

**UNTERSUCHUNG VON INTRAMOLEKULAREN
LADUNGSÜBERTRAGUNGSPROZESSEN IM
PIKOSEKUNDENBEREICH**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fachbereiche
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Thomas von der Haar

aus Coesfeld (Westf.)

Göttingen 1994



UNTERSUCHUNG VON INTRAMOLEKULAREN
LADUNGSÜBERTRAGUNGSPROZESSEN IM
PIKOSEKUNDBEREICH

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Thomas von der Harz

aus Cosfeld (Westf.)

D 7

Referent: Prof. Dr. J. Troe

Korreferent: Prof. Dr. M. Buback

Tag der mündlichen Prüfung: 30.11.1994



Die Zeit meines Aufenthalts vom August 1954 bis September 1954 an Max-Planck-Institut für physikalische Chemie, Abteilung Supraleitung und physikalische Chemie, Hannover. An diesem Herrn Prof. Dr. v. Lueke bin die Möglichkheit, die Arbeit in einem so interessanten Institut zu leisten.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. K.A. Zachariasen für die Überlassung von Freizeitmöglichkeiten für die intensive und freundschaftliche Betreuung der Arbeit.

Für die Unterstützung danke ich für die Synthese und Reinigung der Substanzen, ebenso für die Röntgenbeugung und Herrn H. Leucke mein Dank für die Abfertigung der Proben. Die Mitarbeit von Frau U. Schindt (Elektronik) sowie H. Sapprit (Röntgenoptik) und den Mitarbeitern des Labors der hochreinen Erzeile bin ihnen gilt ebenfalls mein Dank für ihre Hilfe.

Herr Prof. Dr. Wehrhan und Herr Dr. W. Schuddeboom von der Universität Delft haben aus Delft die Proben im vorerwähnten Zustand. Herr Dr. G. Swobbe und Herr Dietl-Chem. A. von der Universität für anorganische Chemie der Universität Wuppertal führten die Röntgenbeugungsanalysen durch. Auch ihnen sei hiermit gedankt.

Für die gute Zusammenarbeit und die vielen Anregungen möchte ich den Herren Prof. Fritz Pfeiffer, Dr. U. Leubow, Carl. Mayr, A. Kuchner, Dr. O. Marawski und Dr. W. Müller recht herzlich danken.

meinen Eltern

Hannover, im September 1954

Thomas von der Meer

rechner Blatt

12

Rechner

Prof. Dr. J. Tietz

Rechner

Prof. Dr. M. G. G. G.

Tag der Abgabe

11.11.1994



Die vorliegende Arbeit entstand von August 1991 bis September 1994 am Max-Planck-Institut für biophysikalische Chemie, Abteilung Spektroskopie und photochemische Kinetik, in Göttingen. Ich danke Herrn Prof. Dr. J. Troe für die Möglichkeit, die Arbeit in seiner Abteilung anfertigen zu können.

Mein ganz besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. K. A. Zachariasse für die Überlassung des Themas sowie für die intensive und freundschaftliche Betreuung der Arbeit.

Herrn Dr. W. Kühnle danke ich für die Synthese und Reinigung der Substanzen. Ebenso gilt Herrn T. Borchert und Herrn H. Lesche mein Dank für die Anfertigung der Proben. Die Herren A. Haase und U. Schmidt (Elektronik) sowie M. Schmidt (Feinmechanik) und ihre Mitarbeiter stellten die benötigten Bauteile her. Ihnen gilt ebenfalls mein herzlicher Dank.

Herr Prof. J. Warman und Herr Dr. W. Schuddeboom von der Universität Delft maßen die Dipolmomente im angeregten Zustand. Herr Dr. D. Stalke und Herr Dipl.-Chem. A. Heine vom Institut für anorganische Chemie der Universität Göttingen führten die Röntgenstrukturanalysen durch. Auch ihnen sei hierfür gedankt.

Für die sehr gute Zusammenarbeit und die vielen Anregungen möchte ich den Herren Dipl.-Phys. A. Hebecker, Dr. U. Leinhos, Cand. Phys. A. Kummer, Dr. O. Morawski und Dr. Yu. Il'ichev recht herzlich danken.

Göttingen, im September 1994

Thomas von der Haar

S.2. PAC - P/C in Dichylether

S.3. PAC - P/C in Acetonitril

S.4. PAC in Acetonitril

80

106

125

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	7
2. Kinetik eines 2-Zustands-Systems	11
2.1. Grundlagen	11
2.2. Photostationäre Fluoreszenzmessungen	15
2.3. Zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen	17
2.4. Kinetik als Funktion der Temperatur	19
3. Experimentelles	23
3.1. Absorptionsspektren	23
3.2. Photostationäre Fluoreszenzspektren	23
3.3. Messungen der zeitaufgelösten Fluoreszenz	28
3.4. Dipolmomente im Grundzustand	35
3.5. Probenherstellung	37
3.6. Photochemische Nebenreaktionen	38
4. Moleküleigenschaften und Polarisationspektren	39
4.1. Moleküle und Lösungsmittel	39
4.2. Kristallstrukturen	43
4.3. Dipolmomente	52
4.4. Polarisationspektren	60
5. Messungen und Diskussion	67
5.1. Duale Fluoreszenz in Aminobenzonitrilen	67
5.2. P4C – P7C in Diethylether	80
5.3. P4C – P7C in Acetonitril	106
5.4. P4C in Alkylnitrilen	125

* Nomenklatur nach Platz [4,5]

** Von Lippert wurde $\rho = 0,3$ D gemessen [3], unsere Messungen ergeben $\rho = 0,16$ D [8]

5.5. DMABN und DEABN in Diethylether	153
5.6. P6C, P6O, P6N und P6P in Diethylether	163
5.7. P6N in Dialkylethern	179
5.8. DDMABN in Diethylether	192
5.9. Fluoreszenzquantenausbeuten und Strahlungsraten	204
6. Molekulares Modell der intramolekularen	
Ladungsübertragung	215
7. Zusammenfassung	221
8. Literaturverzeichnis	225
Anhang	235
.....	35
.....	37
.....	38
.....	39
.....	39
.....	43
.....	43
.....	49
.....	67
.....	67
.....	68
.....	100
.....	122

1. Einleitung

Die intramolekulare Ladungsübertragung (*ICT*: 'intramolecular charge transfer') bei dual fluoreszierenden Molekülen ist seit langem Gegenstand vieler Untersuchungen [1–3,6–24]. Trotzdem existiert noch kein allgemein akzeptierter Mechanismus dieser *ICT*-Reaktion.

Die duale Fluoreszenz wurde 1959 von Lippert bei den Molekülen 4-(Dimethylamino)benzonitril (*DMABN*) und 4-(Diethylamino)benzonitril (*DEABN*) entdeckt und untersucht [1–3]. Er fand, daß *DMABN* und *DEABN* in polaren Lösungsmitteln gleichzeitig aus zwei angeregten Zuständen (*LE* und *CT*, s. Abb. 1.2) fluoreszieren. In unpolaren Lösungsmitteln wird nur eine Emissionsbande gefunden. Daher nahm er an, daß unter diesen Bedingungen keine intramolekulare Ladungsübertragungsreaktion stattfindet.

Bei der Auswertung der Absorptionsspektren von *DMABN* in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität stellte Lippert eine Überlagerung der beiden niedrigsten angeregten Zustände $^1L_a(CT)^*$ und 1L_b fest, wobei der $^1L_a(CT)$ -Zustand energetisch oberhalb des 1L_b -Zustandes liegt [1]. Dieser $^1L_a(CT)$ -Zustand wird aufgrund seines relativ hohen Dipolmomentes** durch ein polares Lösungsmittel stärker als der 1L_b -Zustand stabilisiert und liegt schließlich energetisch unterhalb des 1L_b -Zustandes. Dieser von Lippert vorgeschlagene Mechanismus zur Erklärung der dualen Fluoreszenz ist in der Abbildung 1.1 schematisch dargestellt.

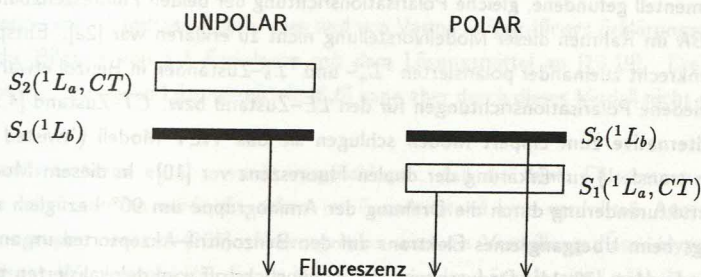


Abb. 1.1: Lippert-Modell der polaritätsinduzierten Zustandskehr der beiden niedrigsten angeregten Zustände $^1L_a(CT)$ und 1L_b in unpolaren und polaren Lösungsmitteln.

Nach diesem Modell von Lippert müßten dann folgende Bedingungen für das Auftreten dualer Fluoreszenz erfüllt sein [1]:

* Nomenklatur nach Platt [4,5].

** Von Lippert wurde $\mu=23$ D gemessen [1], neuere Messungen ergeben $\mu=16$ D [6].

- 1) Im Franck–Condon Anregungszustand müssen zwei verschiedene stabile Elektronenzustände (1L_b und $^1L_a(CT)$) nahe beieinander liegen.
- 2) Das Molekül muß in diesen beiden Zuständen durch unterschiedlich große Dipolmomente eine unterschiedlich starke Orientierung der umgebenden Lösungsmittelmoleküle bewirken, so daß der im Franck–Condon Anregungszustand energetisch höhere Elektronenzustand im Gleichgewichtszustand die niedrigste Energie besitzt.
- 3) Das Molekül muß sich in einem Lösungsmittel befinden, dessen mit der Umorientierung der Lösungsmittelmoleküle verbundene Relaxationszeit kleiner ist als die Lebensdauer der Anregungszustände.

Aus den Fluoreszenzspektren von *DMABN* in einer Reihe von Lösungsmitteln wurde eine polaritätsabhängige Rotverschiebung der energetisch niedrigsten, 'anormalen' Emissionsbande deutlich. Als Erklärung für diese Verschiebung nahm Lippert die mit der Polarität des Lösungsmittels zunehmende Stabilisierung eines Ladungsübertragungszustandes (*CT*) an. Spätere Dipolmoment-Messungen bestätigten erwartungsgemäß den von Lippert aus solvatochromatischen Messungen hergeleiteten starken Ladungsübertragungscharakter dieses Zustandes [1,2,6,7]. Bei der Bildung des *CT*-Zustandes geht ein Elektron vom Donatorteil (Dimethylaminogruppe in *DMABN*) auf den Akzeptorteil (Benzonitrilgruppe) des Moleküls über [1,2].

Das Lippert-Modell wurde 1973 von Grabowski et al. verworfen, da ihrer Ansicht nach die experimentell gefundene, gleiche Polarisationsrichtung der beiden Fluoreszenzbanden von *DMABN* im Rahmen dieser Modellvorstellung nicht zu erklären war [2a]. Entsprechend den senkrecht zueinander polarisierten 1L_a - und 1L_b -Zuständen in Benzol erwarteten sie verschiedene Polarisationsrichtungen für den *LE*-Zustand bzw. *CT*-Zustand [4,5].

Als Alternative zum Lippert-Modell schlugen sie das *TICT*-Modell ('twisted internal charge transfer') zur Erklärung der dualen Fluoreszenz vor [10]. In diesem Modell wird die Strukturänderung durch die Drehung der Aminogruppe um 90° bezüglich des Benzolrings beim Übergang eines Elektrons auf den Benzonitril-Akzeptorteil im angeregten Zustand erklärt [10–14]. Dadurch wird der Aminostickstoff vom delokalisierten π -Orbital des Benzonitrils elektronisch entkoppelt ('minimum overlap principle')[11]. Nach dieser Hypothese wird der *TICT*-Zustand im polaren Lösungsmittel stabilisiert. Entscheidend für das Auftreten dualer Fluoreszenz sind nach diesem Modell die Donator/Akzeptor-Eigenschaften des Moleküls [12a]. Daneben muß selbstverständlich die Rotationsmöglichkeit der Aminogruppe gewährleistet sein.

Die Basis für dieses *TICT*-Modell bilden Modellsubstanzen. So wurde 1-Methyl-6-Cyano-1,2,3,4-Tetrahydrochinolin (*NMCQ*) als Modellsubstanz für ein nicht verdrilltes

Molekül mit ausschließlicher Fluoreszenz aus dem *LE*-Zustand angesehen. Als Modellsubstanz für den verdrillten *CT*-Zustand galt das Molekül 3,5-Dimethyl-4-(Dimethylamino)benzonnitril (*MMD*). Nach der *TICT*-Hypothese sollte es ausschließlich Fluoreszenz aus dem *CT*-Zustand zeigen.

Außer dem *TICT*-Modell wurden eine Vielzahl anderer Mechanismen zur Erklärung der dualen Fluoreszenz vorgeschlagen [16–19,105].

Khalil und McGlynn wiesen darauf hin, daß Änderungen der Substituenten bei Donator-/Akzeptor-substituierten Benzolen gravierenden Einfluß auf das photophysikalische Verhalten der Moleküle zur Folge haben. Das Fluoreszenzverhalten der oben genannten Modellsubstanzen *NMCQ* und *MMD* kann deshalb nicht ohne weiteres auf eine eingeschränkte Bewegungsmöglichkeit der Moleküle zurückgeführt werden [16c]. Statt des *TICT*-Modells nahmen sie die Bildung von Excimeren als Ursache der zusätzlichen, rotverschobenen Fluoreszenzbande an [16]. Allerdings konnte keine Konzentrationsabhängigkeit der *ICT*-Reaktion nachgewiesen werden. Die grundsätzliche Kritik der Autoren am *TICT*-Modell bleibt jedoch davon unberührt.

Von Kosower und Dodiuk wurde als Erklärung für die duale Fluoreszenz das Auftreten von Protonenübertragungsprozessen postuliert [17]. Dem wurde entgegen gehalten, daß auch in aprotischen, wasserfreien Lösungsmitteln duale Fluoreszenz beobachtet wird (z.B. bei *P6N* in Hexan, s. Kap. 5.1, 5.6).

Ein weiteres, von Chandross eingeführtes und von Varma aufgegriffenes Erklärungsmodell nimmt die Bildung von 1:1 Exciplexen mit dem Lösungsmittel an [18,19]. Die duale Fluoreszenz in unpolaren Lösungsmitteln [6,8] kann aber durch dieses Modell nicht erklärt werden.

Von Cazeau-Dubroca et al. wurde vorgeschlagen, daß die duale Fluoreszenz durch Moleküle hervorgerufen wird, die schon im Grundzustand eine verdrillten Anordnung der Aminogruppe besitzen [105]. Hervorgerufen wird die Verdrillung dieser Hypothese zufolge durch Wassermoleküle, die als Verunreinigung im Lösungsmittel enthalten sind. Zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen zeigen allerdings, daß im Grundzustand die Moleküle nur in einer Konformation vorliegen. Insbesondere kann der *CT*-Zustand nicht direkt vom Grundzustand aus angeregt werden [8,9].

Messungen in unserer Gruppe zufolge versagt auch das weit verbreitete *TICT*-Modell bei vielen Donator/Akzeptor-substituierten Benzolen als Erklärung für die duale Fluoreszenz [15]. So liefert die *TICT*-Hypothese keine Begründung für das Fehlen der dualen Fluoreszenz.

reszenz in den beiden Molekülen 4-Aminobenzonitril (ABN) und 4-(Methylamino)benzonitril (MABN).

Von Leinhos und Zachariasse wurde weiterhin gefunden, daß die Geschwindigkeit der Ladungsübertragung bei 4-(n-Dialkylamino)benzonitrilen in Toluol mit der Verlängerung der Alkylketten, d.h. mit der Vergrößerung des Rotors zunimmt. Dieses Resultat steht im Widerspruch zum TICT-Modell [8,9].

Hebecker, Leinhos und Zachariasse wiesen zudem duale Fluoreszenz bei den Modellsubstanzen NMCQ und MMD nach [8,9,106]. Beide Molekül galten im Rahmen der TICT-Vorstellung als Modellschubstanzen mit ausschließlicher LE- bzw. CT-Fluoreszenz.

Erste Untersuchungen an einer Reihe von Aminobenzonitrilen, bei denen der Aminostickstoff in unterschiedlich große, heterozyklische Ringe eingebunden ist, deuteten auf einen starken Einfluß der Aminostickstoff-Inversion auf die Bildung des CT-Zustandes hin [15]. Durch Variation der Ringgröße kann die Inversionsbarriere des Stickstoffs gezielt beeinflußt werden [79]. Die Rolle der Stickstoffinversion bei der intramolekularen Ladungsübertragung steht deshalb im Mittelpunkt der in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen.

Mittels zeitaufgelöster Fluoreszenzmessungen wird die Kinetik und Thermodynamik der ICT-Reaktion im Pikosekundenbereich untersucht [8,9,22-25]. Dabei wird in den meisten Fällen das Schema zweier gekoppelter, angeregter Zustände zugrunde gelegt (s. Abb. 1.2, [20,21]). Auf diese Weise wurden von Leinhos und Zachariasse 1991 erstmals die kinetischen und thermodynamischen Parameter der ICT-Reaktion von DMABN in verschiedenen Lösungsmitteln bestimmt [8,9].

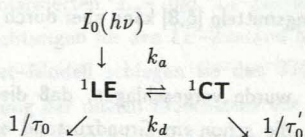


Abb. 1.2: Schema der ICT-Reaktion zwischen zwei angeregten Zuständen LE und CT.

k_a : Geschwindigkeitskonstante der Ladungstransferreaktion $\text{LE} \rightarrow \text{CT}$.

k_d : Geschwindigkeitskonstante der Rückreaktion $\text{CT} \rightarrow \text{LE}$.

τ_0 : Lebensdauer des LE-Zustandes. τ_0' : Lebensdauer des CT-Zustandes.

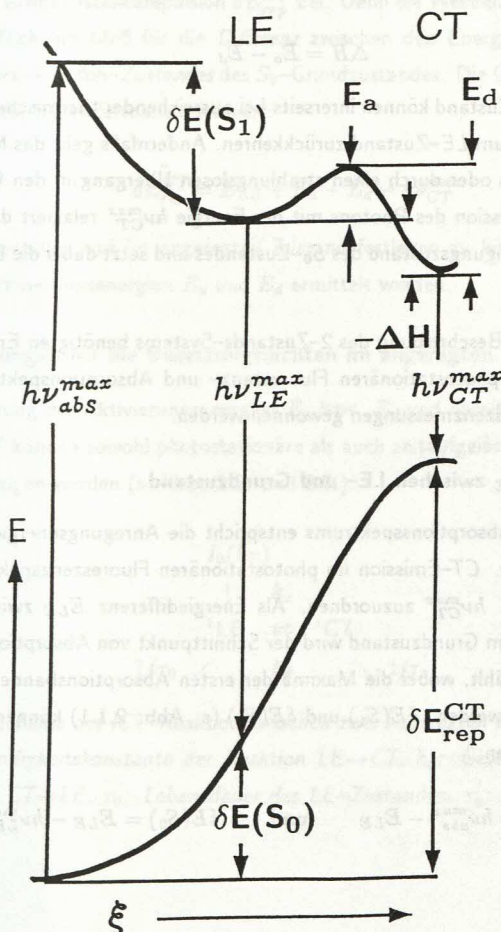
Auf der Grundlage dieses Reaktionsschemas können die Geschwindigkeitskonstanten k_a und k_d der ICT-Reaktion gemessen werden. Mit diesen Daten ist die Bestimmung der Aktivierungsenergien und der Bildungsenthalpie der Ladungsübertragungsreaktion möglich.

2. Kinetik eines 2-Zustands-Systems

2.1. Grundlagen

Die Energieverhältnisse in den untersuchten Systemen können im angeregten S_1 -Zustand durch zwei gekoppelte Zustände beschrieben werden. Der bei der Anregung primär besetzte Zustand wird im folgenden als LE (*locally excited*) bezeichnet, der vom LE aus bevölkerte Zustand als CT (*charge transfer*). Die Potentialflächen sind schematisch in der Abbildung 2.1.1 dargestellt, wobei die jeweiligen Schwingungsniveaus in der Darstellung nicht abgebildet sind.

Abb. 2.1.1: Schematische Potentialkurve des Grundzustandes und des angeregten Zustandes.



Das Molekül wird vom niedrigsten Vibrationsniveau des S_0 -Zustandes aus in den Franck-Condon-Zustand des S_1 -Niveaus angeregt ($h\nu_{abs}^{max}$). Anschließend relaxiert das Molekül sehr schnell ($\tau < 10^{-12}$ s) in den LE -Zustand und gibt dabei die Energiedifferenz $\delta E(S_1)$ thermisch an die Umgebung ab.

Die Moleküle im LE -Zustand haben die Möglichkeit, durch Abgabe eines Photons (mit der Energie $h\nu_{LE}^{max}$) oder durch strahlungslose Übergänge in den Grundzustand zurückzukehren. Nach der Emission eines Photons wird die Energie $\delta E(S_0)$ thermisch freigesetzt. Alternativ können Moleküle vom LE -Zustand durch die thermisch aktivierte Überwindung der Barriere E_a in den CT -Zustand übergehen. Die Stabilisierungsenthalpie $-\Delta H$ zwischen LE und CT ist durch die Differenz der beiden Aktivierungsenergien E_a und E_d gegeben (s. Gl. 2.26):

$$\Delta H = E_a - E_d \quad (2.1)$$

Die Moleküle im CT -Zustand können ihrerseits bei ausreichender thermischer Aktivierung über die Barriere E_d zum LE -Zustand zurückkehren. Andernfalls geht das Molekül durch Abgabe eines Photons oder durch einen strahlungslosen Übergang in den Grundzustand zurück. Nach der Emission des Photons mit der Energie $h\nu_{CT}^{max}$ relaxiert das Molekül in den niedrigsten Schwingungszustand des S_0 -Zustandes und setzt dabei die Energie δE_{rep}^{CT} thermisch frei.

Die zur quantitativen Beschreibung des 2-Zustands-Systems benötigten Energiedifferenzen können teils aus photostationären Fluoreszenz- und Absorptionsspektren, teils aus zeitaufgelösten Fluoreszenzmessungen gewonnen werden.

Energiedifferenz E_{LE} zwischen LE - und Grundzustand

Dem Maximum des Absorptionsspektrums entspricht die Anregungsenergie $h\nu_{abs}^{max}$, den Maxima der LE - bzw. CT -Emission im photostationären Fluoreszenzspektrum sind die Energien $h\nu_{LE}^{max}$ bzw. $h\nu_{CT}^{max}$ zuzuordnen. Als Energiedifferenz E_{LE} zwischen LE und schwingungsrelaxiertem Grundzustand wird der Schnittpunkt von Absorptions- und Fluoreszenzspektrum gewählt, wobei die Maxima der ersten Absorptionsbande und der LE -Fluoreszenz normiert werden. $\delta E(S_1)$ und $\delta E(S_0)$ (s. Abb. 2.1.1) können dann unmittelbar errechnet werden:

$$\delta E(S_1) = h\nu_{abs}^{max} - E_{LE} \quad \text{und} \quad \delta E(S_0) = E_{LE} - h\nu_{LE}^{max} \quad (2.2)$$

Rotverschiebung der Fluoreszenz

Bei den hier untersuchten Molekülen wird eine starke Rotverschiebung der *CT*-Fluoreszenz (E_{rv}^{CT}) im Vergleich zur *LE*-Fluoreszenz beobachtet.

Diese Rotverschiebung ist definiert als Differenz zwischen der Energie E_{LE} und dem Maximum $h\nu_{CT}^{max}$ der *CT*-Emission. Für die Verschiebung der Fluoreszenz aus dem Ladungsübertragungszustand gilt:

$$E_{rv}^{CT} = E_{LE} - h\nu_{CT}^{max} = \delta E_{rep}^{CT} + \Delta H \quad (2.3)$$

Zur Rotverschiebung E_{rv}^{CT} trägt also neben der Bildungsenthalpie $-\Delta H$ zwischen *LE* und *CT* auch die Grundzustandsrepulsion δE_{rep}^{CT} bei. Denn die Wellenlänge der *CT*-Strahlung ist ausschließlich ein Maß für die Differenz zwischen den Energien des *CT*-Zustandes und des *Franck-Condon-Zustandes* des S_0 -Grundzustandes. Die Grundzustandsrepulsion δE_{rep}^{CT} ist somit folgendermaßen definiert:

$$\delta E_{rep}^{CT} = E_{LE} + E_a - E_d - h\nu_{CT}^{max} \quad (2.4)$$

Um den Potentialverlauf im angeregten Zustand festlegen zu können, müssen deshalb zuerst die Aktivierungsenergien E_a und E_d ermittelt werden.

Ratengleichungen für die Besetzungsdichten im angeregten Zustand

Zur Bestimmung der Aktivierungsenergien E_a bzw. E_d und damit der Stabilisierungsenthalpie $-\Delta H$ können sowohl photostationäre als auch zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen herangezogen werden (s. Kap. 2.2. und 2.3.).

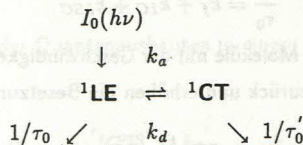


Abb. 2.1.2: Schema der *ICT*-Reaktion zwischen zwei angeregten Zuständen *LE* und *CT*. k_a : Geschwindigkeitskonstante der Reaktion $LE \rightarrow CT$. k_d : Geschwindigkeitskonstante der Reaktion $CT \rightarrow LE$. τ_0 : Lebensdauer des *LE*-Zustandes. τ'_0 : Lebensdauer des *CT*-Zustandes.

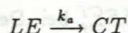
2. KINETIK EINES 2-ZUSTANDS-SYSTEMS

In beiden Fällen müssen die Besetzungsdichten $[LE(t)]$ bzw. $[CT(t)]$ der beiden angeregten Zustände betrachtet werden. Ein vereinfachtes Termschema mit den Übergängen zwischen den Zuständen ist in der Abbildung 2.1.2 dargestellt.

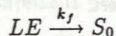
Vom Grundzustand S_0 aus kann, z.B. beim Molekül 4-(Dimethylamino)benzonitril (DMABN), nur der LE -Zustand durch die Einstrahlung von Photonen ($h\nu$) besetzt werden [8,9].

(I) Nach der Anregung wird die Besetzungsdichte $[LE(t)]$ durch mehrere Prozesse verringert:

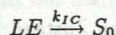
(1) Mit der Geschwindigkeitskonstanten k_a gehen angeregte Moleküle thermisch aktiviert in den CT -Zustand über.



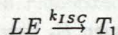
(2) Moleküle kehren unter Emission eines Photons mit der Strahlungsrate k_f in den Grundzustand zurück.



(3) Es findet strahlungslose Desaktivierung zum Grundzustand statt (Interne Konversion).



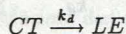
(4) Ein Teil der angeregten Moleküle geht in den Tripletzustand über ('intersystem crossing'), der seinerseits strahlungslos desaktiviert wird.



Die Prozesse 2-4 werden zur reziproken Lebensdauer $1/\tau_0$ des LE -Zustandes zusammengefaßt:

$$\frac{1}{\tau_0} = k_f + k_{IC} + k_{ISC} \quad (2.5)$$

(II) Andererseits kehren auch Moleküle mit der Geschwindigkeitskonstanten k_d vom CT -Zustand in den LE -Zustand zurück und erhöhen die Besetzungsdichte $[LE(t)]$.



Die Besetzungsdichte $[CT(t)]$ des CT -Zustandes wird analog behandelt: er wird mit der Rate k_a vom LE -Zustand aus bevölkert. Dem Rücktransfer in den LE -Zustand wird durch k_d Rechnung getragen. Alle anderen Prozesse, die zur Verringerung der

Besetzungsdichte führen (k'_f , k'_{IC} und k'_{ISC}), sind zur reziproken Lebensdauer $1/\tau_0'$ des CT-Zustandes zusammengefaßt.

Die zeitliche Änderung der Besetzungsdichten von LE und CT kann durch folgende Differentialgleichungen beschrieben werden:

$$\frac{d[LE(t)]}{dt} = -\left(\frac{1}{\tau_0} + k_a\right)[LE(t)] + k_d[CT(t)] \quad (2.6)$$

$$\frac{d[CT(t)]}{dt} = -\left(\frac{1}{\tau_0'} + k_d\right)[CT(t)] + k_a[LE(t)] \quad (2.7)$$

2.2. Photostationäre Fluoreszenzmessungen

Unter photostationären Bedingungen, d.h. bei zeitlich konstanter Anregung, sind die Besetzungsdichten der beiden Zustände LE und CT konstant:

$$\frac{d[LE(t)]}{dt} = \frac{d[CT(t)]}{dt} = 0 \quad (2.8)$$

Die gesuchten Größen E_a , E_d und $-\Delta H$ können unter diesen photostationären Umständen nur aus dem temperaturabhängigen Verhältnis der Quantenausbeuten Φ'/Φ der beiden Emissionen ermittelt werden.

Verhältnis Φ'/Φ der Quantenausbeuten

Die Fluoreszenzquantenausbeute Φ ist definiert als das Verhältnis von emittierten zu absorbierten Photonen. Angewandt auf einen einzelnen angeregten Zustand folgt damit:

$$\Phi = \tau_0 k_f \quad (2.9)$$

Für das Verhältnis Φ'/Φ der Quantenausbeuten in einem 2-Zustands-System gilt dann [26]:

$$\frac{\Phi'}{\Phi} = \frac{k'_f [CT]}{k_f [LE]} = \frac{k'_f}{k_f} \cdot \frac{k_a}{k_d + 1/\tau_0'} \quad (2.10)$$

Die Größe Φ'/Φ wird aus dem Flächenverhältnis der beiden Emissionsbanden von LE und CT bestimmt. Sie kann den Fluoreszenzspektren direkt entnommen werden.

Temperaturabhängigkeit von Φ'/Φ

Da die Lebensdauer τ_0' des CT-Zustandes im Gegensatz zu k_d und k_a nur eine geringe Temperaturabhängigkeit aufweist, lassen sich folgende Grenzfälle unterscheiden:

(I) TIEFTEMPERATURBEREICH (TTB)

Ist die Geschwindigkeitskonstante k_d der Reaktion $CT \rightarrow LE$ gegenüber $1/\tau_0'$ vernachlässigbar klein ($k_d \ll 1/\tau_0'$), so ist die Rückreaktion vom CT zum LE 'eingefroren'. Aus Gleichung 2.10 folgt damit:

$$\frac{\Phi'}{\Phi} = \frac{k_f'}{k_f} \cdot k_a \tau_0' \quad (2.11)$$

(II) HOCHTEMPERATURBEREICH (HTB)

Im Hochtemperaturbereich gilt dagegen $k_d \gg 1/\tau_0'$ und somit

$$\frac{\Phi'}{\Phi} = \frac{k_f'}{k_f} \cdot \frac{k_a}{k_d} \quad (2.12)$$

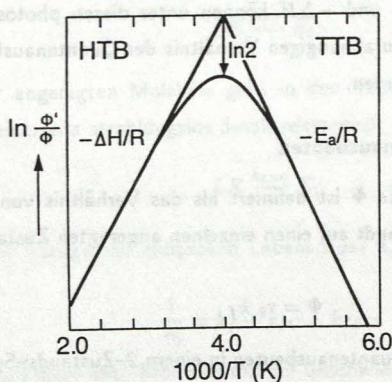


Abb. 2.2.1: Stevens-Ban-Auftragung von $\ln \Phi'/\Phi$ gegen $1/T$.

Um aus den photostationären Fluoreszenzspektren die thermodynamischen Größen $-\Delta H$ und E_a zu erhalten, wird nach Steven und Ban [27] das logarithmierte Verhältnis der Quantenausbeuten $\ln \Phi'/\Phi$ gegen die reziproke absolute Temperatur $1/T$ aufgetragen (s. Abb. 2.2.1). Unter der Voraussetzung, daß das Verhältnis der Strahlungsraten k_f'/k_f

sowie die CT -Lebensdauer τ_0' temperaturunabhängig sind, entspricht die Steigung im Hochtemperaturbereich $-\Delta H/R$ (allgemeine Gaskonstante $R=8.3143 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$). Die Aktivierungsenergie E_a kann der Steigung $-E_a/R$ im Tieftemperaturbereich entnommen werden. Für den Schnittpunkt der Geraden gilt gemäß Gln. 2.11 und 2.12: $k_d = 1/\tau_0'$. Der Abstand diesen Schnittpunktes zur Kurve $\ln \Phi'/\Phi$ beträgt $\ln 2$.

Die Aussagekraft einer solchen Stevens-Ban-Auftragung kann allerdings aufgrund der o.g. Annahmen eingeschränkt sein. Zudem wird der Hoch- bzw. Tieftemperaturbereich in vielen Fällen nicht erreicht, weil sie jenseits des Siede- oder Schmelzpunktes des jeweiligen Lösungsmittels liegen können. Zuverlässige Aussagen über E_a , E_d und $-\Delta H$ können daher nur durch zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen erhalten werden.

2.3. Zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen

Die zeitabhängigen Ratengleichungen 2.6 und 2.7 beschreiben ein gekoppeltes 2-Zustands-System. Die allgemeine Lösung dieses Differentialgleichungssystems lautet:

$$[LE(t)] = A_{11}e^{-\lambda_1 t} + A_{12}e^{-\lambda_2 t} \quad (2.13)$$

$$[CT(t)] = A_{21}e^{-\lambda_1 t} + A_{22}e^{-\lambda_2 t} \quad (2.14)$$

Falls durch das eingestrahelte Licht nur der LE -Zustand angeregt wird, ist der CT -Zustand zum Zeitpunkt $t = 0$ der Anregung leer. Für die Anfangsbedingungen gilt dann:

$$[LE(0)] = A_{11} + A_{12} \quad \text{und} \quad [CT(0)] = 0 \quad (2.15)$$

Die Lösungen der obigen Differentialgleichungen ergeben sich damit wie folgt:

$$[LE(t)] = \frac{[LE(0)]}{2\Psi} \left[\Upsilon e^{-\frac{1}{2}(\Theta-\Psi)t} + \Omega e^{-\frac{1}{2}(\Theta+\Psi)t} \right] \quad (2.16)$$

$$[CT(t)] = \frac{[LE(0)]}{2\Psi} \left[2k_a e^{-\frac{1}{2}(\Theta-\Psi)t} - 2k_a e^{-\frac{1}{2}(\Theta+\Psi)t} \right] \quad (2.17)$$

2. KINETIK EINES 2-ZUSTANDS-SYSTEMS

Folgende Abkürzungen wurden verwendet:

$$\Theta = \frac{1}{\tau_0} + \frac{1}{\tau_0'} + k_a + k_d \quad (2.18)$$

$$\Psi = \sqrt{\left(\frac{1}{\tau_0} - \frac{1}{\tau_0'} + k_a - k_d\right)^2 + 4k_a k_d} \quad (2.19)$$

$$\Upsilon = \Psi - \frac{1}{\tau_0} + \frac{1}{\tau_0'} - k_a + k_d \quad (2.20)$$

$$\Omega = \Psi + \frac{1}{\tau_0} - \frac{1}{\tau_0'} + k_a - k_d \quad (2.21)$$

Die Intensität $I(t)$ des Fluoreszenzlichtes ist nach den Gleichungen 2.6 und 2.7 proportional zur Besetzungsdichte des jeweiligen Zustandes. Für ein 2-Zustands-System ist also ein aus zwei Exponentialfunktionen additiv zusammengesetztes Meßsignal zu erwarten. Ein Beispiel für eine solche Zerfallskurve ist in der Abbildung 2.3.1 dargestellt.

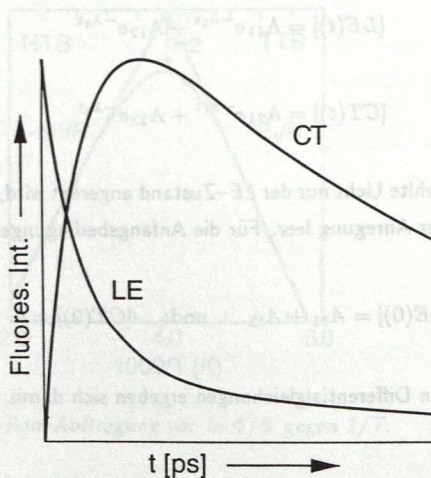


Abb. 2.3.1: Schematische Darstellung der doppelt-exponentiellen Fluoreszenzabklingkurven in einem System zweier gekoppelter Zustände (LE und CT).

Bedeutung der Zerfallskonstanten

Die beiden Amplituden A_{11} und A_{12} (s. Gln. 2.16 – 2.21) der LE -Abklingkurve sind positiv, der LE -Zustand zerfällt zuerst schnell mit der Zerfallskonstanten $\lambda_2 = \frac{1}{2}(\Theta + \Psi)$, dann langsamer mit $\lambda_1 = \frac{1}{2}(\Theta - \Psi)$.

Die Fluoreszenzintensität des CT -Zustandes beginnt dagegen bei Null und wächst mit λ_2 ein, um anschließend ebenfalls mit λ_1 abzuklingen. Die Zeitkonstante λ_2 beschreibt die *Einstellung des thermischen Gleichgewichtes* der Besetzungsdichten von LE und CT . Ist dieses erreicht, ändert sich das Besetzungsverhältnis der beiden Zustände nicht mehr, d.h. es liegt *kinetisch ein angeregter Zustand* vor, der mit der Zeitkonstanten λ_1 zerfällt. Durch die Anpassung einer Summe von zwei Exponentialfunktionen an die Fluoreszenzabklingkurven werden die Zeitkonstanten λ_1 und λ_2 sowie das Amplitudenverhältnis $A = A_{12}/A_{11}$ bestimmt. Die Lebensdauer τ_0 des LE -Zustandes wird separat gemessen (s. Kap. 3.3.4). Mit λ_1 , λ_2 , A und τ_0 können dann die Geschwindigkeitskonstanten k_a und k_d sowie die Lebensdauer des CT -Zustandes τ_0' errechnet werden:

$$k_a = \frac{\lambda_1 + A \cdot \lambda_2}{1 + A} - \frac{1}{\tau_0} \quad (2.22)$$

$$k_d = \frac{(\lambda_2 - \lambda_1)^2 - (2 \cdot k_a + 2/\tau_0 - \lambda_1 - \lambda_2)^2}{4 \cdot k_a} \quad (2.23)$$

$$\frac{1}{\tau_0'} = \lambda_1 + \lambda_2 - k_a - k_d - \frac{1}{\tau_0} \quad (2.24)$$

2.4. Kinetik als Funktion der Temperatur

Bestimmung der Aktivierungsenergien

Um die Energieverhältnisse in einem gekoppelten 2-Zustands-System bestimmen zu können, muß das Fluoreszenzverhalten als Funktion der Temperatur untersucht werden. Sind die Aktivierungsenergien E_a und E_d temperaturunabhängig, so gilt für k_a und k_d das Arrhenius – Gesetz:

$$k_i = k_i^0 \cdot e^{-E_i/RT} \quad (2.25)$$

Bei der Auftragung von $\ln k_a$ bzw. $\ln k_d$ gegen die reziproke Temperatur erhält man unter diesen Voraussetzungen aus der Steigung der Geraden durch die Meßpunkte die Aktivierungsenergien E_a bzw. E_d . Wie bei den photostationären Messungen, so ist auch

2. KINETIK EINES 2-ZUSTANDS-SYSTEMS

hier die Stabilisierungsenergie $-\Delta H$ der Reaktion $LE \rightleftharpoons CT$ als Differenz zwischen den Aktivierungsenergien definiert (s. Gl. 2.1):

$$-\Delta H = E_d - E_a \quad (2.26)$$

Die Achsenabschnitte der Geraden mit der Ordinate legen die präexponentiellen Faktoren k_a^0 und k_d^0 fest (s. Gl. 2.25).

Die Entropieänderung $-\Delta S$ der Reaktion ist proportional zum logarithmierten Verhältnis der statistischen Faktoren k_a^0 und k_d^0 :

$$\Delta S = -R \ln \frac{k_a^0}{k_d^0} \quad (2.27)$$

Temperaturabhängigkeit der Zeitkonstanten und Amplituden

Das temperaturabhängige Verhalten der Zeitkonstanten und Amplituden läßt sich anhand der Grenzfälle sehr hoher und niedriger Temperaturen veranschaulichen:

(I) TIEFTEMPERATURBEREICH (TTB)

Im Tieftemperaturbereich gilt $k_d \ll 1/\tau_0'$ (s. Kap. 2.2).

Falls die Aktivierungsenergie der Rückreaktion $CT \rightarrow LE$ größer ist als die der Hinreaktion ($E_d > E_a$), so wird bei tiefen Temperaturen oder hohen Viskositäten zuerst die Rückreaktion vom CT zum LE 'eingefroren'.

Des weiteren sind zwei Fälle zu unterscheiden:

(i)

$$\frac{1}{\tau_0'} > \frac{1}{\tau_0} + k_a$$

Durch Einsetzen dieser Näherung in die Gleichungen 2.16 - 2.21 erhält man folgende Amplituden und Zerfallszeiten:

$$A_{11} = 0 \quad \text{und} \quad A_{12} = [LE(0)] \quad (2.28)$$

$$A_{21} = -A_{22} = \frac{k_a}{1/\tau_0 - 1/\tau_0' + k_a} [LE(0)] \quad (2.29)$$

$$\lambda_1 = \frac{1}{\tau_0} + k_a \quad \text{und} \quad \lambda_2 = \frac{1}{\tau_0'} \quad (2.30)$$

Der LE -Zustand zerfällt demnach monoexponentiell mit der Konstanten $\lambda_1 = 1/\tau_0 + k_a$.

Auch der CT wird weiterhin besetzt, und zwar mit der Zeitkonstanten $1/\tau_0'$, seiner inversen Lebendauer. Wie der LE -Zustand zerfällt auch der CT -Zustand dann mit $\lambda_1 = 1/\tau_0 + k_a$.

$$(ii) \quad \frac{1}{\tau_0} + k_a > \frac{1}{\tau_0'}$$

Auch in diesem Fall klingt die LE -Fluoreszenz mit der Zeitkonstanten $\lambda_2 = 1/\tau_0 + k_a$ und der Amplitude $A_{11} = [LE(0)]$ ab. Die Amplitude A_{12} ist gleich Null (λ_1 und λ_2 sind hier vertauscht, da nach Gleichung 2.16 bzw. 2.19 definitionsgemäß $\lambda_1 < \lambda_2$ sein muß).

Die CT -Fluoreszenz wächst mit $\lambda_2 = 1/\tau_0 + k_a$ ein und zerfällt mit $\lambda_1 = 1/\tau_0'$.

Wird die Temperatur weiter erniedrigt, so zerfällt der LE -Zustand schnell im Vergleich zur Reaktion $LE \rightarrow CT$: $k_a \ll 1/\tau_0$. Dann kann auch die Barriere E_a nicht mehr überwunden werden ($k_a, k_d \rightarrow 0$), der CT wird nicht mehr besetzt ($A_{12} = [LE(0)]$ und $A_{21} = A_{22} = 0$). In diesem Fall liegen zwei kinetisch getrennte Zustände vor, die mit $1/\tau_0$ bzw. $1/\tau_0'$ zerfallen.

(II) HOCHTEMPERATURBEREICH (HTB)

Im Hochtemperaturbereich wechseln die angeregten Moleküle sehr schnell vom LE - zum CT -Zustand und umgekehrt: ($k_a, k_d \gg 1/\tau_0, 1/\tau_0'$). Die Desaktivierung in den Grundzustand kann dagegen vernachlässigt werden:

Die Einstellung des thermischen Gleichgewichtes im angeregten Zustand liegt hierbei möglicherweise jenseits der Zeitauflösung der Meßapparatur. Für die Zeitkonstante der equilibrierten Systems folgt dann aus den Gleichungen 2.16 – 2.21 [26]:

$$\lambda_1 = \frac{1/\tau_0 + 1/\tau_0' \cdot k_a/k_d}{1 + k_a/k_d} \quad (2.31)$$

Zudem strebt das Verhältnis k_a/k_d für hohe Temperaturen gegen k_a^0/k_d^0 . Wenn k_d^0 sehr viel größer ist als k_a^0 , reduziert sich Gleichung 2.31 zu:

$$\lambda_1 = \frac{1}{\tau_0} \quad \text{für} \quad k_d \gg k_a \quad (2.32)$$

Für die zweite Zerfallskonstante λ_2 gilt im Hochtemperaturlimit:

$$\lambda_2 = k_a + k_d + 1/\tau_0 + 1/\tau_0' \rightarrow \infty \quad \text{für} \quad T \rightarrow \infty \quad (2.33)$$

Das Amplitudenverhältnis der LE -Fluoreszenz geht dann gegen Null:

$$A = \frac{A_{12}}{A_{11}} \rightarrow 0 \quad \text{für} \quad T \rightarrow \infty \quad (2.34)$$

Die Messungen im Hochtemperaturbereich sind deshalb durch zwei Effekte erschwert. Zum einen wird die Zeitkonstante λ_2 sehr klein. Zusätzlich nimmt die zugehörige Amplitude A_{12} dieser Zerfallskomponente ab. Der prozentuale Anteil dieses schnellen Zerfalls wird hierdurch bei steigender Temperatur rapide kleiner, was besonders hohe Anforderungen an die Qualität der Messungen und der Auswertung stellt.

3. Experimentelles

3.1. Absorptionsspektren

Zur Messung der Absorptionsspektren wurde ein Spektrometer Lambda-7 UV/VIS der Firma Perkin-Elmer benutzt. Um die Effekte des Lösungsmittels (Streuung, Absorption) zu kompensieren, wird gleichzeitig zur Probenküvette die Absorption einer mit dem Lösungsmittel gefüllten Küvette gemessen und die Differenz ausgegeben. Die Daten werden auf einem IBM-AT kompatiblen PC gespeichert, von dem auch das Spektrometer über eine RS-232 Schnittstelle gesteuert werden kann. Um die Temperaturabhängigkeit der Absorption zu untersuchen, kann die Probenküvette bis auf ca. 250 °C erhitzt werden. Zur Messung bei tiefen Temperaturen wird die Küvette mit kaltem Stickstoff bis auf max. -196 °C gekühlt.

3.2. Photostationäre Fluoreszenzspektren

3.2.1. Aufbau

Die photostationären Fluoreszenzspektren wurden mit einem Shimadzu-Spektrometer RF-5001 PC aufgenommen.

Das von einer Xenon-Lampe (Osram XBO 150 W/1) erzeugte Licht wird durch einen Gittermonochromator selektiert und durch einen variablen Spalt auf die Probe projiziert. Die Fluoreszenz wird senkrecht dazu, wiederum über einen Spalt und einen Gittermonochromator, von einem Photomultiplier detektiert. Die Auflösung für die Anregung beträgt typischerweise 1.5 nm, für die Detektion 3.0 nm. Intensitätsschwankungen der Lampe werden automatisch intern kompensiert.

Das Gerät wurde mittels einer vom 'National Bureau of Standards' kalibrierten Halogenlampe geeicht. Alle Spektren sind entsprechend korrigiert. Außerdem werden alle Meßpunkte mit dem Quadrat der jeweiligen Wellenlänge multipliziert, um ein in Wellenzahlen lineares Spektrum zu erhalten. Diese Prozedur ist notwendig, da das Spektrometer bei festen Spalten ein konstantes Wellenlängenintervall für jeden Datenpunkt mißt. Bezüglich einer linearen Energieskala ändert sich also das Meßintervall. Dies wird durch die Multiplikation mit λ^2 kompensiert. Hierdurch ändert sich die Form des Spektrums. Insbesondere können sich die Maxima der Emissionen und ihre relativen Intensitäten deutlich verschieben.

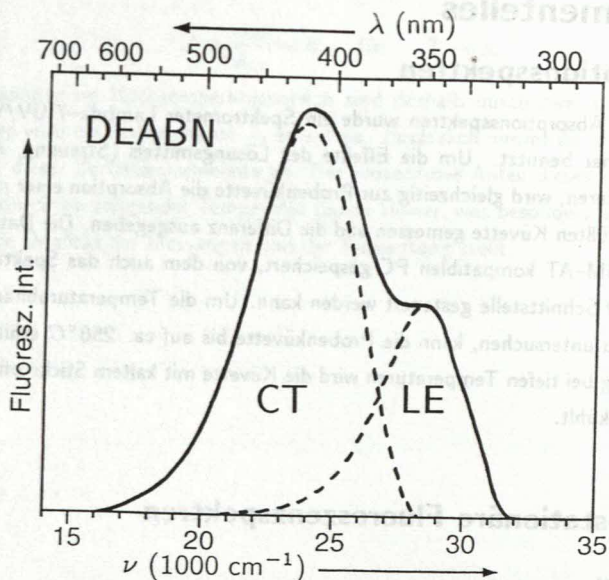


Abbildung 3.2.1: Fluoreszenzspektrum von DEABN in Diethylether bei 20°C . Die beiden Emissionsbanden des LE- und CT-Zustandes wurden mittels des in Kap. 3.2 beschriebenen Subtraktionsverfahrens getrennt.

Das Spektrometer wird vollständig über eine IEEE-488 Schnittstelle von einem IBM-AT kompatiblen PC gesteuert. Deshalb können auch Temperaturreihen vollautomatisch gemessen werden.

Die Küvette mit der Lösung befindet sich in einem Kupferblock, der von einem Quarz-Dewar umgeben ist. Zur Kühlung wird kalter Stickstoff durch den Kupferblock geleitet, zur Steuerung und zum Erreichen höherer Temperaturen dient ein elektronisch geregeltes Heizelement. Auf diese Weise können Spektren im Temperaturbereich von -196°C (Temperatur des flüssigen Stickstoffs) bis $+250^{\circ}\text{C}$ aufgenommen werden.

Trennung der Fluoreszenzbanden

Die Spektren dual fluoreszierender Moleküle (siehe Abb. 3.2.1) setzen sich aus zwei Emissionsbanden zusammen. Für fast alle untersuchten Moleküle sind diese beiden Banden

spektral nicht vollständig getrennt, sondern überlappen sich teilweise. Zur Bestimmung sowohl der Emissionsmaxima als auch der jeweiligen Intensitäten der beiden Fluoreszenzen müssen die zwei Banden getrennt werden. Hierzu wird das Spektrum des nicht dual fluoreszierenden Moleküls *MABN* bei gleicher Temperatur und im gleichen Lösungsmittel benutzt. Dieses Fluoreszenzspektrum besteht nur aus der *LE*-Fluoreszenz, die für alle hier untersuchten Moleküle eine fast identische Form besitzt. Diese *LE*-Emissionsbande des *MABN* wird auf die gleiche Höhe und Lage der *LE*-Fluoreszenz des dual fluoreszierenden Moleküls gebracht und dann vom diesem subtrahiert. Das Differenzspektrum stellt die Fluoreszenz des Ladungsübertragungszustandes dar (siehe Abb. 3.2.1). Das zu diesem Zweck entwickelte Computerprogramm (FLUDIF, T. Borchert) errechnet zudem die Gesamtintensitäten der beiden Emissionen und bestimmt so das Verhältnis Φ'/Φ der Quantenausbeuten aus *LE* bzw. *CT*.

3.2.2. Polarisationsmessungen

Um die Polarisationsrichtung der Fluoreszenz messen zu können, wird in den Strahlengang des Anregungslichtes zwischen Eintrittsspalt und Küvette ein Linearpolfilter (Spindler & Hoyer Nr. 374402) eingesetzt. Ebenso durchläuft das emittierte Licht zwischen Küvette und Austrittsspalt ein Polarisationsfilter (L.O.T. Oriol Nr. 3-27341).

Das Anregungslicht wird senkrecht zur Beobachtungsrichtung polarisiert eingestrahlt, das emittierte Licht parallel (I_{\parallel}) und senkrecht (I_{\perp}) zum Anregungsstrahl gemessen.

Die Transmission des Spektrometers hängt bei gegebener Polarisationsrichtung von der Wellenlänge ab. Deshalb müssen die Intensitäten für jede Polarisationsrichtung entsprechend korrigiert werden. Hierzu werden parallel (I'_{\parallel}) und vertikal (I'_{\perp}) polarisierte Spektren bei einer Temperatur knapp unterhalb des Siedepunktes des Lösungsmittels aufgenommen. Das Anregungslicht ist dabei in Beobachtungsrichtung polarisiert. Bei hohen Temperaturen des Lösungsmittels rotieren die fluoreszierenden Moleküle schnell im Vergleich zur ihrer Lebensdauer im angeregten Zustand (τ_{rad} =einige ns; τ_{rot} =wenige ps, z.B. $\tau_{rot}=4.2$ ps für Anilin in CH_3CN [28]). Das registrierte Verhältnis der Intensitäten $I'_{\parallel}/I'_{\perp}$ hängt in diesem Fall nur von dem Transmissionsverhältnis des Spektrometers für die beiden Polarisationsrichtungen ab. Rotationseigenschaften des Moleküls und die Polarisation der Anregung haben keinen Einfluß auf $I'_{\parallel}/I'_{\perp}$. Der wellenlängenspezifische Quotient der Intensitäten $I'_{\parallel}/I'_{\perp}$ ist der Korrekturfaktor für die Transmission des vertikal bzw. horizontal polarisierten Lichtes.

3. EXPERIMENTELLES

Der Polarisationsgrad P ist somit definiert als [29]:

$$P(\lambda) = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp} \cdot (I'_{\parallel} / I'_{\perp})}{I_{\parallel} + I_{\perp} \cdot (I'_{\parallel} / I'_{\perp})} \quad (3.1)$$

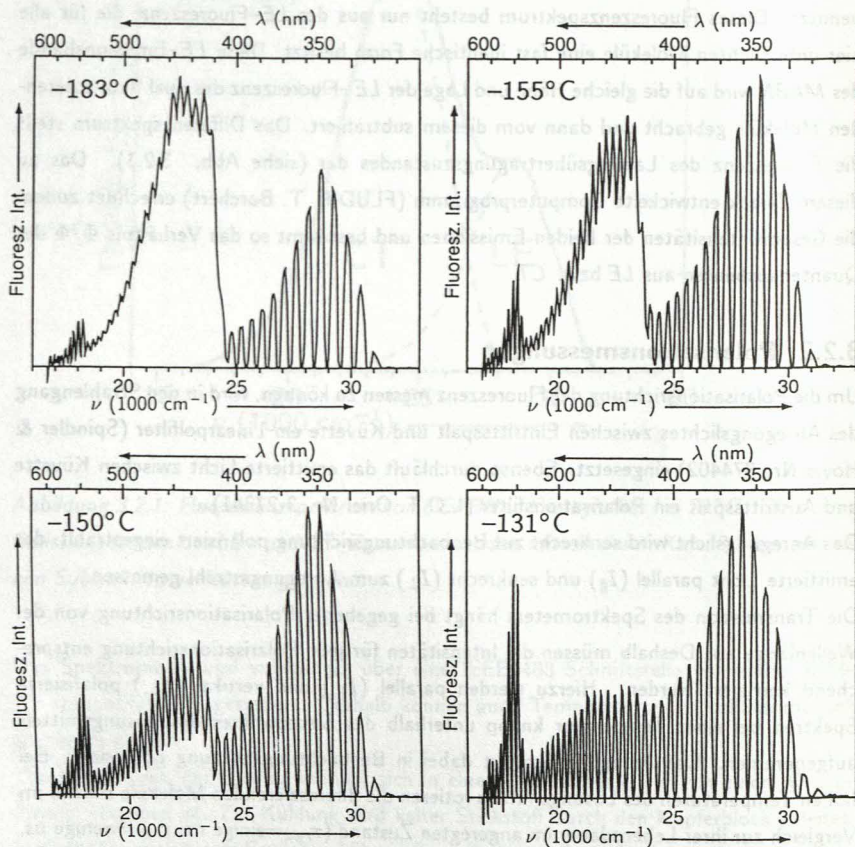


Abbildung 3.2.2: Fluoreszenz und Phosphoreszenz von P6C in EPA-Glas (Diethylether, Isopentan und Ethanol im Verhältnis 5:5:2) mit intensitätsmodulierter Anregung. Polarisationsrichtungen: Vertikale Anregung und vertikale Emission, bezogen auf die Beobachtungsebene. Anregungswellenlänge $\lambda_{exc} = 280$ nm. Bei der Wellenlänge $\lambda = 560$ nm wird zusätzlich zur Lumineszenz die zweite Harmonische der Anregung registriert. Bild a-d: P6C in EPA bei -183 , -155 , -150 und -131 °C.

Bei Lumineszenzmessungen in Gläsern kann bei ausreichend tiefen Temperaturen außer der Fluoreszenz aus dem angeregten Singulettzustand zusätzlich Phosphoreszenz aus dem Triplettzustand auftreten, falls die Ratenkonstante für das 'Inter-System-Crossing' hinreichend groß und die Lebensdauer des Triplettzustandes ausreichend lang ist. Um die Fluoreszenz von der Phosphoreszenz zu trennen, wird das Anregungslicht mit Hilfe einer sich im Strahlengang drehenden Lochscheibe periodisch unterbrochen ('chopper'). Die Fluoreszenz ist dann entsprechend moduliert, da die Dunkelphasen der Anregung mit einer Dauer von ca. 0.1 Sekunden sehr viel länger sind als die Lebensdauer des angeregten Singulettzustandes. Bei der Phosphoreszenz liegen die Verhältnisse genau anders herum: ihre Lebensdauer ist groß [29] gegenüber den 0.1 Sekunden langen Dunkelphasen, so daß die Intensität während dieser Zeit kaum absinkt. Beispiele für solche, mit einem 'chopper' modulierte Spektren, sind in Abbildung 3.2.2 dargestellt. Im Bereich oberhalb von 24.5 kK fluoresziert das Molekül, unterhalb von 24.5 kK kommt die Phosphoreszenz hinzu. Bei 560 nm ist außerdem die zweite Harmonische der Anregungswellenlänge von 280 nm deutlich zu sehen.

Im ersten Bild bei -183°C dominiert im Bereich unterhalb von 24.5 kK die Phosphoreszenz, denn die Gesamtlumineszenz ist kaum moduliert. Bei höheren Temperaturen nimmt dann die Phosphoreszenz schnell ab, die Fluoreszenz dagegen zu (Bild 2 bei -155°C bzw. 3 bei -150°C). Der Fluoreszenz entspricht hier der modulierte Anteil, d.h. die Fläche zwischen den beiden Einhüllenden. Der nicht modulierte Anteil darunter wird durch die Phosphoreszenz hervorgerufen. Im vierten Bild bei -131°C ist die Phosphoreszenz völlig verschwunden, da bei dieser Temperatur der Triplettzustand durch strahlungslose Übergänge zum Grundzustand entvölkert wird. Die Lumineszenz ist deshalb über den gesamten Bereich hinweg bis zur Nulllinie durchmoduliert.

3.3. Messungen der zeitaufgelösten Fluoreszenz

3.3.1. Grundlagen

Die zeitaufgelösten Fluoreszenzmessungen wurden mit der Methode der zeitkorrelierten Einzelphotonenzählung (TCSPC – 'time correlated single photon counting') durchgeführt [30,31].

Hierbei wird die zu untersuchende Lösung durch einen sehr kurzen Lichtpuls (typischerweise 2 Pikosekunden lang) angeregt und der Zeitraum zwischen der Anregung und der Detektion des ersten Photons der Fluoreszenz gemessen. Wenn die Photonenausbeute sehr gering ($\ll 1$ Photon pro Laserpuls) ist, erhält man bei Auftragung der Photonenhäufigkeit gegen die Zeit die Fluoreszenzabklingkurve des angeregten Zustandes.

Um einen sog. 'Pile-up' Effekt bei zu großer Photonenausbeute zu verhindern, wurde mit weniger als einem detektierten Photon pro 100 Laserpulsen gemessen. Um jegliche Verfälschungen auszuschliessen, wurde im Auswerteprogramm eine Korrektur für den 'Pile-up' Effekt [30,32] implementiert.

3.3.2. Experimenteller Aufbau der Laser-TCSPC-Anlage

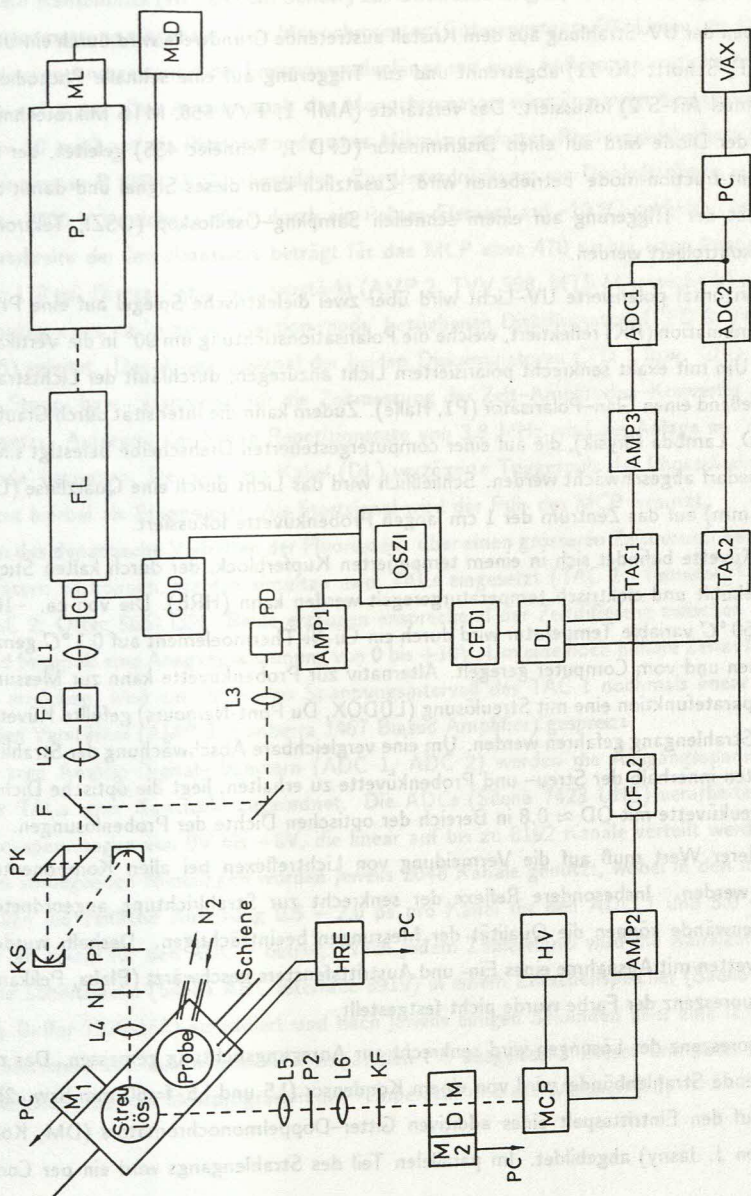
Den schematischen Versuchsaufbau zeigt Abb. 3.3.1.

Als Primärlichtquelle erzeugt ein Argonionenlaser (PL, Coherent Innova 100-10) Lichtpulse der Wellenlänge 514.5 nm und einer Ausgangsleistung von ca. 1.3 Watt. Ein integrierter 'Modelocker' (ML) koppelt bei einer Repetitionsrate von 76 MHz Pulse einer Halbwertsbreite von 120 ps aus.

Der Ionenlaser pumpt synchron einen Farbstofflaser (FL, Coherent 700), der ultrakurze Pulse (FWHM < 3 ps) erzeugt. Beim Betrieb mit dem Farbstoff Rhodamin 6G kann die Wellenlänge über einen Bereich von ca. 580 nm – 610 nm variiert werden. Meist wurde eine Wellenlänge von 596 nm mittels des 1-Platten 'birefringence' Filters selektiert. Ein mit dem Modelocker synchronisierter 'Cavity-Dumper'(CD) koppelt die Pulse mit einer von 147 kHz bis 9.5 MHz variablen Frequenz aus dem Farbstofflaser aus. Wie beim Modelocker geschieht dies elektrooptisch durch einen piezoelektrischen Kristall. Die Ausgangsleistung des Lasers beträgt typischerweise ca. 50 mW.

Um ultraviolettes Licht der Wellenlänge $\lambda = 298$ nm zu erzeugen, wird der Laserstrahl in

Abb. 3.3.1: Schematischer Aufbau der TCSPC – Anlage.



einen Verdopplerkristall (FD, LiJO_3) fokussiert. Die Ausgangsleistung des Frequenzverdopplers liegt bei ca. 200 μW .

Die neben der UV-Strahlung aus dem Kristall austretende Grundwelle wird durch ein UV-Filter (F, Schott UG 11) abgetrennt und zur Triggerung auf eine schnelle Photodiode (PD, Antel AR-S 2) fokussiert. Das verstärkte (AMP 1, TVV 558, MTS Mikrotechnik) Signal der Diode wird auf einen Diskriminator (CFD 1, Tennelec 455) geleitet, der im 'constant-fraction-mode' betrieben wird. Zusätzlich kann dieses Signal und damit die Stabilität der Triggerung auf einem schnellen Sampling-Oszilloskop (OSZI, Tektronix 7633) kontrolliert werden.

Das horizontal polarisierte UV-Licht wird über zwei dielektrische Spiegel auf eine Prismenkombination (PK) reflektiert, welche die Polarisationsrichtung um 90° in die Vertikale dreht. Um mit exakt senkrecht polarisiertem Licht anzuregen, durchläuft der Lichtstrahl anschließend einen Glan-Polarisator (P1, Halle). Zudem kann die Intensität durch Graufilter (ND, Lambda Physik), die auf einer computergesteuerten Drehscheibe befestigt sind, nach Bedarf abgeschwächt werden. Schließlich wird das Licht durch eine Quarzlinse (L4, $f=140$ mm) auf das Zentrum der 1 cm langen Probenküvette fokussiert.

Diese Küvette befindet sich in einem temperierten Kupferblock, der durch kalten Stickstoff gekühlt und elektrisch temperaturgeregelt werden kann (HRE). Die von ca. -160 bis $+250^\circ\text{C}$ variable Temperatur wird durch ein Cu-Ni-Thermoelement auf 0.1°C genau gemessen und vom Computer geregelt. Alternativ zur Probenküvette kann zur Messung der Apparatefunktion eine mit Streulösung (LUDOX, Du Pont-Nemours) gefüllte Küvette in den Strahlengang gefahren werden. Um eine vergleichbare Abschwächung der Strahlintensitäten innerhalb der Streu- und Probenküvette zu erhalten, liegt die optische Dichte der Streuküvette mit $\text{OD} \approx 0.8$ in Bereich der optischen Dichte der Probenlösungen.

Besonderer Wert muß auf die Vermeidung von Lichtreflexen bei allen Komponenten gelegt werden. Insbesondere Reflexe der senkrecht zur Strahlrichtung angeordneten Küvettenwände können die Qualität der Messungen beeinträchtigen. Deshalb wurden die Küvetten mit Ausnahme eines Ein- und Austrittsfensters geschwärzt (Plaka, Pelikan). Eigenfluoreszenz der Farbe wurde nicht festgestellt.

Die Fluoreszenz der Lösungen wird senkrecht zur Anregungsrichtung gemessen. Das divergierende Strahlenbündel wird von einem Kondensator (L5 und L5, $f=80$ mm bzw. 250 mm) auf den Eintrittsspalt eines additiven Gitter-Doppelmonochromators (DM, Konstruktion J. Jasny) abgebildet. Im parallelen Teil des Strahlengangs wird ein per Com-

puter drehbarer Glan-Polarisator (P2) durchlaufen. Zwischen L6 und dem Monochromator ist ein Kantenfilter (KF, BG 38, Schott) zur Unterdrückung des Streulichts bei der Fluoreszenzmessung eingebaut. Der Monochromator (Gitterkonstante 600 Linien pro mm) selektiert rechnergesteuert die Emissionswellenlänge mit einer Auflösung von typischerweise $\Delta\lambda = 1.0$ nm. Der Austrittsspalt des Monochromators wird über zwei Kondensorenlinen ($f = 50$ mm) auf die Photokathode eines Mikrokanalplatten-Photovervielfachers (MCP, Hamamatsu R 2809 U-07) abgebildet. Zur Unterdrückung von Dunkelströmen wird das mit -3300 V betriebene MCP durch ein Peltier-Element auf -10°C gekühlt. Die Halbwertsbreite der Impulsantwort beträgt für das MCP etwa 470 ps bei einer Anstiegszeit von 170 ps. Dieses Signal wird verstärkt (AMP 2, TVV 558, MTS Mikrotechnik) auf den Eingang eines im 'constant-fraction-mode' betriebenen Diskriminators (CFD 2, Tennelec 455) geleitet. Das Ausgangssignal der beiden Diskriminatoren CFD 1 bzw. CFD 2 wird als Stopp- bzw. Startsignal für die Zeitmessung der Zeit-Amplituden-Konverter (TAC) genutzt. Aufgrund der hohen Repetitionsrate von 3.8 MHz wird die Anlage im 'reverse mode' betrieben. Der über ein Kabel (DL) verzögerte Triggerpuls der Photodiode (PD) dient hierbei als Stoppsignal. Als Startsignal wird der Puls des MCP benutzt.

Um das dynamische Verhalten der Fluoreszenz über einen grösseren Zeitbereich detailliert erfassen zu können, werden simultan zwei TACs eingesetzt (TAC 1: Tennelec TC 862, TAC 2: Ortec 566) [32]. Beide erzeugen entsprechend der Zeitdifferenz zwischen Start- und Stoppuls eine Ausgangsspannung von 0 bis $+10\text{V}$. Um eine noch höhere Zeitauflösung zu erreichen, wird ein 1V breites Spannungsintervall des TAC 1 nochmals linear durch einen Verstärker (AMP 3, Canberra 1467 Biased Amplifier) gespreizt.

In zwei Analog-Digital-Wandlern (ADC 1, ADC 2) werden die Ausgangsspannungen der TACs einer Kanalzahl zugeordnet. Die ADCs (Silena 7423 UHS) verarbeiten Eingangsspannungen von 0V bis $+8\text{V}$, die linear auf bis zu 8192 Kanäle verteilt werden. In den vorliegenden Messungen wurden jeweils 2048 Kanäle genutzt, wobei in den meisten Fällen die zeitliche Auflösung 0.5 – 2.0 ps pro Kanal für den ADC 1 und 5.0 – 20.0 ps pro Kanal für den ADC 2 betrug. Nach jedem Zählereignis wird die Kanalzahl über eine Schnittstelle (Silena ADC interface 8919) in einem Zwischenspeicher (Silena Memory Buffer 7329-16k) aufaddiert und nach jeweils einigen Sekunden über eine IEEE-488 Schnittstelle von einem IBM-AT kompatiblen PC ausgelesen. Dieser Computer steuert zusätzlich über ein Messprogramm die Temperatur und alle Motoren [33].

