v_9^a	a_1	6a,(6b)	6a	443	439
v_{11}^b	0.49 x v_{11}^a , 0.47 x v_{12}^a	a_2	[16a,10a,4],(16b,11)	γ -Bz-H9	-	450
v_{12}^b	0.50 x v_{11}^a , 0.49 x v_{12}^a	a_2	[16a,10a,4],(16b,11)	γ -Bz-(H7,H8)	-	558
v_{13}^b	0.84 x v_{13}^a	b_2	6b,(6a,7b,20b)	6b	-	690
v_{14}^b	0.91 x v_{15}^a	b_1	5,(11)	5	-	751
v_{15}^b	1.00 x v_{14}^a	b_1	[17b,10b],(17a,10a)	-	-	756
v_{16}^b	0.93 x v_{16}^a	a_2	[17a,10a],(17b,5)	-	-	785
v_{17}^b	0.87 x v_{17}^a	a_1	[6a,7a,20a,12]	-	-	807
v_{18}^b	0.95 x v_{18}^a	a_1	[12,1],(3)	-	867	842
v_{19}^b	0.65 x v_{20}^a	a_1	[18a,9a],(18b)	-	-	881
v_{20}^b	0.83 x v_{19}^a , 0.11 x v_{17}^a	b_2	[18b,9b],(18a,9a)	-	-	923
v_{21}^b	0.82 x v_{21}^a	b_2	[3,14]	-	-	1080
v_{22}^b	0.76 x v_{22}^a , 0.18 x v_{24}^a	a_1	[1,12],(13,2,19a,19b)	-	-	1100
v_{23}^b	0.61 x v_{26}^a , 0.21 x v_{20}^a , 0.12 x v_{21}^a	b_2	8b,(8a,18a,9a,3)	8b	-	1102
v_{24}^b	0.82 x v_{23}^a , 0.13 x v_{25}^a	b_2	15,(3,19a,19b)	15	-	1169
v_{25}^b	0.74 x v_{24}^a , 0.20 x v_{22}^a	a_1	[19a,19b],(1,12)	-	-	1209
v_{26}^b	0.81 x v_{25}^a	b_2	[19b,19a]	-	-	1275
v_{27}^b	0.99 x v_{27}^a	a_1	8a,(8b)	8a	-	1385
v_{28}^b	0.99 x v_{30}^a	a_1	[20a,7a,2,13]	-	-	2724
v_{29}^b	0.92 x v_{29}^a	b_2	[20b,7b],(20a,7a)	-	-	2731
v_{30}^b	0.91 x v_{28}^a	a_1	[2,13],(20a,7a)	-	-	2732

^a Normalmoden des 1,3-Dichlor-5-fluorbenzols (1,3,5-DCFB) im elektronischen Grundzustand (S_0).
^b Normalmoden des 1,3,5-DCFBs im kationischen Grundzustand Zustand (D_0).
^c Ein Skalierungsfaktor von 0.85 wurde auf die berechneten Frequenzen angewendet.

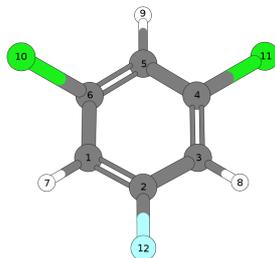


Tabelle 10.4.: Berechnete Geometrien von 1,3,5-DCFB (b3-lyp/aug-cc-pVTZ)

b3-lyp/aug-cc-pVTZ	C_{2v}	C_{2v}	C_{2v}			
Bindungslänge [Å]	S_0	S_1	D_0	$\Delta(S_1-S_0)$	$\Delta(D_0-S_1)$	$\Delta(D_0-S_0)$
C1-C2	1.384	1.409	1.410	0.025	0.001	0.026
C2-C3	1.384	1.409	1.410	0.025	0.001	0.026
C3-C4	1.384	1.415	1.369	0.031	-0.046	-0.015
C4-C5	1.389	1.421	1.430	0.032	0.009	0.041
C5-C6	1.389	1.421	1.430	0.032	0.009	0.041
C6-C1	1.388	1.415	1.369	0.027	-0.046	-0.019
C4-Cl11	1.747	1.722	1.706	-0.025	-0.016	-0.041
C6-Cl10	1.747	1.722	1.706	-0.025	-0.016	-0.041
C2-F12	1.347	1.342	1.304	-0.005	-0.038	-0.043
C1-H7	1.079	1.078	1.080	-0.001	0.002	0.001
C3-H8	1.079	1.078	1.080	-0.001	0.002	0.001
C5-H9	1.078	1.078	1.081	0.000	0.003	0.003
Bindungswinkel [°]						
C1-C2-C3	123.1	124.0	124.8	0.9	0.8	1.7
C2-C3-C4	117.4	117.1	117.3	-0.3	0.2	-0.1
C3-C4-C5	122.0	121.6	120.1	-0.4	-1.5	-1.9
C4-C5-C6	118.1	118.5	120.5	0.4	2.0	2.4
C5-C6-C1	122.0	121.7	120.1	-0.3	-0.6	-1.9
C6-C1-C2	117.4	117.1	117.3	-0.3	-0.2	-0.1
Cl11-C4-C5	119.0	118.9	122.2	-0.1	3.3	3.2
F12-C2-C3	118.5	118.0	117.6	-0.5	-0.4	-0.9
C5-C6-Cl10	119.0	118.9	117.8	-0.1	-1.1	-1.2
Diederwinkel [°]						
Cl11-C4-C5-H9	0.0	-0.2	0.0	-0.2	0.2	0.0
Cl10-C6-C5-H9	0.0	-0.4	0.0	-0.4	0.4	0.0
F12-C2-C3-H8	0.0	-0.1	0.0	-0.1	0.1	0.0

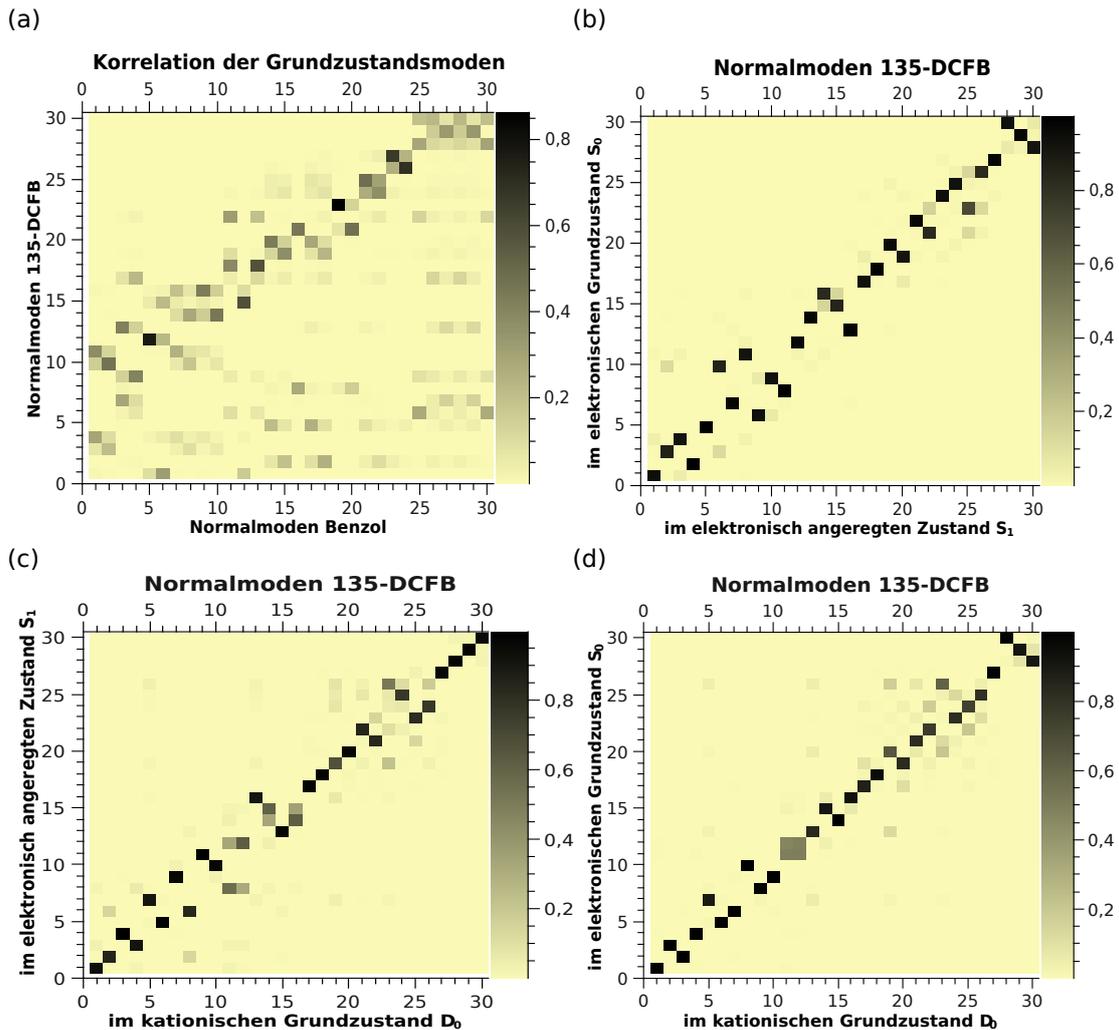


Abbildung 10.8.: Duschinsky-Matrix Korrelation folgender Normalmoden: (a) Normalmoden im S_0 des Benzols (Abzisse) und des 1,3-Dichlor-5-fluorbenzols (1,3,5-DCFB) (Ordinate), (b) Normalmoden im S_0 (Ordinate) und S_1 (Abzisse) des 1,3,5-DCFBs, (c) Normalmoden im S_1 (Ordinate) und D_0 (Abzisse) des 1,3,5-DCFBs, (d) Normalmoden im S_0 (Ordinate) und D_0 (Abzisse) des 1,3,5-DCFBs.

10.2.8. Zwischenfazit zum 1,3-Dichlor-5-fluorbenzol

Der ${}^1B_2S_1 \leftarrow {}^1A_1S_0$ Übergang Der elektronische Ursprung des S_1 konnte als intensivste Schwingungsbande im REMPI Spektrum des 1,3,5-DCFBs identifiziert und zu $36419 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ bestimmt werden. Es konnte gezeigt werden, dass die hier verwendeten (TD)-DFT-Methoden und Franck-Condon-Analysen innerhalb der Näherungen

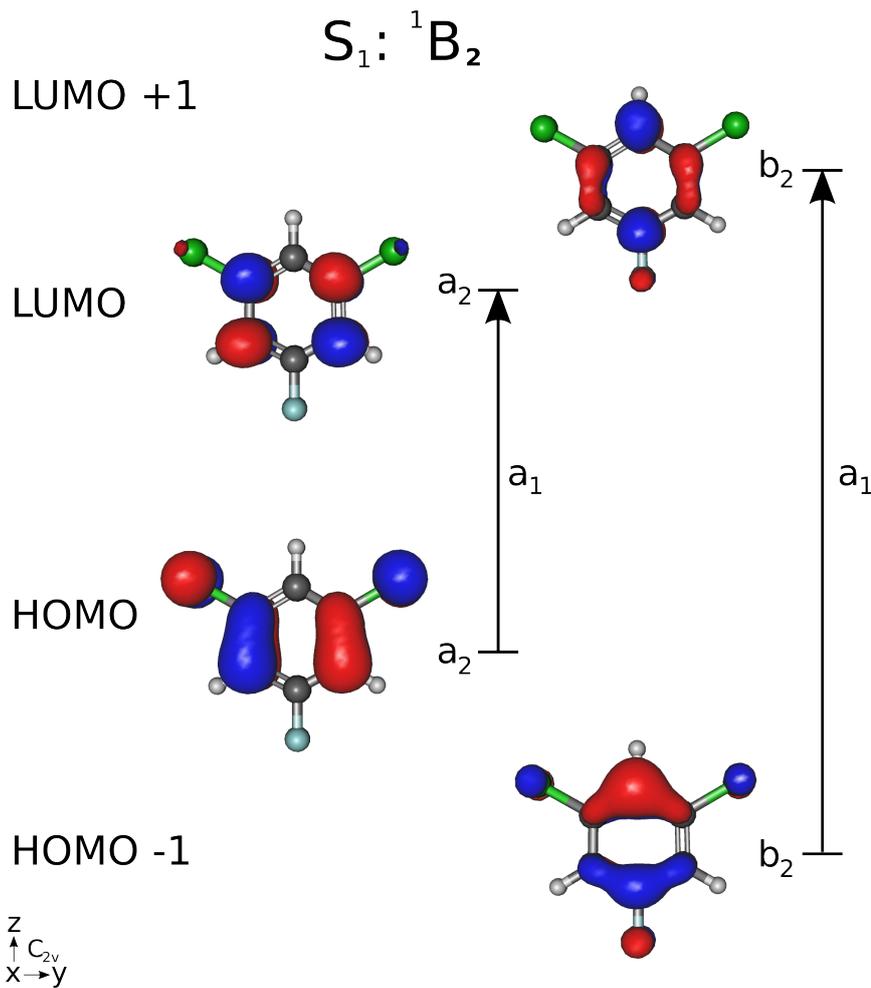


Abbildung 10.9.: Molekülorbital-Plots vom HOMO, HOMO-1 und LUMO, LUMO+1 des 1,3-Dichlor-5-fluorbenzols, berechnet auf dem b3-lyp/aug-cc-pVTZ Niveaus.

geeignet sind, um eine Vielzahl der im REMPI Spektrum des 1,3,5-DCFBS auftretenden Banden korrekt vorherzusagen. Abweichungen zwischen experimentellen und simulierten Franck-Condon-Spektrum sind auf Effekte zurückzuführen, die nicht in den verwendeten quantenchemischen Methode implementiert sind (Vibronische Kopplungen, Resonanzeffekte). So zeigt das experimentelle REMPI Spektrum des 1,3,5-DCFBS einen Herzberg-Teller induzierten Übergang in die a_2 -symmetrische Mode $16a^1$. Der erste Oberton der $16a$ (a_1 -symmetrisch) tritt sowohl im experimentellen als auch im FC-simulierten REMPI Spektrum auf - hier allerdings mit signifikant geringerer Intensität. Ferner konnte die Zuordnung der $16a^2$ durch das MATI Experiment unter Anwendung der $\Delta v = 0$ Vorzugsregel belegt werden. Das Auftreten der kurzen Progression in $16a$ Moden ist ein erster

Hinweis auf eine Geometrieverzerrung aus der Ebene hinaus, entlang des Eigenvektors der 16a. Tab. 10.4 zeigt eine geringe Abweichung von der Planarität des 1,3,5-DCFBS im ersten angeregten Zustand (S_1). Es ist jedoch anzunehmen, dass diese in Wirklichkeit größer ist. Eine derartige Geometrieverzerrung führt zu einer Symmetrierniedrigung von C_{2v} nach C_s . Dies könnte zu einem Multireferenzzustand zuführen, der von der hier verwendeten quantenchemischen Methode nicht behandelt werden kann. Weiterhin auffällig ist die hohe Intensität der Bande bei 466 cm^{-1} im experimentellen REMPI Spektrum. Diese Bande wurde anhand des simulierten REMPI Spektrums der totalsymmetrischen Mode $6a^1$ (462 cm^{-1}) zugeordnet. Angesichts des großen Intensitätsunterschiedes der $6a^1$ zugeordneten Banden zwischen experimentellen und simulierten REMPI Spektrum ist diese Zuordnung jedoch nicht gesichert. Eine weitere denkbare Zuordnung der Bande bei 466 cm^{-1} wäre die b_2 -symmetrische Mode $6b^1$. Diese Franck-Condon verbotene Mode müsste ebenfalls Hergberg-Teller induziert sein. Das Auftreten der mit $6a^{1+*}$ bezeichneten Kombinationsbande im experimentellen REMPI Spektrum (bzw. das Fehlen selbiger Bande im simulierten REMPI Spektrum) spricht ebenfalls dafür, dass es sich bei der der 466 cm^{-1} -Bande zuzuordnenden Mode um eine induzierende Mode handelt. Ein ähnlicher Mechanismus für die Mode $6b^1$ ist bereits für das D_{6h} -symmetrische Benzol und für D_{3h} -symmetrische Derivate wie dem 1,3,5-Trichlorbenzol bekannt [25].

Der ${}^2B_2D_0 \leftarrow {}^1B_2S_1$ Übergang Aus dem MATI Spektrum über den 0-0 konnte die Ionisierungsenergie IE zu $75937 \pm 7\text{ cm}^{-1}$ ($9.4150 \pm 0.0007\text{ eV}$) bestimmt werden. Außerdem war es möglich über vier weitere Zwischenzustände im S_1 MATI Spektren aufzunehmen. Es konnte gezeigt werden, dass die hier verwendete (TD)-DFT Methode in Kombination mit FC-Analysen ein geeignetes Hilfsmittel ist, um die vibronische Struktur in den MATI Spektren des 1,3,5-DCFBS aufzuklären. Schlüssel zur Aufklärung der MATI Spektren des 1,3,5-DCFBS war das simulierte MATI Spektrum über den elektronischen Ursprung im S_1 . Ein Vergleich zwischen Simulation und Experiment zeigt einige interessante Abweichung bezüglich der MATI Spektren. So zeigt das experimentelle MATI Spektrum über den elektronischen Ursprung im S_1 (wie die übrigen MATI Spektren des 1,3,5-DCFBS auch) einen intensiven Übergang in die $16a^2$. Dieser Übergang ist im simulierten MATI Spektrum nur sehr schwach zu sehen. Außerdem ist in den experimentellen MATI Spektren über den elektronischen Ursprung (S_1) sowie in den MATI Spektren über $16a^2$ und $6a^{1+*}$ eine kurze Oberton-Progression der $16a$ zusehen ($16a^2$, $16a^4$). Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, dass es während des Ionisationsprozesses zu einer Geometrieänderung entlang des Eigenvektors der $16a$ kommt. Da bereits im REMPI Spektrum des 1,3,5-DCFBS eine ähnliche Aktivität der $16a$ im S_1 festgestellt werden konnte und alle durchgeführten Geometrieoptimierungen für das 1,3,5-DCFB Kation eine planare Struktur zeigen, ist davon auszugehen, dass es beim Übergang $D_0 \leftarrow S_1$ zu einer Replanarisierung kommt. Als weitere Abweichung von den simulierten MATI Spektren ist die enorme Intensität des Übergangs in die $[9a,18a]^1$ zu nennen. Die $[9a,18a]^1$ tritt als falscher Ursprung in Erscheinung. Dies ist besonders deutlich am MATI Spektrum über die $6a^{1+*}$ zu erkennen. Hier nimmt die aus dem MATI Spektrum über den elektronischen Ursprung im S_1 bekannte, reguläre Progression ($16a^2$, $[13,2]^1$, $6a^1$) von $[9a,18a]^1$ aus ihren Ursprung in Form der Kombinationbanden $[9a,18a]^1 + 16a^2$,

$[9a,18a]^1+[13,2]^1$, $[9a,18a]^1+6a^1$. Eine entlang der $[9a,18a]$ verzerrte Struktur ließ sich anhand der Geometrieoptimierung für den D_0 -Zustand nachweisen. Aus der hohen Aktivität der $16a^2$ und der $[9a,18a]^1$ kann geschlossen werden, dass es sich bei der Verzerrung entlang dieser Moden um die prävalente Prozesse während der Ionisation handelt. Dies dürfte auch der Grund dafür sein, warum die Gültigkeit der $\Delta v = 0$ Vorzugsregel nur für das MATI Spektrum über $16a^2$ selbst annähernd erfüllt ist (der Übergang zum elektronischen Ursprung und der Übergang die in die $[9a,18a]^1$ besitzen in etwa die gleiche Intensität). Interessant ist auch, dass der Übergang in die $16a^2$ im MATI Spektrum über $6a^1+*$ am intensivsten ist. Dies könnte ein Hinweis auf die Natur der mit (*) bezeichneten Mode im S_1 sein. Die im S_1 mit (*) bezeichnete Mode tritt nicht nur im experimentellen, nicht im simulierten REMPI Spektrum auf. Dennoch sagt die FC-Simulation des REMPI Spektrum einen Übergang der $[13,2]^1$ in unmittelbarer Nachbarschaft voraus. Es liegt also nahe die mit (*) bezeichnete Mode mit $[13,2]^1$ zu assoziieren. Die $[13,2]^1$ liegt im simulierten REMPI Spektrum mit unter der Einhüllenden der $16a^2$ zugeordneten Bande. Es könnte damit zu einer Resonanzaufspaltung und -mischung der $[13,2]^1$ und $16a^2$ kommen. Eine Beteiligung der $[13,2]^1$ und der $16a^2$ an der mit (*) bezeichneten Mode könnte auch erklären, warum der Übergang in die $16a^2$ im MATI Spektrum über $6a^1+*$ am intensivsten ist bei gleichzeitig hoher Intensität des Übergangs in die $[9a,18a]^1+[13,2]^1$.

11. 1,4-Dichloro-2-fluorobenzol

11.1. Der ${}^1A'S_1 \leftarrow {}^1A'S_0$ Übergang in 1,4-Dichloro-2-fluorobenzol

11.1.1. Experimentelles REMPI Spektrum des ${}^1A'S_1$ Zustandes

Das (1+1') REMPI Spektrum, welches in Einheiten interner Energie in Abb. 11.1 gezeigt ist, konnte in einem Bereich von ca. 1200 cm^{-1} jenseits des Ursprungs im ersten angeregten Zustand (S_1) aufgenommen werden. Die intensivste Bande im Spektrum konnte als S_1 -Ursprung identifiziert und zu $35963 \pm 2\text{ cm}^{-1}$ ($4.4588 \pm 0.0002\text{ eV}$) bestimmt werden. Der ${}^1A'S_1$ Übergang geht aus einer Mischung LUMO \leftarrow HOMO, LUMO+1 \leftarrow HOMO hervor (siehe Abb. 11.10). Gemäß der Auswahlregeln für elektronische Dipole ist der Übergang ${}^1A'S_1(\pi^* \leftarrow \pi)$ in 1,4,2-DCFB (x- und y-polarisiert) erlaubt.

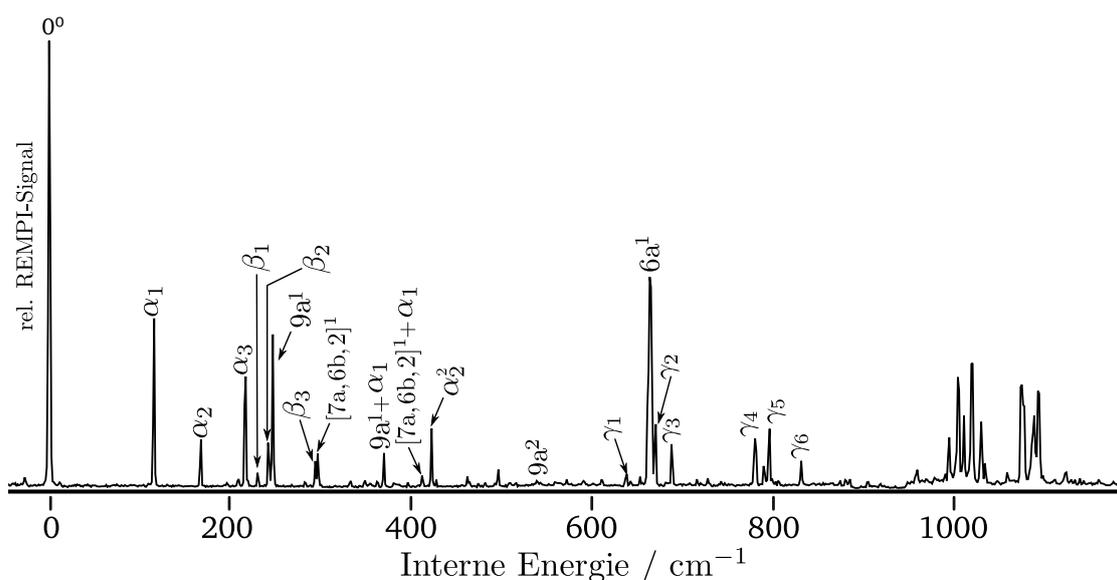


Abbildung 11.1.: (1+1') REMPI Spektrum des 1,4-Dichlor-2-fluorbenzols (1,4,2-DCFB).

