

Teil IV
Anhang

Anhang A

Die elektronische Wechselwirkung in homogenen Aromaten-Dimeren

In diesem Kapitel soll die elektronische Wechselwirkung zwischen zwei identischen Chromophoren in einem 1:1-Cluster nach der Störungstheorie erster Ordnung behandelt werden.

Theoretische Ableitung der elektronischen Wechselwirkung im Dimeren

Es werden die folgenden Annahmen gemacht:

Die Chromophore haben einen geringen intermolekularen Abstand im Cluster. Sie besitzen einen Grundzustand (im folgenden mit dem Index „0“ gekennzeichnet) und einen elektronisch angeregten Zustand (im folgenden mit dem Index „a“ gekennzeichnet). Die Wellenfunktion eines Chromophors im Grundzustand sei φ_0 , die des angeregten Zustandes φ_a . Beide Zustände sind normiert und orthogonal¹. Die Absorptionsintensität des elektronischen Übergangs ($S_1 \leftarrow S_0$) ist proportional zu $|\langle \varphi_0 | \vec{\mu} | \varphi_a \rangle|^2$.

Zuerst wird ein homogenes Dimer behandelt, in dem **keine Wechselwirkung** zwischen den beiden gleichen Chromophoren 1 und 2 stattfindet. Damit ist die Gesamtwellenfunktion Ψ_0 des Dimeren im Grundzustand als Produkt der Wellenfunktionen der einzelnen Chromophore zu betrachten:

$$\Psi_0 = \varphi_{10} \varphi_{20} \tag{A.1}$$

¹Es gilt also: $\langle \varphi_0 | \varphi_0 \rangle = \langle \varphi_a | \varphi_a \rangle = 1$ und $\langle \varphi_0 | \varphi_a \rangle = 0$.

Der angeregte Zustand des Dimeren wird von einem Chromophor im Grundzustand und einem Chromophor im angeregten Zustand gebildet. Damit wären im angeregten Zustand des Dimeren zwei verschiedene Wellenfunktionen möglich, da beide Chromophore angeregt werden können. Es wird angenommen, daß die beiden angeregten Zustände voneinander zu unterscheiden seien. Unter dieser Annahme kann die Gesamtfunktion als

$$\Psi_{1a} = \varphi_{1a}\varphi_{20} \quad (\text{A.2})$$

formuliert werden, wenn der Chromophor 1 angeregt wird. Analoges gilt für die Anregung des Chromophoren 2:

$$\Psi_{2a} = \varphi_{10}\varphi_{2a} \quad (\text{A.3})$$

Der Hamiltonoperator H für das Dimer sei $H = H_1 + H_2$, wobei H_1 und H_2 die Operatoren der einzelnen Chromophore sind. Mit diesem Operator kann man die Energien der Zustände mit der Schrödinger-Gleichung berechnen. Die Energie E_0 des Grundzustandes ist dann allgemein:

$$\begin{aligned} E_0 &= \langle \varphi_{10}\varphi_{20} | H_1 + H_2 | \varphi_{10}\varphi_{20} \rangle \\ &= \langle \varphi_{20}\varphi_{20} \rangle \langle \varphi_{10} | H_1 | \varphi_{10} \rangle + \langle \varphi_{10}\varphi_{10} \rangle \langle \varphi_{20} | H_2 | \varphi_{20} \rangle \\ &= E_0 + E_0 = 2E_0 \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

Die Energie des Dimer-Grundzustandes ist also doppelt so groß wie die Energie des Grundzustandes eines einzelnen Chromophors. Die Energie der angeregten Zustände E_{1a} und E_{2a} berechnet sich entsprechend. Man erhält jeweils $E_0 + E_a$. Die Energie ist für beide Zustände gleich groß. Das bedeutet, daß die Absorptionsfrequenz in einem Dimer ohne Wechselwirkung gleich der eines einzelnen Chromophoren ist. Die Übergangswahrscheinlichkeit in den angeregten Zustand Ψ_{1a} kann nach der folgenden Gleichung berechnet werden:

$$\begin{aligned} D_{0a} &= |\langle \Psi_0 | \mu | \Psi_{1a} \rangle|^2 = |\langle \varphi_{10}\varphi_{20} | \mu_1 + \mu_2 | \varphi_{1a}\varphi_{20} \rangle|^2 = \\ &= |\langle \varphi_{10} | \mu_1 | \varphi_{1a} \rangle|^2 \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