3.3.3. Mess- und Auswerteverfahren

Dekonvolution der Apparatefunktion

Die Messungen wurden mit der Anregungswellenlänge $\lambda = 298$ nm und einer Emissionswellenlänge zwischen 315 nm und 700 nm durchgeführt. Da die Breite der Apparatefunktion (FWHM typischerweise 30 – 35 ps) nicht gegenüber den Abklingzeiten der Fluoreszenz vernachlässigt werden kann, wird die Apparatefunktion des Systems mit der Streulösung separat gemessen und dann rechnerisch aus der Fluoreszenzabklingkurve herausgefaltet (Programm 'SANDY2' [32]).

Die Intensität des Lasers ist zeitlich nicht vollkommen konstant. Dies kann bei längeren Messungen zu einer Verschiebung des Triggerzeitpunktes führen, wodurch die Entfaltung von Fluoreszenzabklingkurve und Apparatefunktion erschwert wird. Um möglichst identische Verhältnisse für die Messung von Apparatefunktion und Fluoreszenz zu erreichen, werden Streulicht und Fluoreszenz in mehreren aufeinander folgenden Zyklen gemessen und summiert. Dadurch mitteln sich Effekte aufgrund von Intensitätsschwankungen der Anregung weitgehend heraus.

Es können bis zu zwei Emissionswellenlängen in einem Zyklus gemessen werden. Dies ist für die globale Analyse unabdingbar, weil mit derselben Apparatefunktion entfaltet werden muß [32].

Zur Messung der Fluoreszenz aus der Probenküvette ist der Polarisator (P2) im Beobachtungszweig um 54.75° gegenüber der Polarisationsrichtung des einfallenden UV-Lichtes gedreht. Unter diesem "magischen Winkel" haben Polarisierungseffekte der Fluoreszenz keinen Einfluß auf die Abklingkurven [30]. Es besteht aber auch die Möglichkeit, die Fluoreszenz parallel und senkrecht zur Anregungspolarisation zu messen. Auf diese Weise können Polarisierungseffekte, z.B. die Rotationsrelaxation von Molekülen, untersucht und gemessen werden. Das Streulicht zur Ermittlung der Apparatefunktion wird wahlweise parallel oder unter dem magischen Winkel zur Anregungspolarisation gemessen.

Zur Messung der Apparatefunktion kann auch das inelastisch gestreute Licht (Raman Effekt) benutzt werden. Dieses Verfahren bietet den Vorteil, die Impulsantwort des Systems näher bei der Wellenlänge der Fluoreszenz zu detektieren. Wellenlängenabhängige Effekte des additiven Monochromators werden hierdurch minimiert. Die Wellenlängen der Raman-Linien liegen bei der Anregungswellenlänge $\lambda_{exc} = 298$ nm im Bereich von 325 nm. Ausserdem wird bei dieser Wellenlänge das von den Glasflächen der Küvette in

Beobachtungsrichtung gestreute Licht nicht registriert.

Um eine optimale Dekonvolution zu erhalten, müssen bei der Datenanalyse die Apparatefunktion und die Fluoreszenzabklingkurve um maximal einige Pikosekunden gegeneinander verschoben werden. Ursache hierfür ist die wellenlängenabhängige Laufzeit des Lichts im Monochromator. Zusätzlich trägt die intensitätsabhängige Reaktionszeit des MCPs zu dieser Verschiebung bei.

Abbildung 3.3.2 zeigt eine solche Anpassung von zwei exponentiellen Zerfällen an eine gemessene und entfaltete Fluoreszenzabklingkurve.

Anpassung der Exponentialfunktionen

Die Meßdaten werden auf einen VAX-9000 Computer transferiert, um nach Dekonvolution der Apparatefunktion durch das Anpassen einer Summe von Exponentialfunktionen die Zerfallskonstanten der Fluoreszenz zu bestimmen. Das nach der Methode der modulierten Funktionen [32,34,35] entwickelte Programm ermöglicht die Anpassung von bis zu drei Exponentialfunktionen zuzüglich einer konstant vorgegebenen Zerfallszeit. Die Startwerte für die Anpassung werden vom Programm selbst ermittelt und müssen nicht vorgegeben werden. Ein weiterer Vorteil des verwendeten Programms ist die Möglichkeit der 'globalen Analyse'. Hierbei werden zwei, bei unterschiedlichen Wellenlängen aufgenommene Spektren gleichzeitig verarbeitet, wodurch insbesondere Komponenten mit kleiner Amplitude zuverlässiger bestimmt werden.

Die Qualität der Anpassung kann anhand mehrerer Kriterien beurteilt werden:

Die Summe der Fehlerquadrate χ^2 ist ein Maß für die mittlere Abweichung der angepassten von der gemessenen Kurve. Starke Abweichungen in wenigen Kanälen, z.B. durch eine nicht berücksichtigte sehr kurze Zerfallszeit, führen allerdings nur zu einer geringen Verschlechterung von χ^2 (s. Abb. 3.2.2).

Das beste Kriterium zur Beurteilung der Fits ist die Kurve der gewichteten Abweichungen. Bei guten Anpassungen erhält man eine Gerade mit nur statistischem Rauschen. Systematische, wellenförmige Abweichungen in allen Kanälen weisen auf eine nicht berücksichtigte Zerfallskomponente hin. Auf den Pulsbereich beschränkte Abweichungen lassen auf eine nicht optimale Dekonvolution schließen.

Schließlich wird zur Beurteilung der Anpassung auch die Autokorrelationsfunktion benutzt (s. Abb. 3.2.2). Sie weicht insbesondere dann von einer Geraden ab, wenn langlebige Zerfallskomponenten nicht berücksichtigt wurden.

3. EXPERIMENTELLES

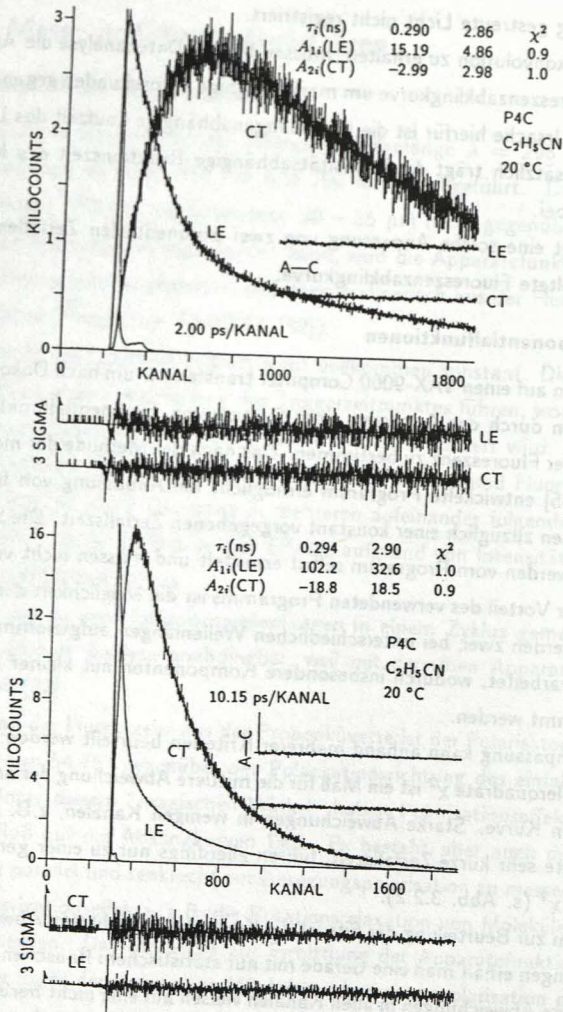


Abbildung 3.3.2: Fluoreszenzabklingkurve von P4C in Propionitril bei $20^\circ C$. Anregungswellenlänge $\lambda_{exc} = 298$ nm. Emissionswellenlängen: $\lambda_{LE} = 350$ nm und $\lambda_{CT} = 500$ nm. Halbwertsbreite der Apparatefunktion $FWHM = 38$ ps. Zeitaufösung der oberen Messung $\tau_{res}(1) = 2.0$ ps/Kanal, der unteren Messung $\tau_{res}(2) = 10.15$ ps/Kanal. Simultane Messung mit zwei TACs und A/D-Wandlern.

3.3.4. Kinetische Analyse

Im Falle einer zweifach exponentiell abklingenden Fluoreszenz (s. Kap. 2) können aus den Zerfallskonstanten λ_i , dem Amplitudenverhältnis A_{12}/A_{11} sowie der Lebensdauer τ_0 die Geschwindigkeitskonstanten k_a und k_d sowie die Lebensdauer τ_0' nach Gleichung 2.22 – 2.24 errechnet werden.

Als Lebensdauer τ_0 des *LE*-Zustandes wird die Lebensdauer von *MABN* benutzt. Sie wird in separaten Messungen in dem jeweiligen Lösungsmittel bei der entsprechenden Temperatur gemessen. Diese Näherung ist gerechtfertigt, da bei den hier durchgeführten ultraschnellen Messungen nach Modellrechnungen k_a und k_d nur unwesentlich von τ_0 beeinflusst werden. Dies gilt allerdings nur für $\lambda_2 \gg 1/\tau_0$. Bei den untersuchten Molekülen ist diese Voraussetzung erfüllt [8].

Die Geschwindigkeitskonstanten k_a und k_d werden in einem Arrhenius-Diagramm gegen die reziproke Temperatur aufgetragen. Durch die Meßpunkte werden Geraden gelegt (s. Kap. 2). Aus den Steigungen und Achsenabschnitten dieser Geraden werden die präexponentiellen Faktoren k_a^0 und k_d^0 sowie die Aktivierungsenergien E_a und E_d ermittelt. Aus diesen Größen kann das Temperaturverhalten der Zerfallszeiten τ_i und des Amplitudenverhältnisses A_{12}/A_{11} simuliert und anschließend mit den Meßwerten verglichen werden. Iterativ kann so die Anpassung an die gemessenen Daten optimiert werden [36–38].

3.4. Dipolmomente im Grundzustand

Meßprinzip

Das permanente Dipolmoment μ_g im Grundzustand wird über die Polarisation der Moleküle gemessen. Die Gesamtpolarisation P_{ges} einer Probe setzt sich additiv aus der Verschiebungspolarisation P_M und der Orientierungspolarisation P_O zusammen:

$$P_{ges} = P_M + P_O \quad (3.2)$$

Zur Verschiebungspolarisation P_M tragen die Atompolarisation P_A sowie die Elektronenpolarisation P_E bei:

$$P_M = P_A + P_E \quad (3.3)$$

3. EXPERIMENTELLES

Die Elektronenpolarisation wird durch die von einem äußeren elektrischen Feld induzierte Verschiebung der Elektronenhülle des Moleküls hervorgerufen. Ebenso können die Atome innerhalb eines Moleküls durch dieses äußere Feld gegeneinander verschoben werden und so die Atompolarisation erzeugen. Die Polarisation der Elektronenhülle P_E kann über den optischen Brechungsindex des Moleküls bestimmt werden (Gleichung von Lorenz-Lorentz):

$$R_M = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2 \cdot (M/d)} \quad (3.4)$$

n = optischer Brechungsindex

M = Molekulargewicht

d = Dichte

Die Messung des Brechungsindex n bedeutet nach Maxwell die Messung der Dielektrizitätskonstanten ϵ in einem elektrischen Dipolfeld mit der Frequenz des Lichtes ($f \approx 10^{14}$ Hz): $\epsilon_\infty = n^2$. Im Gegensatz zu den Elektronen können bei dieser hohen Frequenz die Atomkerne aufgrund ihrer Trägheit dem Wechselfeld nicht mehr folgen. Die Atompolarisation wird somit bei der Messung des Brechungsindex nicht berücksichtigt. Der Anteil der Atompolarisation P_A an der Verschiebungspolarisation P_M beträgt etwa 15%. Als Wert für P_M wird daher näherungsweise das 1.15-fache der Elektronenpolarisation angenommen: $P_M = 1.15 \cdot P_E$.

Neben der Verschiebungspolarisation trägt auch die Orientierungspolarisation P_O zur Gesamtpolarisation bei. Sie wird durch die Ausrichtung von Molekülen mit einem permanenten Dipol in einem äußeren Feld hervorgerufen. Bei hohen Frequenzen (> 10 MHz) können die Dipole der schnellen Richtungsänderung des äußeren elektrischen Feldes nicht mehr folgen, P_O wird deshalb unter elektrostatischen Bedingungen oder bei Frequenzen unterhalb dieser Grenzfrequenz von 10 MHz bestimmt. In die Berechnung der Orientierungspolarisation geht neben dem Dipolmoment des Grundzustandes μ_g auch die absolute Temperatur T ein:

$$P_O = \frac{4\pi}{3} \cdot N_L \cdot \frac{\mu_g^2}{3kT} \quad (3.5)$$

N_L = Loschmidtsche Zahl

Durchführung der Dipolmomentmessungen

Zur Bestimmung des molekularen Dipolmomentes wird zuerst die Gesamtpolarisation P_{ges} über die Dielektrizitätskonstante ϵ in einem äußeren Wechselfeld unterhalb der Grenzfrequenz gemessen. Aus meßtechnischen Gründen wird eine Frequenz von einigen MHz

gewählt. Unabhängig hiervon wird die Verschiebungspolarisation P_M über die Messung des Brechungsindex und der Dichte bestimmt. Aus der Differenz P_O von P_{ges} und P_M wird dann das Dipolmoment μ_g errechnet.

Die Messungen werden an Molekülen in verdünnten Lösungen durchgeführt. Das Lösungsmittel darf selbst kein permanentes Dipolmoment besitzen, da andernfalls aufgrund der geringen Konzentrationen nur das Dipolmoment des Lösungsmittels bestimmt werden könnte. Die vorliegenden Versuche wurden im unpolaren Lösungsmittel Dioxan durchgeführt.

Um die Genauigkeit zu erhöhen, wurden die Messungen bei einer Reihe unterschiedlicher Konzentrationen vorgenommen und die Ergebnisse gemittelt. Einige Moleküle (z.B. DDMABN) waren in Dioxan nicht löslich, weshalb für diese Substanzen das Dipolmoment nicht bestimmt werden konnte.

Der Brechungsindex n der Lösungen wurde mit einem Refraktometer bestimmt, zur Messung der Dichte der Lösungen wurde ein Pyknometer benutzt. Aufgrund der Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten sowie der Dichte muß die Meßtemperatur genau berücksichtigt werden.

Dipolmeter

Zur Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten wurde ein Multi-Dekameter (WTW Typ DK 06, Wissenschaftlich-Technische-Werkstätten GmbH) verwendet. Die ϵ -Messung erfolgt nach dem Überlagerungsverfahren. Zwei in der Frequenz kontinuierlich variable Generatoren werden zur Überlagerung gebracht und die entstehende Schwebungsfrequenz als Lissajousche Figuren auf dem Schirm einer Kathodenstrahlröhre sichtbar gemacht. Die Meßsubstanz bildet das Dielektrikum in der Meßzelle, die dem Schwingkreis des Senders parallel geschaltet ist. Eine Änderung in der Meßlösung bewirkt eine Änderung der Kapazität der Meßzelle und damit eine Verstimmung gegenüber dem zweiten Sender. Diese Verstimmung wird durch Drehen des Meßdrehkondensators wieder ausgeglichen. Die Größe der Verstimmung ist ein Maß für die Änderung der Dielektrizitätskonstanten.

3.5. Probenherstellung

Die untersuchten Moleküle wurden von Dr. W. Kühnle synthetisiert und chromatographisch (HPLC - 'High Pressure Liquid Chromatography') gereinigt. Die Identität der Substanzen wurde durch Massenspektrometrie und 1H NMR - Messungen kontrolliert.

Die Lösungsmittel wurden in der jeweils besten Qualität bezogen und im Fluoreszenzspektrometer auf Verunreinigungen hin untersucht. Gegebenenfalls wurden sie chromatographisch bis zum Verschwinden der Fluoreszenz gereinigt.

Um den Sauerstoff aus den Meßlösungen zu entfernen, wurden die Küvetten nach der "freeze-pump-thaw" Methode mit mindestens fünf Zyklen entgast. Der Druck in der Vakuumapparatur lag dabei unter 10^{-5} mbar.

Die optische Dichte (OD) bei der Anregungswellenlänge betrug in allen Fällen maximal 0.8. Hierdurch werden Verfälschungen durch Reabsorption der Fluoreszenz sowie durch Löslichkeitsprobleme weitestgehend vermieden.

3.6. Photochemische Nebenreaktionen

Die untersuchten Substanzen sind unter Laser-Bestrahlung nicht völlig stabil [1]. Nach einigen Minuten bis zu einigen Stunden entstehen durch die photochemische Zerstörung der untersuchten Substanz Photoprodukte, die mit oft relativ hoher Quantenausbeute und langer Lebensdauer (≈ 3 ns) fluoreszieren. Hierdurch kann sich, abhängig von Molekül und Lösungsmittel, das Amplitudenverhältnis zwischen der kurzen und der langen Zerfallszeit zugunsten der längeren Zeit ändern. Damit wird eine zu hohe Besetzungsdichte des LE -Zustandes vorgetäuscht, was zu Verfälschungen der Meßergebnisse führt. Vor allem wird die Geschwindigkeitskonstante k_d der thermischen Rückreaktion $CT \rightarrow LE$ zu höheren Werten hin verfälscht. Um diese Fehlerquelle auszuschließen, wurde am Schluß einer Meßreihe die erste Messung unter identischen Bedingungen wiederholt und insbesondere das Amplitudenverhältnis überprüft. Zudem wurden die Absorptionsspektren vor und nach einer Meßreihe verglichen. Nur bei identischen Resultaten wurden die Meßreihen ausgewertet.

Bei einigen sehr instabilen Substanzen (z.B. $P4C$ in CH_3CN) wurde eine Folge kurzer, gleich langer Messungen an einer neu präparierten Küvette durchgeführt. Zur Auswertung wurde das auf den Zeitpunkt $t=0$ zurückextrapolierte Amplitudenverhältnis benutzt (s. Kap. 5.4, Abb. 5.4.8).

4. Moleküleigenschaften und Polarisationspektren

4.1 Moleküle und Lösungsmittel

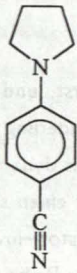
Das Phänomen der dualen Fluoreszenz wurde zuerst, und später auch am häufigsten, an dem Molekül *DMABN* untersucht [1]. Eine Änderung der Umgebung des Aminostickstoffs bewirkt eine z.T. drastische Änderung des dynamischen Verhaltens des Moleküls. Die Substituenten des Stickstoffes haben somit einen starken Einfluß auf das Emissionsverhalten. Um insbesondere die Rolle der Stickstoff-Inversion zu bestimmen, wurde in der vorliegenden Arbeit die duale Fluoreszenz einer Reihe von para-Aminobenzonitrilen untersucht, bei denen der Aminostickstoff durch unterschiedliche Molekülketten verknüpft ist (Molekülstruktur s. folgende Seiten).

Folgende Moleküle wurden in die Messungen einbezogen:

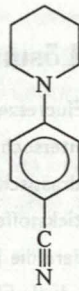
<i>P4C</i>	: 4-(Azetidiny)benzonitril
<i>P5C</i>	: 4-(Pyrrolidiny)benzonitril
<i>P6C</i>	: 4-(Piperidiny)benzonitril
<i>P7C</i>	: 4-(Homopiperidiny)benzonitril
<i>P6O</i>	: 4-(Morpholiny)benzonitril
<i>P6N</i>	: 4-(Piperaziny)benzonitril
<i>P6P</i>	: N-(4-Benzonitril)-N-(Benzyl)-piperazin
<i>DDMABN</i>	: 4,4'-(1,4-Piperazindiy)bis-benzonitril
<i>ABN</i>	: 4-Aminobenzonitril
<i>MABN</i>	: 4-(Methylamino)benzonitril
<i>DMABN</i>	: 4-(Dimethylamino)benzonitril
<i>DEABN</i>	: 4-(Diethylamino)benzonitril
<i>3,5-DCDMA</i>	: 3,5-(Dicyano)dimethylanilin
<i>m-DMABN</i>	: 3-(Dimethylamino)benzonitril
<i>o-DMABN</i>	: 2-(Dimethylamino)benzonitril
<i>M5C</i>	: 3-(Pyrrolidiny)benzonitril
<i>O5C</i>	: 2-(Pyrrolidiny)benzonitril



P4C



P5C



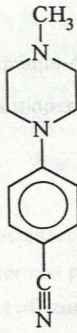
P6C



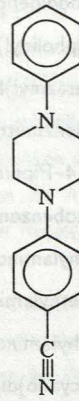
P7C



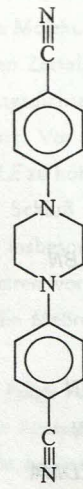
P6O



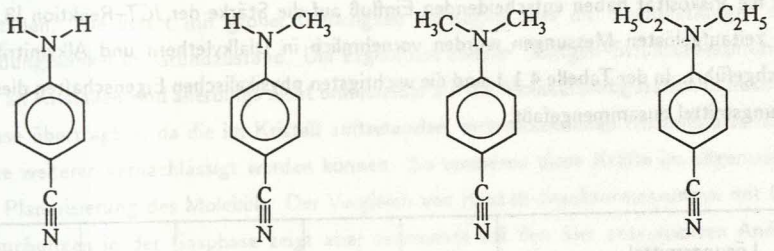
P6N



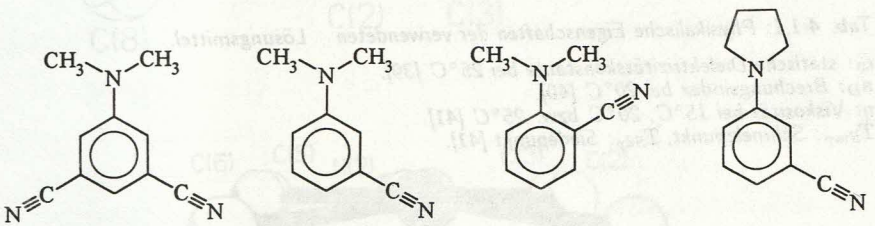
P6P



DDMABN



ABN	MABN	DMABN	DEABN
81	0.375	1.34	0.775
97	0.452	1.51	0.93
118	0.541	1.76	1.11
141	0.719	1.40	0.77
190	1.085	1.41	0.77
145	0.682	1.39	0.86
125	0.338	1.38	0.39
118	0.150	1.35	0.28



3,5-DCDMA m-DMABN o-DMABN M5C

4. MOLEKÜLEIGENSCHAFTEN UND POLARISATIONSSPEKTREN

Die Untersuchungen wurden in unterschiedlichen Lösungsmitteln vorgenommen, da das Auftreten der dualen Fluoreszenz und die Dynamik der intramolekularen Ladungsübertragung von den Eigenschaften des Lösungsmittels abhängt. Besonders die Polarität und die Viskosität haben entscheidenden Einfluß auf die Stärke der *ICT*-Reaktion [8,9]. Die zeitaufgelösten Messungen wurden vornehmlich in Dialkylethern und Alkylnitrilen durchgeführt. In der Tabelle 4.1.1 sind die wichtigsten physikalischen Eigenschaften dieser Lösungsmittel zusammengefaßt.

Lösungsmittel	ϵ_0	n_D	η [cP]	T_{Smp} [°C]	T_{Sdp} [°C]
Diethylether	4.34	1.35	0.235 ²⁰	-116	35
Dipropylether	3.39	1.38	0.339 ²⁵	-122	91
Dibutylether	3.06	1.39	0.692 ²⁰	-95	142
Dipentylether	2.77	1.41	1.082 ²⁰	-69	190
CH_3CN (Acetonitril)	37.5	1.34	0.375 ¹⁵	-46	81
C_2H_5CN (Propionitril)	27.2	1.37	0.454 ¹⁵	-93	97
C_3H_7CN (Butyronitril)	20.3	1.38	0.624 ¹⁵	-112	118
C_4H_9CN (Valeronitril)	17.4	1.40	0.779 ¹⁵	-96	141

Tab. 4.1.1: Physikalische Eigenschaften der verwendeten Lösungsmittel.

ϵ_0 : statische Dielektrizitätskonstante bei 25°C [39].

n_D : Brechungsindex bei 20°C [40].

η : Viskosität bei 15°C, 20°C bzw. 25°C [41].

T_{Smp} : Schmelzpunkt, T_{Sdp} : Siedepunkt [41].

4.2. Kristallstrukturen

Nur wenige Meßmethoden ermöglichen unmittelbare Aussagen über die Struktur von Molekülen. Zu diesen Verfahren gehört die Beugung von Röntgenlicht an Molekülkristallen. Sie liefert mit großer Genauigkeit Aussagen über die Bindungslängen und Bindungswinkel im Grundzustand. Die Ergebnisse solcher Röntgen-Strukturbestimmungen an Kristallen sind allerdings nicht unmittelbar auf die Molekülkonfiguration in flüssiger Phase übertragbar, da die im Kristall auftretenden, intermolekularen Kristallkräfte nicht ohne weiteres vernachlässigt werden können. So tendieren diese Kräfte im allgemeinen zur Planarisierung des Moleküls. Der Vergleich von Kristall-Strukturmessungen mit Untersuchungen in der Gasphase zeigt aber zumindest bei den hier untersuchten Anilin-ähnlichen Verbindungen eine weitgehende Übereinstimmung der Strukturdaten [42,43]. Die Struktur dieser Moleküle wird von der Umgebung daher i.a. nicht sehr stark beeinflusst. Somit scheint eine Übertragung der Kristallstruktur der hier untersuchten Verbindungen auf die flüssige Phase gerechtfertigt.

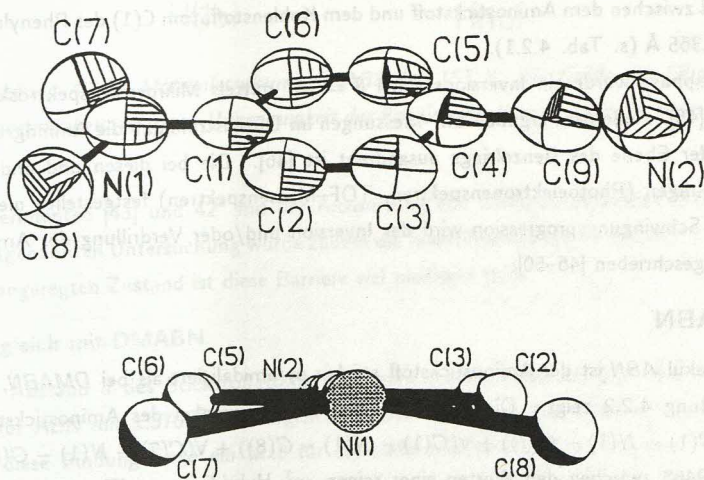


Abbildung 4.2.1: Molekülstruktur von DMABN bei 253 K. Die Größe der Ellipsoiden ist proportional zur relativen Ungenauigkeit der Positionsbestimmung für das jeweilige Atom.

Von Heine et. al. [42,44] wurden Röntgen-Strukturmessungen an einer Reihe von den hier behandelten Aminobenzonitrilen durchgeführt, u.a. an den Molekülen *DMABN*, *ABN*, *P4C*, *P5C*, *P6C* und *P6N*. Die meisten Kristalle wurden aus einer Cyclopentan-Lösung bei 255 K hergestellt. Nur *ABN* wurde aus Tetrahydrofuran bei 255 K kristallisiert. Im Falle von *DMABN* durchläuft das Molekül beim weiteren Kühlen der Kristalle zwischen 253 und 233 K einen Phasenübergang. Bei *ABN* findet zwischen 255 und 293 K ein Phasenübergang statt.

4.2.1. DMABN

Die Molekülstruktur von *DMABN* ist in der Abbildung 4.2.1 dargestellt. Hier fällt vor allem die Lage der beiden Methylgruppen am Aminostickstoff ins Auge: sie liegen nicht in der Ebene des Phenylringes. Der Aminostickstoff hat somit einen deutlich pyramidalen Charakter. Der Inversionswinkel θ zwischen der Ebene durch die Atome C(7), N(1) und C(8) sowie der Ebene des Phenylringes beträgt 11.9°.

Bis auf die Dimethylaminogruppe ist das Molekül praktisch planar, der Aminostickstoff liegt nur 0.005 (4) Å außerhalb der Ebene, die durch den Phenylring definiert wird. Der Abstand d zwischen dem Aminostickstoff und dem Kohlenstoffatom C(1) des Phenylrings beträgt 1.365 Å (s. Tab. 4.2.1).

In der Gasphase wurde ein Inversionswinkel $\theta = 15^\circ$ mittels Mikrowellenspektroskopie gefunden [45]. Außerdem ergaben LIF-Messungen im Düsenstrahl, daß die Aminogruppe 20° aus der Ebene des Benzolrings ausgedreht ist [46]. Die bei diesen und anderen Untersuchungen (Photoelektronenspektren, TOF-Massenspektren) festgestellte niederfrequente Schwingungsprogression wird der Inversion und/oder Verdrillung der Aminogruppe zugeschrieben [46–50].

4.2.2. ABN

Beim Molekül *ABN* ist der Aminostickstoff stärker pyramidalisiert als bei *DMABN*, wie die Abbildung 4.2.2 zeigt. Die Summe Σ der Bindungswinkel des Aminostickstoffs ($\Sigma = \angle(C(1) - N(1) - C(7)) + \angle(C(1) - N(1) - C(8)) + \angle(C(7) - N(1) - C(8))$) liegt mit 346° zwischen den Werten einer reinen sp^3 -Hybridisierung ($\Sigma = 329^\circ$) und einer vollständigen sp^2 -Hybridisierung ($\Sigma = 360^\circ$). Der aus Σ errechnete Inversionswinkel liegt bei 34°. Messungen der Laserinduzierten Fluoreszenz (LIF) ergaben einen Inversionswinkel von 40° [46]. Ein ähnlich großer Inversionswinkel wurden für Anilin in der Gasphase gefunden: 37° mit Mikrowellen-Spektroskopie [51], 42° mit Resonanzfluoreszenz-

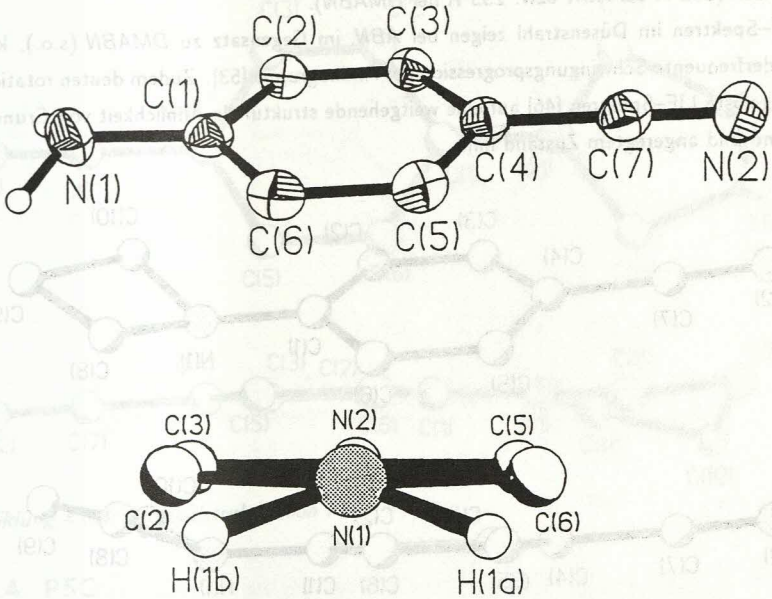


Abbildung 4.2.2: Molekülstruktur von ABN bei 153 K. Die Größe der Ellipsoiden ist proportional zur relativen Ungenauigkeit der Positionsbestimmung für das jeweilige Atom.

Experimenten [43] und 42° mit der Auswertung von Elektronenspektren [52]. Bei der letztgenannten Untersuchung wurde zudem die Inversionsbarriere zu 547 cm^{-1} bestimmt. Im angeregten Zustand ist diese Barriere viel niedriger [52].

Vergleich mit DMABN

Der Abstand d des Stickstoffatoms N(1) zum Kohlenstoffatom C(1) des Phenylrings ist für ABN mit 1.370 \AA im Vergleich zu DMABN mit 1.365 \AA ein wenig vergrößert. Da diese Bindungslänge ein Maß für die elektronische Kopplung zwischen dem freien Elektronenpaar des Aminostickstoffs und dem π -System des Phenylrings darstellt, dürfte der Stickstoff bei DMABN etwas stärker eingekoppelt sein als bei ABN. Hierfür spricht auch der geringere Inversionswinkel der Aminogruppe. Ein Vergleich der Kristallstruktur-Bestimmung von ABN mit der Messung an DMABN ist allerdings nur eingeschränkt möglich, da die beiden Experimente bei deutlich verschiedenen Temperaturen durchgeführt

wurden (153 K bei *ABN* bzw. 253 K bei *DMABN*).

LIF-Spektren im Düsenstrahl zeigen bei *ABN*, im Gegensatz zu *DMABN* (s.o.), keine niederfrequente Schwingungsprogression der Aminogruppe [53]. Zudem deuten rotationsaufgelöste LIF-Spektren [46] auf eine weitgehende strukturelle Ähnlichkeit von Grundzustand und angeregtem Zustand hin.

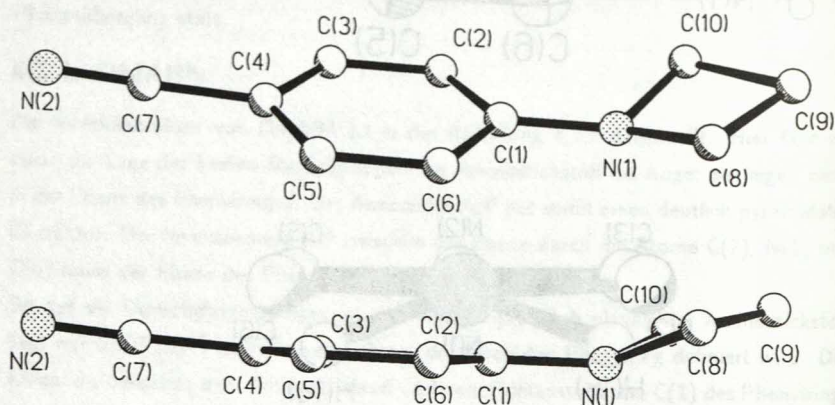


Abbildung 4.2.3: Molekülstruktur von *P4C*.

4.2.3. *P4C*

Im Molekül *P4C* ist die Ebene des Vierrings gegenüber dem Phenylring deutlich abgewinkelt (s. Abb. 4.2.3). Die Winkelsumme Σ liegt mit 349.8° nur geringfügig über der von *ABN* mit 346° . Demzufolge besitzt der Aminostickstoff starken sp^3 -Charakter. Der Abstand d des Atoms N(1) zum Atom C(1) des Phenylrings ist mit der Bindungslänge $d = 1.361 \text{ \AA}$ etwas kleiner als der von *DMABN* mit 1.365 \AA bzw. *ABN* mit 1.370 \AA . Dies deutet auf eine vergleichsweise starke Einkopplung des Stickstoffs von *P4C* in das delokalisierte π -Orbital des Phenylrings hin.

Der aus den Atomen N(1), C(8), C(9) und C(10) gebildete Vierring erscheint in der Abbildung 4.2.3 annähernd planar. Seine Winkelsumme weicht mit 358.8° dementsprechend auch nur wenig von der planaren Konfiguration mit 360° ab. Der isolierte Vierring N-Methylazetidin (s. Abb. 6.2) ist dagegen in der Gasphase gewinkelt. Untersuchungen der Elektronenstreuung [54] ergaben einen Dihedralwinkel von 37° .

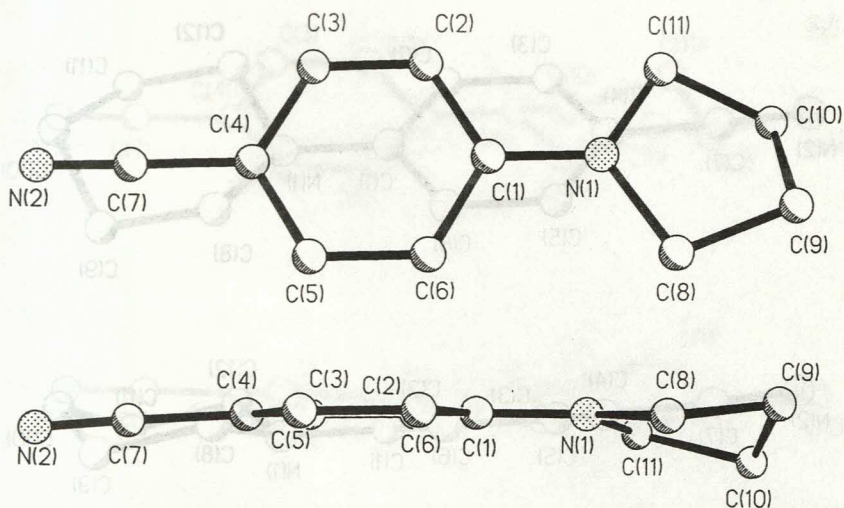


Abbildung 4.2.4: Molekülstruktur von *P5C*.

4.2.4. *P5C*

Im Gegensatz zu den bisher behandelten Kristallstrukturen zeigt das Molekül *P5C* eine nur geringe Pyramidalisierung (s. Abb. 4.2.4). Bei einer Winkelsumme $\Sigma = 359.1^\circ$ ist die Aminogruppe fast planar. Zudem ist der Abstand zum Phenylring mit $d = 1.356 \text{ \AA}$ für *P5C* in der Reihe *P4C*–*P7C* am geringsten. Es muß also von einem relativ starken Doppelbindungs-Charakter der C(1)–N(1)–Bindung ausgegangen werden.

Beim Fünfring in *P5C* wird eine starke innere Verdrillung (puckering) deutlich. Während das Atom C(9) oberhalb der durch den Phenylring definierten Ebene liegt, befindet sich sein Nachbaratom C(10) weit darunter. Zudem ist der Fünfring um 11° aus der Phenylebene ausgedreht.

Aus LIF-Messungen im Düsenstrahl wurde eine Verdrillung um 15° des nicht planaren (puckered) Fünfrings abgeleitet [46,55,56].

4.2.5. *P6C*

Die in der Abbildung 4.2.5 dargestellte Kristallstruktur von *P6C* zeigt einen deutlich pyramidalen Aminostickstoff. Die Winkelsumme $\Sigma = 352.6^\circ$ und damit der Inversionswinkel des Stickstoffs liegt zwischen dem von *P4C* ($\Sigma = 349.8^\circ$) und dem von *DMABN* ($\Sigma =$

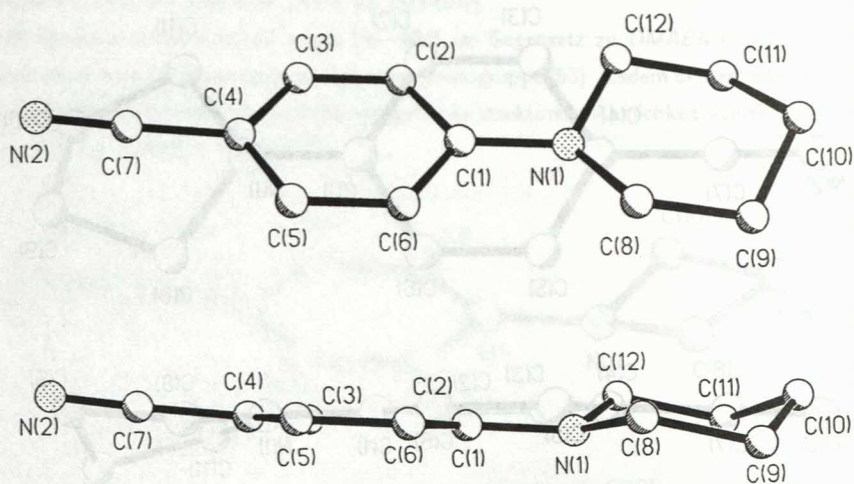


Abbildung 4.2.5: Molekülstruktur von P6C.

358.8°, s. Tab. 4.2.1). Auf eine starke Entkopplung des Sechsrings vom Restmolekül weist auch der mit $d = 1.384 \text{ \AA}$ relativ große Abstand des Stickstoffs vom Phenylring hin. Zusätzlich ist der Sechsring um 26.7° aus der Molekülebene ausgedreht. Erwartungsgemäß liegt der Sechsring, wie von Cyclohexan bekannt, in der Sessel-Konfiguration vor [57,58].

4.2.6. P6N

Beim Molekül P6N (s. Abb. 4.2.6) ist der Aminostickstoff N(1) sowohl stark invertiert ($\Sigma = 349.0^\circ$), als auch deutlich verdrillt. Das freie Elektronenpaar des Stickstoffs ist deshalb vom π -Orbital des Benzonnitrils weitgehend entkoppelt. Dies führt zu dem in dieser Molekülreihe größten Abstand $d = 1.391 \text{ \AA}$ zwischen den Atomen C(1) und N(1). Auch das zweite Stickstoffatom des Sechsrings liegt pyramidalisiert vor: mit der Winkelsumme $\Sigma = 330.0^\circ$ ist es fast vollständig sp^3 -hybridisiert ($\Sigma = 329.0^\circ$ bei reiner sp^3 -Hybridisierung). Wie bei P6C, so bildet auch bei P6N der Sechsring einen 'Sessel' [57,58]. Dies entspricht den Untersuchungen der Elektronenbeugung am Molekül Piperazin in der Gasphase, bei denen ebenfalls eine Sessel-Konfiguration im Grundzustand festgestellt wurde [59].

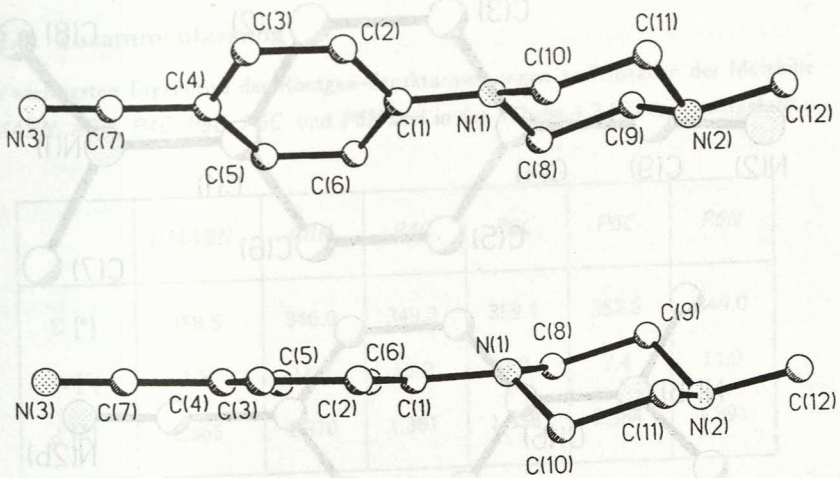


Abbildung 4.2.6: Molekülstruktur von P6N.

4.2.7. Einfluß der Kristallkräfte

Die hier behandelten Kristallstruktur-Untersuchungen einer Reihe von Aminobenzonitrilen ergaben bei den Molekülen *ABN*, *DMABN*, *P4C*, *P6C* und *P6N* eine deutliche Pyramidalisierung des Aminostickstoffs im Grundzustand (s. Tab. 4.2.1). Der Inversionswinkel liegt zwischen 11.9° für *DMABN* und 34° für *ABN*. Allein das Molekül *P5C* liegt im Kristall in fast planarem Zustand vor. Die Summe Σ der Bindungswinkel um den Aminostickstoff beträgt hier 359.1° , womit der Inversionswinkel sehr klein ist (s. Tab. 4.2.1). Hierfür könnten Kristallkräfte verantwortlich sein. Dies wird am Beispiel von *DMABN* deutlich: im Kristall liegen die *DMABN*-Moleküle parallel, aber alternierend übereinander (s. Abb. 4.2.7). Ursache für diese Anordnung ist vermutlich das schon im Grundzustand relativ große Dipolmoment von $6.6 D$ sein (vgl. Kap. 4.3). Denn bei der alternierenden Packung liegt jeweils ein Donor (Aminogruppe) zwischen zwei Akzeptoren (Cyanogruppe), was zu einer Stabilisierung dieser Anordnung führt. Da auch die übrigen untersuchten Moleküle über ein ähnlich großes Dipolmoment verfügen, liegen auch diese möglicherweise in der gleichen Kristallpackung vor. Um hierbei die höchste Packungsdichte zu erreichen, sollten die Moleküle so flach wie möglich sein. Die inter-

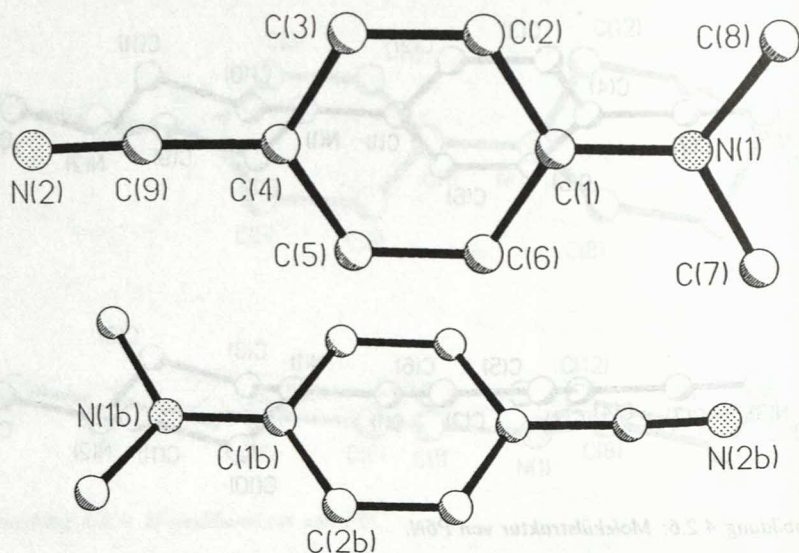


Abbildung 4.2.7: Anordnung von DMABN-Molekülen im Kristall. Die Moleküle liegen parallel, aber alternierend vor.

molekularen Kräfte im Kristall wirken also auf eine Planarisierung hin. Trotzdem ist z.B. das Molekül *P4C* keinesfalls planar. Die Inversionsbarriere des Aminostickstoffs ist hier offenbar so hoch, daß trotz der Kristallkräfte die Pyramidalisierung des Aminostickstoffs aufrecht erhalten wird. Demgegenüber dominieren beim Molekül *P5C* möglicherweise die intermolekularen Kristallkräfte über die relativ niedrige intramolekulare Inversionsbarriere. Der in Lösung und in der Gasphase aufgrund der Stickstoff-Inversionsbarriere vermutlich pyramidale Aminostickstoff liegt deshalb im Kristall in fast planer Form vor. Bei den Molekülen *P6C* und *P6N* ist der Aminostickstoff weitgehend sp^3 -hybridisiert. Trotzdem sind diese beiden Moleküle aufgrund ihrer Sessel-Konfiguration des Sechsrings 'als Ganzes gesehen' planar (s. Abb. 4.2.5 und 4.2.6). Die auf den Stickstoff wirkenden Kristallkräfte dürften daher relativ gering sein.

4.2.8. Zusammenfassung

Die wichtigsten Ergebnisse der Röntgen-Strukturmessungen an Kristallen der Moleküle *DMABN*, *ABN*, *P4C*, *P5C*, *P6C* und *P6N* sind in der Tabelle 4.2.1. zusammengefaßt.

	<i>DMABN</i>	<i>ABN</i>	<i>P4C</i>	<i>P5C</i>	<i>P6C</i>	<i>P6N</i>
Σ [°]	358.5	346.0	349.8	359.1	352.6	349.0
Δ [°]	1.5	14.0	10.2	0.9	7.4	11.0
d [Å]	1.365	1.370	1.361	1.356	1.384	1.391

Tab. 4.2.1: Resultate der Kristall-Strukturmessungen im Grundzustand. Der Winkel Σ steht für die Summe der Bindungswinkel zwischen dem Aminostickstoff und seinen Nachbaratomen. Σ ist ein Maß für die Größe der Stickstoffinversion (planar: $\Sigma = 360^\circ$; sp^3 -hybridisiert: $\Sigma = 329^\circ$). Die Winkeldifferenz $\Delta = 360 - \Sigma$ beschreibt die Abweichung von der planaren sp^2 -Konfiguration. Die Bindungslänge d ist der Abstand zwischen dem Aminostickstoff $N(1)$ und dem Atom $C(1)$ des Phenylrings.

Die Aminogruppe ist bei den hier untersuchten Molekülen im Grundzustand pyramidal. Die Größe der Winkelsumme Σ und damit des Inversionswinkels θ ist allerdings für die untersuchten Moleküle deutlich verschieden (s. Tab. 4.2.1). Eine planare Konfiguration ist im Grundzustand demnach energetisch ungünstig. Insbesondere das Molekül *P4C* behält trotz der im Kristall wirkenden Kräfte seine Stickstoffinversion bei. Hier ist die Inversionsbarriere offensichtlich besonders hoch. Dies hat gravierende Auswirkungen auf die Stärke und Geschwindigkeit der *ICT*-Reaktion im angeregten Zustand (s. Kap. 5.1 ff). Liegt das Molekül im angeregten Zustand in planarer Form vor, so kann durch eine große Inversionsbarriere im Grundzustand auch die beobachtete, große Repulsionsenergie des Franck-Condon-Grundzustandes erklärt werden (s. Kap. 5.1 ff).

4.3. Dipolmomente

Zur Aufklärung der elektronischen und molekularen Struktur von Molekülen ist die Kenntnis der Dipolmomente in den jeweiligen Zuständen von Bedeutung. Bei den dual fluo-reszierenden Molekülen ist insbesondere das Dipolmoment μ_{CT} des *CT*-Zustandes von Interesse, da es Rückschlüsse auf die Kopplung bzw. Entkopplung zwischen der Aminogruppe und dem Benzonitrilrest zuläßt.

4.3.1. Dipolmomente im Grundzustand

Die Dipolmomente μ_g des Grundzustandes wurden durch elektrooptische Messungen (Bestimmung von ϵ_0 und n) in Dioxan bei 25°C ermittelt (s. Kap. 3.4). Wenn möglich, wurden diese Messungen bei fünf unterschiedlichen Konzentrationen durchgeführt. Die mit dieser Methode erhaltenen Dipolmomente sind in Tabelle 4.3.1 zusammengestellt. Aufgrund der zu geringen Löslichkeit des Moleküls *DDMABN* (s. Kap. 4.1, 5.8) in Dioxan konnte μ_g für diese Verbindung nicht gemessen werden.

	<i>MABN</i>	<i>DMABN</i>	<i>DEABN</i>	<i>P4C</i>	<i>P5C</i>	<i>P6C</i>	<i>P7C</i>	<i>P6O</i>	<i>P6N</i>
$\mu_g [D]$	6.6	6.6 ^a	6.7	6.5	6.8	6.4	6.5	4.7	6.0

Tab. 4.3.1: Dipolmomente μ_g des Grundzustandes. Messungen in Dioxan bei 25°C. a) Dipolmoment von *DMABN* (6.6 D) in Übereinstimmung mit den Messungen anderer Autoren [60–62]. Leitfähigkeitsmessungen in Benzol bei 25°C ergaben folgende Ergebnisse (in D) [62]: *DMABN*: 6.68, *P5C*: 6.81, *P6C*: 6.42, *P6O*: 4.64. $1D = 3.336 \cdot 10^{-30}$ Cm.

Die meisten der hier untersuchten Moleküle besitzen ein mit *DMABN* vergleichbares Dipolmoment im Bereich zwischen 6 und 7 D. Nur *P6O* fällt mit $\mu_g = 4.7 D$ aus der Reihe, was allerdings aufgrund der großen Elektronenaffinität des Sauerstoffatoms im Sechsring leicht zu verstehen ist: die Verschiebung negativer Ladung auf den Sauerstoff bewirkt ein dem übrigen Moment entgegenwirkendes Dipolmoment, wodurch das gesamte Dipolmoment verringert wird.

Die Übereinstimmung bei den übrigen Molekülen läßt auf eine weitgehende Ähnlichkeit in der molekularen und elektronischen Struktur im Grundzustand schließen. Insbesondere der für die elektronische Kopplung zwischen der Aminogruppe und dem Benzonitril

entscheidende Inversionswinkel des Stickstoffs dürfte daher für alle Moleküle vergleichbar sein. Dies bestätigen die im Kapitel 4.2 dargestellten Röntgenstrukturuntersuchungen.

4.3.2. Dipolmomente im angeregten Zustand

Zeitaufgelöste Mikrowellen-Leitfähigkeitsmessungen (TRMC)

Schwieriger als die Bestimmung des Dipolmomentes im Grundzustand ist die Messung des Dipolmomentes im angeregten Zustand. Hier kommt vor allem die TRMC-Methode zur Anwendung. Dieses Verfahren basiert auf der zeitaufgelösten Messung der Mikrowellen-Leitfähigkeit (TRMC = 'time resolved microwave conductivity') [63,64]. Bei dual fluoreszierenden Molekülen wird mit dieser Methode das gemittelte Dipolmoment von LE-Zustand und CT-Zustand gemessen werden. Um die Dipolmomente vom LE-Zustand bzw. CT-Zustand einzeln zu bestimmen, muß also zusätzlich das Intensitätsverhältnis zwischen beiden Emissionen vorliegen. Von Warman et.al. [6] wurde das Dipolmoment des angeregten Zustandes μ_s u.a. für ABN, MABN, DMABN, DEABN und einer Reihe weiterer Aminobenzonitrile gemessen (s. Tab. 4.3.2 und 4.3.3).

in Dioxan	ABN	MABN	DMABN	DEABN	m-DEABN ^a
μ_g [D]	6.6	6.6	6.6	6.7	5.5
μ_s [D]	8.3	9.9	15.1	17.1	10.3
μ_{CT} [D]	—	—	16.1	17.3	—

Tab: 4.3.2: Dipolmomente des Grundzustandes μ_g (s. Tab. 4.3.1), des gesamten angeregten Zustandes μ_s und des CT-Zustandes μ_{CT} . TRMC-Messungen von Warman et.al. [6] in Dioxan bei 25°C. a) m-DEABN steht für das Molekül 3-(Diethylamino)-benzonitril.

Mit einem 'integrierten elektro-optischen Emissions-Meßverfahren' (IEOEM) [65] wurden folgende Dipolmomente in Cyclohexan gemessen [7]: μ_{LE} : DMABN 5.8, DEABN 7.3, P5C 6.2, P6C 6.2; μ_{CT} : DMABN 16.5, DEABN 16.4, P5C 17.0, P6C 17.2.

in Benzol	P4C	P5C	P6C	P6O	P6N	P6P	DDMABN	P7C
$\mu_g [D]^a$	6.5	6.8	6.4	4.7	6.0	— ^b	— ^b	6.5
$\mu_s [D]$	10.5	11.7	14.6	12.6	17.7	17.6	17 ^d	15.6
$\mu_{CT} [D]$	—	— ^c	— ^c	— ^c	$\approx 17.8^c$	$\approx 17.6^c$	— ^c	17.3–18.0 ^c

Tab: 4.3.3: Dipolmomente des Grundzustandes μ_g (s. Tab. 4.3.1), des gesamten angeregten Zustandes μ_s und des CT-Zustandes μ_{CT} . TRMC-Messungen von Warman et.al. [63] in Benzol bei 25°C. a) Messungen in Dioxan. b) Messung wegen zu geringer Löslichkeit nicht möglich. c) Eine (genaue) Bestimmung von μ_{CT} ist hier nicht möglich, da die Geschwindigkeitskonstanten der ICT-Reaktion und damit das Konzentrationsverhältnis $[CT]/[LE]$ (s. Gln. 4.3.1 und 4.3.2) noch nicht bestimmt wurden. d) Dipolmoment der angeregten Molekülhälfte [86a].

Als Lösungsmittel wurden p-Dioxan, Benzol und Cyclohexan benutzt. Messungen in Lösungsmitteln mit einem permanenten Dipolmoment sind mit dieser Methode nicht möglich. Sowohl DDMABN als auch DEABN zeigen in diesen Lösungsmitteln z.T. duale Fluoreszenz, wohingegen ABN und MABN nur aus dem LE-Zustand emittieren.

Das Verhältnis $[LE]/[CT]$ von LE- zur CT-Konzentration, sowie die zur Anpassung der TRMC-Daten benötigten Lebensdauern der einzelnen Zustände, wurden von Leinhos und Zachariasse [6] mittels zeitaufgelöster Fluoreszenzmessungen bestimmt. Die hier relevanten Ergebnisse für die Dipolmomente in Dioxan sind in der Tabelle 4.3.2 aufgeführt.

ABN, MABN und m-DEABN zeigen keine duale Fluoreszenz, das Gesamtdipolmoment μ_s des angeregten Zustandes ist somit identisch mit dem Dipolmoment μ_{LE} des LE-Zustandes. Für Moleküle mit dualer Fluoreszenz kann aus dem Verhältnis von LE- und CT-Emission das Dipolmoment μ_{LE} errechnet werden [6]:

$$\mu_{LE} = \sqrt{\frac{\mu_s^2 - f(CT) \mu_{CT}^2}{1 - f(CT)}} \quad (4.3.1)$$

mit

$$f(CT) = \frac{[CT]}{[CT] + [LE]} \quad (4.3.2)$$

Für *DMABN* in Cyclohexan beträgt hiernach das Dipolmoment μ_{LE} des *LE*-Zustandes 9.7 *D* und liegt damit geringfügig über dem von *MABN* mit 9.3 *D*. Aufgrund der etwas besseren Donoreigenschaften der Dimethylamino-Gruppe von *DMABN* gegenüber der Aminogruppe von *ABN* ist die etwas stärkere Ladungsverschiebung auf den Benzolring bei *DMABN* verständlich.

Bei allen hier behandelten Aminobenzonitrilen ist das Dipolmoment des *LE*-Zustandes weitaus größer als das des Grundzustandes, bei *DMABN* beträgt die Zunahme ca. 50% des Grundzustandsdipolmomentes ($\mu_{LE} = 9.9$ *D* gegenüber $\mu_g = 6.6$ *D*). Die relative Zunahme vom *LE* zum *CT* ist damit kaum größer: μ_{CT} liegt um den Faktor 1.6 über μ_{LE} . Die Bezeichnung des *CT* als Ladungsübertragungszustand muß also dahingehend relativiert werden, daß auch schon der *LE*-Zustand einen deutlichen Ladungsübertragungscharakter aufweist.

Das Dipolmoment μ_{LE} des *LE*-Zustandes von *P4C* in Benzol ist mit 10.5 *D* (s. Tab. 4.3.2) etwas größer als das von *DMABN* in Dioxan mit 9.9 *D* [6]. Die Donoreigenschaften des Vierrings von *P4C* sind somit keinesfalls schlechter als die der Dimethylgruppe von *DMABN*. Sie können daher auch nicht für das Fehlen dualer Fluoreszenz bei *P4C* in mittelpolaren Lösungsmitteln (s. Kap. 5.2) verantwortlich sein (vgl. Kap. 6).

Elektronische und molekulare Struktur des *CT*-Zustandes

Nach der *TICT*-Hypothese [10–14] ist beim *CT*-Zustand die Aminogruppe um 90° aus der Ebene des Benzonitrils herausgedreht und wird hierdurch vom Rest des Moleküls elektronisch entkoppelt. Gleichzeitig geht ein Elektron von der Aminogruppe auf den Ring über und produziert das beobachtete große Dipolmoment von 16 *D*.

Andererseits kann die Größe des *CT*-Dipolmomentes μ_{CT} auch durch eine Kopplung der π -Orbitale von Aminogruppe und Benzonitril bei gleichzeitigem Übergang negativer Ladung auf den Benzolring erklärt werden. Dieser Ladungsübertragungszustand wird vom Lösungsmittel weiter stabilisiert. Diese Einkopplung der Aminogruppe könnte durch die Planarisierung der ursprünglich pyramidalen Aminogruppe (s. Kap. 4.2), also durch den Übergang von der sp^3 -Hybridisierung des Aminostickstoffs zur sp^2 -Hybridisierung erklärt werden.

Geht man von der Verschiebung einer Elektronenladung vom Stickstoff auf den Benzolring aus, so kann unter Berücksichtigung der Bindungslängen das Dipolmoment berechnet werden. So erhält man $\mu_{CT} = 15.9$ *D* in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Werten [6]. Die Bindungslängen wurden hierbei aus Röntgenstrukturmessungen

an Kristallen bestimmt [42,44]. ESR-Messungen der Elektronendichte [66–70] im Benzonitrilanion zeigen darüber hinaus, daß sich die negative Ladung ganz überwiegend auf dem Ring und nur zu etwa einem Siebtel in der Cyanogruppe befindet. Bei einer ganzen Elektronenladung auf dieser Gruppe müßte ein Dipolmoment größer als 30 *D* gemessen werden, was offensichtlich nicht der Fall ist.

Solvatochromatische Fluoreszenzmessungen

Neben TRMC-Messungen lassen unter bestimmten Umständen auch solvatochromatische Fluoreszenzmessungen Rückschlüsse auf das Dipolmoment μ_{CT} des *CT*-Zustandes zu [71–73]. Unter der Annahme, daß der *CT*-Zustand mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels stärker stabilisiert wird, läßt sich aus dem Vergleich der Rotverschiebungen der *CT*-Fluoreszenzmaxima der untersuchten Substanz mit denen von *DMABN* das Verhältnis der Dipolmomente des *CT*-Zustandes bestimmen.

Solche Messungen sind für einige Moleküle im folgenden dargestellt:

Da *P4C* nur in sehr polaren Lösungsmitteln duale Fluoreszenz zeigt, wurden die Vergleichsmessungen in einer Reihe von Alkylnitrilen durchgeführt. Diese Auftragung ist in Abbildung 4.3.1a dargestellt.

Die Steigung *x* der Geraden durch die Meßpunkte hat für *P4C* den Wert 1.065, das Maximum der *CT*-Emission verschiebt sich also für *P4C* bei steigender Polarität des Lösungsmittels etwas stärker bathochrom als für *DMABN*. Die Steigung ist in dieser Auftragung nicht proportional zum Verhältnis der Dipolmomente, sondern zu μ_{sol}^2/ρ^3 , wobei ρ^3 dem Volumen des Moleküls entspricht. Dieses Volumen wiederum wurde molekularmechanischen Rechnungen (Computerprogramm PCMODEL) unter der Annahme entnommen, daß bei gleichem Molekülquerschnitt die Volumenverhältnisse ($\rho_{mol}^3/\rho_{ref}^3$) zwischen dem untersuchten Molekül (*mol*) und der Vergleichssubstanz (*ref*, hier: *DMABN*) gleich den Längenverhältnissen (l_{mol}/l_{ref}) der untersuchten Moleküle sind. Zusammenfassend wird das Dipolmoment μ_{sol} des *CT*-Zustandes aus solvatochromatischen Messungen nach Gleichung 4.3.3 bestimmt:

$$\mu_{sol}(mol) = \sqrt{\frac{\mu_{ref}^2 l_{mol} x}{l_{ref}}} \quad (4.3.3)$$

Die Länge des Moleküls *P4C* beträgt nach PCMODEL 0.982 nm und ist damit etwas größer als die des Moleküls *DMABN* mit 0.881 nm (s. Tab. 4.3.4). Mit zeitaufgelöster

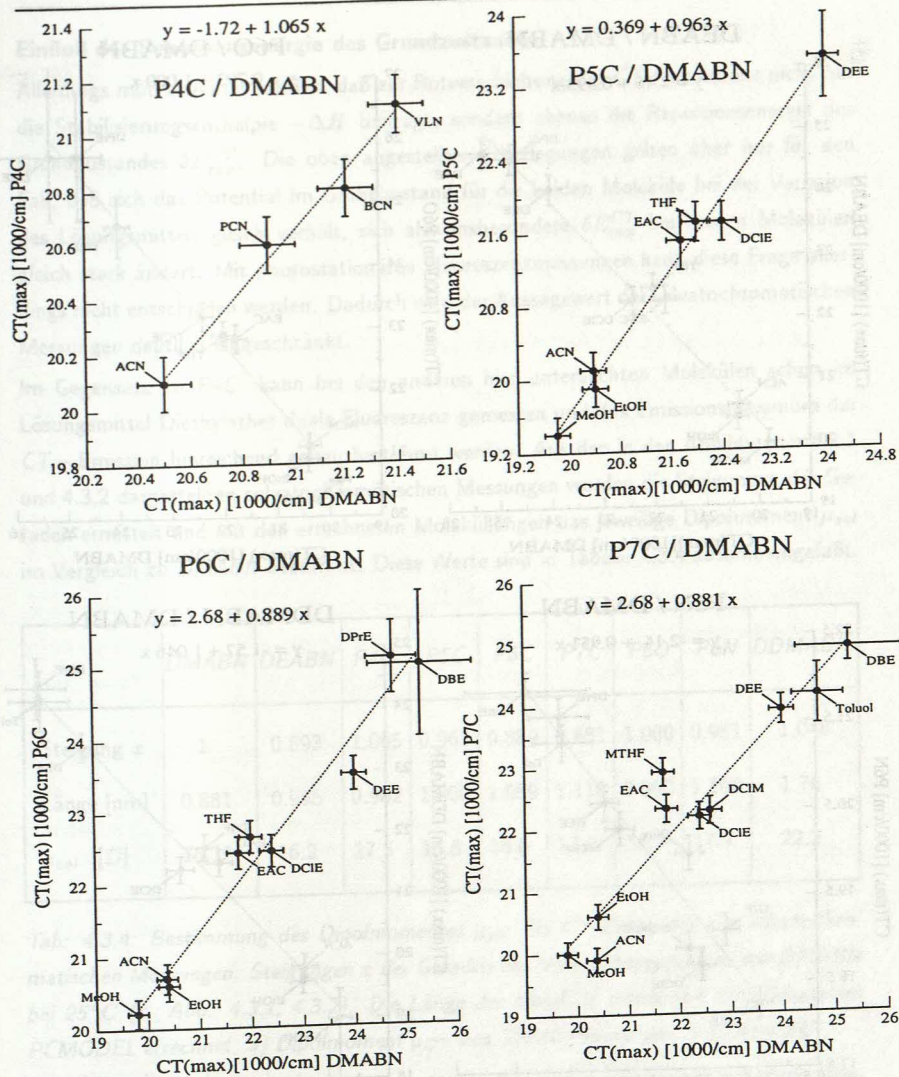


Abbildung 4.3.1: Emissionsmaxima $h\nu_{CT}^{max}$ der CT-Emission von DMABN aufgetragen gegen die $h\nu_{CT}^{max}$ -Werte von (a) P4C, (b) P5C, (c) P6C und (d) P7C.

Mikrowellen - Leitfähigkeitsmessung (TRMC) wurde $\mu_{CT} = 16.1$ D für DMABN von Warman [6] gemessen, für P4C ergibt sich daraus $\mu_{sol}(P4C) = 17.5$ D.

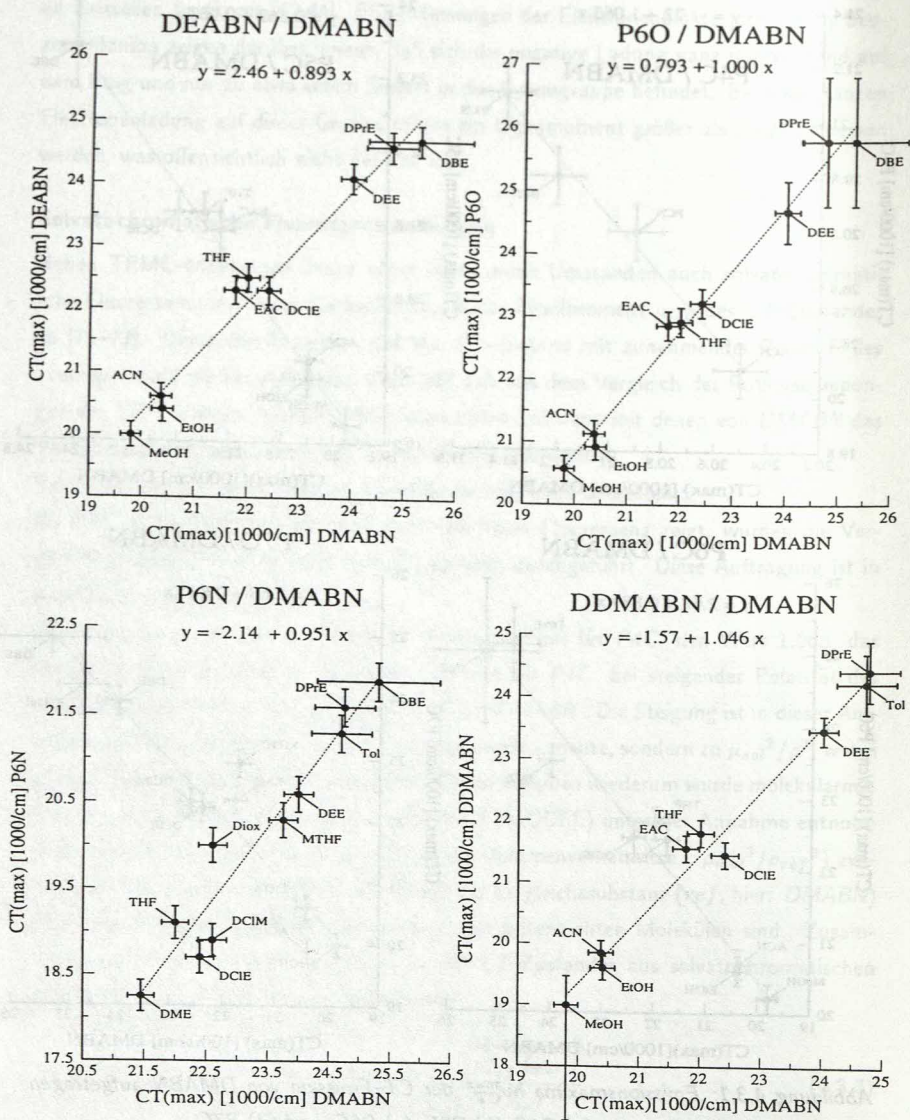


Abbildung 4.3.2: Emissionsmaxima $h\nu_{CT}^{max}$ der CT-Emission von DMABN aufgetragen gegen die $h\nu_{CT}^{max}$ -Werte von (a) DEABN, (b) P60, (c) P6N und (d) DDMABN.