Im REMPI Spektrum des 1,4,2-DCFBs konnten die Banden bei 247, 294 und 664 cm^{-1} Einfachanregungen der *in-plane* Moden $9a^1$, $[7a,6b,2]^1$ und $6a^1$ zugeordnet werden. Außerdem tritt der mit zwei Quanten angeregte Oberton der 9a bei 497 cm^{-1} auf. Die vorerst mit α_1 (116 cm^{-1}), α_2 (168 cm^{-1}), α_3 (217 cm^{-1}) und β_1 (230 cm^{-1}), β_2 (242 cm^{-1}), β_3 (294 cm^{-1}) bezeichneten Banden konnten mit den zwei niederfrequentesten

out-of-plane Moden v_1 und v_2 im S_1 ([17a,16a,11] und [11,5,17a,16a]) assoziiert werden. Die vorerst mit γ_1 - γ_6 (639, 671, 688, 781, 797 und 832 cm^{-1}) bezeichneten Moden konnten mit den Moden v_1 und v_{15} ($6a^1$) assoziiert werden. Die Banden im bei 370, 412 und 781 cm^{-1} passen zu den Kombinationsbanden $9a^1+\alpha_1$, $[7a,6b,2]^1+\alpha_1$ und $6a^1+\alpha_1$. Die Bande bei 423 cm^{-1} passt zu dem Oberton α_3^2 . Eine sichere Zuordnung der einzelnen Banden im Bereich zwischen 950 - 1150 cm^{-1} zu Normalmoden war nicht möglich (siehe 11.1.2).

11.1.2. Franck-Condon-Simulation des $^1A'S_1$ REMPI Spektrums

Das simulierte REMPI Spektrum des 1,4,2-DCFBS (Abb. 11.2) gibt die Lage aller *in-plane* Moden zugeordneten Banden gut wieder. Die $9a^1$ wurde zu 249 cm^{-1} , die $[7a,6b,2]^1$ zu 294 cm^{-1} und die $6a^1$ zu 668 cm^{-1} berechnet. Die entsprechenden berechneten Intensitäten der $9a^1$ und $[7a,6b,2]^1$ weichen vom gemessenen Spektrum ab. Die $6a^1$ stimmt gut in Intensität mit der zu 664 cm^{-1} bestimmten Bande im gemessenen REMPI Spektrum überein. Die Intensitätsverteilung der *out-of-plane* Moden zugeordneten Banden weicht signifikant vom gemessenen Spektrum ab. Dennoch liefert das simulierte REMPI Spektrum wichtige Hinweise auf eine hohe Aktivität der Mode v_1 ([17a,16a,11]). So wird im simulierten REMPI Spektrum im Bereich unterhalb von 245 cm^{-1} mit $[17a,16a,11]^2$ (56 cm^{-1}) und $[17a,16a,11]^4$ (112 cm^{-1}) eine kurze Progression der Mode v_1 beobachtet. Außerdem treten in diesem Bereich mit $[17a,16a,11]^1+[11,5,17a,16a]^1$ (171 cm^{-1}) und $[17a,16a,11]^3+[11,5,17a,16a]^1$ (227 cm^{-1}) Kombinationsbanden der Moden v_1 und v_2 auf. Des Weiteren werden Kombinationen der Mode v_1 mit jenen Moden prognostiziert, welche für die intensiven Übergänge bei 249 cm^{-1} ($9a^1$), 294 cm^{-1} ($[7a,6b,2]^1$) und 668 cm^{-1} ($6a^1$) verantwortlich sind: $9a^1+[17a,16a,11]^2$ (305 cm^{-1}), $[7a,6b,2]^1+[17a,16a,11]^2$ (350 cm^{-1}) und $6a^1+[17a,16a,11]^2$ (724 cm^{-1}). Die Frequenz der Mode v_1 im experimentellen REMPI Spektrum des 1,4,2-DCFBS, α_1 , wird zu deutlich höherer Energie ($+60\text{ cm}^{-1}$) bestimmt als Mode v_1 ([17a,16a,11]) der FC-Simulation. Entsprechend beobachtet man im experimentellen Spektrum auch eine Verschiebung um etwa $+60\text{ cm}^{-1}$ der Kombinationsbanden $9a^1+\alpha_1$ (370 cm^{-1}), $[7a,6b,2]^1+\alpha_1$ (412 cm^{-1}) und $6a^1+\alpha_1$ (781 cm^{-1}) gegenüber dem simulierten Spektrum (die jeweilige Verschiebung ist in Abb. 11.2 durch rote Pfeile angedeutet). Die Kombinationsbande $6a^1+\alpha_1$ scheint an einer Resonanzaufspaltung in die im simulierten Spektrum abwesenden Banden γ_1 - γ_6 beteiligt zu sein (siehe Diskussion). Im Bereich zwischen 950 - 1150 cm^{-1} des simulierten Spektrums zeigen sich die Banden bei 962 cm^{-1} ($[7a,6b,2]^1+6a^1$), 1017 cm^{-1} ($[12,1]^1$), 1072 cm^{-1} ($[9b,3]^1$) und 1139 cm^{-1} ($[3,9b]^1$) klar separiert voneinander. Im realen Spektrum hingegen beobachtet man in diesem Frequenzbereich eine Aufspaltung in mehrere, eng benachbarte Banden.

11.2. Der $^2A'D_0 \leftarrow ^1A'S_1$ Übergang in 1,4-Dichloro-2-fluorobenzol

Die MATI Spektren über die S_1 -Zwischenzustände 0^0 , α_1 , α_2 , β_2 und $9a^1$ sind in Abb. 11.3 bis 11.7 gezeigt. Der Ursprung des $D_0(^2A')$ Zustandes und damit die adiabatische

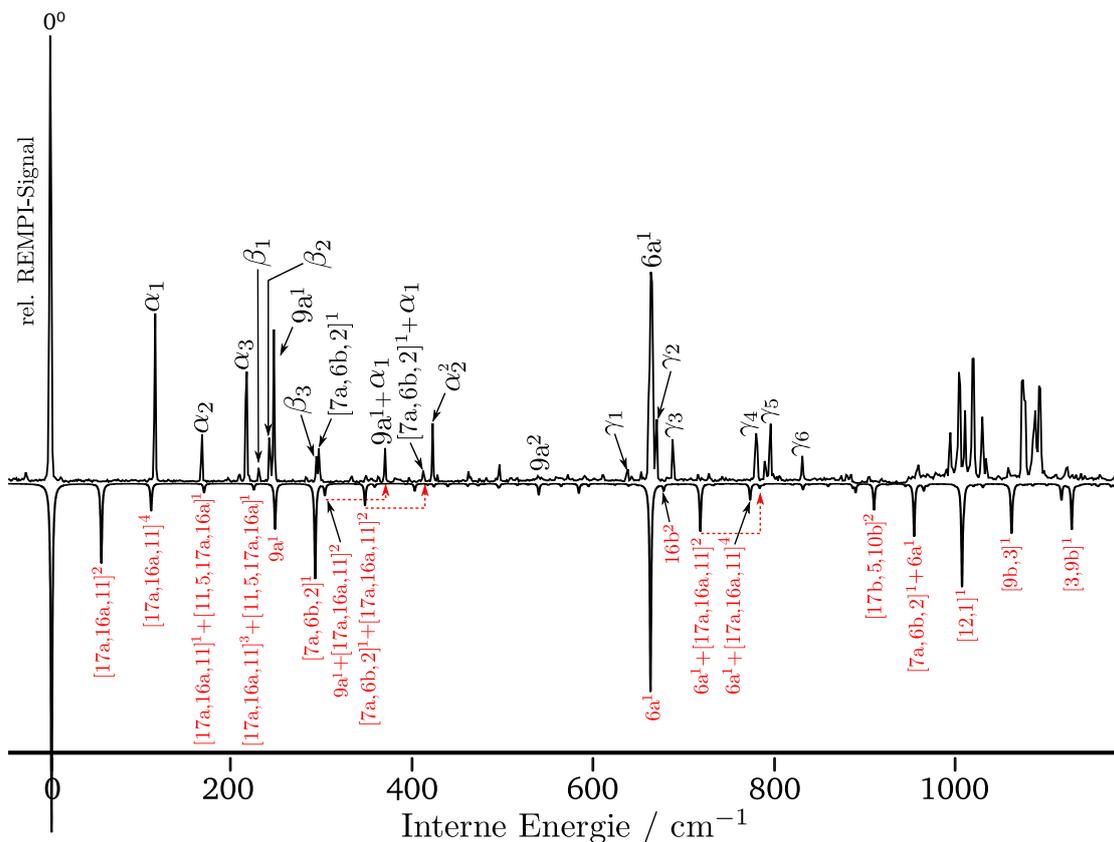


Abbildung 11.2.: Experimentelles (1+1') REMPI Spektrum des 1,4-Dichlor-2-fluorbenzols und Franck-Condon-Simulation des $S_1 \leftarrow S_0$ Übergangs in 1,4,2-DCFB (kopfstehend).

Ionisierungsenergie wurden zu $73293 \pm 7 \text{ cm}^{-1}$ ($9.0872 \pm 0.0007 \text{ eV}$) bestimmt. Der erhaltene Messwert liegt in perfekter Übereinstimmung mit dem zuvor mittels konventioneller Photoelektronenspektroskopie bestimmten Wertes von $9.09 \pm 0.02 \text{ eV}$ [101], weist aber eine wesentlich höhere Genauigkeit auf. Alle MATI Spektren sind in Einheiten interner Energie dargestellt, d. h. der Nullpunkt der Energieskala wurde auf den Ursprung des kationischen Grundzustandes festgelegt.

11.2.1. MATI Spektrum über den elektronischen Ursprung des S_1 Zustandes

Die allgemein hervorragende Übereinstimmung zwischen Experiment und FC-Simulation bezüglich des MATI Spektrums *via* 0-0 (Abb. 11.3) ließ eine detaillierte und sichere Zuordnung zu. Im Einklang mit den Symmetrierauswahlregeln zeigen alle zugeordneten Grundtöne, Obertöne und Kombinationsbanden a' Symmetrie. Der $\Delta v = 0$ Übergang zum Ursprung des kationischen Grundzustandes (D_0) wird sowohl im gemessenen als auch

im simulierten Spektrum als intensivste Bande beobachtet. Hauptmerkmale des MATI Spektrum über den elektronischen Ursprung im S_1 Zustand im gemessenen Bereich von ca. 1800 cm^{-1} sind die totalsymmetrischen (a') Moden $[7a,6b,2]^1$ (333 cm^{-1}), $6a^1$ (718 cm^{-1}), $[8b,19a]^1$ (1449 cm^{-1}), $[19a,19b]^1$ (1526 cm^{-1}) und $8a^1$ (1644 cm^{-1}). Ausgehend von der $[7a,6b,2]^1$ zeigt sich die Progression $[7a,6b,2]^2$ (665 cm^{-1}), $[7a,6b,2]^1+13^1$ (783 cm^{-1}), $[7a,6b,2]^1+[11,5]^1+10a^1$ (794 cm^{-1}), $[7a,6b,2]^1+6a^1$ (1050 cm^{-1}), $[7a,6b,2]^1+6a^2$ (1783 cm^{-1}), $[7a,6b,2]^1+[8b,19a]^1$ (1805 cm^{-1}). Des Weiteren beobachtet man ausgehend von der $6a^1$ die Progression $6a^1+[11,5]^2$ (1088 cm^{-1}), $6a^1+13^1$ (1175 cm^{-1}), $6a^1+[11,5]^1+10a^1$ (1203 cm^{-1}), $6a^2$ (1439 cm^{-1}). Daneben gewinnen die Grundtöne 13^1 (438 cm^{-1}), $[6a,6b]^1$ (532 cm^{-1}), 15^1 (1378 cm^{-1}) Intensität. Außerdem konnten die Banden bei 369 cm^{-1} , 464 cm^{-1} , 579 cm^{-1} und 1712 cm^{-1} den Moden $[11,5]^2$, $[11,5]^1+10a^1$, $10a^2$ und $[10b,17a,11]^2$ zugeordnet werden. Die mit Asterisk (*), Raute (#) und *dagger* (†) markierten Banden, bei 997 , 1246 und 1580 cm^{-1} konnten nicht eindeutig anhand des simulierten Spektrums zugeordnet werden. Abweichend vom gemessenen Spektrum zeigt die Simulation bei 262 cm^{-1} und 1282 cm^{-1} Banden, welche seitens der FC-Analyse der $[16a,17a]^1+[11,5]^1$ bzw. $[1,14]^1$ zugeordnet wurden. Außerdem sind die benachbarten Übergänge in die 13^1 und $[11,5]^1+10a^1$ deutlich verbreitert gegenüber dem simulierten MATI Spektrum.

11.2.2. MATI Spektrum über die $9a^1$ im S_1 Zustand

Im MATI Spektrum über die $9a^1$ konnte die Bande bei 264 cm^{-1} als $\Delta v = 0$ Übergang identifiziert werden. Auf diesem falschen Ursprung baut die gesamte Schwingungsprogression auf: $9a^1+[11,5]^1+[17a,16a]^1$ (531 cm^{-1}), $9a^1+[7a,2,6b]^1$ (597 cm^{-1}), $9a^1+[11,5]^2$ (633 cm^{-1}), $9a^1+13^1$ (700 cm^{-1}), $9a^1+[11,5]^1+10a^1$ (726 cm^{-1}), $9a^1+[6a,6b]^1$ (795 cm^{-1}), $9a^1+10a^2$ (836 cm^{-1}), $9a^1+[7a,2,6b]^2$ (926 cm^{-1}), $9a^1+6a^1$ (979 cm^{-1}), $9a^1+[7a,2,6b]^1+6a^1$ (1304 cm^{-1}), $9a^1+[11,5]^2+6a^1$ (1334 cm^{-1}), $9a^1+[9b,3]^1$ (1461 cm^{-1}). Abweichend vom gemessenen Spektrum stellt man fest, dass die Intensitäten der $9a^1$, $9a^1+[11,5]^1+[17a,16a]^1$ und $9a^1+6a^1$ von der Simulation überschätzt werden, während die Intensität der $9a^1+[7a,2,6b]^2$ überschätzt wird. Des Weiteren stellt man im gemessenen Spektrum eine signifikante Verbreiterung der benachbarten Banden $9a^1+13^1$ und $9a^1+[11,5]^1+10a^1$ gegenüber der Simulation fest.

11.2.3. MATI Spektrum über die α_1 im S_1 Zustand

Der Aufbau des MATI Spektrums über die α_1 lässt sich im Wesentlichen durch zwei Serien von Kombinationsbanden beschreiben, die vom Übergang in die $[17a,16a]^2$ bzw. $[11,5]^2$ (160 bzw. 367 cm^{-1}) aus ihren Ursprung nehmen. Die Übergänge in die $[17a,16a]^2$ und $[11,5]^2$ konnten somit als $\Delta v = 0$ Übergänge identifiziert werden. Die Zuordnung der Banden im MATI Spektrum über die α_1 zu Normalmoden basiert auf dem simulierten MATI Spektrum Abb. 11.5 unten. Generiert wurde das simulierte MATI Spektrum durch eine Franck-Condon-Analyse des Übergangs $D_0 \leftarrow S_1$ bei gleichzeitiger Anregung der Schwingungen v_1 und v_2 (im S_1) mit jeweils einem Quant. Ausgehend von dem Übergang bei 160 cm^{-1} ($[17a,16a]^2$) konnten die Kombinationsbanden $[17a,16a]^2+[7,6b,2]^1$ (495 cm^{-1}),

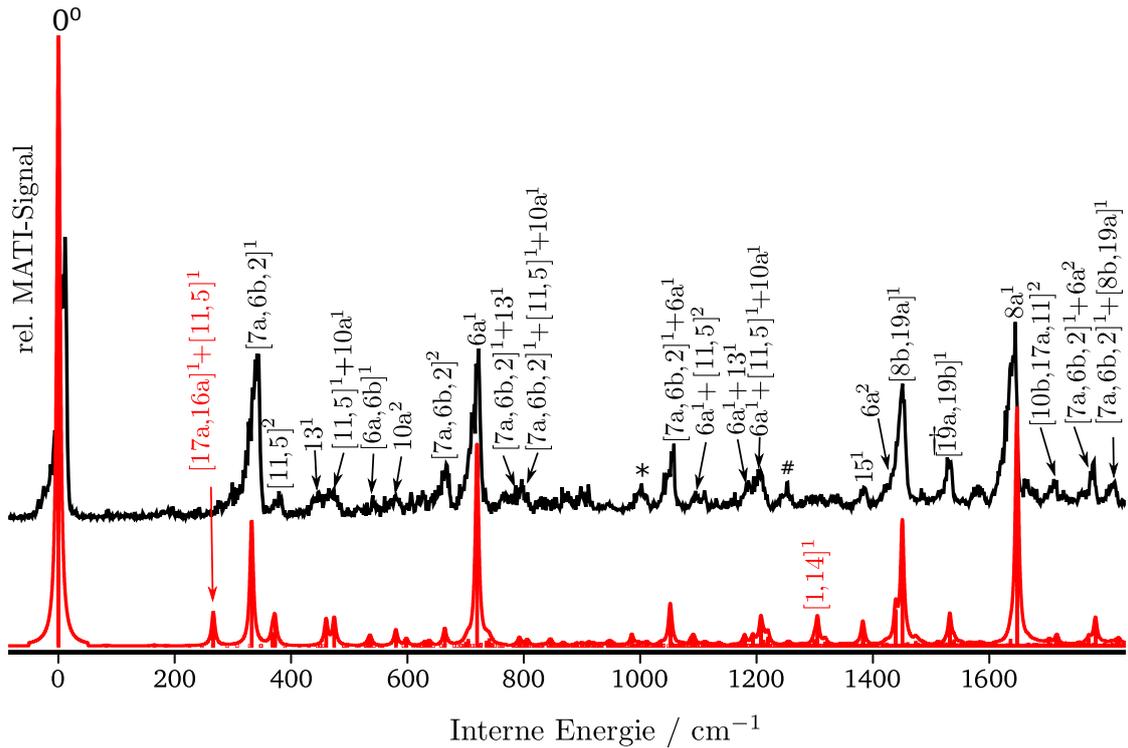


Abbildung 11.3.: (1+1') MATI Spektrum über den elektronischen Ursprung im S_1 des 1,4-Dichlor-2-fluorbenzols (oben), Franck-Condon-Simulation des $D_0 \leftarrow S_1$ Übergangs ausgehend vom schwingungslosen Grundniveau im S_1 (unten).

[17a,16a]²+[11,5]² (529 cm⁻¹), [17a,16a]²+13¹ (598 cm⁻¹), [17a,16a]²+[11,5]¹+10a¹ (627 cm⁻¹), [17a,16a]²+10a² (740 cm⁻¹), [17a,16a]²+[7,6b,2]² (821 cm⁻¹), [17a,16a]²+[7,6b,2]¹+6a¹ (1203 cm⁻¹), [17a,16a]²+[9b,3]¹ (1355 cm⁻¹), [17a,16a]²+[1,14]¹ (1448 cm⁻¹), [17a,16a]²+15¹ (1537 cm⁻¹) und [17a,16a]²+[8b,19a]¹ (1607 cm⁻¹) zugeordnet werden. Ausgehend von dem Übergang bei 367 cm⁻¹ ([11,5]²) finden sich Kombinationsbanden [11,5]²+[7,6b,2]¹ (695 cm⁻¹), [11,5]²+10a² (940 cm⁻¹), [11,5]²+6a² (1067 cm⁻¹) und [11,5]²+[7,6b,2]¹+6a¹ (1409 cm⁻¹). Ferner konnten die Banden bei 1183 und 1641 cm⁻¹ der [11,5]²+10a¹+6a¹ und 8a¹ zugeordnet werden. Die signifikantesten Abweichungen zum experimentellen Spektrum finden sich im Bereich zwischen 200 und 500 cm⁻¹. Die im simulierten Spektrum abwesende Bande bei 264 cm⁻¹ (*) kann der 9a¹ zugeordnet werden. Die Intensität der Bande bei 367 cm⁻¹ ([11,5]²) hingegen wird seitens der Simulation deutlich überschätzt. Ein Auftreten der intensiven Bande bei 466 cm⁻¹ ([11,5]¹+10a¹) im simulierten Spektrum kann im experimentellen Spektrum allenfalls als gering intensive Schulter zur benachbarten Bande bei 495 cm⁻¹ ([17a,16a]²+[7,6b,2]¹) beobachtet werden. Des Weiteren werden auch die absoluten Intensitäten des 0-0 und des $\Delta v = 0$ Übergangs von der Simulation überschätzt. Die benachbarten Übergänge

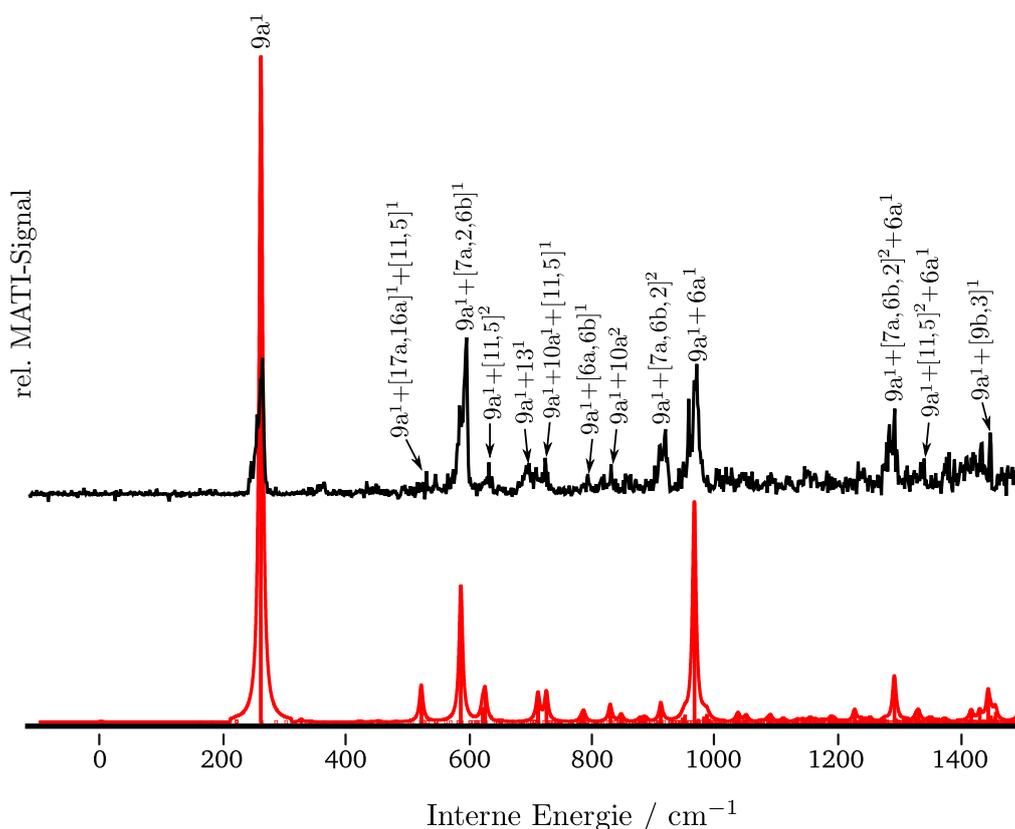


Abbildung 11.4.: (1+1') MATI Spektrum über die $9a^1$ des 1,4-Dichlor-2-fluorbenzols (oben), Franck-Condon-Simulation des $D_0 \leftarrow S_1$ Übergangs bei Anregung der $9a$ mit einem Quant in S_1 (unten).

in die $[17a, 16a]^2 + 13^1$ (598 cm^{-1}) und $[17a, 16a]^2 + [11, 5]^1 + 10a^1$ (627 cm^{-1}) zeigen sich im realen Spektrum verbreitert und weiter voneinander entfernt als von der Simulation prognostiziert. Weiterhin beobachtet man im realen Spektrum eine gegenüber dem simulierten Spektrum erhöhte Intensität der Bande bei 821 cm^{-1} ($[17a, 16a]^2 + [7, 6b, 2]^2$). Die Bande bei 1249 cm^{-1} (#) konnte nicht sicher anhand der quantenchemischen Rechnungen zugeordnet werden.