Der Übergang in den Zustand Ψ_{2a} ergibt den gleichen Beitrag. Der Übergang in den angeregten Zustand hat im Dimeren ohne Wechselwirkung also die gleiche Energie wie der Übergang im isolierten Chromophor, ist jedoch doppelt so intensiv. Die beiden Wellenfunktionen Ψ_{1a} und Ψ_{2a} beschreiben dabei jeweils das angeregte Dimere als einen Cluster, in dem die Anregungsenergie in einem der beiden unterscheidbaren Chromophoren lokalisiert ist.

Als zweiter Fall soll nun das Dimer als ein Cluster aus zwei Chromophoren betrachtet werden, in dem eine **Wechselwirkung** stattfindet. Als Wechselwirkung wird eine elektrostatische Wechselwirkung angenommen.

Diese Wechselwirkung wird als eine schwache Störung eines Chromophoren durch das elektrische Feld des zweiten Chromophoren betrachtet. Die Störung sei so schwach, daß die Chromophore nicht ihre Identität verlieren. Da das in dieser Arbeit als Chromophor verwendete Anisolmolekül ein Dipolmoment besitzt, wird für die Störung eine Dipol-Dipol-Wechselwirkung angenommen. Der Hamiltonoperator des Dimeren ist somit allgemein:

$$H = H_1 + H_2 + V \quad (\text{A.6})$$

H_1 und H_2 sind die Hamiltonoperatoren der Monomere, V ist der Operator, der die Dipol-Dipol-Wechselwirkung beschreibt. Er kann wie folgt formuliert werden, wenn im Cluster eine feste Orientierung der Chromophore vorliegt:

$$V = (\mu_1\mu_2)R_{12}^{-3} - 3(\mu_1R_{12})(R_{12}\mu_2)R_{12}^{-5} + \dots \quad (\text{A.7})$$

R_{12} bezeichnet den Abstand der Dipolmomente bzw. als Näherung den Abstand der Ringebenen im Anisol-Dimeren. Zur Berechnung der Energie der Dimer-Zustände muß nun, wie im Fall ohne Wechselwirkung, die Schrödinger-Gleichung gelöst werden. Die Störung V wird als klein gegen die Gesamtenergie des Systems angenommen. Damit kann die Störungstheorie erster Ordnung angewendet werden. Um die Wellenfunktionen Ψ_{1a} und Ψ_{2a} zur Beschreibung des angeregten Dimerzustandes benutzen zu können, wird eine Linearkombination² gebildet:

$$\begin{aligned} \Psi_+ &= c_1\Psi_{1a} + c_2\Psi_{2a} \\ \Psi_- &= c'_1\Psi_{1a} + c'_2\Psi_{2a} \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

Die folgenden zwei Wellenfunktionen ergeben sich aus der Linearkombination als die besten Näherungen für die Wellenfunktionen des angeregten Dimeren, die man unter Verwendung der ungestörten Eigenfunktionen der Chromophore formulieren kann. :

$$\begin{aligned} \Psi_+ &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_{1a} + \Psi_{2a}) \\ \Psi_- &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_{1a} - \Psi_{2a}) \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

Die Energie des Grundzustandes ergibt sich als:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle &= \langle \varphi_{10}\varphi_{20} | H_1 + H_2 + V | \varphi_{10}\varphi_{20} \rangle \\ &= 2 E_0 \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

²Die Linearkombinationen müssen die folgenden Kriterien erfüllen:

$$\begin{aligned} \text{Normierung:} & \quad \langle c_1\Psi_{1a} + c_2\Psi_{2a} | c_1\Psi_{1a} + c_2\Psi_{2a} \rangle = 1 \\ \text{Orthogonalität:} & \quad \langle c_1\Psi_{1a} + c_2\Psi_{2a} | c'_1\Psi_{1a} + c'_2\Psi_{2a} \rangle = 0 \\ \text{Stationarität:} & \quad \langle c_1\Psi_{1a} + c_2\Psi_{2a} | H | c'_1\Psi_{1a} + c'_2\Psi_{2a} \rangle = 0 \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