Einfluß der Repulsionsenergie des Grundzustandes

Allerdings muß beachtet werden, daß zur Rotverschiebung der CT-Fluoreszenz nicht nur die Stabilisierungsenthalpie $-\Delta H$ beiträgt, sondern ebenso die Repulsionsenergie des Grundzustandes δE_{rep}^{CT} . Die oben angestellten Überlegungen gelten aber nur für den Fall, daß sich das Potential im Grundzustand für die beiden Moleküle bei der Variation des Lösungsmittels gleich verhält, sich also insbesondere δE_{rep}^{CT} bei beiden Molekülen gleich stark ändert. Mit photostationären Fluoreszenzmessungen kann diese Frage allerdings nicht entschieden werden. Dadurch wird der Aussagegewert der solvatochromatischen Messungen deutlich eingeschränkt.

Im Gegensatz zu P4C kann bei den anderen hier untersuchten Molekülen schon im Lösungsmittel Diethylether duale Fluoreszenz gemessen und das Emissionsmaximum der CT-Emission hinreichend genau bestimmt werden. Aus den in den Abbildungen 4.3.1 und 4.3.2 dargestellten solvatochromatischen Messungen wurden die Steigungen der Geraden ermittelt und mit den errechneten Moleküllängen das jeweilige Dipolmoment μ_{sol} im Vergleich zu DMABN bestimmt. Diese Werte sind in Tabelle 4.3.4 zusammengefaßt.

	DMABN	DEABN	P4C	P5C	P6C	P7C	P6O	P6N	DDMABN
Steigung x	1	0.893	1.065	0.963	0.889	0.881	1.000	0.951	1.046
Länge [nm]	0.881	0.995	0.982	1.000	1.059	1.110	0.980	1.160	1.76
μ_{sol} [D]	16.1 ^a	16.2	17.5	16.8	16.6	17.0	16.9	17.9	22.2

Tab. 4.3.4: Bestimmung des Dipolmomentes μ_{sol} des CT-Zustandes aus solvatochromatischen Messungen. Steigungen x der Geraden aus Vergleichsmessungen mit DMABN bei 25°C (s. Abb. 4.3.1, 4.3.2). Die Länge der Moleküle wurde mit dem Programm PCMODEL errechnet. a) Dipolmoment μ_{CT} aus TRMC-Messungen in Dioxan [6].

Wie im Grundzustand, so liegen auch die Werte für die aus solvatochromatischen Messungen im Vergleich zu DMABN gewonnenen Dipolmomente μ_{sol} des CT-Zustandes für die Ringverbindungen dicht beieinander. Nur P6N, P4C und vor allem DDMABN zeigen ein deutlich höheres Moment, was in beiden Fällen auf eine Delokalisation der positiven Ladung auf beide Stickstoffatome des Rings hindeutet (s. Kap. 5.6 – 5.8).

4.4. Polarisationspektren

Zum Verständnis innermolekularer Vorgänge im angeregten Zustand sind Informationen über die Lage der Übergangsdipolmomente in Bezug auf die Molekülkoordinaten von großem Interesse. In flüssigen Lösungsmitteln können durch photostationäre Fluoreszenzspektren allerdings keine Aussagen über die relative Orientierung elektronischer Übergänge getroffen werden. Der Grund hierfür liegt in der im Vergleich zur Lebensdauer des angeregten Zustandes sehr kurzen Rotationszeit der Moleküle. Bei den Aminobenzonitrilen z.B. liegt die Fluoreszenzlebensdauer des angeregten Zustandes im Bereich einiger Nanosekunden, die Rotationszeit beträgt dagegen in flüssiger Phase höchstens einige Pikosekunden [28]. Bevor das angeregte Molekül ein Photon aussendet, hat es sich im statistischen Mittel schon mehrere Male gedreht. Zu diesem Zeitpunkt sind daher aus der Orientierung der Fluoreszenz keine Rückschlüsse mehr auf die ursprüngliche Richtung der Anregung mehr möglich.

Da die Lebensdauer des Moleküls nicht ausreichend stark verkürzt werden kann (was z.B. durch Fluoreszenzlöschung im Prinzip möglich wäre), muß zur Messung der Fluoreszenzpolarisation die Rotationszeit des Moleküls verlängert bzw. die Drehung vollständig unterbunden werden. Dies ist u.a. durch das Einfrieren der Moleküle in transparenten Gläsern möglich. Eine andere Möglichkeit ist das Aufbringen der Moleküle auf einen festen Träger wie z.B. Polyethylenfolie.

Bei den hier beschriebenen Polarisationsmessungen wurde des jeweilige Molekül in ein Glas eingefroren und dann die polarisierte, photostationäre Fluoreszenz gemessen (s. Kap. 3.2). Als Gläser wurden eingefrorene Lösungen von Ethanol oder EPA (Diethylether, Isopentan und Ethanol im Verhältnis 5:5:2) verwendet.

4.4.1. DMABN in Ethanol

Polarisationsrichtung der Absorption

Die Polarisation der Absorptions- und Emissionsbanden von *DMABN* wurde schon von Lippert und Zimmermann [1b] untersucht. Das in Ethanol bei 77 K aufgenommene Spektrum (Abb. 4.4.1) zeigt rechts die Absorptionsbande von *DMABN* zusammen mit ihrer Polarisationsrichtung. Über den größten Bereich der Bande liegt der Polarisationsgrad bei +0.25, am langwelligen Ende weicht er von diesem Wert ab.

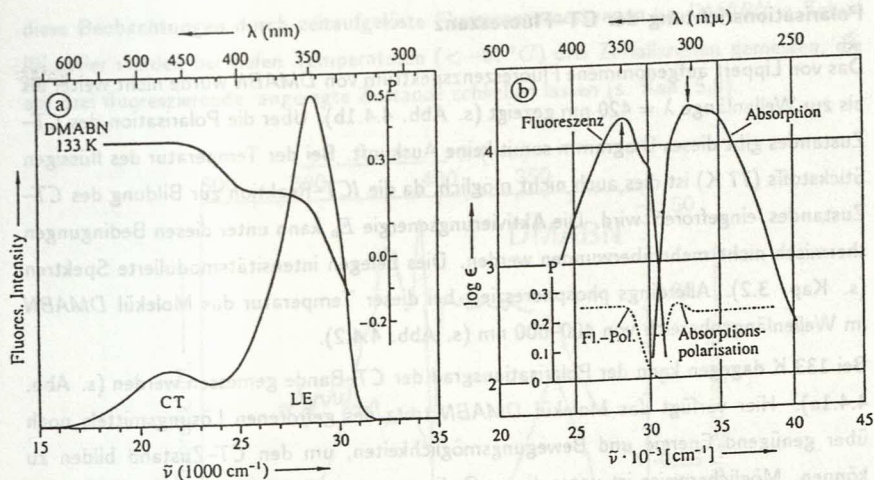


Abbildung 4.4.1: Lumineszenz- und Absorptionsspektren sowie deren Polarisationsgrad von DMABN in Ethanol bei (a) 133 K und (b) 77 K [1b].

Polarisationsrichtung der LE-Fluoreszenz

In der linken Hälfte der Abbildung 4.4.1b ist die LE-Fluoreszenzbande und ihre Polarisationsrichtung eingezeichnet. Offensichtlich ist die Fluoreszenz von DMABN nicht einheitlich polarisiert: der im Bereich niedriger Wellenzahlen konstant bei +0.25 liegende Polarisationsgrad fällt an der 'blauen' Flanke der Fluoreszenzbande auf Null.

Diese Beobachtung kann durch die Überlagerung zweier senkrecht zueinander stehender Übergangsdipolmomente erklärt werden: im Bereich der konstant positiven Polarisationsrichtung liegt das elektrische Dipolmoment der Emission parallel zum Übergangsdipolmoment der Absorption. An der kurzwelligen Flanke der Fluoreszenzbande emittiert das Molekül zusätzlich mit einem zur Absorptionsrichtung senkrecht stehenden Übergangsdipol. Am kurzwelligen Ende der LE-Bande führt dies zu einem negativen Polarisationsgrad der Fluoreszenz (s. Abb. 4.4.1b, links). Das bei 133 K aufgenommene Polarisationspektrum von DMABN in Ethanol (s. Abb. 4.4.1a) bestätigt die Messung von Lippert und Zimmermann. Auch bei dieser Temperatur besteht die LE-Bande aus zwei senkrecht zueinander polarisierten Emissionen.

Polarisationsrichtung der CT-Fluoreszenz

Das von Lippert aufgenommene Fluoreszenzspektrum von *DMABN* wurde nicht weiter als bis zur Wellenlänge $\lambda = 420$ nm gezeigt (s. Abb. 4.4.1b). Über die Polarisation des *CT*-Zustandes gibt dieses Diagramm somit keine Auskunft. Bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs (77 K) ist dies auch nicht möglich, da die *ICT*-Reaktion zur Bildung des *CT*-Zustandes 'eingefroren' wird. Die Aktivierungsenergie E_a kann unter diesen Bedingungen thermisch nicht mehr überwunden werden. Dies belegen intensitätsmodulierte Spektren (s. Kap. 3.2). Allerdings phosphoresziert bei dieser Temperatur das Molekül *DMABN* im Wellenlängenbereich von 400–600 nm (s. Abb. 4.4.2).

Bei 133 K dagegen kann der Polarisationsgrad der *CT*-Bande gemessen werden (s. Abb. 4.4.1a). Hier verfügt das Molekül *DMABN* trotz des gefrorenen Lösungsmittels noch über genügend Energie und Bewegungsmöglichkeiten, um den *CT*-Zustand bilden zu können. Möglicherweise ist unter diesen Bedingungen auch die Lösungsumgebung der Moleküle noch ein wenig fluide. Andererseits wird der Triplettzustand weiterhin so schnell durch strahlungslose Übergänge deaktiviert, daß Phosphoreszenz nicht detektiert werden kann. Dies wurde durch intensitätsmodulierte Messungen (vgl. Kap. 3.2, Abb. 3.2.2 für *P6C*) bestätigt. Wie die Abbildung 4.4.1a zeigt, ist die *CT*-Fluoreszenz, wie auch die Fluoreszenz aus dem *LE*-Zustand, positiv polarisiert, wobei der Polarisationsgrad der *CT*-Fluoreszenz mit +0.37 deutlich über dem der *LE*-Fluoreszenz liegt. Aber auch bei der *CT*-Fluoreszenz wird der bei vollständig parallelem Absorptions- und Fluoreszenz-Übergangsdipol zu erwartende Wert von +0.50 [29] nicht ganz erreicht. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß noch nicht vollständig unterbundene Bewegungen des Moleküls zu einer Fluoreszenzdepolarisation führen. Daneben tragen aber auch apparative Schwierigkeiten, z.B. Depolarisationseffekte der optischen Komponenten, üblicherweise zu einem zu niedrigen Polarisationsgrad bei.

Für den mit +0.25 gegenüber der *CT*-Bande deutlich niedriger liegenden Polarisationsgrad der *LE*-Bande reicht diese Erklärung nicht aus. Das Übergangsdipolmoment des *LE*-Zustandes ist offenbar nicht vollständig in Absorptionsrichtung orientiert, sondern setzt sich aus unterschiedlich orientierten Anteilen zusammen.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die Fluoreszenz von *DMABN* in Ethanol-Glas aus drei Komponenten besteht. Die im photostationären Spektrum homogen erscheinende *LE*-Bande setzt sich aus zwei senkrecht zueinander orientierten Emissionen zusammen. Hinzu kommt die Fluoreszenz aus dem *CT*-Zustand. Unterstützt werden

diese Beobachtungen durch zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen an *DMABN* in Toluol [9]. Hier werden bei tiefen Temperaturen ($< -60^\circ\text{C}$) drei Zerfallszeiten gemessen, die auf drei fluoreszierende, angeregte Zustände schließen lassen (s. Kap. 5.8).

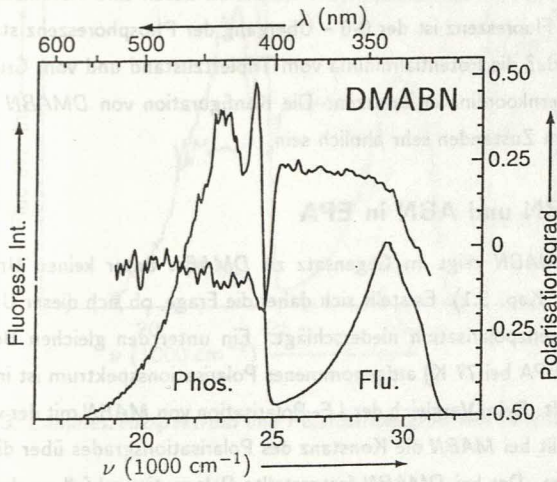


Abbildung 4.4.2: Lumineszenzspektren und Polarisationsgrad von *DMABN* in EPA bei 77 K.

4.4.2. *DMABN* in EPA

Neben Ethanol wurde auch EPA (Diethylether, Isopentan und Ethanol im Verhältnis 5:5:2) als polares Glas für Polarisationsmessungen benutzt. Die Abbildung 4.4.2 zeigt ein solches Polarisationspektrum von *DMABN* bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs (77 K). Wie in Ethanol (s. Abb. 4.4.1), so ist auch hier die *LE*-Bande nicht einheitlich polarisiert: der Polarisationsgrad sinkt an der blauen Flanke von +0.25 auf leicht negative Werte ab. Die Annahme, daß sich die *LE*-Fluoreszenz aus zwei überlagerten Emissionen zusammensetzt (s.o.), wird hierdurch bestätigt.

Phosphoreszenz

In den Lumineszenzspektren von *DMABN* in EPA bei 77 K (s. Abb. 4.4.2) schließt sich unterhalb von 25 *kK* die Phosphoreszenz an die Fluoreszenz an. Eine Emission aus dem

4. MOLEKÜLEIGENSCHAFTEN UND POLARISATIONSSPEKTREN

CT-Zustand konnte bei 77 K auch in intensitätsmodulierten Messungen (vgl. Kap. 3.2) nicht mehr detektiert werden. Anders als bei der *CT*-Fluoreszenz (s. Abb. 4.4.1) liegt der Polarisationsgrad der Phosphoreszenz nahe bei Null. Nur im Bereich des 0-0 - Übergangs bei 410 nm schwankt diese einheitliche Polarisation durch eine vibronische Störung. Im Gegensatz zur Fluoreszenz ist der 0-0 - Übergang der Phosphoreszenz stark ausgeprägt. Hieraus folgt, daß die Potentialminima vom Triplettzustand und vom Grundzustand fast die gleichen Kernkoordinaten besitzen. Die Konfiguration von *DMABN* sollte demnach in diesen beiden Zuständen sehr ähnlich sein.

4.4.3. MABN und ABN in EPA

Das Molekül *MABN* zeigt im Gegensatz zu *DMABN* unter keinen Umständen duale Fluoreszenz (s. Kap. 5.1). Es stellt sich daher die Frage, ob sich dieser Unterschied auch in der Fluoreszenzpolarisation niederschlägt. Ein unter den gleichen Bedingungen wie bei *DMABN* (EPA bei 77 K) aufgenommenes Polarisationspektrum ist in der Abbildung 4.4.3 dargestellt. Beim Vergleich der *LE*-Polarisation von *MABN* mit der von *DMABN* (s. Abb. 4.4.2) fällt bei *MABN* die Konstanz des Polarisationsgrades über die gesamte *LE*-Bande ins Auge. Der bei *DMABN* festgestellte Polarisationsabfall an der blauen Flanke der *LE*-Fluoreszenz ist bei *MABN* auch nicht ansatzweise zu erkennen. Die *LE*-Bande besteht somit bei *MABN* nur aus einer Emission. Dies wird durch monoexponentielle Fluoreszenzabklingkurven (s. Kap. 5.1) bestätigt.

Ein direkter Zusammenhang zwischen dem Auftreten dualer Fluoreszenz und der Homogenität der *LE*-Polarisation kann trotzdem nicht hergestellt werden. Denn das Polarisationspektrum von *ABN* zeigt wie das von *DMABN* einen starken Abfall des Polarisationsgrades an der blauen Seite der *LE*-Fluoreszenz (s. Abb. 4.4.4). *ABN* aber zeigt, wie in Kapitel 5.1 dargelegt, keine duale Fluoreszenz.

4.4.4. P4C, P5C, P6C und P7C in EPA

Die Polarisationspektren der heterozyklischen Ringmoleküle *P4C*, *P5C*, *P6C* und *P7C* wurden in EPA aufgenommen. Die bei 77 K gemessenen Spektren sind in der Abbildung 4.4.5 zusammengestellt. In den wesentlichen Aspekten sind sie mit dem Polarisationsverhalten von *DMABN* (s. Abb. 4.4.2) identisch: bei allen vier Molekülen liegt der Polarisationsgrad der *LE*-Fluoreszenz bei +0.25, mit einem deutlichen Absinken der Polarisation an der kurzwelligen Flanke. Somit besteht auch bei den Ringmolekülen die Fluoreszenz

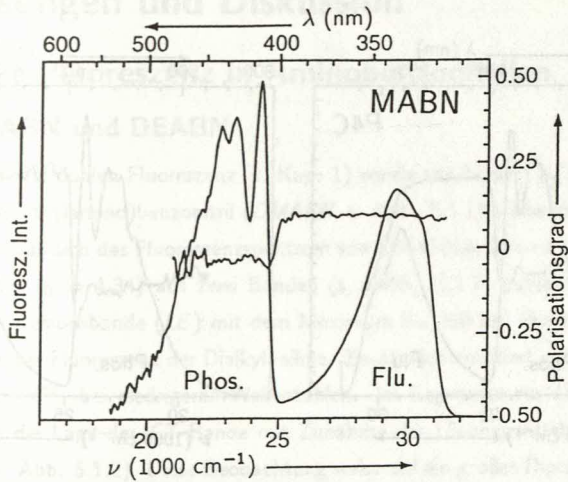


Abbildung 4.4.3: Lumineszenzspektrum und Polarisationsgrad von MABN in EPA bei 77 K.

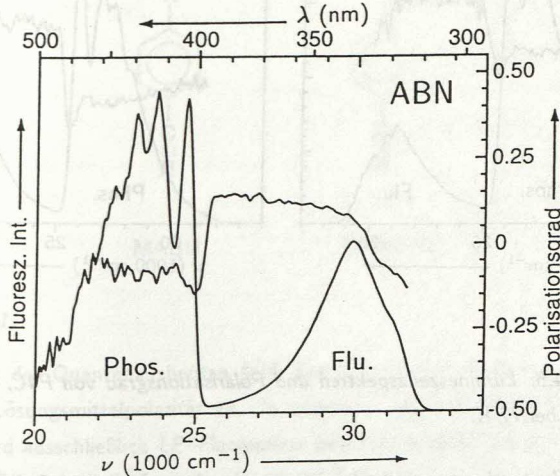


Abbildung 4.4.4: Lumineszenzspektrum und Polarisationsgrad von ABN in EPA bei 77 K.

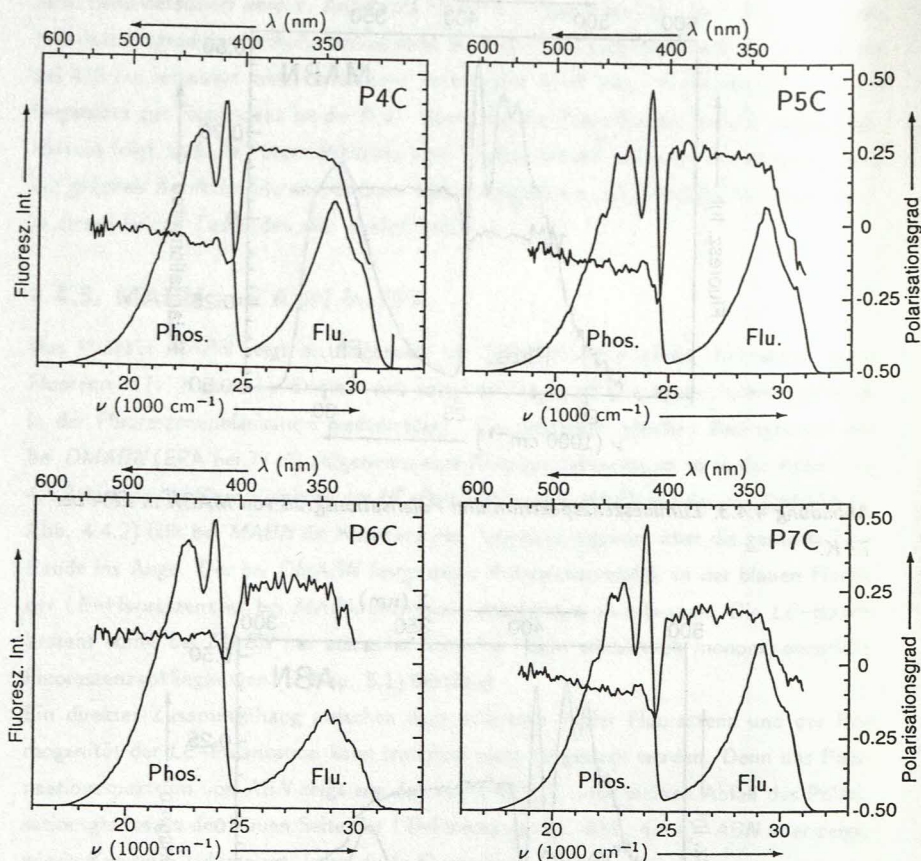


Abbildung 4.4.5: Lumineszenzspektren und Polarisationsgrad von P4C, P5C, P6C und P7C in EPA bei 77 K.

aus dem LE -Zustand aus zwei überlagerten, senkrecht zueinander polarisierten Emissionsbanden. Auch die Phosphoreszenzspektren dieser vier Moleküle sind mit dem starken 0-0-Übergang und dem bei Null liegenden Polarisationsgrad dem Spektrum von *DMABN* sehr ähnlich.

5. Messungen und Diskussion

5.1. Duale Fluoreszenz in Aminobenzonitrilen

5.1.1. DMABN und DEABN

Das Phänomen der dualen Fluoreszenz (s. Kap. 1) wurde von Lippert [1] zuerst an dem Molekül 4-(Dimethylamino)benzonitril (*DMABN*, s. Abb. 5.1.1) beobachtet und untersucht. Er fand, daß sich das Fluoreszenzspektrum von *DMABN* in polaren Lösungsmitteln (ab Diethylether $\epsilon_0 = 4.34$) aus zwei Banden (s. Abb. 5.1.2) zusammensetzt. Die kürzerwellige Emissionsbande (*LE*) mit dem Maximum bei 350 nm ähnelt in Form und Lage sehr stark der Fluoreszenz der Dialkylaniline. Zusätzlich emittiert ein Ladungsübertragungszustand *CT* bei niedrigeren Wellenzahlen. Im Gegensatz zur *LE*-Fluoreszenz verschiebt sich die Lage der *CT*-Bande mit Zunahme der Lösungsmittelpolarität stark bathochrom (s. Abb. 5.1.2). Diese Beobachtung weist auf ein großes Dipolmoment μ_{CT} des *CT*-Zustandes hin (vgl. Kap. 4.3).

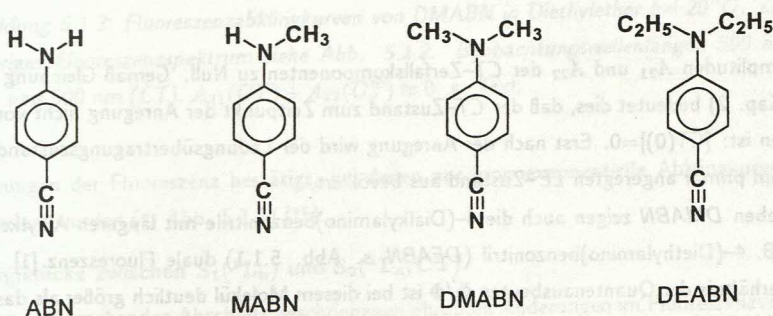


Abbildung 5.1.1

Das Verhältnis der Quantenausbeuten Φ'/Φ der *CT*- zur *LE*-Fluoreszenz nimmt mit zunehmender Lösungsmittelpolarität zu. In unpolaren Lösungsmitteln (z.B. Hexan, s. Abb. 5.1.2) wird ausschließlich *LE*-Fluoreszenz beobachtet, wohingegen im sehr polaren CH_3CN (s. Abb. 5.1.2) die Emission aus dem *CT*-Zustand dominiert.

Bei der Anregung wird zuerst nur der *LE*-Zustand gebildet. Dagegen kann der *CT*-Zustand vom Grundzustand aus nicht direkt angeregt werden, wie Messungen der zeit-aufgelösten Fluoreszenz zeigen (s. Abb. 5.1.3): in dieser Messung addieren sich die

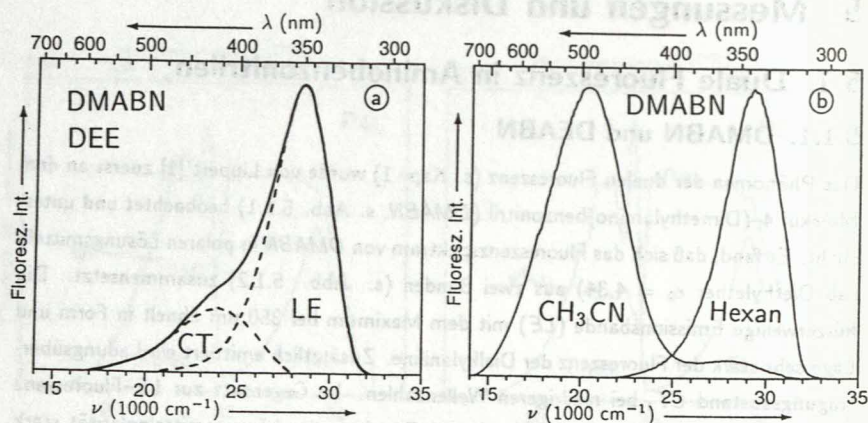


Abbildung 5.1.2: Photostationäre Fluoreszenzspektren von DMABN in Diethylether sowie CH_3CN und Hexan bei 20°C .

Amplituden A_{21} und A_{22} der CT -Zerfallskomponenten zu Null. Gemäß Gleichung 2.15 (Kap. 2) bedeutet dies, daß der CT -Zustand zum Zeitpunkt der Anregung nicht vorhanden ist: $[\text{CT}(0)]=0$. Erst nach der Anregung wird der Ladungsübertragungszustand von dem primär angeregten LE -Zustand aus bevölkert.

Neben DMABN zeigen auch die 4-(Dialkylamino)benzonnitrile mit längeren Alkylketten, z.B. 4-(Diethylamino)benzonnitril (DEABN , s. Abb. 5.1.1) duale Fluoreszenz [1]. Das Verhältnis der Quantenausbeuten Φ'/Φ ist bei diesem Molekül deutlich größer als das von DMABN (s. Abb. 5.1.4, s. Kap. 5.5). Bei einer weiteren Verlängerung der Alkylketten setzt sich dieser Trend fort [8,9].

5.1.2. ABN und MABN

Werden dagegen eine oder beide Methylgruppen von DMABN durch Wasserstoffatome ersetzt, verschwindet bei den so erhaltenen Molekülen MABN bzw. ABN (s. Abb. 5.1.1) das Phänomen der dualen Fluoreszenz vollständig (s. Abb. 5.1.5). Unter allen untersuchten Umständen bzgl. Lösungsmittelpolarität und Temperatur fluoreszieren diese beiden Moleküle ausschließlich aus dem LE -Zustand. Dies wird durch zeitaufgelöste

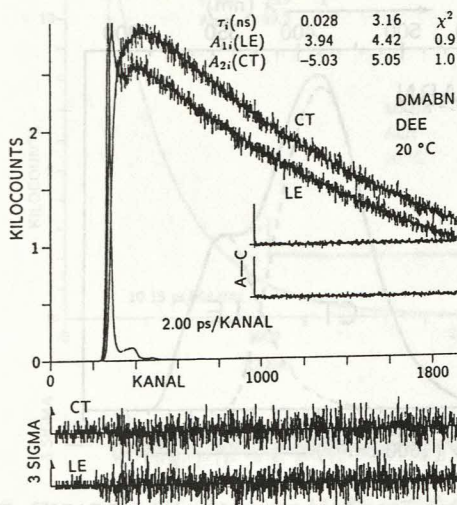


Abbildung 5.1.3: Fluoreszenzabklingkurven von DMABN in Diethylether bei 20°C. Zugehöriges Fluoreszenzspektrum siehe Abb. 5.1.2. Beobachtungswellenlängen 350 nm (LE) und 500 nm (CT). $A_{21}(CT) + A_{22}(CT) \approx 0$, s. Text.

Messungen der Fluoreszenz bestätigt, bei denen nur monoexponentielle Abklingkurven registriert wurden (s. Abb. 5.1.7) [15].

Energielücke zwischen $S_1(^1L_b)$ und $S_2(^1L_a, CT)$

Die im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen abrupten Änderungen im Fluoreszenzverhalten bei nur geringen Modifikationen des Moleküls (z.B. Ersatz der Dimethylaminogruppe $-N(CH_3)_2$ durch $-NH(CH_3)$) können mit den unterschiedlich großen Energielücken zwischen den beiden angeregten Zuständen $S_1(^1L_b)$ und $S_2(^1L_a, CT)$ in den Aminobenzonitrilen erklärt werden: in der Reihe *ABN*, *MABN*, *DMABN* und *DEABN* wird die Energiedifferenz zwischen S_1 und S_2 immer geringer [9]. Nur bei hinreichender Nähe dieser beiden Zustände kann offensichtlich duale Fluoreszenz auftreten. Bestätigt wird diese Hypothese durch die Analyse der Absorptionsspektren der betreffenden Moleküle (s. Abb. 5.1.8). In den in Heptan aufgenommenen Absorptionsspektren sind insbesondere bei *ABN* und *MABN* zwei deutlich getrennte Banden zu erkennen. Der stärkeren,

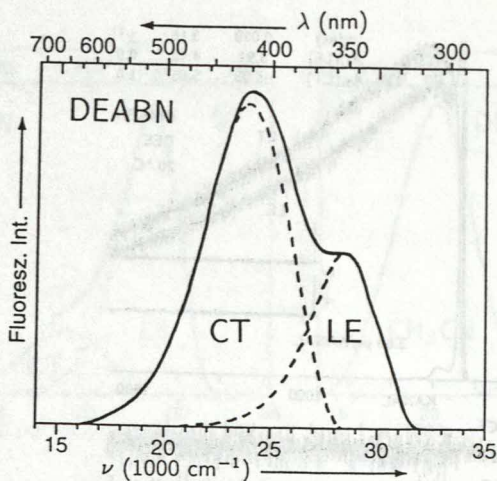


Abbildung 5.1.4: Photostationäres Fluoreszenzspektrum von DEABN in Diethylether bei 20°C.

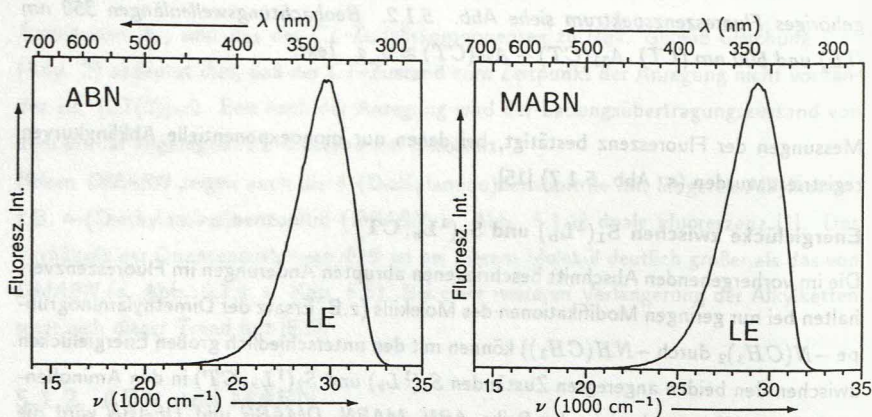


Abbildung 5.1.5: Photostationäre Fluoreszenzspektren von ABN und MABN in Diethylether bei 20°C. Beide Moleküle fluoreszieren ausschließlich aus dem LE-Zustand.

unstrukturierten CT-Bande mit Ladungsübertragungscharakter (Maximum bei 260 nm

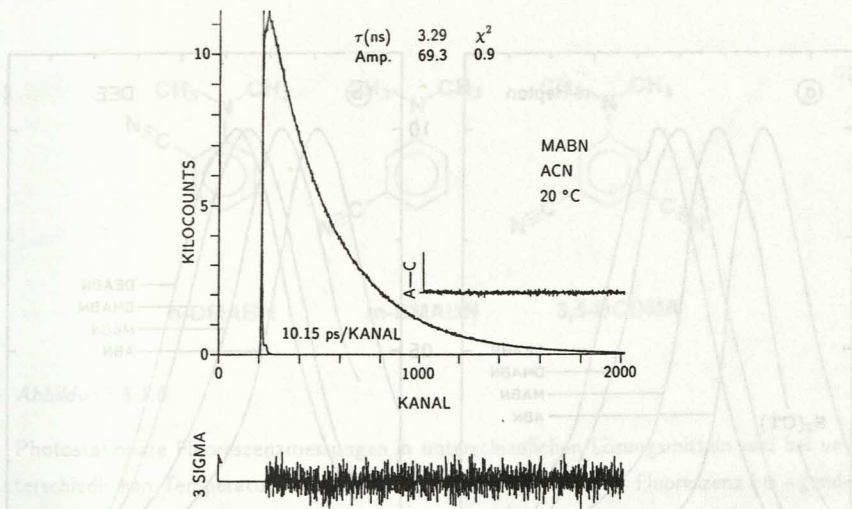


Abbildung 5.1.7: Fluoreszenzabklingkurve von MABN in CH_3CN bei 20°C. Beobachtungswellenlänge 350 nm.

für ABN) ist eine schwächere Bande bei 290 nm vorgelagert. Aufgrund der deutlichen Vibrationsstruktur läßt sich diese Absorptionsbande dem 1L_b -Zustand zuordnen [4,5,15]. In der Reihe ABN , $MABN$, $DMABN$ und $DEABN$ überlagern sich die beiden Absorptionsbanden zunehmend, wobei die Halbwertsbreite der Absorption von 3.24 kK für ABN auf 3.51 kK für $DEABN$ zunimmt.

Im Lösungsmittel Diethylether sind schon bei ABN und $MABN$ die beiden Banden nicht vollständig getrennt (s. Abb. 5.1.8), die $S_1({}^1L_b)$ -Bande liegt auf der Flanke der $S_2({}^1L_a, CT)$ -Bande. Bei $DMABN$ und $DEABN$ schließlich überdecken sich die beiden Banden vollständig, wobei auch hier die Halbwertsbreite von 3.60 kK (ABN) auf 3.93 kK ($DEABN$) steigt.

Eine hinreichend kleine Energielücke zwischen $S_1({}^1L_b)$ und $S_2({}^1L_a, CT)$ ist demnach notwendig für die ICT -Reaktion mit Fluoreszenz aus dem LE -Zustand und dem CT -Zustand. Nur bei einer solchen vollständigen Überlagerung der beiden Absorptionsbanden wird duale Fluoreszenz beobachtet.

Die relative spektrale Lage der beiden Absorptionsbanden ist bei jedem Molekül unterschiedlich, wobei der Energieabstand in gewissen Grenzen durch die Polarität des

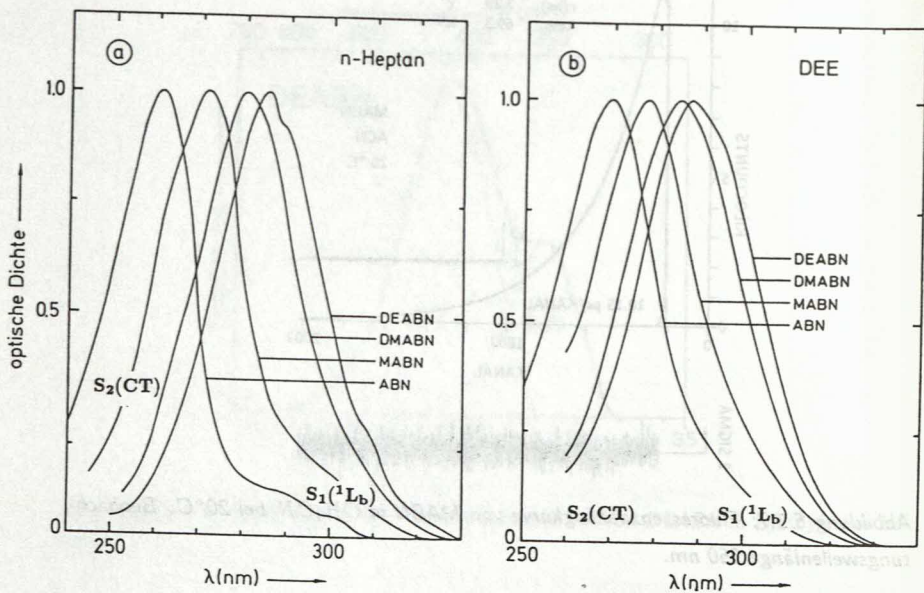


Abbildung 5.1.8: Absorptionsspektren von ABN, MABN, DMABN und DEABN in (a) Heptan und (b) Diethylether bei 20°C.

Lösungsmittels beeinflusst werden kann. Denn die $S_2(^1L_a, CT)$ -Bande mit ihrem stärker polaren Charakter [5] wird bei zunehmender Lösungsmittelpolarität energetisch stärker abgesenkt als die $S_1(^1L_b)$ -Bande. Bei DMABN wird demzufolge die in unpolaren Lösungsmitteln oberhalb der $S_1(^1L_b)$ -Bande liegende $S_2(^1L_a, CT)$ -Bande durch eine Erhöhung der Polarität teilweise über die S_1 -Bande geschoben. Die hierdurch eintretende Kopplung der beiden Zustände ermöglicht offenbar erst die Bildung des CT-Zustandes.

5.1.3. o-DMABN, m-DMABN und 3,5-DCDMA

Eine Bestätigung der Hypothese einer zur ICT-Reaktion notwendigen, kleinen Energielücke zwischen $S_1(^1L_b)$ und $S_2(^1L_a, CT)$ liefert das Absorptions- und Fluoreszenzverhalten der Moleküle o-DMABN, m-DMABN und 3,5-DCDMA (s. Abb. 5.1.6, s. Kap. 4.1).

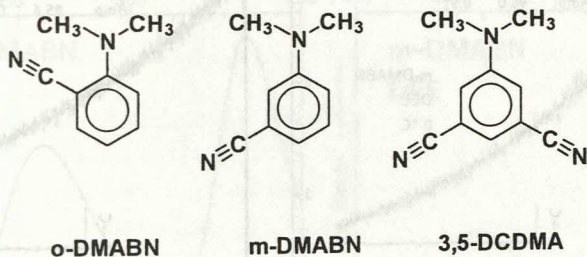


Abbildung 5.1.6

Photostationäre Fluoreszenzmessungen in unterschiedlichen Lösungsmitteln und bei unterschiedlichen Temperaturen ergaben keinerlei Anzeichen dualer Fluoreszenz bei irgendeinem dieser drei Moleküle (s. Abb. 5.1.9). In Übereinstimmung hiermit zeigen die zeitaufgelösten Fluoreszenzmessungen ein monoexponentielles Abklingverhalten (s. Abb. 5.1.10). Offenbar findet bei keinem der drei Moleküle eine *ICT*-Reaktion statt [15].

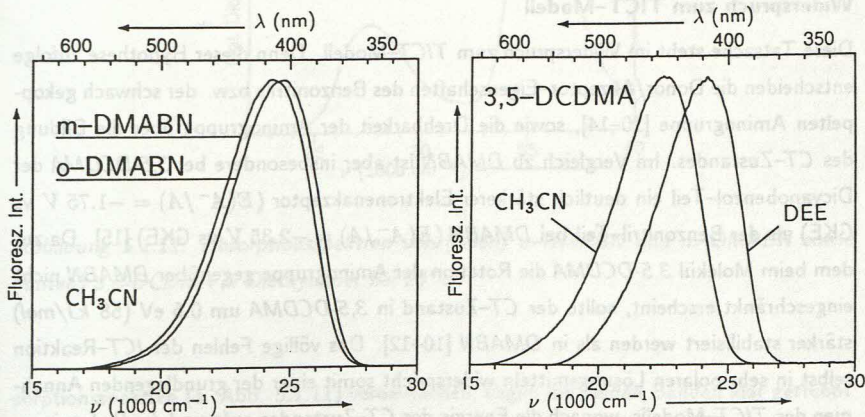


Abbildung 5.1.9: Photostationäre Fluoreszenzspektren von *o*-DMABN und *m*-DMABN in CH_3CN sowie 3,5-DCDMA in CH_3CN und Diethylether bei 20°C .

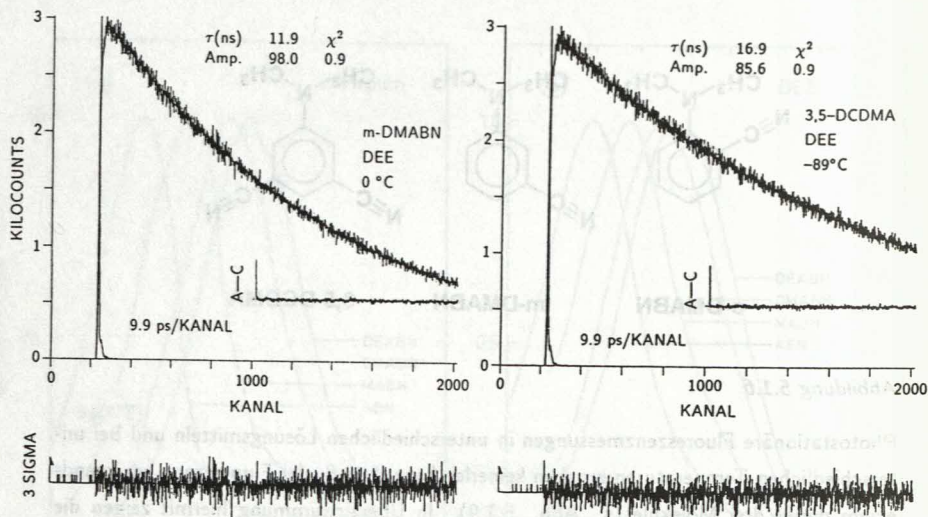


Abbildung 5.1.10: Fluoreszenzabklingkurven von *m*-DMABN in Diethylether bei 0 °C sowie 3,5-DCDMA in Diethylether bei -89 °C. Beobachtungswellenlänge 350 nm bzw. 435 nm.

Widerspruch zum TICT-Modell

Diese Tatsache steht im Widerspruch zum TICT-Modell. Denn dieser Hypothese zufolge entscheiden die Donor/Akzeptor-Eigenschaften des Benzonitrils bzw. der schwach gekoppelten Aminogruppe [10–14], sowie die Drehbarkeit der Aminogruppe über die Bildung des CT-Zustandes. Im Vergleich zu DMABN ist aber insbesondere bei 3,5-DCDMA der Dicyanobenzol-Teil ein deutlich stärkerer Elektronenakzeptor ($E(A^-/A) = -1.75 \text{ V}$ vs GKE) als der Benzonitril-Teil bei DMABN ($E(A^-/A) = -2.35 \text{ V}$ vs GKE) [15]. Da zudem beim Molekül 3,5-DCDMA die Rotation der Aminogruppe gegenüber DMABN nicht eingeschränkt erscheint, sollte der CT-Zustand in 3,5-DCDMA um 0.6 eV (58 kJ/mol) stärker stabilisiert werden als in DMABN [10–12]. Das völlige Fehlen der ICT-Reaktion selbst in sehr polaren Lösungsmitteln widerspricht somit einer der grundlegenden Annahmen des TICT-Modells, wonach die Energie des CT-Zustandes aufgrund der Redox Eigenschaften der entkoppelt gedachten Donor/Akzeptor-Teile berechnet werden kann.

Tatsächlich spielt auch bei den in diesem Abschnitt behandelten Molekülen der Energieabstand zwischen $S_1(1L_b)$ und $S_2(1L_a, CT)$ offenbar die entscheidende Rolle. Wie die Ab-

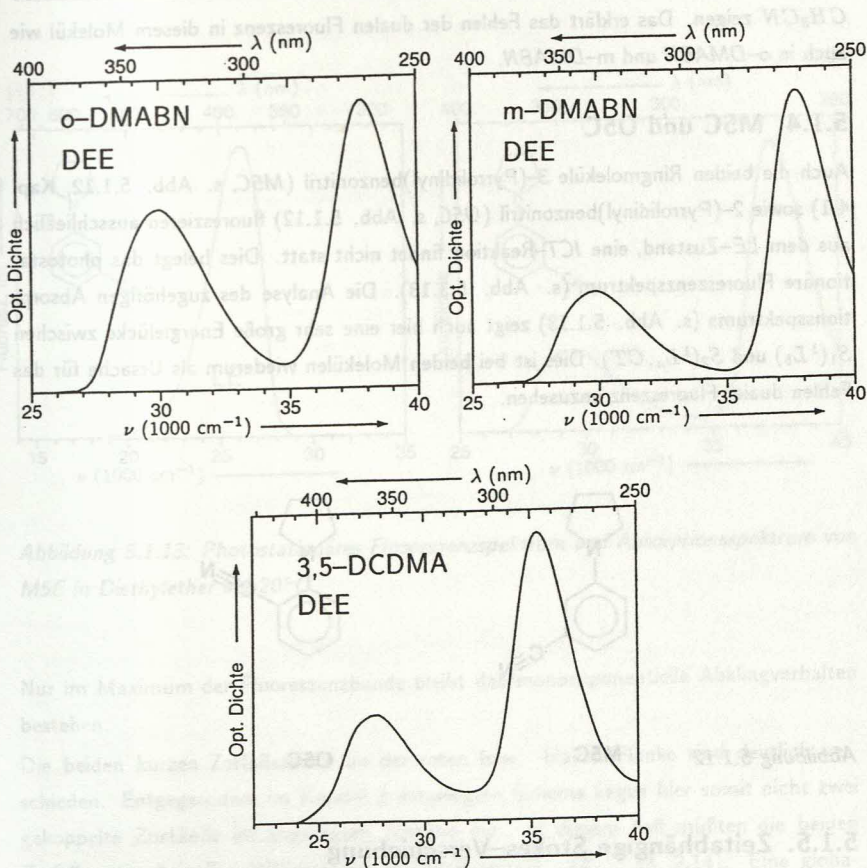


Abbildung 5.1.11: Absorptionsspektren von (oben) o -DMABN und m -DMABN sowie (unten) 3,5-DCDMA in Diethylether bei 20°C.

sorptionsspektren (s. Abb. 5.1.11) verdeutlichen, liegen die beiden Banden klar getrennt vor: das Maximum der $S_2(^1L_a, CT)$ -Bande liegt z.B. für 3,5-DCDMA in Diethylether bei 35.3 kK, die $S_1(^1L_b)$ -Bande absorbiert dagegen bei 27.6 kK am stärksten. Diese große Energiedifferenz läßt sich weder durch eine Änderung der Lösungsmittelpolarität noch durch Variation der Temperatur ausreichend verringern, wie Absorptionsspektren in

CH_3CN zeigen. Das erklärt das Fehlen der dualen Fluoreszenz in diesem Molekül wie auch in *o*-DMABN und *m*-DMABN.

5.1.4. M5C und O5C

Auch die beiden Ringmoleküle 3-(Pyrrolidinyl)benzonnitril (M5C, s. Abb. 5.1.12, Kap. 4.1) sowie 2-(Pyrrolidinyl)benzonnitril (O5C, s. Abb. 5.1.12) fluoreszieren ausschließlich aus dem *LE*-Zustand, eine *ICT*-Reaktion findet nicht statt. Dies belegt das photostationäre Fluoreszenzspektrum (s. Abb. 5.1.13). Die Analyse des zugehörigen Absorptionsspektrums (s. Abb. 5.1.13) zeigt auch hier eine sehr große Energielücke zwischen $S_1(^1L_b)$ und $S_2(^1L_a, CT)$. Dies ist bei beiden Molekülen wiederum als Ursache für das Fehlen dualer Fluoreszenz anzusehen.

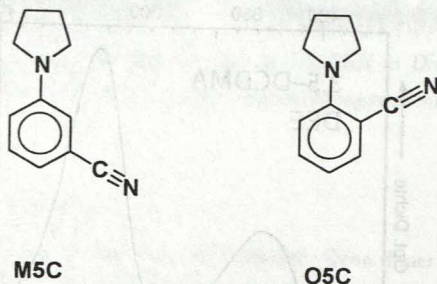


Abbildung 5.1.12

5.1.5. Zeitabhängige Stokes-Verschiebung

In dem Molekül *m*-DMABN findet keine *ICT*-Reaktion statt (s. Kap. 5.1.3). Bei der Messung der zeitaufgelösten Fluoreszenz erhält man eine monoexponentielle Abklingkurve (s. Abb. 5.1.10). Diese Aussage gilt allerdings nicht uneingeschränkt für den gesamten Temperatur- und Wellenlängenbereich. So zeigen Messungen bei tiefen Temperaturen (Diethylether bei $-114^\circ C$) ein deutliches Abweichen von der Monoexponentialität. An der 'blauen' Flanke (d.h. bei höheren Wellenzahlen) der Fluoreszenzbande wird unter diesen Bedingungen eine zweite, kurze Zerfallszeit mit positiver Amplitude gefunden (s. Abb. 5.1.14a). Ebenso führen Messungen an der roten Flanke zu doppelt-exponentiellen Fluoreszenzabklingkurven, wobei allerdings die Amplitude der kürzeren Zerfallskomponente hier negativ ist (s. Abb. 5.1.14b). Dies führt zu einem 'Einwachsen' der Fluoreszenz.

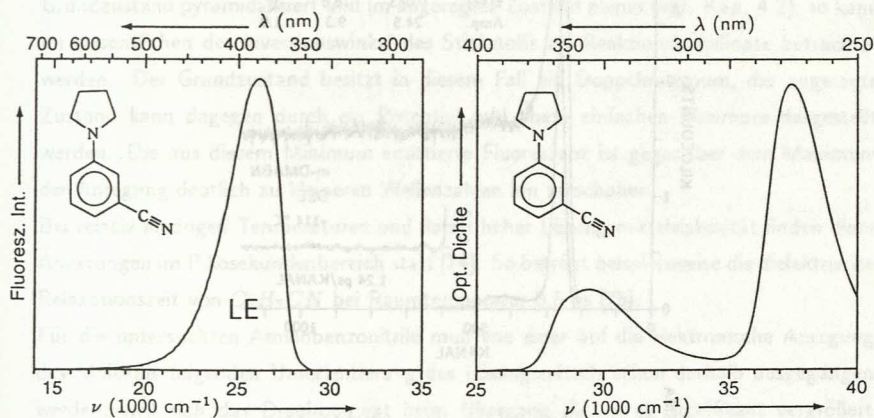


Abbildung 5.1.13: Photostationäres Fluoreszenzspektrum und Absorptionsspektrum von M5C in Diethylether bei 20°C .

Nur im Maximum der Fluoreszenzbande bleibt das monoexponentielle Abklingverhalten bestehen.

Die beiden kurzen Zerfallszeiten an der roten bzw. blauen Flanke sind deutlich verschieden. Entgegen dem im Kapitel 2 dargelegten Schema liegen hier somit nicht zwei gekoppelte Zustände im angeregten Zustand vor. In diesem Fall müßten die beiden Zerfallszeiten bei allen Wellenlängen identisch sein (s. Gl. 2.13, 2.14). Eine globale Analyse (vgl. Kap. 3.3.3) der Fluoreszenzabklingkurven ist deshalb unter diesen Umständen nicht möglich. Die wirkliche Ursache für die zusätzlichen Zerfallszeiten in der Abb. 5.1.14 ist die zeitabhängige Stokes-Verschiebung der Fluoreszenzbande. Die 'normale', zeitlich nicht aufgelöste Stokes-Verschiebung beschreibt die Rotverschiebung der Fluoreszenz gegenüber der Absorption, wie sie z.B. bei Anilin oder auch *m*-DMABN (s. Abb. 5.1.9 und 5.1.11) beobachtet wird. Zusätzlich ist der 0-0-Übergang bei diesen Molekülen schwach ausgeprägt. Verantwortlich hierfür ist eine Verschiebung des Potentials im angeregten Zustand gegenüber den Grundzustandskoordinaten. Als Reaktionskoordinate in der Potentialdarstellung müssen hierbei sowohl innermolekulare Änderungen (z.B. N-Inversion, Bindungslängenänderungen) als auch Umorientierungen der Lösungs-

5. MESSUNGEN UND DISKUSSION

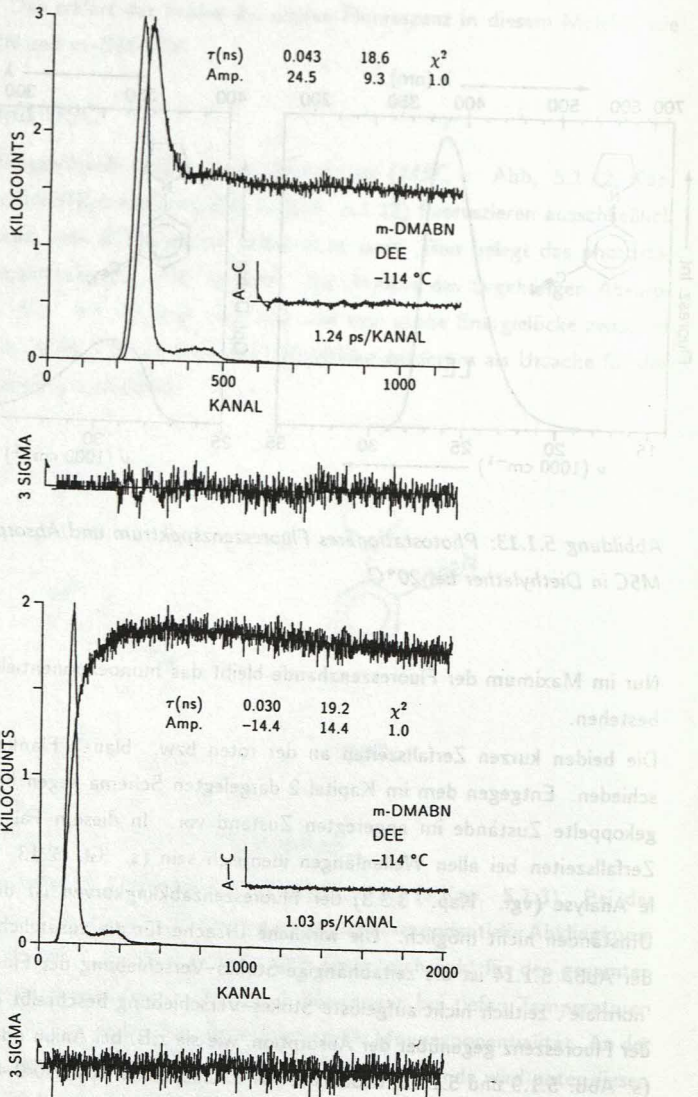


Abbildung 5.1.14: Fluoreszenzabklingkurven von *m*-DMABN in Diethylether bei -114 °C. Beobachtungswellenlängen 370 nm (oben) und 470 nm (unten).

mittelmoleküle in Betracht gezogen werden. Ist der Aminostickstoff beispielsweise im Grundzustand pyramidalisiert und im angeregten Zustand planar (vgl. Kap. 4.2), so kann im wesentlichen der Inversionswinkel des Stickstoffs als Reaktionskoordinate betrachtet werden. Der Grundzustand besitzt in diesem Fall ein Doppelminimum, der angeregte Zustand kann dagegen durch ein Potential mit einem einfachen Minimum dargestellt werden. Die aus diesem Minimum emittierte Fluoreszenz ist gegenüber dem Maximum der Anregung deutlich zu kleineren Wellenzahlen hin verschoben.

Bei relativ niedrigen Temperaturen und damit hoher Lösungsmittelviskosität finden diese Änderungen im Pikosekundenbereich statt [74]. So beträgt beispielsweise die dielektrische Relaxationszeit von C_3H_7CN bei Raumtemperatur 0.5 ps [75].

Für die untersuchten Aminobenzonitrile muß von einer auf die elektronische Anregung des Moleküls folgenden Umorientierung des Lösungsmittels schon deshalb ausgegangen werden, weil sich das Dipolmoment beim Übergang $S_0 \rightarrow S_1$ signifikant vergrößert (z.B. von 6.6 D auf 9.9 D für *DMABN* [6], s. Kap 4.3). Die mit dieser Umorientierung und anderen molekularen Konfigurationsänderungen (Stickstoffinversion) verbundene Stokes-Verschiebung der Fluoreszenz schlägt sich in den zeitaufgelösten Messungen in einer zusätzlichen kurzen Zeit nieder: die Fluoreszenzbande 'zieht', an einer festen Wellenlänge betrachtet, am Emissionsspalt des Monochromators vorüber. Es liegt dabei aber trotzdem, z.B. bei *m-DMABN*, nur ein einziger Zustand vor. Bei zeitaufgelösten Fluoreszenzmessungen im Bereich tiefer Temperaturen und außerhalb des Fluoreszenzmaximums darf diese zeitliche Stokes-Verschiebung nicht als schnelle Zerfallszeit im Sinne des in Kapitel 2 beschriebenen 2-Zustands-Systems gedeutet werden.

Um diese Stokes-Verschiebung als solche erkennen zu können, muß die Wellenlängenabhängigkeit des Amplitudenverhältnisses A_{12}/A_{11} untersucht werden [9]: im Fall eines gekoppelten 2-Zustands-Systems ist dieses Amplitudenverhältnis über die gesamte *LE*-Fluoreszenzbande hinweg konstant, sofern *LE*-Fluoreszenz und *CT*-Fluoreszenz spektral getrennt sind. Das Amplitudenverhältnis bei der zeitabhängigen Stokes-Verschiebung nimmt dagegen zu kürzeren Wellenlängen hin zu.

5.2. P4C – P7C in Diethylether

Ausgangspunkt der Untersuchungen an den Molekülen der Reihe *P4C–P7C* (s. Abb. 5.2.1) mit ringförmigen, heterozyklischen Aminogruppen war die Frage, wodurch der intramolekulare Ladungstransfer in Aminobenzonitrilen beeinflusst wird.

Wie schon im vorhergehenden Kapitel dargestellt, spielt die Polarität des Lösungsmittels in der dualen Fluoreszenz eine wichtige Rolle. Bei steigender Polarität nimmt die Geschwindigkeit und Stärke der *ICT*-Reaktion zu.

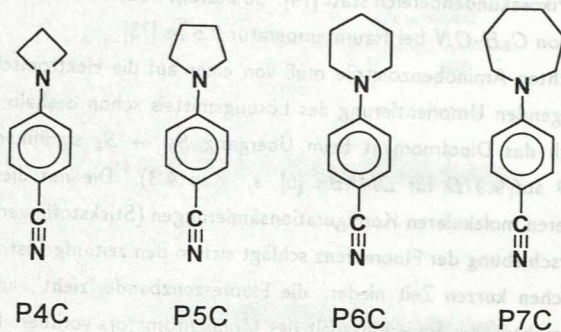


Abbildung 5.2.1

Von größerer Bedeutung als der Einfluß des Lösungsmittels ist für die Analyse des Reaktionsmechanismus' die mehr molekulspezifische Frage, welche strukturellen Eigenschaften des Moleküls selbst für die Ladungsübertragungsreaktion wichtig sind.

Nach der *TICT*-Hypothese spielt die Drehbarkeit um die C—N — Bindung zwischen Aminostickstoff und Benzolring, deren Vorverdrillung und der Donorcharakter der Aminogruppe eine entscheidende Rolle [76–78]. Die Geschwindigkeitszunahme der *ICT*-Reaktion in Dialkylaminobenzonitrilen bei Verlängerung der Dialkylketten am Aminostickstoff (vgl. Kap. 5.5, [8,9]) steht im Widerspruch dazu.

Um den Einfluß der Inversionsbarriere des Aminostickstoffs auf die Bildung des *CT*-Zustandes gezielt zu untersuchen, wurden die Ringmoleküle *P4C*, *P5C*, *P6C* und *P7C* hergestellt. In dieser Molekülreihe *P4C–P7C* nimmt die Ringspannung und die Höhe der Inversionsbarriere kontinuierlich ab. Dies kann aus der Reihe der Ringmoleküle *N*-Methylazetidin, *N*-Methylpyrrolidin, *N*-Methylpiperidin und *N*-Methylhomopiperidin (vgl. Kap. 6, Abb. 6.2) abgeleitet werden [79].

Die Donoreigenschaften dieser Moleküle unterscheiden sich untereinander nur wenig und ändern sich insbesondere nicht monoton mit der Ringgröße [80].

In diesem Kapitel werden an den Molekülen der Reihe P4C–P7C Untersuchungen in dem Lösungsmittel Diethylether mit der Polarität $\epsilon_0 = 4.34$ beschrieben (s. Kap. 4.1). In Diethylether zeigen sich die Unterschiede in der intramolekularen Ladungsübertragung am deutlichsten: P4C zeigt unter keinen Umständen, d.h. im gesamten Temperaturbereich des flüssigen Diethylethers von +35 bis -115°C , Anzeichen dualer Fluoreszenz. Bei den Molekülen P5C–P7C mit den größeren Ringen wird der Ladungsübertragungszustand dagegen immer stärker (Φ'/Φ nimmt zu) und mit zunehmender Geschwindigkeit (k_a nimmt zu) gebildet.

5.2.1. Absorptionsspektren

Die in der Abbildung 5.2.2 dargestellten Absorptionsspektren der Aminobenzonitrile P4C–P7C in Diethylether zeigen eine breite, strukturlose Bande.

Das Maximum der ersten Absorptionsbande $h\nu_{abs}^{max}$ verschiebt sich monoton mit der Ringgröße von 35.1 kK für P4C nach 34.2 kK für P7C (s. Tab. 5.2.1).

Die Halbwertsbreite der Banden ändert sich nicht monoton mit der Ringgröße: sie sinkt von 4.30 kK für P4C auf 4.06 kK für P5C. Für P6C nimmt die Halbwertsbreite auf 4.46 kK zu, um für P7C auf 4.00 kK abzusinken.

Die Form und Lage der Absorptionsbanden ist denen anderer Aminobenzonitrile sehr ähnlich [9]. Das Maximum der unstrukturierten Absorption von DMABN oder DEABN (Abb. 5.5.2) liegen ebenfalls bei 35 kK.

Der 0-0-Übergang der Absorption ist bei allen Aminobenzonitrilen sehr schwach ausgeprägt, was auf eine große, auf die Anregung folgende Änderung der Kernkoordinaten hinweist. Nach der Anregung vom S_0 -Gleichgewichtszustand in seinen angeregten Franck-Condon-Zustand $FC^*(S_0)$ wird die Energie $\delta E(FC^*(S_0) \rightarrow LE_{eq}) = h\nu_{abs}^{max} - E_{LE}$ bei der Relaxation in den equilibrierten LE-Zustand LE_{eq} thermisch freigesetzt (s. Tab. 5.2.1). Für P4C in Diethylether bei 20°C beträgt diese Energie beispielsweise 4.0 kK = 48 kJ/mol. Sie ist damit deutlich höher als die nach der Desaktivierung im Grundzustand freiwerdende Energie $\delta E(FC_{LE} \rightarrow S_{0,eq}) = E_{LE} - h\nu_{LE}^{max}$ mit 2.6 kK = 31 kJ/mol. Der Potentialverlauf im angeregten Zustand ist somit deutlich steiler als der im Grundzustand. Diese Feststellung gilt, mit Ausnahme für das Molekül P6N (s. Kap. 5.6, 5.7), für alle hier untersuchten Moleküle. Die Ursache für die gegeneinander verschobenen Potentiale im Grundzustand bzw. angeregten Zustand liegen vermutlich in der im angeregten

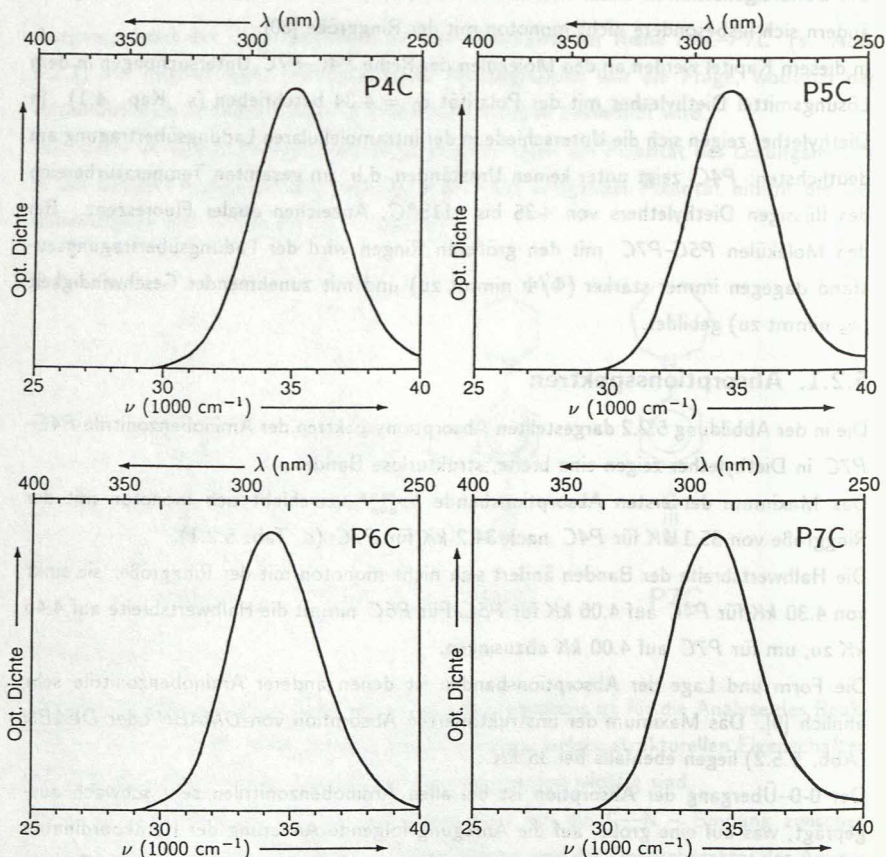


Abbildung 5.2.2: Absorptionsspektren von P4C, P5C, P6C und P7C in Diethylether bei 20°C .

Zustand eintretenden Planarisierung des Aminostickstoffs gegenüber seiner pyramidalen Grundzustandskonfiguration (vgl. Kap. 5.1.5).

Bei 20°C sind die Absorptionsbanden der Moleküle P4C–P7C unstrukturiert (s.o.). Wird das Spektrum von z.B. P5C dagegen bei tiefen Temperaturen aufgenommen, so tritt eine überlagerte, strukturierte Absorptionsbande hervor (s. Abb. 5.9.1). Demnach ist auch hier eine vibronische Kopplung der beiden angeregten Zustände $S_1(^1L_b)$ und $S_2(^1L_a, CT)$

möglich (vgl. Kap. 5.1).

5.2.2. Photostationäre Fluoreszenzspektren

Die photostationären Fluoreszenzspektren der Molekülreihe *P4C–P7C* in Diethylether sind in der Abbildung 5.2.3 dargestellt. Die Fluoreszenz ändert sich deutlich mit der Ringgröße in der Reihe der vier untersuchten Moleküle.

P4C zeigt nur eine Emissionsbande, die durch Lage und Form dem *LE*-Zustand zugeordnet werden kann. Eine Fluoreszenz aus dem Ladungsübertragungszustand wird bei keiner Temperatur in Diethylether beobachtet. Eine *ICT*-Reaktion von *P4C* findet in diesem Lösungsmittel also nicht statt.

Das Fluoreszenzspektrum von *P5C* besteht dagegen aus zwei Banden. Von *P5C* in Diethylether wird der *CT*-Zustand demnach gebildet. Die Emission des *LE*-Zustandes ist deutlich stärker als die des *CT*-Zustandes, das Verhältnis der Quantenausbeuten Φ'/Φ beträgt 0.10.

Der Anteil der *CT*-Fluoreszenz nimmt für *P6C* weiter zu, Φ'/Φ steigt auf 0.35.

Bei dem noch größeren Ringmolekül *P7C* dominiert die Fluoreszenz aus dem *CT*-Zustand. Das Verhältnis der Quantenausbeuten Φ'/Φ beträgt für *P7C* 2.0. Dieser Wert liegt nahe bei dem für *DEABN* in Diethylether mit $\Phi'/\Phi = 2.1$ (vgl. Kap. 5.5).

Wenn die Höhe der Inversionsbarriere als entscheidender Reaktionsparameter angenommen wird, ist genau dieses Verhalten zu erwarten. Denn die Inversion des Aminostickstoffs wird durch den Siebenring relativ wenig behindert [79]. *P7C* sollte sich also ähnlich wie die nicht verknüpften Dialkylaminobenzonitrile, z.B. *DEABN*, verhalten.