11.2.4. MATI Spektrum über die α_2 , α_3 , β_2 im S_1 Zustand

In diesem Abschnitt sollen die MATI Spektren über die α_2 , α_3 , β_2 gemeinsam beschrieben werden, da die Zuordnung inhaltlich aufeinander aufbaut. Zum besseren Verständnis wird zunächst mit dem MATI Spektrum über die α_3 begonnen.

MATI Spektrum über die α_3 . Eine direkte Zuordnung der Banden im MATI Spektrum über die α_3 anhand einer entsprechenden FC-Analyse ist hier nicht möglich, da

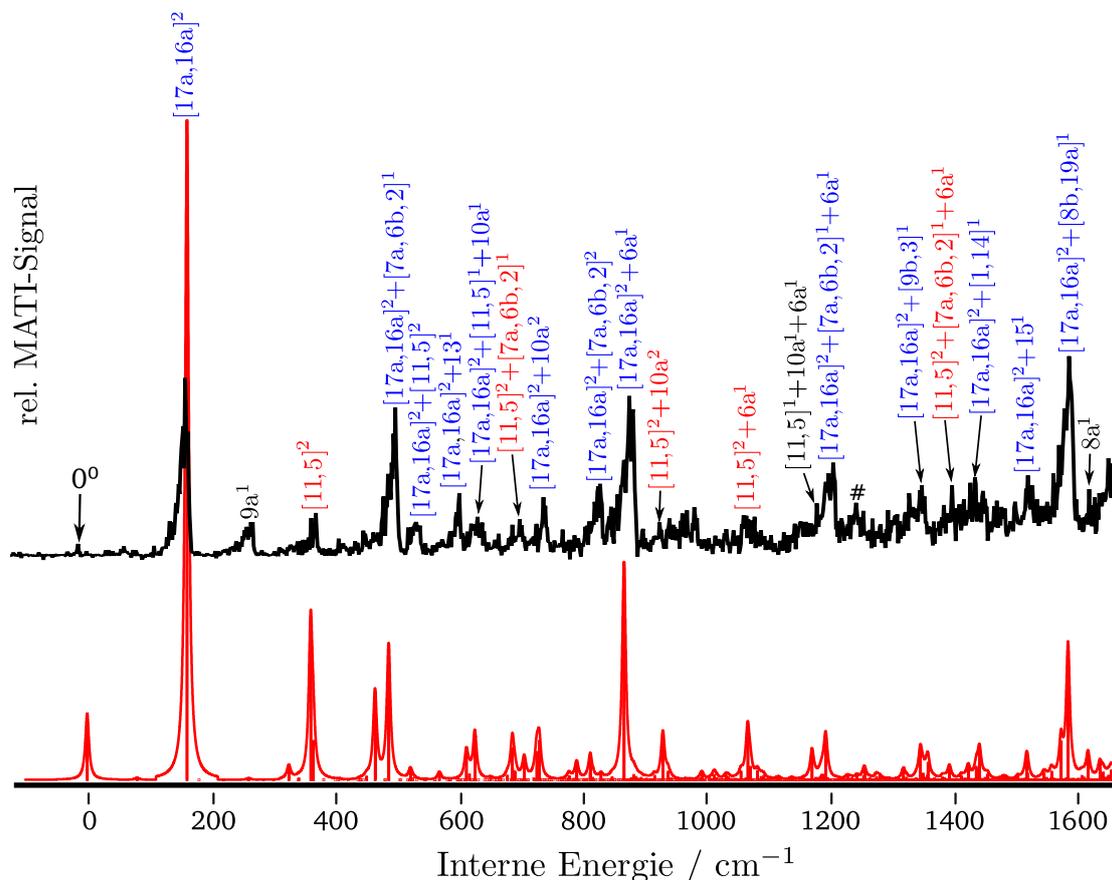


Abbildung 11.5.: (1+1') MATI Spektrum über die α_1 des 1,4-Dichlor-2-fluorbenzols (oben), Franck-Condon-Simulation des $D_0 \leftarrow S_1$ Übergangs bei Anregung der Moden v_1 und v_2 mit jeweils einem Quant im S_1 (unten).

kein entsprechender Zwischenzustand $|\alpha_3\rangle$ mit Hilfe der quantenchemischen Rechnungen präpariert werden konnte (vgl. Kap. 11.1.2). Die Untersuchungen zum REMPI Spektrum des 1,4,2-DCFBs haben eine Assoziation der mit α_3 bezeichneten Bande zu den S_1 -Schwingungen v_1 und v_2 nahegelegt. Daher wurde als Hilfsmittel bei der Zuordnung eine Reihe von FC-Analysen des $D_0 \leftarrow S_1$ Übergangs durchgeführt, bei denen verschiedene Kombinationen von $|v_1\rangle$ und $|v_2\rangle$ als Zwischenzustände probiert wurden. Die beste Übereinstimmung zum experimentell bestimmten MATI Spektrum des 1,4,2-DCFBs über die α_3 ergab dabei die FC-Analyse unter Verwendung des mit drei Quanten angeregten Zwischenzustandes $|v_2\rangle^3$ (Abb. 11.6 unten). Der Aufbau des MATI Spektrums über die α_3 lässt sich im Wesentlichen durch drei Serien von Kombinationsbanden beschreiben, die vom Übergang in die $9a^1$ (264 cm⁻¹), $[17a,16a]^2+[11,5]^1$ (361 cm⁻¹) und $[17a,16a]^1+[11,5]^2$ (464 cm⁻¹) aus ihren Ursprung nehmen. Die Übergänge in die $9a^1$, $[17a,16a]^2+[11,5]^1$ und $[17a,16a]^1+[11,5]^2$ konnten somit als $\Delta v = 0$ Übergänge identifiziert werden. Ausgehend von dem Übergang bei 264 cm⁻¹ ($9a^1$) konnten die Kom-

binationsbanden $9a^1+[7a,2,6b]^1$ (593 cm^{-1}), $9a^1+[11,5]^1+10a^1$ (730 cm^{-1}), $9a^1+[7a,2,6b]^2$ (923 cm^{-1}), $9a^1+6a^1$ (973 cm^{-1}) und $9a^1+[11,5]^2+6a^1$ (1347 cm^{-1}) zugeordnet werden. Ausgehend von dem Übergang bei 361 cm^{-1} ($[17a,16a]^2+[11,5]^1$) finden sich Kombinationsbanden $[17a,16a]^2+[11,5]^2$ (540 cm^{-1}), $[17a,16a]^2+[11,5]^1+[7a,2,6b]^1$ (690 cm^{-1}), $[17a,16a]^2+[11,5]^1+13^1$ (824 cm^{-1}) und $[17a,16a]^2+[11,5]^1+6a^1$ (1074 cm^{-1}). Ausgehend von dem Übergang bei 464 cm^{-1} ($[17a,16a]^1+[11,5]^2$) finden sich Kombinationsbanden $[17a,16a]^1+[11,5]^2+[7a,2,6b]^1$ (789 cm^{-1}) und $[17a,16a]^1+[11,5]^2+6a^1$ (1171 cm^{-1}). Ferner wird die Kombinationsbande $[11,5]^3+10a^2$ bei 1134 cm^{-1} im MATI Spektrum über die α_3 beobachtet. Interessanterweise handelt es sich bei den auf $[17a,16a]^2+[11,5]^1$ und $[17a,16a]^1+[11,5]^2$ aufbauenden Progressionen um formal symmetrieverbotene Übergänge. Daneben treten die ebenfalls symmetrieverbotenen Übergänge in die $[17a,16a]^1$ (70 cm^{-1}) und $[11,5]^1$ (178 cm^{-1}) auf. Außerdem tritt der erste Oberton der $[17a,16a]$, $[17a,16a]^2$, bei 160 cm^{-1} auf. Die größten Abweichungen zwischen Experiment und Simulation stellt man für die Intensitäten im Bereich zwischen 500 und 900 cm^{-1} fest. Eine Zuordnung der Banden in diesem Bereich ist dennoch aufgrund übereinstimmender Frequenzen möglich. Die mit (*) und (#) markierten Moden konnten nicht eindeutig anhand der quantenchemischen Rechnungen zugeordnet werden.

MATI Spektrum über die α_2 . Der Aufbau des MATI Spektrums über die α_2 lässt sich im Wesentlichen durch zwei Serien von Kombinationsbanden beschreiben, die vom Übergang in die $9a^1$ (265 cm^{-1}) und $[17a,16a]^2+[11,5]^1$ (368 cm^{-1}) aus ihren Ursprung nehmen. Die Übergänge in die $[17a,16a]^3$ und $[17a,16a]^2+[11,5]^1$ konnten somit als $\Delta v = 0$ Übergänge identifiziert werden. Da mithilfe der quantenchemischen Rechnungen kein adäquater Zwischenzustand präpariert werden konnte, um *per* FC-Analyse das MATI über die α_2 zu simulieren, basiert die Zuordnung der Banden im MATI Spektrum über die α_2 auf dem Vergleich zu den MATI Spektren über die $9a^1$ und α_3 . Ausgehend von dem Übergang bei 265 cm^{-1} ($9a^1$) konnten die Kombinationsbanden $9a^1+[7a,2,6b]^1$ (592 cm^{-1}), $9a^1+[11,5]^1+10a^1$ (729 cm^{-1}) und $9a^1+6a^1$ (976 cm^{-1}) zugeordnet werden. Ausgehend von dem Übergang bei 368 cm^{-1} ($[17a,16a]^2+[11,5]^1$) konnten die Kombinationsbanden $[17a,16a]^2+[11,5]^1+[7a,2,6b]^1$ (692 cm^{-1}), $[17a,16a]^2+[11,5]^2$ (535 cm^{-1}), $[17a,16a]^2+[11,5]^1+[7a,2,6b]^1$ (692 cm^{-1}) und $[17a,16a]^2+[11,5]^1+6a^1$ (1069 cm^{-1}) zugeordnet werden. Daneben treten die $[17a,16a]^1$ bei 70 cm^{-1} und die $[17a,16a]^2$ bei 160 cm^{-1} auf. Im Vergleich zum MATI Spektrum über die α_3 stellt man fest, dass der Übergang in die $[17a,16a]^2+[11,5]^1$ eine wesentlich geringere, der Übergang in die $[17a,16a]^2$ eine wesentlich höhere Intensität aufweist. Die im MATI Spektrum über α_3 auftretende Bande bei 464 cm^{-1} fehlt im MATI Spektrum über α_2 . Die im MATI Spektrum über die α_2 bei 446 bzw. 491 cm^{-1} beobachteten Banden (*, #) konnten nicht weiter zugeordnet werden. Die intensive Bande bei 878 cm^{-1} (†) konnte ebenfalls nicht weiter zugeordnet werden. Auch im MATI Spektrum über die α_2 werden, mit Ausnahme des Übergangs in die $[17a,16a]^2$, nur Übergänge beobachtet, die a" symmetrischen Moden zuzuordnen sind.

MATI Spektrum über die β_2 . Die Zuordnung des MATI Spektrums über die β_2 erfolgte ebenfalls anhand eines Vergleichs zu den MATI Spektren über die $9a^1$ und α_3 . Ausgehend von dem Übergang bei 264 cm^{-1} ($9a^1$) konnten die Kombinationsbanden

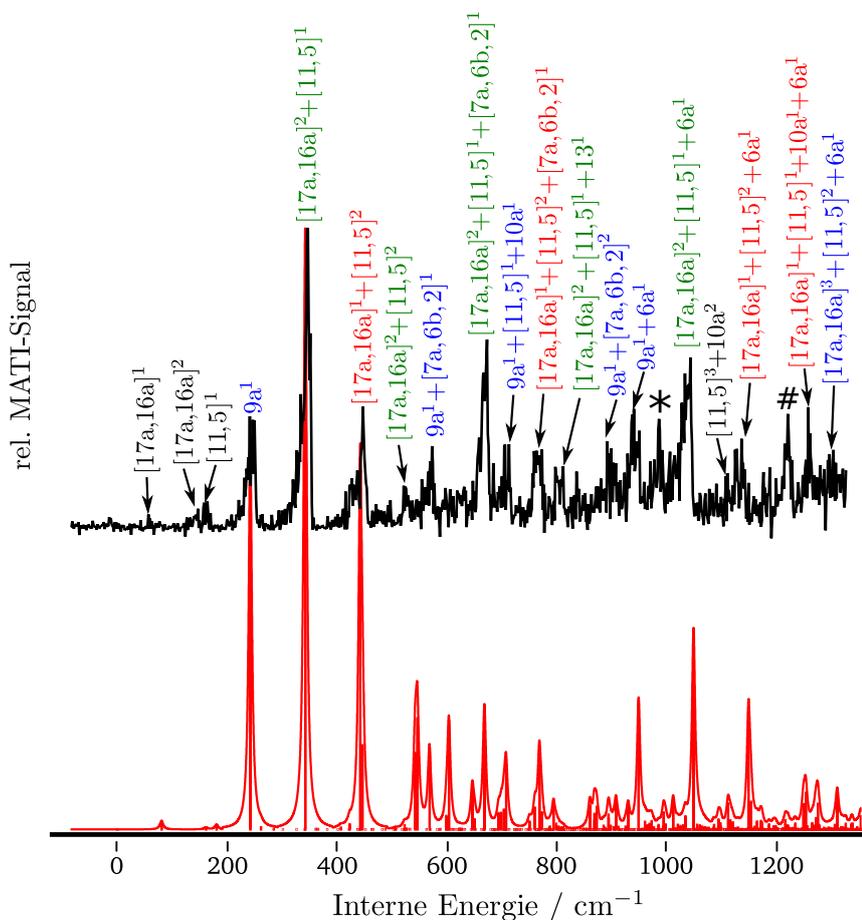


Abbildung 11.6.: (1+1') MATI Spektrum über die α_3 des 1,4-Dichlor-2-fluorbenzols (oben), Franck-Condon-Simulation des $D_0 \leftarrow S_1$ Übergangs bei Anregung der ν_2 mit drei Quanten im S_1 (unten).

$9a^1+[7a,2,6b]^1$ (596 cm^{-1}), $9a^1+[11,5]^2$ (633 cm^{-1}), $9a^1+[7a,2,6b]^2$ (926 cm^{-1}), $9a^1+6a^1$ (980 cm^{-1}) zugeordnet werden. Daneben beobachtet man bei 361 cm^{-1} den Übergang in die $[17a,16a]^2+[11,5]^1$ mit, im Vergleich zum MATI Spektrum über die β_2 , geringer Intensität. Außerdem konnte die Bande bei 530 cm^{-1} der $[17a,16a]^2+[11,5]^2$ zugeordnet werden. Auffällig, im Vergleich zum MATI Spektrum über die β_2 , ist die hohe Intensität des Übergangs bei 164 cm^{-1} ($[11,5]^1$). Die mit (*), (#) und (†) markierten Banden konnten nicht sicher zugeordnet werden. Aufgrund der hohen Intensität der $[11,5]^1$ zugeordneten Bande liegt die Vermutung nahe, dass es sich hier ebenfalls um einen $\Delta v = 0$ Übergang handelt. Daneben tritt die mit zwei Quanten angeregte Mode $[17a,16a]^2$ bei 164 cm^{-1} auf.

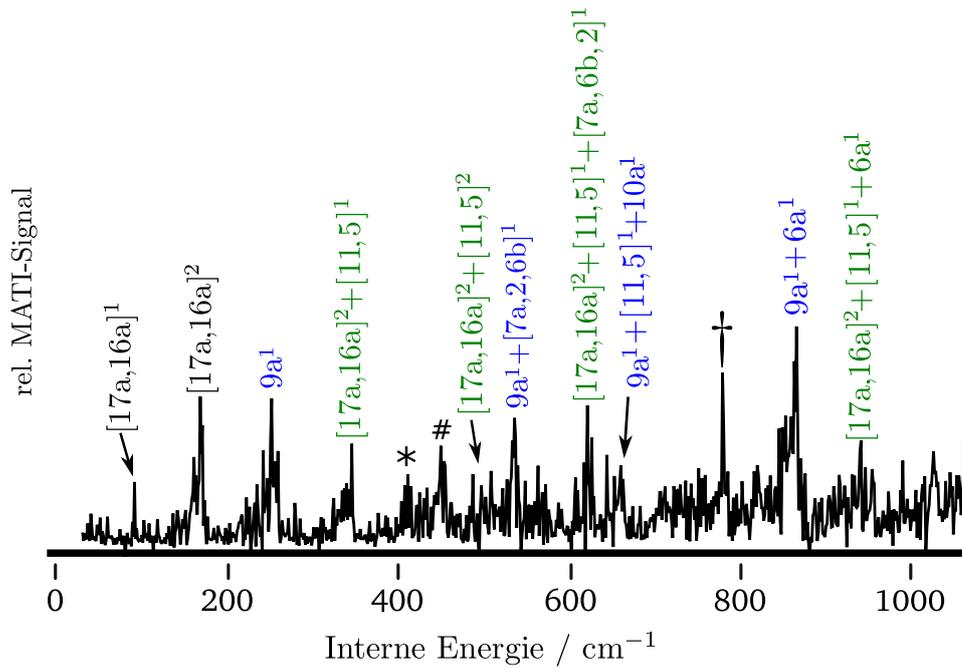


Abbildung 11.7.: (1+1') MATI Spektrum über die α_2 des 1,4-Dichlor-2-fluorbenzols.

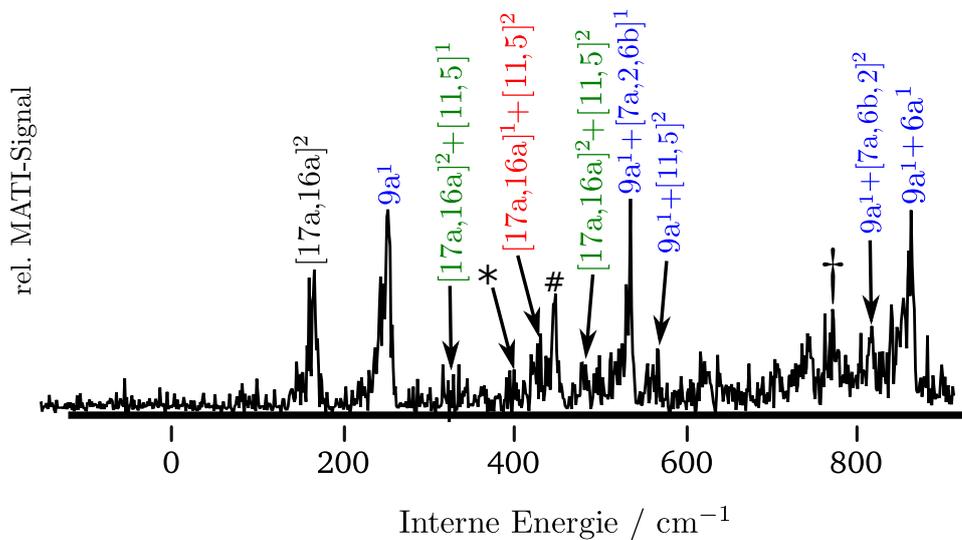


Abbildung 11.8.: (1+1') MATI Spektrum über die β_2 des 1,4-Dichlor-2-fluorbenzols.

11.2.5. Duschinsky-Analysen

Zunächst wurden die Auslenkungsmuster der 1,4,2-DCFB Grundzustandsmoden auf jene des Benzols abgebildet (Abb. 11.9 (a)). Abb. 11.9 zeigt ein Graustufen-Plot der Duschinsky-Matrix, der die Grundzustandsmoden des 1,4,2-DCFB (Ordinate) mit denen des Benzols (Abzisse) korreliert. Die Analyse zeigt, dass sich die Moden v_{12} , v_{13} und v_{23} - v_{27} des 1,4,2-DCFBs gut durch die ursprünglich für Benzol gefundene Nomenklatur beschreiben lassen (Wilson: 6a, 4, 15, 19a, 19b, 8b, 8a). Der Hauptcharakter dieser Moden entspricht zu über 50% der einer Benzolmode, die Beimischungen weiterer Benzolmoden ist nicht signifikant. Die Moden v_5 und v_7 besitzen zwar auch hauptsächlich den Charakter einer einzelnen Benzolmode (Wilson: 10a bzw. 13), allerdings ist dieser mit 26 bzw. 12% nur schwach ausgeprägt; der Nebencharakter ist, wie in Abb. 11.9 (a) zu sehen, sehr diffus. Insgesamt besitzen 10 Moden des 1,4,2-DCFBs ausreichende Ähnlichkeit zu den originären Benzolmoden, um mit der herkömmlichen Wilson-Nomenklatur beschrieben werden zu können (vgl. Tab. 11.1). Alle übrigen 1,4,2-DCFB Moden unterliegen teils starker Mischung, sodass eine Eins-zu-eins-Korrelation mit Benzolmoden nicht mehr gegeben ist. Der reinste Benzolcharakter (80%) aller a" Moden wird für Mode v_8 (*mixed* Wilson: 16b,(11)) gefunden (vgl. Mode v_8 in 1,2,4-/1,3,4-DCFB). Um das Maß an *Duschinsky mixing* nach elektronischer Anregung des 1,4,2-DCFBs beurteilen zu können, wurden die Moden des angeregten Zustands (S_1) mit jenen des elektronischen Grundzustands korreliert (Abb. 11.9 (b)).

Nach elektronischer Anregung in den S_1 Zustand bewahren die Moden v_3 , v_5 , v_6 , v_8 , v_{15} , v_{17} und v_{30} zu über 90% ihren Grundzustands-Charakter. Alle übrigen 1,4,2-DCFB Moden unterliegen teils starker Mischung, wobei der Hauptcharakter im Allgemeinen dominiert. Die Moden v_{14} , v_{24} , v_{25} und v_{26} im S_1 Zustand besitzen mit einem Hauptcharakter von unter 50% (und stark ausgeprägten Nebencharakteren) die geringste Ähnlichkeit zu den Grundzustandsmoden des 1,4,2-DCFBs. Wie bereits für das 1,2,4-, 1,3,4- und 1,3,5-DCFB beobachtet, treten Paare von Moden auf, die hinsichtlich ihres Haupt- und Nebencharakters invertiert sind (Moden v_{18} , v_{19} ; v_{21} , v_{22} ; v_{24} , v_{25} ; v_{28} , v_{29}). Einige Moden ändern ihre Reihenfolge hinsichtlich ihrer Frequenz beim Übergang vom Grund- (S_0) in den angeregten Zustand (S_1). Beispielsweise ist die Mode v_3 im Grundzustand, [11,5], mit der Mode v_2 im angeregten Zustand (S_1) zu assoziieren, Mode v_4 im S_0 (9a) wird zu Mode v_5 im S_1 usw. (siehe Tab. 11.2). Interessanterweise ergibt die Duschinsky-Analyse für die S_1 -Moden v_1 und v_2 , dass es sich bei beiden um Mischungen der a" symmetrischen Grundzustandsmoden [17a,16a] und [11,5] handelt.

Im kationischen Grundzustand (D_0) lässt sich die große Mehrzahl der Moden einer einzelnen Grundzustandsmode zuordnen. Dies kann als geringe Abweichungen von der Winkelhalbierenden in Abb. 11.9 (d) beobachtet werden. Ausnahmen bilden die Paare invertierter Moden (Moden v_{18} , v_{19} ; v_{25} , v_{26} ; v_{29} , v_{30} in Tab. 11.3), die im wesentlichen binäre Mischungen zweier Grundzustandsmoden darstellen. Vergleicht man die Moden im D_0 mit denjenigen im S_0 hinsichtlich ihrer Reihenfolge, so stellt man auch beim 1,4,2-DCFB Abweichungen fest. So ist die Mode v_3 im Grundzustand, [11,5], mit der Mode v_2 im kationischen Grundzustands (D_0) zu identifizieren, Mode v_7 im S_0 wird zu Mode v_8 im D_0 , Mode v_{10} zu Mode v_{11} und Mode v_{21} zu v_{22} . Interessanterweise entsprechen die Moden

v_1 ([17a,16a]) und v_2 ([11,5]) im D_0 fast vollständig ihren Pendanten im Grundzustand v_1 ([17a,16a]) und v_3 ([11,5]) entsprechen, während Moden v_1 und v_2 im S_1 ([17a,16a,11] bzw. [11,5,17a,16a]) Mischungen der Grundzustandsmoden [17a,16a] und [11,5] darstellen.