Die Energien der beiden angeregten Zustände sind:

$$\begin{aligned}
 \langle \Psi_{A^+} | H | \Psi_{A^+} \rangle &= \frac{1}{2} \langle \varphi_{1a} \varphi_{20} + \varphi_{10} \varphi_{2a} | H_1 + H_2 + V | \varphi_{1a} \varphi_{20} + \varphi_{10} \varphi_{2a} \rangle \\
 &= E_a + E_0 + V \\
 \langle \Psi_{A^-} | H | \Psi_{A^-} \rangle &= \frac{1}{2} \langle \varphi_{1a} \varphi_{20} - \varphi_{10} \varphi_{2a} | H_1 + H_2 + V | \varphi_{1a} \varphi_{20} - \varphi_{10} \varphi_{2a} \rangle \\
 &= E_a + E_0 - V
 \end{aligned}
 \tag{A.12}$$

Man erkennt, daß die beiden angeregten Zustände im Dimer mit einer Wechselwirkung nicht mehr die gleiche Energie besitzen. Sie sind durch die Störung in zwei ungleiche Zustände aufgespalten, deren Abstand $2V$ beträgt. Die Aufspaltung ist eine Funktion des Abstandes R_{12} und der Orientierung. Die Absorptionsfrequenzen ν der Übergänge vom Grundzustand in die angeregten Zustände sind:

$$\begin{aligned}
 \nu_+ &= \frac{1}{h} (E_a + E_0 + V - 2E_0) = \nu_{0a} + \frac{V}{h} \\
 \nu_- &= \frac{1}{h} (E_a + E_0 - V - 2E_0) = \nu_{0a} - \frac{V}{h}
 \end{aligned}
 \tag{A.13}$$

ν_{0a} entspricht der Absorptionsfrequenz des Dimers ohne Wechselwirkung. Die Intensität D_{0A} der Übergänge mit den Frequenzen ν_+ und ν_- ist allgemein

$$\begin{aligned}
 D_{0A^+} &= |\langle \Psi_0 | \mu_1 + \mu_2 | \Psi_{A^+} \rangle|^2 \\
 D_{0A^-} &= |\langle \Psi_0 | \mu_1 + \mu_2 | \Psi_{A^-} \rangle|^2
 \end{aligned}
 \tag{A.14}$$

Man kann das Übergangsmoment des Dimers nun mit dem Übergangsmoment D_{0a} des isolierten Chromophoren verknüpfen und erhält unter Einbeziehung der Orientierung der Chromophore zueinander die folgende Beziehung:

$$D_{0A^\pm} = D_{0a} \pm D_{0a} \cos \Theta
 \tag{A.15}$$

Θ bezeichnet den Winkel zwischen den Dipolmomenten der Chromophore. Mit dieser Beziehung ist es möglich, die relativen Intensitäten der beiden Übergänge in einfacher Weise aus der Geometrie des Dimers vorherzusagen. Das Gesamtspektrum des Dimers hängt dabei vom Winkel Θ und der relativen Phase ihrer Anregung ab. Die Abhängigkeit von der Phase bedeutet, daß entweder der Zustand A^+ oder der Zustand A^- am Übergang beteiligt ist. Mit dieser Beziehung werden nun im nächsten Abschnitt einige mögliche Clusterstrukturen der Dimers diskutiert.

Abhängigkeit des Absorptionsspektrums von der Clustergeometrie

Im folgenden sollen als Beispiel sechs unterschiedliche Strukturen für das Dimere diskutiert werden. Sie unterscheiden sich im Winkel Θ zwischen den Dipolen. Für jeden Winkel sind dabei zwei Strukturen denkbar, da die Moleküle jeweils in einer Ebene liegend oder übereinander angeordnet sein können.