Das Verhältnis der Quantenausbeuten Φ'/Φ hängt stark von der Temperatur ab (s. Abb. 5.2.4), was auf eine Barriere für die *ICT*-Reaktion zwischen dem *LE*- und dem *CT*-Zustand hinweist. Die Aktivierungsenergie E_a dieser Barriere kann näherungsweise aus den photostationären Fluoreszenzmessungen bestimmt werden (s. Kap. 2.2). Hierzu wird das logarithmierte Verhältnis der Quantenausbeuten Φ'/Φ gegen die reziproke Temperatur im sog. Stevens-Ban-Diagramm aufgetragen (s. Abb. 2.2.1). Die Steigung der Tangente im Tieftemperaturbereich ($-E_a/R$) ist proportional zur Aktivierungsenergie E_a . Auch die Stabilisierungsenergie $-\Delta H$ kann dem Diagramm entnommen werden. Sie ist proportional zur Steigung $-\Delta H/R$ der Tangente bei hohen Temperaturen. Der Proportionalitätsfaktor ist in beiden Fällen die Gaskonstante $R = 8.31 \text{ kJ/mol}$. In die Auswertung der Stevens-Ban-Auftragung gehen zwei Näherungen ein. Erstens wird das Verhältnis der Strahlungskonstanten k'_f/k_f des *CT* bzw. *LE* als temperaturunabhängig

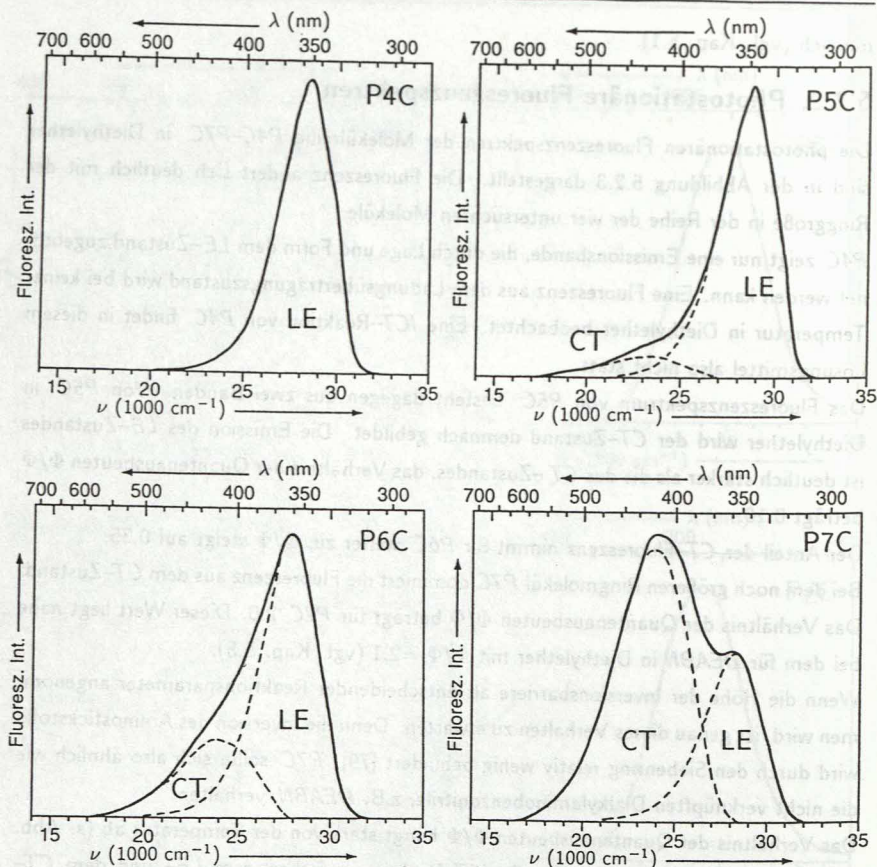


Abbildung 5.2.3: Photostationäre Fluoreszenzspektren von P4C, P5C, P6C und P7C in Diethylether bei 20°C.

vorausgesetzt, was in der Realität aber nicht der Fall ist (vgl. Kap. 5.9). Zweitens wird die Lebendauer τ_0 des CT-Zustandes als konstant angenommen. Aufgrund dieser Annahmen können keine exakten Werte für $-\Delta H$ und E_a erwartet werden. Die genauen Resultate sind nur durch zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen zu erzielen.

Dennoch bieten auch die photostationären Messungen ein zuverlässiges Bild der ICT-Reaktion, weshalb das Verhältnis der Quantenausbeuten Φ'/Φ über den gesamten Temperaturbereich des flüssigen Diethylethers für die Moleküle P5C, P6C und P7C gemessen

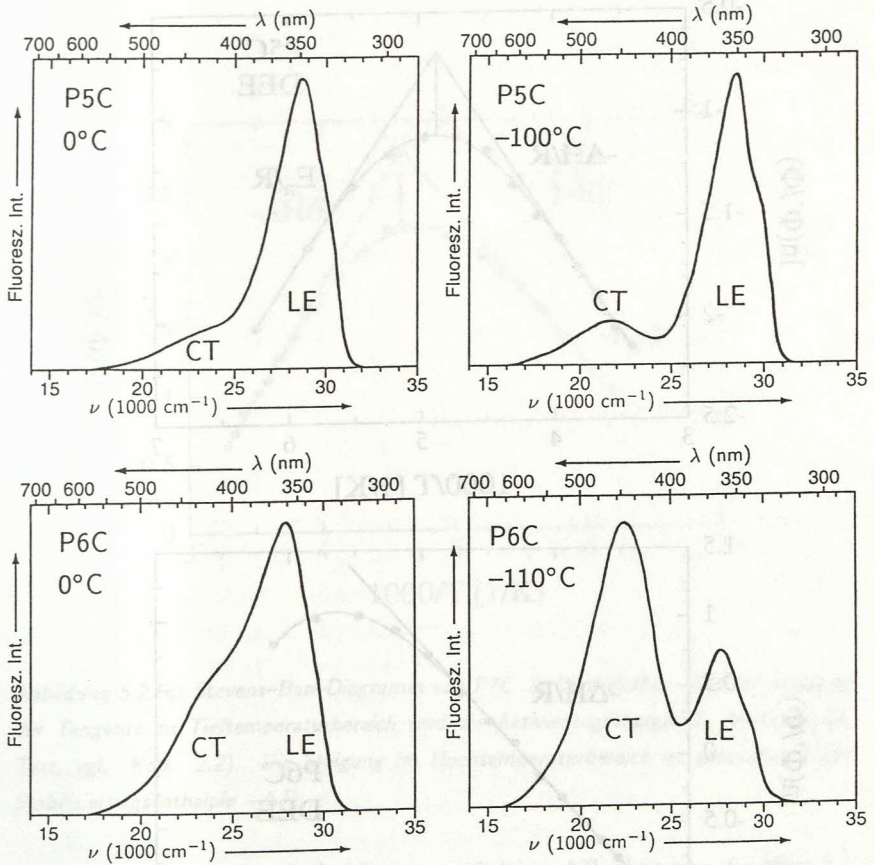


Abbildung 5.2.4: Fluoreszenzspektren von P5C und P6C in Diethylether bei 0°C und -110 bzw. -100°C .

wurde. Für P4C ist dieses Verhältnis für alle Temperaturen gleich Null, da kein intramolekularer Ladungstransfer stattfindet.

Die Auftragungen von $\ln \Phi'/\Phi$ gegen die reziproke Temperatur in Stevens-Ban-Diagrammen sind in der Abbildung 5.2.5 dargestellt. Für das Molekül P5C kann die Steigung der Tangenten sowohl im Hochtemperaturlimit als auch im Tieftemperaturlimit (s. Kap. 2.2) bestimmt werden. Die Aktivierungsenergie E_a der Reaktion $LE \rightarrow CT$ beträgt für P5C

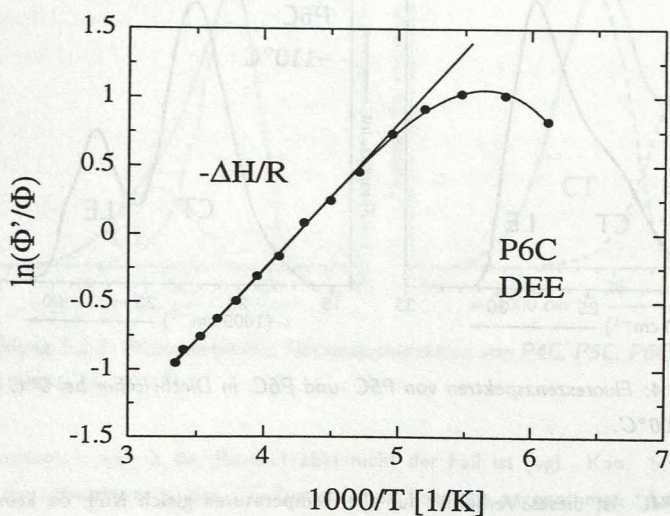
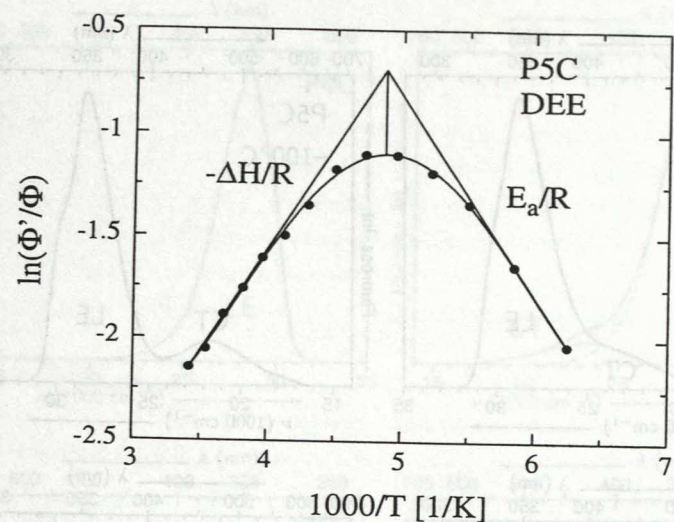


Abbildung 5.2.5a,b: Stevens-Ban-Diagramme von P5C und P6C in Diethylether. Aus den Steigungen der Tangenten im Tieftemperaturbereich wird die Aktivierungsenergie E_a bestimmt (s. Text, vgl. Kap. 2.2). Die Steigung im Hochtemperaturbereich ist proportional zur Stabilisierungsenthalpie $-\Delta H$.

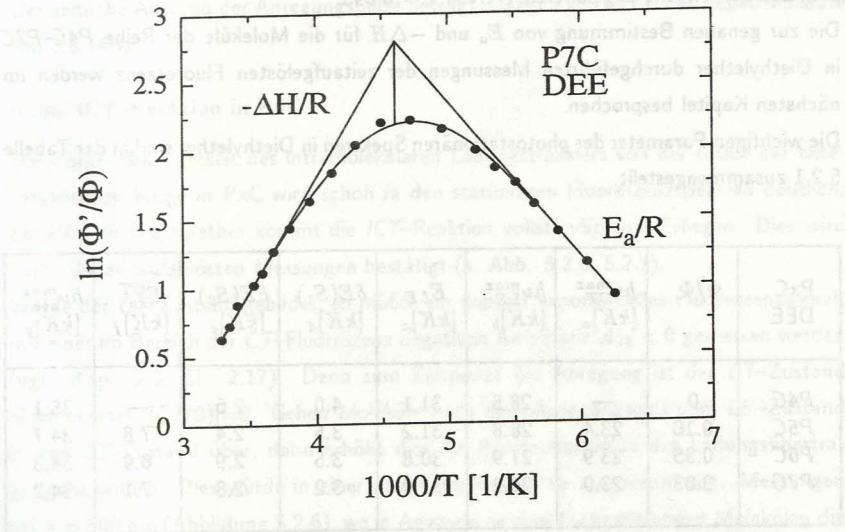


Abbildung 5.2.5c: Stevens-Ban-Diagramm von P7C in Diethylether. Aus der Steigung der Tangente im Tieftemperaturbereich wird die Aktivierungsenergie E_a bestimmt (s. Text, vgl. Kap. 2.2). Die Steigung im Hochtemperaturbereich ist proportional zur Stabilisierungsenthalpie $-\Delta H$.

demnach 7.7 kJ/mol . Für die Stabilisierungsenthalpie $-\Delta H$ erhält man den Wert 8.1 kJ/mol . Der vertikale Abstand des Schnittpunktes der beiden Geraden von der Meßkurve weicht mit 0.41 allerdings deutlich von dem Erwartungswert $\ln 2 = 0.693$ (s. Kap. 2.2) ab.

Im Falle des P6C kann nur die Steigung im Hochtemperaturbereich gemessen werden. Hieraus ergibt sich die Stabilisierungsenthalpie $-\Delta H = 7.8 \text{ kJ/mol}$. Die Aktivierungsenergie E_a ist in Diethylether der Messung nicht zugänglich, da das Lösungsmittel gefriert, bevor $\ln \Phi'/\Phi$ in den linearen Bereich übergeht.

In der Stevens-Ban-Auftragung von P7C in Diethylether können dagegen beide Tangentensteigungen ermittelt werden. Die Auswertung ergibt den Wert $E_a = 9.4 \text{ kJ/mol}$ für

die Barrierenhöhe sowie den Wert $-\Delta H = 13.6 \text{ kJ/mol}$ für die Stabilisierung des CT -Zustandes gegenüber dem LE -Zustand. Für $P7C$ liegt, im Gegensatz zu $P5C$, der Wert für den Abstand des Geradenschnittpunktes von der Meßkurve mit 0.60 recht nahe bei dem aus der Theorie abgeleiteten Wert $\ln 2 = 0.693$.

Die zur genauen Bestimmung von E_a und $-\Delta H$ für die Moleküle der Reihe $P4C$ – $P7C$ in Diethylether durchgeführten Messungen der zeitaufgelösten Fluoreszenz werden im nächsten Kapitel besprochen.

Die wichtigen Parameter der photostationären Spektren in Diethylether sind in der Tabelle 5.2.1 zusammengestellt.

PxC DEE	Φ'/Φ	$h\nu_{CT}^{max}$ [kK] _a	$h\nu_{LE}^{max}$ [kK] _b	E_{LE} [kK] _c	$\delta E(S_1)$ [kK] _d	$\delta E(S_0)$ [kK] _e	E_{rv}^{CT} [kK] _f	$h\nu_{abs}^{max}$ [kK] _g
<i>P4C</i>	0	—	28.5	31.1	4.0	2.6	—	35.1
<i>P5C</i>	0.10	23.4	28.8	31.2	3.5	2.4	7.8	34.7
<i>P6C</i>	0.35	23.9	27.9	30.8	3.5	2.9	6.9	34.3
<i>P7C</i>	2.03	23.9	28.2	31.0	3.2	2.8	7.1	34.2

Tab. 5.2.1: Spektrale Daten (vgl. Abb. 2.1.1) der Moleküle $P4C$ – $P7C$ in Diethylether, abgeleitet aus Absorptions- und Fluoreszenzspektren bei 20°C .

(a) Maximum der CT -Fluoreszenz, (b) Maximum der LE -Fluoreszenz, (c) Energiedifferenz zwischen S_0 und LE aus dem Schnittpunkt von Absorptions- und Fluoreszenzspektrum, (d) Relaxationsenergie $\delta E(S_1) \equiv \delta E(FC^*(S_0) \rightarrow LE_{eq}) = h\nu_{abs}^{max} - E_{LE}$ im LE -Zustand nach der Anregung mit $h\nu_{abs}^{max}$, (e) Relaxationsenergie $\delta E(S_0) \equiv \delta E(FC_{LE} \rightarrow S_{0,eq}) = E_{LE} - h\nu_{LE}^{max}$ im Grundzustand nach der Emission aus dem LE -Zustand, (f) Rotverschiebung $E_{rv}^{CT} = E_{LE} - h\nu_{CT}^{max}$ des Maximums der CT -Fluoreszenz gegenüber E_{LE} , (g) Maximum der Absorption.

5.2.3. Messungen der zeitaufgelösten Fluoreszenz

An den Molekülen der Reihe $P4C$ – $P7C$ wurden in Diethylether zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen im Pikosekundenbereich durchgeführt. Die Wellenlänge der Laserpulse zur Anregung der Moleküle lag bei 298 nm. Als Zeitauflösung wurden 2.0 ps/Kanal für

den TAC1 und 10.15 ps/Kanal für den TAC2 gewählt (s. Kap. 3.3). Die Analog-Digital-Wandler ordnen das jeweilige Spannungssignal der TACs einem der 2048 Kanäle zu. Das beobachtete Zeitfenster ist damit für den ADC1 4.1 ns lang bzw. 20.8 ns für den ADC2. Der zeitliche Abstand der Anregungspulse beträgt dagegen 263 ns bei der Repetitionsrate von 3.8 MHz.

Keine ICT-Reaktion in P4C

Die starke Abhängigkeit des intramolekularen Ladungstransfers von der Größe der heterozyklischen Ringe in PxC wird schon in den stationären Fluoreszenzspektren deutlich: bei P4C in Diethylether kommt die ICT-Reaktion vollständig zum Erliegen. Dies wird durch die zeitaufgelösten Messungen bestätigt (s. Abb. 5.2.6, 5.2.7).

Würde der CT-Zustand gebildet, so müßte ein doppelt exponentielles Fluoreszenzsignal, mit einer im Bereich der CT-Fluoreszenz negativen Amplitude $A_{22} < 0$ gemessen werden (vgl. Kap. 2.3, Gl. 2.17). Denn zum Zeitpunkt der Anregung ist der CT-Zustand nicht besetzt, $[CT(0)]=0$. Gehen Moleküle nach dem Anregungspuls vom LE-Zustand in den CT-Zustand über, dann erhöht dies die Besetzungsdichte des Ladungsübertragungszustandes. Dies würde in einer negativen Amplitude A_{22} resultieren. Messungen bei $\lambda = 500$ nm (Abbildung 5.2.6), wo in Analogie zu dual fluoreszierenden Molekülen die CT-Fluoreszenz zu erwarten wäre (s. Kap. 5.1), ergeben dagegen eine sehr schwache, monoexponentiell abfallende Fluoreszenz mit der Lebensdauer $\tau = 4.1$ ns, die der Emission aus dem LE-Zustand zuzuordnen ist. Denn auch bei dieser Wellenlänge fluoresziert der lokal angeregte Zustand noch mit sehr geringer Intensität (s. Abb. 5.2.3).

Im Maximum der Emissionsbande von P4C in Diethylether wird ebenfalls ein monoexponentielles Abklingverhalten festgestellt (s. Abb. 5.2.7).

Die hier aufgeführten zeitaufgelösten Fluoreszenzmessungen bestätigen somit, daß eine ICT-Reaktion für P4C in Diethylether nicht stattfindet. Die Geschwindigkeitskonstante k_a für die Bildung des CT-Zustandes ist daher gleich Null (vgl. Abb. 2.2). Der Grund könnte eine zu hohe Barriere E_a zwischen LE- und CT-Zustand sein (vgl. Gl. 2.25). Andererseits könnte die Besetzung des CT-Zustandes aus statistischen Gründen unmöglich sein ($k_a^0 \rightarrow 0$). Eine kinetische Analyse zur Bestimmung der energetischen Lage des CT-Zustand ist aber nicht möglich. Deshalb kann nicht entschieden werden, weshalb der CT-Zustand nicht besetzt wird.

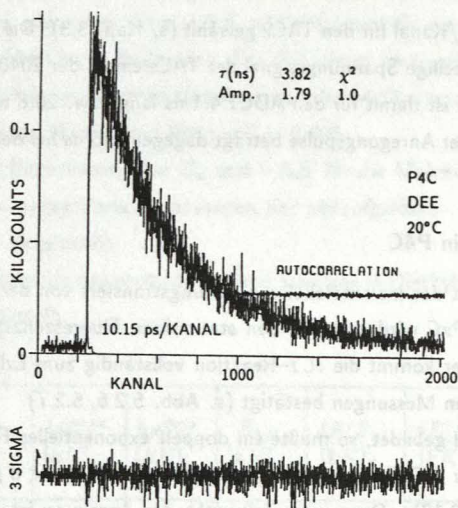


Abbildung 5.2.6: Fluoreszenzabklingkurve von P4C in Diethylether bei 20°C. Beobachtungswellenlänge $\lambda = 500$ nm.

Doppelt-exponentielle Fluoreszenzabklingkurven in P5C, P6C und P7C

Im Gegensatz zu P4C zeigen die anderen Ringmoleküle P5C–P7C neben der LE-Fluoreszenz eine Emission aus dem Ladungsübertragungszustand (s. Abb. 5.2.3). Die für diese drei Moleküle gemessenen Fluoreszenzabklingkurven sind bei allen Wellenlängen doppelt exponentiell (s. Abb. 5.2.8, 5.2.9).

Die Zeitkonstanten der bei diesen drei Molekülen gemessenen Abklingkurven sind jeweils über den gesamten Wellenlängenbereich konstant. Deshalb kann von zwei kinetisch gekoppelten Zuständen ausgegangen werden, dem primär angeregten LE-Zustand und dem CT-Zustand.

Die mathematische Behandlung eines solchen Systems wurde in Kapitel 2 dargelegt. Um korrekte Aussagen über die Kinetik zu erhalten, muß das Fluoreszenzsignal des primär angeregten Zustandes gemessen werden. Die Beobachtungswellenlänge darf also nicht im Überlappungsbereich der beiden Banden liegen (s. Abb. 5.2.3). Diese Forderung ist für die LE-Bande im Bereich unterhalb von 355 nm erfüllt. Um ausschließlich die Emission des CT-Zustandes zu erhalten, muß die Beobachtungswellenlänge oberhalb von 500 nm liegen. Zwischen 355 nm und 500 nm wird gleichzeitig Fluoreszenzlicht aus

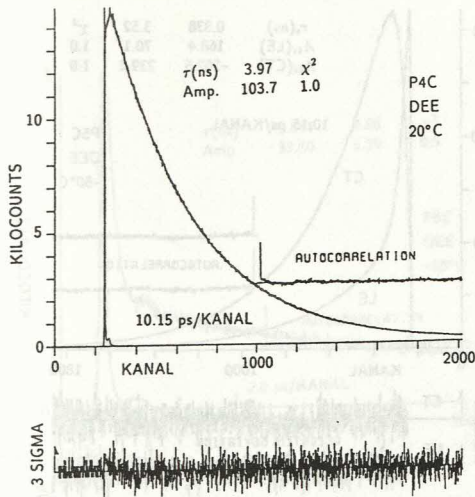


Abbildung 5.2.7: Fluoreszenzabklingkurve von P4C in Diethylether bei 20°C. Beobachtungswellenlänge $\lambda = 350 \text{ nm}$.

beiden Zuständen registriert, was eine Überlagerung der jeweiligen Amplituden zur Folge hat.

In der Abbildung 5.2.8 sind die gemessenen Zerfallskurven von P5C in Diethylether bei -50°C dargestellt. Die monoton fallende Kurve wurde bei 350 nm aufgenommen und beschreibt den Intensitätsverlauf der LE-Fluoreszenz. Beide Zerfallskomponenten besitzen ein positives Vorzeichen. Die zuerst ansteigende und schließlich wieder abfallende Fluoreszenzkurve zeigt das Emissionsverhalten bei 500 nm, also im Bereich ausschließlicher CT-Fluoreszenz.

An beide gemessenen Kurven wurde mit der Methode der globalen Analyse (vgl. Kap. 3.3.3) eine Summe zweier Exponentialfunktionen angepaßt. Die Zerfallszeiten sind für beide Fluoreszenzkurven identisch, es liegt also ein System zweier gekoppelter Zustände vor (s. Abb. 1.2): Für die Fluoreszenz aus dem CT-Zustand addieren sich die Amplituden annähernd zu Null ($A_{12} + A_{22} = 0$). Dies bedeutet, daß der Ladungsübertragungszustand nicht direkt angeregt wird ($[CT(0)] = 0$, vgl. Gl. 2.15). Vielmehr wird zuerst allein der LE-Zustand besetzt ($[LE(0)] = A_{11} + A_{12}$, Gl. 2.15). Erst anschließend wechseln Moleküle vom LE-Zustand in den CT-Zustand. Dieser Besetzungstransfer führt zum

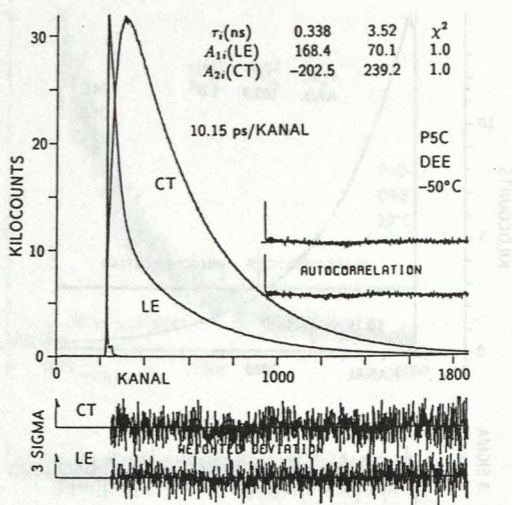


Abbildung 5.2.8: Fluoreszenzabklingkurve von P5C in Diethylether bei -50°C . Beobachtungswellenlängen $\lambda_{LE} = 350\text{ nm}$ und $\lambda_{CT} = 500\text{ nm}$.

Anwachsen der CT-Emission nach dem Lichtpuls der Anregung.

Die kurze Zerfallszeit τ_2 beschreibt die Einstellung des thermischen Gleichgewichtes zwischen den Besetzungsdichten von LE und CT (vgl. Kap.2). Nach Erreichen des Gleichgewichtes zerfallen beide Zustände monoexponentiell mit der längeren Zeitkonstanten τ_1 . Die Amplitude A_{11} des LE-Zerfalls mit der langen Zeit τ_1 ist ungleich Null. Das thermische Gleichgewicht der ICT-Reaktion ist also nicht vollständig zugunsten des CT-Zustandes verschoben. Vielmehr können angeregte Moleküle aus dem CT-Zustand zum LE-Zustand zurückkehren.

Zur Auswertung der Fluoreszenzabklingkurven werden die beiden Zerfallszeiten τ_i sowie das Amplitudenverhältnis A_{12}/A_{11} des LE-Zustandes benötigt (vgl. Kap. 2). Außerdem muß die Lebensdauer τ_0 des LE bekannt sein (vgl. Kap. 3.3.4). Absolute Angaben über die Intensität der Emissionen sind nicht notwendig. Ebenso wenig wird das Amplitudenverhältnis A_{22}/A_{21} verwendet. Die gesamte Information ist also in der Fluoreszenzabklingkurve der LE-Emission enthalten. Für die drei Moleküle P5C, P6C und P7C sind in der Abbildung 5.2.8 und 5.2.9 jeweils eine LE-Fluoreszenzkurve in Diethylether bei -50°C dargestellt.

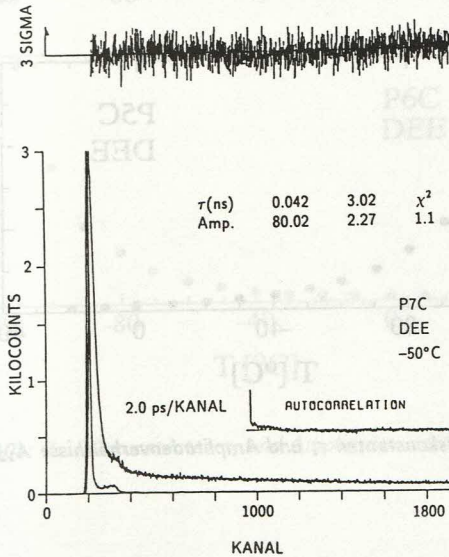
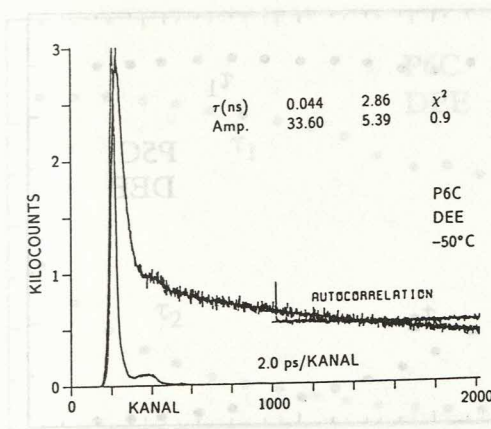


Abbildung 5.2.9: Fluoreszenzabklingkurven von P6C und P7C in Diethylether bei -50°C . Beobachtungswellenlänge $\lambda = 350\text{ nm}$.

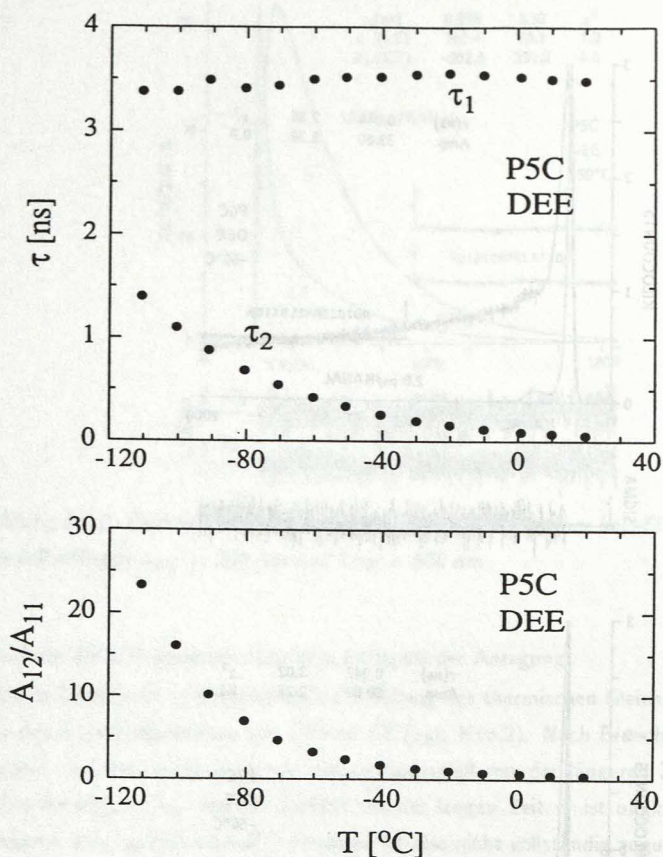


Abbildung 5.2.10a: Zerfallskonstanten τ_i und Amplitudenverhältnisse A_{12}/A_{11} von P5C in Diethylether.

Für P5C stellt sich das thermodynamische Gleichgewicht zwischen LE und CT viel langsamer ein als für P6C und P7C. Dies geht aus der Zerfallszeit τ_2 hervor, die für P5C mit 378 ps um ein mehrfaches größer ist als $\tau_2 = 42$ ps für P6C bzw. $\tau_2 = 40$ ps für P7C.

Die gemessenen Zerfallszeiten und Amplitudenverhältnisse von P5C–P7C in Abhängigkeit

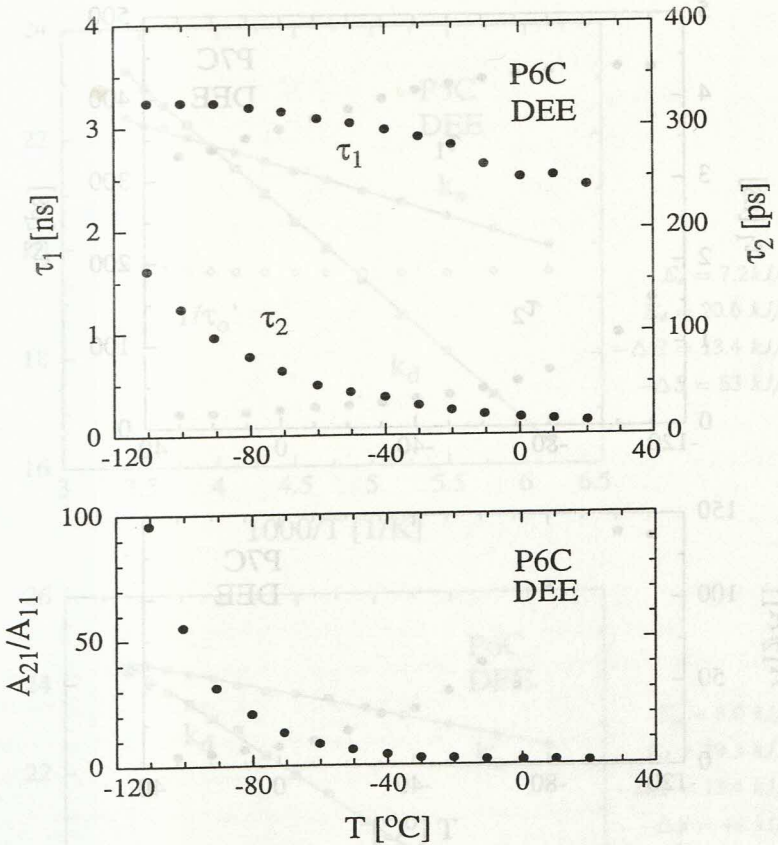


Abbildung 5.2.10b: Zerfallskonstanten τ_i und Amplitudenverhältnisse A_{12}/A_{11} von P6C in Diethylether.

von der Temperatur sind im Diagramm 5.2.10 abgebildet.

Aussagekräftiger als τ_2 sind die Geschwindigkeitskonstanten k_i der Hin- und Rückreaktion vom LE-Zustand zum CT-Zustand.

Diese lassen sich gemäß den Gleichungen 2.22 und 2.23 aus τ_i , A_{12}/A_{11} und τ_0' errechnen. Für P5C in Diethylether bei -50°C erhält man $k_a = 0.2 \cdot 10^{10} \text{s}^{-1}$. Die

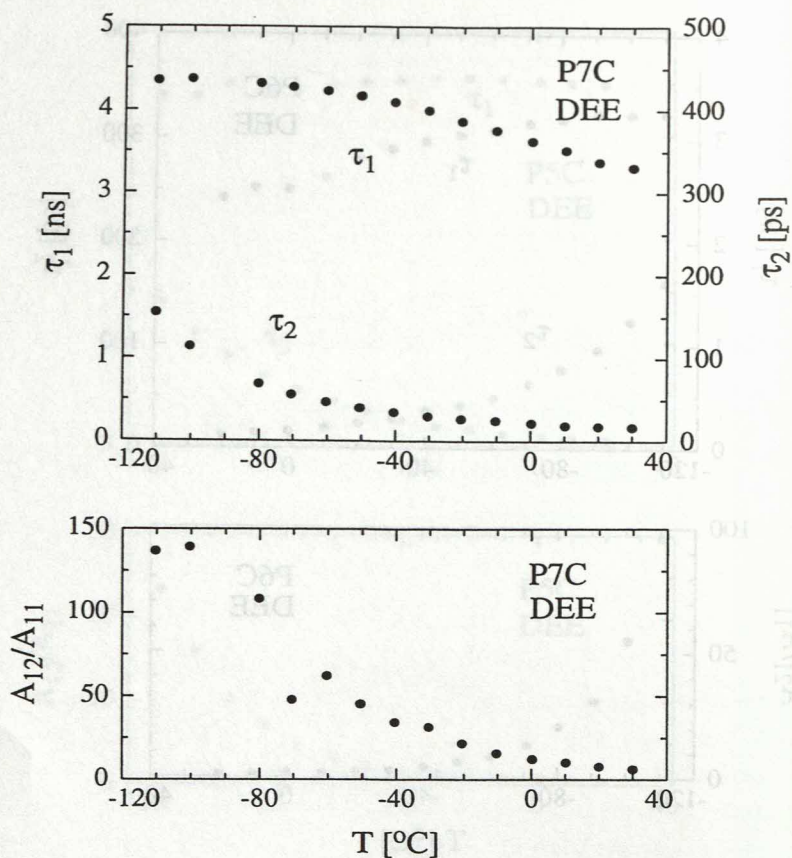


Abbildung 5.2.10c: Zerfallskonstanten τ_i und Amplitudenverhältnisse A_{12}/A_{11} von P7C in Diethylether.

Bildungsgeschwindigkeit des CT für P6C ist mit $k_a = 2.1 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$ zehnmal so hoch. Für P7C steigt sie weiter auf $k_a = 2.9 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$. In P4C wird der CT-Zustand dagegen überhaupt nicht gebildet ($k_a = 0.0 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$).

Mit zunehmender Ringgröße steigt die Geschwindigkeitskonstante k_a also sehr stark an. Die Größe der Ringe, und damit die Höhe der Inversionsbarriere des Aminostickstoffs

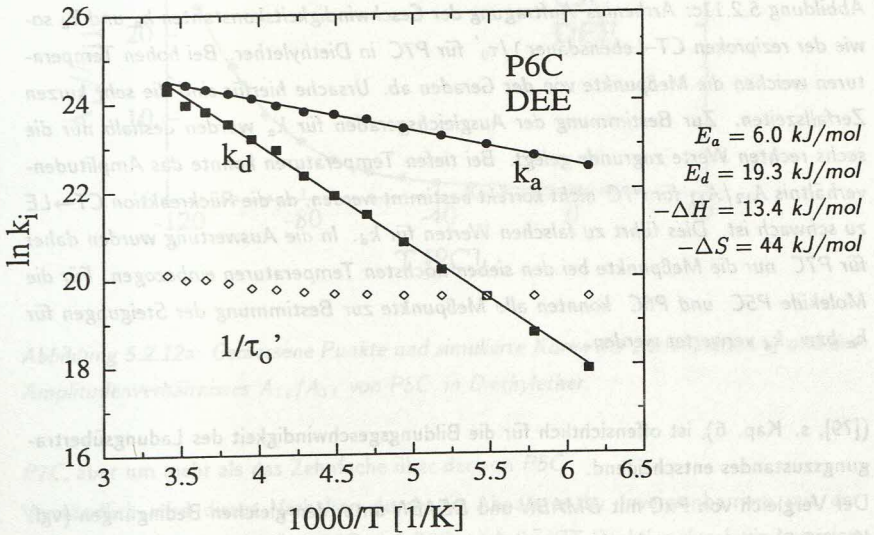
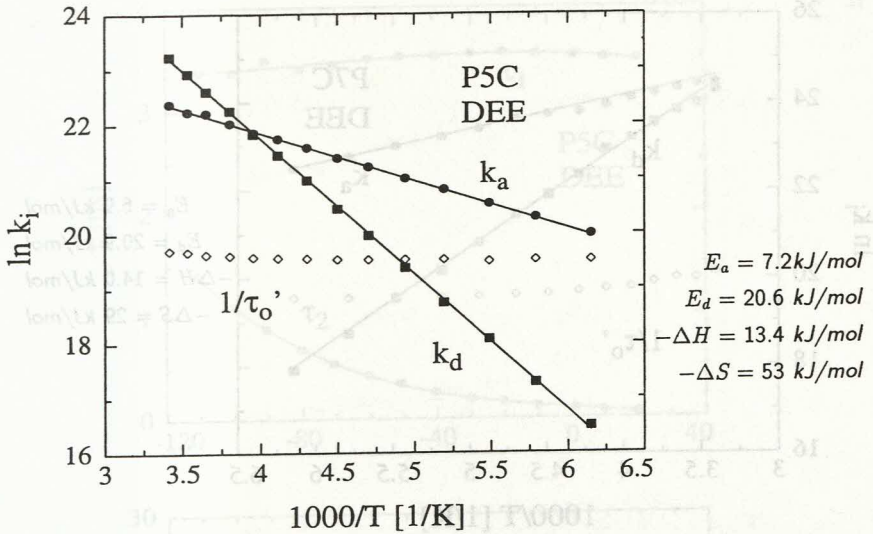


Abbildung 5.2.11a,b: Arrhenius-Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten k_a und k_d sowie der reziproken CT-Lebensdauer $1/\tau_0'$ für P5C und P6C in Diethylether.

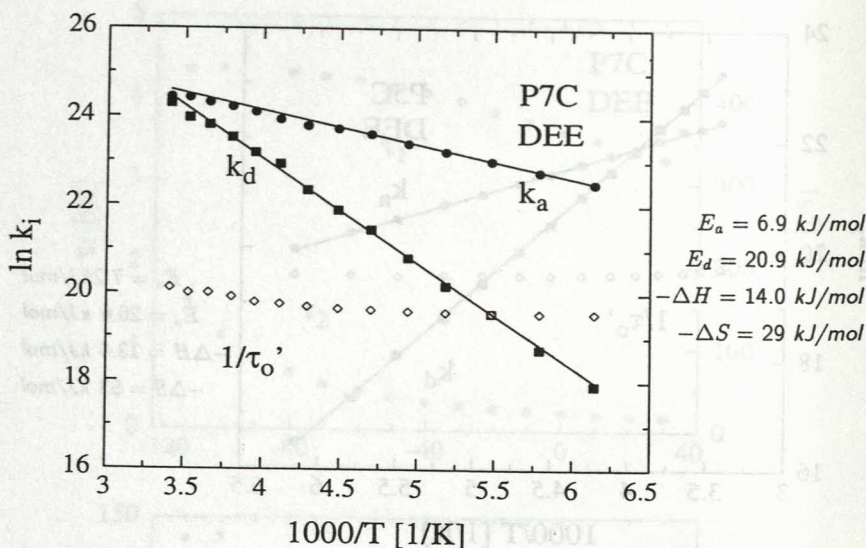


Abbildung 5.2.11c: Arrhenius-Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten k_a und k_d sowie der reziproken CT-Lebensdauer $1/\tau_0'$ für P7C in Diethylether. Bei hohen Temperaturen weichen die Meßpunkte von der Geraden ab. Ursache hierfür sind die sehr kurzen Zerfallszeiten. Zur Bestimmung der Ausgleichsgeraden für k_a wurden deshalb nur die sechs rechten Werte zugrunde gelegt. Bei tiefen Temperaturen konnte das Amplitudenverhältnis A_{12}/A_{11} für P7C nicht korrekt bestimmt werden, da die Rückreaktion $CT \rightarrow LE$ zu schwach ist. Dies führt zu falschen Werten für k_d . In die Auswertung wurden daher für P7C nur die Meßpunkte bei den sieben höchsten Temperaturen einbezogen. Für die Moleküle P5C und P6C konnten alle Meßpunkte zur Bestimmung der Steigungen für k_a bzw. k_d verwertet werden.

([79], s. Kap. 6), ist offensichtlich für die Bildungsgeschwindigkeit des Ladungsübertragungszustandes entscheidend.

Der Vergleich von PxC mit DMABN und DEABN unter den gleichen Bedingungen (vgl. Kap. 5.5) zeigt eine weitgehende Ähnlichkeit der Meßwerte von DMABN bzw. DEABN mit den größeren Ringmolekülen P6C und P7C. So liegt die ICT-Bildungsrate von DEABN mit $k_a = 2.2 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$ in Diethylether bei $-50 \text{ }^\circ\text{C}$ zwischen der von P6C und

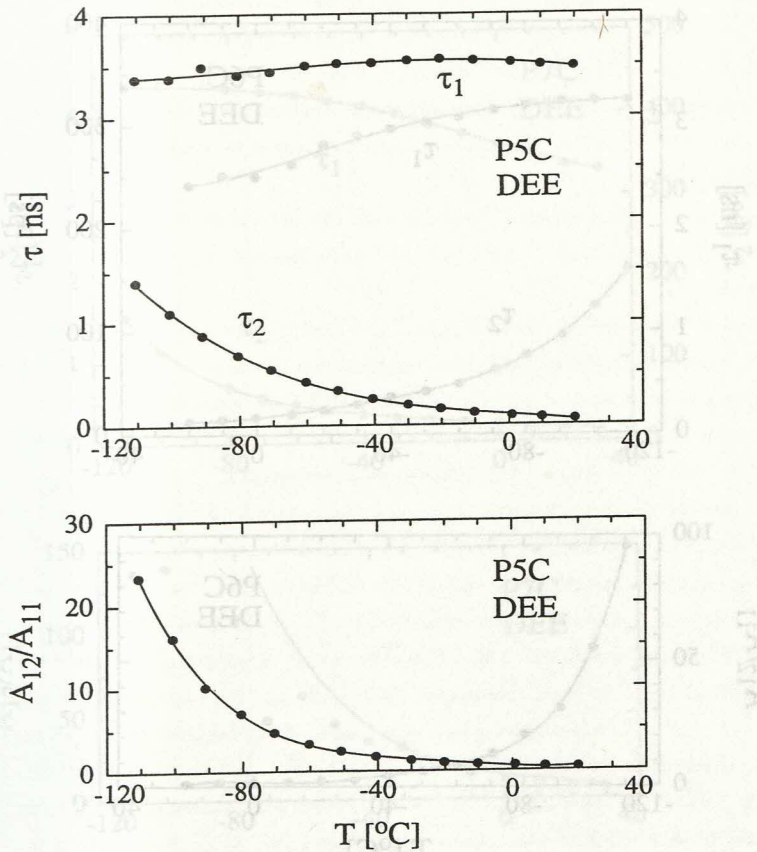


Abbildung 5.2.12a: Gemessene Punkte und simulierte Kurve der Zerfallszeiten τ_i und des Amplitudenverhältnisses A_{12}/A_{11} von P5C in Diethylether.

P7C, aber um mehr als das Zehnfache über der von P5C.

Verständlich wird dieses Verhalten durch die Abnahme der Inversionbarriere mit der Ringgröße. Bei den Molekülen P6C und P7C wird die ICT-Reaktion durch die Inversion des Stickstoffs ähnlich stark behindert wie bei DMABN und DEABN. Ihr Verhalten nähert sich deshalb dem der unverbrückten Dialkylaminobenzonitrile an.

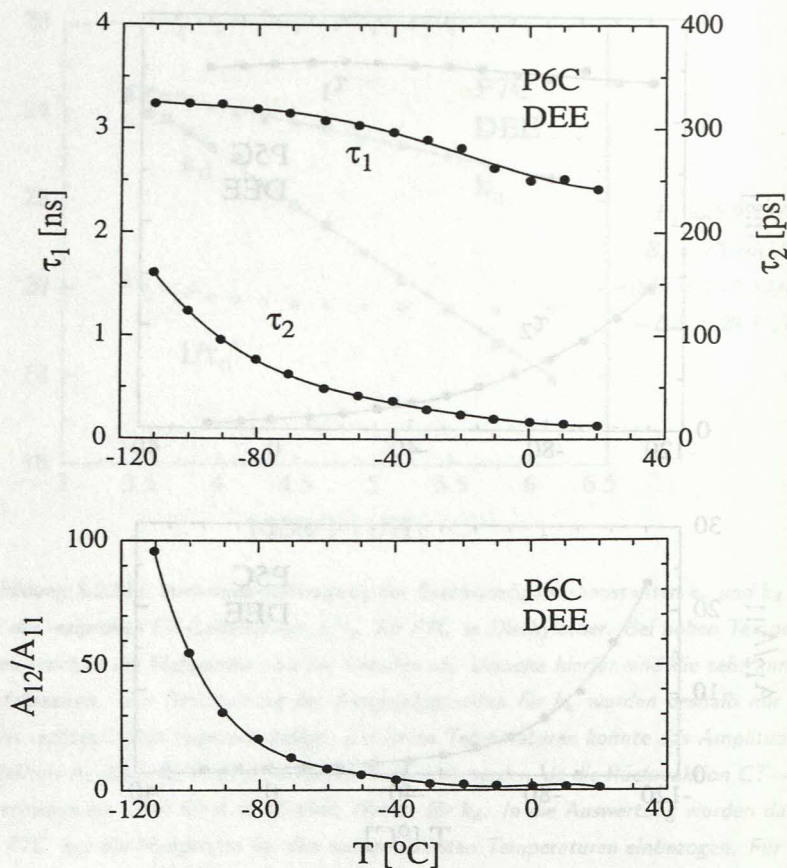


Abbildung 5.2.12b: Gemessene Punkte und simulierte Kurve der Zerfallszeiten τ_i und des Amplitudenverhältnisses A_{12}/A_{11} von P6C in Diethylether.

Aktivierungsenergien und präexponentielle Faktoren

Zur Bestimmung der Aktivierungsenergien k_i wurde das Fluoreszenzabklingverhalten der Moleküle P4C–P7C über den gesamten Temperaturbereich des flüssigen Diethylethers gemessen. In allen Fällen wurde ein linearer Zusammenhang zwischen dem Logarithmus

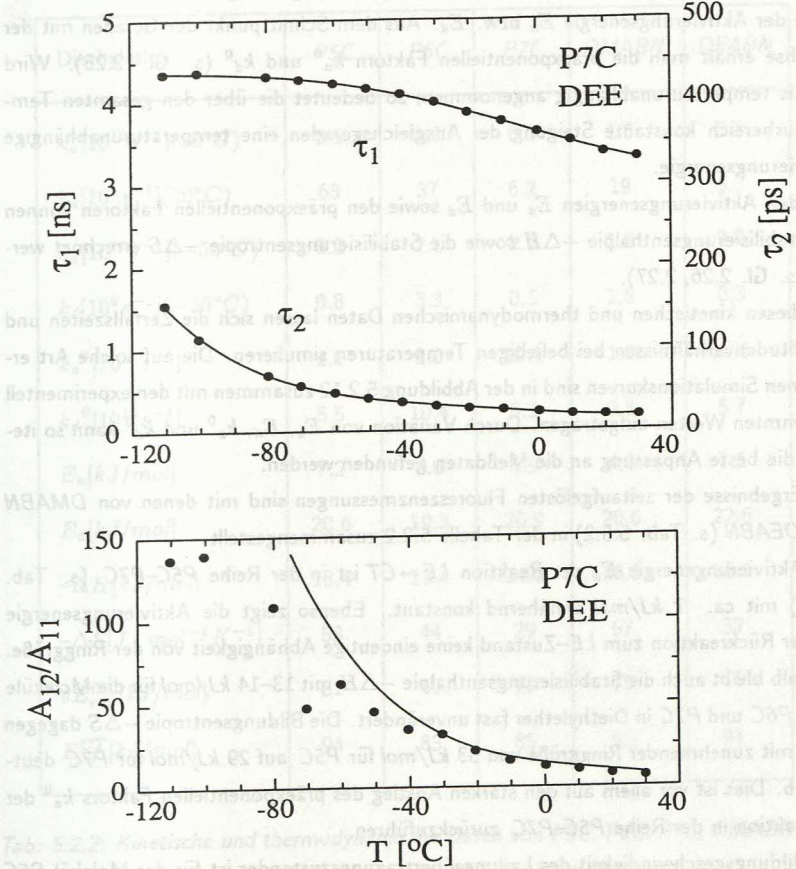


Abbildung 5.2.12c: Gemessene Punkte und simulierte Kurve der Zerfallszeiten τ_i und des Amplitudenverhältnisses A_{12}/A_{11} von P7C in Diethylether. Aufgrund der Schwierigkeiten bei der Bestimmung sehr großer Amplitudenverhältnisse A_{12}/A_{11} weichen für P7C die Meßwerte bei tiefen Temperaturen von der Simulation ab.

der Geschwindigkeitskonstanten k_i und der reziproken Temperatur $1/T$ festgestellt. Die Auftragungen dieser Werte in sog. Arrhenius-Diagrammen sind in der Abbildung 5.2.11

dargestellt. Gemäß Kapitel 2.3 ist die Steigung der Ausgleichsgeraden ein Maß für die Höhe der Aktivierungsenergie E_a bzw. E_d . Aus dem Schnittpunkt der Geraden mit der y -Achse erhält man die präexponentiellen Faktoren k_a^0 und k_d^0 (s. Gl. 2.25). Wird k_i^0 als temperaturunabhängig angenommen, so bedeutet die über den gesamten Temperaturbereich konstante Steigung der Ausgleichsgeraden eine temperaturunabhängige Aktivierungsenergie.

Aus den Aktivierungsenergien E_a und E_d sowie den präexponentiellen Faktoren können die Stabilisierungsenthalpie $-\Delta H$ sowie die Stabilisierungsentropie $-\Delta S$ errechnet werden (s. Gl. 2.26, 2.27).

Mit diesen kinetischen und thermodynamischen Daten lassen sich die Zerfallszeiten und Amplitudenverhältnissen bei beliebigen Temperaturen simulieren. Die auf solche Art erhaltenen Simulationskurven sind in der Abbildung 5.2.12 zusammen mit den experimentell bestimmten Werten aufgetragen. Durch Variation von E_a , E_d , k_a^0 und k_d^0 kann so iterativ die beste Anpassung an die Meßdaten gefunden werden.

Die Ergebnisse der zeitaufgelösten Fluoreszenzmessungen sind mit denen von *DMABN* und *DEABN* (s. Tab. 5.5.2) in der Tabelle 5.2.2 zusammengestellt.

Die Aktivierungsenergie E_a der Reaktion $LE \rightarrow CT$ ist in der Reihe *P5C-P7C* (s. Tab. 5.2.2) mit ca. 7 kJ/mol annähernd konstant. Ebenso zeigt die Aktivierungsenergie E_d der Rückreaktion zum *LE*-Zustand keine eindeutige Abhängigkeit von der Ringgröße. Deshalb bleibt auch die Stabilisierungsenthalpie $-\Delta H$ mit $13\text{--}14 \text{ kJ/mol}$ für die Moleküle *P5C*, *P6C* und *P7C* in Diethylether fast unverändert. Die Bildungsentropie $-\Delta S$ dagegen sinkt mit zunehmender Ringgröße von 53 kJ/mol für *P5C* auf 29 kJ/mol für *P7C* deutlich ab. Dies ist vor allem auf den starken Anstieg des präexponentiellen Faktors k_a^0 der Hinreaktion in der Reihe *P5C-P7C* zurückzuführen.

Die Bildungsgeschwindigkeit des Ladungsübertragungszustandes ist für das Molekül *P5C* also nicht wegen einer zu hohen Barriere zwischen *LE* und *CT* gegenüber den anderen Molekülen relativ niedrig. Stattdessen wird der *CT*-Zustand aus statistischen Gründen vergleichsweise langsam besetzt.

Diethylether	P5C	P6C	P7C	DMABN	DEABN
$k_a[10^{10} s^{-1}](20^\circ C)$	0.5	4.3	6.3	1.6	5.8
$k_d[10^9 s^{-1}](20^\circ C)$	63	37	6.2	19	5.3
$k_a[10^{10} s^{-1}](-50^\circ C)$	0.2	2.1	2.9	1.2	2.2
$k_d[10^9 s^{-1}](-50^\circ C)$	0.8	3.3	0.5	1.5	0.3
$k_a^0[10^{11} s^{-1}]$	1.0	5.0	10.1	1.0	12.6
$k_d^0[10^{13} s^{-1}]$	5.5	10.4	3.3	9.8	5.7
$E_a[kJ/mol]$	7.2	6.0	6.9	4.0	7.5
$E_d[kJ/mol]$	20.6	19.3	20.9	20.6	22.6
$-\Delta H[kJ/mol]$	13.4	13.4	14.0	16.6	15.1
$-\Delta S[J \cdot mol^{-1} K^{-1}]$	53	44	29	57	32
$\delta E_{rep}^{CT}[kJ/mol]$	81	69	71	75	76
$E_{rv}^{CT}[kJ/mol]$	94	83	85	92	91

Tab: 5.2.2: Kinetische und thermodynamische Daten von P5C, P6C, P7C, DMABN und DEABN in Diethylether. Bei P4C findet keine ICT-Reaktion statt.

Stickstoff-Inversion

Für die Größe des präexponentiellen Faktors k_a^0 spielen neben elektronischen Faktoren die Vibrationen im Molekül eine entscheidende Rolle. Denn die beiden Zustände angeregten Zustände $S_1(^1L_b)$ und $S_2(^1L_a, CT)$ sind vibronisch (*vibrationell* und *elektronisch*) gekoppelt. Im Molekül P5C werden die Schwingungen des Stickstoffs aufgrund des unflexiblen Fünfrings behindert, was zu einer Verlangsamung der ICT-Reaktion führt. Im sehr starren Vierring des P4C sind die Schwingungen noch viel stärker unterdrückt, wodurch die

Bildung des Ladungstransferzustandes völlig unterbunden wird. In dem Molekül *P6C* mit dem deutlich flexibleren Sechsring steigt dagegen der Wert von k_a^0 auf $5.0 \cdot 10^{11} \text{s}^{-1}$ an, und für *P7C* mit dem sehr flexiblen Siebenring verdoppelt er sich noch einmal auf $k_a^0 = 10 \cdot 10^{11} \text{s}^{-1}$. *P7C* nähert sich in seinem Verhalten dem des unverknüpften *DEABN* an, d.h. der Siebenring ist fast so flexibel wie die offenen Dialkylketten und stellt für die *CT*-Bildung keine starke Behinderung dar.

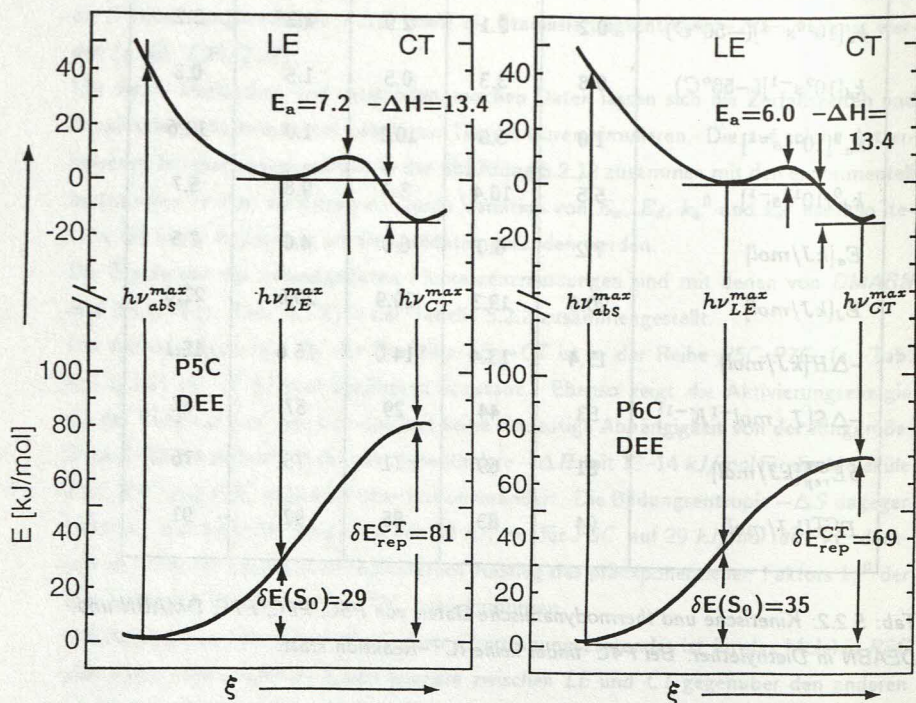


Abbildung 5.2.13a,b: Potentialkurven von *P5C* und *P6C* in Diethylether.

Mit den in der Tabelle 5.2.2 aufgeführten Daten können die Potentialflächen des angeregten Zustandes konstruiert werden. Diese Diagramme sind in der Abbildung 5.2.13 dargestellt.

Die Potentiale der Moleküle *P5C*, *P6C* und *P7C* unterscheiden sich nur geringfügig. Die größten Unterschiede sind in der Stärke der Grundzustandsrepulsion δE_{rep}^{CT} zu verzeichnen.

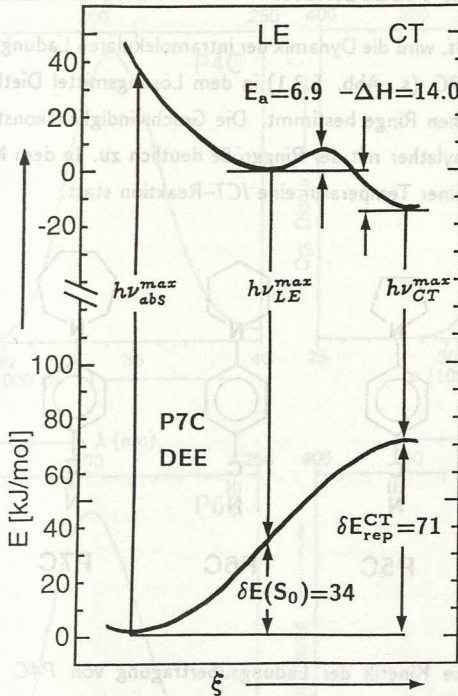


Abbildung 5.2.13c: Potentialkurve von P7C in Diethylether.

Diese liegt für P5C mit 81 kJ/mol deutlich über der von P6C bzw. P7C mit 69 kJ/mol bzw. 71 kJ/mol . Die Kernkonfiguration des Ladungsübertragungszustandes von P5C ist im Grundzustand energetisch demnach sehr ungünstig. Auch hierfür könnte die hohe Inversionsbarriere des Fünfrings im Grundzustand verantwortlich sein. Denn im CT-Zustand liegt die Aminogruppe vermutlich koplanar zum Benzolring vor, die π -Elektronen des Stickstoffs und des Ringes bilden ein gemeinsames, planares π -System. Beim elektronischen Übergang $S_1(CT) \rightarrow S_0$ verbleibt das Molekül nach dem Franck-Condon-Prinzip in der planaren Konfiguration. Wegen der hohen Inversionsbarriere von P5C im Grundzustand führt dies zu der beobachteten starken Repulsion.

5.3. P4C – P7C in Acetonitril

Wie im Kapitel 5.2 dargestellt, wird die Dynamik der intramolekularen Ladungübertragung in der Molekülreihe *P4C–P7C* (s. Abb. 5.3.1) in dem Lösungsmittel Diethylether von der Größe der heterozyklischen Ringe bestimmt. Die Geschwindigkeitskonstante k_a der *CT*-Bildung nimmt in Diethylether mit der Ringgröße deutlich zu. In dem Molekül *P4C* findet in Diethylether bei keiner Temperatur eine *ICT*-Reaktion statt.

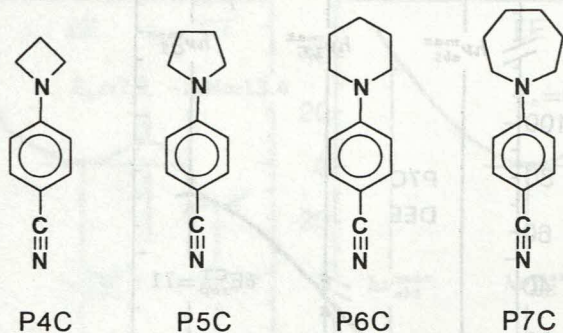


Abbildung 5.3.1

Um Informationen über die Kinetik der Ladungsübertragung von *P4C* zu erhalten, wurde das Verhalten in dem polaren Lösungsmittel CH_3CN untersucht. In diesem Lösungsmittel ($\epsilon_0 = 37$) zeigt *P4C*, wie alle Moleküle der Reihe *P4C–P7C*, duale Fluoreszenz. In CH_3CN kann daher der Einfluß der Ringgröße auf die intramolekulare Ladungsübertragung für die ganze Reihe *P_xC* (mit $x=4–7$) studiert werden.

Der Vergleich zu den Messungen in dem weniger polaren Diethylether ($\epsilon_0 = 4.34$) bringt zudem Erkenntnisse über die Polaritätsabhängigkeit der Kinetik und Thermodynamik der *ICT*-Reaktionen.

5.3.1. Absorptionsspektren

Die in Abbildung 5.3.2 dargestellten Absorptionsspektren von *P4C–P7C* in CH_3CN bei $20^\circ C$ zeigen alle eine breite, strukturlose Bande. Das Maximum der Absorption verschiebt sich mit zunehmender Ringgröße deutlich bathochrom von 34.2 kK für *P4C* nach 33.1 kK für *P7C* (vgl. Tab. 5.3.2). Eine ähnliche Abhängigkeit wurde auch in dem Lösungsmittel Diethylether gefunden (vgl. Tab. 5.2.1). Dort liegt das Absorptionsmaximum zwischen

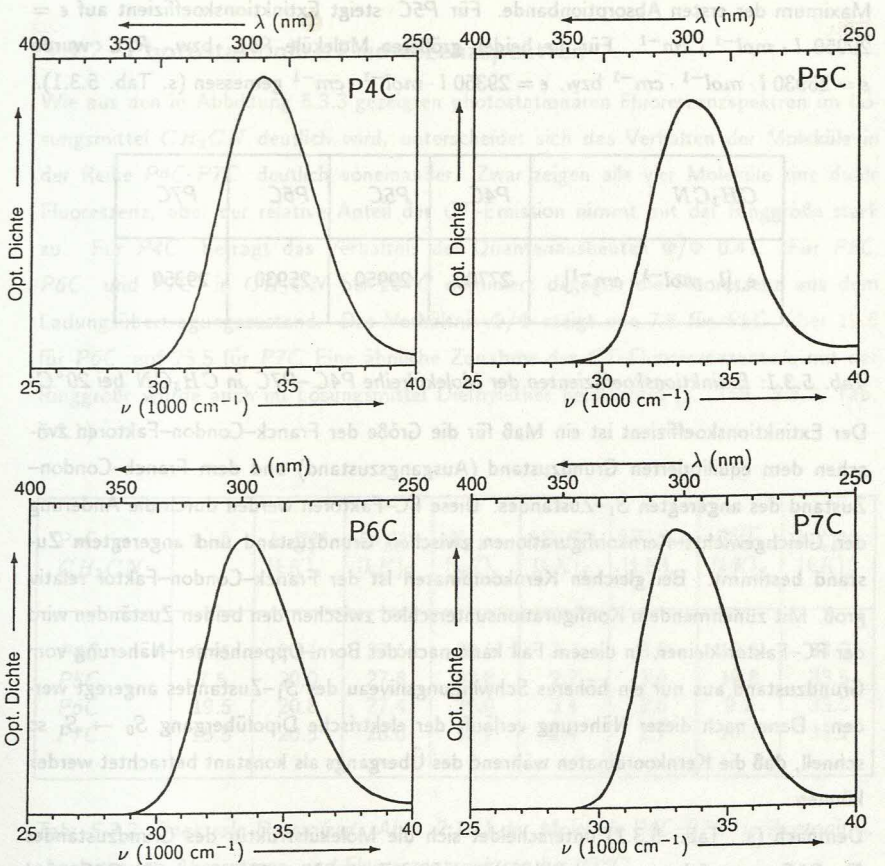


Abbildung 5.3.2: Absorptionsspektren von P4C, P5C, P6C und P7C in CH_3CN bei 20°C .

35.1 kK für P4C und 34.2 kK für P7C.

Wie in Diethylether (s. Kap. 5.2.1), so sind auch in CH_3CN die Halbwertsbreiten der Absorption für P4C und P6C mit 4.54 bzw. 4.56 kK größer als die für P5C und P7C mit 4.36 bzw. 4.40 kK.

Für die Reihe P4C–P7C in CH_3CN wurde der Extinktionskoeffizient ϵ bestimmt. Die Messungen für P4C ergaben bei 20°C den Wert $\epsilon = 27700 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ für das

Maximum der ersten Absorptionbande. Für *P5C* steigt Extinktionskoeffizient auf $\epsilon = 29950 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Für die beiden größeren Moleküle *P6C* bzw. *P7C* wurde $\epsilon = 25930 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ bzw. $\epsilon = 29350 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ gemessen (s. Tab. 5.3.1).

CH_3CN	<i>P4C</i>	<i>P5C</i>	<i>P6C</i>	<i>P7C</i>
$\epsilon \text{ [l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}\text{]}$	27700	29950	25930	29350

Tab. 5.3.1: Extinktionskoeffizienten der Molekülreihe *P4C*–*P7C* in CH_3CN bei 20°C .

Der Extinktionskoeffizient ist ein Maß für die Größe der Franck–Condon–Faktoren zwischen dem equilibrierten Grundzustand (Ausgangszustand) und dem Franck–Condon–Zustand des angeregten S_1 -Zustandes. Diese FC–Faktoren werden durch die Änderung der Gleichgewichts–Kernkonfigurationen zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand bestimmt. Bei gleichen Kernkoordinaten ist der Franck–Condon–Faktor relativ groß. Mit zunehmendem Konfigurationsunterschied zwischen den beiden Zuständen wird der FC–Faktor kleiner. In diesem Fall kann nach der Born–Oppenheimer–Näherung vom Grundzustand aus nur ein höheres Schwingungsniveau des S_1 -Zustandes angeregt werden. Denn nach dieser Näherung verläuft der elektrische Dipolübergang $S_0 \rightarrow S_1$ so schnell, daß die Kernkoordinaten während des Übergangs als konstant betrachtet werden können.

Demnach (s. Tab. 5.3.1) unterscheidet sich die Molekülstruktur des Grundzustandes für *P6C* am stärksten von der des angeregten Zustandes. Aber auch für *P4C* sind die Unterschiede größer als für die beiden Moleküle *P5C* und *P7C*. Der Grund für die Zunahme des Extinktionskoeffizienten von *P4C* nach *P5C* könnte die Abnahme der Stickstoff–Inversionsbarriere sein. Denn im angeregten Zustand sind die Aminobenzonitrile, in Analogie zu den Anilinen, vermutlich planarer als im Grundzustand (s. Kap. 6). Wegen der sehr großen N–Inversionsbarriere sind somit die FC–Faktoren des Übergangs $S_0 \rightarrow S_1$ für *P4C* kleiner als die für *P5C*.

5.3.2. Photostationäre Fluoreszenzspektren

Wie aus den in Abbildung 5.3.3 gezeigten photostationären Fluoreszenzspektren im Lösungsmittel CH_3CN deutlich wird, unterscheidet sich das Verhalten der Moleküle in der Reihe P4C–P7C deutlich voneinander. Zwar zeigen alle vier Moleküle eine duale Fluoreszenz, aber der relative Anteil der CT-Emission nimmt mit der Ringgröße stark zu. Für P4C beträgt das Verhältnis der Quantenausbeuten Φ'/Φ 0.41. Für P5C, P6C und P7C in CH_3CN bei 20°C dominiert dagegen die Fluoreszenz aus dem Ladungsübertragungszustand. Das Verhältnis Φ'/Φ steigt von 7.5 für P5C über 19.5 für P6C auf 25.5 für P7C. Eine ähnliche Zunahme des CT-Fluoreszenzanteils mit der Ringgröße wurde auch im Lösungsmittel Diethylether beobachtet (s. Tab. 5.3.2, Tab. 5.2.1).

PxC in CH_3CN	Φ'/Φ	$h\nu_{CT}^{max}$ [kK] _a	$h\nu_{LE}^{max}$ [kK] _b	E_{LE} [kK] _c	$\delta E(S_1)$ [kK] _d	$\delta E(S_0)$ [kK] _e	E_{rv}^{CT} [kK] _f	$h\nu_{abs}^{max}$ [kK] _g
P4C	0.41	20.1	27.6	30.6	3.7	3.0	10.5	34.2
P5C	7.5	20.0	27.8	30.8	2.7	3.0	10.8	33.5
P6C	19.5	20.8	27.4	30.0	3.4	2.6	9.2	33.5
P7C	25.5	20.5	28.0	30.7	2.4	2.7	10.1	33.1

Tab. 5.3.2: Spektrale Daten (vgl. Abb. 2.1.1) der Moleküle P4C–P7C in Acetonitril, abgeleitet aus Absorptions- und Fluoreszenzspektren bei 20°C.

(a) Maximum der CT-Fluoreszenz, (b) Maximum der LE-Fluoreszenz, (c) Energiedifferenz zwischen S_0 und LE aus dem Schnittpunkt von Absorptions- und Fluoreszenzspektrum, (d) Relaxationsenergie $\delta E(S_1) \equiv \delta E(FC^*(S_0) \rightarrow LE_{eq}) = h\nu_{abs}^{max} - E_{LE}$ im LE-Zustand nach der Anregung mit $h\nu_{abs}^{max}$, (e) Relaxationsenergie $\delta E(S_0) \equiv \delta E(FC_{LE} \rightarrow S_{0,eq}) = E_{LE} - h\nu_{LE}^{max}$ im Grundzustand nach der Emission aus dem LE-Zustand, (f) Rotverschiebung $E_{rv}^{CT} = E_{LE} - h\nu_{CT}^{max}$ des Maximums der CT-Fluoreszenz gegenüber E_{LE} , (g) Maximum der Absorption.