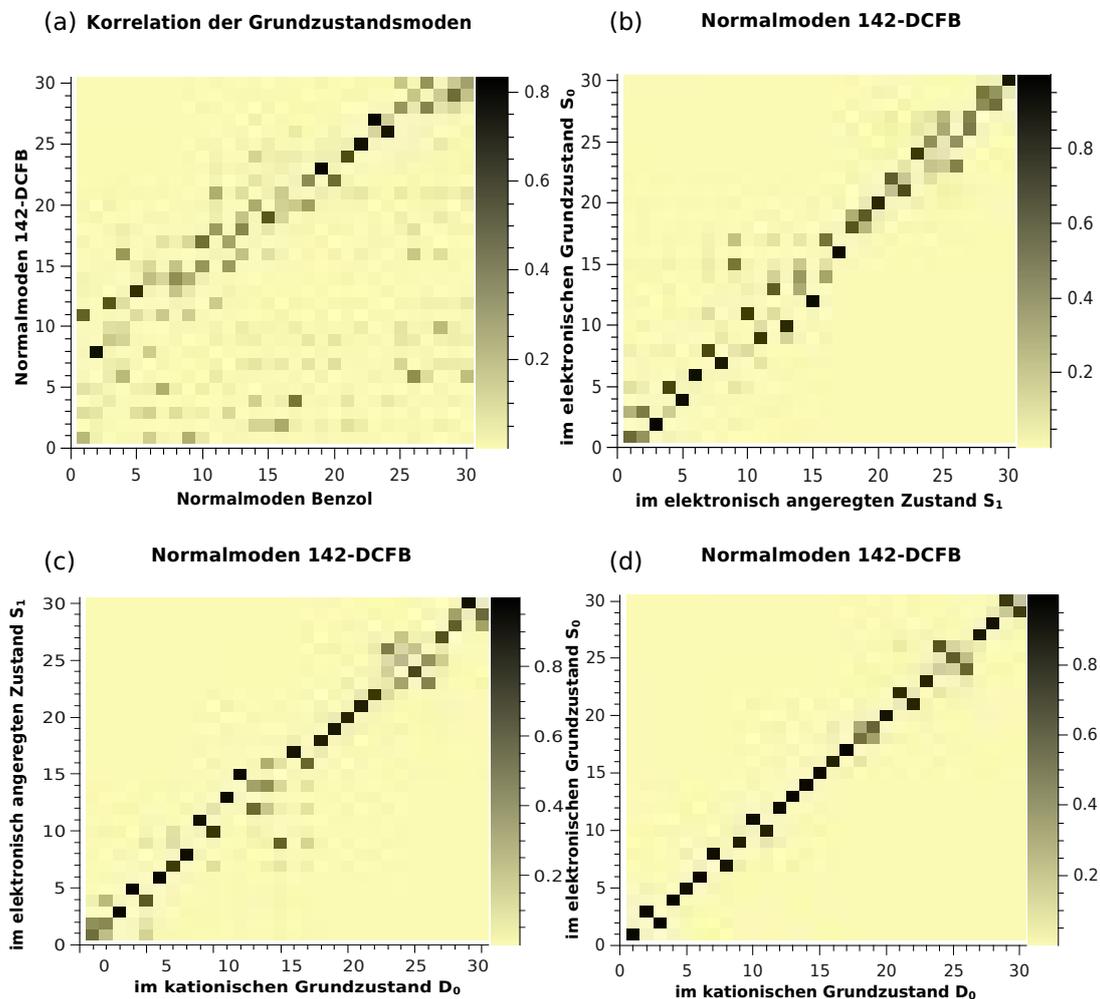


Abbildung 11.9.: Duschinsky-Matrix Korrelation folgender Normalmoden: (a) Normalmoden im S_0 des Benzols (Abzisse) und des 1,4-Dichlor-2-fluorbenzols (1,4,2-DCFB) (Ordinate), (b) Normalmoden im S_0 (Ordinate) und S_1 (Abzisse) des 1,4,2-DCFBs, (c) Normalmoden im S_1 (Ordinate) und D_0 (Abzisse) des 1,4,2-DCFBs, (d) Normalmoden im S_0 (Ordinate) und D_0 (Abzisse) des 1,4,2-DCFBs. Der Grad der Korrelation eines jeden Paares von Normalmoden wird als Graustufenwert angegeben - je dunkler dieser Wert, desto höher die Korrelation.

Tabelle 11.1.: Vergleich zwischen gemessenen und berechneten Normalmoden im elektronischen Grundzustand (S_0) von 1,4,2-DCFB.

1,4-Dichlor-2-fluorbenzol Normalmoden S_0 C_s							
Mode	Hauptbeiträge von Benzolmoden v_x^a [%]	Sym.	Mixed Wilson	Wilson	Freq. ^c _{exp} [cm ⁻¹]	Freq. _{calc} [cm ⁻¹]	
v_1^b	0.26 x v_9^a , 0.22 x v_1^a , 0.15 x v_6^a	a ^{''}	[17a,16a],(11)	-	110	98	
v_2^b	0.28 x v_{17}^a , 0.15 x v_{14}^a , 0.11 x v_{15}^a	a [']	[9a,18a],(18b)	-	160	208	
v_3^b	0.13 x v_6^a , 0.11 x v_{12}^a	a ^{''}	[11,5]	-	210	215	
v_4^b	0.46 x v_{17}^a , 0.13 x v_{14}^a	a [']	9a,(18a)	9a	265	252	
v_5^b	0.26 x v_9^a	a ^{''}	10a	10a	-	310	
v_6^b	0.36 x v_{26}^a , 0.21 x v_4^a , 0.20 x v_{30}^a	a [']	[7a,6b,2]	-	340	328	
v_7^b	0.12 x v_{25}^a	a [']	13	13	-	399	
v_8^b	0.80 x v_2^a , 0.15 x v_6^a	a ^{''}	16b,(11)	16b	450	455	
v_9^b	0.16 x v_3^a , 0.13 x v_4^a	a [']	[6a,6b]	-	530	517	
v_{10}^b	0.22 x v_{28}^a , 0.11 x v_4^a , 0.10 x v_3^a	a [']	[20a,6b,4]	-	570	575	
v_{11}^b	0.51 x v_1^a , 0.16 x v_9^a , 0.15 x v_7^a	a ^{''}	16a,(17a,10a)	16a	-	652	
v_{12}^b	0.56 x v_3^a , 0.15 x v_{11}^a , 0.10 x v_4^a	a [']	6a,(1,6b)	6a	700	715	
v_{13}^b	0.69 x v_5^a , 0.19 x v_8^a	a ^{''}	4,(10b)	4	-	724	
v_{14}^b	0.36 x v_8^a , 0.26 x v_9^a , 0.20 x v_6^a , 0.12 x v_7^a	a ^{''}	[10b,17a,11],(10a)	-	-	838	
v_{15}^b	0.33 x v_{10}^a , 0.33 x v_{12}^a , 0.18 x v_8^a , 0.11 x v_6^a	a ^{''}	[17b,5,10b],(11)	-	860	861	
v_{16}^b	0.33 x v_4^a , 0.19 x v_{13}^a , 0.18 x v_{26}^a , 0.10 x v_{28}^a	a [']	[6b,12,7a],(20a)	-	-	900	
v_{17}^b	0.47 x v_{10}^a , 0.30 x v_{12}^a , 0.11 x v_9^a	a ^{''}	[17b,5],(17a)	-	-	968	
v_{18}^b	0.40 x v_{13}^a , 0.33 x v_{11}^a	a [']	[12,1]	-	1050	1076	
v_{19}^b	0.55 x v_{15}^a , 0.17 x v_{13}^a , 0.13 x v_{16}^a	a [']	[18b,12],(14)	-	1090	1109	
v_{20}^b	0.32 x v_{18}^a , 0.27 x v_{20}^a , 0.16 x v_{17}^a , 0.13 x v_{16}^a	a [']	[9b,3],(9a,14)	-	-	1155	
v_{21}^b	0.26 x v_{11}^a , 0.15 x v_{16}^a , 0.10 x v_{13}^a	a [']	[1,14],(12)	-	1220	1257	
v_{22}^b	0.47 x v_{20}^a , 0.36 x v_{18}^a	a [']	[3,9b]	-	1270	1282	
v_{23}^b	0.83 x v_{19}^a	a [']	15	15	-	1306	
v_{24}^b	0.58 x v_{21}^a , 0.13 x v_{14}^a	a [']	19a,(18a)	19a	1480	1411	
v_{25}^b	0.79 x v_{22}^a	a [']	19b	19b	1570	1508	
v_{26}^b	0.77 x v_{24}^a , 0.14 x v_{23}^a	a [']	8b,(8a)	8b	1590	1613	
v_{27}^b	0.82 x v_{23}^a , 0.15 x v_{24}^a	a [']	8a,(8b)	8a	-	1619	
v_{28}^b	0.39 x v_{27}^a , 0.32 x v_{25}^a , 0.14 x v_{29}^a	a [']	[7b,13],(20b)	-	-	3194	
v_{29}^b	0.46 x v_{29}^a , 0.18 x v_{30}^a , 0.17 x v_{28}^a , 0.17 x v_{26}^a	a [']	[20b,2],(20a,7a)	-	-	3210	
v_{30}^b	0.34 x v_{27}^a , 0.31 x v_{30}^a , 0.17 x v_{25}^a , 0.15 x v_{29}^a	a [']	[7b,2],(13,20b)	-	-	3214	

^a Normalmoden des Benzols im elektronischen Grundzustand (S_0).

^b Normalmoden des 1,4-Dichlor-2-fluorbenzols im elektronischen Grundzustand.

^c Raman-Bande aus Ref. [106].

Tabelle 11.2.: Vergleich zwischen gemessenen und berechneten Normalmoden im elektronisch angeregten Zustand (S_1) von 1,4,2-DCFB.

1,4-Dichlor-2-fluorobenzol Normalmoden S_1 C_s							
Mode	Hauptbeiträge von 1,4,2-DCFB Grundzustandsmoden v_x^a [%]	Sym.	Mixed Wilson	Wilson	Freq. ^{exp} [cm ⁻¹]	Freq. ^{calc} [cm ⁻¹] ^c	
v_1^b	0.59 x v_1^a , 0.27 x v_3^a , 0.10 x v_5^a	a"	[17a,16a,11],(5,10a)	-	-	28	
v_2^b	0.52 x v_3^a , 0.14 x v_1^a	a"	[11,5,17a,16a]	-	-	143	
v_3^b	1.00 x v_2^a	a'	[9a,18a]	-	-	210	
v_4^b	0.73 x v_5^a , 0.17 x v_3^a	a"	10a,(11,5)	10a	-	221	
v_5^b	1.00 x v_4^a	a'	9a,(18a)	9a	247	249	
v_6^b	1.00 x v_6^a	a'	[7a,6b,2]	-	297	294	
v_7^b	0.72 x v_8^a , 0.11 x v_{11}^a	a"	16b,(11,16a,17a,10a)	16b	-	341	
v_8^b	0.91 x v_7^a	a'	13	13	-	427	
v_9^b	0.53 x v_{15}^a , 0.22 x v_{17}^a , 0.10 x v_5^a	a"	[17b,5,10b],(11,17a,10a)	-	-	449	
v_{10}^b	0.77 x v_{11}^a , 0.11 x v_8^a	a"	16a,(17a,10a,16b,11)	16a	-	486	
v_{11}^b	0.79 x v_9^a , 0.10 x v_{10}^a	a'	[6a,6b],(20a,6b,4)	-	-	501	
v_{12}^b	0.62 x v_{13}^a , 0.16 x v_{14}^a , 0.10 x v_{11}^a	a"	[4,10b],(17a,11,10a)	-	-	564	
v_{13}^b	0.85 x v_{10}^a , 0.14 x v_9^a	a'	[20a,6b,4],(6a)	-	-	568	
v_{14}^b	0.40 x v_{14}^a , 0.32 x v_{13}^a , 0.19 x v_{15}^a	a"	[10b,17a,11],(10a,4,17b,5)	-	-	605	
v_{15}^b	0.97 x v_{12}^a	a'	6a,(1,6b)	6a	664	668	
v_{16}^b	0.55 x v_{17}^a , 0.34 x v_{14}^a , 0.10 x v_{15}^a	a"	[17b,5,17a],(11,10b,17a,10a)	-	-	800	
v_{17}^b	0.98 x v_{16}^a	a'	[6b,12,7a],(20a)	-	-	867	
v_{18}^b	0.68 x v_{18}^a , 0.29 x v_{19}^a	a'	[12,1],(18b,14)	-	-	1017	
v_{19}^b	0.63 x v_{19}^a , 0.28 x v_{18}^a	a'	[18b,12],(14,1)	-	-	1040	
v_{20}^b	0.86 x v_{20}^a	a'	[9b,3],(9a,14)	-	-	1072	
v_{21}^b	0.63 x v_{22}^a , 0.23 x v_{21}^a	a'	[3,9b],(1,14,12)	-	-	1139	
v_{22}^b	0.70 x v_{21}^a , 0.21 x v_{22}^a	a'	[1,14],(12,3,9b)	-	-	1215	
v_{23}^b	0.78 x v_{24}^a	a'	19a,(18a)	19a	-	1316	
v_{24}^b	0.42 x v_{25}^a , 0.22 x v_{23}^a , 0.11 x v_{22}^a , 0.10 x v_{24}^a	a'	[19b,15],(3,9b,19a,18a)	-	-	1352	
v_{25}^b	0.30 x v_{26}^a , 0.27 x v_{27}^a , 0.19 x v_{23}^a	a'	[8b,8a,15]	-	-	1398	
v_{26}^b	0.49 x v_{23}^a , 0.42 x v_{25}^a	a'	[15,19b]	-	-	1435	
v_{27}^b	0.51 x v_{26}^a , 0.48 x v_{27}^a	a'	[8b,8a]	-	-	1492	
v_{28}^b	0.55 x v_{29}^a , 0.42 x v_{28}^a	a'	[20b,2,7b,13],(20a,7a)	-	-	3121	
v_{29}^b	0.58 x v_{28}^a , 0.39 x v_{29}^a	a'	[7b,13,20b,2],(20a,20b,7a)	-	-	3156	
v_{30}^b	0.94 x v_{30}^a	a'	[7b,2],(13,20b)	-	-	3175	

^a Normalmoden des 1,4-Dichlor-2-fluorbenzols (1,4,2-DCFB) im elektronischen Grundzustand (S_0).

^b Normalmoden des 1,4,2-DCFBs im elektronischen angeregten Zustand.

^c Ein Skalierungsfaktor von 0.97 wurde auf die berechneten Frequenzen angewendet.

Tabelle 11.3.: Vergleich zwischen gemessenen und berechneten Normalmoden im kationischen Grundzustand (D_0) von 1,4,2-DCFB.

1,4-Dichlor-2-fluorbenzol Normal Moden D_0 C_s						
Mode	Hauptbeiträge von 1,4,2-DCFB Grundzustandsmoden v_x^a [%]	Sym.	Mixed Wilson	Wilson	Freq. _{exp} [cm ⁻¹]	Freq. _{calc} [cm ⁻¹]
v_1^b	1.00 x v_1^a	a ^{''}	[17a,16a],(11)	-	70	81
v_2^b	0.98 x v_3^a	a ^{''}	[11,5]	-	178	181
v_3^b	1.00 x v_2^a	a [']	[9a,18a],(18b)	-	-	221
v_4^b	1.00 x v_4^a	a [']	9a,(18a)	9a	264	260
v_5^b	0.95 x v_5^a	a ^{''}	10a	10a	290 ^c	285
v_6^b	0.98 x v_6^a	a [']	[7a,6b,2]	-	333	326
v_7^b	0.98 x v_8^a	a ^{''}	16b,(11)	16b	-	438
v_8^b	0.94 x v_7^a	a [']	13	13	431	452
v_9^b	0.88 x v_9^a	a [']	[6a,6b]	-	532	526
v_{10}^b	0.98 x v_{11}^a	a ^{''}	16a,(17a,10a)	16a	-	599
v_{11}^b	0.89 x v_{10}^a	a [']	[20a,6b,4]	-	-	613
v_{12}^b	0.96 x v_{12}^a	a [']	6a,(1,6b)	6a	718	707
v_{13}^b	0.99 x v_{13}^a	a ^{''}	4,(10b)	4	-	724
v_{14}^b	0.99 x v_{14}^a	a ^{''}	[10b,17a,11],(10a)	-	856 ^c	836
v_{15}^b	0.99 x v_{15}^a	a ^{''}	[17b,5,10b],(11)	-	-	913
v_{16}^b	0.90 x v_{16}^a	a [']	[6b,12,7a],(20a)	-	-	928
v_{17}^b	0.99 x v_{17}^a	a ^{''}	[17b,5],(17a)	-	-	1010
v_{18}^b	0.56 x v_{18}^a , 0.30 x v_{19}^a	a [']	[12,1,18b],(14)	-	-	1074
v_{19}^b	0.62 x v_{19}^a , 0.34 x v_{18}^a	a [']	[18b,12,1],(14)	-	-	1115
v_{20}^b	0.93 x v_{20}^a	a [']	[9b,3],(9a,14)	-	-	1186
v_{21}^b	0.82 x v_{22}^a	a [']	[3,9b]	-	-	1236
v_{22}^b	0.87 x v_{21}^a	a [']	[1,14],(12)	-	-	1282
v_{23}^b	0.87 x v_{23}^a	a [']	15	15	1378	1358
v_{24}^b	0.66 x v_{26}^a , 0.18 x v_{24}^a	a [']	[8b,19a],(8a,18a)	-	1449	1425
v_{25}^b	0.64 x v_{25}^a , 0.16 x v_{24}^a , 0.13 x v_{26}^a	a [']	[19b,19a],(18a,8b,8a)	-	-	1451
v_{26}^b	0.58 x v_{24}^a , 0.25 x v_{25}^a	a [']	[19a,19b],(18a)	-	1526	1505
v_{27}^b	0.93 x v_{27}^a	a [']	8a,(8b)	-	1644	1619
v_{28}^b	0.96 x v_{28}^a	a [']	7b,13,(20b)	-	-	3204
v_{29}^b	0.79 x v_{30}^a , 0.20 x v_{29}^a	a [']	[7b,2,20b],(13,20a,7a)	-	-	3211
v_{30}^b	0.76 x v_{29}^a , 0.20 x v_{30}^a	a [']	[20b,2,7b],(20a,7a,13)	-	-	3215

^a Normalmoden des 1,4-Dichlor-2-fluorbenzols (1,4,2-DCFB) im elektronischen Grundzustand (S_0).
^b Normalmoden des 1,4,2-DCFBs im kationischen Grundzustand Zustand (D_0).
^c Aus Oberton.

11.2.6. Geometrieoptimierung und Molekülorbital-Rechnungen

Das verwendete Nummerierungssystem sowie alle Bindungslängen und -winkel finden sich in Tab. 11.4. Wie für 1,4,2-DCFB zu erwarten, ergab die Geometrieoptimierung für den elektronischen Grundzustand (S_0) eine planare Struktur mit C_s -Symmetrie. Durch die asymmetrische Substitution mit Schweratomen werden unterschiedliche interatomare Abstände innerhalb der Gruppen C-C, C-Cl und sogar C-H gefunden. Im Vergleich zu den Kongeneren mit vicinalen Chloratomen (siehe Kap. 8) kommt es im Benzolring des 1,4,2-DCFBs nur zu geringen Unterschieden in C-C Bindungslängen. Der größte interatomare Abstand in der Gruppe der C-C Bindungen befindet sich erwartungsgemäß zwischen den sterisch beanspruchten C-Atomen C4 und C5 (1.390 Å), der geringste wird für die C-C Bindungen C5-C6 in unmittelbarer Nachbarschaft zum F-Atom gefunden (1.384 Å).

Nach elektronischer Anregung in den S_1 Zustand kommt es, typisch für $\pi^* \leftarrow \pi$ Übergänge in Aromaten, zu einer Ringaufweitung mit einer mittleren Dehnung der C-C Bindungen von 0.26 Å. Außerdem wird eine Verkürzung der Hal-C Bindungen beobachtet (C4-Cl10: -0.029 Å, C1-Cl11: -0.026 Å, C5-F12: -0.004 Å). Diese Verkürzungen resultieren aus dem Abzug der Elektronendichte von den antibindenden σ^* -Orbitalen, die entlang der Hal-C Bindungen lokalisiert sind.

Nach Ionisation aus dem S_1 heraus kommt es hauptsächlich zu einer Verkürzung der beiden gegenüberliegenden C2-C3 und C5-C6 Bindungen, was im Einklang mit einer Auslenkung entlang der Mode 8a ist. Im MATI Spektrum über den elektronischen Ursprung im S_1 konnte eine hohe Aktivität für den Übergänge zur 8a¹ bestätigt werden. Außerdem beobachtet man eine kleinere Ringaufweitung entlang der C3-C6 Achse, typisch für eine Verzerrung entlang einer 6 (od. 7) Mode. Eine hohe Aktivität der Moden 6b und [7a,6b,2] während der Ionisation wurde durch die MATI Spektren bestätigt. Darüber hinaus kommt es zu weiterer Verkürzung der Hal-C Bindungen, was zeigt, dass der Übergang $D_0 \leftarrow S_1$ zusätzlich σ^* -Charakter besitzt. Nach bestem Wissen gibt es bisher keine experimentellen Daten zur Struktur von 1,4,2-DCFB, die als Vergleich dienen könnten.