Der Winkel Θ zwischen den Chromophoren betrage 0°

Die Abbildung A.1 zeigt das Dimere mit einem Winkel $\Theta = 0$ zwischen den Dipolen, wenn beide Moleküle in einer Ebene liegen. Dazu stellt sie das schematische Absorptionsspektrum für den Cluster in Vergleich zum isolierten Chromophor da. Für Θ gleich Null ergeben sich die Übergangsmomente

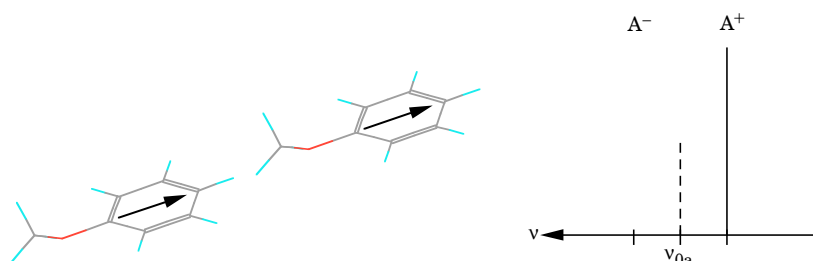


Abbildung A.1: Strukturvorschlag für das Anisol-Dimer ($\Theta = 0^\circ$) und das resultierende Absorptionsspektrum.

„A“ bezeichnet den Übergang des Dimeren, ν_{0a} ist die Absorptionsfrequenz des isolierten Chromophors. Die Pfeile in der Darstellung der Moleküle sollen das Dipolmoment symbolisieren.

des Dimeren nach Gleichung A.15 als $D_{0A^+} = 2 D_{0a}$ und $D_{0A^-} = 0$. Für diese Anordnung ist also nur ein Übergang mit der doppelten Intensität des isolierten Chromophors zu beobachten. In der in der Abbildung A.1 gezeigten Struktur ist die Wechselwirkungsenergie V attraktiv (negativ), damit ist die Frequenz des Übergang des Dimeren geringer, als die Frequenz ν_{0a} des isolierten Chromophors.

Die Abbildung A.2 zeigt die zweite mögliche Anordnung der Moleküle mit $\Theta = 0$. Auch hier ist nur ein Übergang möglich. Die Absorptionsfrequenz des Übergangs ist jedoch aufgrund der Anordnung der Dipole größer als die Frequenz des isolierten Chromophors.

Der Winkel Θ betrage 180°

Die Abbildungen A.3 und A.4 zeigen wieder die beiden möglichen Strukturen für diesen Winkel und die schematischen Absorptionsspektren. Mit



Abbildung A.2: Strukturvorschlag für das Anisol-Dimer ($\Theta = 0^\circ$) und das resultierende Absorptionsspektrum.

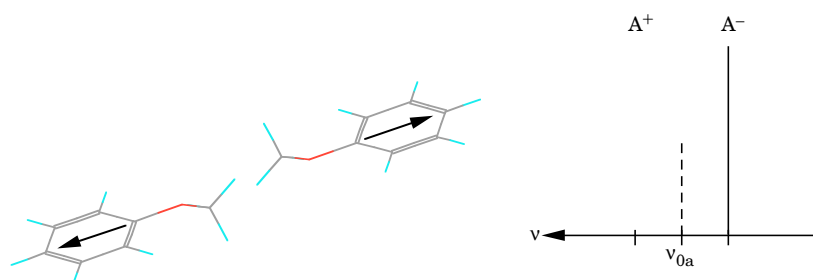


Abbildung A.3: Strukturvorschlag für das Anisol-Dimer ($\Theta = 180^\circ$) und das resultierende Absorptionsspektrum.

dem Winkel von 180° sind die Übergangsmomente nach Gleichung A.15 als $D_{0A^+} = 0$ und $D_{0A^-} = 2 D_{0a}$ zu berechnen. Es ist also wiederum nur ein Übergang zu beobachten. Sind die beiden Moleküle in einer Ebene angeordnet, so ist die Wechselwirkung repulsiv und V nimmt einen positiven Wert an. Damit ist die Absorption im Vergleich zum isolierten Chromophor zu kleineren Frequenzen verschoben. In der Anordnung, die in der Abbildung A.4 gezeigt wird, ist die Wechselwirkung attraktiv, damit ist V negativ und die Absorption wird zu größeren Frequenzen verschoben.



Abbildung A.4: Strukturvorschlag für das Anisol-Dimer ($\Theta = 180^\circ$) und das resultierende Absorptionsspektrum.