Die relative Intensität der Emissionsbanden hängt in CH_3CN , wie auch in Diethylether, deutlich von der Temperatur des Lösungsmittels ab (s. Abb. 5.3.4). Die Form und Lage

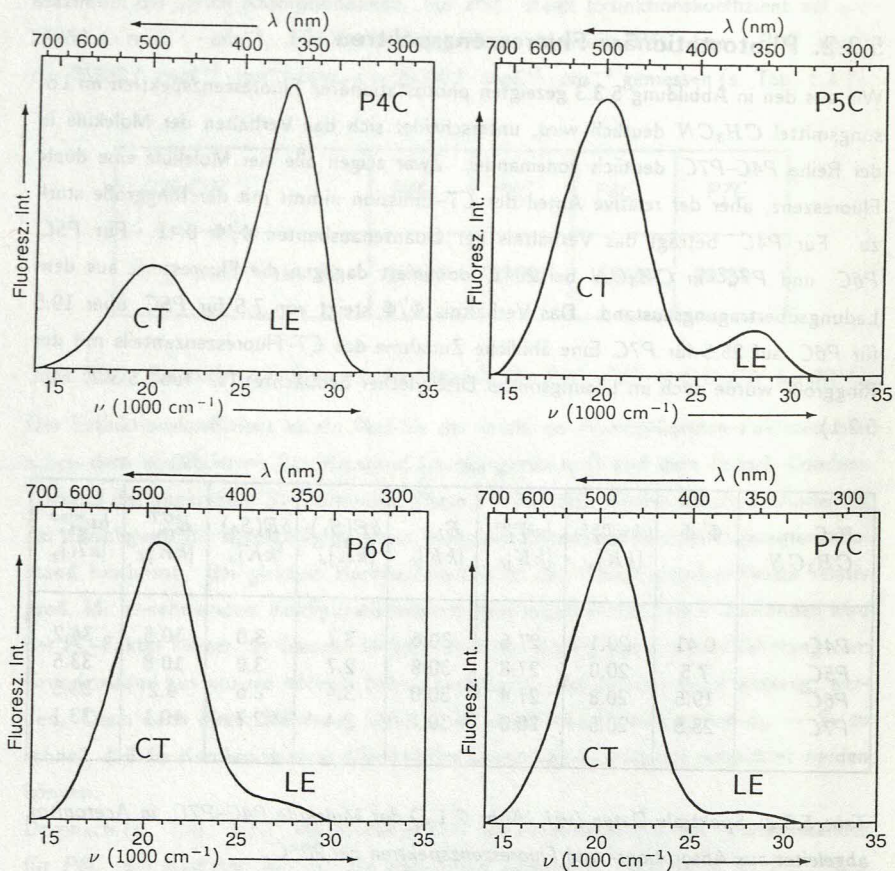


Abbildung 5.3.3: Fluoreszenzspektren von P4C, P5C, P6C und P7C in CH_3CN bei 20°C .

der kurzwelligen LE-Emission ändert sich kaum mit der Temperatur. Die CT-Fluoreszenz verschiebt sich dagegen mit abnehmender Temperatur bathochrom. Die Ursache hierfür ist die zunehmende relative Stabilisierung des Ladungsübertragungszustandes ($\mu(\text{CT}) > \mu(\text{LE})$) durch das bei tiefen Temperaturen polarer werdende Lösungsmittel.

Die wichtigsten Daten der photostationären Messungen sind in der Tabelle 5.3.2 zusammengefaßt.

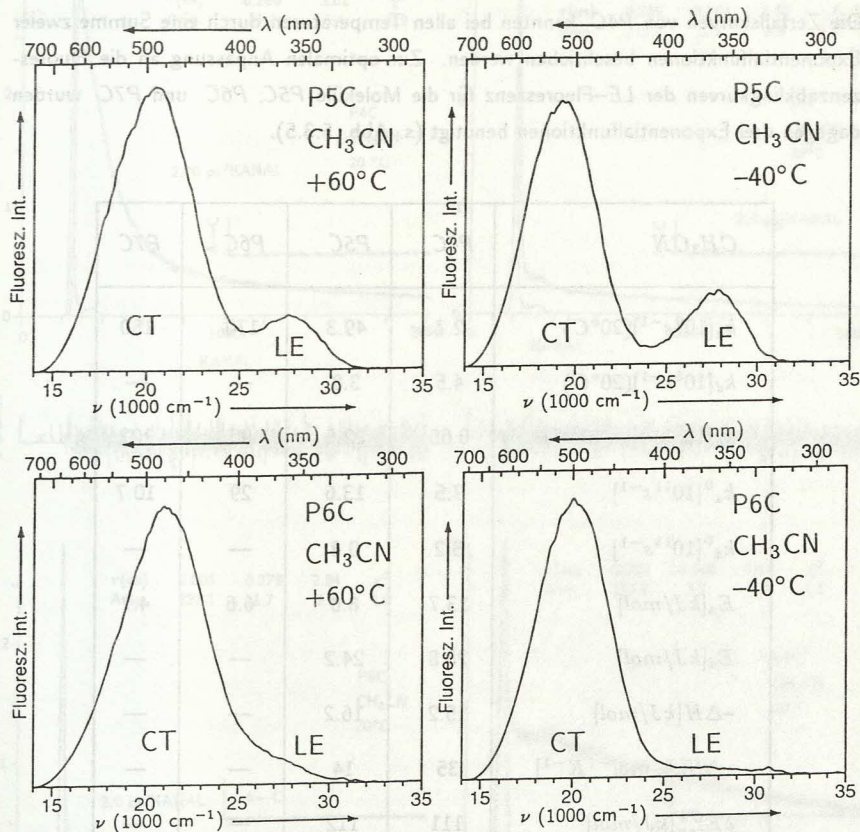


Abbildung 5.3.4: Fluoreszenzspektren von P5C und P6C in CH_3CN bei $+60^\circ\text{C}$ und -40°C .

5.3.3. Messungen der zeitaufgelösten Fluoreszenz

An den Molekülen der Reihe P4C–P7C wurden in CH_3CN zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen jeweils über den gesamten Temperaturbereich des flüssigen Lösungsmittels durchgeführt. Einige Fluoreszenzabklingkurven bei 20°C sind in der Abbildung 5.3.5 dargestellt.

Zwei und drei Abklingkomponenten

Die Zerfallskurven von *P4C* konnten bei allen Temperaturen durch eine Summe zweier Exponentialfunktionen beschrieben werden. Zur optimalen Anpassung an die Fluoreszenzabklingkurven der *LE*-Fluoreszenz für die Moleküle *P5C*, *P6C* und *P7C* wurden dagegen drei Exponentialfunktionen benötigt (s. Abb. 5.3.5).

<i>CH</i> ₃ <i>CN</i>	<i>P4C</i>	<i>P5C</i>	<i>P6C</i>	<i>P7C</i>
$k_a[10^9 s^{-1}](20^\circ C)$	2.7	49.3	170	150
$k_d[10^8 s^{-1}](20^\circ C)$	4.5	3.8	—	—
$k_a[10^9 s^{-1}](-40^\circ C)$	0.66	22.6	90	102
$k_a^0[10^{11} s^{-1}]$	7.5	13.6	29	10.7
$k_d^0[10^{13} s^{-1}]$	5.2	0.8	—	—
$E_a[kJ/mol]$	13.7	8.0	6.6	4.7
$E_d[kJ/mol]$	28.8	24.2	—	—
$-\Delta H[kJ/mol]$	15.2	16.2	—	—
$-\Delta S[J \cdot mol^{-1} K^{-1}]$	35	14	—	—
$\delta E_{rep}^{CT}[kJ/mol]$	111	112	—	—
$E_{rv}^{CT}[kJ/mol]$	125	129	111	121

Tab. 5.3.3: Thermodynamische und kinetische Daten von *P4C*, *P5C*, *P6C* und *P7C* in *CH*₃*CN*. Die Werte für k_d , k_d^0 , E_d , $-\Delta H$, $-\Delta S$ und δE_{rep}^{CT} konnten für *P6C* und *P7C* aufgrund der im Text beschriebenen Schwierigkeiten nicht bestimmt werden.

Die Komponente mit der mittleren Lebensdauer im Bereich einiger hundert Pikosekunden trägt zum gesamten Fluoreszenzzerfall nur wenig bei (s. Abb. 5.3.5).

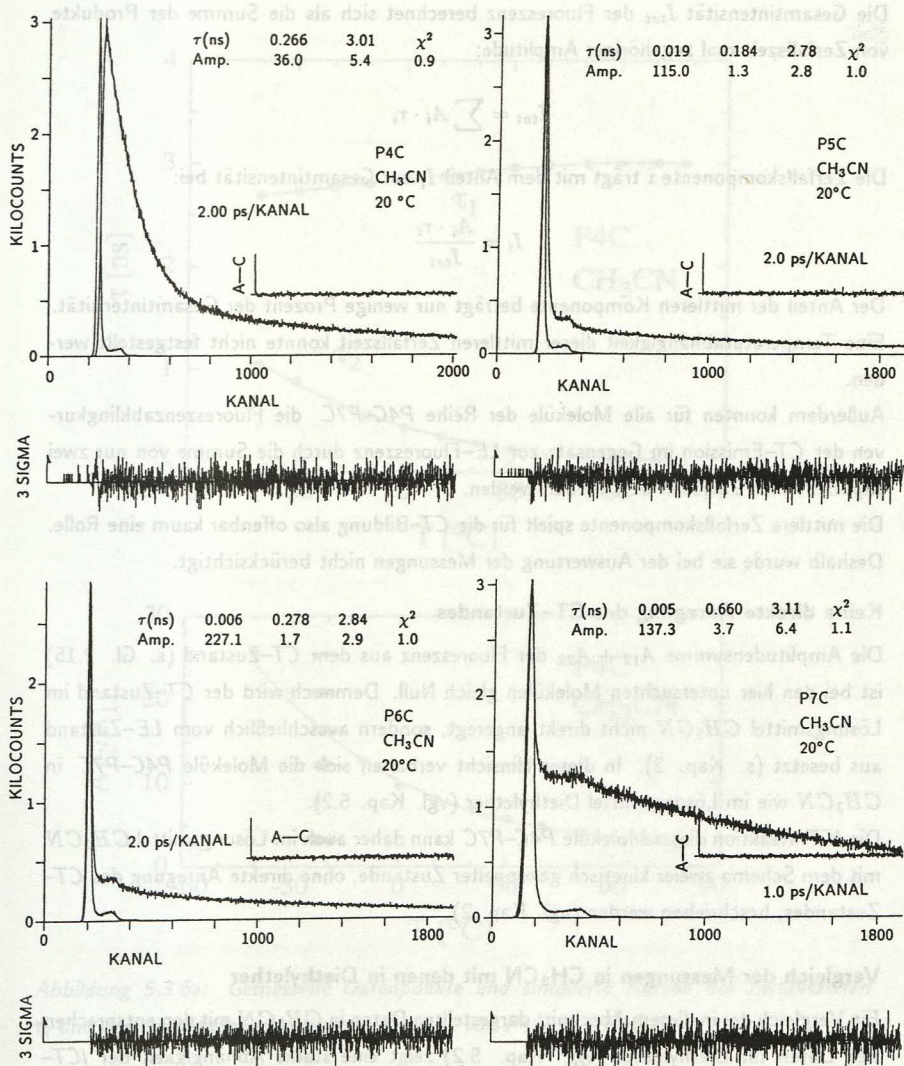


Abbildung 5.3.5: Fluoreszenzabklingkurven von P4C, P5C, P6C und P7C in CH₃CN bei 20 °C. Anregungswellenlänge $\lambda_{exc} = 298$ nm, Beobachtungswellenlänge $\lambda_{em} = 350$ nm. Zugehörige photostationäre Spektren: siehe Abbildung 5.3.3.

Die Gesamtintensität I_{tot} der Fluoreszenz berechnet sich als die Summe der Produkte von Zerfallszeit mal zugehöriger Amplitude:

$$I_{tot} = \sum A_i \cdot \tau_i$$

Die Zerfallskomponente i trägt mit dem Anteil I_i zur Gesamtintensität bei:

$$I_i = \frac{A_i \cdot \tau_i}{I_{tot}}$$

Der Anteil der mittleren Komponente beträgt nur wenige Prozent der Gesamtintensität. Eine Temperaturabhängigkeit dieser mittleren Zerfallszeit konnte nicht festgestellt werden.

Außerdem konnten für alle Moleküle der Reihe $P4C-P7C$ die Fluoreszenzabklingkurven der CT -Emission im Gegensatz zur LE -Fluoreszenz durch die Summe von nur zwei exponentiellen Zerfällen beschrieben werden.

Die mittlere Zerfallskomponente spielt für die CT -Bildung also offenbar kaum eine Rolle. Deshalb wurde sie bei der Auswertung der Messungen nicht berücksichtigt.

Keine direkte Anregung des CT -Zustandes

Die Amplitudensumme $A_{12} + A_{22}$ der Fluoreszenz aus dem CT -Zustand (s. Gl. 2.15) ist bei den hier untersuchten Molekülen gleich Null. Demnach wird der CT -Zustand im Lösungsmittel CH_3CN nicht direkt angeregt, sondern ausschließlich vom LE -Zustand aus besetzt (s. Kap. 2). In dieser Hinsicht verhalten sich die Moleküle $P4C-P7C$ in CH_3CN wie im Lösungsmittel Diethylether (vgl. Kap. 5.2).

Die ICT -Reaktion dieser Moleküle $P4C-P7C$ kann daher auch im Lösungsmittel CH_3CN mit dem Schema zweier kinetisch gekoppelter Zustände, ohne direkte Anregung des CT -Zustandes, beschrieben werden (vgl. Kap. 2).

Vergleich der Messungen in CH_3CN mit denen in Diethylether

Ein Vergleich der in diesem Abschnitt dargestellten Daten in CH_3CN mit den entsprechenden Daten für Diethylether (vgl. Kap. 5.2) zeigt eine starke Abhängigkeit der ICT -Reaktionsgeschwindigkeit von der Polarität des Lösungsmittels. Die Geschwindigkeitskonstante k_a der CT -Bildung wird mit zunehmender Polarität größer, weshalb in dem sehr polaren Lösungsmittel CH_3CN die ICT -Reaktion wesentlich schneller (s. Tab. 5.3.3) als im weniger polaren Lösungsmittel Diethylether (s. Tab. 5.2.2) abläuft.

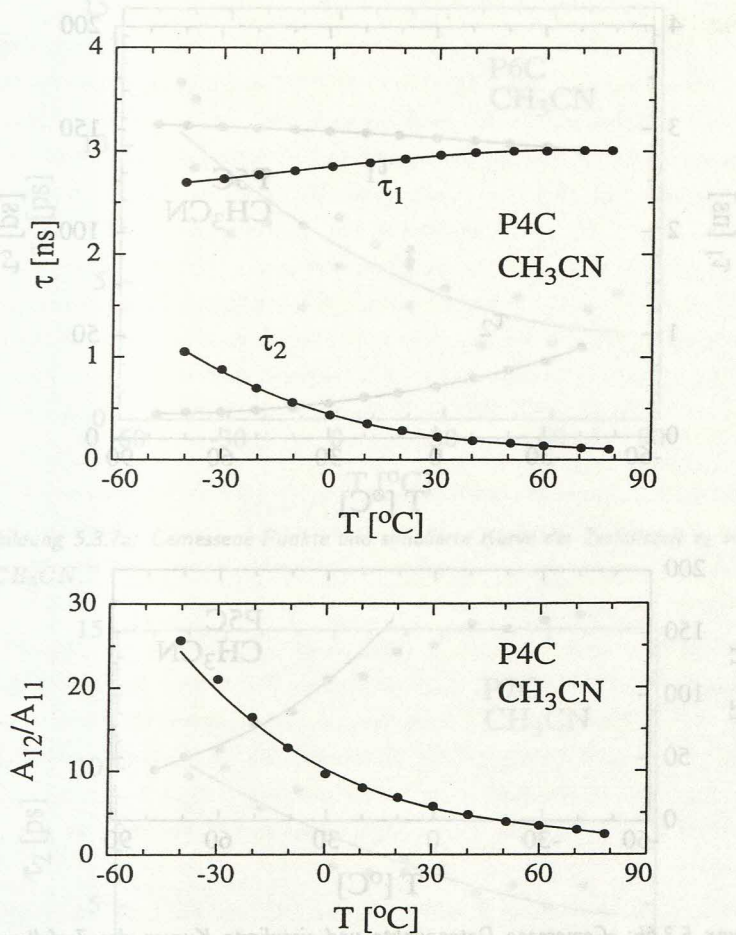


Abbildung 5.3.6a: Gemessene Datenpunkte und simulierte Kurven der Zerfallszeiten τ_i und des Amplitudenverhältnisses A_{12}/A_{11} von P4C in CH_3CN .

Experimentelle Probleme bei der Bestimmung der Abklingzeiten τ_i und der Amplituden A_i

Die schnelle Abklingzeit τ_2 liegt bei den Molekülen P5C, P6C und P7C im Bereich hoher Temperaturen unterhalb von 10 ps (s. Abb. 5.3.6, 5.3.7). Für P6C und P7C wird bei

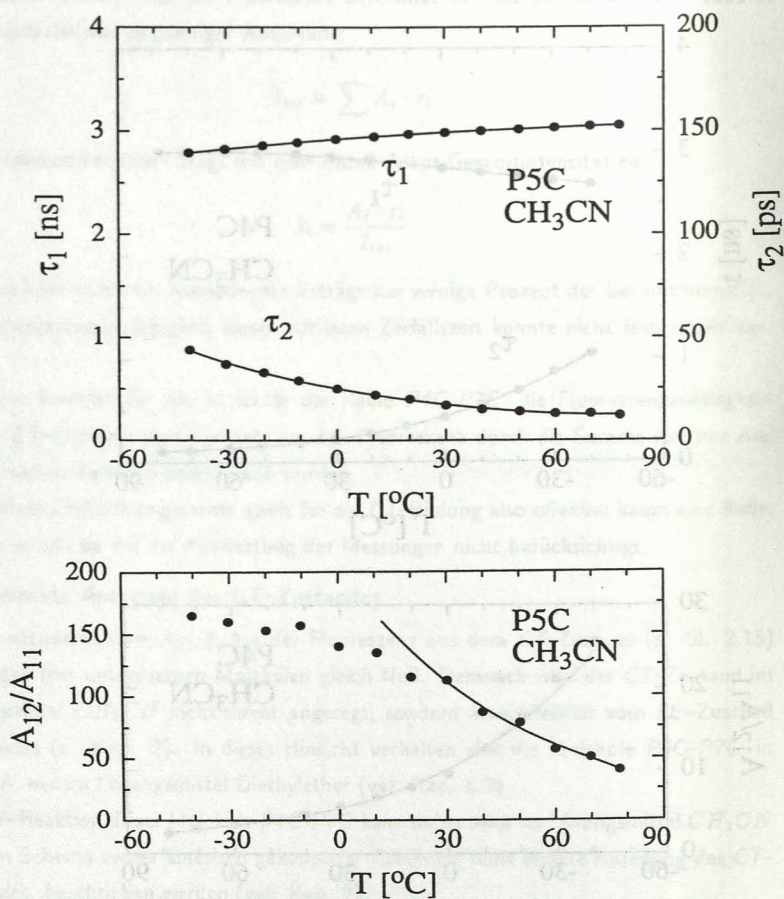


Abbildung 5.3.6b: Gemessene Datenpunkte und simulierte Kurven der Zerfallszeiten τ_1 und des Amplitudenverhältnisses A_{12}/A_{11} von P5C in CH_3CN .

Temperaturen nahe des Siedepunktes von CH_3CN ($T_{\text{Sdp}} = 81^{\circ}\text{C}$) die Zeitauflösung der Meßapparatur von ca. 3 ps (s. Kap. 3.3.3) erreicht. Deshalb ist eine genaue Bestimmung der Zeit τ_2 in diesen Fällen kaum möglich. Bei tieferen Temperaturen können die Abklingzeiten dagegen korrekt gemessen werden. Aus dem Temperaturverlauf von k_a , insbesondere im Temperaturbereich unterhalb von 0°C , kann somit die Aktivierungsenergie

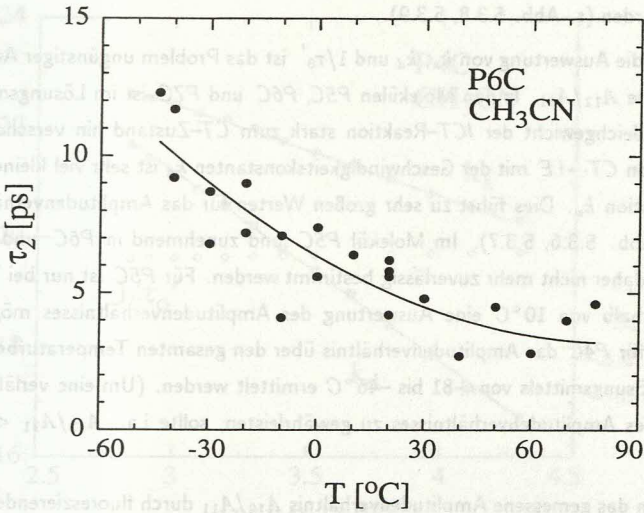


Abbildung 5.3.7a: Gemessene Punkte und simulierte Kurve der Zerfallszeit τ_2 von P6C in CH₃CN.

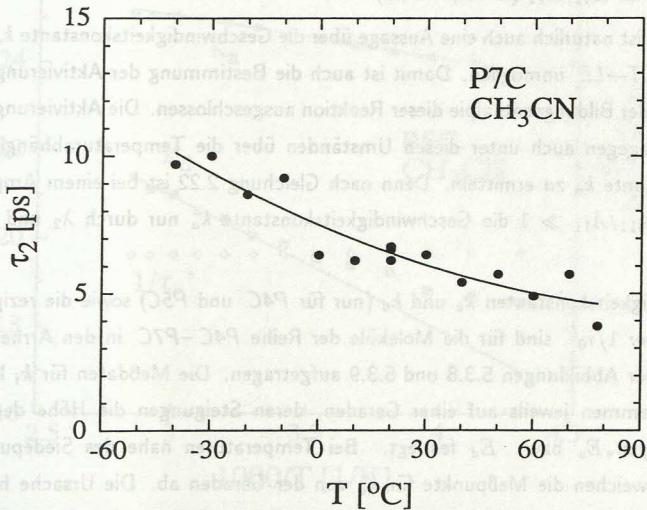


Abbildung 5.3.7b: Gemessene Punkte und simulierte Kurve der Zerfallszeit τ_2 von P7C in CH₃CN.

E_a ermittelt werden (s. Abb. 5.3.8, 5.3.9).

Schwieriger für die Auswertung von k_a , k_d und $1/\tau_0'$ ist das Problem ungünstiger Amplitudenverhältnisse A_{12}/A_{11} . In den Molekülen *P5C*, *P6C* und *P7C* ist im Lösungsmittel CH_3CN das Gleichgewicht der *ICT*-Reaktion stark zum *CT*-Zustand hin verschoben. Die Rückreaktion $CT \rightarrow LE$ mit der Geschwindigkeitskonstanten k_d ist sehr viel kleiner als die der Hinreaktion k_a . Dies führt zu sehr großen Werten für das Amplitudenverhältnis A_{12}/A_{11} (s. Abb. 5.3.6, 5.3.7). Im Molekül *P5C* und zunehmend in *P6C* und *P7C* kann A_{12}/A_{11} daher nicht mehr zuverlässig bestimmt werden. Für *P5C* ist nur bei Temperaturen oberhalb von $10^\circ C$ eine Auswertung des Amplitudenverhältnisses möglich. Dagegen kann für *P4C* das Amplitudenverhältnis über den gesamten Temperaturbereich des flüssigen Lösungsmittels von $+81$ bis $-46^\circ C$ ermittelt werden. (Um eine verlässliche Bestimmung des Amplitudenverhältnisses zu gewährleisten, sollte i.a. $A_{12}/A_{11} < 100$ sein.)

Zusätzlich kann das gemessene Amplitudenverhältnis A_{12}/A_{11} durch fluoreszierende Verunreinigungen verfälscht werden. Falls bei photochemisch instabilen Molekülen durch die Laserbestrahlung fluoreszierende Photoprodukte erzeugt werden, resultiert dies in zu kleinen Werten für A_{12}/A_{11} (s. Kap. 5.4.3).

In diesen Fällen ist natürlich auch eine Aussage über die Geschwindigkeitskonstante k_d der Rückreaktion $CT \rightarrow LE$ unmöglich. Damit ist auch die Bestimmung der Aktivierungsenergie E_d sowie der Bildungsenthalpie dieser Reaktion ausgeschlossen. Die Aktivierungsenergie E_a ist dagegen auch unter diesen Umständen über die Temperaturabhängigkeit der Ratenkonstante k_a zu ermitteln. Denn nach Gleichung 2.22 ist bei einem Amplitudenverhältnis $A_{12}/A_{11} \gg 1$ die Geschwindigkeitskonstante k_a nur durch λ_2 und $1/\tau_0$ bestimmt.

Die Geschwindigkeitskonstanten k_a und k_d (nur für *P4C* und *P5C*) sowie die reziproke *CT*-Lebensdauer $1/\tau_0'$ sind für die Moleküle der Reihe *P4C*–*P7C* in den Arrhenius-Diagrammen der Abbildungen 5.3.8 und 5.3.9 aufgetragen. Die Meßdaten für k_i liegen in allen Diagrammen jeweils auf einer Geraden, deren Steigungen die Höhe der Aktivierungsenergien E_a bzw. E_d festlegt. Bei Temperaturen nahe des Siedepunktes von CH_3CN weichen die Meßpunkte für k_a von der Geraden ab. Die Ursache hierfür sind apparative Schwierigkeiten bei der Messung sehr kurzer Zeiten neben langen Zeiten und ungünstigem Amplitudenverhältnis. In diesem Temperaturbereich werden daher zu geringe Werte für k_a aufgrund zu langer Zerfallszeiten τ_2 bestimmt. Deshalb wurden

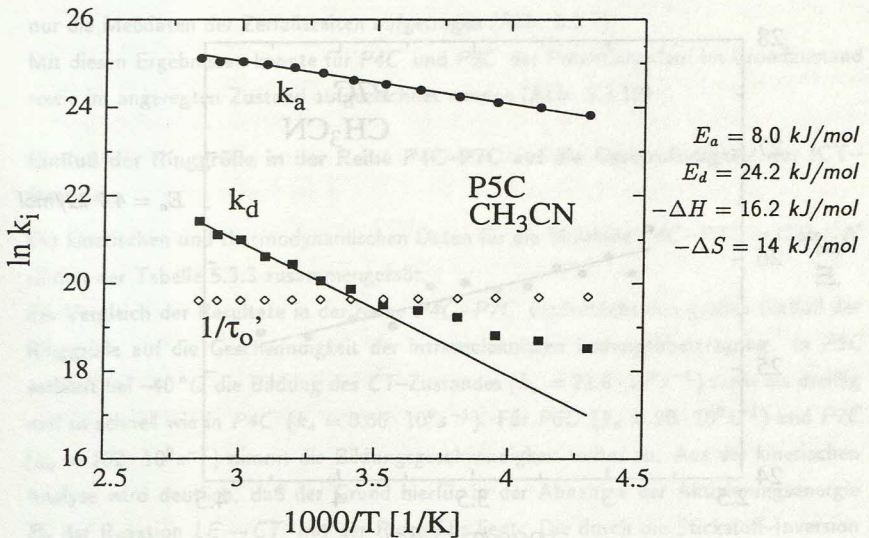
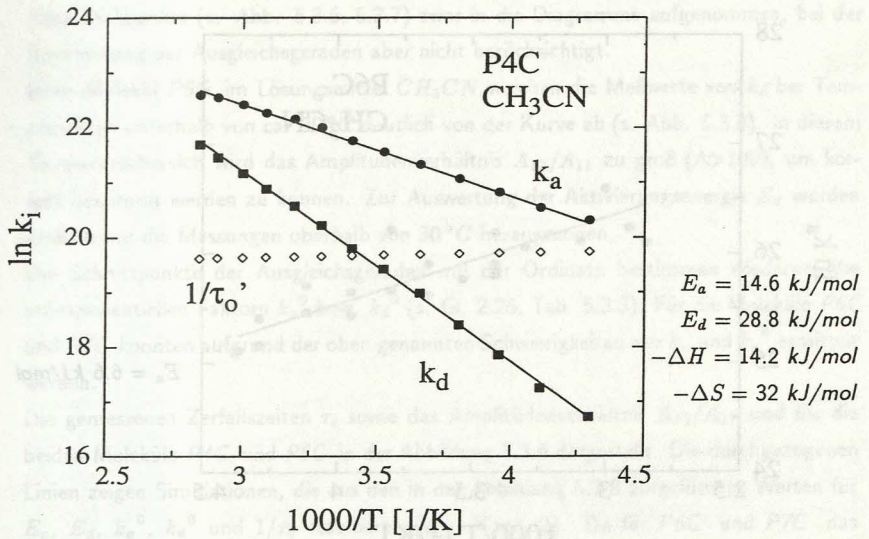


Abbildung 5.3.8: Geschwindigkeitskonstanten k_a und k_d sowie reziproke Lebensdauer des CT-Zustandes $1/\tau_0'$ für P4C und P5C in CH_3CN .

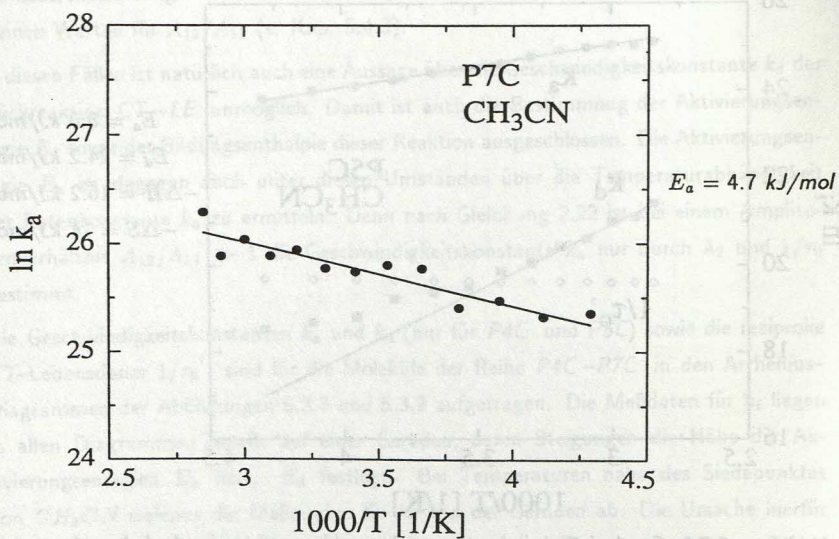
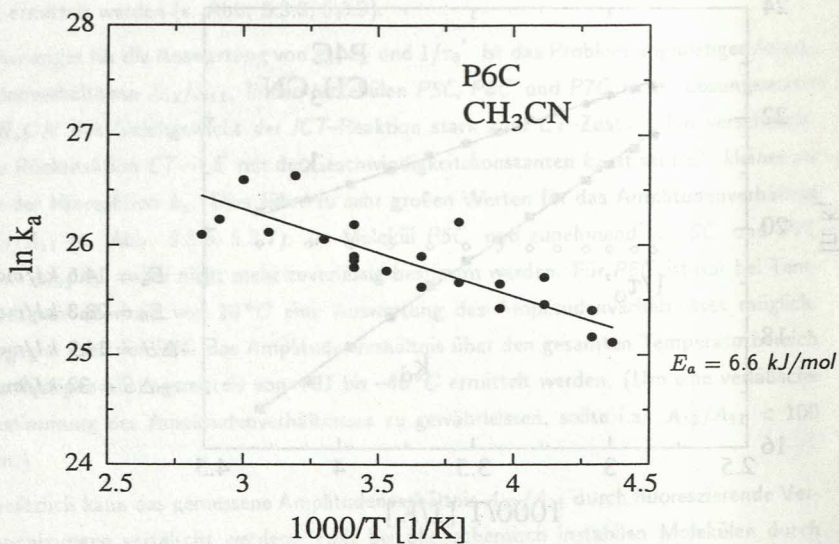


Abbildung 5.3.9: Geschwindigkeitskonstante k_a für P6C und P7C in CH_3CN .

diese Meßpunkte (s. Abb. 5.3.6, 5.3.7) zwar in die Diagramme aufgenommen, bei der Bestimmung der Ausgleichsgeraden aber nicht berücksichtigt.

Beim Molekül P5C im Lösungsmittel CH_3CN weichen die Meßwerte von k_d bei Temperaturen unterhalb von ca. $30^\circ C$ deutlich von der Kurve ab (s. Abb. 5.3.8). In diesem Temperaturbereich wird das Amplitudenverhältnis A_{12}/A_{11} zu groß ($A > 100$), um korrekt bestimmt werden zu können. Zur Auswertung der Aktivierungsenergie E_d wurden deshalb nur die Messungen oberhalb von $30^\circ C$ herangezogen.

Die Schnittpunkte der Ausgleichsgeraden mit der Ordinate bestimmen wiederum die präexponentiellen Faktoren k_a^0 bzw. k_d^0 (s. Gl. 2.25, Tab. 5.3.3). Für die Moleküle P6C und P7C konnten aufgrund der oben genannten Schwierigkeiten nur k_a und k_a^0 ermittelt werden.

Die gemessenen Zerfallszeiten τ_i sowie das Amplitudenverhältnis A_{12}/A_{11} sind für die beiden Moleküle P4C und P5C in der Abbildung 5.3.6 dargestellt. Die durchgezogenen Linien zeigen Simulationen, die aus den in der Abbildung 5.3.8 aufgeführten Werten für E_a , E_d , k_a^0 , k_d^0 und $1/\tau_0$ resultieren (vgl. Kap. 2). Da für P6C und P7C das Amplitudenverhältnis A_{12}/A_{11} nicht gemessen werden konnte, sind für diese Moleküle nur die Meßdaten der Zerfallszeiten aufgetragen (Abb. 5.3.7).

Mit diesen Ergebnissen konnte für P4C und P5C der Potentialverlauf im Grundzustand sowie im angeregten Zustand aufgezeichnet werden (Abb. 5.3.10).

Einfluß der Ringgröße in der Reihe P4C–P7C auf die Geschwindigkeit der ICT–Reaktion

Die kinetischen und thermodynamischen Daten für die Moleküle P4C–P7C in CH_3CN sind in der Tabelle 5.3.3 zusammengefaßt.

Ein Vergleich der Resultate in der Reihe P4C–P7C verdeutlicht den großen Einfluß der Ringgröße auf die Geschwindigkeit der intramolekularen Ladungsübertragung. In P5C verläuft bei $-40^\circ C$ die Bildung des CT–Zustandes ($k_a = 22.6 \cdot 10^9 s^{-1}$) mehr als dreißigmal so schnell wie in P4C ($k_a = 0.66 \cdot 10^9 s^{-1}$). Für P6C ($k_a = 90 \cdot 10^9 s^{-1}$) und P7C ($k_a = 102 \cdot 10^9 s^{-1}$) nimmt die Bildungsgeschwindigkeit weiter zu. Aus der kinetischen Analyse wird deutlich, daß der Grund hierfür in der Abnahme der Aktivierungsenergie E_a der Reaktion $LE \rightarrow CT$ mit der Ringgröße liegt. Die durch die Stickstoff–Inversion hervorgerufene Barriere E_a (s.u.) sinkt von 13.7 kJ/mol (P4C) über 8.0 kJ/mol (P5C) und 6.6 kJ/mol (P6C) auf 4.7 kJ/mol (P7C). Der Wert von E_a für P7C konnte aufgrund der oben beschriebenen experimentellen Schwierigkeiten nur ungenau bestimmt werden

und stellt eher einen unteren Grenzwert für E_a dar.

Vergleich Acetonitril/Diethylether

Im Lösungsmittel Diethylether konnten die Aktivierungsenergien E_a und E_d für die drei Moleküle $P5C$, $P6C$ und $P7C$ gemessen werden (s. Kap. 5.2). Für $P5C$ ist die Barriere 7.2 kJ/mol hoch, für $P6C$ bzw. $P7C$ betragen die Werte 6.0 kJ/mol bzw. 6.9 kJ/mol. Damit unterscheiden sich die Aktivierungsenergien E_a für die Moleküle $P5C$ und $P6C$ in den beiden Lösungsmitteln Diethylether und CH_3CN nur geringfügig. Die Polarität des Lösungsmittels hat für die untersuchten Ringmoleküle offenbar kaum einen Einfluß auf E_a . Der Übergangszustand wird durch das Lösungsmittel somit gegenüber dem LE -Zustand nicht stabilisiert. Die Ladungsübertragung hat zu diesem Zeitpunkt der Reaktion also noch nicht stattgefunden. Denn die Aktivierungsenergie eines Übergangszustandes mit Ladungsübertragungscharakter müßte bei Zunahme der Lösungsmittelpolarität kleiner werden. Eine solche Polaritätsabhängigkeit von E_a wird z.B. bei $DMABN$ in der Reihe der Dialkylether beobachtet [8,9]. Bei den hier untersuchten Molekülen der Reihe $P4C$ - $P7C$ liegt dagegen ein anderer Reaktionsmechanismus vor: die weitgehend polaritätsunabhängige Inversionsbarriere des Aminostickstoffs bestimmt hier die Höhe der Aktivierungsenergie. Diese Inversion ist primär nicht mit einer Ladungsübertragung verbunden und wird deshalb vom Lösungsmittel nicht stabilisiert. Nur für $P7C$ nimmt der Wert von E_a beim Übergang von Diethylether zu CH_3CN ab (s. Tab. 5.3.3). Hierbei ist zu berücksichtigen, daß die Messungen für $P7C$ in CH_3CN aufgrund der extrem kurzen Zerfallszeiten τ_2 ungenauer als die übrigen Messungen sind. Der Fehler in der Bestimmung von E_a kann hier einige kJ/mol betragen. Im Rahmen der Meßungenauigkeit ist die Barrierrhöhe E_a somit auch für $P7C$ in Diethylether und CH_3CN etwa gleich groß.

Im Lösungsmittel CH_3CN trägt außerdem die Zunahme des präexponentiellen Faktors k_a^0 zur Beschleunigung des Ladungstransfers in der Reihe $P4C$ - $P6C$ bei. Auch im Lösungsmittel Diethylether wurde für die Geschwindigkeitskonstante k_a der intramolekularen Ladungsübertragung eine starke Zunahme mit der Ringgröße festgestellt (s. Kap. 5.2).

N-Inversion

Die Änderung der Geschwindigkeitskonstanten k_a kann in CH_3CN , wie auch schon in Diethylether, in der Reihe $P4C$ - $P7C$ durch die Abnahme der Stickstoff-Inversionsbarriere mit der Ringgröße erklärt werden (s. Kap. 5.2, Kap. 6). Die zunehmende Flexibilität der

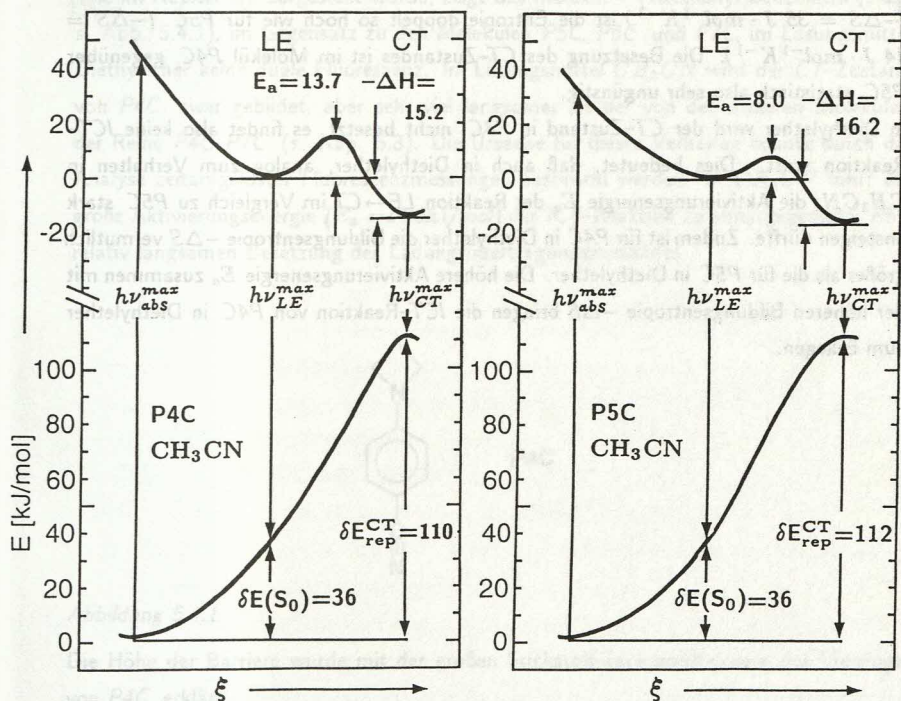


Abbildung 5.3.10: Potentialkurven von P4C und P5C in CH_3CN .

größeren Ringe führt zudem zu einer stärkeren vibronischen Kopplung von LE und CT. Hierdurch steigt der Wert für den präexponentiellen Faktor k_a^0 an. Besonders deutlich wird die unterschiedliche ICT-Reaktionsgeschwindigkeit beim Vergleich der Moleküle P4C und P5C. Die Aktivierungsenergie E_a der Reaktion $LE \rightarrow CT$ liegt in P4C um 5.7 kJ/mol höher als in P5C. Erklärt wird dies durch die höhere Barriere der N-Inversion im 'Vierring' N-Methylazeditin mit 41.8 kJ/mol gegenüber dem 'Fünfring' N-Methylpyrrolidin mit 34.7 kJ/mol (s. Kap. 6).

Der Ladungsübertragungszustand wird im Molekül P5C ($-\Delta H = 16.2$ kJ/mol) et-

was stärker stabilisiert als in $P4C$ ($-\Delta H = 15.2 \text{ kJ/mol}$). Der Unterschied in der Stabilisierungsentropie $-\Delta S$ der Reaktion $LE \rightleftharpoons CT$ ist dagegen viel größer. Für $P4C$ ($-\Delta S = 35 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) ist die Entropie doppelt so hoch wie für $P5C$ ($-\Delta S = 14 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$). Die Besetzung des CT -Zustandes ist im Molekül $P4C$ gegenüber $P5C$ statistisch also sehr ungünstig.

In Diethylether wird der CT -Zustand in $P4C$ nicht besetzt, es findet also keine ICT -Reaktion statt. Dies bedeutet, daß auch in Diethylether, analog zum Verhalten in CH_3CN , die Aktivierungsenergie E_a der Reaktion $LE \rightarrow CT$ im Vergleich zu $P5C$ stark ansteigen dürfte. Zudem ist für $P4C$ in Diethylether die Bildungsentropie $-\Delta S$ vermutlich größer als die für $P5C$ in Diethylether. Die höhere Aktivierungsenergie E_a zusammen mit der höheren Bildungsentropie $-\Delta S$ bringen die ICT -Reaktion von $P4C$ in Diethylether zum Erliegen.

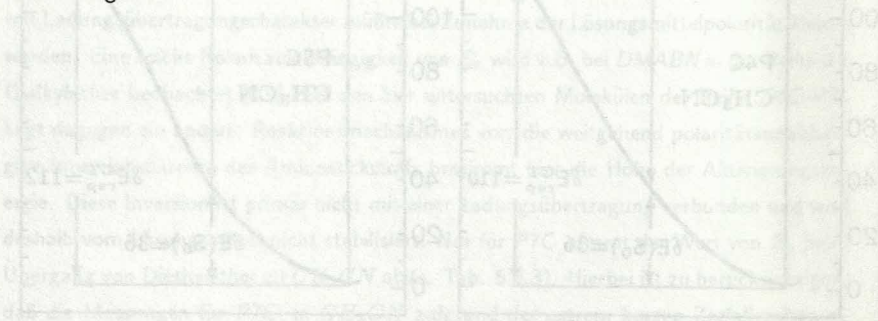
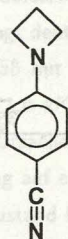


Abbildung 5.3.10: Temperaturabhängigkeit der Aktivierungsentropie AS für die Reaktion $LE \rightarrow CT$ in $P4C$ (links) und $P5C$ (rechts). Die y-Achse zeigt AS in $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ und die x-Achse zeigt die Temperatur T in K .

Die Aktivierungsentropie AS für die Reaktion $LE \rightarrow CT$ in $P4C$ ist im Vergleich zu $P5C$ um ca. 20 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ höher. Dies ist auf die höhere Ordnung im CT -Zustand von $P4C$ zurückzuführen. Die Aktivierungsentropie AS für die Reaktion $LE \rightarrow CT$ in $P5C$ ist im Vergleich zu $P4C$ um ca. 20 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ niedriger. Dies ist auf die höhere Ordnung im CT -Zustand von $P5C$ zurückzuführen. Die Aktivierungsentropie AS für die Reaktion $LE \rightarrow CT$ in $P4C$ ist im Vergleich zu $P5C$ um ca. 20 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ höher. Dies ist auf die höhere Ordnung im CT -Zustand von $P4C$ zurückzuführen. Die Aktivierungsentropie AS für die Reaktion $LE \rightarrow CT$ in $P5C$ ist im Vergleich zu $P4C$ um ca. 20 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ niedriger. Dies ist auf die höhere Ordnung im CT -Zustand von $P5C$ zurückzuführen.

5.4. P4C in Alkylnitrilen

Wie im Kapitel 5.2 dargestellt wurde, zeigt das Molekül 4-(Azetidinyl)benzonnitril (*P4C*, s. Abb. 5.4.1), im Gegensatz zu den Molekülen *P5C*, *P6C* und *P7C*, im Lösungsmittel Diethylether keine duale Fluoreszenz. Im Lösungsmittel CH_3CN wird der *CT*-Zustand von *P4C* zwar gebildet, aber sehr viel langsamer als der von den anderen Molekülen der Reihe *P4C*–*P7C* (s. Kap. 5.3). Die Ursache für dieses Verhalten konnte durch die Analyse zeitaufgelöster Fluoreszenzmessungen bestimmt werden. In CH_3CN führt die große Aktivierungsenergie ($E_a = 14.6 \text{ kJ/mol}$) der *ICT*-Reaktion zu einer gegenüber *P5C* relativ langsamen Besetzung des Ladungsübertragungszustandes.



P4C

Abbildung 5.4.1

Die Höhe der Barriere wurde mit der großen Stickstoff-Inversionsbarriere des Vierrings von *P4C* erklärt.

Für die Moleküle *P5C* und *P6C* ist die Aktivierungsenergie E_a dieser Inversionsbarriere in den beiden Lösungsmitteln Diethylether und CH_3CN annähernd gleich groß und hängt damit nicht von der Polarität des Lösungsmittels ab.

Daher ist zu erwarten, daß auch für *P4C* die Aktivierungsenergie E_a der *ICT*-Reaktion unabhängig vom Lösungsmittel ist.

Zur Überprüfung dieser Annahme wurde die Reaktionsdynamik von *P4C* in einer Reihe von Alkylnitrilen untersucht. In der Reihe CH_3CN , C_2H_5CN , C_3H_7CN und C_4H_9CN sinkt die Dielektrizitätskonstante von $\epsilon_0 = 37.5$ auf $\epsilon_0 = 17.4$ (s. Kap. 4.1). In allen vier Lösungsmitteln ist *P4C* dual fluoreszent, d.h. es kann Fluoreszenz sowohl aus dem *LE*-Zustand als auch aus dem *CT*-Zustand gemessen werden. Diese Lösungsmittelreihe ist daher zur Untersuchung der *ICT*-Reaktionsgeschwindigkeit von *P4C* gut geeignet.

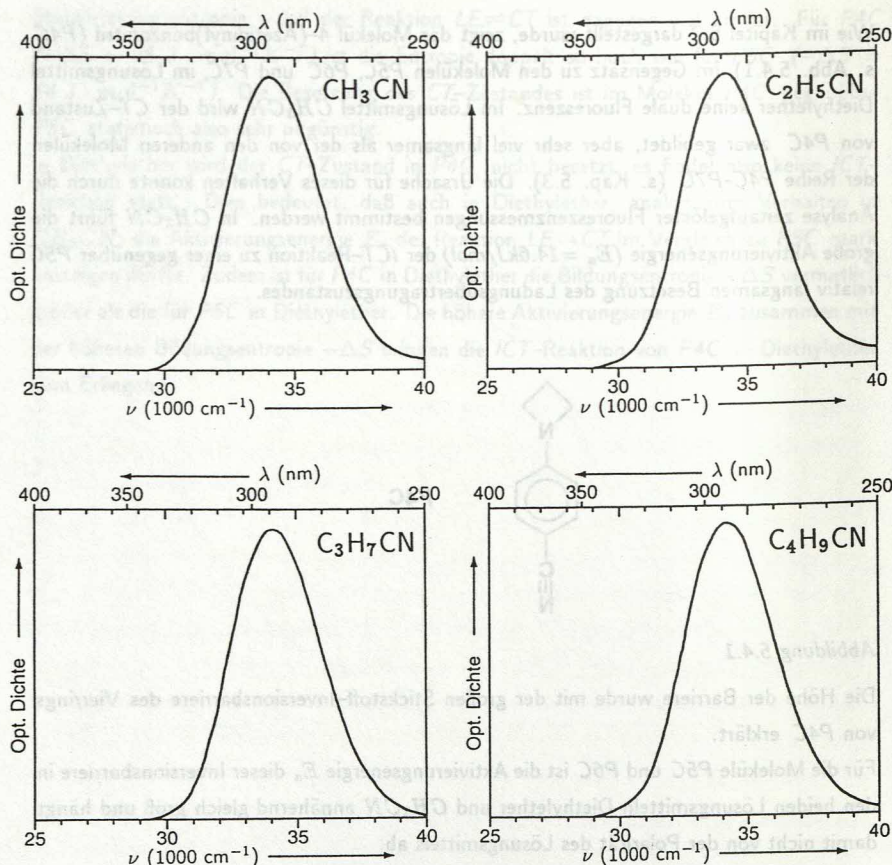


Abbildung 5.4.2: Absorptionsspektren von P4C in CH_3CN , $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{CN}$ und $\text{C}_4\text{H}_9\text{CN}$ bei 20°C .

5.4.1. Absorptionsspektren

Die bei 20°C aufgenommenen Absorptionsspektren von P4C in der Reihe der Alkylnitrile sind in Abbildung 5.4.2 dargestellt. Das Maximum der unstrukturierten Absorptionsbande

liegt in allen Fällen bei 34.1 kK (s. Tab. 5.4.1), die Halbwertsbreite sinkt geringfügig von 4.54 kK für P4C über 4.48 und 4.38 kK für C_2H_5CN und C_3H_7CN auf 4.28 kK für C_4H_9CN . Diese praktisch identische Bandenform für die Absorption bedeutet, daß der Potentialverlauf des angeregten Zustandes oberhalb der Grundzustandskonfiguration in dieser Lösungsmittelreihe nicht von der Polarität des Lösungsmittels abhängt.

5.4.2. Photostationäre Fluoreszenzspektren

Abbildung 5.4.3 zeigt die photostationären Fluoreszenzspektren von P4C in den verschiedenen Alkylnitriden bei 20°C. In allen vier Lösungsmitteln zeigen die Spektren zwei Emissionsbanden, d.h. P4C emittiert aus zwei angeregten Zuständen. Die kurzwellige LE- und die langwellige CT-Fluoreszenz sind deutlich zu unterscheiden.

Die Lage der CT-Emission hängt deutlich vom Lösungsmittel ab: ihr Maximum $h\nu_{CT}^{max}$ verschiebt sich erwartungsgemäß mit abnehmender Polarität zu höheren Energien; in C_4H_9CN liegt das Maximum 1.0 kK höher als in CH_3CN (s. Tab. 5.4.1). Dieser Zusammenhang kann mehrere Ursachen haben.

Einerseits kann die Verschiebung auf eine zunehmende Stabilisierung des CT-Zustandes relativ zum lokal angeregten Zustand hinweisen. Bei dem Ladungsübertragungszustand CT mit seinem großen Dipolmoment [6] wäre dies auch zu erwarten.

Da aber $h\nu_{CT}^{max}$ ausschließlich die Energiedifferenz zwischen dem CT-Zustand und seinem Franck-Condon-Grundzustand beschreibt (s. Abb. 2.1.1), kann andererseits die Verschiebung des Emissionsmaximums auch einer Änderung der Repulsionsenergie des Grundzustandes δE_{rep}^{CT} zugeschrieben werden. Ohne eine Bestimmung der Stabilisierungsenthalpien $-\Delta H$ (s. Tab. 5.4.4) ist eine Aussage über die Ursache der Rotverschiebung von $h\nu_{max}^{CT}$ daher nicht zulässig (s. Kap. 2.1).

Das Maximum der LE-Fluoreszenz und ihre Halbwertsbreite ändern sich kaum mit der Polarität des Lösungsmittels (s. Tab. 5.4.1), trotz des recht großen LE-Dipolmomentes (s. Kap. 4.3). Dieses Verhalten der LE-Bande wird auch bei anderen Aminobenzonitriden beobachtet [9]. Die LE-Emission ähnelt hierin der Fluoreszenzbande von Dimethylanilin.

Verhältnis der Quantenausbeuten Φ'/Φ

Das Verhältnis Φ'/Φ der Quantenausbeuten von CT zu LE nimmt mit sinkender Polarität des Lösungsmittels kontinuierlich ab (s. Abb. 5.4.3). Am größten ist Φ'/Φ in CH_3CN mit 0.41 (s. Kap. 5.4.2.), in C_2H_5CN beträgt der Wert von Φ'/Φ nur noch 0.25 und in C_3H_7CN sinkt er auf 0.15. Am relativ schwächsten ist die CT-Emission in C_4H_9CN mit

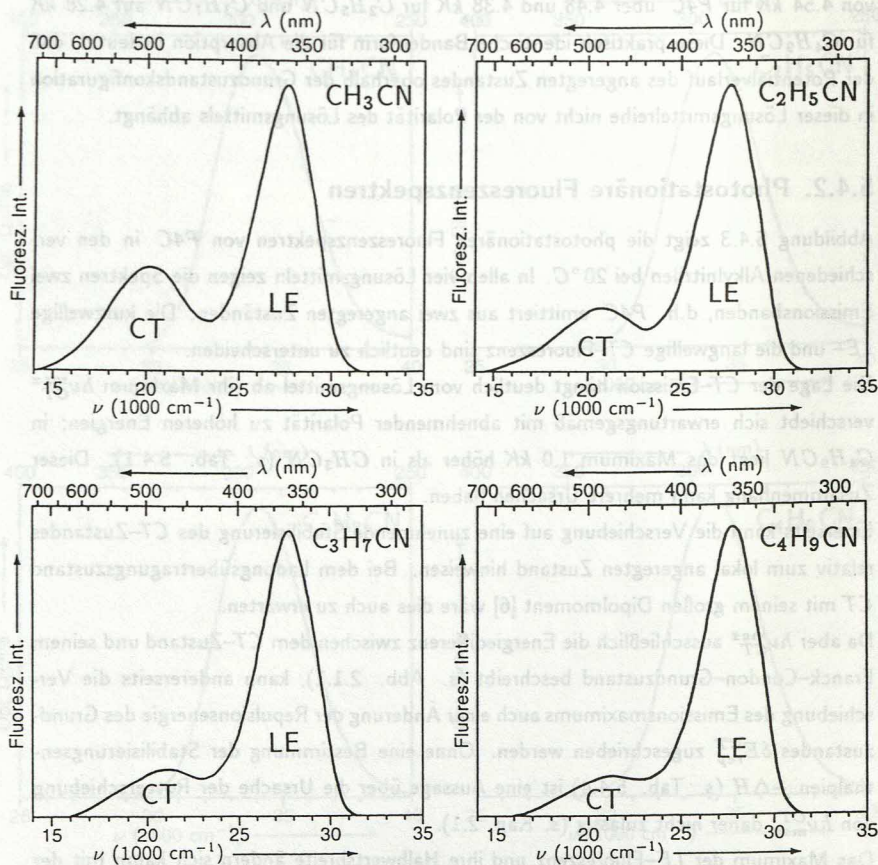


Abbildung 5.4.3: Fluoreszenzspektren von P4C in CH_3CN , $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{CN}$ und $\text{C}_4\text{H}_9\text{CN}$ bei 20°C .

$\Phi'/\Phi = 0.13$. Das Gleichgewicht der ICT-Reaktion verschiebt sich somit bei abnehmender Lösungsmittelpolarität zum LE-Zustand.

P4C in	ϵ_0	Φ'/Φ	$h\nu_{CT}^{max}$ [kK] _a	$h\nu_{LE}^{max}$ [kK] _b	E_{LE} [kK] _c	$\delta E(S_1)$ [kK] _d	$\delta E(S_0)$ [kK] _e	E_{rv}^{CT} [kK] _f	$h\nu_{abs}^{max}$ [kK] _g
<i>CH</i> ₃ <i>CN</i>	37.5	0.41	20.1	27.6	30.6	3.7	3.0	10.5	34.1
<i>C</i> ₂ <i>H</i> ₅ <i>CN</i>	27.2	0.25	20.6	27.7	30.6	3.5	2.9	10.0	34.1
<i>C</i> ₃ <i>H</i> ₇ <i>CN</i>	20.3	0.15	20.8	27.8	30.7	3.4	2.9	9.9	34.1
<i>C</i> ₄ <i>H</i> ₉ <i>CN</i>	17.4	0.13	21.1	27.8	30.6	3.5	2.8	9.6	34.1

Tab. 5.4.1: Spektrale Daten (vgl. Abb. 2.1.1) von P4C in Alkylnitrilen, abgeleitet aus Absorptions- und Fluoreszenzspektren bei 20°C.

(a) Maximum der CT-Fluoreszenz, (b) Maximum der LE-Fluoreszenz, (c) Energiedifferenz zwischen S_0 und LE aus dem Schnittpunkt von Absorptions- und Fluoreszenzspektrum, (d) Relaxationsenergie $\delta E(S_1) \equiv \delta E(FC^*(S_0) \rightarrow LE_{eq}) = h\nu_{abs}^{max} - E_{LE}$ im LE-Zustand nach der Anregung mit $h\nu_{abs}^{max}$, (e) Relaxationsenergie $\delta E(S_0) \equiv \delta E(FC_{LE} \rightarrow S_{0,eq}) = E_{LE} - h\nu_{LE}^{max}$ im Grundzustand nach der Emission aus dem LE-Zustand, (f) Rotverschiebung $E_{rv}^{CT} = E_{LE} - h\nu_{CT}^{max}$ des Maximums der CT-Fluoreszenz gegenüber E_{LE} , (g) Maximum der Absorption.

Temperaturabhängigkeit, Stevens-Ban-Auftragung

Um die Aktivierungsenergien E_a und E_d der ICT-Reaktion aus den stationären Spektren erhalten zu können, muß die Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses der Quantenausbeuten Φ'/Φ untersucht werden. Zu diesem Zweck wurden Fluoreszenzspektren über den gesamten Temperaturbereich der flüssigen Lösungsmittel (s. Tab. 4.1.1) gemessen. Abbildung 5.4.4 zeigt die Fluoreszenzspektren von P4C in *CH*₃*CN* bei +20 und -44°C. Aus der Auftragung des logarithmierten Verhältnisses der Quantenausbeuten Φ'/Φ von CT und LE gegen die reziproke Temperatur (Stevens-Ban-Auftragung) läßt sich sowohl die Aktivierungsenergie E_a im Tieftemperaturbereich (LTL) als auch die Stabilisierungsenthalpie $-\Delta H$ im Hochtemperaturbereich (HTL) ablesen (vgl. Kap 2.2). Der Stevens-Ban-Plot von P4C in *CH*₃*CN* ist in Abbildung 5.4.5 dargestellt.

Aus der Steigung der durch die Meßwerte im Tieftemperaturbereich gelegten Geraden läßt sich die Aktivierungsenergie errechnen. Im abgebildeten Fall erhält man $E_a =$

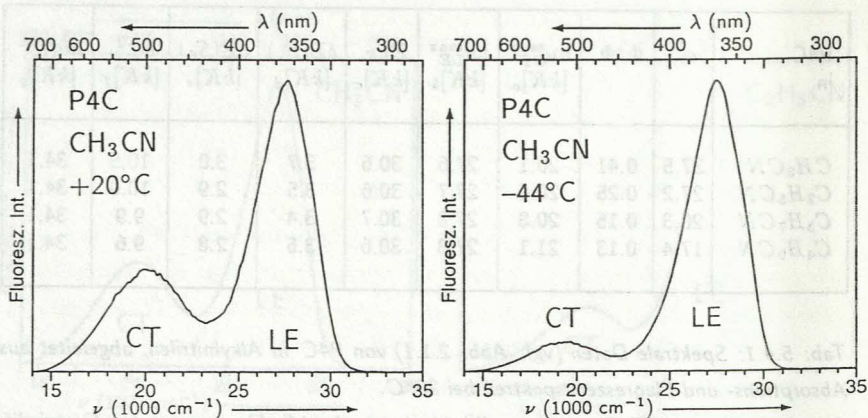


Abbildung 5.4.4: Fluoreszenzspektren von P4C in CH_3CN bei $+20$ und $-44^\circ C$.

16.1 kJ/mol . Im Hochtemperaturbereich dagegen wird der lineare Bereich unterhalb des Siedepunktes von CH_3CN nur ansatzweise erreicht, hier kann folglich die Steigung nur sehr ungenau ermittelt werden. Aus der Abbildung 5.4.5 wird $-\Delta H = 9.1 \text{ kJ/mol}$ bestimmt.

5.4.3. Messungen der zeitaufgelösten Fluoreszenz

Zur Bestimmung der Kinetik und der Thermodynamik der ICT -Reaktion zwischen LE -Zustand und CT -Zustand wurden zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen im Pikosekundenbereich an P4C in verschiedenen Alkylnitrilen durchgeführt. Die Anregungswellenlänge lag für alle Messungen bei 298 nm , als Zeitauflösung wurden 2.0 bzw. 10.15 Pikosekunden pro Kanal gewählt (vgl. Kap. 3.3.2).

Die Beobachtungswellenlänge kann kontinuierlich über den gesamten Emissionsbereich variiert werden. Die Fluoreszenz aus dem LE -Zustand wurde im Maximum der LE -Bande gemessen (s. Abb. 5.4.3). Dadurch werden Komplikationen vermieden, die durch die zeitabhängige Stokes-Verschiebung bei tiefen Temperaturen hervorgerufen werden (vgl. Kap. 5.1.5).

Bei der Auswahl der Beobachtungswellenlänge muß sichergestellt sein, daß man sich nicht im Überlappungsbereich der LE - und CT -Fluoreszenzbanden befindet. Sonst wird

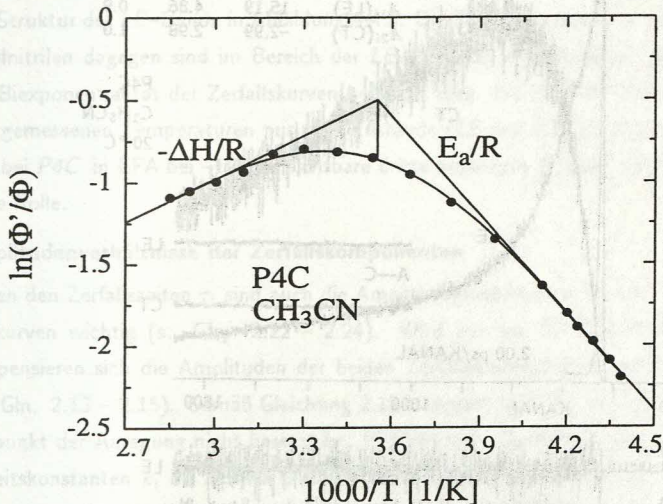


Abbildung 5.4.5: Stevens-Ban-Auftragung von P4C in CH_3CN . Aus der Steigung der Geraden $-E_a/R$ im Tieftemperaturbereich wird die Aktivierungsenergie $E_a = 16.1$ kJ/mol der Reaktion $\text{LE} \rightarrow \text{CT}$ bestimmt. Entsprechend kann aus der Steigung im Hochtemperaturbereich die Stabilisierungsenthalpie $-\Delta H$ der Reaktion ermittelt werden. Die aufgrund des beschränkten Wertebereichs im Hochtemperaturlimit nicht sehr genaue Bestimmung ergibt $-\Delta H = 9.1$ kJ/mol. Der vertikale Abstand des Geradenschnittpunktes von der experimentellen Kurve beträgt 0.36. Er liegt somit deutlich unter dem Erwartungswert von $\ln 2 = 0.693$ (s. Kap. 2).

ein 'Ausläufer' der benachbarten Emission mitgemessen, wodurch die Amplituden der Zerfallskurven verfälscht würden (vgl. Kap. 5.1). Für die Messung der CT-Fluoreszenz wurde deshalb die Wellenlänge $\lambda = 500$ nm gewählt (s. Abb. 5.4.3).

Doppelt-exponentielle Fluoreszenzabklingkurven

Die zeitaufgelösten Fluoreszenzmessungen wurden bei einer Reihe verschiedener Temperaturen durchgeführt, in der Regel vom Siede- bis zum Schmelzpunkt des Lösungsmittels. Es stellte sich heraus, daß alle in den Alkylnitrilen aufgenommenen Fluoreszenzabklingkurven durch eine Summe von zwei Exponentialfunktionen korrekt beschrieben werden können

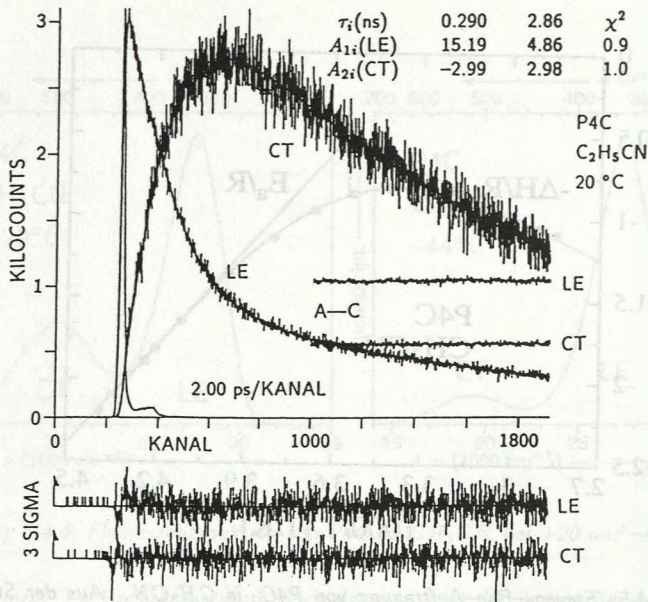


Abbildung 5.4.6: Fluoreszenzabklingkurven von P4C in C₂H₅CN bei 20 °C.

Anregungswellenlänge $\lambda_{exc} = 298$ nm, Beobachtungswellenlängen $\lambda_{LE} = 350$ nm und $\lambda_{CT} = 500$ nm.

(s. z.B. Abb. 5.4.6), es liegen kinetisch also zwei – und nur zwei – Zustände vor (vgl. Kap 2.3).

Weiterhin sind die gemessenen Zerfallszeiten über den gesamten Wellenlängenbereich konstant (s. Abb. 5.4.6). Auch dies stimmt mit der Annahme zweier gekoppelter Zustände im angeregten Zustand überein (vgl. Abb. 2.1.2).

Das Vorliegen zweier Zustände läßt allerdings noch nicht unmittelbar den Schluß zu, es gäbe auch nur zwei beteiligte physikalische Zustände. Stellt sich z.B. das thermische Gleichgewicht zwischen zwei Zuständen so schnell ein, daß dieser Prozeß mit der Meßapparatur zeitlich nicht mehr aufgelöst werden kann, so erscheinen diese zwei equilibrierten Zustände kinetisch wie ein Zustand.

Die in Kapitel 4.4 dargestellten Polarisationspektren legen den Schluß nahe, daß die LE-Fluoreszenz von P4C in EPA bei -196 °C aus zwei überlagerten Emissionszuständen

zusammengesetzt ist; hinzu kommt die *CT*-Emission. Dies zeigt sich auch deutlich an der Struktur der *LE*-Bande in Abbildung 4.4.5. Die Fluoreszenzspektren von *P4C* in den Alkylnitrilen dagegen sind im Bereich der *LE*-Emission unstrukturiert. Zusammen mit der Biexponentialität der Zerfallskurven bedeutet dies, daß für *P4C* in Alkylnitrilen bei den gemessenen Temperaturen nur zwei Zustände (*LE* und *CT*) kinetisch relevant sind. Der bei *P4C* in EPA bei -196°C sichtbare dritte angeregte Zustand spielt hier offenbar keine Rolle.

Amplitudenverhältnisse der Zerfallskomponenten

Neben den Zerfallszeiten τ_i sind auch die Amplitudenverhältnisse A_i der jeweiligen Zerfallskurven wichtig (s. Gl. 2.22 – 2.24). Wird nur die *CT*-Fluoreszenz registriert, kompensieren sich die Amplituden der beiden Zerfallskomponenten zu Null (vgl. Kap. 2.3, Gl. 2.13 – 2.15). Gemäß Gleichung 2.15 bedeutet dies, daß der *CT*-Zustand zum Zeitpunkt der Anregung nicht besetzt ist: $[CT](0) = 0$. Zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten k_i im Schema 2.1.2 sind die Amplituden des *CT*-Zerfalls allerdings nicht verwendbar (vgl. Kap. 2.3). Das Amplitudenverhältnis A_{12}/A_{11} der *LE*-Emission enthält dagegen kinetische Information und geht in diese Berechnungen ein. Die korrekte Bestimmung von A_{12}/A_{11} führt für *P4C* in Alkylnitrilen bei sehr tiefen Temperaturen zu Schwierigkeiten, da die Amplitude A_{11} der längeren Zerfallszeit sehr klein und damit das Amplitudenverhältnis A_{12}/A_{11} sehr groß wird. Deshalb konnten zur Bestimmung des Amplitudenverhältnisses für *P4C* in Alkylnitrilen keine Messungen unterhalb von -40°C verwendet werden.