11.2.7. Zwischenfazit zum 1,4-Dichlor-2-fluorbenzol

Der ${}^1A'S_1 \leftarrow {}^1A'S_0$ Übergang Der elektronische Ursprung des S_1 konnte als intensivste Schwingungsbande im REMPI Spektrum des 1,4,2-DCFBs identifiziert und zu $35963 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ ($4.4588 \pm 0.0002 \text{ eV}$) bestimmt werden. Es konnte gezeigt werden, dass die hier verwendeten (TD)-DFT-Methoden und Franck-Condon-Analysen innerhalb der Näherungen geeignet sind, um eine detaillierte Analyse der im REMPI Spektrum des 1,4,2-DCFBs auftretenden Banden durchzuführen. Abweichungen zwischen experimentellen und simulierten Franck-Condon-Spektrum sind auf Effekte zurückzuführen, die nicht in den verwendeten quantenchemischen Methode implementiert sind (Resonanzeffekte). Die Banden im REMPI Spektrum des 1,4,2-DCFBs bei 249 cm^{-1} , 294 cm^{-1} und 668 cm^{-1} konnten sicher den totalsymmetrischen Moden $9a^1$, $[7a,6b,2]^1$ und $6a^1$ zugeordnet werden. Ferner konnte die Zuordnung der $9a^1$ durch das MATI Experiment unter Anwendung der $\Delta v = 0$ Vorzugsregel abgesichert werden. Die mit α bzw. β bezeichneten Banden im

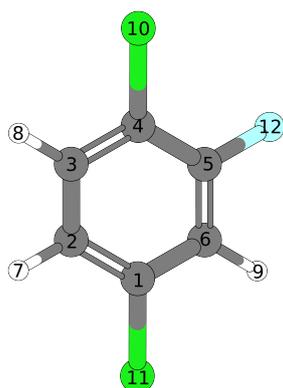


Tabelle 11.4.: Berechnete Geometrien von 1,4,2-DCFB (b3-lyp/aug-cc-pVTZ)

b3-lyp/aug-cc-pVTZ	C_s	C_s	C_s			
Bindungslänge [Å]	S_0	S_1	D_0	$\Delta(S_1-S_0)$	$\Delta(D_0-S_1)$	$\Delta(D_0-S_0)$
C1-C2	1.389	1.408	1.430	0.019	0.022	0.041
C2-C3	1.389	1.415	1.366	0.026	-0.049	-0.023
C3-C4	1.389	1.426	1.411	0.037	-0.015	0.022
C4-C5	1.390	1.407	1.437	0.017	0.030	0.047
C5-C6	1.384	1.412	1.368	0.028	-0.044	-0.016
C6-C1	1.388	1.417	1.402	0.029	-0.015	0.014
C4-Cl10	1.739	1.710	1.681	-0.029	-0.029	-0.058
C1-Cl11	1.748	1.722	1.601	-0.026	-0.121	-0.147
C5-F12	1.340	1.336	1.310	-0.004	-0.026	-0.030
C2-H7	1.080	1.079	1.080	-0.001	0.001	0.000
C3-H8	1.080	1.076	1.080	-0.004	0.004	0.000
C6-H9	1.080	1.076	1.081	-0.004	0.005	0.001
Bindungswinkel [°]						
C1-C2-C3	119.3	120.2	119.8	0.9	-0.4	0.5
C2-C3-C4	120.6	116.9	119.6	-3.7	2.7	-1.0
C3-C4-C5	118.9	121.5	119.5	2.6	-2.0	0.6
C4-C5-C6	121.5	122.5	121.5	1.0	-1.0	0.0
C5-C6-C1	118.5	115.0	117.8	-3.5	2.8	-0.7
C6-C1-C2	121.1	124.0	121.8	2.8	-2.2	0.6
Cl11-C1-C2	119.7	118.3	118.6	-1.4	0.3	-1.1
F12-C5-C6	118.6	118.2	120.5	-0.4	2.3	1.9
C3-C4-Cl10	120.9	119.3	121.2	-1.6	1.9	0.3
Diederwinkel [°]						
Cl11-C1-C2-H7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Cl10-C4-C3-H8	0.0	0.0	0.1	0.0	0.1	0.1
F12-C5-C6-H9	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

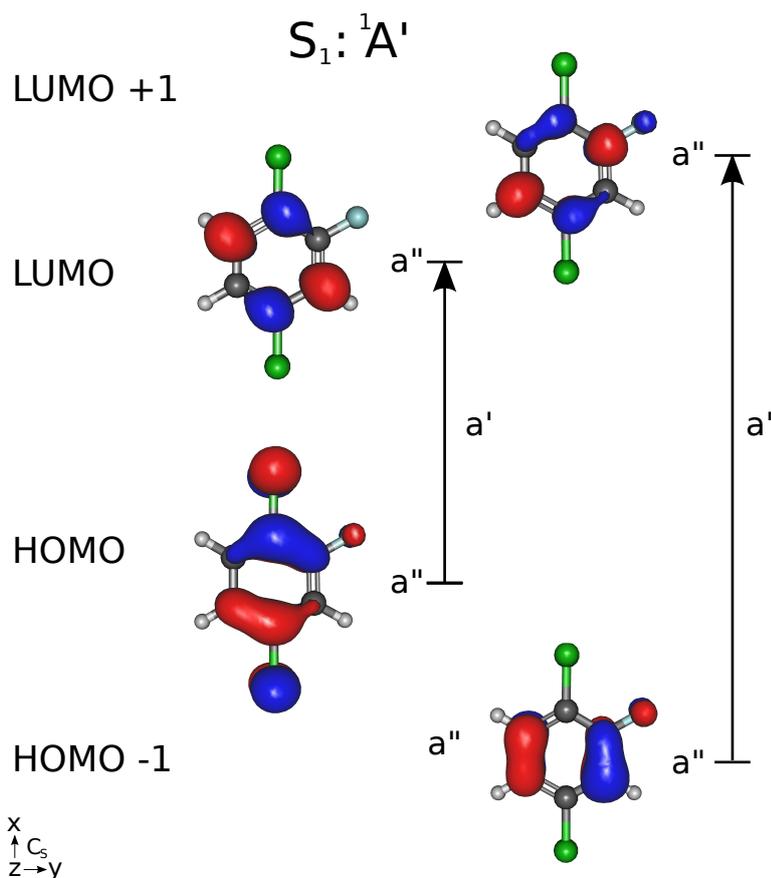


Abbildung 11.10.: Molekülorbital-Plots vom HOMO, HOMO-1 und LUMO, LUMO+1 des 1,4-Dichlor-2-fluorbenzols, berechnet auf dem b3-lyp/aug-cc-pVTZ Niveaus.

REMPI Spektrum des 1,4,2-DCFBs konnten nicht adäquat von den hier durchgeführten quantenchemischen Rechnungen vorhergesagt werden. Das simulierte REMPI Spektrum zeigt im Frequenzregime der mit α bzw. β bezeichneten Banden eine kurze Progression in a' symmetrischen Obertönen der Mode ν_1 und Kombinationsbanden der Moden ν_1 und ν_2 (Abb. 11.2). Die Duschinsky-Analyse zum 1,4,2-DCFB (Abb. 11.9 (a)) hat gezeigt, dass sich die Moden ν_1 und ν_2 im S_1 -Zustand durch eine Mischung aus Gerüstschwingungen nach der Wilson-Nomenklatur [27, 102] beschreiben lassen. Demgemäß erhält die Mode ν_1 die Bezeichnung [17a,16a,11] und Mode ν_2 die Bezeichnung [11,5,17a,16a]. Bemerkenswert ist, dass Moden der Form [17a,16a,11] bzw. [11,5,17a,16a] weder im elektronischen (S_0) noch im kationischen Grundzustand (D_0) existieren. Die entsprechenden Pendanten dieser Moden sind die Moden ν_1 und ν_3 im S_0 bzw. ν_1 und ν_2 im D_0 ([17a,16a] und [11,5]). Bei elektronischer Anregung in den S_1 werden sich also nicht nur die Frequenzen der beiden niederfrequentesten *out-of-plane* Moden ähnlicher, sondern auch deren Schwingungsmus-

ter, was das Auftreten von Resonanzeffekten stark begünstigt. Vergleicht man Simulation und Experiment, so fällt die symmetrische Anordnung der mit α bzw. β bezeichneten Banden im experimentell bestimmten REMPI Spektrum (Abb.11.11 (a), (b)) auf: Die Verteilung der mit $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ bezeichneten Banden lässt sich als sog. Resonanz-Triade, die der Banden $\alpha_2, \alpha_3, \beta_1, \beta_2$ als Pentade interpretieren. Diese Interpretation konnte durch das MATI-Experiment (folgender Abschnitt) in vielerlei Hinsicht bestätigt werden. Die mit γ_1 - γ_6 bezeichneten Banden im experimentellen REMPI Spektrum des 1,4,2-DCFBS zeigen ebenfalls eine symmetrische Intensitätsverteilung (Abb.11.11 (c)). Die Frage welche Moden für die Aufspaltung in die mit γ bezeichneten Banden verantwortlich sind, konnte nicht abschließend geklärt werden. Aus dem Vergleich zwischen simulierten und experimentellen MATI Spektrum des 1,4,2-DCFBS (Kap. 11.1.2) konnte auf eine Beteiligung der Mode $6a^1 + \alpha_1$ geschlossen werden. Ferner konnte gezeigt werden, dass die Gleichgewichtsstruktur des 1,4,2-DCFBS eine Ringaufweitung beim Übergang vom S_0 in den S_1 erfährt.

Der ${}^2A'D_0 \leftarrow {}^1A'S_1$ Übergang Aus dem MATI Spektrum über den 0-0 konnte

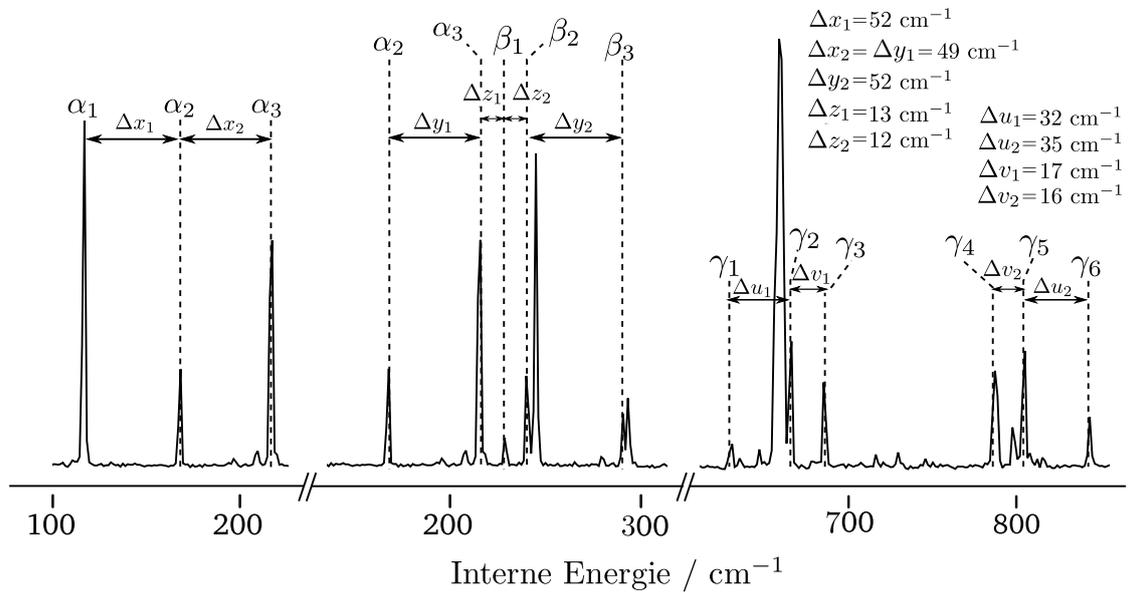


Abbildung 11.11.: Fermi-Polyaden im REMPI Spektrum des 1,4-Dichlor-2-fluorbenzols.

die Ionisierungsenergie IE zu $73293 \pm 7 \text{ cm}^{-1}$ ($9.0872 \pm 0.0007 \text{ eV}$) bestimmt werden. Außerdem war es möglich über fünf weitere Zwischenzustände im S_1 MATI Spektren aufzunehmen. Es konnte gezeigt werden, dass die hier verwendete (TD)-DFT Methode in Kombination mit FC-Analysen geeignet ist, um eine detaillierte Analyse der in den MATI Spektren des 1,4,2-DCFBS auftretenden Banden durchzuführen. Auftretende Abweichungen zwischen den experimentell ermittelten und berechneten MATI Spektren sind geringfügig und systematischer Natur. So wurde generell in den simulierten MATI Spektren der jeweilige $\Delta v = 0$ Übergang mit zu hoher Intensität berechnet; gleiches

gilt für die der $X+[7a,6b,2]^2+[11,5]^1$ zugeordneten Banden¹. Generell wurden auch die benachbarten Banden $X+13^1$ und $X+[11,5]^1+10a^1$ im den simulierten MATI Spektren mit signifikant geringerer Halbwertsbreite wiedergegeben. In den MATI Spektren über elektronischen Ursprung und über die $9a^1$ konnte die Gültigkeit der $\Delta v = 0$ Vorzugsregel bestätigt werden. Im MATI Spektrum über die $9a^1$ geht die gesamte Schwingungsprogression von einem einzelnen, intensitätsleihenden falschen Ursprung aus. Im Falle der MATI Spektren über die α_1 , α_2 , α_3 und β_2 wurden mehrere falsche Ursprünge gefunden. Im MATI Spektrum über die α_1 konnten die Übergänge in die $[17a,16a]^2$ und $[11,5]^2$ zweifelsfrei als falsche Ursprünge identifiziert werden. Außerdem nehmen wir an, dass es sich beim Übergang in die $9a^1$ im MATI Spektrum über die α_1 ebenfalls um einen falschen Ursprung handelt. Es konnte aber keine Schwingungsprogression beobachtet werden, welche auf die $9a^1$ aufbaut - vermutlich Aufgrund der schwachen Intensität des Übergangs in die $9a^1$. In den MATI Spektren über die α_2 , α_3 und β_2 wurden die Übergänge in die $9a^1$ und $[17a,16a]^1+[11,5]^2$ als falsche Ursprünge identifiziert. In den MATI Spektren über die α_3 und β_2 tritt zusätzlich der Übergang in die $[17a,16a]^2+[11,5]^1$ bei 464 cm^{-1} auf. Im Falle des MATI Spektrums über die α_3 konnte der Übergang in die $[17a,16a]^2+[11,5]^1$ als falscher Ursprung identifiziert werden. Im MATI Spektrum über die α_2 tritt der Übergang in die $[17a,16a]^2+[11,5]^1$ nicht auf. Es treten jedoch in unmittelbarer Nachbarschaft die mit (*) und (#) bezeichneten Banden bei 446 bzw. 491 cm^{-1} auf. Im MATI Spektrum über die β_2 treten die Banden (*) und (#) bei 446 bzw. 491 cm^{-1} zusätzlich zur $[17a,16a]^2+[11,5]^1$ (464 cm^{-1}) auf. Dies lässt den Schluss zu, dass die (*) und (#) aus einer Aufspaltung der mit $[17a,16a]^2+[11,5]^1$ bezeichneten Bande entstehen. Zusätzlich beobachtet man in den MATI Spektren über die α_3 und β_2 eine hohe Intensität der $[17a,16a]^2$ zugeordneten Bande bei etwa 160 cm^{-1} , die ebenfalls als falscher Ursprung in Frage kommt. Banden, die sich ausgehend von dem Übergang in die $[17a,16a]^2$ Intensität leihen, konnten jedoch nicht zweifelsfrei identifiziert werden - möglicher Weise kommen die mit (†) bezeichneten Banden in den MATI Spektren über die α_3 und β_2 hier in Frage. Gemein in den MATI Spektren, welche über die mit $|\alpha\rangle$ bzw. $|\beta\rangle$ bezeichneten Zwischenzustände im S_1 aufgenommen wurden, ist das Auftreten multipler $\Delta v = 0$ Übergänge. Diesen $\Delta v = 0$ Übergängen, welche gleichzeitig als falsche Ursprünge in Erscheinung treten, konnte jeweils die Mode ν_4 ($9a$) bzw. eine Kombination der Moden ν_1 ($[17a,16a]$) und ν_2 ($[11,5]$) zugeordnet werden. Es konnte somit mithilfe des MATI Experimentes gezeigt werden, dass die mit $|\alpha\rangle$ bzw. $|\beta\rangle$ bezeichneten Zwischenzustände im S_1 Zustand des 1,4,2-DCFBs aus einer Resonanz-Aufspaltung unter Beteiligung der Grundzustandsmoden $9a$, $[17a,16a]$ und $[11,5]$ entstehen. Die exakte Linearkombination der Zwischenzustände $|\alpha\rangle$ und $|\beta\rangle$ konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden. Ferner konnte gezeigt werden, dass die Gleichgewichtsstruktur des kationischen Grundzustands (D_0) gegenüber dem elektronisch angeregten Zustand (S_1) in 1,4,2-DCFB hauptsächlich entlang der *in-plane* Mode $8a$ verzerrt ist. Diese Mode tritt sowohl im berechneten, als auch im gemessenen MATI Spektrum über den elektronischen Ursprung im S_1 als intensivste Bande neben dem 0-0 Übergang in Erscheinung.

¹Für X ist der jeweilige $\Delta v = 0$ Übergang einzusetzen!

Teil IV.

Diskussion der Ergebnisse

12. Franck-Condon-Analysen von REMPI und MATI Spektren

Die Ergebnisse dieser Arbeit haben gezeigt, dass die vergleichende Untersuchung von experimentellen und Franck-Condon simulierten REMPI und MATI Spektren einen wesentlich tieferen Einblick in die oftmals komplexe vibronische Struktur von angeregten und kationischen Molekülzuständen erlauben, als es bisher mit alleiniger Hilfe von Frequenzanalysen der Fall war. So konnte überraschend festgestellt werden, dass nur wenige der 30 möglichen Normalschwingungen in DCFB tatsächlich zu den REMPI bzw. MATI Spektren beitragen. So konnte für alle in dieser Arbeit untersuchten DCFB gezeigt werden, dass die komplexen Bandensysteme ihrer MATI Spektren im wesentlichen Kombinationsbanden einiger weniger Normalschwingungen zuzuordnen sind. Durch Analyse der Kombinationsbanden konnte festgestellt werden, dass diese Serien bilden. Weiter konnte gezeigt werden, dass diese Serien von Kombinationsbanden einem allgemeinen, bislang in der Literatur nicht beschriebenen Aufbauprinzip gehorchen. Als Ursprung einer jeden Serie konnte jeweils ein $\Delta v = 0$ Übergang identifiziert werden. Die Abfolge und die relativen Intensitäten der Kombinationsbanden in den MATI Spektren eines Dichlorfluorbenzols, welche unter Anregung von Schwingungszuständen im S_1 aufgenommen wurden, gleichen der regulären Schwingungsprogression wie sie im MATI Spektrum über den elektronischen Ursprung im S_1 beobachtet wird (siehe Abb. 12.1). Bei den $\Delta v = 0$ Übergängen handelt es sich somit um sog. falsche Ursprünge (*false origin*) und werden daher im Folgenden mit ' $\Delta v = 0$ *false origin*' bezeichnet. Für alle regulären MATI Spektren, d. h. für MATI Spektren, die über einen ungekoppelten Zwischenzustand aufgenommen wurden, und in denen die $\Delta v = 0$ Vorzugsregel erfüllt ist, konnte eine strenge Gültigkeit dieses Aufbauprinzips festgestellt werden. In den MATI Spektren, die über gekoppelte Zwischenzustände aufgenommen wurden, konnten mithilfe der FC-Analyse mehrere falsche Ursprünge identifiziert werden. Die Ergebnisse legen nahe, dass es sich im Falle mehrerer falscher Ursprünge um Übergänge von gekoppelten Zuständen im S_1 zu den entsprechenden entkoppelten Zuständen im D_0 handelt. Unter den MATI Spektren, in denen eine Verletzung der $\Delta v = 0$ Vorzugsregel beobachtet wurde, wurde häufig eine Änderung der Quantenzahl v von +1 beobachtet. D. h. die intensivste Bande im jeweiligen MATI Spektrum konnte dem Übergang in den ersten Oberton zugeordnet werden (siehe z. B. Abb. 7.6, 9.8). Eine große Ähnlichkeit zu dem jeweiligen MATI Spektrum über den elektronischen Ursprung konnte auch hier festgestellt werden. Meist ist im letztgenannten Fall der 0-0 Übergang ebenfalls stark angeregt.

Des Weiteren haben sich die FC-Analysen als überaus hilfreich bei der Beurteilung der Qualität der quantenchemischen Rechnungen (Geometrieoptimierungen/Frequenzanalysen) erwiesen. Insbesondere gilt dies für die problematische Behandlung elektronisch angereg-

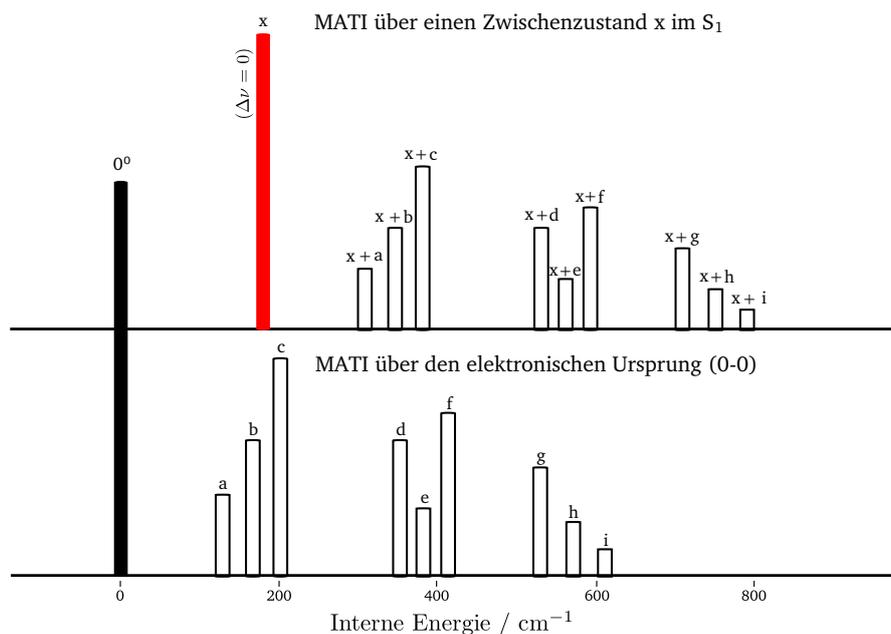


Abbildung 12.1.: Die Bandenstruktur eines über einen beliebigen S_1 -Zwischenzustand x aufgenommenen MATI Spektrums in Dichlorfluorbenzolen (oben) gleicht in der Regel der Bandenstruktur des MATI Spektrums, welches über den elektronischen Ursprung im S_1 (unten) aufgenommen wurde.

ter Molekülzustände. Häufig gelangt man bei der Berechnung angeregter Zustände zu mehreren Strukturen, und es muss entschieden werden, welche die Realität besser wiedergibt. Oftmals kann dies nicht anhand der im Anschluss durchgeführten Frequenzanalysen entschieden werden, da z. B. die berechneten Frequenzen zu den unterschiedlichen Molekülgeometrien alle gleich stark von den experimentell bestimmten Frequenzen abweichen. Einen wesentlich stringenteren wie komfortableren Qualitätstest stellt die Simulation von FC-Spektren aus den Ergebnissen der Frequenzanalysen dar - eine gute Übereinstimmung zwischen gemessenen und simulierten Spektrum zeigt eine gute Qualität der Rohdaten an.

13. Ergebnisse der Duschinsky-Analysen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Normalschwingungen der Dichlorfluorbenzole für drei unterschiedliche elektronische Zustände berechnet: den elektronischen Grundzustand S_0 , den ersten elektronisch angeregten Zustand S_1 und den ionischen Grundzustand D_0 . Die berechneten Schwingungen im S_1 und D_0 dienen dann der Zuordnung der Schwingungsbanden in den jeweiligen REMPI bzw. MATI Spektren. Ändert sich die Molekülgeometrie beim Übergang zwischen zwei elektronischen Zuständen stark, so unterscheiden sich auch die Schwingungen stark voneinander. Um die Vergleichbarkeit der Schwingungen in den verschiedenen elektronischen Zuständen, aber auch zu anderen Molekülen zu gewährleisten, ist es daher immens wichtig, die Schwingungen eindeutig benennen zu können. In vorangegangenen Arbeiten erfolgte die Benennung der Schwingungen nach der weit verbreiteten Systematik für Benzol (Wilson-Nomenklatur [27]). Hierzu wurde die zu einer berechneten Frequenz gehörige Schwingung am Bildschirm animiert und mit den Benzolschwingungen verglichen. Bei der Substitution der Wasserstoffatome im Benzol durch Halogenatome tritt das Problem auf, dass die Halogenatome aufgrund ihrer großen Masse während der Schwingung nahezu unbeteiligt bleiben. Hinzu kommt, dass auch Teile des Rings sowie H-Atome in ihrer Beweglichkeit stark eingeschränkt sein können. Dies führt zu Schwingungen, welche sich optisch schwer den originären Benzolschwingungen zuordnen lassen. Wie leicht es hier zu Verwechslungen kommen kann, sei am Beispiel der Mode 11 in 1,2,3-DCFB (Abb. 13.1) erläutert: Bei der Mode 11 im Benzol vollziehen

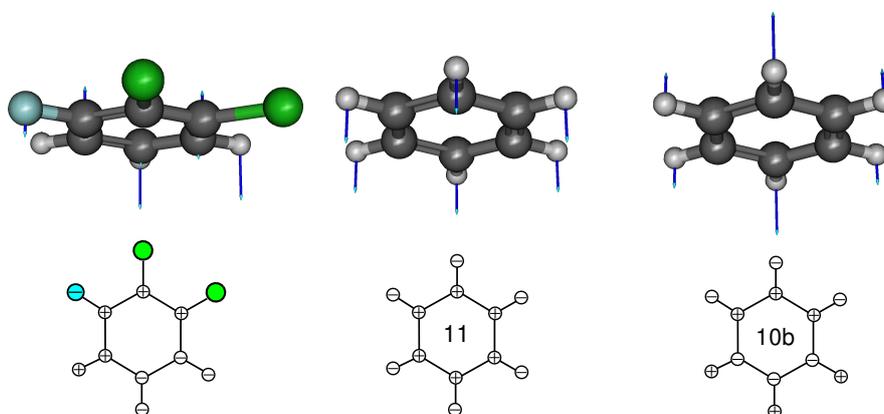


Abbildung 13.1.: Vergleich der Mode 11 in a) Benzol und b) 1,2,3-DCFB. Die Amplitude der Schwingung (Länge der Vektoren) ist um den Faktor 2 vergrößert dargestellt.

alle H-Atome eine gleichphasige Bewegung aus der Ringebene hinaus (diese Mode ist sehr

charakteristisch und lässt sich leicht zuordnen). Beim 1,2-Dichlor-3-fluorbenzol verhält sich die substituierte Molekülhälfte überaus träge bei *out-of-plane* Schwingungen. Zu erwarten wäre, dass es sich bei der Mode 11 in 1,2,3-DCFB um eine Mode handelt, bei der sich die drei H-Atome gleichphasig aus der Ringebene heraus bewegen. Exakt dasselbe Bewegungsmuster wäre in 1,2,3-DCFB allerdings auch für die Mode 10b zu erwarten (vgl. Abb. 13.1 c)). D. h. selbst wenn man unter den Normalmoden des 1,2,3-DCFBs eine Mode finden würde, die eine gleichphasige Auslenkung der H-Atome aus der Ringebene hinaus zeigt, so muss immer noch geprüft werden, ob es sich tatsächlich um die Mode 11 handelt oder nicht doch um die 10b. Bei anderen Normalschwingungen der DCFB kommen sogar vier und mehr Zuordnungsmöglichkeiten in Frage. Um die optische Zuordnung am Bildschirm obsolet zu machen, wurde die Methode nach Duschinsky (siehe Kap.2.4, 6) angewandt, mit deren Hilfe sich die Schwingungen substituierter Moleküle analytisch mit denen des Benzols vergleichen lassen. Es konnte gezeigt werden, dass die Wilson-Nomenklatur für einen Großteil der Normalschwingungen in DCFB nicht eindeutig ist, d. h. die Charakterisierung einer DCFB-Schwingungen durch eine einzelne Benzol-Mode ist häufig nicht ausreichend. Außerdem konnte für die Dichlorfluorbenzole gezeigt werden, dass sich die Normalschwingungen im S_1 -Zustand deutlich von denen des Grundzustands unterscheiden (besonders deutlich in den Duschinsky-Matrizes in Abb. 7.9, 8.10, 9.9, 10.8, 11.9 (b) zu sehen). Verantwortlich hierfür ist die Duschinsky-Rotation (siehe Kap. 2.4). Durch sie können im S_1 Schwingungen entstehen, die sich aus Mischungen von Grundzustandsmoden ergeben. Die Verwendung der Wilson-Nomenklatur für S_1 -Moden ist daher noch zweifelhafter als für die Grundzustandsmoden. Zu dem gleichen Resultat gelangten Pugliesi *et al.* bereits für das prototypische Fluorbenzol [10]. Da der Gebrauch der Wilson-Nomenklatur in der Literatur zu Benzolderivaten weit verbreitet ist, sei an dieser Stelle vor möglicher Irreführung gewarnt. Gerade beim Erarbeiten von substanzübergreifenden Konzepten, z. B. bei der Frage, ob sich Geometrieänderungen bei elektronischer Anregung auf bestimmte Moden eingrenzen lassen, ist die Wilson-Nomenklatur mit Sicherheit nicht zielführend. Die sog. *mixed* Wilson-Nomenklatur hat sich zur Beschreibung der Normalschwingungen in DCFB als zufriedenstellende Alternative erwiesen.