Der Winkel Θ betrage 90°

Ist der Winkel Θ zwischen den Dipolen 90° , so ist das Übergangsmoment nach Gleichung A.15 mit dem isolierten Chromophor identisch, wenn die beiden Moleküle übereinander liegen oder es gibt zwei Übergänge, wenn die Moleküle in einer Ebene sind. Die Abbildung A.5 stellt die beiden schematischen Absorptionsspektren für diesen Winkel im Dimeren dar. Liegen beide



Abbildung A.5: Das schematische Absorptionsspektrum für die Dimerstrukturen mit $\Theta = 90^\circ$.

Moleküle in einer Ebene, so ist die Wechselwirkung zwischen den Chromophoren bindend. Man findet zwei gleich intensive Übergänge im Spektrum. Sind die Moleküle so übereinander angeordnet, daß die Schwerpunkte beider Moleküle auf einer gemeinsamen Achse senkrecht zur Molekülebene liegen, findet keine Wechselwirkung zwischen den Dipolen statt, V ist Null. Beide Übergänge sind gleich wahrscheinlich. Damit ist das Absorptionsspektrum nicht vom isolierten Chromophor zu unterscheiden.

Betrachtet man das experimentelle Spektrum, so sollten die Strukturen mit $\Theta = 90^\circ$ von den Strukturen mit anderen Winkeln zu unterscheiden sein. Ist nur ein Übergang mit einer Frequenz, die kleiner oder größer als die des isolierten Chromophoren zu beobachten, so kann man nicht alleine aus den hier beschriebenen Überlegungen zwischen den in den Abbildungen A.3 und A.1 beziehungsweise A.4 und A.2 gezeigten Strukturen unterscheiden.

Anhang B

Anregungsschemata der REMPI-Spektroskopie und der R2PI-Photoelektronen- spektroskopie

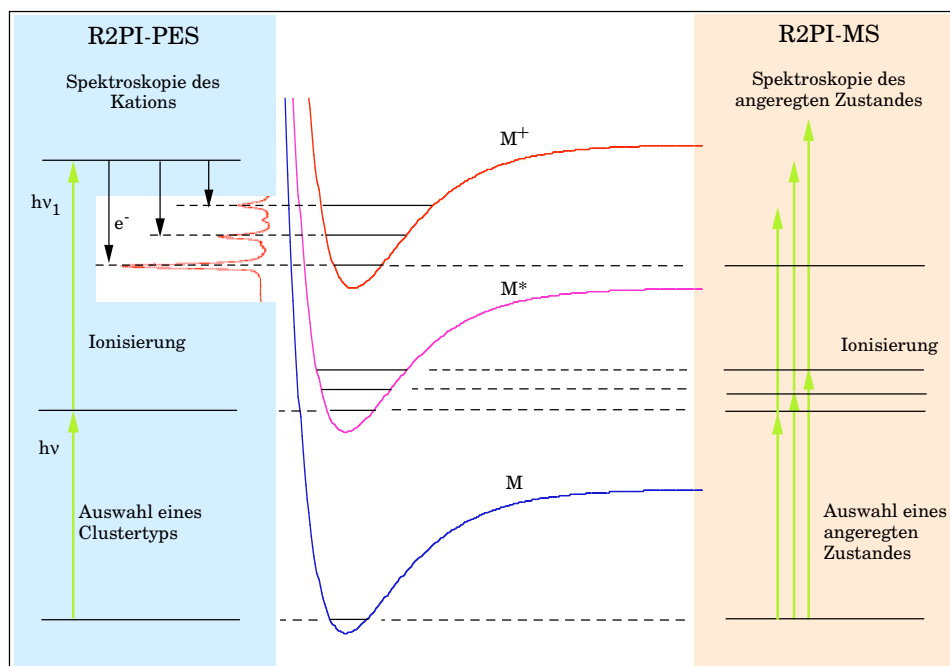


Abbildung B.1: Vergleich der REMPI-Spektroskopie (R2PI-MS) und der R2PI-Photoelektronenspektroskopie