P4C in Acetonitril (CH_3CN)

Die in CH_3CN gemessenen Zerfallszeiten τ_i von *P4C* sowie deren jeweiliges Amplitudenverhältnis A_{12}/A_{11} (vgl. Gl. 2.13) sind in der Abbildung 5.4.7 zusammengefaßt (s. Kap. 5.3.3). Das Verhältnis der Amplituden wurde bei 350 nm, also im Maximum der *LE*-Fluoreszenz bestimmt (s. Abb. 5.4.3, vgl. Kap. 5.3).

Photochemische Prozesse

Die Werte für τ_i und $A = A_{12}/A_{11}$ sind oberhalb von 0°C ohne Probleme zu messen. Bei niedrigeren Temperaturen ist die Bestimmung insbesondere des Amplitudenverhältnisses A_{12}/A_{11} schwieriger, da durch photochemische Prozesse bei längerer Bestrahlung eine zusätzliche Fluoreszenz bei 350 nm erzeugt wird. Die Emission dieses Photoproduktes fällt bei tieferen Temperaturen zunehmend stärker ins Gewicht, da die Amplitude A_{11}

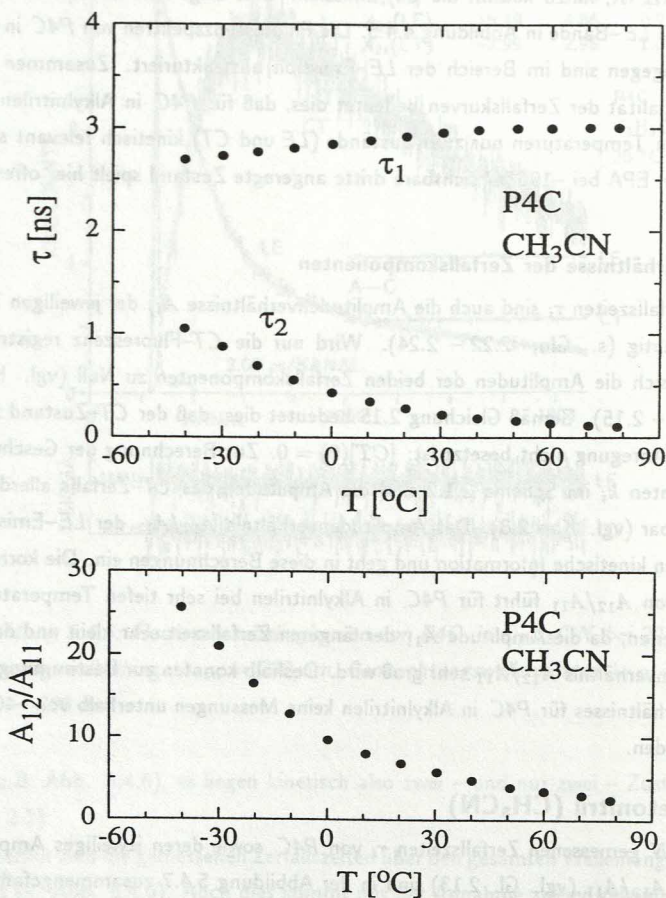


Abbildung 5.4.7: Zerfallszeiten τ_i und Amplitudenverhältnis A_{12}/A_{11} von P4C in CH_3CN .

der langlebigen Zerfallskomponente immer kleiner wird. Zudem wird die Trennung der Fluoreszenz des Photoproduktes von der des P4C durch annähernd gleiche Zerfallszeiten von ca. 3–4 ns erschwert. Um den korrekten Wert für des Amplitudenverhältnis A_{12}/A_{11} zu bestimmen, wurden mehrere Messungen definierter Zeitdauer in kurzen Abständen durchgeführt und die Amplituden auf den Zeitpunkt $t=0$ zurückextrapoliert (Abbildung

durchgeführt und die Amplituden auf den Zeitpunkt $t=0$ zurückextrapoliert (Abbildung 5.4.8).

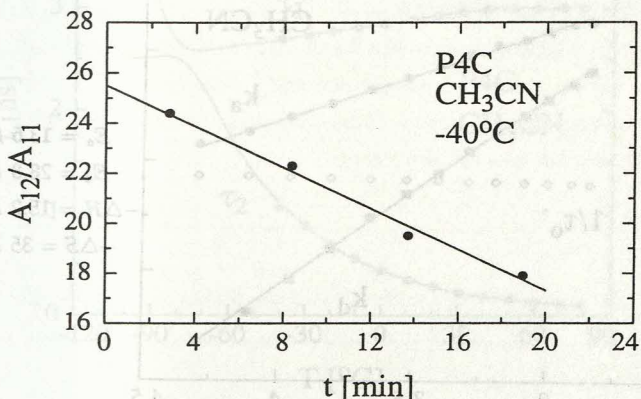


Abbildung 5.4.8: Abhängigkeit des Amplitudenverhältnisses A_{12}/A_{11} von der Bestrahlungsdauer für P4C in CH_3CN bei $-40^\circ C$. Das Amplitudenverhältnis der nicht bestrahlten Probe wird durch Rückextrapolation auf den Zeitpunkt $t=0$ bestimmt.

Kinetische Analyse

Zur Auswertung der Daten für τ_i und A_i wird die Lebensdauer τ_0 des LE -Zustandes benötigt (vgl. Kap. 3.3.4). Wie bei allen Messungen wurde die Lebensdauer von MABN in dem jeweiligen Lösungsmittel, hier also in CH_3CN , verwendet (s. Kap. 3.3.4).

Unter Verwendung von τ_1 , τ_2 , A_{12}/A_{11} und τ_0 können nun nach den Gleichungen 2.22 – 2.24 k_a , k_d und τ_0' für die jeweilige Temperatur errechnet werden. Die Arrhenius-Auftragung dieser Werte gegen die reziproke Temperatur ist in der Abbildung 5.4.9 dargestellt.

Die Punkte für k_a als auch die für k_d liegen innerhalb der Meßgenauigkeit auf einer Geraden. Falls die präexponentiellen Faktoren k_a^0 und k_d^0 (vgl. Gl. 2.25) temperaturunabhängig sind, bedeutet dies eine konstante Aktivierungsenergie E_a bzw. E_d der Reaktion $LE \rightleftharpoons CT$. Aus der Steigung der Geraden und den Achsenabschnitten werden die Aktivierungsenergien E_a und E_d sowie die präexponentiellen Faktoren k_a^0 und k_d^0 errechnet.

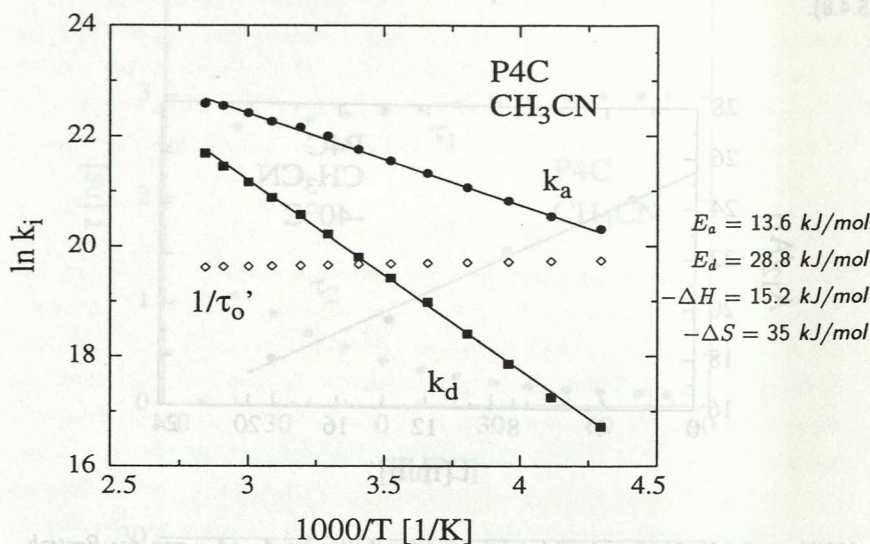


Abbildung 5.4.9: Geschwindigkeitskonstanten k_a und k_d sowie reziproke Lebensdauer $1/\tau_0'$ des CT-Zustandes von P4C in CH₃CN.

Hieraus lassen sich umgekehrt die Zerfallszeiten und Amplitudenverhältnisse simulieren und mit den tatsächlich gemessenen Werten vergleichen. Iterativ erhält man durch dieses Verfahren die beste Anpassung an die Meßdaten. Zudem ist es möglich, mit den so erhaltenen Aktivierungsenergien und präexponentiellen Faktoren den Verlauf der Zerfallszeiten und des Amplitudenverhältnisses über den gemessenen Temperaturbereich hinaus zu simulieren. Eine solche Simulation bis zur Temperatur $T = -100^\circ\text{C}$ ist in der Abbildung 5.4.10 dargestellt. Aus dieser Darstellung wird deutlich, daß bei ca. -55°C das Amplitudenverhältnis A_{12}/A_{11} ein Maximum durchläuft und bei noch tieferen Temperaturen deutlich abnimmt. Bei ca. -80°C hat das Amplitudenverhältnis die Nulllinie erreicht. Gleichzeitig durchlaufen die Zerfallszeiten τ_i eine Art 'anti-crossing', d.h. die simulierten Kurven schneiden sich nicht, sondern nähern sich nur und setzen dann den Temperaturverlauf der jeweils anderen Zeitkonstanten fort.

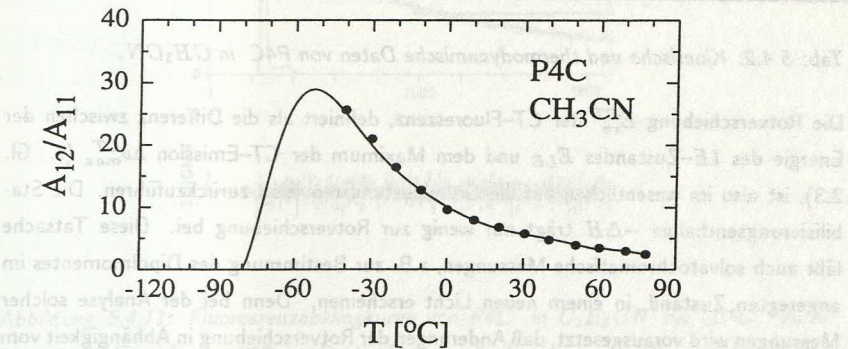
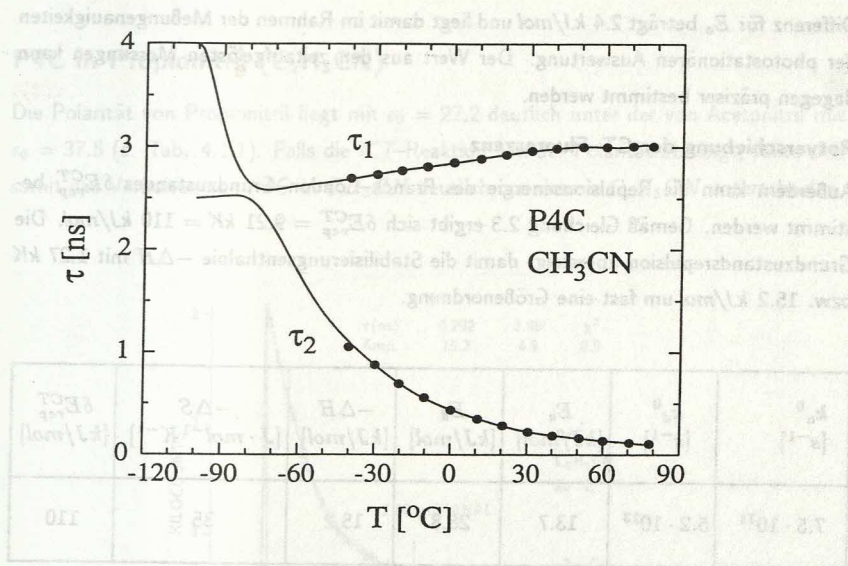


Abbildung 5.4.10: Gemessene Punkte und über den gemessenen Temperaturbereich hinaus simulierte Kurve der Zerfallszeiten τ_i und des Amplitudenverhältnisses A_{12}/A_{11} von P4C in CH_3CN .

Die aus den zeitaufgelösten Messungen gewonnenen kinetischen und thermodynamischen Daten sind in Tabelle 5.4.2 zusammengefaßt (vgl. Tab. 5.3.3):

Ein Vergleich der so gemessenen Aktivierungsenergie $E_a = 13.7 \text{ kJ/mol}$ mit dem Resultat der Stevens-Ban-Auftragung ($E_a = 16.1 \text{ kJ/mol}$) zeigt eine gute Übereinstimmung: die

Differenz für E_a beträgt 2.4 kJ/mol und liegt damit im Rahmen der Meßgenauigkeiten der photostationären Auswertung. Der Wert aus den zeitaufgelösten Messungen kann dagegen präziser bestimmt werden.

Rotverschiebung der CT-Fluoreszenz

Außerdem kann die Repulsionsenergie des Franck-Condon-Grundzustandes δE_{rep}^{CT} bestimmt werden. Gemäß Gleichung 2.3 ergibt sich $\delta E_{rep}^{CT} = 9.21 \text{ kK} = 110 \text{ kJ/mol}$. Die Grundzustandsrepulsion übersteigt damit die Stabilisierungsenthalpie $-\Delta H$ mit 1.27 kK bzw. 15.2 kJ/mol um fast eine Größenordnung.

k_a^0 [s ⁻¹]	k_d^0 [s ⁻¹]	E_a [kJ/mol]	E_d [kJ/mol]	$-\Delta H$ [kJ/mol]	$-\Delta S$ [J · mol ⁻¹ K ⁻¹]	δE_{rep}^{CT} [kJ/mol]
$7.5 \cdot 10^{11}$	$5.2 \cdot 10^{13}$	13.7	28.8	15.2	35	110

Tab: 5.4.2: Kinetische und thermodynamische Daten von P4C in CH₃CN.

Die Rotverschiebung E_{rv}^{CT} der CT-Fluoreszenz, definiert als die Differenz zwischen der Energie des LE-Zustandes E_{LE} und dem Maximum der CT-Emission $h\nu_{max}^{CT}$ (s. Gl. 2.3), ist also im wesentlichen auf die Grundzustandsrepulsion zurückzuführen. Die Stabilisierungsenthalpie $-\Delta H$ trägt nur wenig zur Rotverschiebung bei. Diese Tatsache läßt auch solvatochromatische Messungen, z.B. zur Bestimmung des Dipolmomentes im angeregten Zustand, in einem neuen Licht erscheinen. Denn bei der Analyse solcher Messungen wird vorausgesetzt, daß Änderungen der Rotverschiebung in Abhängigkeit vom Lösungsmittel allein auf unterschiedliche Stabilisierungsenthalpien $-\Delta H$ zurückzuführen sind. Die Repulsionsenergie des Grundzustandes δE_{rep}^{CT} wird als konstant vorausgesetzt. Diese Annahme muß zumindest bei den verketteten Aminobenzonitrilen aufgrund der gegenüber $-\Delta H$ weitaus dominierenden Repulsionsenergie mit großer Vorsicht betrachtet werden. Denn es ist nicht *a priori* sicher, daß das Grundzustandspotential von der Polarität des Lösungsmittels unbeeinflusst bleibt.

Zur Klärung der Polaritätsabhängigkeit der Energieverhältnisse und der Dynamik wurden die Messungen in Alkylnitrilen unterschiedlicher Polarität durchgeführt.

P4C in Propionitril (C_2H_5CN)

Die Polarität von Propionitril liegt mit $\epsilon_0 = 27.2$ deutlich unter der von Acetonitril mit $\epsilon_0 = 37.5$ (s. Tab. 4.1.1). Falls die ICT-Reaktion von der Polarität abhängt, sollte sich somit das Verhalten von P4C in CH_3CN deutlich von dem in C_2H_5CN unterscheiden.

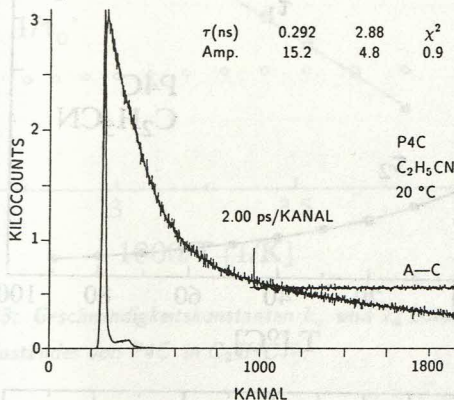


Abbildung 5.4.11: Fluoreszenzabklingkurve von P4C in C_2H_5CN bei $20^\circ C$. Anregungswellenlänge $\lambda_{exc} = 298$ nm, Beobachtungswellenlänge $\lambda_{LE} = 350$ nm. Zeitauflösung 2.0 ps/Kanal.

Die zeitaufgelösten Messungen in C_2H_5CN (s. Abb. 5.4.11) wurden unter den gleichen Bedingungen wie in CH_3CN durchgeführt und führten zu den in der Abbildung 5.4.12 dargestellten Zerfallszeiten und Amplituden. Die zugehörige Arrhenius-Auftragung zur Bestimmung der Aktivierungsenergien E_i sowie der präexponentiellen Faktoren k_i^0 zeigt die Abbildung 5.4.13. Über den gesamten zur Auswertung benutzten Temperaturbereich von -10 bis $+90^\circ C$ ist ein linearer Zusammenhang zwischen $\ln k_i$ und $1/T$ gegeben.

Somit hängen auch für $P4C$ in C_2H_5CN die Aktivierungsenergien E_i nicht von der Temperatur ab (s. Gl. 2.25).

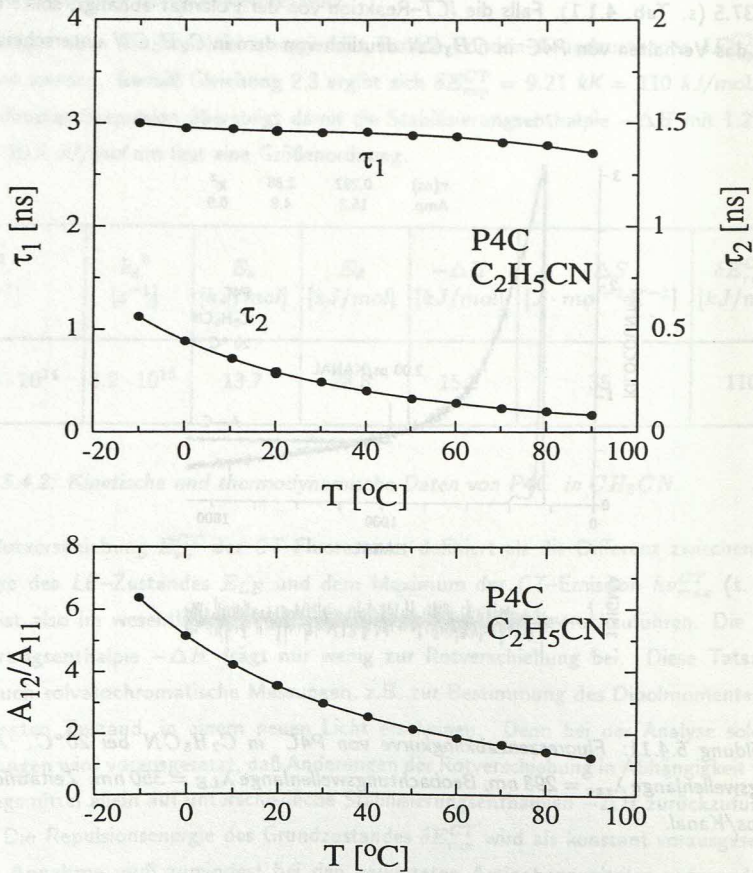


Abbildung 5.4.12: Gemessene Punkte und simulierte Kurve der Zerfallszeiten τ_i und des Amplitudenverhältnisses A_{12}/A_{11} von $P4C$ in C_2H_5CN .

Die Anpassung an die experimentellen Daten führt zu folgenden Ergebnissen (zum besseren Vergleich sind die Ergebnisse in CH_3CN wiederum aufgeführt):

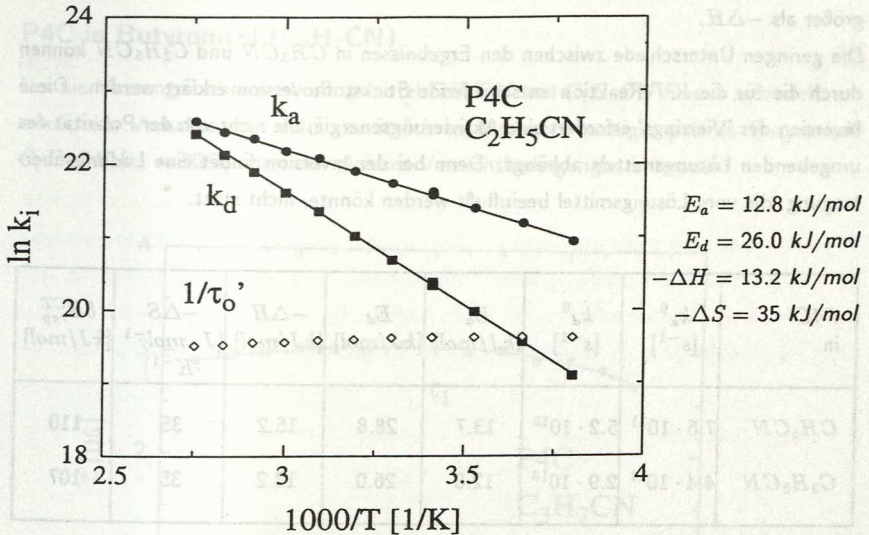


Abbildung 5.4.13: Geschwindigkeitskonstanten k_a und k_d sowie reziproke Lebensdauer $1/\tau_0'$ des CT-Zustandes von P4C in C_2H_5CN .

Vergleich mit den Messungen in CH_3CN

Ein Vergleich dieser Ergebnisse von P4C in C_2H_5CN mit den Daten von P4C in CH_3CN zeigt eine deutliche Abnahme von k_a^0 in C_2H_5CN . Die Änderungen der thermodynamischen Größen E_a , E_d , und $-\Delta H$ sind eher gering, insbesondere bleibt die Aktivierungsenergie mit $E_a = 12.8 \text{ kJ/mol}$ in C_2H_5CN gegenüber $E_a = 13.7 \text{ kJ/mol}$ in CH_3CN praktisch konstant. Ebenso ist die Enthalpie $-\Delta H$ der ICT-Reaktion zwischen dem LE-Zustand und dem CT-Zustand fast gleich. Zumindest in diesen beiden Lösungsmitteln wird der CT-Zustand von P4C also annähernd gleich stark stabilisiert, obwohl die Polarität der Umgebung deutlich unterschiedlich ist. Der Potentialverlauf von P4C im angeregten Zustand ist in den beiden Lösungsmitteln also sehr ähnlich. Offenbar werden die Energieverhältnisse bei P4C ganz überwiegend durch innermolekulare Eigenschaften (z.B. die Inversionsbarriere) bestimmt, die Lösungsumgebung spielt dagegen nur eine untergeordnete Rolle.

Die Grundzustandsrepulsionsenergie δE_{rep}^{CT} liegt in C_2H_5CN mit 8.9 kK bzw. 107 kJ/mol

5. MESSUNGEN UND DISKUSSION

um 3 kJ/mol unter der in CH_3CN mit 110 kJ/mol . Sie ist aber weiterhin wesentlich größer als $-\Delta H$.

Die geringen Unterschiede zwischen den Ergebnissen in CH_3CN und $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ können durch die für die *ICT*-Reaktion entscheidende Stickstoffinversion erklärt werden. Diese Inversion des 'Vierrings' erfordert eine Aktivierungsenergie, die nicht von der Polarität des umgebenden Lösungsmittels abhängt. Denn bei der Inversion findet eine Ladungsübertragung, die vom Lösungsmittel beeinflusst werden könnte, nicht statt.

P4C in	k_a^0 [s^{-1}]	k_d^0 [s^{-1}]	E_a [kJ/mol]	E_d [kJ/mol]	$-\Delta H$ [kJ/mol]	$-\Delta S$ [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]	δE_{rep}^{CT} [kJ/mol]
CH_3CN	$7.5 \cdot 10^{11}$	$5.2 \cdot 10^{13}$	13.7	28.8	15.2	35	110
$\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$	$4.4 \cdot 10^{11}$	$2.9 \cdot 10^{13}$	12.8	26.0	13.2	35	107

Tab: 5.4.3: Kinetische und thermodynamische Daten von P4C in CH_3CN und $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$.

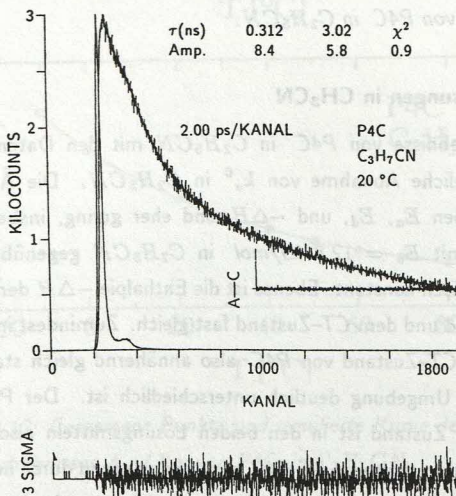


Abbildung 5.4.14: Fluoreszenzabklingkurve von P4C in $\text{C}_3\text{H}_7\text{CN}$ bei 20°C . Anregungswellenlänge $\lambda_{exc} = 298 \text{ nm}$, Beobachtungswellenlänge $\lambda_{LE} = 350 \text{ nm}$.

P4C in Butyronitril (C_3H_7CN)

Um die Messungen über die Lösungsmittel CH_3CN und C_2H_5CN hinaus auszudehnen, wurde das Verhalten von P4C zusätzlich in dem noch weniger polaren Butyronitril C_3H_7CN ($\epsilon_0 = 20.3$) unter den gleichen Versuchsbedingungen untersucht.

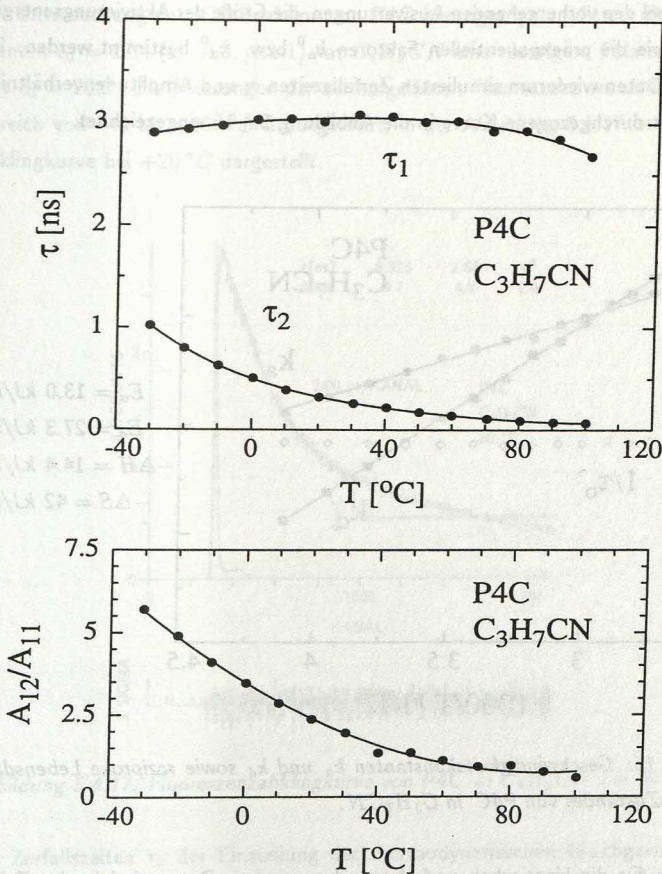


Abbildung 5.4.15: Meßwerte und simulierte Kurve der Zerfallszeiten τ_i und des Amplitudenverhältnisses A_{12}/A_{11} von P4C in C_3H_7CN .

Die Abbildung 5.4.14 zeigt die Fluoreszenzabklingkurve der LE -Emission in C_3H_7CN bei $20^\circ C$.

Aus den temperaturabhängigen Messungen wurden die in Abbildung 5.4.15 dargestellten Zerfallszeiten τ_i und Amplitudenverhältnisse A_{12}/A_{11} ermittelt.

Die hieraus errechneten Geschwindigkeitskonstanten k_i sowie die reziproke Lebensdauer $1/\tau_0'$ des CT -Zustandes sind in dem Arrhenius-Diagramm (Abbildung 5.4.16) aufgetragen. Aus der Steigung der Ausgleichsgeraden durch die Meßpunkte für k_a bzw. k_d können, wie bei den vorhergehenden Auswertungen, die Größe der Aktivierungsenergien E_a bzw. E_d sowie die präexponentiellen Faktoren k_a^0 bzw. k_d^0 bestimmt werden. Die mit Hilfe dieser Daten wiederum simulierten Zerfallszeiten τ_i und Amplitudenverhältnisse A_{12}/A_{11} sind als durchgezogene Kurve in die Abbildung 5.4.15 eingezeichnet.

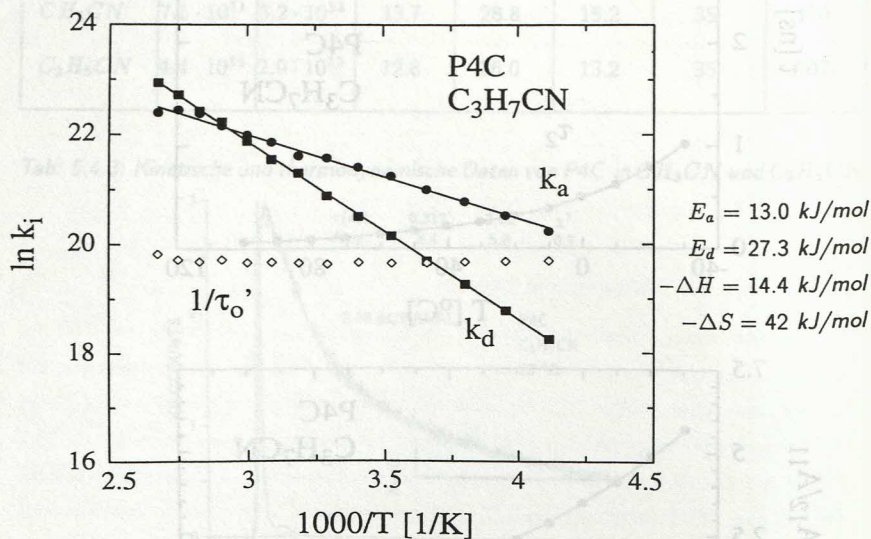


Abbildung 5.4.16: Geschwindigkeitskonstanten k_a und k_d sowie reziproke Lebensdauer $1/\tau_0'$ des CT -Zustandes von P4C in C_3H_7CN .

Die Ergebnisse für die kinetischen und thermodynamischen Daten sind in der Tabelle 5.4.4 abgedruckt. Im Vergleich zu den in CH_3CN und C_2H_5CN gemessenen Resultaten ändert sich in C_3H_7CN wenig. Im Rahmen der Meßgenauigkeit stimmen die Werte für

E_a , E_d und $-\Delta H$ in allen drei Lösungsmitteln überein. Nur die Repulsionsenergie δE_{rep}^{CT} bezüglich des Franck–Condon–Grundzustandes nimmt von CH_3CN über C_2H_5CN nach C_3H_7CN kontinuierlich ab. Die Ursachen hierfür werden am Schluß des Kapitels im Gesamtzusammenhang der Messungen von P4C in der Reihe der Alkylnitrile diskutiert.

P4C in Valeronitril (C_4H_9CN)

Als viertes und letztes Lösungsmittel in dieser Meßreihe wurde Valeronitril (C_4H_9CN) zur Untersuchung der ICT-Reaktion von P4C herangezogen. Mit der Dielektrizitätskonstanten $\epsilon_0 = 17.4$ (s. Tab. 4.1.1) hat C_4H_9CN eine niedrigere Polarität als C_3H_7CN mit $\epsilon_0 = 20.3$. Die Messungen der zeitaufgelösten Fluoreszenz wurden im Temperaturbereich von -40 bis $+100^\circ C$ durchgeführt, in der Abbildung 5.4.17 ist die Fluoreszenzabklingkurve bei $+20^\circ C$ dargestellt.

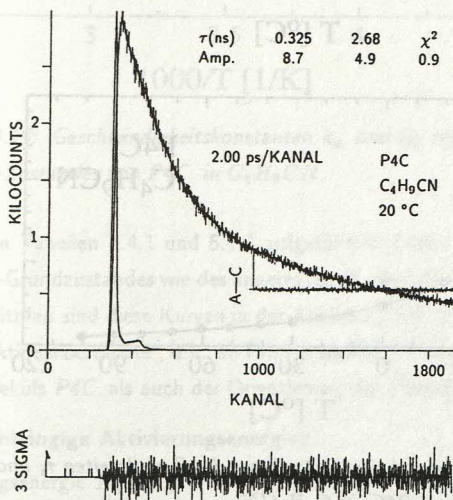


Abbildung 5.4.17: Fluoreszenzabklingkurve von P4C in C_4H_9CN bei $20^\circ C$.

Die Zerfallszeiten τ_2 der Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts zwischen dem LE-Zustand und dem CT-Zustand sind in C_3H_7CN und C_4H_9CN bei $20^\circ C$ praktisch identisch, wie ein Vergleich mit der in Abbildung 5.4.14 dargestellten Fluoreszenzabklingkurve in C_3H_7CN zeigt.

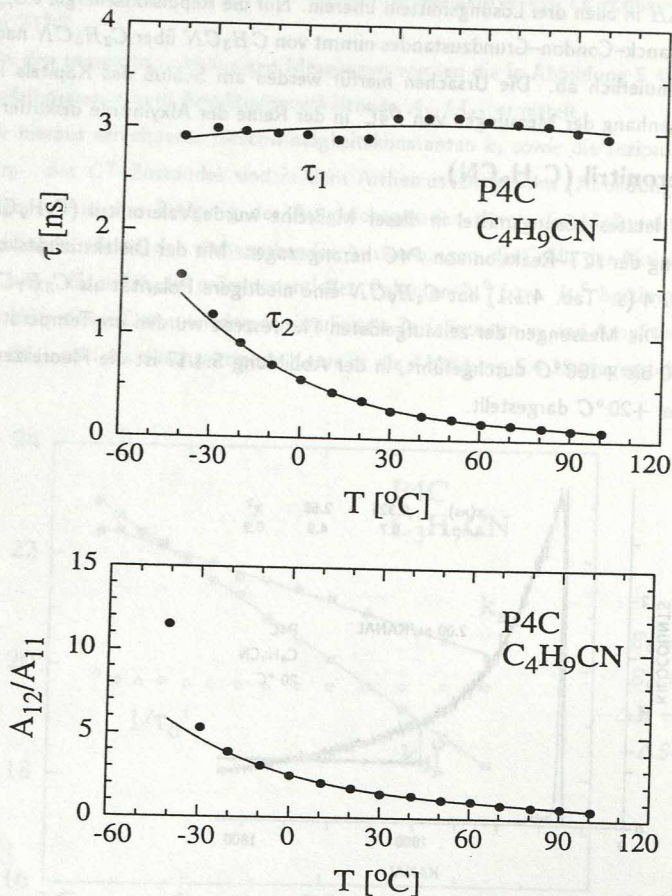


Abbildung 5.4.18: Meßwerte und simulierte Kurve der Zerfallszeiten τ_i und des Amplitudenverhältnisses A_{12}/A_{11} von P4C in C_4H_9CN .

Wie bei den zuvor behandelten Meßreihen, so wurden auch bei diesen Messungen aus den Zerfallszeiten und zugehörigen Amplituden (s. Abb. 5.4.18) die Geschwindigkeitskonstanten der ICT-Reaktion berechnet und gegen die reziproke Temperatur aufgetragen (s. Abb. 5.4.19). Die aus diesem Diagramm gewonnenen Resultate sind mit den Meßergebnissen in CH_3CN , C_2H_5CN und C_3H_7CN in der Tabelle 5.4.4 zusammengefaßt.

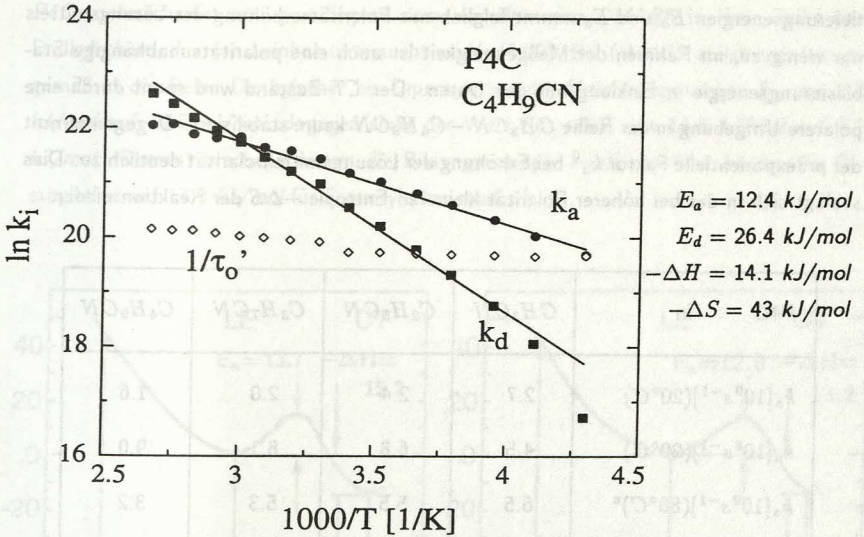


Abbildung 5.4.19: Geschwindigkeitskonstanten k_a und k_d sowie reziproke Lebensdauer $1/\tau_0'$ des CT-Zustandes von P4C in C₄H₉CN.

Mit den in den Tabellen 5.4.1 und 5.4.4 aufgeführten Daten kann der Potentialverlauf sowohl des S_0 -Grundzustandes wie des angeregten S_1 -Zustandes konstruiert werden. Für P4C in Alkylnitrilen sind diese Kurven in der Abbildung 5.4.20 dargestellt, wobei die Abszisse die 'Reaktionskoordinate', d.h. im Prinzip sowohl die Änderungen der Kernkonfiguration des Moleküls P4C als auch der Orientierung der Lösungsumgebung umfaßt.

Polaritätsunabhängige Aktivierungsenergien

Die Aktivierungsenergie E_a hängt bei der Reaktion $LE \rightleftharpoons CT$ von P4C in Alkylnitrilen praktisch nicht von der Polarität des Lösungsmittels ab. Dies wird aus den in der Tabelle 5.4.4 eingetragenen Ergebnissen deutlich. Die Schwankungen für E_a in der Reihe der Alkylnitrile bewegen sich im Rahmen der Meßgenauigkeiten.

Dagegen nimmt die Aktivierungsenergie E_d der Rückreaktion mit zunehmender Lösungsmittelpolarität leicht zu. Der Anstieg von 26.4 kJ/mol für C₄H₉CN auf 28.8 kJ/mol für CH₃CN ist in Anbetracht der deutlichen Polaritätsänderung von $\epsilon_0 = 17.4$ (C₄H₉CN) auf $\epsilon_0 = 37.5$ (CH₃CN) jedoch relativ gering.

Die Bildungsenthalpie $-\Delta H$ der ICT-Reaktion von P4C als Differenz der beiden Aktivierungsenergien E_a und E_d nimmt folglich mit Polaritätserhöhung des Lösungsmittels nur wenig zu, im Rahmen der Meßgenauigkeit ist auch eine polaritätsunabhängige Stabilisierungsenergie in Einklang mit den Daten. Der CT-Zustand wird somit durch eine polarere Umgebung in der Reihe $CH_3CN - C_4H_9CN$ kaum stabilisiert. Dagegen nimmt der präexponentielle Faktor k_a^0 bei Erhöhung der Lösungsmittelpolarität deutlich zu. Dies schlägt sich in der bei höherer Polarität kleineren Entropie $-\Delta S$ der Reaktion nieder.

P4C in	CH_3CN	C_2H_5CN	C_3H_7CN	C_4H_9CN
$k_a[10^9 s^{-1}](20^\circ C)$	2.7	2.4	2.0	1.6
$k_d[10^8 s^{-1}](20^\circ C)$	4.5	6.8	8.1	9.0
$k_a[10^9 s^{-1}](80^\circ C)^a$	6.5	5.5	5.3	3.2
$k_d[10^8 s^{-1}](80^\circ C)^a$	26	41	55	43
$k_a^0[10^{11} s^{-1}]$	7.5	4.4	3.9	2.5
$k_d^0[10^{13} s^{-1}]$	5.2	2.9	6.1	4.1
$E_a[kJ/mol]$	13.7	12.8	13.0	12.4
$E_d[kJ/mol]$	28.8	26.0	27.3	26.4
$-\Delta H[kJ/mol]$	15.2	13.2	14.4	14.1
$-\Delta S[J \cdot mol^{-1} K^{-1}]$	35	35	42	43
$\delta E_{rep}^{CT}[kJ/mol]$	110	107	104	99
$E_{rv}^{CT}[kJ/mol]$	125	120	118	114

Tab: 5.4.4: Thermodynamische und kinetische Daten von P4C in Alkylnitrilen. a) Werte für CH_3CN bei $78^\circ C$ gemessen.

Das Ergebnis einer polaritätsunabhängigen Aktivierungsenergie für die ICT-Reaktion bei P4C unterscheidet sich grundlegend vom Verhalten von DMABN in einer Reihe von Dialkylethern, das von Leinhos untersucht wurde [9,22]. Bei DMABN steigt erwartungsgemäß in der Reihe Diethylether bis Dipentylether die Aktivierungsenergie E_a von 5.0 kJ/mol auf 19.7 kJ/mol, dagegen sinkt der Wert für $-\Delta H$ von 14.8 kJ/mol auf 3.9 kJ/mol. Dementsprechend nimmt die Bildungsentropie $-\Delta S$ von 49.1 kJ/mol für Diethylether auf 17.9 kJ/mol für Dipentylether stark ab.

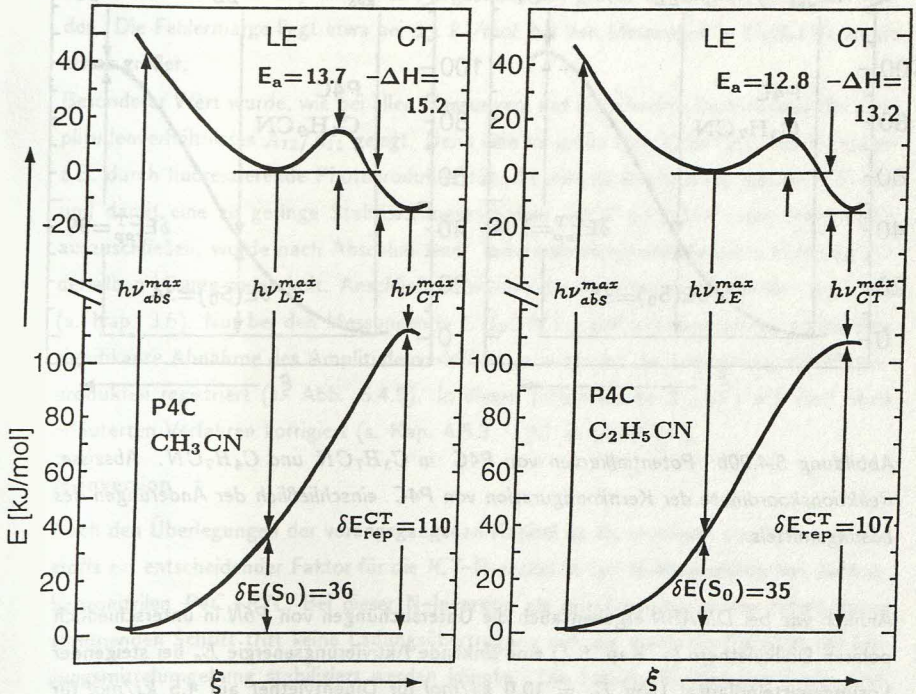


Abbildung 5.4.20a: Potentialkurven von P4C in CH_3CN und C_2H_5CN . Abszisse: Reaktionskoordinate der Kernkonfiguration von P4C einschließlich der Änderungen des Lösungsmittels.

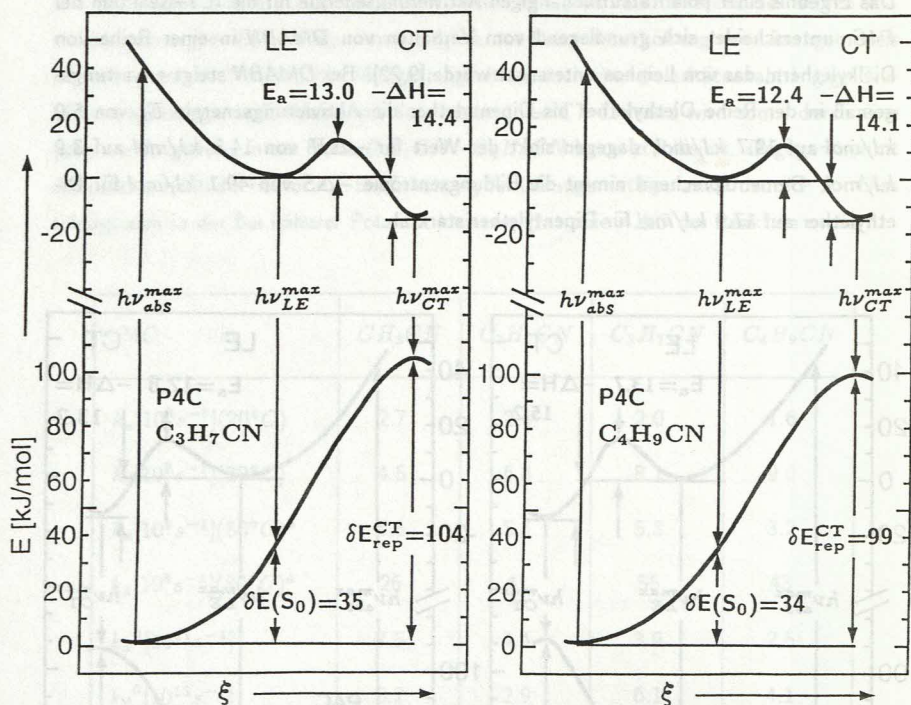


Abbildung 5.4.20b: Potentialkurven von P4C in C_3H_7CN und C_4H_9CN . Abszisse: Reaktionskoordinate der Kernkonfiguration von P4C einschließlich der Änderungen des Lösungsmittels.

Ähnlich wie bei DMABN ergeben auch die Untersuchungen von P6N in unterschiedlich polaren Dialkylethern (s. Kap. 5.7) eine sinkende Aktivierungsenergie E_a bei steigender Lösungsmittelpolarität (von $E_a = 10.0$ kJ/mol für Dipentylether auf 4.5 kJ/mol für Diethylether). Der CT-Zustand wird in polaren Lösungsmitteln zunehmend stabilisiert ($-\Delta H = 17.0$ kJ/mol in Dipentylether, 29.7 kJ/mol in Diethylether). Parallel hierzu sinkt auch die Entropieänderung $-\Delta S$ der ICT-Reaktion von 59 auf 33 $J \cdot mol^{-1} K^{-1}$.

Die Polaritätsunabhängigkeit der Aktivierungsenergie E_a von P4C in der Reihe der Alkylnitrile steht somit im Gegensatz zu den an anderen dual fluoreszierenden Molekülen

(DMABN, P6N) gewonnenen Ergebnissen. Auch die photostationären Spektren von P4C in den Alkylnitrielen (zunehmende Rotverschiebung und steigendes Verhältnis Φ'/Φ der Quantenausbeuten mit steigender Lösungsmittelpolarität, s. Kap. 5.4.2) lassen eine größere Stabilisierung des CT-Zustandes mit einer Polaritätserhöhung der Lösungsumgebung erwarten.

Die zeitaufgelösten Fluoreszenzmessungen führen allerdings eindeutig zu den angeführten thermodynamischen Daten. Aufgrund sehr günstiger experimenteller Bedingungen (günstiges Amplitudenverhältnis A_{12}/A_{11} und problemlos zu bestimmende Abklingzeiten im Bereich von 0.1 – 4.0 ns) konnten die Ergebnisse mit großer Genauigkeit gewonnen werden. Die Fehlermarge liegt etwa bei ± 1 kJ/mol, bei den Messungen in C_4H_9CN ist sie etwas größer.

Besonderer Wert wurde, wie bei allen Messungen, auf die korrekte Bestimmung des Amplitudenverhältnisses A_{12}/A_{11} gelegt. Denn eine zu große Amplitude A_{11} , hervorgerufen z.B. durch fluoreszierende Photoprodukte, täuscht eine zu starke Rückreaktion $CT \rightarrow LE$ und damit eine zu geringe Stabilisierungsenthalpie $-\Delta H$ vor. Um diese Fehlerquelle auszuschließen, wurde nach Abschluß einer Temperaturreihe die erste Messung mit derselben Lösung wiederholt. Anschließend wurden die Amplitudenverhältnisse verglichen (s. Kap. 3.6). Nur bei den Messungen in CH_3CN bei tiefen Temperaturen wurde eine signifikante Abnahme des Amplitudenverhältnisses aufgrund der Entstehung von Photoprodukten registriert (s. Abb. 5.4.8). In diesen Fällen wurde A_{12}/A_{11} mit dem oben erläuterten Verfahren korrigiert (s. Kap. 4.5.3, 'P4C in CH_3CN ').

N-Inversion

Nach den Überlegungen der vorangegangenen Kapitel ist die Inversion des Amino-Stickstoffs ein entscheidender Faktor für die ICT-Reaktion in den N-heterozyklischen Aminobenzonitrielen P4C – P7C. Bei dieser N-Inversion als primären und geschwindigkeitsbestimmenden Schritt tritt keine Ladungsübertragung auf, die durch die Polarität der Lösungsumgebung stabilisiert werden könnte. Die Ladungsübertragung findet erst in weiteren Verlauf der Reaktion statt. Deshalb ist für P4C die Aktivierungsenergie E_a polaritätsunabhängig.

Aus den Daten der Tabelle 5.4.4 folgt weiterhin, daß sich die Aktivierungsenergie E_a der Reaktion $CT \rightarrow LE$ sowie $-\Delta H$ in der Reihe der Alkylnitrielen mit zunehmender Polarität kaum erhöhen.

Für P4C in der Reihe der Alkylnitrielen wäre eine mit der Polarität deutlich zunehmende Bil-

dungsenthalpie (wie bei *DMABN* und *P6N* in Dialkylethern, s. Kap 5.7,[9]) zu erwarten. Denn die Besetzung des Ladungsübertragungszustandes mit seinem großen Dipolmoment (s. Kap. 4.3) führt zu einer stärkeren Orientierung der Lösungsmittelmoleküle und damit zu einer Stabilisierung des *CT*-Zustandes. Möglicherweise wird dieser Energiegewinn durch einen zusätzlichen Effekt kompensiert. Dieser Effekt könnte in der zunehmenden Planarisierung des Aminostickstoffs im *CT*-Zustand bei Erhöhung der Lösungsmittelpolarität bestehen: in weniger polaren Umgebungen überwiegt die Inversionsbarriere und verhindert die vollständige Planarisierung des Moleküls. Nimmt die Polarität und damit die Stabilisierung der Ladungsübertragung zu, so nähert sich das Molekül immer mehr der planaren Konfiguration an. Die 'vollständige' Planarisierung gelingt am ehesten im stark polaren CH_3CN . Hierbei muß aber ein immer größerer Energiebetrag zur Überwindung der Inversionsbarriere aufgebracht werden. Daher bleibt die resultierende Stabilisierungsenthalpie des *CT*-Zustandes praktisch konstant.

Durch diese Hypothese läßt sich auch die mit zunehmender Lösungsmittelpolarität deutlich wachsende Repulsionsenergie des Grundzustandes δE_{rep}^{CT} bezüglich des *CT*-Zustandes erklären (die Repulsionsenergie δE_{rep}^{CT} nimmt von 99 kJ/mol für C_4H_9CN auf 110 kJ/mol für CH_3CN zu, s. Tab. 5.4.4): die Kernkonfiguration des vom *CT*-Zustand aus erreichten Franck-Condon-Grundzustandes von *P4C* unterscheidet sich in CH_3CN stärker von der jeweiligen Gleichgewichtskonfiguration als in C_4H_9CN . Der bei dieser Betrachtung im Vergleich zu C_4H_9CN planarere *CT*-Zustand von *P4C* in CH_3CN ist weiter von der pyramidalen Grundzustandskonfiguration (s. Kap. 4.2) entfernt als in C_4H_9CN . Hinzu kommt die stärkere Ausrichtung der Lösungsmittelmoleküle in CH_3CN gegenüber C_4H_9CN .

5.5. DMABN und DEABN in Diethylether

In den vorangegangenen Kapiteln wurde das Verhalten dual fluoreszierender Moleküle untersucht, deren Aminostickstoff Teil eines heterozyklischen Ringes ist. Diese Ringbildung beeinflusst die Inversionsmöglichkeit des Stickstoffs und damit entscheidend das dynamische Verhalten im angeregten Zustand. Ausgangspunkt dieser Untersuchungen ist die duale Fluoreszenz von unverknüpften Aminobenzonitrilen, insbesondere von *DMABN* und von *DEABN*, bei denen die Beweglichkeit der Alkylketten nicht eingeschränkt ist (s. Abb. 5.5.1, s. Kap. 5.1.1). Speziell der Vergleich des Moleküls *P5C* mit *DEABN* ist von Interesse, da die Moleküle *P5C* und *DEABN* außer der Verknüpfung der beiden Alkylketten strukturell identisch sind.

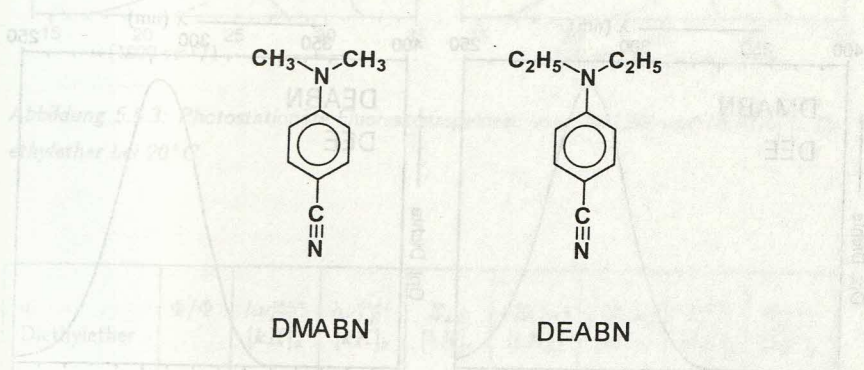


Abbildung 5.5.1

Von Leinhos [8,9] wurden kinetische Untersuchungen von *DMABN* und *DEABN* in Toluol, sowie von *DMABN* in Diethylether durchgeführt. Da für die Messungen der Ringmoleküle in der vorliegenden Arbeit hauptsächlich das Lösungsmittel Diethylether gewählt wurde, sind im folgenden eigene Untersuchungen von *DMABN* und *DEABN* in Diethylether dargestellt.

Bei *DMABN* liegt der in der kurzen Molekülachse polarisierte 1L_b -Zustand energetisch weiterhin am niedrigsten [81,82]. Auch in sehr polaren Lösungsmitteln tritt bei *DMABN* noch keine Zustandsumkehr mit dem $S_2(^1L_a, CT)$ -Zustand ein [81b,81c]. Im 'unpolaren' Düsenstrahl werden folglich keine Anzeichen dualer Fluoreszenz gefunden [82a]. Erst beim Ersatz der Nitrilgruppe durch eine elektronegativere Gruppe, wie z.B. der Estergruppe, wird die energetische Reihenfolge von $S_1(^1L_b)$ und $S_2(^1L_a, CT)$ vertauscht [83,13].

5.5.1. Absorptionsspektren

Die Absorptionsspektren von *DMABN* und *DEABN* in Diethylether zeigen eine fast strukturlöse breite Bande, dessen Maximum für *DMABN* mit 35.1 kK energetisch etwas höher liegt als das von *DEABN* mit 34.6 kK (Abbildung 5.5.2). Damit setzt sich der Trend sinkender Absorptionsenergie von *ABN* über *MABN* und *DMABN* nach *DEABN* fort (s. Kap. 5.1).

Die Halbwertsbreite von *DMABN* liegt mit 4.16 kK etwas über der von *DEABN* mit 3.96 kK.

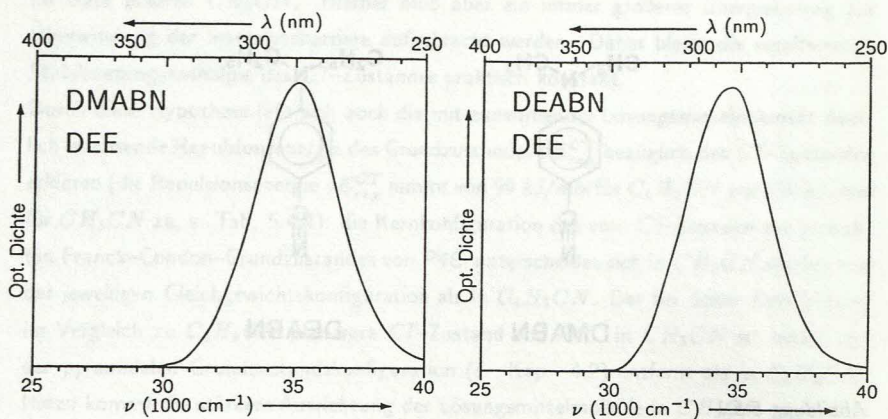


Abbildung 5.5.2: Absorptionsspektren von *DMABN* und *DEABN* in Diethylether bei 20°C .

5.5.2. Photostationäre Fluoreszenzspektren

In dem Lösungsmittel Diethylether mit seiner mittleren Polarität ($\epsilon_0 = 4.34$) zeigen sowohl *DMABN* als auch *DEABN* eine starke duale Fluoreszenz (s. Abbildung 5.5.3). Das Verhältnis der Quantenausbeuten Φ'/Φ liegt dabei mit 2.13 für *DEABN* deutlich über dem von *DMABN* mit 0.23 bei jeweils 20°C . Die Lage der Emissionsmaxima und anderer charakteristischer Größen ist dagegen für die beiden Substanzen in Diethylether sehr ähnlich, wie aus der Tabelle 5.5.1 hervorgeht.

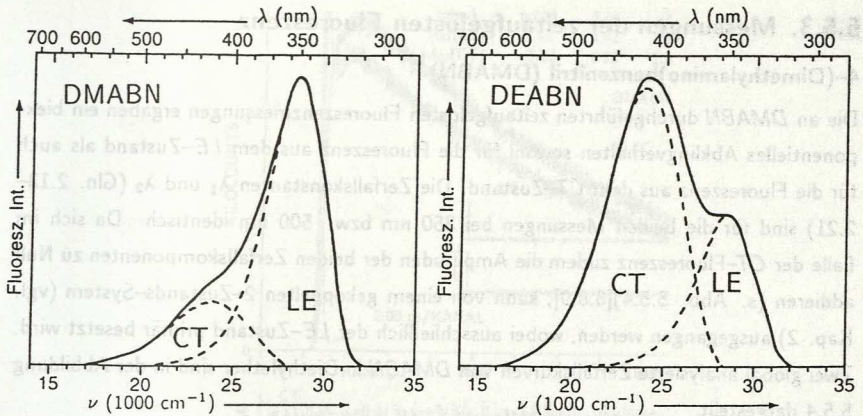


Abbildung 5.5.3: Photostationäre Fluoreszenzspektren von DMABN und DEABN in Diethylether bei 20°C.

in Diethylether	Φ'/Φ	$h\nu_{CT}^{max}$ [kK] _a	$h\nu_{LE}^{max}$ [kK] _b	E_{LE} [kK] _c	$\delta E(S_1)$ [kK] _d	$\delta E(S_0)$ [kK] _e	E_{rv}^{CT} [kK] _f	E_{abs}^{max} [kK] _g
DMABN	0.23	23.9	28.6	31.3	3.8	2.7	7.4	35.1
DEABN	2.13	23.9	28.5	31.3	3.3	2.8	7.4	34.6

Tab: 5.5.1: Spektrale Daten (s. Abb. 2.1.1) von DMABN und DEABN in Diethylether, abgeleitet aus Absorptions- und Fluoreszenzspektren bei 20°C.

(a) Maximum der CT-Fluoreszenz, (b) Maximum der LE-Fluoreszenz, (c) Energiedifferenz zwischen S_0 und LE aus dem Schnittpunkt von Absorptions- und Fluoreszenzspektrum, (d) Relaxationsenergie $\delta E(S_1) \equiv \delta E(FC^*(S_0) \rightarrow LE_{eq}) = h\nu_{abs}^{max} - E_{LE}$ im LE-Zustand nach der Anregung mit $h\nu_{abs}^{max}$, (e) Relaxationsenergie $\delta E(S_0) \equiv \delta E(FC_{LE} \rightarrow S_{0,eq}) = E_{LE} - h\nu_{LE}^{max}$ im Grundzustand nach der Emission aus dem LE-Zustand, (f) Rotverschiebung $E_{rv}^{CT} = E_{LE} - h\nu_{CT}^{max}$ des Maximums der CT-Fluoreszenz gegenüber E_{LE} , (g) Maximum der Absorption.

5.5.3. Messungen der zeitaufgelösten Fluoreszenz

4-(Dimethylamino)benzonitril (DMABN)

Die an *DMABN* durchgeführten zeitaufgelösten Fluoreszenzmessungen ergaben ein biexponentielles Abklingverhalten sowohl für die Fluoreszenz aus dem *LE*-Zustand als auch für die Fluoreszenz aus dem *CT*-Zustand. Die Zerfallskonstanten λ_1 und λ_2 (Gln. 2.13–2.21) sind für die beiden Messungen bei 350 nm bzw. 500 nm identisch. Da sich im Falle der *CT*-Fluoreszenz zudem die Amplituden der beiden Zerfallskomponenten zu Null addieren (s. Abb. 5.5.4)[6,8,9], kann von einem gekoppelten 2-Zustands-System (vgl. Kap. 2) ausgegangen werden, wobei ausschließlich der *LE*-Zustand primär besetzt wird. Zwei global analysierte Zerfallskurven von *DMABN* in Diethylether sind in der Abbildung 5.5.4 dargestellt.

Aufgrund der kleinen Amplitude A_{12} bei höheren Temperaturen erwies sich die korrekte Bestimmung des Amplitudenverhältnisses A_{12}/A_{11} in diesem Temperaturbereich als schwierig. Die Meßwerte weichen deshalb in der Arrhenius-Auftragung (Abbildung 5.5.7) von der bei niedrigen Temperaturen definierten Geraden signifikant ab. Die Werte für die Aktivierungsenergien E_a bzw. E_d sowie die präexponentiellen Faktoren k_a^0 und k_d^0 wurden daher dem Temperaturbereich -40 bis -100°C entnommen (vgl. [8,9]). Trotzdem zeigen die aus diesen Daten simulierten Kurven für das Amplitudenverhältnis und die Zerfallszeiten eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten (Abbildung 5.5.5).

4-(Diethylamino)benzonitril (DEABN)

Auch *DEABN* zeigt in den zeitaufgelösten Messungen ein doppelt-exponentielles Abklingverhalten. Das Amplitudenverhältnis A_{12}/A_{11} (Gln. 2.13 – 2.21) ist allerdings deutlich größer als das von *DMABN* bei vergleichbarer Temperatur. Der *CT*-Zustand wird in *DEABN* also stärker gebildet als in *DMABN*. Auch in Toluol liegt das Gleichgewicht der *ICT*-Reaktion für *DEABN* im Vergleich zu *DMABN* mehr auf der Seite des *CT*-Zustandes [6,8]. Zur Bestimmung der Energieverhältnisse im angeregten Zustand wurde auch hier das temperaturabhängige Verhalten mittels der Arrhenius-Auftragung ausgewertet (Abbildung 5.5.7). Mit den so gewonnenen Aktivierungsenergien E_a bzw. E_d sowie den präexponentiellen Faktoren k_a^0 bzw. k_d^0 konnten die Zerfallszeiten τ_i sowie das Amplitudenverhältnis A_{12}/A_{11} simuliert und mit den Meßwerten verglichen werden (Abbildung 5.5.6).

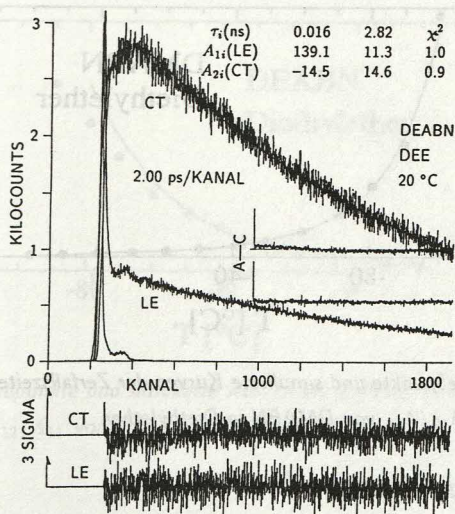
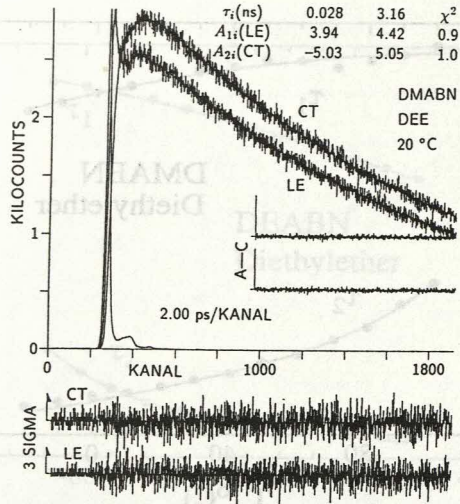


Abbildung 5.5.4: Fluoreszenzabklingkurven von DMABN und DEABN in Diethylether bei 20°C. Beobachtungswellenlängen $\lambda_1 = 350$ nm und $\lambda_2 = 500$ nm. Globale, d.h. simultane Analyse beider Zerfallskurven.

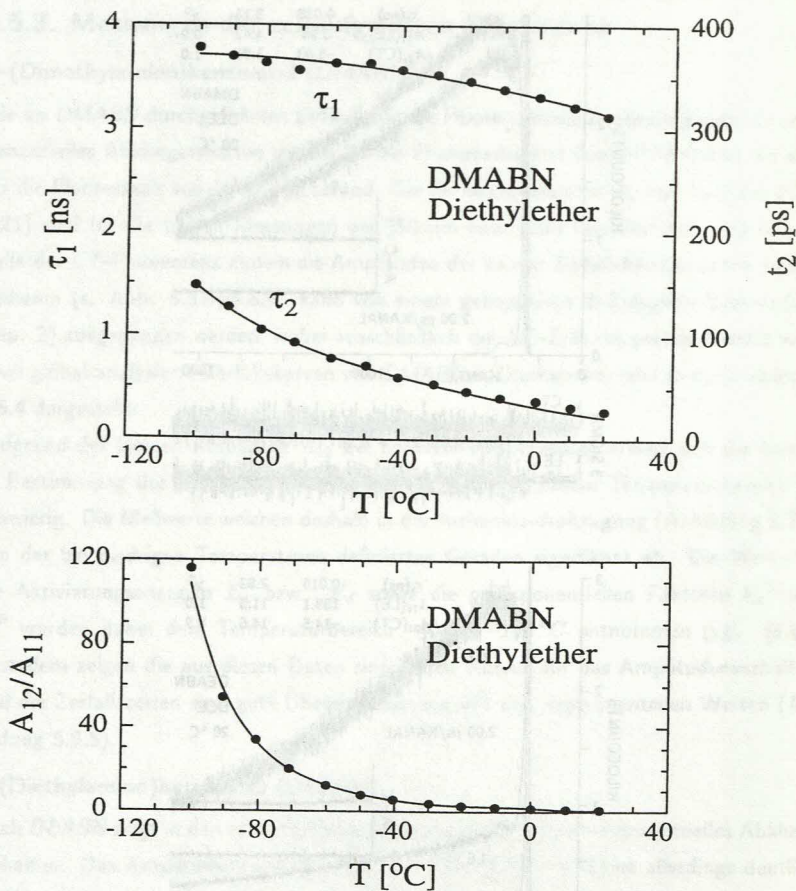


Abbildung 5.5.5: Meßpunkte und simulierte Kurven der Zerfallszeiten τ_i und des Amplitudenverhältnisses A_{12}/A_{11} von DMABN in Diethylether.

Vergleich DMABN / DEABN

Die wichtigsten Ergebnisse für DMABN und DEABN sind in der Tabelle 5.5.2 zusammengefaßt.

Die aus diesen Daten konstruierten Potentialkurven für den Grundzustand S_0 und für den angeregten Zustand S_1 sind in der Abbildung 5.5.8 dargestellt.

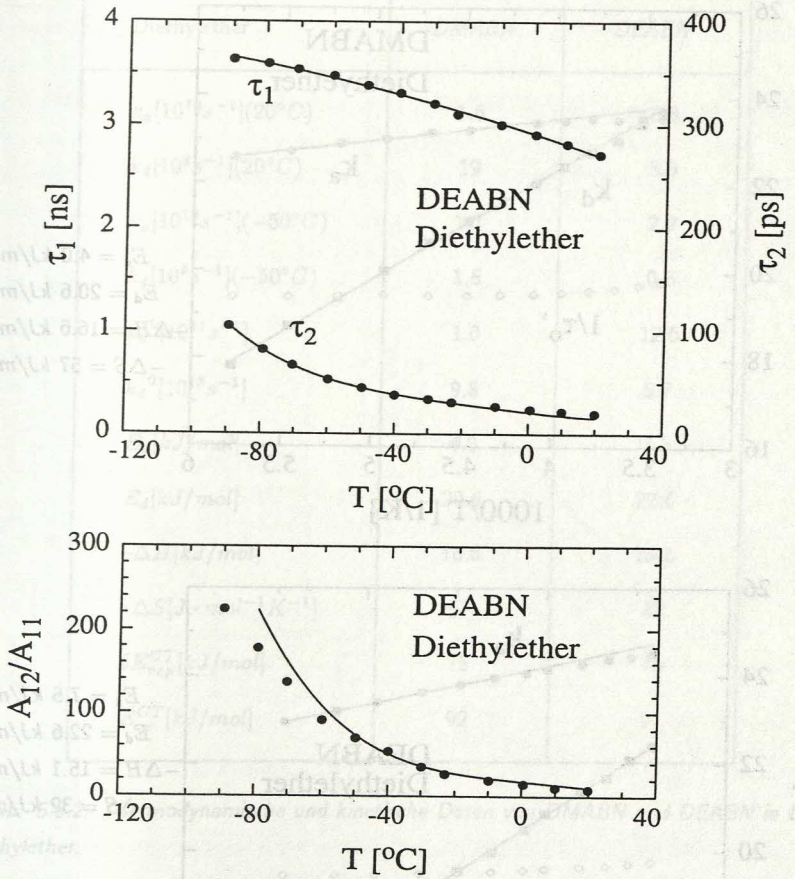


Abbildung 5.5.6: Meßpunkte und simulierte Kurven der Zerfallszeiten τ_i und des Amplitudenverhältnisses A_{12}/A_{11} von DEABN in Diethylether.