14. Einfluss der Halogensubstitution auf Anregungs- und Ionisierungsenergien

Ein Ziel dieser Arbeit war es, den Einfluss des Substitutionsmusters auf die elektronischen Anregungs- und Ionisierungsenergien der DCFB zu untersuchen. Unter der Anregungsenergie (E_1) soll im Folgenden diejenige Energie verstanden werden, die notwendig ist, um ein Elektron nach Anregung am elektronischen Ursprung des S_0 in den elektronischen Ursprung des S_1 anzuheben. Unter der Ionisierungsenergie (IE) soll die erste Ionisierungsenergie verstanden werden, die notwendig ist, um das am schwächsten gebundene Elektron aus dem Molekülverbund zu entfernen. Halogensubstituenten können zum einen aufgrund ihrer starken Elektronegativität einen elektronenziehenden, induktiven Effekt ($-I$ -Effekt), zum anderen als konjugationsfähige π -Elektronendonatoren einen elektronenliefernden, mesomeren Effekt ($+M$ -Effekt) zeigen. Der $-I$ -Effekt steigt in der Reihe der Halogene mit Zunahme der Elektronegativität ($I < Br < Cl < F$). Der $+M$ -Effekt sinkt mit zunehmend schlechter werdender Überlappung des aromatischen π -Systems mit den p -Orbitalen der Halogene in der Reihenfolge ($F > Cl > Br > I$). Insgesamt überwiegt der $-I$ -Effekt den $+M$ -Effekt bei Halogensubstituenten.

Ein Vergleich zu den Anregungsenergien (E_1) der dreifachsubstituierten Analoga Trichlorbenzol (TCB) und Trifluorbenzol (TFB) (Tab. 14.1) zeigt, dass die E_1 der Dichlorfluorbenzole (DCFB) zwischen denen der TCB und TFB liegen. Im Vergleich zu den TCB führt der Ersatz eines Cl-Atoms durch Fluor in allen DCFB, unabhängig vom Substitutionsmuster, zu höheren E_1 . Dies zeigt, dass der durch das Fluor verursachte $-I$ -Effekt den größten Einfluss auf die Anregungsenergien besitzt. Konsequenterweise findet man für das 1-Chlor-2,6-difluorbenzol mit zwei Fluor-Substituenten (Tab. 14.1) eine im Vergleich zu den DCFB größere E_1 . Der Vergleich zu den E_1 der Chlorfluorbenzole (CFB) zeigt, dass das zusätzliche Cl-Atom in DCFB durch den $+M$ -Effekt stets stabilisierend wirkt: Die Einführung eines zusätzlichen Cl-Atoms in o -CFB führt zu einem der Dichlorfluorbenzole 1,2,3-, 1,3,2-, 1,3,4- oder 1,4,2-DCFB. In allen vier Fällen liegt die E_1 unterhalb der von o -CFB. Auch die Chlor-Substitution von m -CFB (\rightarrow 1,2,3-, 1,2,4-, 1,3,5-, 1,4,2-DCFB) und p -CFB (\rightarrow 1,2,4-, 1,3,4-DCFB) führt stets zu niedrigeren E_1 . Vergleicht man die DCFB bezüglich ihres Substitutionsmusters untereinander, so findet man die größten Anregungsenergien für die in 1,2,3-Position substituierten DCFB (1,2,3- und 1,3,2-DCFB). 1,2,3- und 1,3,2-DCFB weisen als gemeinsames Strukturmotiv *ortho*- und *meta*-ständige Gruppen auf, wobei die *ortho*-Gruppe den größeren Einfluss auf die Anregungsenergie zeigt. Dies kann durch die berechnete Verkürzung von Hal-C-Bindungen (siehe Tab. 7.4 in dieser Arbeit und Tab. 3, 4 in [18]) bei elektronischer Anregung in den S_1 und der damit verbundenen Destabilisierung durch sterische Wechselwirkung zwischen *ortho*-ständigen Halogenatomen erklärt werden. Dabei befinden sich im 1,2,3-DCFB die

sperrigen Chlorsubstituenten in vicinaler Position. Folgerichtig wird für das 1,2,3-DCFB aufgrund der größeren sterischen Abstoßung zwischen den Chlorsubstituenten eine im Vergleich zum 1,3,2-DCFB höhere E_1 gefunden. Die in 1,2,4-Position substituierten Dichlorfluorbenzole, 1,2,4-DCFB, 1,3,4-DCFB und 1,4,2-DCFB, weisen als gemeinsames Strukturmotiv *para*- und *ortho*-ständige Halogensubstituenten (Cl-Cl bzw. F-Cl) auf, wobei der durch die *para*-Position hervorgerufene, stabilisierende Effekt überwiegt. Diese *para*-Substituenten enthaltene Gruppe besitzt unter den DCFB die niedrigsten E_1 . Dabei zeigt sich die Anordnung von Chlor und Fluor in *para*-Position (in 1,2,4- und 1,3,4-DCFB) am stabilisierendsten auszuwirken. Die größere sterische Abstoßung der benachbarten Chloratome in 1,2,4-DCFB führt zu einer im Vergleich zum 1,3,4-DCFB höheren E_1 . Eine besondere Stabilität der *para*-substituierten Halogenbenzole wurde für das *p*-Dichlorbenzol diskutiert [22, 23]. Das Dichlorfluorbenzol mit ausschließlich *meta*-ständigen Gruppen, 1,3,5-DCFB, weist eine E_1 auf, die knapp unterhalb der E_1 von 1,2,3-DCFB und 1,3,2-DCFB liegt (36 bzw. 41 cm^{-1}). 1,3,5-DCFB weist also eine E_1 auf, die zwischen den in 1,2,3- und 1,2,4-Position substituierten DCFB liegt. Damit ergibt sich folgender Trend für die Größe der Anregungsenergien in Dichlorfluorbenzolen:

$$E_1(1,2,3) > E_1(1,3,2) > E_1(1,3,5) > E_1(1,4,2) > E_1(1,2,4) > E_1(1,3,4) \quad (14.1)$$

- Substitutionsmuster: 1,2,3-Position ; dominierender Substituenten-Effekt: *ortho*
- Substitutionsmuster: 1,3,5-Position ; dominierender Substituenten-Effekt: *meta*
- Substitutionsmuster: 1,2,4-Position ; dominierender Substituenten-Effekt: *para*

Die in 1,2,4- (bzw. *para*-)Position substituierten Halogenbenzolderivate scheinen stets diesem Trend zu folgen (vgl. Tab. 14.1) - sie besitzen verglichen mit den in 1,2,3- (bzw. *ortho*-) und 1,3,5- (bzw. *meta*-)Position substituierten Isomeren deutlich niedrigere Anregungsenergien. Die in 1,2,3- (bzw. *ortho*-) und 1,3,5- (bzw. *meta*-)Position substituierten Isomere zeigen recht ähnliche E_1 , wobei kein allgemeiner Trend zu erkennen ist, welches von beiden die höhere E_1 besitzt. Bei den Trichlorbenzolen z. B. zeigt die in 1,3,5-Position substituierte Variante die höchste E_1 . Dies mag zunächst aufgrund der gegenüber dem 1,2,3-TCB geringeren sterischen Wechselwirkung verwundern. Allerdings muss für das 1,3,5-TCB beachtet werden, dass der Übergang zum elektronischen Ursprung des S_1 verboten ist und nur vibronisch erlaubt ist, d. h. die aus dem REMPI Spektrum bestimmte E_1 fällt etwas ($\sim 200 \text{ cm}^{-1}$) höher aus. Dasselbe gilt auch für das 1,3,5-Trifluorbenzol. Ein Vergleich zum 1,2,3-TFB ist hier aufgrund fehlender Daten nicht möglich¹. Die Dominanz bestimmter Substituenten-Effekte in den unterschiedlich substituierten DCFB lässt auch ein Vergleich zu den gefundenen Trends zu, welche für die Anregungsenergien (E_1) der zweifachsubstituierten Halogenbenzole gefunden wurden. Die Dichlor- und Chlorfluorbenzole zeigen einen den DCFB entsprechenden Trend $E_1(\textit{ortho}) > E_1(\textit{meta}) > E_1(\textit{para})$. Unter den Difluorbenzolen z. B. besitzt das *m*-DFB die höchste E_1 . Die sterische Abstoßung zwischen den benachbarten F-Atomen wird für das *o*-DFB eine geringere Rolle

¹Daten fehlen wahrscheinlich aufgrund der geringen Oszillatorstärke, siehe [107].

spielen als für die Cl-Atome im *o*-DCB. Das *meta*-Fluoranilin besitzt ebenfalls eine gegenüber dem *ortho*-Fluoranilin größere (69 cm^{-1}) E_1 . Für die Fluorphenole ergibt sich abhängig vom betrachteten Isomer der Trend $E_1(\textit{ortho}) > E_1(\textit{cis-meta}) > E_1(\textit{para})$ bzw. $E_1(\textit{trans-meta}) > E_1(\textit{ortho}) > E_1(\textit{para})$.

Die Ionisierungsenergien (IE) der Dichlorfluorbenzole zeigen folgenden Trend:

$$IE(1,3,5) > IE(1,3,2) > IE(1,2,3) > IE(1,3,4) > IE(1,2,4) > IE(1,4,2) . \quad (14.2)$$

Dieser Trend findet sich sowohl bei den dreifachsubstituierten Vertretern TFB und TCB in der Reihenfolge $IE(1,3,5) > IE(1,2,3) > IE(1,2,4)$ als auch in der Reihenfolge $IE(\textit{meta}) > IE(\textit{ortho}) > IE(\textit{para})$ bei den zweifachsubstituierten, in Tab. 14.1 aufgeführten Benzolderivaten bestätigt. Betrachtet man die Reihenfolge der Anregungs- und Ionisierungsenergien in DCFB, so fällt auf, dass die in 1,2,3- und 1,3,5-Position substituierten DCFB ihre Plätze tauschen. Die große E_1 der 1,2,3-Position substituierten DCFB konnte mit der berechneten Verkürzung benachbarter Hal-C-Bindungen und der daraus resultierenden sterischen Wechselwirkung erklärt werden. Die Berechnungen zeigen für das Kation, dass sich die Hal-C-Bindungen in 1,2,3- und 1,3,2-DCFB sogar noch weiter verkürzen (Tab. 7.4 und Tab. 3, 4 in [18]). Die sterische Abstoßung nimmt also weiter zu. Der entscheidende Größe jedoch, die die Höhe der Ionisierungsenergie (IE) maßgeblich bestimmt, ist der Effekt der Ladungsstabilisierung. So besitzt das 1,3,5-DCFB mit ausschließlich *meta*-ständige Gruppen die größte Ionisierungsenergie. Die Ladung kann hier nicht über den Ring hinaus delokalisiert werden - der *+M*-Effekt kommt hier nicht zum Tragen. Am besten kann die Ladung durch den *+M*-Effekt in *para*-Position stabilisiert werden. Dies spiegelt sich in den relativ niedrigen IE der in 1,2,4-Position substituierten DCFB (1,2,4-, 1,3,4-, 1,4,2-DCFB) wider. Die besonders gute Ladungsstabilisierung in *para*-Position wird ebenfalls deutlich, wenn man die DCFB als Chlor-Derivate der Chlorfluorbenzole auffasst: Einführung eines Cl-Substituenten in *o*-CFB bzw. *m*-CFB führt nur dann zu einer Stabilisierung (bzgl. der IE), wenn die Substitution in *para*-Position erfolgt (*o*-CFB: 1,3,4- oder 1,4,2-DCFB; *m*-CFB: 1,2,4- oder 1,4,2-DCFB). Das in *para*-Position substituierte Chlorfluorbenzol, *p*-CFB, kann durch Einführung eines weiteren Chlor-Substituenten (1,3,4-DCFB oder 1,2,4-DCFB) nur destabilisiert werden (vgl. Tab. 14.1). Zu demselben Ergebnis gelangt man, wenn man das 1,4,2-DCFB als Fluor-Derivat des *p*-DCBs aufasst ($IE(\textit{p-DCB}) = 72191\text{ cm}^{-1}$, $IE(1,4,2\text{-DCFB}) = 73293\text{ cm}^{-1}$). Vergleicht man die IE der DCFB mit den entsprechenden Analoga der TCB und TFB (1,2,3-, 1,3,2-DCFB mit 1,2,3-TCB/-TFB usw.) stellt man fest, dass die jeweiligen Ionisierungsenergien der DCFB zwischen denen der TCB und TFB liegen. Außerdem besitzt das 1-Chlor-2,6-difluorbenzol eine größere IE als 1,2,3- und 1,3,2-DCFB und eine kleinere IE als 1,2,3-TFB. Dies zeigt, dass die Anzahl der Fluor-Atome zwar innerhalb der verschiedenen Gruppen (1,2,3-, 1,2,4- und 1,3,5-Position) den größten Einfluss auf die IE besitzt, der Einfluss des Substitutionsmuster kann hier aber (im Gegensatz zu den Anregungsenergien) aufgrund der Ladungsstabilisierung entscheidender sein. So besitzt z. B. das 1,3,5-DCFB mit nur einem Fluor-Substituenten eine größere IE als das 1-Chlor-2,6-difluorbenzol und 1,2,4-TFB mit zwei bzw. drei Fluor-Substituenten.

Tabelle 14.1.: Anregungs- und Ionisationsenergien verschieden substituierter Benzole im Vergleich

	E_1 [cm ⁻¹]	IE [cm ⁻¹]	Lit.
o-DCB	36238 ± 2	73237 ± 7	[22]
m-DCB	36193 ± 2	73776 ± 7	[22]
p-DCB	35752 ± 2	72191 ± 7	[22]
1,2,3-TCB	35559 ± 2	74289 ± 7	[25]
1,3,5-TCB	35881* ± 2	75289 ± 7	[25]
1,2,4-TCB	35111 ± 2	72779 ± 7	[25]
o-DFB	37824 ± 2	75003 ± 5	[108], [86]
m-DFB	37909 ± 2	75332 ± 5	[108], [86]
p-DFB	36838 ± 2	73861 ± 5	[109], [86]
1,2,3-TFB	-	75816 ± 80	n. v., [110]
1,3,5-TFB	38955* ±	77715 ±	[111], [112]
1,2,4-TFB	37126 ±	75042 ± 65	[113], [114]
o-CFB	37032 ± 15	74042 ± 80	[115], [114]
m-CFB	37022 ± 15	74284 ± 80	[115], [116]
p-CFB	36275 ± 2	72679 ± 65	[19], [114]
1,2,3-DCFB	36455 ± 2	74903 ± 7	diese Arbeit
1,3,2-DCFB	36460 ± 2	75242 ± 7	[18]
1,3,5-DCFB	36419 ± 2	75937 ± 7	diese Arbeit
1,2,4-DCFB	35714 ± 2	73332 ± 7	diese Arbeit/[12]
1,3,4-DCFB	35657 ± 2	73542 ± 7	diese Arbeit/[117]
1,4,2-DCFB	35963 ± 2	73293 ± 7	diese Arbeit/[117]
1-Chlor-2,6-difluorbenzol	37449 ±	75627 ±	[18]
o-Fluorphenol	36804 ±	70006 ±	[118], [119]
cis-m-Fluorphenol	36623 ±	70188 ±	[120]
trans-m-Fluorphenol	36829 ±	70449 ±	[120]
p-Fluorphenol	35117 ±	68577 ±	[121]
o-Fluoranilin	34583 ±	63644 ±	[122]
m-Fluoranilin	34614 ±	64159 ±	[123]
p-Fluoranilin	32652 ±	62543 ±	[124]

* Übergang zum elektronischen Ursprung im S₁ verboten! Wert bezieht sich auf den Übergang (6¹)(S₁)←(0⁰)(S₀),

DCB: Dichlorbenzol; TCB: Trichlorbenzol; DFB: Difluorbenzol; CFB: Chlorfluorbenzol.

15. Strukturen der DCFB im ersten elektronisch angeregten Zustand (S_1)

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war es, die geometrische Struktur der Dichlorfluorbenzole (DCFB) im ersten elektronisch angeregten Zustand (S_1) zu untersuchen. Benzol ist aufgrund seiner besonderen elektronischen Struktur ein Beispiel *par excellence* für ein planares Molekül. Lange Zeit war man der Meinung, dass die Planarität des Benzolrings als charakteristisches Merkmal auch bei den Benzolderivaten, wie etwa den Fluor- und Chlorbenzolen, erhalten bliebe. Die Planarität wurde auch für elektronisch angeregte Zustände wie ionische Zustände angenommen. Während die Untersuchungen an mono- und disubstituierten Fluor- und Chlorbenzolen keine Hinweise auf eine von der Planarität abweichende Geometrie in S_0 , S_1 und D_0 lieferten [10, 23, 108, 109, 125], konnten ab den dreifachsubstituierten Halogenbenzolen Beobachtungen gemacht werden, die auf eine nicht-planare Geometrie im S_1 Zustand schließen lassen [12, 13, 18, 25, 107, 126]. Dabei zeigte sich, dass derartige geometrische Verzerrung entlang der Schwingungskordinaten von niederfrequenten *out-of-plane* Schwingungen verlaufen. In der Regel sind diese niederfrequenten Schwingungen nicht-totalsymmetrisch. Übergänge in nicht-totalsymmetrische Schwingungszustände sind formal verboten, können aber durch einen Herzberg-Teller-Mechanismus Intensität erlangen (siehe Kap. 2.3). Geometrische Verzerrungen, die beim Übergang vom S_1 in den D_0 stattfinden, können sehr genau entlang einzelner Schwingungskordinaten mithilfe der MATI Spektroskopie verfolgt werden. Man regt hierzu einzelne Schwingungen festfrequent mit einem Laser an, während man die Wellenlänge eines zweiten Lasers im Bereich der Schwingungsniveaus des kationischen Grundzustandes (D_0) durchstimmt. Kommt es zu einer geometrischen Verzerrung, so treten gemäß dem Franck-Condon-Prinzip Schwingungsprogressionen im MATI Spektrum auf (siehe Kap. 2.5.3.1). Des Weiteren sollte geprüft werden, ob die durchgeführten quantenchemischen Rechnungen auf TD-DFT Niveau (b3lyp/aug-cc-pVTZ) Hinweise für verzerrte S_1 -Geometrien liefern. Die Berechnung von Molekülgeometrien in elektronisch angeregten Zuständen ist deutlich komplexer und teurer als die entsprechende Berechnung elektronischer oder ionischer Grundzustände. Damit eine quantenchemische Rechnung zu dem gesuchten energetischen Minimum auf der Potentialfläche eines elektronisch angeregten Zustands konvergiert, sind häufig mehrere konsekutive *jobs* (Rechendurchgänge) mit Anpassung von Parametern, wie z. B. der Schrittweite des Suchalgorithmus, notwendig. Es müssen auch unbedingt die Näherungen beachtet werden, die bei der jeweils verwendeten quantenchemischen Methode eingegangen werden. Bei der abschließenden Beurteilung der Ergebnisse kann sich daher nicht bloß auf die Struktur verlassen werden, die vom Programm vorgeschlagen wird. Zur Beurteilung der in dieser Arbeit durchgeführten Geometrieoptimierungen auf TD-DFT Niveau wurde wie folgt verfahren:

- Die Geometrieoptimierungen wurden im Anschluss mittels Frequenzanalyse auf das Vorhandensein von Schwingungen mit negativen Frequenzen überprüft. Eine negative Frequenz zeigt an, dass die gefundene Struktur einem Sattelpunkt auf der Potentialhyperfläche entspricht. Der Weg vom Sattelpunkt zum Potentialminimum führt entlang der Koordinaten jener Schwingung, die die negative Frequenz aufweist. Bei Auftreten negativer Frequenzen wurde die Molekülstruktur entlang der entsprechenden Koordinaten verzerrt und als Startgeometrie für eine neue Geometrieoptimierung verwendet. Außerdem wurde die entsprechende Schwingung mit negativer Frequenz einer Normalmode zugeordnet um überprüfen zu können, ob diese Schwingung Relevanz in den experimentellen Spektren besitzt. Eine wichtige Beobachtung ist beispielsweise das Vorhandensein einer entsprechenden Schwingungsbande in den experimentellen Spektren bzw. die Abwesenheit derselben in den simulierten Spektren. Dies ist ein deutlicher Hinweis, dass das Zustandekommen dieser Schwingungsbande auf Nicht-Condon Effekte zurückzuführen ist. Wichtig ist es außerdem zu überprüfen, ob die Schwingung, die eine negative Frequenz zeigt, Schwingungsbanden in Form von Progressionen zeigt (s. o.).
- Die Ergebnisse der Frequenzanalysen, die sich an die Geometrieoptimierung angeschlossen, wurden als *input* für die Franck-Condon-Simulationen verwendet. Je näher das resultierende Spektrum dem experimentellen entspricht, desto eher entspricht die gefundene Struktur der Realität.
- Es wurde der Energiepfad der Geometrieoptimierung für den S_1 Zustand überprüft. Während dieser Arbeit trat häufiger das Problem auf, dass der Energiepfad der Geometrieoptimierung nach elektronischer Anregung eine Stufe aufwies. D. h. die Molekülstruktur strebte zunächst einer Potentialsenke zu, endete dann aber bei einer energetisch günstigeren Struktur, welche allerdings keinerlei chemische Relevanz besitzt (es traten z. B. unrealistische Bindungslängen auf). Es wird angenommen, dass das Minimum im Energiebereich der Stufe entweder zu flach für den Suchalgorithmus ist oder dass ein sog. Multireferenzzustand vorliegt, welcher von der verwandten Methode nicht behandelt werden kann. Die Struktur, die das Molekül im Energiebereich der Stufe einnimmt, wurde visualisiert, und es wurde überprüft, ob es sich um eine Verzerrung entlang der Koordinaten einer (oder mehrerer) bekannter Normalmoden handelt. Bei positiver Überprüfung wurde weiter geprüft, ob die entsprechende Mode auffällige Aktivitäten, wie z. B. Progressionsbildung, in den Spektren zeigt.