Anhang C

Darstellung der Normalschwingungen der Aromaten

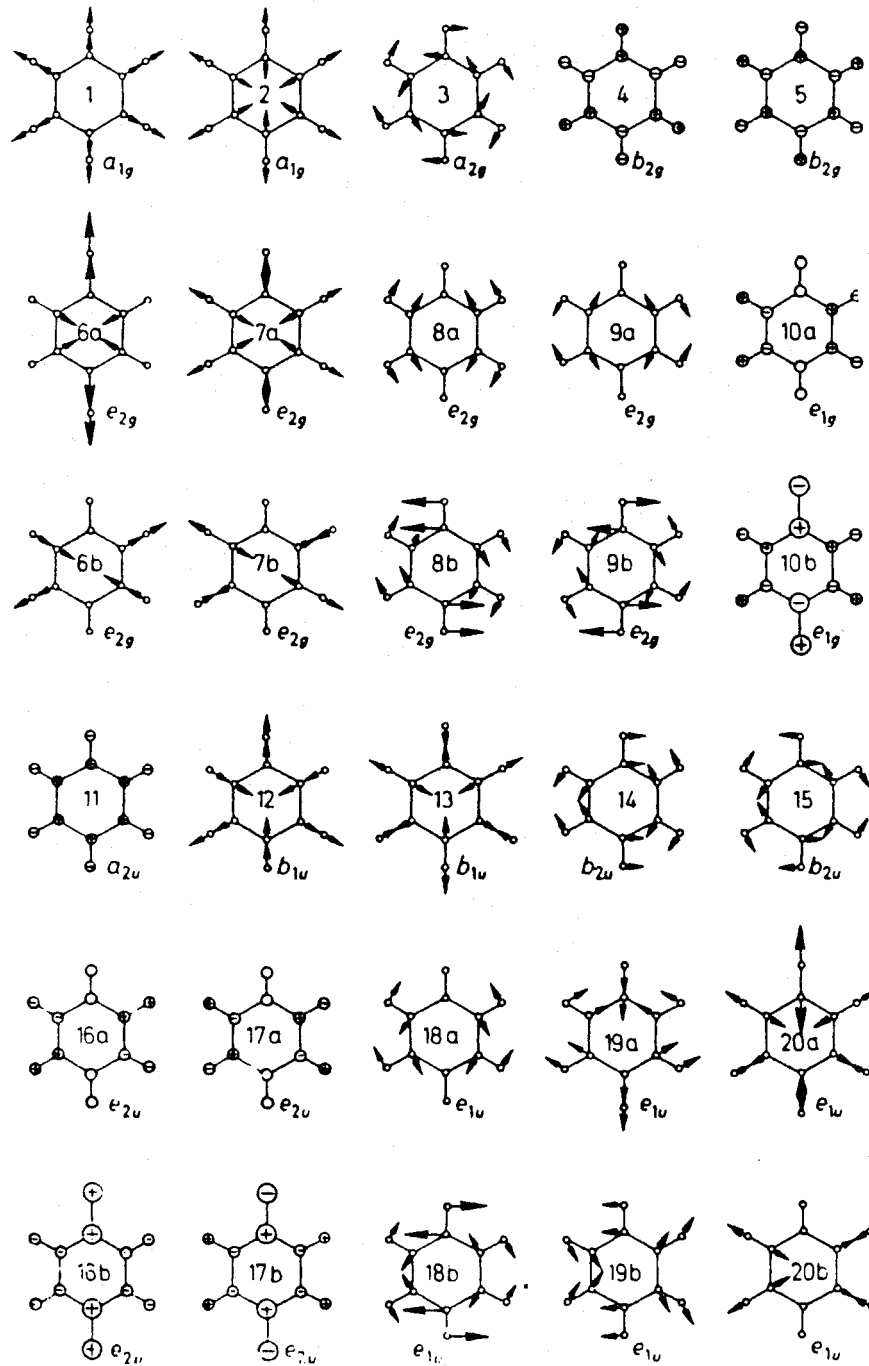


Abbildung C.1: Die Schwingungsmoden des Benzols. Zuordnung nach der Wilson-Notierung. Die Abbildung wurde aus [152] entnommen.