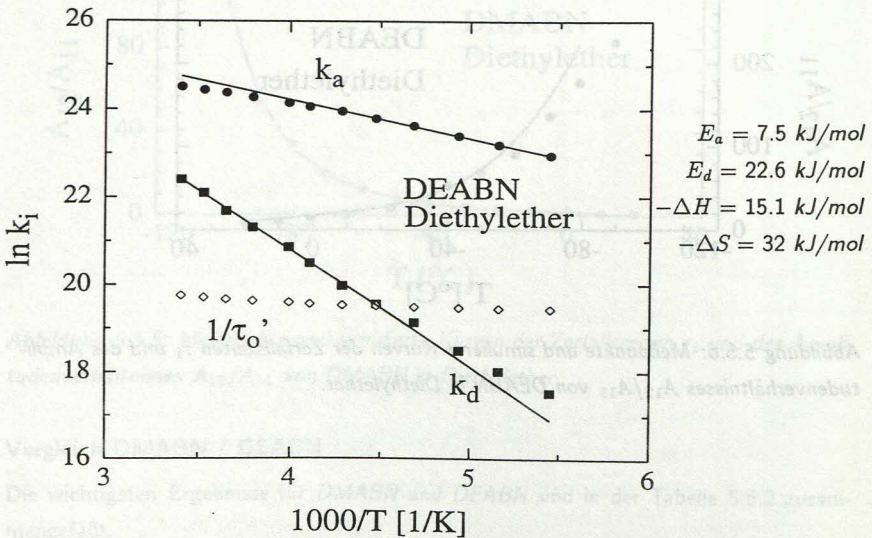
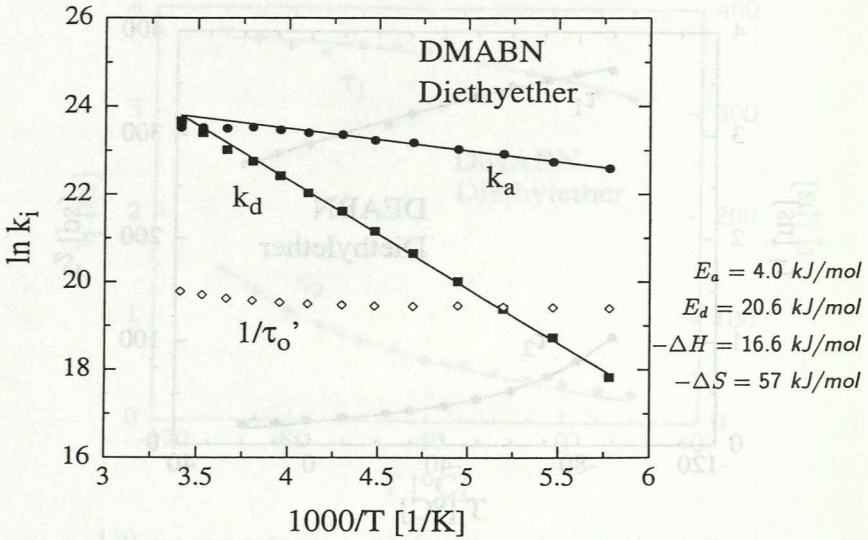


Abbildung 5.5.7: Geschwindigkeitskonstanten k_a und k_d sowie reziproke Lebensdauer $1/\tau_0'$ des CT-Zustandes für DMABN und DEABN in Diethylether.

Diethylether	DMABN	DEABN
$k_a[10^{10}s^{-1}](20^\circ C)$	1.6	5.8
$k_d[10^9s^{-1}](20^\circ C)$	19	5.3
$k_a[10^{10}s^{-1}](-50^\circ C)$	1.2	2.2
$k_d[10^9s^{-1}](-50^\circ C)$	1.5	0.3
$k_a^0[10^{11}s^{-1}]$	1.0	12.6
$k_d^0[10^{13}s^{-1}]$	9.8	5.7
$E_a[kJ/mol]$	4.0	7.5
$E_d[kJ/mol]$	20.6	22.6
$-\Delta H[kJ/mol]$	16.6	15.1
$-\Delta S[J \cdot mol^{-1}K^{-1}]$	57	32
$\delta E_{rep}^{CT}[kJ/mol]$	75	76
$E_{rv}^{CT}[kJ/mol]$	92	91

Tab: 5.5.2: Thermodynamische und kinetische Daten von DMABN und DEABN in Diethylether.

Der CT-Zustand wird in DEABN bei allen Temperaturen schneller besetzt als in DMABN. Dies wird beim Vergleich der Werte für die Geschwindigkeitskonstante k_a der Reaktion $LE \rightarrow CT$ aus Tabelle 5.5.2 deutlich. Bei $20^\circ C$ läuft diese Reaktion in DEABN ($k_a = 5.8 \cdot 10^{10} s^{-1}$) fast viermal so schnell ab wie in DMABN ($k_a = 1.6 \cdot 10^{10} s^{-1}$). Der Grund hierfür ist der um mehr als eine Größenordnung größere präexponentielle Faktor k_a^0 von DEABN ($k_a^0 = 12.6 \cdot 10^{11} s^{-1}$) gegenüber dem von DMABN ($k_a^0 = 1.0 \cdot 10^{11} s^{-1}$). Denn in die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten k_a geht nach Gleichung 2.25 neben der Aktivierungsenergie E_a auch der präexponentielle Faktor k_a^0 ein. Die Barriere

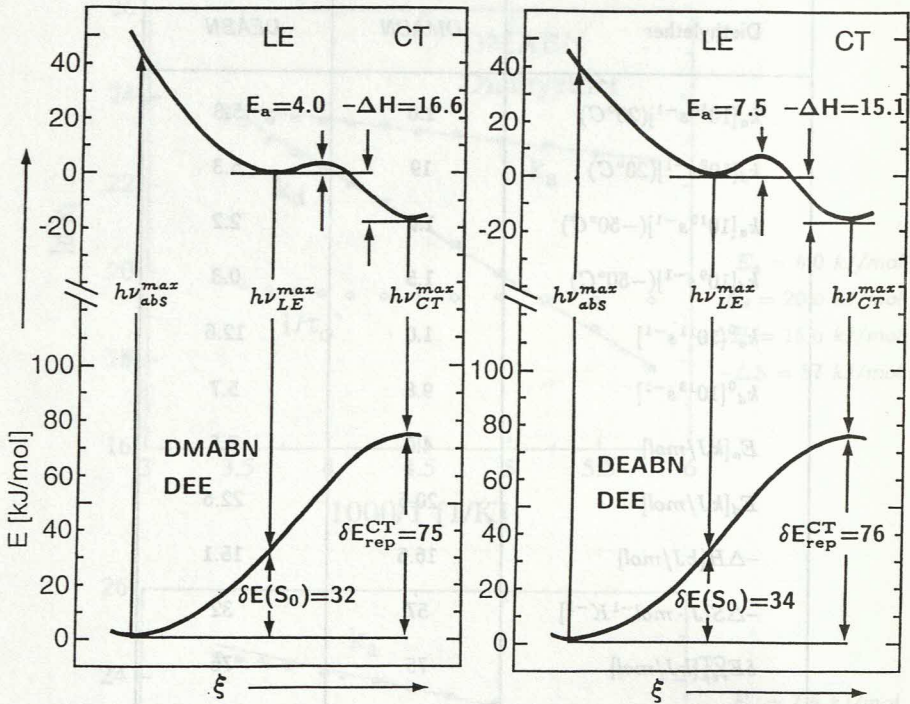


Abbildung 5.5.8: Potentialkurven von DMABN und DEABN in Diethylether.

E_a der ICT-Reaktion ist für DEABN mit 7.5 kJ/mol fast doppelt so hoch wie die für DMABN mit 4.0 kJ/mol. Die trotz dieser viel höheren Aktivierungsenergie schnellere Bildung des CT-Zustandes in DEABN hat also statistische und nicht energetische Ursachen. Entscheidend könnten die größeren Schwingungsmöglichkeiten der Ethylketten von DEABN im Vergleich zu den Methylgruppen von DMABN sein. Die für die ICT-Reaktion entscheidende vibronische Kopplung der beiden dicht benachbarten Zustände $S_1(^1L_b)$ und $S_2(^1L_a, CT)$ ist bei der flexibleren Ethylkette möglicherweise sehr viel stärker als bei DMABN.

5.6 P6C, P6O, P6N und P6P in Diethylether

In den Kapiteln 5.2 und 5.3 wurde gezeigt, daß in der Reihe *P4C–P7C* die Dynamik der *ICT*-Reaktion stark von der Größe der heterozyklischen Ringe abhängt. Die unterschiedlich großen Ringe der dort untersuchten Moleküle *P4C–P7C* unterscheiden sich im wesentlichen durch die Höhe der Inversionsbarriere des Aminostickstoffes [79]. Die *N*-Inversion hat also entscheidenden Einfluß auf die Bildung des *CT*-Zustandes. Andererseits könnte, wie beim *TICT*-Modell erwartet, auch der unterschiedliche Elektronendonator-Charakter der Ringe eine Rolle bei der Ladungsübertragung spielen. Um diesen Einfluß näher zu untersuchen, wurden die Moleküle *P6C*, *P6O*, *P6N* und *P6P* (s. Abb. 5.6.1, Kap. 4.1) synthetisiert. Bei diesen vier *para*-Aminobenzonitrilen ist der Aminostickstoff in 'Sechsringe' eingebunden.

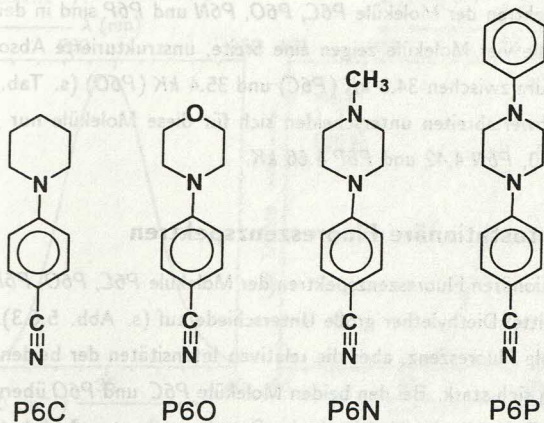


Abbildung 5.6.1 P6C P6O P6N P6P

Bei *P6O* wurde ein Kohlenstoffatom des Sechsrings durch ein Sauerstoffatom ersetzt. Der Sauerstoff 'zieht' aufgrund seiner hohen Elektronegativität negative Ladung in den Ring hinein. Hierdurch sinkt die Elektronendichte am Stickstoff und es entsteht ein Dipolmoment im Sechsring, welches dem des Aminobenzonitril-Restmoleküls entgegengesetzt ist. Daher ist das Dipolmoment von *P6O* im Grundzustand mit $\mu_g = 4.7$ D kleiner als das von *P6C* mit $\mu_g = 6.4$ D (s. Kap. 4.3).

Bei *P6N* wird statt des Sauerstoffatoms von *P6O* ein Stickstoffatom in den Ring eingebaut. Der Donorcharakter des so entstandenen Sechsrings unterscheidet sich nicht wesentlich von dem des Sechsrings in *P6C*. Darauf weisen die ähnlich großen die Werte für das Grundzustandsdipolmoment hin: $\mu_g = 6.0$ D für *P6N* gegenüber $\mu_g = 6.4$ D für *P6C*

(s. Kap. 4.3).

Im Molekül *P6P* wurde die Methylgruppe am Stickstoff des *P6N* durch einen Benzolring ersetzt. Zusätzlich zur Ladungsübertragung innerhalb des Aminobenzonitril-Teils des Moleküls ist in *P6P* eine Ladungsübertragung innerhalb der hinzugefügten Aminobenzol-Gruppe denkbar.

Als Lösungsmittel für diese Untersuchungen wurde Diethylether gewählt, da in diesem Lösungsmittel alle vier in diesem Kapitel behandelten Moleküle duale Fluoreszenz zeigen. Zudem ist ein direkter Vergleich des *ICT*-Verhaltens mit den Messungen in der Reihe *P4C–P7C* in Diethylether möglich.

5.6.1. Absorptionsspektren

Absorptionsspektren der Moleküle *P6C*, *P6O*, *P6N* und *P6P* sind in der Abbildung 5.6.2 dargestellt. Alle vier Moleküle zeigen eine breite, unstrukturierte Absorptionsbande mit einem Maximum zwischen 34.3 *kK* (*P6C*) und 35.4 *kK* (*P6O*) (s. Tab. 5.6.1).

Auch die Halbwertsbreiten unterscheiden sich für diese Moleküle nur geringfügig: *P6C* 4.46, *P6O* 4.50, *P6N* 4.42 und *P6P* 4.66 *kK*.

5.6.2. Photostationäre Fluoreszenzspektren

Die photostationären Fluoreszenzspektren der Moleküle *P6C*, *P6O*, *P6N* und *P6P* weisen im Lösungsmittel Diethylether große Unterschiede auf (s. Abb. 5.6.3). Zwar zeigen alle Moleküle duale Fluoreszenz, aber die relativen Intensitäten der beiden Emissionsbanden unterscheiden sich stark. Bei den beiden Moleküle *P6C* und *P6O* überwiegt die Emission aus dem *LE*-Zustand: das Verhältnis der Quantenausbeuten Φ'/Φ beträgt 0.35 für *P6C* und 0.21 für *P6O*. Dem gegenüber ist bei *P6N* und *P6P* das Gleichgewicht der *ICT*-Reaktion weiter zum *CT*-Zustand hin verschoben: das Verhältnis Φ'/Φ steigt auf 10.8 für *P6N* bzw. 63 für *P6P* an.

Betrachtet man das Maximum $h\nu_{CT}^{max}$ der *CT*-Emission (s. Tab. 5.6.1), so lassen sich auch hier die Moleküle in zwei Gruppen mit unterschiedlichem Verhalten aufteilen: für *P6C* und *P6O* liegt das Maximum der *CT*-Fluoreszenz $h\nu_{CT}^{max}$ bei 23.9 *kK* bzw. 24.6 *kK* (für die Moleküle *P4C–P7C* vgl. Kap. 5.2). Ganz anders dagegen *P6N* und *P6P*: hier ist die *CT*-Fluoreszenz deutlich zu niedrigen Energien hin verschoben. Das Maximum der *CT*-Bande $h\nu_{CT}^{max}$ liegt mit 21.0 *kK* sowohl für *P6N* als auch für *P6P* bei relativ niedrigen Wellenzahlen. Dies könnte einerseits auf eine relativ starke Stabilisierung des

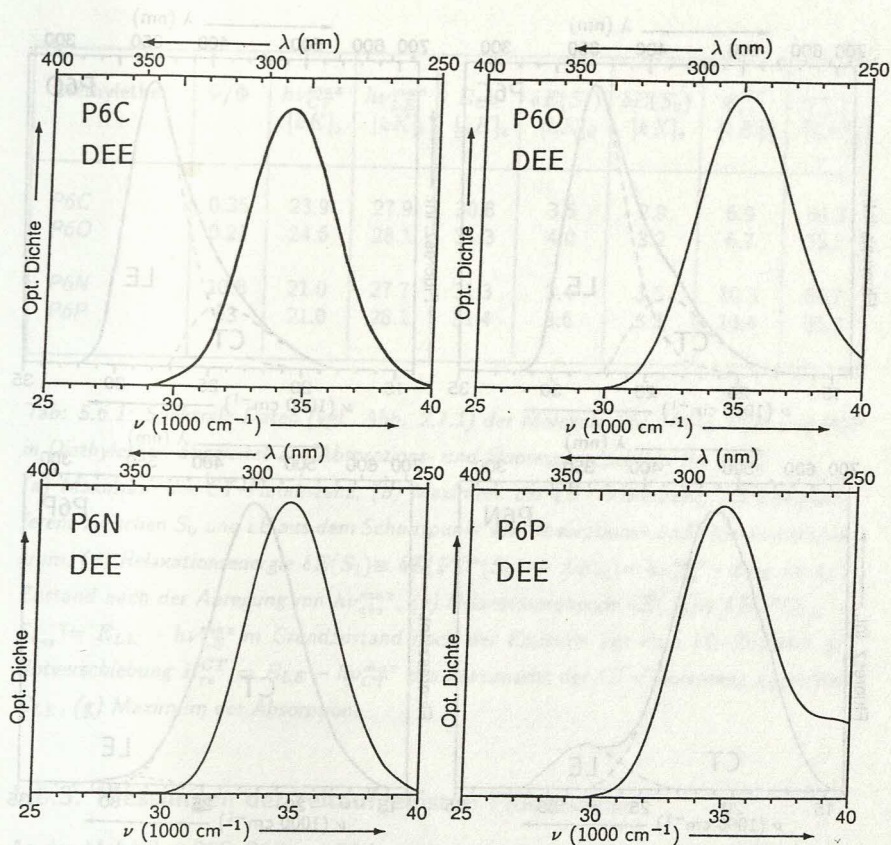


Abbildung 5.6.2: Absorptionsspektren von P6C, P6O, P6N und P6P in Diethylether bei 20°C.

CT-Zustandes in P6N und P6P hindeuten. Dadurch würde auch das große Verhältnis der Quantenausbeute Φ'/Φ erklärt. Andererseits wurde in den vorhergehenden Kapiteln deutlich, daß in den 4-Aminobenzonitrilen die Grundzustandsrepulsion δE_{rep}^{CT} maßgeblich zur Rotverschiebung der CT-Fluoreszenz beiträgt. Die energetisch niedrige Lage der CT-Bande in P6N und P6P könnte demnach auch auf eine größere Repulsionsenergie des Franck-Condon-Grundzustandes zurückzuführen sein. Um Aussagen über die Ur-

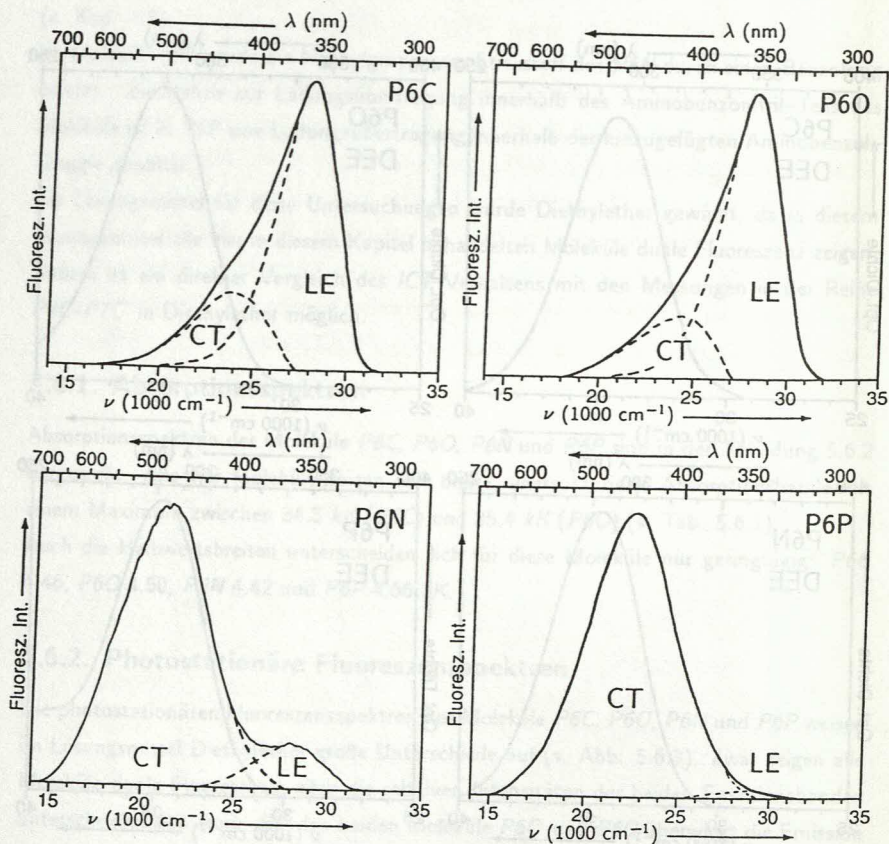


Abbildung 5.6.3: Fluoreszenzspektren von P6C, P6O, P6N und P6P in Diethylether bei 20°C . Die LE- und CT-Fluoreszenz wurden mit dem in Kap. 3.2 beschriebenen Verfahren getrennt.

sache der Rotverschiebung treffen zu können, wurden zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen durchgeführt, die im folgenden besprochen werden.

Die wichtigsten Parameter der photostationären Fluoreszenzspektren sind in der Tabelle 5.6.1 zusammengefaßt.

Diethylether	Φ'/Φ	$h\nu_{CT}^{max}$ [kK] _a	$h\nu_{LE}^{max}$ [kK] _b	E_{LE} [kK] _c	$\delta E(S_1)$ [kK] _d	$\delta E(S_0)$ [kK] _e	E_{rv}^{CT} [kK] _f	E_{abs}^{max} [kK] _g
P6C	0.35	23.9	27.9	30.8	3.5	2.9	6.9	34.3
P6O	0.21	24.6	28.1	31.3	4.0	3.2	6.7	35.3
P6N	10.8	21.0	27.7	31.3	3.4	3.5	10.3	34.7
P6P	63	21.0	28.1	31.4	3.6	3.3	10.4	35.0

Tab: 5.6.1: Spektrale Daten (vgl. Abb. 2.1.1) der Moleküle P6C, P6O, P6N und P6P in Diethylether, abgeleitet aus Absorptions- und Fluoreszenzspektren bei 20°C.

(a) Maximum der CT-Fluoreszenz, (b) Maximum der LE-Fluoreszenz, (c) Energiedifferenz zwischen S_0 und LE aus dem Schnittpunkt von Absorptions- und Fluoreszenzspektrum, (d) Relaxationsenergie $\delta E(S_1) \equiv \delta E(FC^*(S_0) \rightarrow LE_{eq}) = h\nu_{abs}^{max} - E_{LE}$ im LE-Zustand nach der Anregung mit $h\nu_{abs}^{max}$, (e) Relaxationsenergie $\delta E(S_0) \equiv \delta E(FC_{LE} \rightarrow S_{0eq}) = E_{LE} - h\nu_{LE}^{max}$ im Grundzustand nach der Emission aus dem LE-Zustand, (f) Rotverschiebung $E_{rv}^{CT} = E_{LE} - h\nu_{CT}^{max}$ des Maximums der CT-Fluoreszenz gegenüber E_{LE} , (g) Maximum der Absorption.

5.6.3. Messungen der zeitaufgelösten Fluoreszenz

An den Molekülen P6C, P6O und P6N wurden zur kinetischen Analyse der ICT-Reaktion in Diethylether Fluoreszenzmessungen im Pikosekundenbereich durchgeführt. Beim Molekül P6P wird fast ausschließlich der CT-Zustand bevölkert, wie das außerordentlich große Verhältnis der Quantenausbeuten Φ'/Φ (s. Tab. 5.6.1) zeigt. Aus diesem Grunde ist eine korrekte Bestimmung des Amplitudenverhältnisses A_{12}/A_{11} aus zeitaufgelösten Messungen unmöglich. Somit können bei P6P die kinetischen und thermodynamischen Parameter nicht bestimmt werden. Die Untersuchungen wurden daher auf die o.g. drei Moleküle beschränkt.

Die Ergebnisse der Messungen an P6C wurden schon im Kapitel 5.2 dargestellt. Diese Ergebnisse werden hier erneut aufgeführt, um einen direkten Vergleich mit den strukturell verwandten Molekülen P6O und P6N zu ermöglichen.

Die Moleküle wurden mit UV-Licht der Wellenlänge $\lambda_{exc} = 298 \text{ nm}$ angeregt. Um ausschließlich die Fluoreszenz aus dem LE -Zustand bzw. CT -Zustand zu registrieren, wurden die Beobachtungswellenlängen $\lambda_{LE} = 350 \text{ nm}$ bzw. $\lambda_{CT} = 500 \text{ nm}$ gewählt. Exemplarisch ist in der Abbildung 5.6.4 eine 'global' analysierte Fluoreszenzabklingkurve von $P6N$ in Diethylether dargestellt.

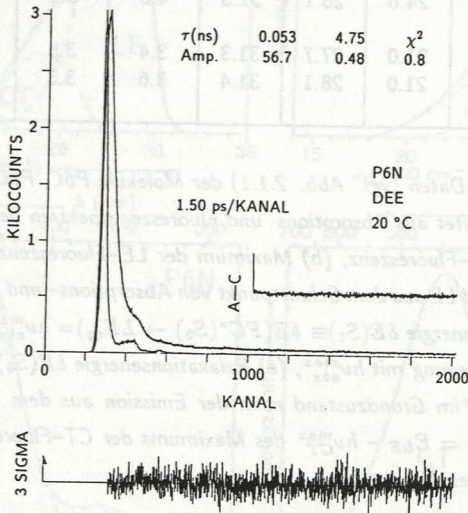


Abbildung 5.6.4: Fluoreszenzabklingkurve von $P6N$ in Diethylether bei 20°C . Anregungswellenlänge $\lambda_{exc} = 298 \text{ nm}$, Beobachtungswellenlängen $\lambda_{LE} = 350 \text{ nm}$, $\lambda_{CT} = 500 \text{ nm}$. Simultane 'globale' Analyse beider Zerfallskurven. Zugehörige photostationäre Spektren: siehe Abbildung 5.6.3.

Zwei Zerfallszeiten

Die Fluoreszenzabklingkurven konnten bei allen drei hier behandelten Molekülen durch die Summe von zwei Exponentialfunktionen beschrieben werden (s. Gl. 2.16, 2.17). Die bei unterschiedlichen Wellenlängen durchgeführten Messungen ergaben jeweils die gleichen Zerfallszeiten. Daher kann von zwei miteinander wechselwirkenden Zuständen ausgegangen werden und die Kinetik nach dem in Kapitel 2 dargelegten Schema behandelt

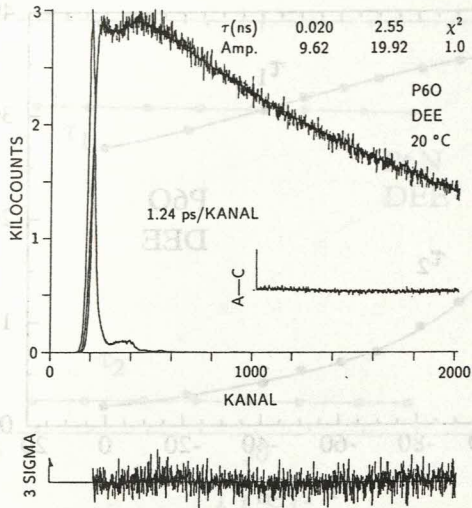


Abbildung 5.6.5: Fluoreszenzabklingkurve von P6O in Diethylether bei 20°C. Anregungswellenlänge $\lambda_{exc} = 298$ nm, Beobachtungswellenlänge $\lambda_{LE} = 350$ nm. Zugehörige photostationäre Spektren: siehe Abbildung 5.6.3.

werden. Die Amplituden A_{21} und A_{22} der Fluoreszenz aus dem CT-Zustand addieren sich im Rahmen der Meßgenauigkeit zu Null. Der CT-Zustand wird also, wie bei allen in den vorhergehenden Kapiteln behandelten Molekülen, nicht direkt angeregt, sondern ausschließlich über den primär besetzten LE-Zustand bevölkert (s. Kap. 2.3). Dieses Ergebnis wurde für den gesamten Temperaturbereich des flüssigen Lösungsmittels experimentell bestätigt. Ebenso wie für P6N läßt sich die Dynamik des Moleküls P6O mit dem in der Abbildung 2.1.2 dargestellten Schema beschreiben.

Zur kinetischen Analyse der Fluoreszenzabklingkurven werden wiederum die beiden Zerfallszeiten τ_i sowie das Amplitudenverhältnis A_{12}/A_{11} der beiden Komponenten benötigt (s. Kap. 2.3). Hinzu kommt die Lebensdauer τ_0 der Modellsubstanz MABN in dem jeweiligen Lösungsmittel und bei der jeweiligen Temperatur (s. Kap. 3.3.4).

Großes Amplitudenverhältnis bei P6N

Im Molekül P6N ist das Gleichgewicht der ICT-Reaktion so stark zum CT-Zustand hin

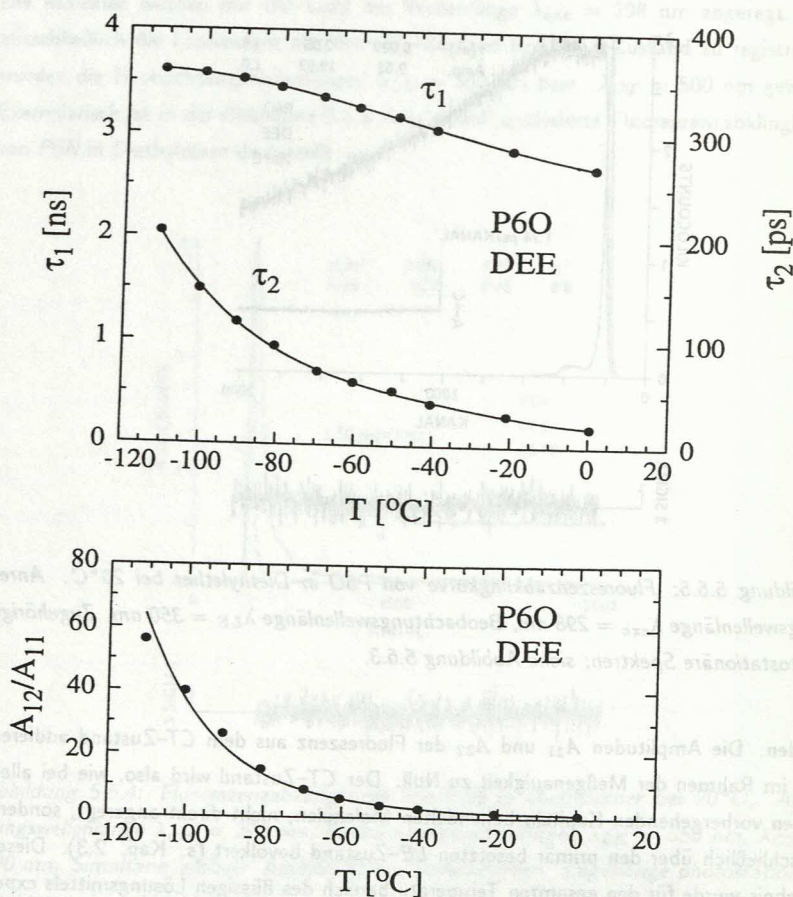


Abbildung 5.6.6: Meßwerte und simulierte Kurve der Zerfallszeiten τ_1 und des Amplitudenverhältnisses A_{12}/A_{11} von P60 in Diethylether.

verschoben, daß im thermischen Gleichgewichtszustand die Besetzungsdichte des LE -Zustandes sehr gering ist. Die Rückreaktion $CT \rightarrow LE$ findet offenbar kaum statt (s. Abb. 5.6.4). Folglich ist die Amplitude A_{11} der längeren Zerfallskomponente viel kleiner als die Amplitude A_{12} der kürzeren Komponente. Selbst nahe des Siedepunktes von Diethylether mit 35°C liegt das Amplitudenverhältnis mit dem Wert $A_{12}/A_{11} = 90$

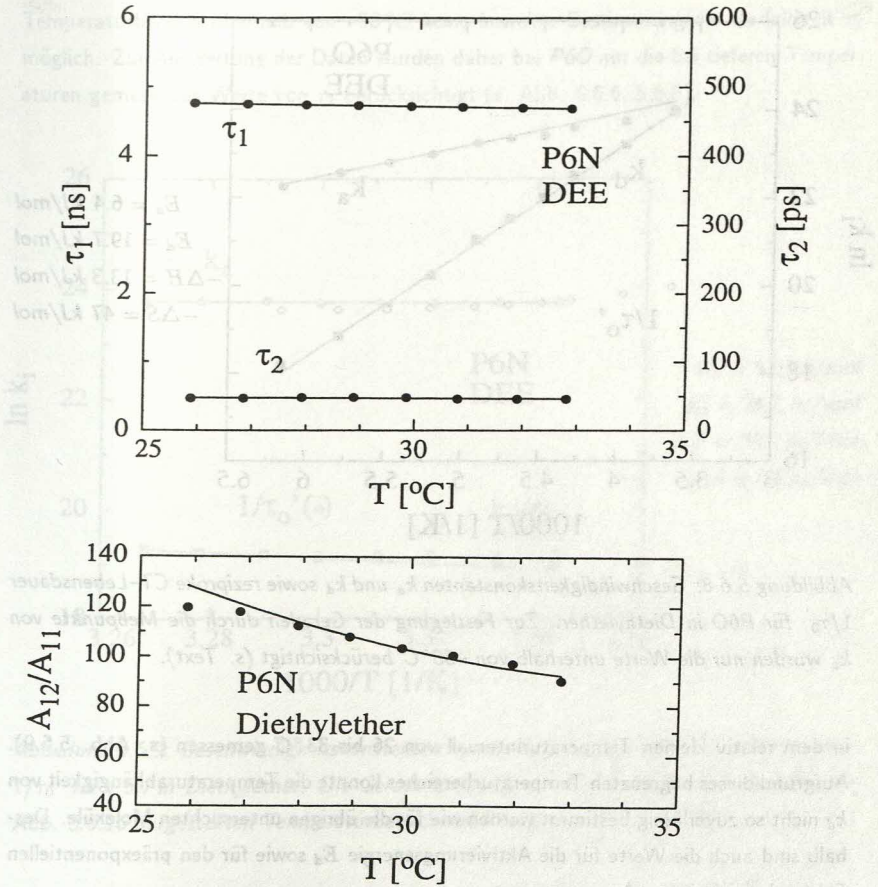


Abbildung 5.6.7: Meßwerte und simulierte Kurve der Zerfallszeiten τ_i und des Amplitudenverhältnisses A_{12}/A_{11} von P6N in Diethylether.

für eine genaue Datenanalyse sehr hoch. Bei tieferen Temperaturen wird k_d zunehmend kleiner, weshalb das Amplitudenverhältnis noch weiter zunimmt. Unterhalb von ca. 25 °C kann das Verhältnis A_{12}/A_{11} nicht mehr korrekt bestimmt werden ($A > 140$). Die zur Auswertung der Geschwindigkeitskonstanten k_d herangezogenen Daten wurden folglich

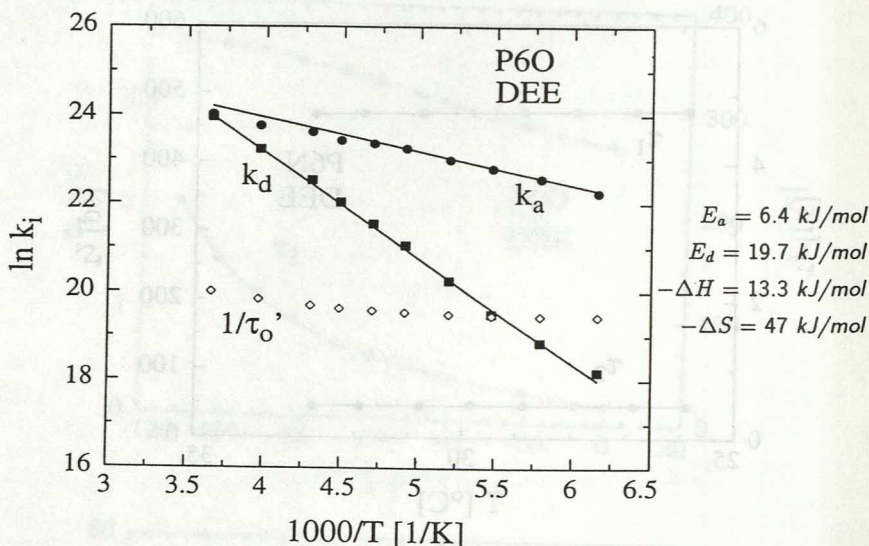


Abbildung 5.6.8: Geschwindigkeitskonstanten k_a und k_d sowie reziproke CT-Lebensdauer $1/\tau_0'$ für P6O in Diethylether. Zur Festlegung der Geraden durch die Meßpunkte von k_a wurden nur die Werte unterhalb von -50°C berücksichtigt (s. Text).

in dem relativ kleinen Temperaturintervall von 26 bis 33°C gemessen (s. Abb. 5.6.9). Aufgrund dieses begrenzten Temperaturbereiches konnte die Temperaturabhängigkeit von k_d nicht so zuverlässig bestimmt werden wie für die übrigen untersuchten Moleküle. Deshalb sind auch die Werte für die Aktivierungsenergie E_d sowie für den präexponentiellen Faktor k_d^0 relativ gesehen ungenauer.

Zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten k_a der Reaktion $LE \rightarrow CT$ konnte dagegen der gesamte Temperaturbereich von -80 bis $+30^\circ\text{C}$ ausgewertet werden (s. Abb. 5.6.10).

Im Molekül P6O ist das Gleichgewicht der Reaktion $LE \rightleftharpoons CT$ nicht so weit zum LE-Zustand verschoben wie beim Molekül P6N, die Geschwindigkeitskonstante der Rückreaktion $CT \rightarrow LE$ ist somit größer. Daher bereitete für P6O die Bestimmung des Amplitudenverhältnisses A_{12}/A_{11} über den gesamten Temperaturbereich hinweg keine Schwierigkeiten (s. Abb. 5.6.5). Bei höheren Temperaturen wird der prozentuale Anteil der

schnellen Zerfallskomponente τ_2 von P6O allerdings sehr klein. Deshalb ist in dem Temperaturbereich oberhalb von -50°C keine korrekte Bestimmung der Zerfallszeit τ_2 möglich. Zur Auswertung der Daten wurden daher bei P6O nur die bei tieferen Temperaturen gemessenen Werte von τ_2 berücksichtigt (s. Abb. 5.6.6, 5.6.8).

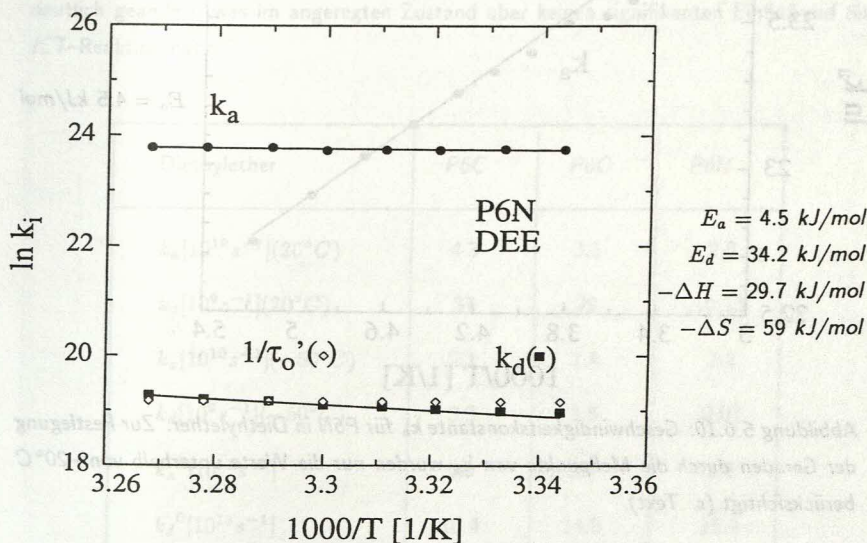


Abbildung 5.6.9: Geschwindigkeitskonstanten k_a und k_d sowie reziproke CT-Lebensdauer $1/\tau_0'$ für P6N in Diethylether. Die Geradensteigung von k_a für P6N wurde aus dem in Abb. 5.6.10 dargestellten Temperaturbereich unterhalb von -20°C ermittelt.

Kinetische Analyse

Die aus den Zerfallszeiten τ_i und dem Amplitudenverhältnis A_{12}/A_{11} errechneten Geschwindigkeitskonstanten k_a und k_d sind in den Abbildungen 5.6.8 – 5.6.10 als Funktion der reziproken Temperatur aufgetragen. Für die beiden Moleküle P6O und P6N liegen die gemessenen Werte jeweils auf einer Geraden (Abweichungen für k_a von P6O oberhalb von -50°C und von P6N oberhalb von -30°C : siehe oben). Gemäß Gleichung 2.25 erhält man aus der Steigung der Geraden die Aktivierungsenergien der Reaktion $LE \rightleftharpoons CT$. Die Achsenabschnitte der Ordinate bestimmen die präexponentiellen Faktoren k_a^0 und k_d^0 .

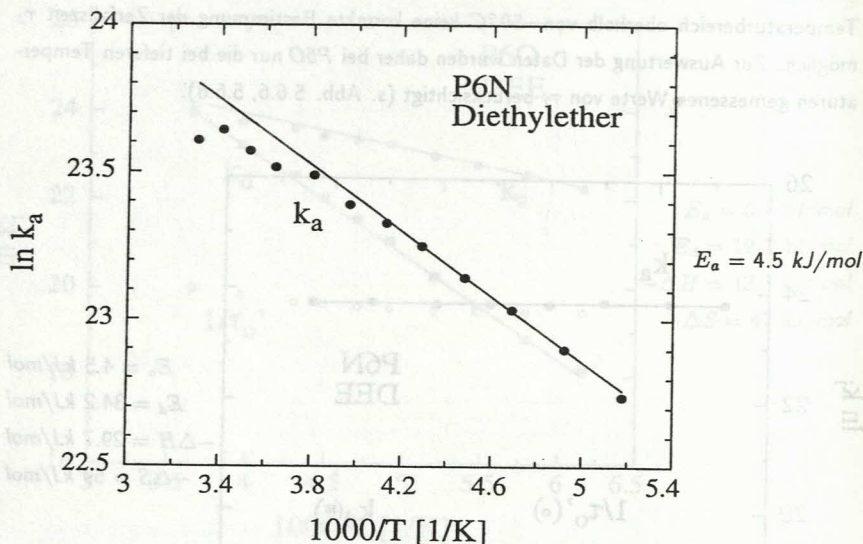


Abbildung 5.6.10: Geschwindigkeitskonstante k_a für P6N in Diethylether. Zur Festlegung der Geraden durch die Meßpunkte von k_a wurden nur die Werte unterhalb von -20°C berücksichtigt (s. Text).

Mit den so gewonnenen Daten kann die Temperaturabhängigkeit der Zerfallszeiten und des Amplitudenverhältnisses simuliert werden. Diese Simulationen sind zusammen mit den Meßwerten in den Abbildungen 5.6.6 für P6O bzw. 5.6.7 für P6N im Lösungsmittel Diethylether dargestellt. Für das Molekül P6C sind die entsprechenden Diagramme im Kapitel 5.2 abgebildet. Die wichtigsten Ergebnisse der kinetischen Untersuchung sind in der Tabelle 5.6.2 zusammengefaßt.

Vergleich von P6C und P6O

Der Vergleich der thermodynamischen Daten in der Tabelle 5.6.2 zeigt eine weitgehende Übereinstimmung zwischen den Molekülen P6C und P6O. Die Abweichungen der Ergebnisse für E_a , E_d , $-\Delta H$ und $-\Delta S$ liegen innerhalb der Meßgenauigkeit. Die Substitution eines Kohlenstoffatoms im Sechsring von P6C durch ein Sauerstoffatom verändert somit den Potentialverlauf (s. Abb. 5.6.11) im Grundzustand und im angeregten Zustand nur

unwesentlich. Allein der präexponentielle Faktor k_d^0 ist für P6O deutlich größer als für P6C, was zu einer leichten Verschiebung des Reaktionsgleichgewichtes zum LE-Zustand führt. Die Dipolmomentmessungen im Grundzustand (Kap. 4.3) zeigen für P6O mit $\mu_g = 4.7$ D ein wesentlich kleineres Dipolmoment als für P6C mit $\mu_g = 6.4$ D (s. Tab. 4.3.1.). Durch Einführung des Sauerstoffatoms wird offenbar der Donorcharakter des Sechsrings deutlich geändert, was im angeregten Zustand aber keinen signifikanten Einfluß auf die ICT-Reaktion hat.

Diethylether	P6C	P6O	P6N
$k_a[10^{10}s^{-1}](20^\circ C)$	4.3	3.1	2.0
$k_d[10^9s^{-1}](20^\circ C)$	37	29	0.13
$k_a[10^{10}s^{-1}](-50^\circ C)$	2.1	1.4	1.1
$k_d[10^9s^{-1}](-50^\circ C)$	3.3	3.5	0.07
$k_a^0[10^{11}s^{-1}]$	5.0	5.2	1.2
$k_d^0[10^{13}s^{-1}]$	10.4	14.8	15.9
$E_a[kJ/mol]$	6.0	6.4	4.5
$E_d[kJ/mol]$	19.3	19.7	34.2
$-\Delta H[kJ/mol]$	13.4	13.3	29.7
$-\Delta S[J \cdot mol^{-1}K^{-1}]$	44	47	59
$E_{rep}^{CT}[kJ/mol]$	69	67	93
$E_{rv}^{CT}[kJ/mol]$	82	80	123

Tab: 5.6.2: Thermodynamische und kinetische Daten von P6C, P6O und P6N in Diethylether.

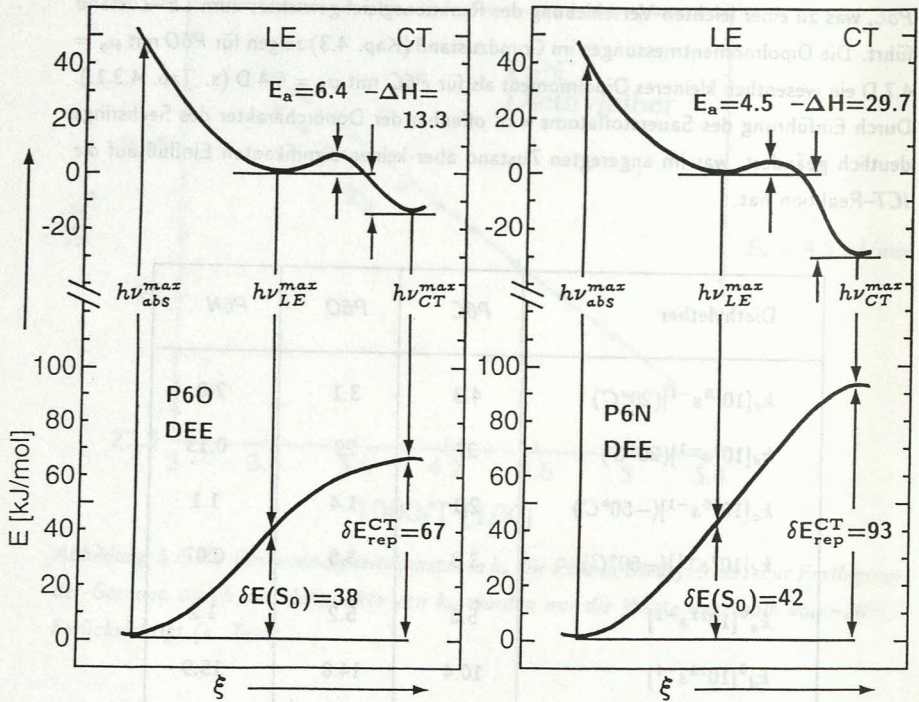


Abbildung 5.6.11: Potentialkurven von P6O und P6N in Diethylether.

Vergleich mit P6N

Das Verhalten des Moleküls *P6N* im Lösungsmittel Diethylether weicht dagegen deutlich von dem des *P6C* und *P6O* ab. Die Rückreaktion $CT \rightarrow LE$ läuft im Molekül *P6N* viel langsamer ab als in *P6C*. So ist für *P6C* bei 20°C die Geschwindigkeitskonstante k_d dieser Reaktion etwa 300fach größer die für *P6N*. Die Geschwindigkeitskonstante k_a der Reaktion $LE \rightarrow CT$ liegt dagegen für beide Moleküle in der gleichen Größenordnung. Die Ursache für die sehr schwache Rückreaktion in *P6N* ist die, gegenüber *P6C*, fast dreimal so hohe Stabilisierungsenthalpie $-\Delta H$ der ICT -Reaktion. Sie liegt mit $-\Delta H = 35.2 \text{ kJ/mol}$ deutlich über allen anderen in dieser Arbeit ermittelten Ergebnissen für die

Stabilisierung des CT-Zustandes.

Rotverschiebung

Dieser große Wert für $-\Delta H$ erklärt auch teilweise die für P6N in Diethylether beobachtete starke Rotverschiebung E_{rv}^{CT} der CT-Fluoreszenz. Wie schon im Abschnitt 5.6.2 dargestellt, ist die Emission aus dem CT-Zustand für P6N um 3.4 kK bzw. 41 kJ/mol weiter zu niedrigen Wellenzahlen hin verschoben als die Emission von P6C. Neben der stärkeren Stabilisierung des CT-Zustandes trägt zu dieser Rotverschiebung maßgeblich die große Repulsionsenergie des Franck-Condon-Grundzustandes δE_{rep}^{CT} in P6N mit 123 kJ/mol bei (s. Abb. 5.6.11).

Konfigurationsänderung in P6N

Zum Verständnis der großen Unterschiede zwischen den ICT-Reaktionen von P6C und P6N im angeregten Zustand muß das Verhalten der beiden 'Sechsringe' N-Methylpiperidin und N,N-Dimethylpiperazin betrachtet werden (s. Abb. 5.6.12). Im Grundzustand liegen beide Verbindungen in der 'Sessel'-Konfiguration vor (vgl. Kap. 4.2). Nach der Anregung in den S_1 -Zustand verbleibt das Molekül N-Methylpiperidin in dieser Struktur. Das Molekül N,N-Dimethylpiperazin dagegen wechselt in die 'Wannen'-Konfiguration, und die freien Elektronenpaare der beiden gegenüberliegenden Stickstoffatome überlappen sich teilweise [57,84]. Diese Wechselwirkung führt zu einer Stabilisierung im angeregten Zustand. Bei dem Molekül P6N setzt offenbar im CT-Zustand ebenfalls ein Übergang von der Sessel- in die Wannenform des Sechsrings ein und führt zu der gemessenen starken Stabilisierung des CT-Zustandes.

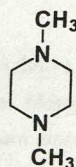
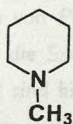


Abbildung 5.6.12 N-Methylpiperidin

N,N-Dimethylpiperazin

Auch die große Rotverschiebung der CT-Emission von P6N wird durch das Umklappen in die Wannenform erklärt. Denn die Kernkoordinaten dieser Konfiguration unterscheiden sich stark von der Sessel-Gleichgewichtskonfiguration im Grundzustand. Entsprechend

groß ist daher die Repulsionsenergie δE_{rep}^{CT} des Franck–Condon–Zustandes von *P6N* beim Übergang vom *CT*-Zustand zum Grundzustand.

Analog zu *P6N* kann im Molekül *P6P* die starke Rotverschiebung und die fast ausschließliche Besetzung des *CT*-Zustandes erklärt werden. Denn in *P6P* ist der Übergang von der Sessel- zur Wannenform ebenso möglich wie in *P6N*.

Zusammenfassung

Bei den Molekülen *P6C* und *P6O* haben die unterschiedlichen Donoreigenschaften des Ringes fast keinen Einfluß auf die Dynamik der intramolekularen Ladungsübertragung. Dies steht im Gegensatz zum *TICT*-Modell und bestätigt damit indirekt die Inversion des Aminostickstoffs als entscheidenden Faktor für die *ICT*-Reaktion.

Zusätzlich zur Ladungsübertragung setzt beim Molekül *P6N* (und vermutlich auch in *P6P*) eine Konfigurationsänderung im Sechsring ein. Durch den Übergang von der Sessel- in die Wannenform wird der *CT*-Zustand stabilisiert und gleichzeitig die Repulsionsenergie des Grundzustandes δE_{rep}^{CT} erhöht. Deshalb ist die Emission aus diesem Zustand sehr stark rotverschoben.



5.7. P6N in Dialkylethern

Im vorhergehenden Kapitel wurde die ICT-Reaktion der Moleküle *P6C*, *P6O*, *P6N* (s. Abb. 5.7.1) und *P6P* in Diethylether untersucht. Dabei wurden große Unterschiede zwischen *P6C* bzw. *P6O* einerseits und *P6N* bzw. *P6P* andererseits festgestellt: der CT-Zustand wird in den beiden letztgenannten Molekülen viel stärker stabilisiert als in den übrigen Molekülen. Verantwortlich hierfür ist die Konformationsänderung des Sechsrings von der Sesselform im Grundzustand zur Wannenform im CT-Zustand.

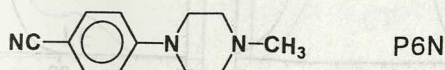


Abbildung 5.7.1

Um weitere Aussagen über die Dynamik der ICT-Reaktion und die Struktur des Ladungsübertragungszustandes in *P6N* treffen zu können, wird im folgenden die Abhängigkeit der CT-Bildung von der Polarität des Lösungsmittels untersucht. Da das Gleichgewicht der Ladungstransferreaktion schon im mäßig polaren Diethylether ($\epsilon_0 = 4.34$, s. Tab. 4.1.1) fast vollständig auf der Seite des CT-Zustandes liegt, wurden Lösungsmittel geringerer Polarität gewählt. Ausgehend von Diethylether wurden die Messungen in der Reihe der Dialkylether (Diethylether, Dibutylether, Dipropylether und Dipentylether) durchgeführt, deren Dielektrizitätskonstante ϵ_0 von 4.34 für Diethylether auf 2.77 für Dipentylether sinkt (s. Tab. 4.1.1).

5.7.1. Absorptionsspektren

Die Absorptionsspektren von *P6N* in der Reihe der Dialkylether sind in der Abbildung 5.7.2 dargestellt. Auch die Spektren und Ergebnisse der Messungen von *P6N* in Diethylether (s. Kap. 5.6) sind hier nochmals aufgeführt, um einen direkten Vergleich in der Lösungsmittelreihe der Dialkylether zu ermöglichen.

In allen vier Lösungsmitteln zeigen die Absorptionsspektren eine breite, unstrukturierte Bande, dessen Maximum in allen Fällen bei annähernd derselben Wellenzahl (34.7 kK, s. Abb. 5.7.2, Tab. 5.7.1) liegt. Trotz der signifikant abnehmenden Lösungsmittelpolarität sind somit die Unterschiede im Potentialverlauf zwischen dem S_0 -Zustand und dem zugehörigen Franck-Condon-Bereich des angeregten Zustandes vernachlässigbar klein.

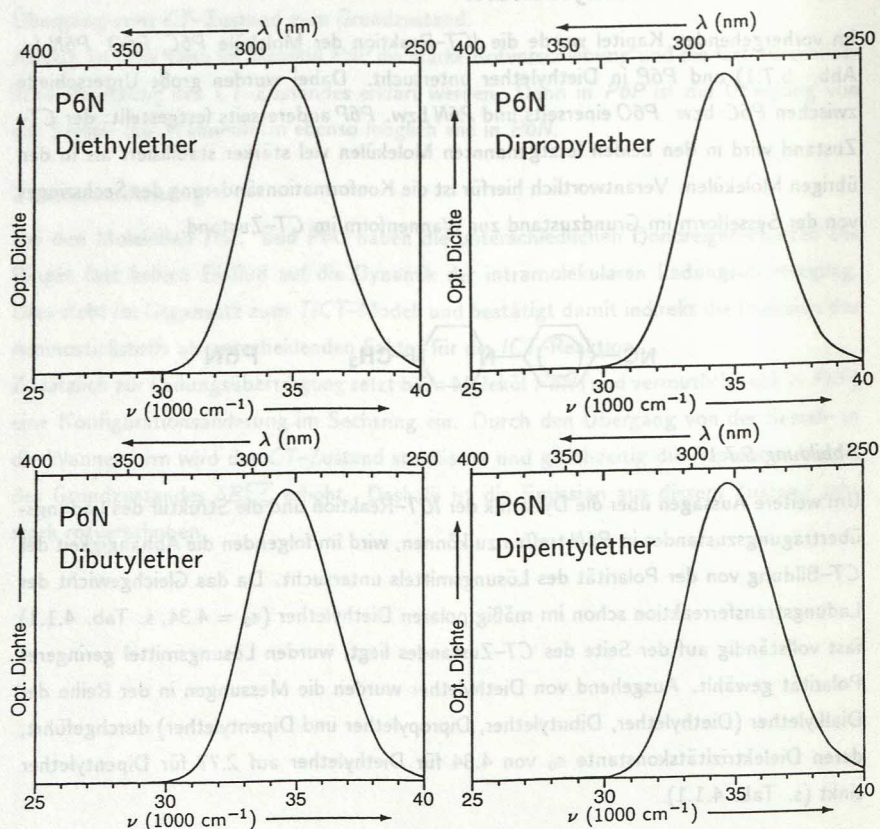


Abbildung 5.7.2: Absorptionsspektren von P6N in Diethylether, Dipropylether, Dibutylether und Dipentylether bei 20°C.

In dieser Hinsicht verhält sich P6N ähnlich wie P4C in unterschiedlich polaren Alkylnitriolen (vgl. Kap. 5.4): auch dort hängt das Maximum der Absorption nicht stark von der Lösungsumgebung ab.

Die Halbwertsbreite der Absorption sinkt allerdings kontinuierlich mit der Polarität von 4.42 kK für Diethylether über 4.28 und 4.20 kK für Dipropylether bzw. Dibutylether auf 4.16 kK für Dipentylether.

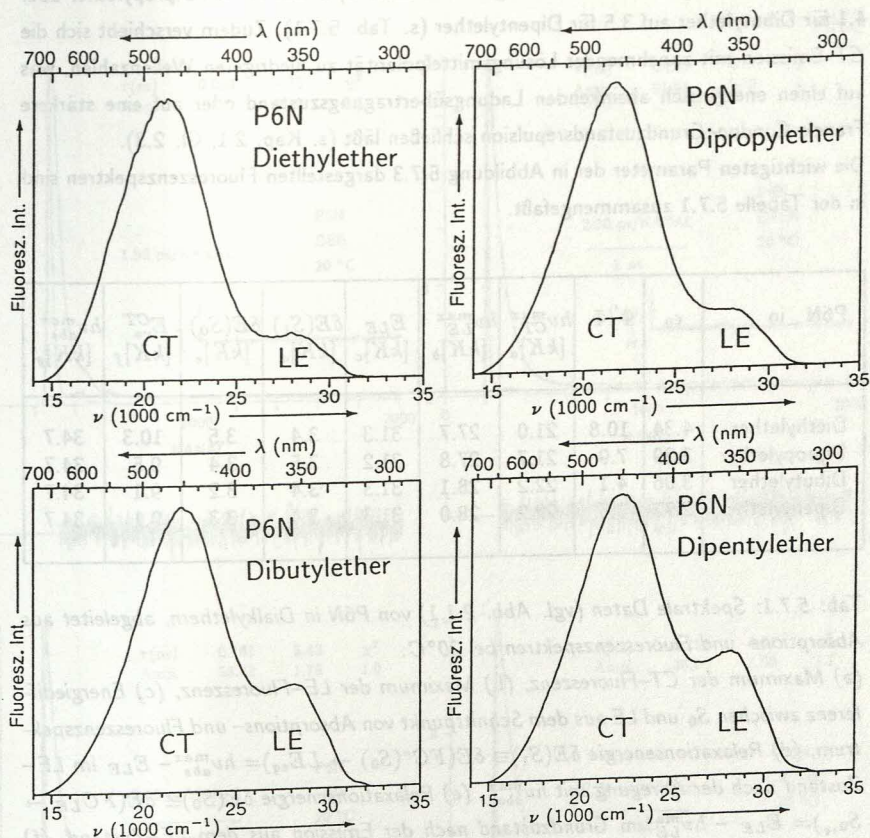


Abbildung 5.7.3: Photostationäre Fluoreszenzspektren von P6N in Diethylether, Dipropylether, Dibutylether und Dipentylether bei 20°C.

5.7.2. Photostationäre Fluoreszenzspektren

P6N zeigt selbst in unpolaren und wenig polarisierbaren Lösungsmitteln wie Pentan eine duale Fluoreszenz. In den Dialkylethern mit mittlerer Polarität ist das dynamische Gleichgewicht im angeregten Zustand schon weit zum CT-Zustand hin verschoben (s. Abb. 5.7.3). In Diethylether ist aufgrund der in dieser Lösungsmittelreihe höchsten Polarität das Verhältnis der Quantenausbeuten Φ' / Φ für P6N mit 10.8 am größten (s. Kap. 5.6.2).

Mit abnehmender Polarität des Lösungsmittels sinkt Φ'/Φ von 7.9 für Dipropylether über 4.1 für Dibutylether auf 3.5 für Dipentylether (s. Tab. 5.7.1). Zudem verschiebt sich die CT-Emission mit zunehmender Lösungsmittelpolarität zu niedrigeren Wellenzahlen, was auf einen energetisch absinkenden Ladungsübertragungszustand oder auf eine stärkere Franck-Condon-Grundzustandsrepulsion schließen läßt (s. Kap. 2.1, Gl. 2.3).

Die wichtigsten Parameter der in Abbildung 5.7.3 dargestellten Fluoreszenzspektren sind in der Tabelle 5.7.1 zusammengefaßt.

P6N in	ϵ_0	Φ'/Φ	$h\nu_{CT}^{max}$ [kK] _a	$h\nu_{LE}^{max}$ [kK] _b	E_{LE} [kK] _c	$\delta E(S_1)$ [kK] _d	$\delta E(S_0)$ [kK] _e	E_{rv}^{CT} [kK] _f	$h\nu_{abs}^{max}$ [kK] _g
Diethylether	4.34	10.8	21.0	27.7	31.3	3.4	3.5	10.3	34.7
Dipropylether	3.39	7.9	21.7	27.8	31.2	3.5	3.4	9.5	34.7
Dibutylether	3.06	4.1	22.2	28.1	31.3	3.4	3.2	9.1	34.7
Dipentylether	2.77	3.5	22.2	28.0	31.3	3.4	3.3	9.1	34.7

Tab. 5.7.1: Spektrale Daten (vgl. Abb. 2.1.1) von P6N in Dialkylethern, abgeleitet aus Absorptions- und Fluoreszenzspektren bei 20°C.

(a) Maximum der CT-Fluoreszenz, (b) Maximum der LE-Fluoreszenz, (c) Energiedifferenz zwischen S_0 und LE aus dem Schnittpunkt von Absorptions- und Fluoreszenzspektrum, (d) Relaxationsenergie $\delta E(S_1) \equiv \delta E(FC^*(S_0) \rightarrow LE_{eq}) = h\nu_{abs}^{max} - E_{LE}$ im LE-Zustand nach der Anregung mit $h\nu_{abs}^{max}$, (e) Relaxationsenergie $\delta E(S_0) \equiv \delta E(FC_{LE} \rightarrow S_{0,eq}) = E_{LE} - h\nu_{LE}^{max}$ im Grundzustand nach der Emission aus dem LE-Zustand, (f) Rotverschiebung $E_{rv}^{CT} = E_{LE} - h\nu_{CT}^{max}$ des Maximums der CT-Fluoreszenz gegenüber E_{LE} . (g) Maximum der Absorption.

5.7.3. Messungen der zeitaufgelösten Fluoreszenz

Zur Bestimmung der Energieverhältnisse und der Dynamik im angeregten Zustand wurden an P6N in Dialkylethern zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen durchgeführt. Das gemessene Fluoreszenzabklingverhalten ist in allen vier Lösungsmitteln doppelt-exponentiell, wie an den in der Abbildung 5.7.4 dargestellten Abklingkurven der LE-Fluoreszenz exemplarisch deutlich wird.

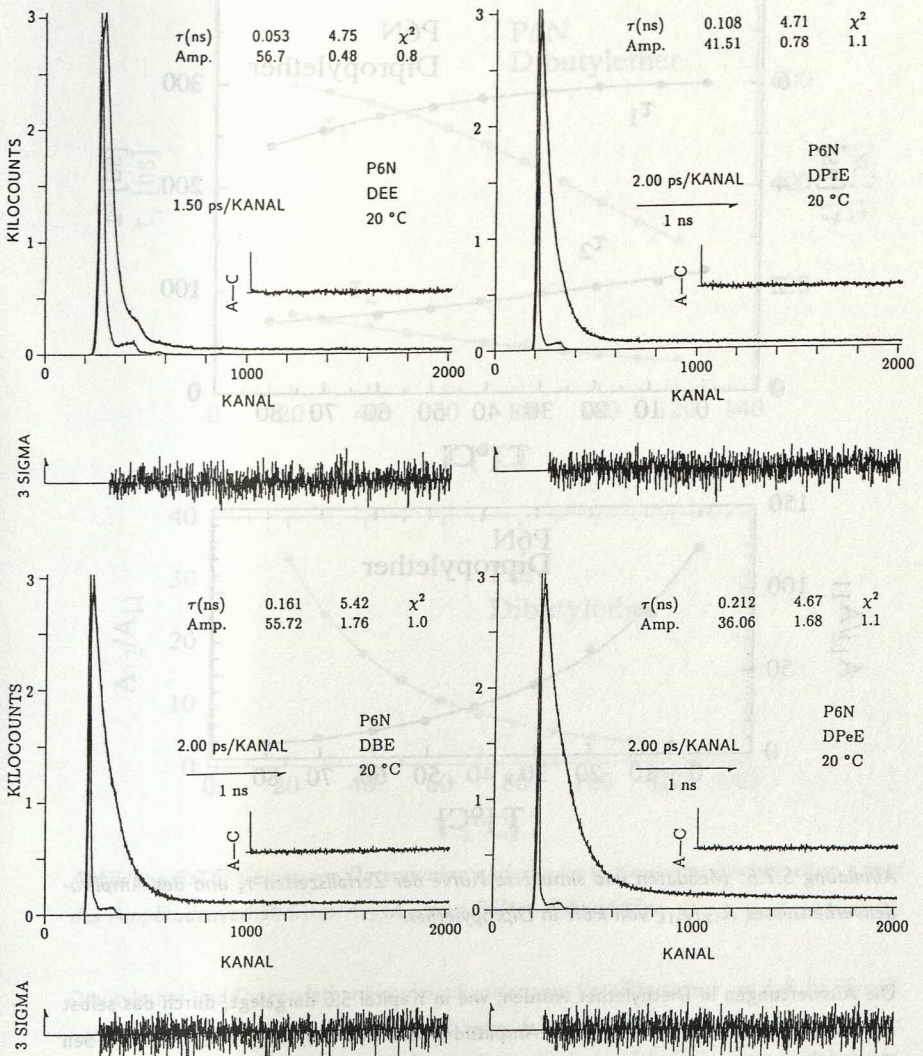


Abbildung 5.7.4: Fluoreszenzabklingkurven von P6N in Diethylether, Dipropylether, Dibutylether und Dipentylether bei 20°C. Beobachtungswellenlänge $\lambda = 350$ nm.

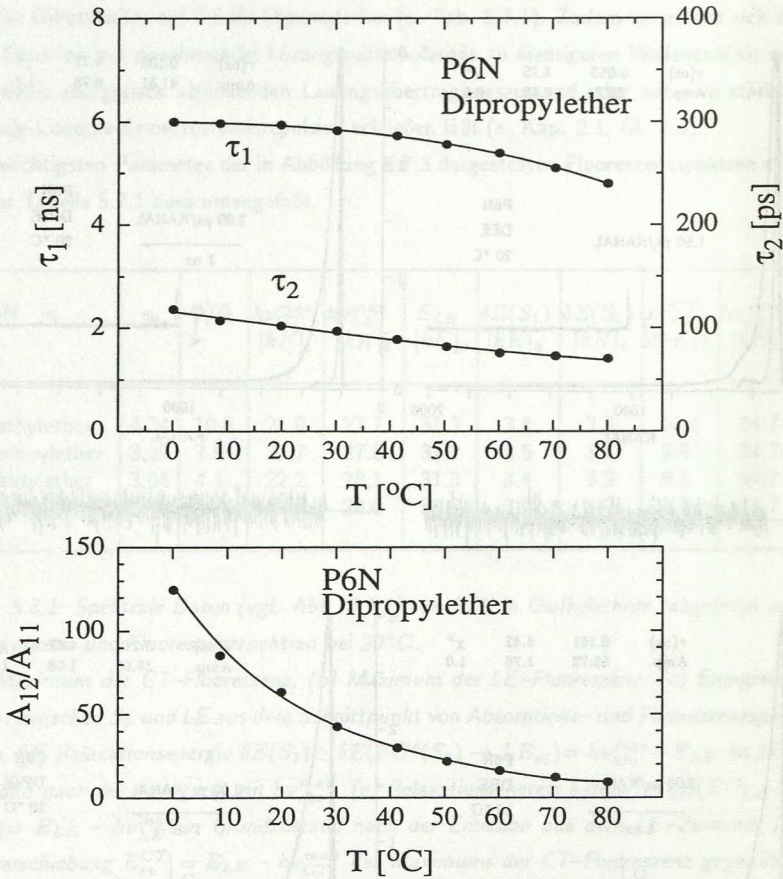


Abbildung 5.7.5: Meßdaten und simulierte Kurve der Zerfallszeiten τ_i und des Amplitudenverhältnisses A_{12}/A_{11} von P6N in Dipropylether.