1,2,3-DCFB Für das 1,2,3-DCFB ergaben sich deutliche Hinweise auf eine nicht-planare Verzerrung im S_1 Zustand. Im experimentellen REMPI Spektrum zeigte sich eine kurze Obertonprogression der Mode [5,17a,16a] (7.1). Dies deutet auf eine geometrische Verzerrung entlang dieser Mode beim Übergang von dem elektronischen Grundzustand S_1 in den ersten elektronisch angeregten Zustand S_1 hin. Des Weiteren zeigte sich im MATI Spektrum über die [5,17a,16a]² ebenfalls eine Obertonprogression der Mode [5,17a,16a] (7.4). Dies zeigt eine Replanarisierung beim Übergang vom S_1 in den kationischen Grundzustand D_0 an. Die Geometrieoptimierung zum S_1 Zu-

stand ist nur unter der Symmetrierestriktion C_s (planares Molekül) konvergiert. Das simulierte REMPI Spektrum, welches mit den planaren Molekül durchgeführt wurde, zeigt nicht die im experimentellen REMPI Spektrum beobachtete Progression der Mode [5,17a,16a]. Im Bereich über 200 cm^{-1} stimmen Simulation und Experiment gut überein (Abb 7.2). Außerdem zeigte sich entlang des Energiepfades der Geometrieoptimierung zum S_1 Zustand eine Stufe. Die Molekülgeometrie im Bereich dieser Stufe entspricht einer entlang der Koordinaten der Mode [5,17a,16a] verzerrten Struktur. Die Schwingung [5,17a,16a] in 1,2,3-DCFB ist in Abbildung 15.1 dargestellt.

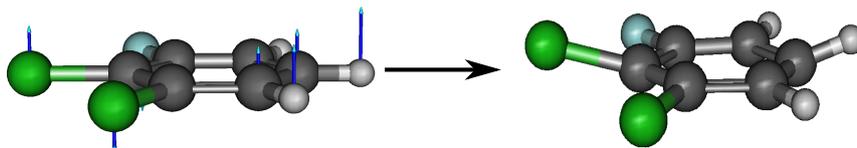


Abbildung 15.1.: Die Schwingung [5,17a,16a] in 1,2,3-DCFB. Die Amplitude der Schwingung ist um den Faktor 2 vergrößert dargestellt.

1,2,4-DCFB Im REMPI Spektrum des 1,2,4-DCFB fanden sich Hinweise auf eine nicht-planare Struktur im S_1 , die entlang der Koordinaten der Mode $11^2 \cdot [16a,17a]^1$ verzerrt ist (siehe Kap. 8.2.9). Im MATI Spektrum über die $11^2 \cdot [16a,17a]^1$ (Abb. 8.7) findet sich eine hohe Aktivität von Kombinationsbanden der Form $11+[16a,17a]$ sowie eine kurze Progression der Mode 11. Dies wird als Replanarisierung beim Übergang vom S_1 in den D_0 entlang der Koordinaten der Moden 11 und [16a,17a] interpretiert. Eine Geometrieoptimierung zum S_1 Zustand des 1,2,4-DCFBs, die mit Symmetrierestriktion (C_s) durchgeführt wurde, zeigt eine negative Frequenz für die 11. Außerdem zeigte sich entlang des Energiepfades einer weiteren Geometrieoptimierung, die ohne Symmetrierestriktion durchgeführt wurde, eine Stufe. Die Molekülgeometrie im Bereich dieser Stufe entspricht einer entlang der Koordinaten der Mode 11 verzerrten Struktur. Das simulierte REMPI Spektrum in Abb. 8.2 wurde auf Grundlage einer planaren Molekülgeometrie berechnet. In diesem Spektrum sind die der Moden $11^2 \cdot [16a,17a]^1$, $[16a,17a]^1 \cdot 11^2$ zugeordneten Banden abwesend. Insgesamt ergibt sich aus den gesammelten Daten zur Molekülgeometrie des 1,2,4-DCFB im S_1 Zustand eine entlang der Koordinaten der Moden 11 und [16a,17a] verzerrte Geometrie. Die Schwingungen 11 und [16a,17a] in 1,2,4-DCFB sind in Abbildung 15.2 (a), (b) dargestellt.

1,3,4-DCFB Das experimentelle REMPI Spektrum des 1,3,4-DCFBs zeigt bei 183 cm^{-1} eine Bande, die der $[16a,17a]^2$ zugeordnet werden konnte. Die Berechnung des simulierten REMPI Spektrums erfolgte auf Grundlage einer planaren Molekülgeometrie (C_s Symmetrierestriktion) und zeigt keine entsprechende Bande, die der $[16a,17a]^2$ zuzuordnen wäre. Im MATI Spektrum über die $[16a,17a]^2$ im S_1 tritt neben dem Übergang ohne Änderung der Schwingungsquantenzahl ν , $[16a,17a]^2$, die $[16a,17a]^1$ auf. Eine weitere niederfrequente *out-of-plane* Mode im experimentellen REMPI Spektrum des 1,3,4-DCFB ist die Mode 11, sie zeigt eine zweigliedrige Progression (11^2 , 11^4) im unteren Frequenzbereich. Diese

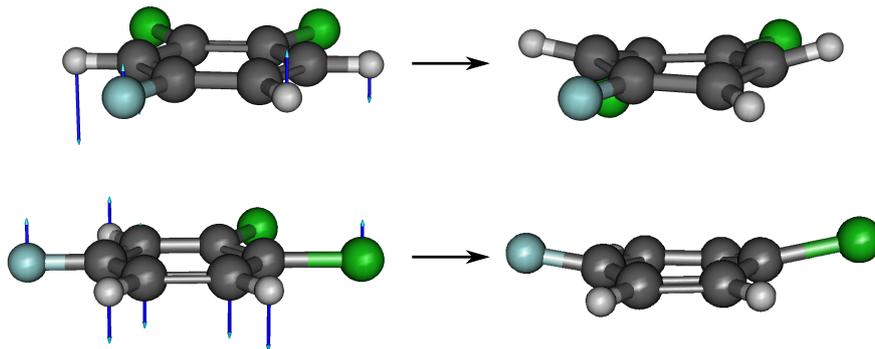


Abbildung 15.2.: Die Schwingungen (a) 11 und (b) [16a,17a] in 1,2,4-DCFB. Die Amplitude der Schwingungen ist um den Faktor 2 vergrößert dargestellt.

Progression zeigt sich auch im simulierten REMPI Spektrum, allerdings zu kleineren Wellenzahlen verschoben. Dies ist ein Hinweis, dass die Schwingung der Mode 11 in Wirklichkeit stark anharmonisch ist. Die Tatsache, dass alle Banden, die mit der Mode 11 in Zusammenhang stehen, im experimentellen Spektrum zu höheren Wellenzahlen verschoben sind, weist auf ein quartisches Potential (Doppelminimum-Potential) für die Schwingung 11 hin - was für eine Verzerrung entlang dieser Mode spricht. Da sich die Frequenz der entsprechenden Schwingung 11 stark beim Übergang vom S_0 in den S_1 erniedrigt, ist anzunehmen, dass das Potential der Schwingung 11 wesentlich breiter im S_1 ist als im elektronischen Grundzustand. Dies kann ebenfalls zu der beobachteten, kurzen Progression der 11 führen. Außerdem treten im MATI Spektrum über die $[16a,17a]^2$ im S_1 die Kombinationsbanden $[16a,17a]^1+11^1$ und $[16a,17a]^2+11^2$ auf. Im MATI Spektrum über die 11^2 treten ebenfalls die $[16a,17a]^1$, $[16a,17a]^2$ sowie die $[16a,17a]^1+11^1$ auf. Außerdem zeigte sich entlang des Energiepfades einer weiteren Geometrieoptimierung, die ohne Symmetrierestriktion durchgeführt wurde, eine Stufe. Die Molekülgeometrie im Bereich dieser Stufe entspricht einer entlang der Koordinaten der Mode 11 verzerrten Struktur. Insgesamt ergibt sich aus den gesammelten Daten zur Molekülgeometrie des 1,3,4-DCFB im S_1 Zustand eine entlang der Koordinaten der Moden [16a,17a] und 11 verzerrte Geometrie. Die Schwingungen 11 und [16a,17a] in 1,3,4-DCFB sind in Abb. 15.3 (a), (b) dargestellt.

1,3,5-DCFB Das experimentelle REMPI Spektrum zeigt bei 184 cm^{-1} eine Bande, die der a_2 -symmetrischen Mode $16a^1$ zugeordnet werden konnte. Nach dem Franck-Condon-Prinzip ist ein Übergang in a_2 -symmetrische Mode verboten. In der Franck-Condon Simulation zum REMPI Spektrum des 1,3,5-DCFBs ist die $16a^1$ Bande folgerichtig abwesend. Die Präsenz der $16a^1$ im experimentellen REMPI Spektrum lässt sich durch einen Herzberg-Teller-Mechanismus erklären. Dies ist zugleich ein deutlicher Hinweis auf eine Geometrieänderung entlang dieser Mode beim Übergang $S_1 \leftarrow S_0$. Eine Geometrieänderung entlang der 16a beim Übergang $D_0 \leftarrow S_1$ ließ sich durch das MATI Experiment belegen. In den MATI Spektren über $16a^2$, den elektronischen Ursprung im S_1 (0^0) und über $6a^1+^*$ zeigen sich kurze Progressionen der 16a. Die Ergebnisse der REMPI/MATI

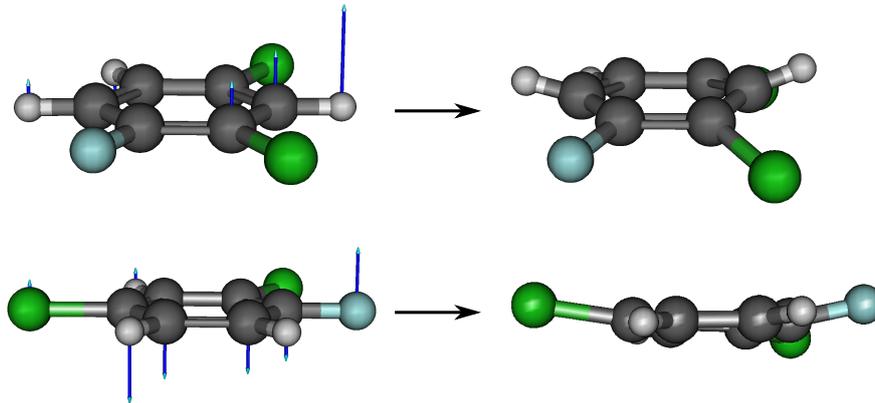


Abbildung 15.3.: Die Schwingungen (a) 11 und (b) [16a,17a] in 1,3,4-DCFB. Die Amplitude der Schwingungen ist um den Faktor 2 vergrößert dargestellt.

Untersuchungen wurden als Replanarisierung von einer im S_1 entlang der Mode 16a verzerrten Struktur zu einer planaren Struktur im D_0 interpretiert. Die Schwingung 16a in 1,3,5-DCFB ist in Abb. 15.4 dargestellt.

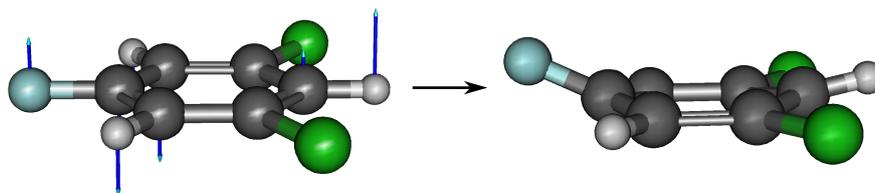


Abbildung 15.4.: Die Schwingung 16a in 1,3,5-DCFB. Die Amplitude der Schwingung ist um den Faktor 2 vergrößert dargestellt.

1,4,2-DCFB Im experimentellen und im simulierten REMPI Spektrum wurde eine hohe Aktivität der *out-of-plane* Mode [17a,16a,11] in Form einer Obertonprogression sowie zahlreicher Kombinationsbanden beobachtet. In den MATI Spektren über die S_1 -Zwischenzustände $|\alpha_1\rangle$, $|\alpha_2\rangle$, $|\alpha_3\rangle$ und $|\beta_2\rangle$, von denen angenommen wird, dass es sich um Resonanzmischungen mit einem Beitrag [17a,16a,11] handelt, konnten Progression und Kombinationsbanden der Moden [17a,16a] und [11,5] beobachtet werden. Es konnte gezeigt werden, dass die Mode [17a,16a,11] im S_1 durch Duschinsky-*mixing* aus den Grundzustandsmoden [17a,16a] und [11,5] hervorgeht (siehe Kap. 11.2.5). Im D_0 zeigen sich die Moden [17a,16a] und [11,5] ungemischt. Dieses Ergebnis wird so interpretiert, dass die Geometrie im S_1 Zustand entlang der Mode [17a,16a,11] verzerrt ist. Beim Übergang $D_0 \leftarrow S_1$ replanarisiert sich das Molekül entlang der Moden [17a,16a] und [11,5]. Eine Geometrieoptimierung zum S_1 Zustand des 1,4,2-DCFBs, die mit Symmetrierestriktion (C_s) durchgeführt wurde, zeigt eine negative Frequenz für die [17a,16a,11]. Außerdem kon-

vergierte eine weitere Geometrieoptimierung, die ohne Symmetrierestriktion durchgeführt wurde mit einer entlang der [17a,16a,11] verzerrten Geometrie. Die FC-Simulation zum REMPI Spektrum des 1,4,2-DCFBs basierend auf dem entlang der [17a,16a,11] verzerrten Geometrie führte dennoch zu einer schlechten Reproduktion des experimentellen REMPI Spektrums. Das in Abb. 11.2 gezeigte REMPI Spektrum basiert auf einer planaren Geometrie und zeigt eine recht gute Übereinstimmung zum gemessenen Spektrum. Bezüglich Frequenz und Intensität der [17a,16a,11] gibt es jedoch signifikante Abweichungen zum gemessenen Spektrum. Es wird daher angenommen, dass die Verzerrung der Geometrie im S_1 in Wirklichkeit geringer ist als von der Geometrieoptimierung vorhergesagt. Die Schwingung [17a,16a,11] in 1,4,2-DCFB ist in Abb. 15.5 dargestellt.

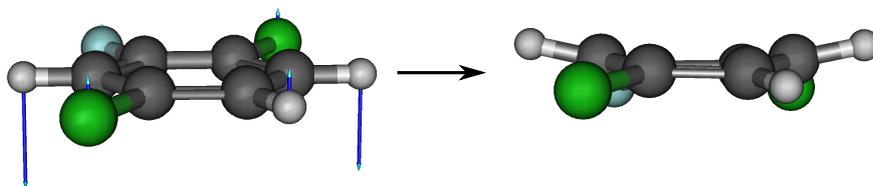


Abbildung 15.5.: Die Schwingung [17a,16a,11] in 1,4,2-DCFB. Die Amplitude der Schwingung ist um den Faktor 2 vergrößert dargestellt.

Insgesamt konnte gezeigt werden, dass die untersuchten Dichlorfluorbenzole dazu neigen eine Boot-Konformation im ersten angeregten Zustand (S_1) anzunehmen. Diese Boot-Konformation wird erreicht über eine Verzerrung entlang der Benzolmoden 16a, 17a oder 11 bzw. Mischungen von diesen. Bezüglich ihrer S_1 -Geometrie lassen sich zwei Gruppen von Dichlorfluorbenzolen unterscheiden. In den Daten zu 1,2,4-, 1,3,4- und 1,4,2-DCFB zeigen sich Hinweise auf eine sowohl entlang der 16a, 17a als auch entlang der 11 verzerrten S_1 -Geometrie. Diese Dichlorfluorbenzole weisen Wasserstoff- und Halogenatome in *para*-Position auf. Bei einer Verzerrung entlang der Mode 11 kommt es in 1,2,4-, 1,3,4- und 1,4,2-DCFB zu einer Auslenkung der *para*-ständigen Wasserstoffatome aus der Ringebene. Bei Verzerrung entlang der 16a und 17a werden die gegenüberliegenden Halogenatome aus der Ringebene gelenkt. In 1,2,3- und 1,3,5-DCFB, die weder Wasserstoff- noch Halogenatome in *para*-Position aufweisen, scheint es nur zu einer Verzerrung im S_1 entlang der 16a bzw. 17a zu kommen. Hier sind es ein Wasserstoff- und ein Halogenatom in *para*-Position, die aus der Ringebene gelenkt werden und so die Boot-Konformation bilden.

16. Ausblick

Das Konzept des $\Delta v = 0$ *false origin* als allgemeingültiges Aufbauprinzip in MATI Spektren sollte für weitere Molekülklassen geprüft und validiert werden. Erste Untersuchungen an Picolinen [127, 128] haben bereits gezeigt, dass dieses Konzept auch auf heteroaromatische Verbindungen übertragbar ist. Weiterhin interessant wäre es höher substituierte Halogenbenzole zu vermessen. Arbeiten von Zgierski *et al.* haben z. B. für die Fluorbenzole gezeigt, dass ab Pentafluorbenzol der Charakter des S_1 Zustandes von $\pi\pi^*$ zu $\pi\sigma^*$ wechselt. Auch der Einfluss sterisch sehr anspruchsvoller Substituenten wie Iod oder Brom auf die Molekülgeometrie wäre interessant zu untersuchen. Hierbei ist allerdings zu erwarten, dass aufgrund der steigenden Molekülmasse bzw. abnehmenden Dampfdrucks eine ausreichende Probenzufuhr mit dem bestehenden Aufbau nicht mehr möglich ist. Eine Erhöhung der Heizleistung der eingebauten Probenheizung erscheint hierbei nicht sinnvoll, da der Ventilstößel des Jet-Ventils bei Temperaturen oberhalb von ca. 130 °C anfängt zu schmelzen. Eine Möglichkeit dieses Problem zu lösen, wäre ein bereits bestehender Aufbau zur Laserdesorption weiterzuentwickeln. Im Rahmen einer Masterarbeit [129] konnte mit diesem Aufbau bereits ein REMPI-Spektrum von 3,5-Dihydroxybenzoesäure aufgenommen werden. Darüber hinaus steht ein Femtosekunden-Lasersystem zur Verfügung. Eine Einkopplung dieses Systems in das bestehende MATI-Spektrometer könnte die Untersuchung von ultrakurzlebigen Zwischenzuständen erlauben.

Weiterhin sollte überlegt werden die Bemühungen bezüglich der quantenchemischen Rechnungen auszudehnen. Um das Problem der im S_1 Zustand vermuteten Multireferenzzustände zu lösen könnte man dazu übergehen etwa *Coupled Cluster (CC)*, *Multi-Configuration Time-Dependent Hartree MCTDH* oder *Complete Active Space Perturbation Theory* Rechnungen, wie z. B. CASPT2, durchzuführen. Die CC Methode wäre insofern nachteilig, als dass diese Methode ungeeignet für die Berechnung ionischer Zustände ist. Die Anwendung der Franck-Condon-Berechnungen würde sich bei dieser Methode auf die Simulation von REMPI Spektren reduzieren. Der Aufwand CASPT2-Rechnungen durchzuführen muss abgewägt werden, zumal viele Informationen zum ersten angeregten Zustand (S_1) bereits (wenn auch teils indirekt) mit der in dieser Arbeit verwendeten DFT Methode (b3lyp/aug-cc-pVTZ) abzuleiten sind. Die Simulation der REMPI und MATI Spektren sollte um die Möglichkeit erweitert werden den Herzberg-Teller-Effekt berücksichtigen zu können. Darüber hinaus wäre es interessant, einen tieferen Einblick in die genaue Zusammensetzung von Fermi-Resonanzen zu gewinnen. Hier bietet sich die Methode der quasi-entarteten Störungstheorie (*quasi-degenerate perturbation theory*, QDPT) mit selbstkonsistenter Schwingungsquantendynamik (*vibrational self consistent field*, VSCF) an. Der Aufwand muss allerdings auch hier abgeschätzt werden, da noch keine Black-Box-Anwendungen für diese Methoden existieren.

Literaturverzeichnis

- [1] P. M. Johnson, M. Berman, D. Zakheim, *J. Chem. Phys.* **1975**, *62*, 2500.
- [2] P. M. Johnson, *J. Chem. Phys.* **1975**, *62*, 4562.
- [3] U. Boesl, H. J. Neusser, E. W. Schlag, *Z. Naturforsch. A* **1978**, *33*, 1546.
- [4] L. Zandee, R. B. Bernstein, D. A. Lichtin, *J. Chem. Phys.* **1978**, *69*, 3274.
- [5] K. Müller-Dethlefs, M. Sander, E. W. Schlag, *Z. Naturforsch. A* **1984**, *39*, 1089.
- [6] L. Zhu, P. Johnson, *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 5769.
- [7] L. González, D. Escudero, L. Serrano-Andrés, *ChemPhysChem* **2012**, *13*(1), 28.
- [8] I. Pugliesi, K. Müller-Dethlefs, *J. Chem. Phys. A* **2006**, *110*, 4657.
- [9] C. M. Western, PGOPHER: A program for simulating rotational, vibrational and electronic spectra, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **2016**, *186*, 221.
- [10] I. Pugliesi, N. Tonge, M. Cockett, *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 104303.
- [11] A. Andrejeva, W. D. Tuttle, J. P. Harris, T. G. Wright, *J. Chem. Phys.* **2015**, *143*, 244320.
- [12] S. Krüger, J. Grotemeyer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 7100.
- [13] K. Okuyama, T. Kakinuma, M. Fujii, N. Mikami, M. Ito, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 3948.
- [14] G. M. Zaitsev, J. S. Uotila, I. V. Tsitko, A. G. Lobanok, M. S. Salkinoja-Salonen, *Appl. Environ. Microbiol.* **1995**, *61*(12), 4191.
- [15] E. A. Rohlfing, C. M. Rohlfing, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 94.
- [16] C. Weickardt, R. H. Zimmermann, K.-W. Schramm, U. Boesl, E. W. Schlag, *Rapid Comm. Mass Spectrom.* **1994**, *8*, 381.
- [17] R. H. Zimmermann, H. J. Heger, M. Blumenstock, R. Dorfner, K.-W. Schramm, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1999**, *13*, 307.
- [18] S. Krüger, F. Witte, J. Helfrich, J. Grotemeyer, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 937.
- [19] W. D. Tuttle, A. M. Gardner, T. G. Wright, *Chem. Phys. Lett.* **2017**, *684*, 339.

- [20] Y. H. Huang, W. C. Huang, W. B. Tzeng, *Chem. Phys. Lett.* **2014**, *595*, 73.
- [21] V. S. Shivatare, W. B. Tzeng, *Mol. Phys.* **2014**, *112*(18), 2397.
- [22] A. Gaber, Laserspektroskopische Untersuchungen an Aromaten und ihren Edelgas-Clustern mittels der REMPI- und MATI-Spektroskopie, Dissertation, Christian-Albrechts-Universität, **2007**.
- [23] A. K. Gaber, M. Riese, J. Grotemeyer, *J. Phys. Chem.* **2008**, *112*, 425.
- [24] A. K. Gaber, M. Riese, F. Witte, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*(10), 1628.
- [25] F. Witte, M. Riese, F. Gunzer, J. Grotemeyer, *Int. J. Mass Spectrom.* **2011**, *306*(2-3), 129.
- [26] F. Witte, Laserspektroskopische Untersuchungen an Halogenarenen mit REMPI- und MATI-Spektroskopie, Dissertation, Christian-Albrechts-Universität, Kiel, **2012**.
- [27] E. Wilson, *Phys. Rev.* **1934**, *45*, 706.
- [28] P. A. M. Dirac, The principles of quantum mechanics, International Series of Monographs on Physics 27, 4. Auflage, Oxford University Press, **1982**.
- [29] M. Born, R. J. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **1927**, *84*, 457.
- [30] R. Schinke, Photodissociation Dynamics, Cambridge University Press, Cambridge, **1993**.
- [31] J. Reinhold, Quantentheorie der Moleküle: Eine Einführung, 3. Auflage, Teubner, Wiesbaden, **2006**.
- [32] T. H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*, 716.
- [33] F. Jensen, Introduction to Computational Chemistry, 2. Auflage, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, **2008**.
- [34] E. Runge, E. K. U. Gross, *Phys. Rev. Lett.* **1984**, *52*(12), 997.
- [35] R. Weber, Physik 2: Teil II: Atom-, Molekül- und Quantenphysik- Experimentelle und theoretische Grundlagen, Physik, Teubner, **2007**.
- [36] M. Child, Theory of Molecular Rydberg States, Cambridge Molecular Science, Cambridge University Press, **2011**.
- [37] U. Fano, *Phys. Rev. A* **1985**, *32*, 617.
- [38] R. Borrelli, A. Capobianco, A. Peluso, *Can. J. Chem.* **2013**, *91*, 495.
- [39] F. Duschinsky, *Acta Physicochim. URSS* **1937**, *7*, 551.