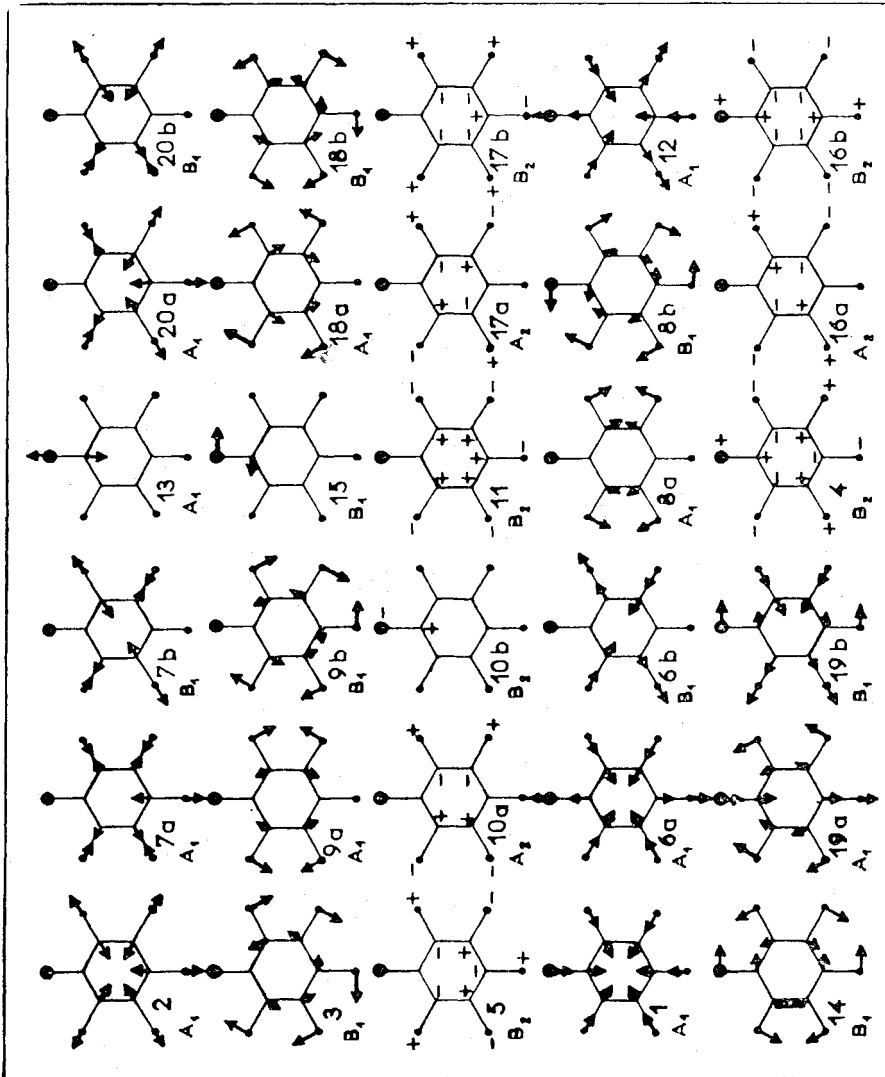


Abbildung C.2: Die Schwingungsmoden des Toluols. Zuordnung nach der Wilson-Notierung. Die Abbildung wurde aus [96] entnommen.

Anhang D

Zuordnung der Schwingungen der Toluol- Edelgas-Dimer-Kationen

Tabelle D.1: Tabelle der Schwingungsmoden der Edelgascluster

Zuordnung	(Toluol:Argon) ⁺ in cm ⁻¹	(Toluol:Krypton) ⁺ in cm ⁻¹
	30	14
	81	
	115	
		127
10b ⁺	146	154
		177
10b ⁺ + σ	187	190
		212
10b ⁺ + σ^2	230	238
10b ⁺ + σ^3	274	264
		289
4 ⁺	325	318
4 ⁺ + σ	360	351
		376
6a ⁺	387	396
		408
6a ⁺ + σ	433	435
		451
6b ⁺	491	489
6b ⁺ + σ	532	526
6b ⁺ + CH ₃ (τ) ?	548	548
		556
6b ⁺ + σ^2	572	581
	590	603
11 ⁺	619	638
11 ⁺ + σ	657	662
		676

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Fortsetzung der vorherigen Seite

Zuordnung	Schwingungsfrequenzen in cm^{-1}	
11 ⁺ + σ^2	695	689
	720	719
		729
17b ⁺		746
	767	760
	784	781
17b ⁺ + σ	809	804
	823	829
5 ⁺	844	847
	865	865
5 ⁺ + σ	891	889
	909	907
5 ⁺ + σ^2	933	937
17a ⁺ 962	968	
18b ⁺	996	993
6b ⁺ 2	1012	1016
9a ⁺	1037	1035
18b ⁺ + σ	1059	1056
6b ⁺ 2 + σ	1042	
9a ⁺ + σ	1079	1070
18b ⁺ + σ^2	1090	1093
6b ⁺ 2 + σ^2	1098	
9a ⁺ + σ^2	1110	1106
	1121	
3 ⁺	1135	1142
	1178	1164
	1194	1196
3 ⁺ + σ	1220	1223
CH ₃ (δ) ⁺	1242	1239
	1258	1255
CH ₃ (δ) ⁺ + σ	1281	1278
CH ₃ (δ) ⁺	1308	1312
	1328	1325
CH ₃ (δ) ⁺ + σ	1346	1334
19b ⁺	1369	1358
	1387	1379
19b ⁺ + σ	1406	1406
19a ⁺	1421	1418
	1441	
8a ⁺	1454	1454
	1474	1484
	1508	1505
	1526	1521
		1534
		1554
		1551
		1579
		1574
		1603
		1597
		1630
	1628	
	1645	
	1658	
	1650	
	1680	
	1673	
	1698	
	1682	
	1715	
	1706	

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Fortsetzung der vorherigen Seite

Zuordnung	Schwingungsfrequenzen in cm^{-1}
	1733
	1734
	1758
	1754
	1766
	1794
	1803
	1816
	1834
	1838
	1873
	1908
	1931
	1957

Anhang E

Über den Autor

Christoph G. Eisenhardt wurde am 30.8.1969 in Berlin geboren. Nach dem Besuch der Dreilinden-Oberschule (Gymnasium) in Berlin erhielt er 1988 die allgemeine Hochschulreife und begann im Wintersemester 1988/89 mit dem Chemiestudium an der Freien Universität Berlin. Nach dem Vordiplom im Sommersemester 1991 studierte er zusätzlich auch an der Technischen Universität Berlin, wo er unter anderem ein Praktikum im Fachbereich Umwelttechnik absolvierte. Im Januar 1995 begann er seine Diplomarbeit mit dem Thema „Synthese von van der Waals-Clustern mit drei Komponenten“ in der Arbeitsgruppe von Prof. Baumgärtel und schloß am 21.07.1995 sein Chemiestudium mit dem Diplom ab. Zu Beginn des Jahres 1996 nahm er an einem Forschungsprojekt bei BESSY in Berlin teil und begann im Juni 1996 mit seiner Dissertation in der Arbeitsgruppe von Prof. Baumgärtel am Fachbereich Chemie der Freien Universität Berlin.

Während des Studiums arbeitete C. G. Eisenhardt in verschiedenen Tätigkeiten. Er war beispielsweise bei der Siemens AG im Hauptlabor des Dynamowerks Berlin an der Erforschung von Kunststoffen beteiligt und wirkte in der Arbeitsgruppe von Prof. B. Schrader an der Universität GHS Essen an der Entwicklung eines Infrarot-Miniatur-Spektrometers mit. Daneben betreute er als Tutor von April 1992 bis Oktober 1995 das Seminar zum Grundpraktikum der organischen Chemie an der Freien Universität Berlin über „Empirische Spektroskopie sowie spezielle Probleme zur Arbeitssicherheit und zur allgemeinen Laborpraxis“. Vom 1.7.1996 bis 30.4.1997 war er wissenschaftlicher Mitarbeiter im DFG Sonderforschungsbereich 337, seit dem 1.5.1997 ist er Assistent im Physikalisch-Chemischen Fortgeschrittenen-Praktikum am Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie der Freien Universität Berlin und hat dort neben der normalen Lehrtätigkeit am Aufbau des Computerpraktikums mitgewirkt.