- [40] C. Eckart, *Phys. Rev.* **1935**, *41*, 552.
- [41] J. T. Hougen, J. K. G. Watson, *Can. J. Phys.* **1965**, *43*, 298.
- [42] T. E. Sharp, H. M. Rosenstock, *J. Chem. Phys.* **1964**, *41*, 3443.
- [43] E. V. Doktorov, I. A. Malkin, V. I. Manko, *J. Mol. Spectrosc.* **1975**, *56*, 1.
- [44] E. V. Doktorov, I. A. Malkin, V. I. Manko, *J. Mol. Spectrosc.* **1977**, *64*, 302.
- [45] R. Berger, C. Fischer, M. Klessinger, *J. Chem. Phys. A* **1998**, *102*, 7147.
- [46] D. M. Bishop, *Group Theory and Chemistry*, Clarendon Press, Oxford, **1973**.
- [47] E. Noether, *Gött. Nachr.* **1918**, *1918*, 37.
- [48] Y. Öhrn, *Elements of Molecular Symmetry*, Wiley-Interscience, New York, **2000**.
- [49] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 1997.
- [50] J. M. Hollas, *High Resolution Spectroscopy*, 2. Auflage, John Wiley & Sons, Chichester, **1998**.
- [51] G. Herzberg, E. Teller, *Z. Phys. Chem* **1933**, *21*, 410.
- [52] E. Fermi, *Z. Phys.* **1931**, *71*, 250.
- [53] B. T. Darling, D. M. Dennison, *Phys. Rev.* **1940**, *57*, 128.
- [54] W. Hallwachs, *Ann. Phys.* **1888**, *33*, 301.
- [55] A. Einstein, *Ann. Phys.* **1905**, *17*, 132.
- [56] T. Koopman, *Physica* **1933**, *1*, 104.
- [57] M. Goeppert-Mayer, *Ann. Phys.* **1931**, *9*, 273.
- [58] W. Demtröder, *Laserspektroskopie*, 5. Auflage, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, **2007**.
- [59] W. McClain, W. M. McClain, *Two-photon tensor projections*, Springer New York, **2008**.
- [60] J. Grotemeyer, E. W. Schlag, *Angew. Chem.* **1988**, *100*(4), 461.
- [61] F. Scheck, *Theoretische Physik 2: Nichtrelativistische Quantentheorie vom Wasserstoffatom zu den Vielteilchensystemen*, Springer-Lehrbuch, 2. Auflage, Springer, **2005**.
- [62] T. Streibel, R. H. Zimmermann, *Annu. Rev. Anal. Chem.* **2014**, *7*, 361.

- [63] A. Strobel, Einfarben-Zweiphotonen ZEKE-Spektroskopie an dissoziierenden Alkylhaliden und (NO)₂, Herbert Utz Verlag, München, **1996**.
- [64] D. L. Andrews, Applied Laser Spectroscopy: Techniques, Instrumentation, and Applications, VCH, New York, **1992**.
- [65] H. Kühlewind, U. Boesl, H. J. Neusser, E. W. Schlag, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1984**, *32*(3), 205.
- [66] B. A. Mamyrin, V. I. Karataev, D. V. Shmikk, V. A. Zagulin, *Journal of Experimental and Theoretical Physics* **1973**, *37*, 45.
- [67] U. Boesl, R. Weinkauff, C. Weickardt, E. W. Schlag, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1994**, *131*, 87.
- [68] K. Watanabe, *J. Chem. Phys.* **1954**, *22*, 1564.
- [69] K. Müller-Dethlefs, M. Sander, E. W. Schlag, *Chem. Phys. Lett.* **1984**, *112*, 291.
- [70] I. Fischer, K. Müller-Dethlefs, *Physik in unserer Zeit* **2000**, *31*(4), 169.
- [71] G. Reiser, W. Habenicht, K. Müller-Dethlefs, E. W. Schlag, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *152*, 119.
- [72] H.-J. Dietrich, Langlebige, molekulare Rydbergzustände in der ZEKE-Spektroskopie, Bd. 4, Herbert Utz Verlag, München, **1997**.
- [73] C. Sandorfy, The Role of Rydberg States in Spectroscopy and Photochemistry, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **1999**.
- [74] W. Chupka, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 4520.
- [75] A. Held, L. Y. Baranov, H. L. Selzle, E. W. Schlag, *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 6848.
- [76] L. Y. Baranov, R. Kris, R. D. Levine, U. Even, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 186.
- [77] K. F. Willey, C. S. Yeh, M. A. Duncan, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *211*, 156.
- [78] W. C. Wiley, I. H. McLaren, *Rev. Sci. Instr.* **1955**, *26*, 1150.
- [79] G. Lembach, B. Brutschy, *J. Chem. Phys.* **1996**, *100*, 19758.
- [80] G. I. Nemeth, H. L. Selzle, E. W. Schlag, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *215*, 151.
- [81] E. W. Schlag, Time-of-Flight Mass Spectrometry and its Applications, 1. Auflage, Elsevier Science B.V., Amsterdam, **1994**.
- [82] H. Krause, H. J. Neusser, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 5923.
- [83] K. Takazawa, M. Fujii, T. Ebata, M. Ito, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *186*, 592.

- [84] F. Merkt, S. Mackenzie, T. Softley, *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 4213.
- [85] S. T. Park, S. K. Kim, M. S. Kim, *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 5568.
- [86] C. H. Kwon, H. L. Kim, M. S. Kim, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 6327.
- [87] R. J. Cotter, Time-of-Flight Mass Spectrometry: Instrumentation and Applications in Biological Research R. J. Cotter, American Chemical Society, Washington, DC, **1997**.
- [88] A. Kantrowitz, J. Grey, *Rev. Sci. Instr.* **1951**, *22*, 328.
- [89] W. Demtröder, H. J. Foth, *Phys. Blätt.* **1987**, *43*, 7.
- [90] J. B. Anderson, Molecular Beams from Nozzle Sources, P. P. Wegener, New York, **1974**.
- [91] K. Kleinermanns, T. Dorfmueller, L. Bergmann, C. Schaefer, Lehrbuch der Experimentalphysik: Gase, Nanosysteme, Flüssigkeiten, Bd. 5, Walter de Gruyter, Berlin, New York, **2005**.
- [92] F. Gunzer, Aufbau eines MATI-Spektrometers und Messungen an Alkyl-Benzolen mit Hilfe von MATI-Spektroskopie, Dissertation, Christian-Albrechts-Universität, Kiel, **2002**.
- [93] F. Gunzer, J. Grotemeyer, *J. Chem. Phys.* **2002**, *24*, 5966.
- [94] F. Gunzer, J. Grotemeyer, *Int. J. Mass Spectrom.* **2003**, *228*, 921.
- [95] M. Riese, J. Grotemeyer, *Anal. Bioanal. Chem.* **2006**, *386*, 59.
- [96] M. Riese, Schwingungsaufgelöste Untersuchungen an Azabenzolen mittels Mass-Analyzed-Threshold-Ionization Spektroskopie, Dissertation, Christian-Albrechts-Universität, Kiel, **2006**.
- [97] M. Riese, J. Grotemeyer, A. K. Gaber, *Z. Phys. Chem.* **2007**, *221*, 663.
- [98] U. Brackmann, Lambdachrome® Laser Dyes, 3. Auflage, Lambda Physik AG, Göttingen, **2000**.
- [99] All Franck–Condon simulations have been carried out using FC-LabII Version 2009a, a computational package developed by C. Schrieffer, M.C.R. Cockett and I. Pugliesi. The latest information on program updates, a basic introduction to Franck–Condon simulations and a free download of the software can be found at <http://www.fclab2.net/>.
- [100] C. Elliott, V. Vijayakumar, W. Zink, R. Hansen, National Instruments LabVIEW: A Programming Environment for Laboratory Automation and Measurement, *J. Lab. Autom.* **2007**, *12*(1), 17.

- [101] M. Mohraz, J. P. Maier, E. Heilbronner, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1980**, *19*, 429.
- [102] G. Varsányi, S. Szőke, Vibrational spectra of benzene derivatives, 1. Auflage, Academic Press, New York, **1969**.
- [103] J. H. S. Green, D. J. Harrison, W. Kynaston, *Spectrochim. Acta* **1971**, *27A*, 807.
- [104] R. H. Zimmermann, Anwendung isomerenselektiver Lasermassenspektrometrie (LAMS) in der Analytik: Entwicklung einer Gaschromatographie-LAMS Koppelung sowie spektroskopische Untersuchungen zur on-line Emissionsüberwachung technischer Verbrennungsanlagen, Bd. 1, Herbert Utz Verlag, München, **1996**.
- [105] M. K. Aralakkanavar, P. R. Jeeragal, G. B. Kalkoti, M. A. Shashidhar, *Vib. Spectrosc.* **1991**, *3*, 161.
- [106] K. W. F. Kohlrausch, *Monatshefte für Chemie* **1946**, *76*, 249.
- [107] M. Z. Zgierski, T. Fujiwara, E. C. Lim, *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 122.
- [108] Y. Tsuchiya, K. Takazawa, M. Fujii, M. Ito, *J. Phys. Chem.* **1991**, *96*, 99.
- [109] A. E. W. Knight, S. H. Kable, *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 7139.
- [110] J. P. Maier, F. Thommen, *Chem. Phys.* **1981**, *57*, 319.
- [111] R. P. Tiwari, S. N. Thakur, R. A. Singh, *Indian J. pure & appl. Phys.* **2007**, *45*, 569.
- [112] C. H. Kwon, M. S. Kim, *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*(6), 2622.
- [113] H. Sponer, K. Narahari Rao, *Can. J. Phys.* **1957**, *35*(3), 332.
- [114] S. G. Lias, P. J. Ausloos, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 6027.
- [115] Y. Numata, Y. Ishii, M. Watahiki, I. Suzuka, M. Ito, *J. Chem. Phys.* **1993**, *97*, 4930.
- [116] K. Watanabe, T. Nakayama, J. Mottl, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **1962**, *21*, 369.
- [117] S. Krüger, J. Grotemeyer, Structural and Vibrational Analysis of 1,3,4- and 1,4,2-Dichlorofluorobenzene: Mass Analyzed Threshold Ionization Spectroscopy and Franck-Condon Simulations, **2017**, unpublished manuscript.
- [118] O. Dopfer, K. Müller-Dethlefs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 8508.
- [119] L. Yuan, C. Li, J. L. Lin, S. C. Yang, W. B. Tzeng, *Chem. Phys.* **2006**, *323*(2-3), 429.

- [120] K. Yosida, K. Suzuki, S. Ichiuchi, M. Sakai, M. Fujii, M. Dessent, K. Müller-Dethlefs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 2534.
- [121] B. Zhang, C. Li, H. Su, J. L. Lin, W. B. Tzeng, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *390*(1-3).
- [122] J. L. Lin, W. B. Tzeng, *Chem. Phys. Phys. Chem.* **2000**, *21*, 3759.
- [123] J. L. Lin, K. C. Lin, W. B. Tzeng, *Appl. Spectrosc.* **2001**, *55*, 120.
- [124] J. L. Lin, K. C. Lin, W. B. Tzeng, *J. Phys. Chem. A.* **2002**, *106*, 6462.
- [125] Y. Tsuchiya, K. Takazawa, M. Fujii, M. Ito, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *183*(1-2), 107.
- [126] S. Sato, K. Ikeda, K. Kimura, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **1998**, *88-91*, 137.
- [127] N. Helle, Untersuchung von Pyridinderivaten mittels MATI-Spektroskopie, Masterarbeit, Christian-Albrechts-Universität, Kiel, **2017**.
- [128] N. Helle, S. Krüger, J. Grotemeyer, Analysis of the $S_1 \leftarrow S_0$ and $D_0 \leftarrow S_1$ band system in Picolines by means of Resonance-Enhanced-Multi-Photon-Ionization (REMPI) and Mass-Analyzed-Threshold-Ionization (MATI) Spectroscopy, **2017**, unpublished manuscript.
- [129] J. Helfrich, REMPI und MATI von aromatischen Halogenverbindungen und aromatischen Carbonsäuren, Diplomarbeit, Christian-Albrechts-Universität, Kiel, **2012**.

Teil V.
Anhang

Punktgruppen

Punktgruppe	Symmetrieelemente
C_i	1 \times Inversionszentrum i
C_S	1 \times Spiegelebene
C_n	1 \times n-zählige Symmetrieachse
$C_{\infty v}$	1 \times C_{∞} -Achse, unendliche viele σ_v -Ebenen
C_{nh}	1 \times C_n -Achse, 1 \times σ_h -Ebene ($C_n \perp \sigma_h$), 1 \times Inversionszentrum i (bei geradem n)
C_{nv}	1 \times C_n -Achse, n \times σ_h -Ebenen ($C_n \in \sigma_h$)
D_{nh}	1 \times C_n -Achse, n \times C_2 -Achsen, ($C_n \perp C_2$), 1 \times σ_h -Ebene, n \times σ -Ebenen, 1 \times Inversionszentrum i (bei geradem n)
D_{nd}	1 \times C_n -Achse, 1 \times S_{2n} -Achse, n \times C_2 -Achsen ($C_n \perp C_2$), n \times σ_d -Ebenen, 1 \times Inversionszentrum i (bei geradem n)
D_n	1 \times C_n -Achse, n \times C_2 -Achsen, ($C_n \perp C_2$)
S_n	1 \times S_n -Achse
T_d	4 \times C_3 -Achsen, 3 \times C_2 -Achsen, 6 \times σ_d -Ebenen
O_h	3 \times C_4 -Achsen, 4 \times C_3 -Achsen, 6 \times C_2 -Achsen, 3 \times σ_h -Ebenen, 6 \times σ_d -Ebenen, 1 \times Inversionszentrum i
I_h	die Symmetrieelemente des Ikosaeders

Tabelle 16.1.: Bezeichnungen der Punktgruppen nach Schönflies.

Schönfliessymbol	Symmetrieelement	Symmetrieoperation
C_n	n-zählige Drehachse	Drehung um $\frac{2\pi}{n}$ ($n =$ ganze Zahl) entlang einer Achse im Uhrzeigersinn. Hauptachse ist diejenige Achse mit der höchsten Zähligkeit.
σ	Symmetrieebene	Spiegelung an einer Symmetrieebene. Man unterscheidet horizontale σ_h und vertikale σ_v Spiegelebenen. σ_v ist stets koplanar zur C_n -Achse höchster Zähligkeit.
S_n	n-zählige Drehspiegelachse	Drehung um $\frac{2\pi}{n}$ entlang einer Achse und anschließende Spiegelung an einer Ebene senkrecht zu dieser.
I	Symmetriezentrum	Punktspiegelung an einem Inversionszentrum
E	Identität	Die Identitätsoperation lässt eine Punktmenge unverändert. Die Existenz dieser Operation wird von den Gruppenaxiomen gefordert.

Tabelle 16.2.: Bezeichnungen der Symmetrieoperationen nach Schönflies.

Charaktertafeln

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xy)$	$\sigma'_v(yz)$		
A_1	1	1	1	1	T_z	$\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$
A_2	1	1	-1	-1	R_z	α_{xy}
B_1	1	-1	1	-1	T_x, R_y	α_{xz}
B_2	1	-1	-1	1	T_y, R_x	α_{yz}

Tabelle 16.3.: Charaktertafel der Punktgruppe C_{2v} .

C_S	E	σ_h		
A'	1	1	T_x, T_y, R_z	$\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}, \alpha_{xy}$
A''	1	-1	T_z, R_x, R_y	α_{xz}, α_{yz}

Tabelle 16.4.: Charaktertafel der Punktgruppe C_S .

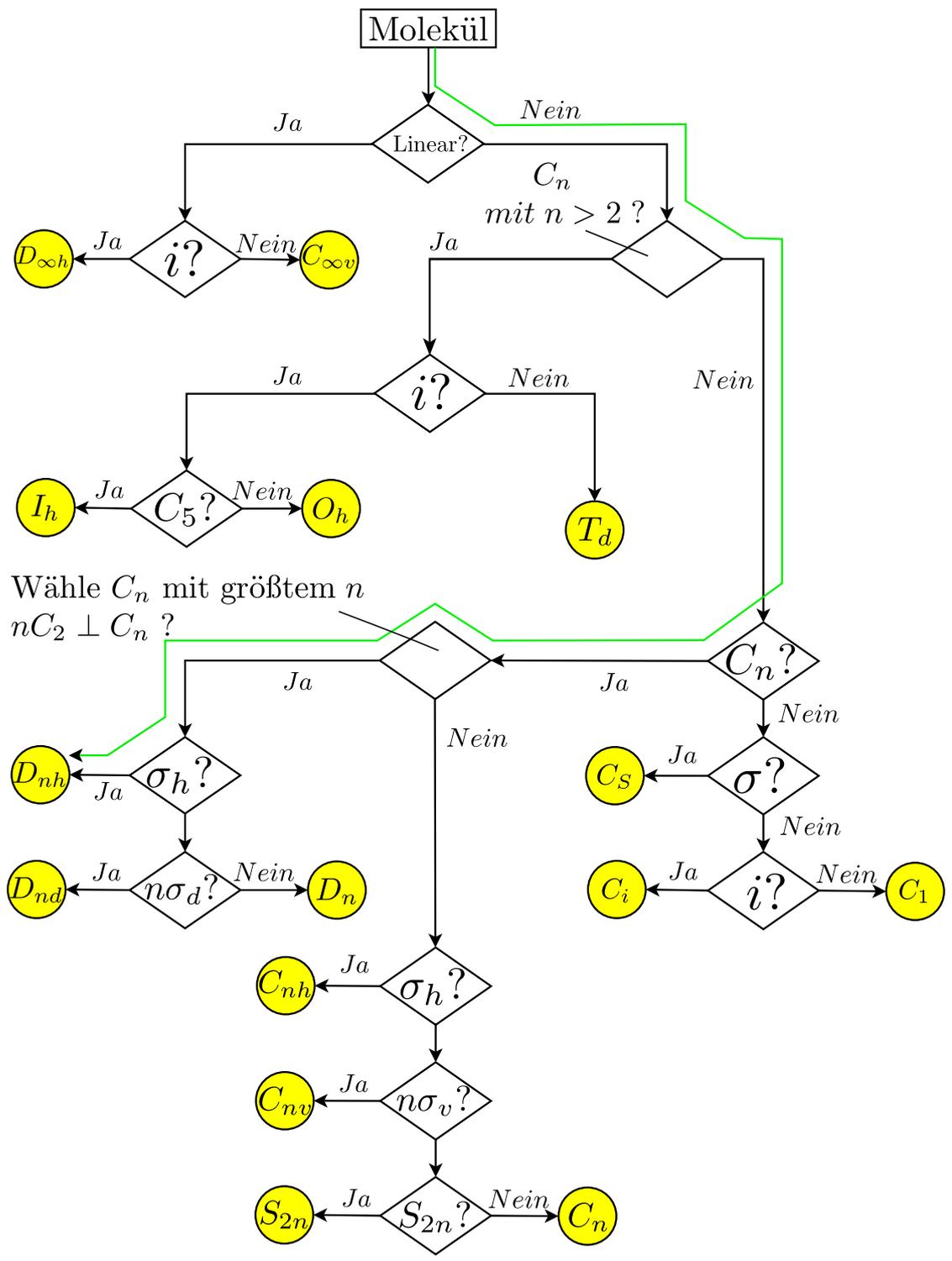


Abbildung 16.1.: Fließschema zur Bestimmung der Punktgruppe eines Moleküls.

Die Wilson-Notation: Die Normalmoden von Benzol

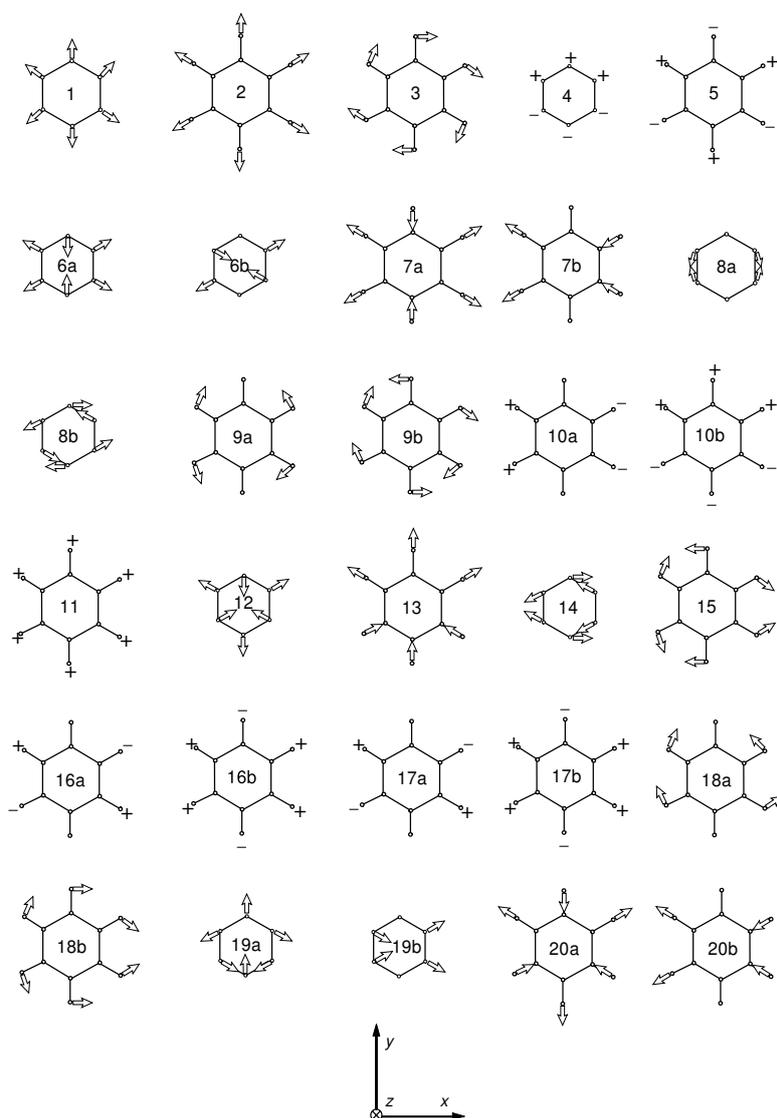


Abbildung 16.2.: Die Wilson-Notation: Die Normalmoden von Benzol.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, Sascha Krüger, an Eides Statt, dass ich die vorliegende Arbeit – abgesehen von der Beratung durch meinen Betreuer Prof. Dr. Jürgen Grotemeyer – selbständig und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel und Literaturquellen angefertigt habe.

Diese Arbeit hat weder in Auszügen noch in ganzer Form einer anderen Stelle im Rahmen eines Prüfungsverfahrens vorgelegen. Sie wurde in ihrer Gesamtheit nicht veröffentlicht und auch nicht zur Veröffentlichung eingereicht. Teile dieser Arbeit wurden zur Veröffentlichung in wissenschaftlichen Fachzeitschriften eingereicht. Dies bezieht sich auf die folgenden Kapitel:

Kapitel 8:

S. Krüger, J. Grotemeyer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, 18 , 7100.

Kapitel 9 und 11:

S. Krüger, J. Grotemeyer, Structural and Vibrational Analysis of 1,3,4- and 1,4,2-Dichlorofluorobenzene: Mass Analyzed Threshold Ionization Spectroscopy and Franck-Condon Simulations, **2017**, zum Zeitpunkt der Abgabe noch nicht eingereicht.

Die Arbeit ist unter Einhaltung der Regeln guter wissenschaftlicher Praxis der Deutschen Forschungsgemeinschaft entstanden.

26. Februar 2018