Die Auswertungen in Diethylether wurden, wie in Kapitel 5.6 dargelegt, durch das selbst bei hohen Temperaturen sehr große Amplitudenverhältnis A_{12}/A_{11} erschwert. In den längerkettigen Dialkylethern stellt sich aufgrund der höheren Siedepunkte dieses Problem nicht mehr in gleicher Schärfe: für P6N in Dipropylether bei 80 °C beträgt das Amplitudenverhältnis 9.5 (s. Abb. 5.7.5) und ist damit ohne Probleme korrekt zu bestimmen. Für

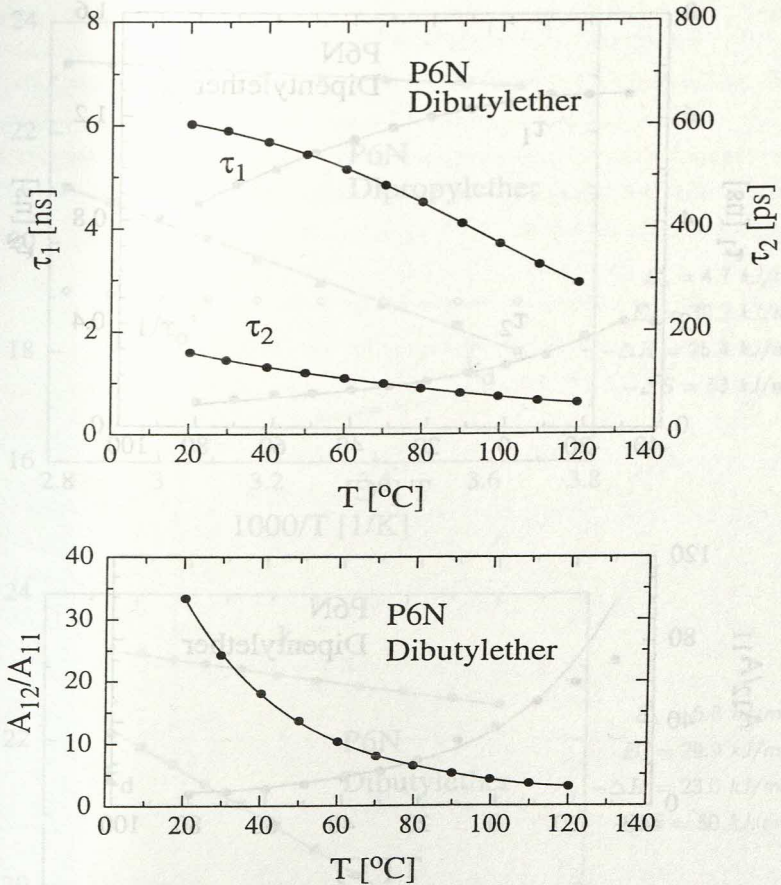


Abbildung 5.7.6: Gemessene Datenpunkte und simulierte Kurve der Zerfallszeiten τ_i und des Amplitudenverhältnisses A_{12}/A_{11} von P6N in Dibutylether.

Dibutylether und Dipentylether liegen noch günstigere Verhältnisse vor, so daß die Kinetik mit dem in Kapitel 2 dargelegten Modell behandelt und die Geschwindigkeitskonstanten k_i als Funktion der Temperatur bestimmt werden konnten. Die Steigungen und Achsenabschnitte der zugehörigen Arrhenius-Auftragung (Abbildung 5.7.8 – 5.7.10) ermöglichen die Quantifizierung der Aktivierungsenergien E_a bzw. E_d und präexponentiellen Fak-

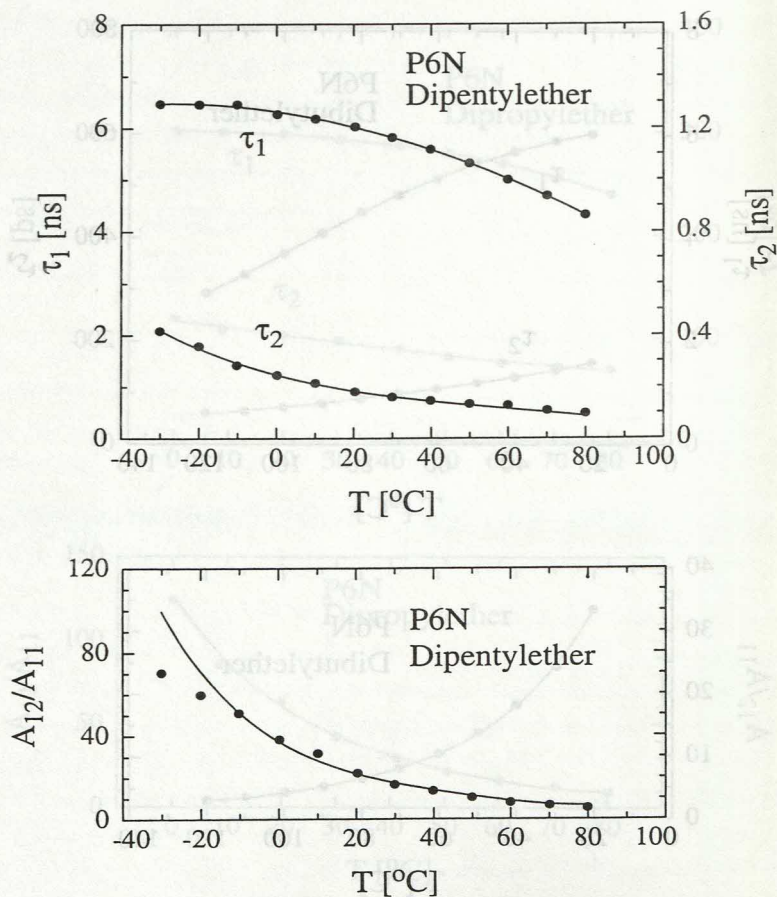


Abbildung 5.7.7: Gemessene Datenpunkte und simulierte Kurve der Zerfallszeiten τ_i und des Amplitudenverhältnisses A_{12}/A_{11} von P6N in Dipentylether.

toren k_a^0 bzw. k_d^0 . Die hieraus wiederum simulierten Zerfallszeiten und Amplitudenverhältnisse sind in den Diagrammen 5.7.5 – 5.7.7 abgebildet. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 5.7.2 zusammengefaßt. Aus den so erhaltenen Daten können die Potentialkurven für den angeregten Zustand konstruiert werden. Diese sind in der Darstellung 5.7.11 abgebildet. Für die entsprechenden Diagramme von P6N in Diethylether wird auf Kap.

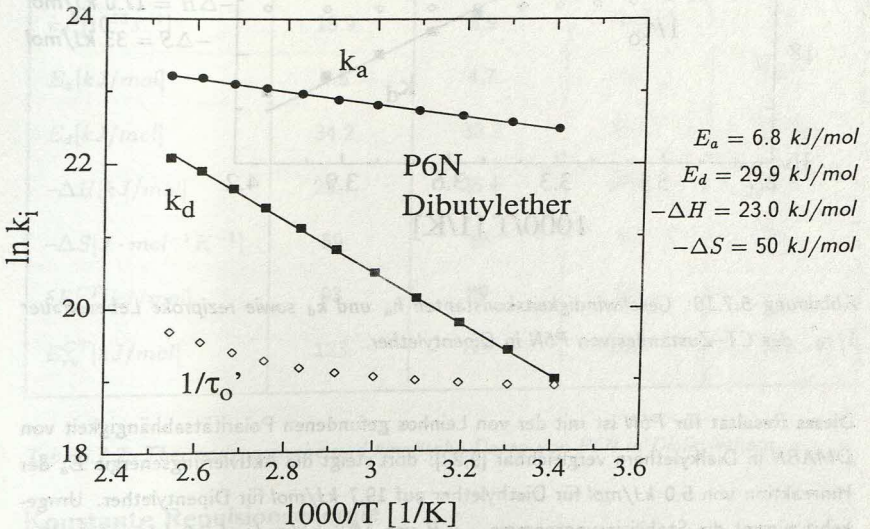
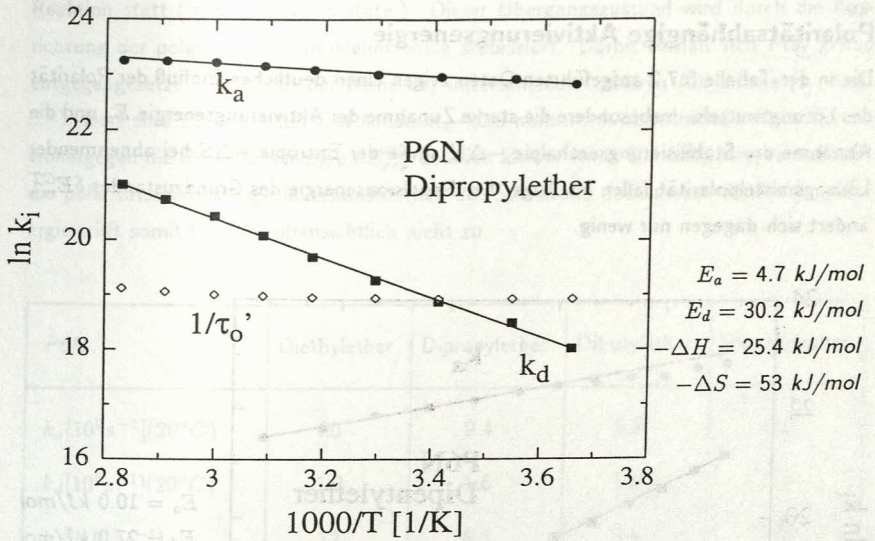


Abbildung 5.7.8 (oben), 5.7.9 (unten): Geschwindigkeitskonstanten k_a und k_d sowie reziproke Lebensdauer $1/\tau_0'$ des CT-Zustandes von P6N in Dipropylether und Dibutylether.

5.6, Abb. 5.6.7, 5.6.9 und 5.6.10 verwiesen.

Polaritätsabhängige Aktivierungsenergie

Die in der Tabelle 5.7.2 aufgeführten Daten zeigen einen deutlichen Einfluß der Polarität des Lösungsmittels. Insbesondere die starke Zunahme der Aktivierungsenergie E_a und die Abnahme der Stabilisierungsenthalpie $-\Delta H$ sowie der Entropie $-\Delta S$ bei abnehmender Lösungsmittelpolarität fallen ins Auge. Die Repulsionsenergie des Grundzustandes δE_{rep}^{CT} ändert sich dagegen nur wenig.

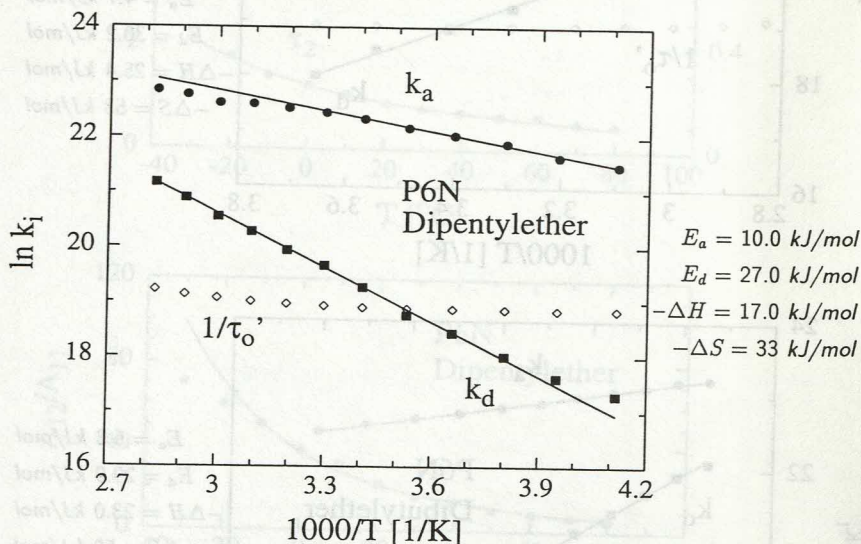


Abbildung 5.7.10: Geschwindigkeitskonstanten k_a und k_d sowie reziproke Lebensdauer $1/\tau_0'$ des CT-Zustandes von P6N in Dipentylether.

Dieses Resultat für P6N ist mit der von Leinhos gefundenen Polaritätsabhängigkeit von DMABN in Dialkylethern vergleichbar [9,22]: dort steigt die Aktivierungsenergie E_a der Hinreaktion von 5.0 kJ/mol für Diethylether auf 19.7 kJ/mol für Dipentylether. Umgekehrt nimmt die Stabilisierungsenergie $-\Delta H$ von 14.8 kJ/mol auf 3.9 kJ/mol ab. Die Polaritätsabhängigkeit der Aktivierungsenergie E_a deutet auf einen Übergangszustand mit Ladungsübertragungscharakter hin. Im Gegensatz zur ICT-Reaktion von P4C (s.

Kap. 5.3, 5.4) findet bei P6N die Ladungsübertragung zu einem frühen Zeitpunkt der Reaktion statt ('early transition state'). Dieser Übergangszustand wird durch die Ausrichtung der polaren Lösungsmittelmoleküle stabilisiert. Damit verhält sich P6N genau entgegengesetzt zu P4C in der Reihe der unterschiedlich polaren Alkylnitrile (s. Kap. 5.4). Dort sind E_a und $-\Delta H$ fast konstant, $-\Delta S$ nimmt mit abnehmender Polarität zu, wohingegen die Repulsionsenergie δE_{rep}^{CT} deutlich kleiner wird. Die Erklärung einer durch die polaritätsunabhängige Inversionsbarriere der Stickstoffs dominierten Aktivierungsenergie trifft somit für P6N offensichtlich nicht zu.

P6N	Diethylether	Dipropylether	Dibutylether	Dipentylether
$k_a [10^9 s^{-1}] (20^\circ C)$	20	9.4	5.8	5.0
$k_d [10^8 s^{-1}] (20^\circ C)$	1.3	1.6	1.8	2.3
$k_a^0 [10^{10} s^{-1}]$	12	6.6	9.6	30
$k_d^0 [10^{13} s^{-1}]$	15.9	3.9	3.8	1.5
$E_a [kJ/mol]$	4.5	4.7	6.8	10.0
$E_d [kJ/mol]$	34.2	30.2	29.9	27.0
$-\Delta H [kJ/mol]$	29.7	25.4	23.0	17.0
$-\Delta S [J \cdot mol^{-1} K^{-1}]$	59	53	50	33
$\delta E_{rep}^{CT} [kJ/mol]$	93	89	86	92
$E_{rv}^{CT} [kJ/mol]$	123	114	109	109

Tab. 5.7.2: Thermodynamische und kinetische Daten von P6N in Dialkylethern.

Konstante Repulsionsenergie

Die Repulsionsenergie des Franck-Condon-Grundzustandes δE_{rep}^{CT} hängt für P6N in den hier untersuchten Dialkylethern praktisch nicht von der Lösungsmittelpolarität ab. Auch

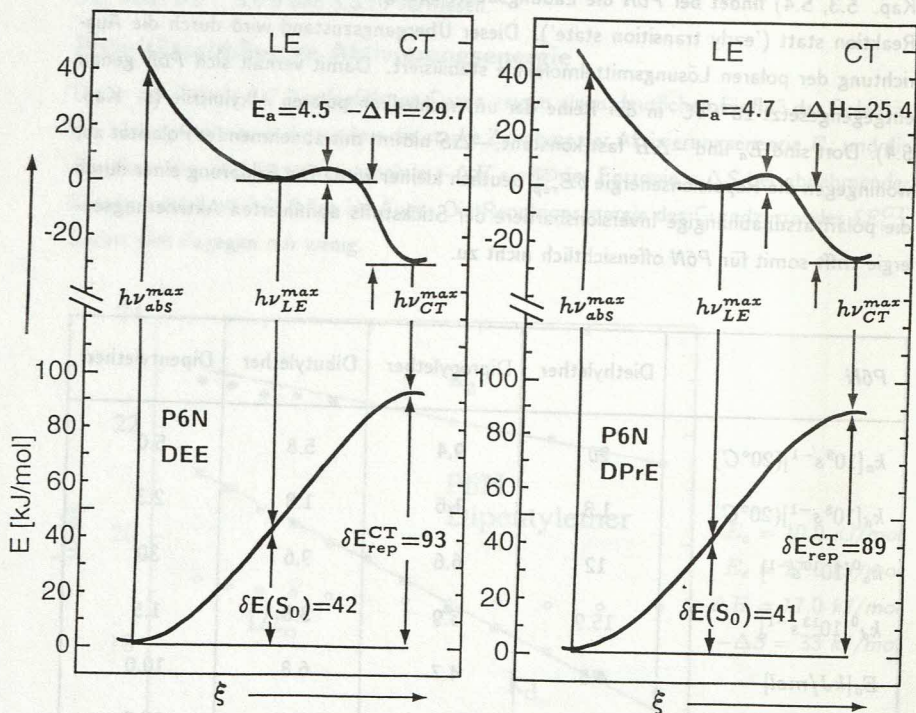


Abbildung 5.7.11a,b: Potentialkurven von P6N in Diethylether und Dipropylether.

hierin unterscheidet sich das Verhalten des Moleküls P6N grundlegend von dem des Moleküls P4C: für P4C sinkt die Repulsionsenergie von 110 kJ/mol in CH_3CN auf 99 kJ/mol in $\text{C}_4\text{H}_9\text{CN}$. Diese Änderung mit der Polarität ist auch die Ursache für die Rotverschiebung E_{rv}^{CT} der CT-Fluoreszenz von P4C in den Alkylnitrilen. Im Gegensatz dazu wird in P6N die mit der Polarität des Lösungsmittels zunehmende Rotverschiebung E_{rv}^{CT} hauptsächlich durch die stärkere Stabilisierung $-\Delta H$ des CT-Zustandes hervorgerufen.

Nach den Überlegungen des vorhergehenden Kapitels 5.6 resultiert die Grundzustandsrepulsion δE_{rep}^{CT} für P6N aus dem Übergang des Sechsrings von der Sesselform des LE-Zustandes zur Wannenform des CT-Zustandes. Da das Molekül im Grundzustand

in der Sesselkonfiguration vorliegt (s. Kristallstruktur Kap. 4.2), unterscheiden sich die Kernkonfigurationen von S_0 und CT sehr stark, was nach der Born-Oppenheimer-Näherung beim elektrischen Dipolübergang in den S_0 zu der beobachteten großen Rotverschiebung führt. Für $P6N$ bleibt in der Reihe der Dialkylether die Repulsionsenergie δE_{rep}^{CT} annähernd konstant. Somit liegt der CT -Zustand von $P6N$ offenbar in allen vier Lösungsmitteln in der Wannenförmigkeit vor.

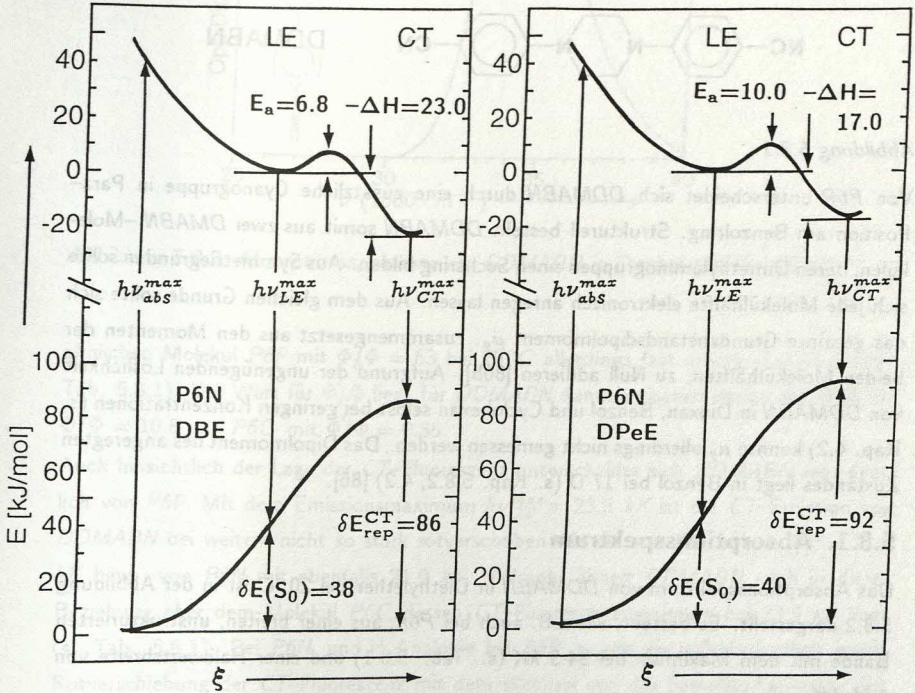


Abbildung 5.7.11c: Potentialkurven von $P6N$ in Dibutylether und Dipentylether.

5.8. DDMABN in Diethylether

Über die in Kapitel 5.6 besprochenen Moleküle *P6C*, *P6O*, *P6N* und *P6P* hinaus wurde das Verhalten des Moleküls 4,4'-(1,4-Piperazindiyl)bis-benzonitril (*DDMABN*, s. Abb. 5.8.1) in Diethylether im angeregten Zustand untersucht. Wie auch die Messungen anderer Autoren zeigen [85,86], findet in *DDMABN* eine *ICT*-Reaktion statt.

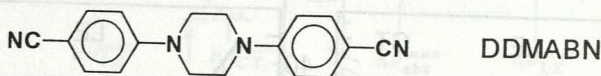


Abbildung 5.8.1

Von *P6P* unterscheidet sich *DDMABN* durch eine zusätzliche Cyanogruppe in Para-Position am Benzolring. Strukturell besteht *DDMABN* somit aus zwei *DMABN*-Molekülen, deren Dimethylaminogruppen einen Sechsring bilden. Aus Symmetriegründen sollte sich jede Molekülhälfte elektronisch anregen lassen. Aus dem gleichen Grunde sollte sich das gesamte Grundzustandsdipolmoment μ_g , zusammengesetzt aus den Momenten der beiden Molekülhälften, zu Null addieren [86b]. Aufgrund der ungenügenden Löslichkeit von *DDMABN* in Dioxan, Benzol und Cyclohexan selbst bei geringen Konzentrationen (s. Kap. 4.2) konnte μ_g allerdings nicht gemessen werden. Das Dipolmoment des angeregten Zustandes liegt in Benzol bei 17 D (s. Kap. 5.8.2, 4.2) [86].

5.8.1. Absorptionsspektrum

Das Absorptionsspektrum von *DDMABN* in Diethylether bei 20 °C ist in der Abbildung 5.8.2 dargestellt. Es besteht, wie z.B. auch bei *P6P*, aus einer breiten, unstrukturierten Bande mit dem Maximum bei 34.3 kK (s. Tab. 5.8.1) und einer Halbwertsbreite von 4.56 kK.

5.8.2. Photostationäre Fluoreszenzspektren

Das Molekül *DDMABN* zeigt im Lösungsmittel Diethylether über den gesamten Temperaturbereich von +30 bis -110 °C eine starke duale Fluoreszenz. Bei 20 °C (s. Abb. 5.8.3) liegt das Verhältnis der Quantenausbeuten Φ'/Φ bei 2.3, beim Abkühlen steigt Φ'/Φ weiter an. Bei -106 °C (s. Abb. 5.8.3) beträgt das Verhältnis der Fluoreszenzquantenausbeuten der *CT*- zur *LE*-Emission 4.9. Dieses Verhältnis ist beim strukturell sehr

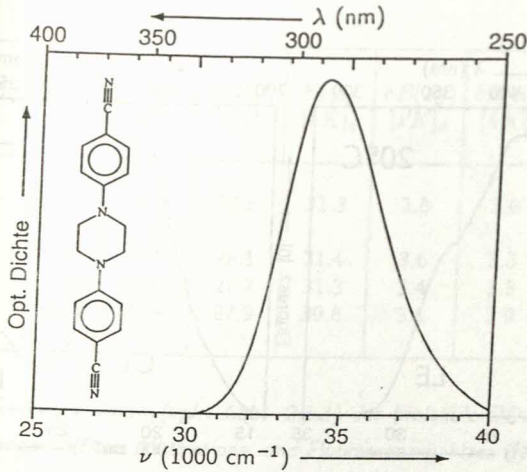


Abbildung 5.8.2: Absorptionsspektrum von DDMABN in Diethylether bei 20°C.

ähnlichen Molekül *P6P* mit $\Phi'/\Phi = 63$ bei 20°C allerdings fast dreißig mal so groß (s. Tab. 5.8.1). Der Wert für Φ'/Φ liegt für *DDMABN* damit zwischen denen von *P6N* mit $\Phi'/\Phi = 10.8$ und *P6C* mit $\Phi'/\Phi = 0.35$.

Auch hinsichtlich der Lage der *CT*-Fluoreszenz unterscheidet sich *DDMABN* sehr deutlich von *P6P*. Mit dem Emissionsmaximum $h\nu_{CT}^{max} = 23.5$ kK ist die *CT*-Emission von *DDMABN* bei weitem nicht so stark rotverschoben wie die von *P6P* mit $h\nu_{CT}^{max} = 21.0$ kK bzw. von *P6N* mit ebenfalls 21.0 kK. Vielmehr ähnelt *DDMABN* auch in dieser Beziehung eher dem Molekül *P6C*, dessen *CT*-Fluoreszenzmaximum bei 23.9 kK liegt (s. Tab. 5.8.1). Bei *P6N*, und in Analogie bei *P6P*, wurde die außerordentlich starke Rotverschiebung der *CT*-Fluoreszenz mit dem Wechsel von der Sesselkonfiguration des Grundzustandes zur Wannenkongfiguration des angeregten Zustandes erklärt (s. Kap. 5.6). Diese Konfigurationsänderung, und die damit verbundene große Rotverschiebung der Fluoreszenz, findet bei *DDMABN* anscheinend nicht statt.

Beim Kühlen verschiebt sich das Maximum der *CT*-Fluoreszenzbande von *DDMABN* deutlich zu niedrigeren Wellenzahlen: liegt das *CT*-Maximum bei 20°C bei 23.5 kK, so wird es beim Kühlen nach -106°C um 2.3 kK auf 21.2 kK verschoben. Im Vergleich hierzu wird beim Molekül *P6C* das Maximum der *CT*-Fluoreszenz unter gleichen Bedingungen

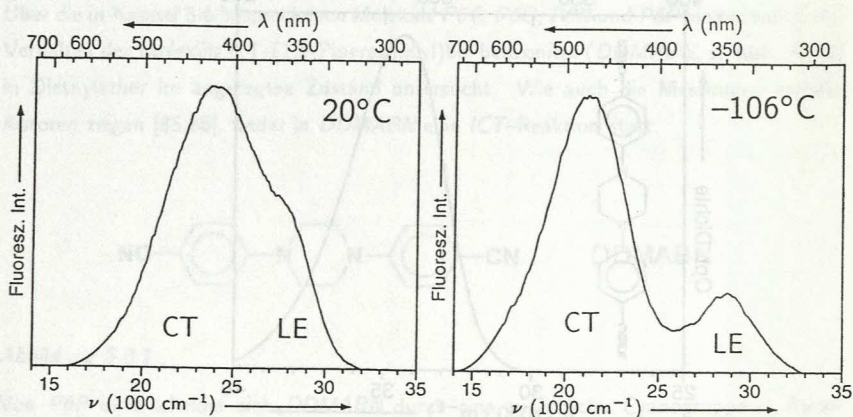


Abbildung 5.8.3: Fluoreszenzspektren von DDMABN in Diethylether bei 20°C und bei -106°C .

nur um 1.7 kK von 23.9 kK auf 22.2 kK erniedrigt. Die bei DDMABN relativ starke Verschiebung deutet auf ein vergleichsweise großes Dipolmoment μ_{CT} des CT-Zustandes hin, sofern die Grundzustandsrepulsion δE_{rep}^{CT} als konstant angesehen werden kann (s. Kap. 4.3) [86].

Auch die bei konstanter Temperatur starke Polaritätsabhängigkeit des CT-Emissionsmaximums von DDMABN (vgl. Kap. 4.3) ist ein Hinweis für ein großes Dipolmoment des CT-Zustandes. Aus den solvatochromatischen Dipolmomentmessungen (Tab. 4.3.3, Kap. 4.3) ergab sich $\mu_{CT} = 22.2\text{ D}$. Hierbei muß berücksichtigt werden, daß die elektronisch nicht angeregte Molekülhälfte von DDMABN vermutlich weiterhin ein entgegengesetztes Dipolmoment von etwa 6.6 D (μ_g von DMABN) besitzt und somit das Dipolmoment der angeregten Molekülhälfte bei etwa 17 D liegt [86a].

Die wichtigsten Parameter der photostationären Fluoreszenzspektren sind in der Tabelle 5.8.1 zusammengefaßt, wobei zum besseren Vergleich die Daten der Moleküle P6P, P6N und P6C (s. Kap. 5.6) mit aufgeführt werden.

Diethylether	Φ'/Φ	$h\nu_{CT}^{max}$ [kK] _a	$h\nu_{LE}^{max}$ [kK] _b	E_{LE} [kK] _c	$\delta E(S_1)$ [kK] _d	$\delta E(S_0)$ [kK] _e	E_{rv}^{CT} [kK] _f	$h\nu_{abs}^{max}$ [kK] _g
DDMABN	2.3	23.5	27.5	31.3	3.8	3.0	7.8	34.3
P6P	63	21.0	28.1	31.4	3.6	3.3	10.4	35.0
P6N	10.8	21.0	27.7	31.3	3.4	3.5	10.3	34.7
P6C	0.35	23.9	27.9	30.8	3.5	2.9	6.9	34.3

Tab. 5.8.1: Spektrale Daten (vgl. Abb. 2.1.1) der Moleküle DDMABN und P6P in Diethylether, abgeleitet aus Absorptions- und Fluoreszenzspektren bei 20°C.

(a) Maximum der CT-Fluoreszenz, (b) Maximum der LE-Fluoreszenz, (c) Energiedifferenz zwischen S_0 und LE aus dem Schnittpunkt von Absorptions- und Fluoreszenzspektrum, (d) Relaxationsenergie $\delta E(S_1) \equiv \delta E(FC^*(S_0) \rightarrow LE_{eq}) = h\nu_{abs}^{max} - E_{LE}$ im LE-Zustand nach der Anregung mit $h\nu_{abs}^{max}$, (e) Relaxationsenergie $\delta E(S_0) \equiv \delta E(FC_{LE} \rightarrow S_{0,eq}) = E_{LE} - h\nu_{LE}^{max}$ im Grundzustand nach der Emission aus dem LE-Zustand, (f) Rotverschiebung $E_{rv}^{CT} = E_{LE} - h\nu_{CT}^{max}$ des Maximums der CT-Fluoreszenz gegenüber E_{LE} , (g) Maximum der Absorption.

5.8.3. Messungen der zeitaufgelösten Fluoreszenz

Um die Dynamik der ICT-Reaktion in DDMABN zu untersuchen, wurden in Diethylether zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen über den gesamten Temperaturbereich des flüssigen Lösungsmittels durchgeführt. Exemplarisch sind die Fluoreszenzabklingkurven zweier Wellenlängen bei 20°C in der Abbildung 5.8.4 dargestellt.

Drei Zerfallszeiten

Im Gegensatz zu den bisher dargestellten Molekülen können bei DDMABN die Abklingkurven nicht durch die Summe von zwei Exponentialfunktionen dargestellt werden. Vielmehr sind in Diethylether im Temperaturbereich oberhalb von -60°C drei Exponentialfunktionen für die Anpassung an die Meßkurven notwendig. Bei noch tieferen Temperaturen ist die Amplitude der mittleren Zerfallszeit τ_2 nicht mehr meßbar, die Zerfallskurven können in diesem Bereich durch zwei Komponenten beschrieben werden.

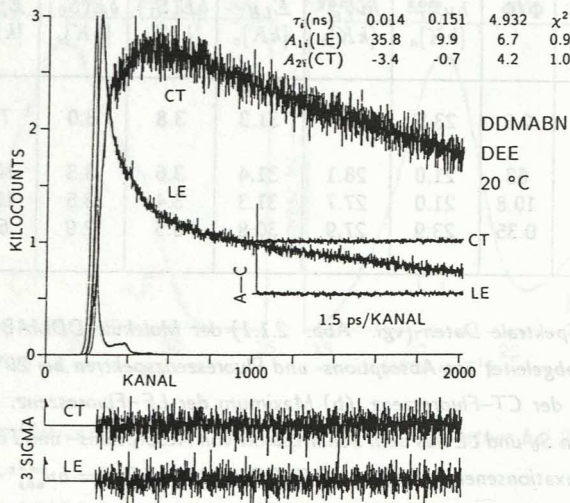
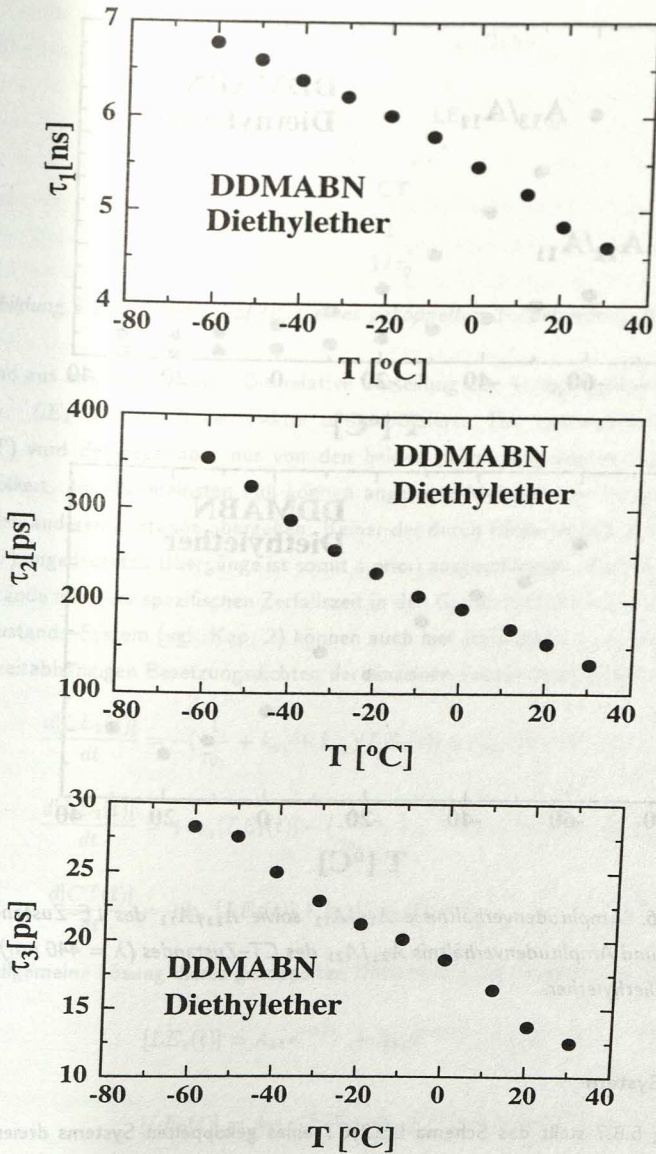


Abbildung 5.8.4: Fluoreszenzabklingkurve von DDMABN in Diethylether bei 20°C. Anregungswellenlänge $\lambda_{exc} = 298$ nm, Beobachtungswellenlängen $\lambda_{LE} = 350$ nm, $\lambda_{CT} = 440$ nm. Simultane 'globale' Analyse beider Zerfallskurven. Zugehörige photostationäre Spektren: siehe Abbildung 5.8.3.

Die Zeiten und Amplitudenverhältnisse ändern sich monoton mit der Temperatur (s. Abb. 5.8.5, 5.8.6), was eine Verunreinigung als Ursache für die zusätzliche Zerfallskomponente τ_2 praktisch ausschließt. Denn die Zerfallszeit und zugehörige Amplitude einer nicht dual fluoreszierenden Fremdschubstanz sind erfahrungsgemäß weitgehend temperaturunabhängig. Zudem wurde das DDMABN HPLC-gereinigt.

Auf DDMABN in Diethylether kann somit das in Kapitel 2 ausgeführte Schema zweier gekoppelter Zustände nicht angewandt werden. Denn dieses Modell sagt maximal zwei Zerfallskomponenten voraus. Stattdessen muß aufgrund der dreifach-exponentiellen Fluoreszenzabklingkurven von drei angeregten Zuständen ausgegangen werden [87,8,9].

Abbildung 5.8.5: Zerfallszeiten τ_i von DDMABN in Diethylether.

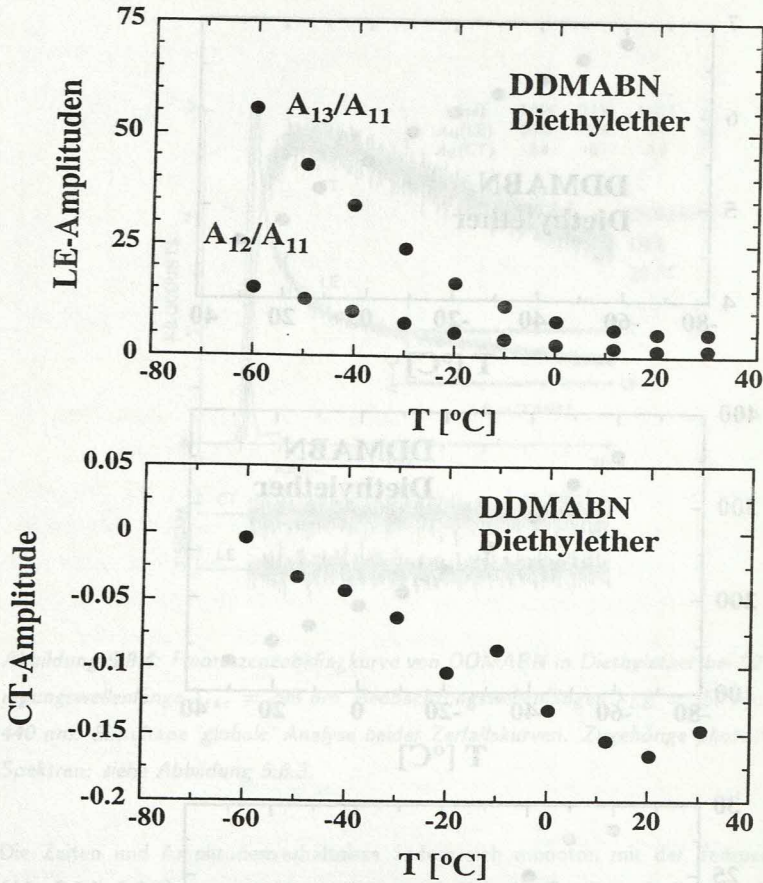


Abbildung 5.8.6: Amplitudenverhältnisse A_{12}/A_{11} sowie A_{13}/A_{11} des LE-Zustandes ($\lambda = 345 \text{ nm}$) und Amplitudenverhältnis A_{22}/A_{21} des CT-Zustandes ($\lambda = 440 \text{ nm}$) von DDMABN in Diethylether.

3-Zustands-System

Die Abbildung 5.8.7 stellt das Schema LE(2)CT eines gekoppelten Systems dreier angeregter Zustände dar.

In diesem Modell LE(2)CT können zwei Zustände (LE_1 und LE_2) direkt vom Grundzu-

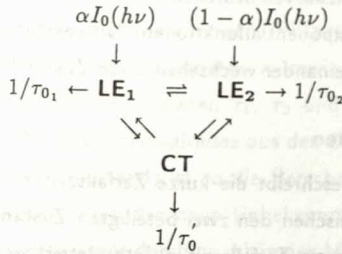


Abbildung 5.8.7: Schema LE(2)CT eines gekoppelten 3-Zustands-Systems.

stand aus angeregt werden. Die relative Verteilung der Anregungsintensität I_0 auf LE_1 bzw. LE_2 wird durch den Faktor α symbolisiert. Der Ladungsübertragungszustand (CT) wird demgegenüber nur von den beiden primär angeregten LE-Zuständen aus bevölkert. Im allgemeinsten Fall können angeregte Moleküle von einem Zustand in die beiden anderen Zustände übergehen. Keiner der durch Pfeile im Schema LE(2)CT (Abb. 5.8.7) angedeuteten Übergänge ist somit a priori ausgeschlossen. Zudem können alle drei Zustände mit ihrer spezifischen Zerfallszeit in den Grundzustand zurückkehren. Wie beim 2-Zustands-System (vgl. Kap. 2) können auch hier Ratengleichungen zur Beschreibung der zeitabhängigen Besetzungsdichten der einzelnen Zustände aufgestellt werden:

$$\frac{d[LE_1(t)]}{dt} = -\left(\frac{1}{\tau_{01}} + k_{a1} + k_{a2}\right)[LE_1(t)] + k_{a3}[LE_2(t)] + k_{d1}[CT(t)] \quad (5.8.1)$$

$$\frac{d[LE_2(t)]}{dt} = +k_{a1}[LE_1(t)] - \left(\frac{1}{\tau_{02}} + k_{a3} + k_{a4}\right)[LE_2(t)] + k_{d2}[CT(t)] \quad (5.8.2)$$

$$\frac{d[CT(t)]}{dt} = +k_{a2}[LE_1(t)] + k_{a4}[LE_2(t)] - \left(\frac{1}{\tau_0'} + k_{d1} + k_{d2}\right)[CT(t)] \quad (5.8.3)$$

Die allgemeine Lösung dieses gekoppelten Differentialgleichungssystems lautet [88]:

$$[LE_1(t)] = A_{11}e^{-t/\tau_1} + A_{12}e^{-t/\tau_2} + A_{13}e^{-t/\tau_3} \quad (5.8.4)$$

$$[LE_2(t)] = A_{21}e^{-t/\tau_1} + A_{22}e^{-t/\tau_2} + A_{23}e^{-t/\tau_3} \quad (5.8.5)$$

$$[CT(t)] = A_{31}e^{-t/\tau_1} + A_{32}e^{-t/\tau_2} + A_{33}e^{-t/\tau_3} \quad (5.8.6)$$

Die zeitaufgelösten Fluoreszenzkurven bestehen im Fall des 3-Zustands-Systems demnach aus einer Summe von drei Exponentialfunktionen. Umgekehrt sind bei gemessenen drei Zerfallszeiten genau drei miteinander wechselwirkende Zustände beteiligt.

Bedeutung der Zerfallszeiten

Beim 2-Zustands-System beschreibt die kurze Zerfallszeit τ_2 die Einstellung des thermischen Gleichgewichtes zwischen den zwei beteiligten Zuständen. Ähnlich kann beim 3-Zustands-System die kürzeste Zerfallszeit τ_3 interpretiert werden. Sie ist mit der Einstellung des Boltzmann-Gleichgewichtes zwischen zwei der drei Zustände korreliert. Hierbei entscheidet die Größe der jeweiligen k_a bzw. k_d darüber, zwischen welchen beiden Zuständen sich das Gleichgewicht zuerst einstellt. Ist diese kürzeste Zerfallszeit abgeklungen, liegt kinetisch ein 2-Zustands-System vor. Durch zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen können diese sich im Gleichgewicht befindlichen Zustände nicht mehr weiter getrennt werden. Im 3-Zustands-System beschreibt dann τ_2 die Einstellung des thermischen Gleichgewichtes zwischen den beiden schon equilibrierten Zuständen einerseits und dem verbleibenden Zustand andererseits. Befindet sich das ganze System schließlich im Gleichgewicht, so zerfällt es monoexponentiell mit der Zerfallszeit τ_1 . Die Besetzungsverhältnisse zwischen allen drei Zuständen bleiben dabei konstant.

Zum Zeitpunkt der Anregung ($t=0$) werden nur die Zustände LE_1 und LE_2 besetzt, der CT -Zustand kann nach diesem Modell nicht direkt angeregt werden. Damit folgt für die Besetzungsdichten:

$$[LE_1(0)] = A_{11} + A_{12} + A_{13} \quad (5.8.7)$$

$$[LE_2(0)] = A_{21} + A_{22} + A_{23} \quad (5.8.8)$$

$$[CT(0)] = 0 \quad (5.8.9)$$

Aus dem Gleichungssystem 5.8.1– 5.8.3 können durch eine Matrixinversion die Gleichungen für die Zerfallskonstanten $1/\tau_i$ sowie die Amplituden A_{ij} errechnet werden [87,88]. Die komplizierten analytischen Ausdrücke für die Zerfallskonstanten sind am Anhang II abgedruckt.

Prinzipiell können hieraus die gesuchten Größen, nämlich die Geschwindigkeitskonstanten k_i und die Lebensdauern τ_{0i} bestimmt werden. Voraussetzung hierfür ist allerdings die experimentelle Bestimmung der Zerfallszeiten τ_i sowie der (unabhängigen) Amplitudenverhältnisse. Mit den drei Zerfallszeiten τ_1 , τ_2 und τ_3 sowie fünf Amplitudenverhältnissen (jeweils zwei Amplitudenverhältnisse aus den LE -Zuständen sowie ein Amplitudenverhältnis aus dem CT -Zustand) ist so die Berechnung von maximal acht unbekanntem Parametern möglich. Von den neun Unbekannten (sechs k_i sowie drei τ_{0i}) muß demnach in jedem Fall eine Größe durch unabhängige Messungen bestimmt werden. So kann z.B., wie bei den 2-Zustands-Systemen, die Lebensdauer einer Modellsubstanz für eine LE -Lebensdauer herangezogen werden.

Spektrale Überlagerung der Emissionsbanden

Beim Molekül *DDMABN* in Diethylether ist die Situation aber komplizierter, da die drei Emissionsbanden, wie z.B. auch beim Molekül 1,3-Di(1-pyrenyl)propan 1Py(3)1Py [87], spektral nicht getrennt sind. Vermutlich überlagern sich die beiden Zustände LE_1 sowie LE_2 vollständig [9]. Die in diesem Bereich gemessene Fluoreszenz setzt sich somit additiv aus beiden LE -Emissionen zusammen. Deshalb muß eine weitere unbekannte Größe, nämlich das Intensitätsverhältnis dieser beiden Emissionen bei der Beobachtungswellenlänge, eingeführt werden [87]. Damit reichen die vorhandenen Parameter zur Lösung des Gleichungssystems nicht mehr aus.

Eingeschränkte Reaktionswege: Schemata $LE-LE-CT$ und $LE-CT-LE$

Für *DDMABN* könnte das System nur gelöst werden, falls ein intramolekularer Reaktionsweg verboten wäre. Denkbar wäre eine ausschließliche Bildung des CT -Zustandes von nur einem LE -Zustand. Dieses Modell ist im Schema $LE-LE-CT$ (Abb. 5.8.8) dargestellt. Ebenso ist das Modell $LE-CT-LE$ (Abb. 5.8.9) möglich, bei dem eine Reaktion zwischen den beiden LE -Zuständen nicht stattfindet. In beiden Fällen reduziert sich die Anzahl der unbekanntem Parameter um zwei. Wird zusätzlich die Lebensdauer $1/\tau_0$ der LE -Modellsubstanz *MABN* sowohl für $1/\tau_{01}$ als auch für $1/\tau_{02}$ eingesetzt, so reichen die Meßdaten zur Bestimmung der gesuchten vier Geschwindigkeitskonstanten sowie der CT -Lebensdauer $1/\tau'_0$ aus.

Auf ähnliche Weise konnte die Kinetik der Eximerenbildung von 1Py(3)1Py von Zachariasse et.al. mit dem Schema DMD (Dimer-Monomer-Dimer) vollständig gelöst werden [87]. 'M' steht hierbei für den Monomer von 1Py(3)1Py, der direkt vom Grundzustand

5. MESSUNGEN UND DISKUSSION

aus angeregt werden kann. Dieser Monomer kann zwei unterschiedliche Dimere (D) im angeregten Zustand bilden, die allerdings nicht ineinander übergehen können. Der direkte Reaktionsweg zwischen den beiden Dimeren ist also verschlossen. Dies erst ermöglicht die Bestimmung der übrigen Geschwindigkeitskonstanten und Lebendauern. Im Gegensatz dazu konnte die Eximerenbildung von z.B. 1,3-Di(2-Naphtyl)propan in n-Dekan weder durch das Schema DMD noch durch andere Schemata mit eingeschränkten Reaktionswegen beschrieben werden [89]. Denn in diesem Molekül können alle drei Zustände in die jeweils anderen beiden Zustände übergehen. Zur vollständigen kinetischen Lösung dieses Systems ohne eingeschränkte Reaktionsmöglichkeiten liegen jedoch nicht genügend Informationen vor.

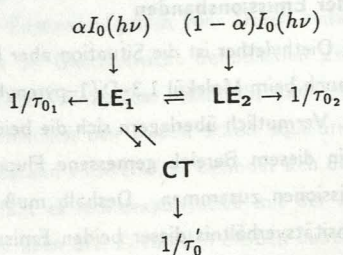


Abbildung 5.8.8: Schema LE-LE-CT.

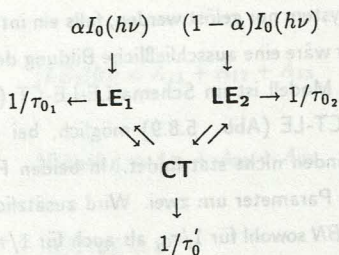


Abbildung 5.8.9: Schema LE-CT-LE.

Mit den Meßdaten für DDMABN in Diethylether wurde versucht, das Gleichungssystem auf der Grundlage der Schemata LE-LE-CT bzw. LE-CT-LE zu lösen. Dies war nicht

möglich. Deshalb muß davon ausgegangen werden, daß im Molekül DDMABN, wie in 1,3-Di(2-Naphtyl)propan oder in DMABN bei tiefen Temperaturen in Toluol [8,9], alle Reaktionswege zwischen den drei Zuständen offen stehen. Zur Lösung nach dem Schema LE(2)CT reichen aber die vorhandenen Information nicht aus, wie oben dargelegt wurde.

5.9. Fluoreszenzquantenausbeuten und Strahlungsraten

5.9.1. Fluoreszenzquantenausbeuten in Diethylether

Als Fluoreszenzquantenausbeute Φ eines angeregten Zustandes wird das Verhältnis von emittierten (n_{em}) zu absorbierten (n_{abs}) Photonen bezeichnet (s. Kap. 2.2):

$$\Phi = \frac{n_{em}}{n_{abs}} \quad (5.9.1)$$

Liegt die Quantenausbeute unter 1, so sind strahlungslose Zerfallskanäle zum Grundzustand vorhanden. Hierzu zählt in vielen Fällen die Triplettbildung (ISC), wobei in Lösung die Moleküle im Tripletzzustand strahlungslos deaktiviert werden.

Die Quantenausbeute Φ wird i.a. relativ zu einem bekannten Standardmolekül bestimmt. Denn die Messung absoluter Quantenausbeuten erfordert einen hohen Aufwand, da in diesem Fall das Verhältnis von absorbierten zu emittierten Photonen bestimmt werden muß.

Bei den vorliegenden Messungen wurde als Vergleichssubstanz Chininsulfat in 1.0 N - H_2SO_4 benutzt. Die Quantenausbeute für diese Lösung beträgt 0.546 bei 25 °C [90]. Die Anregung erfolgt bei einer Wellenlänge, bei der die optische Dichte der zu vergleichenden Lösungen gleich hoch ist. So wird sichergestellt, daß die Anzahl der absorbierten Photonen ohne weitere Korrekturen in beiden Lösungen identisch ist. Das Flächenverhältnis der ebenfalls unter gleichen Bedingungen registrierten Fluoreszenz ist dann gleich dem Verhältnis der Quantenausbeuten beider Meßlösungen. Auf diese Weise wurden die totalen Quantenausbeuten $\Phi^{tot} = \Phi + \Phi'$ von *P4C*, *P5C*, *P6C*, *P7C*, *DMABN* und *MABN* in Diethylether bei 25 °C ermittelt. Die Resultate sind in der Tabelle 5.9.1 zusammengefaßt. Zusätzlich wurde in diese Tabelle das Verhältnis der Quantenausbeuten Φ'/Φ von *CT*-Fluoreszenz zur *LE*-Fluoreszenz (vgl. Kap. 5.2, 5.5) aufgenommen.

Wie aus der Tabelle 5.9.1 deutlich wird, sinkt die Quantenausbeute Φ^{tot} in der Reihe der Ringmoleküle von *P4C* nach *P7C* kontinuierlich ab. Gleichzeitig nimmt das Verhältnis Φ'/Φ der Quantenausbeuten stark zu. Diese Korrelation von steigendem Φ'/Φ und abnehmender Quantenausbeute wird auch bei anderen Aminobenzonitrilen beobachtet [91]. Ganz generell führt eine starke *ICT*-Reaktion zu einer geringen Fluoreszenz-Quantenausbeute. Die Ursachen hierfür sind entweder in der zunehmenden Öffnung strahlungsloser Zerfallskanäle (v.a. ISC) oder in einer im Vergleich zum *LE*-Zustand geringen Strahlungsrate des *CT*-Zustandes (s.u.) zu suchen.

	P4C	P5C	P6C	P7C	DMABN	MABN
Φ' / Φ	0	0.10	0.35	2.03	0.23	0
Φ^{tot}	0.20	0.15	0.08	0.07	0.11	0.24
Φ	0.20	0.14	0.06	0.02	0.09	0.24
Φ'	0	0.01	0.02	0.05	0.02	0

Tab. 5.9.1: Verhältnis der Quantenausbeuten Φ' / Φ von CT-Fluoreszenz zur LE-Fluoreszenz (vgl. Kap. 5.2 und Kap. 5.5). Quantenausbeuten Φ^{tot} der totalen Fluoreszenz in Diethylether bei 25°C aus Vergleichsmessungen mit Chininsulfat. Aus Φ^{tot} und Φ' / Φ wurden die Quantenausbeuten Φ des LE-Zustandes bzw. Φ' des CT-Zustandes errechnet.

5.9.2. Temperaturabhängigkeit der Quantenausbeuten

Die Quantenausbeute Φ_{temp}^{tot} ändert sich i.a. mit der Temperatur. Ursache hierfür ist einerseits die Temperaturabhängigkeit der Strahlungsraten $k_f(LE)$ bzw. $k'_f(CT)$, andererseits die Änderung des Besetzungsverhältnisses zwischen LE- und CT-Zustand.

Der Messung von Φ_{temp}^{tot} bei unterschiedlichen Temperaturen wird der bei 25°C bestimmte Wert Φ_{25}^{tot} (s.o.) zugrunde gelegt und die relative Änderung von Φ_{temp}^{tot} als Funktion der Temperatur ermittelt.

Temperaturabhängigkeit der Absorption

Bei diesen Messungen muß die Änderung der optischen Dichte (OD) in Abhängigkeit von der Temperatur berücksichtigt werden. Denn durch die Volumenkontraktion der Lösung erhöht sich beim Kühlen die optische Dichte. Gleichzeitig nimmt der Brechungsindex n des Lösungsmittels zu, wodurch bei gleich bleibender Beobachtungsoptik ein größerer Raumwinkel bei der Fluoreszenzmessung erfaßt wird. Hierdurch wird eine größere optische Dichte vorgetäuscht. Zudem können sich die Absorptionsbanden bei Temperaturänderung verschieben. Bei den hier untersuchten Molekülen (P5C und DMABN) ist die experimentell nachgewiesene Verschiebung des Absorptionsmaximums allerdings gering. So liegt für P5C bei -10°C das Maximum der Absorption bei 290 nm, bei -100°C ist

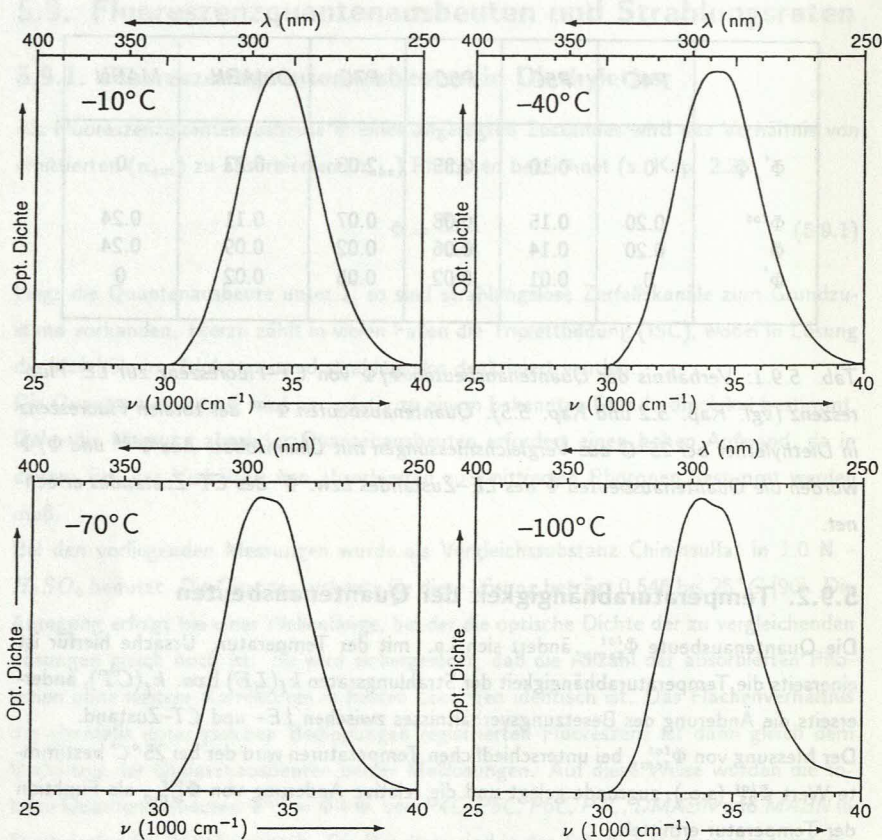


Abbildung 5.9.1: Absorptionsspektren von P5C in Diethylether bei -10 , -40 , -70 und -100°C .

es um 7 nm bathochrom verschoben. Einige Absorptionsspektren bei unterschiedlichen Temperaturen sind für P5C in Diethylether in der Abbildung 5.9.1 dargestellt.

Für die Quantenausbeute Φ_{temp}^{tot} bei einer Temperatur (t) gilt somit folgender einfacher Zusammenhang:

$$\Phi_{temp}^{tot} = \Phi_{25}^{tot} \frac{OD_{temp}}{OD_{25}} \quad (5.9.2)$$

Probleme bei Tieftemperaturmessungen

Bei den Messungen muß sichergestellt werden, daß im Bereich tiefer Temperaturen keine optischen Komponenten im Strahlengang des Fluoreszenzgerätes beschlagen. Eine solche Kondensation würde zu kleine Quantenausbeuten im Tieftemperaturbereich vortäuschen. Deshalb wurde unmittelbar nach der Tieftemperaturmessung eine Messung bei höheren Temperaturen wiederholt und die Quantenausbeute mit dem vorhergegangenen Resultat verglichen. Zudem wurde die Messung der Temperaturabhängigkeit zweimal, mit identischem Ergebnis, durchgeführt. Für *P5C*, *DMABN* und *MABN* ergaben sich schließlich die in den Abbildungen 5.9.2 – 5.9.4 dargestellten Resultate für die Quantenausbeute Φ^{tot} .

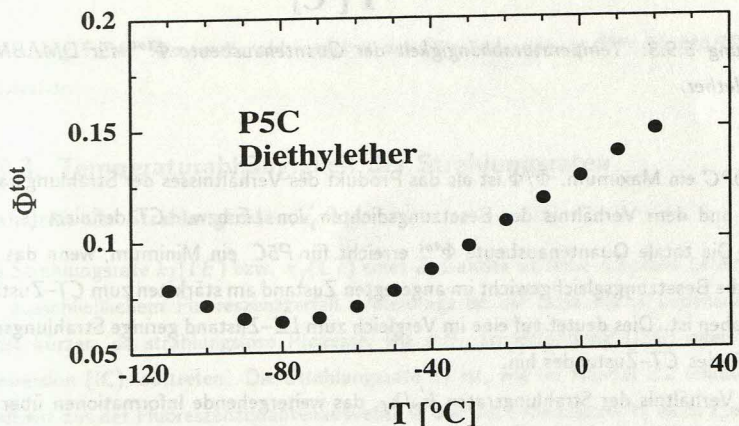


Abbildung 5.9.2: Temperaturabhängigkeit der Quantenausbeute Φ^{tot} für *P5C* in Diethylether.

Wie aus der Abbildung 5.9.2 hervorgeht, fällt die Quantenausbeute für *P5C* in Diethylether fast linear mit der Temperatur, bis sie nach Erreichen eines Minimums bei $-80^{\circ}C$ wieder ansteigt. Dieser Verlauf korrespondiert mit der Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses der Quantenausbeuten Φ'/Φ (s. Abb. 5.2.5b). Dort durchläuft Φ'/Φ

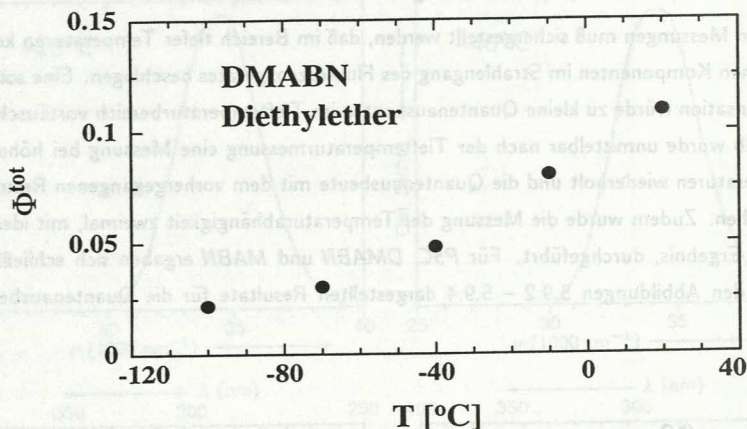


Abbildung 5.9.3: Temperaturabhängigkeit der Quantenausbeute Φ^{tot} für DMABN in Diethylether.

bei -70°C ein Maximum. Φ'/Φ ist als das Produkt des Verhältnisses der Strahlungsraten k'_f/k_f und dem Verhältnis der Besetzungsdichten von LE bzw. CT definiert (s. Gl. 2.10). Die totale Quantenausbeute Φ^{tot} erreicht für $P5C$ ein Minimum, wenn das dynamische Besetzungsgleichgewicht im angeregten Zustand am stärksten zum CT -Zustand verschoben ist. Dies deutet auf eine im Vergleich zum LE -Zustand geringe Strahlungsrate $k'_f(CT)$ des CT -Zustandes hin.

Dieses Verhältnis der Strahlungsraten k'_f/k_f , das weitergehende Informationen über die Zustände enthält als die Quantenausbeuten, wird im Abschnitt 5.9.3 untersucht.

Auch für $DMABN$ nimmt die Quantenausbeute mit der Temperatur ab (s. Abb. 5.9.3). Bei -110°C erreicht Φ^{tot} anscheinend ein Minimum, was, wie bei $P5C$, mit dem Maximum von Φ'/Φ in diesem Temperaturbereich korrespondiert.

Die totale Quantenausbeute Φ^{tot} von $MABN$ (keine ICT -Reaktion, s. Kap. 5.1.2) ist dagegen weitgehend temperaturunabhängig (s. Abb. 5.9.4). Nur bei tiefen Temperaturen (unterhalb von -50°C) ist ein leichtes Ansteigen von Φ^{tot} festzustellen. Dieses Verhalten kann allerdings aufgrund der Volumenkontraktion des Lösungsmittels und der dadurch erhöhten optischen Dichte leicht verstanden werden.

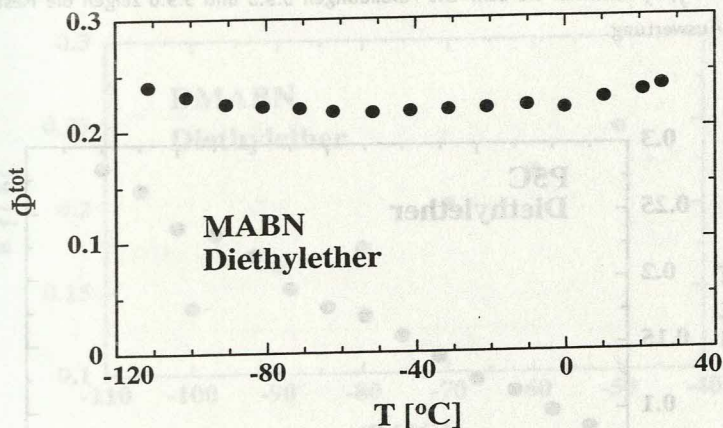


Abbildung 5.9.4: Temperaturabhängigkeit der Quantenausbeute Φ^{tot} für MABN in Diethylether.

5.9.3. Temperaturabhängigkeit der Strahlungsraten

Verhältnis der Strahlungsraten k'_f/k_f

Die Strahlungsrate $k_f(LE)$ bzw. $k'_f(CT)$ eines Zustandes ist seine reziproke Lebensdauer bei ausschließlichem Fluoreszenzzerfall. Allerdings ist die tatsächliche Lebensdauer τ_0 meist kürzer, da strahlungslose Prozesse, wie z.B. Triplettbildung (ISC) oder interne Konversion (IC), auftreten. Die Strahlungsrate k_f ist, wie im Kapitel 2.2 erläutert, als Quotient aus der Fluoreszenzquantenausbeute Φ und der Lebensdauer τ_0 eines Zustandes definiert (s. Gl. 2.9). Sind in einem 2-Zustands-System die Geschwindigkeitskonstanten k_a und k_d sowie die Lebensdauer des CT-Zustandes τ'_0 bekannt, so kann das Verhältnis der Strahlungsraten k'_f/k_f aus dem Verhältnis der Quantenausbeuten Φ'/Φ errechnet werden (s. Gl. 2.10):

$$\frac{k'_f}{k_f} = \frac{\Phi'}{\Phi} \cdot \frac{k_d + 1/\tau'_0}{k_a} \quad (5.9.3)$$

Für die beiden Moleküle *P5C* und *DMABN* wurden in Diethylether die kinetischen Parameter sowie die Verhältnisse der Quantenausbeuten Φ'/Φ über einen weiten Temperatur-

bereich hinweg bestimmt (s. Kap. 5.2 und 5.5). Hieraus kann die Temperaturabhängigkeit von k'_f/k_f ermittelt werden. Die Abbildungen 5.9.5 und 5.9.6 zeigen die Resultate dieser Auswertung.

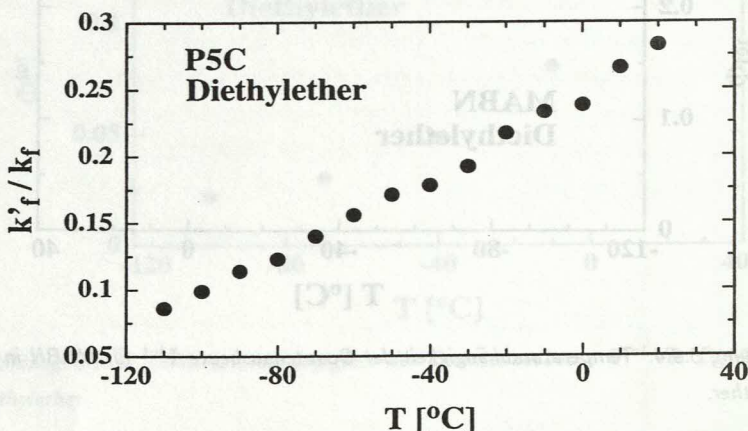


Abbildung 5.9.5: Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses der Strahlungsraten k'_f/k_f vom CT-Zustand zum LE-Zustand für P5C in Diethylether.

In beiden Molekülen nimmt k'_f/k_f deutlich mit der Temperatur ab. Auch bei tiefsten Temperaturen (-110°C) hält dieser Trend unvermindert an. Im Falle des Moleküls P5C konnte k'_f/k_f über den gesamten Temperaturbereich des flüssigen Lösungsmittels ($+34$ bis -116°C) errechnet werden, da alle Meßwerte für die Zerfallszeiten τ_i sowie das Amplitudenverhältnis A_{12}/A_{11} mit den aus der Arrhenius-Auftragung simulierten Werten übereinstimmen (s. Kap. 5.2.3). Für DMABN weichen die simulierten Daten für die kürzere Abklingzeit τ_2 oberhalb von -50°C von den Meßwerten ab (vgl. Kap. 5.5.3). Deshalb wurde die Auswertung von k'_f/k_f auf den Bereich von -50 bis -100°C beschränkt.

Strahlungsraten k_f und k'_f

Von größerer Aussagekraft als des Verhältnisses k'_f/k_f ist die individuelle Temperaturabhängigkeit der Strahlungsraten $k_f(\text{LE})$ bzw. $k'_f(\text{CT})$ der beiden Zustände. Diese können

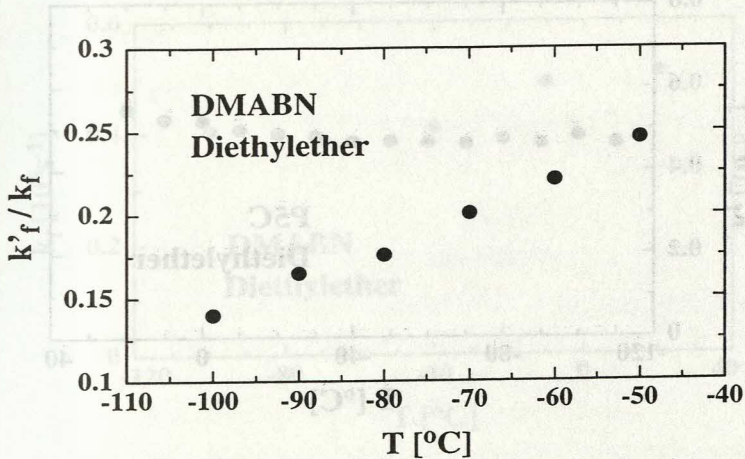


Abbildung 5.9.6: Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses der Strahlungsraten k'_f/k_f vom CT-Zustand zum LE-Zustand für DMABN in Diethylether.

nun mit Hilfe folgender Gleichungen (abgeleitet aus Gl. 2.9 und 2.10) errechnet werden:

$$k_f = \Phi \left(\frac{1}{\tau_0} + \frac{1}{\tau_0'} \left(\frac{k_a}{k_d + 1/\tau_0'} \right) \right) \quad (5.9.4)$$

$$k'_f = \Phi' \left(\frac{1}{\tau_0'} + \frac{1}{\tau_0} \left(\frac{k_d + 1/\tau_0'}{k_a} \right) \right) \quad (5.9.5)$$

Die absoluten Quantenausbeuten Φ des LE-Zustandes bzw. Φ' des CT-Zustandes wurden aus der totalen Quantenausbeute Φ^{tot} sowie dem Verhältnis der Quantenausbeuten Φ'/Φ bei der jeweiligen Temperatur bestimmt:

$$\Phi' = \frac{\Phi' \cdot \Phi^{tot}}{1 + \frac{\Phi'}{\Phi}} \quad \text{und} \quad \Phi = \Phi^{tot} - \Phi' \quad (5.9.6)$$

Die so errechneten Strahlungsraten sind für P5C und DMABN in der Abbildung 5.9.7 bzw. 5.9.8 dargestellt.

Wie aus der Abbildung 5.9.7 hervorgeht, ist die Strahlungsrate $k_f(LE)$ des LE-Zustandes annähernd temperaturunabhängig. Nur bei hohen Temperaturen ist ein leichtes Ansteigen

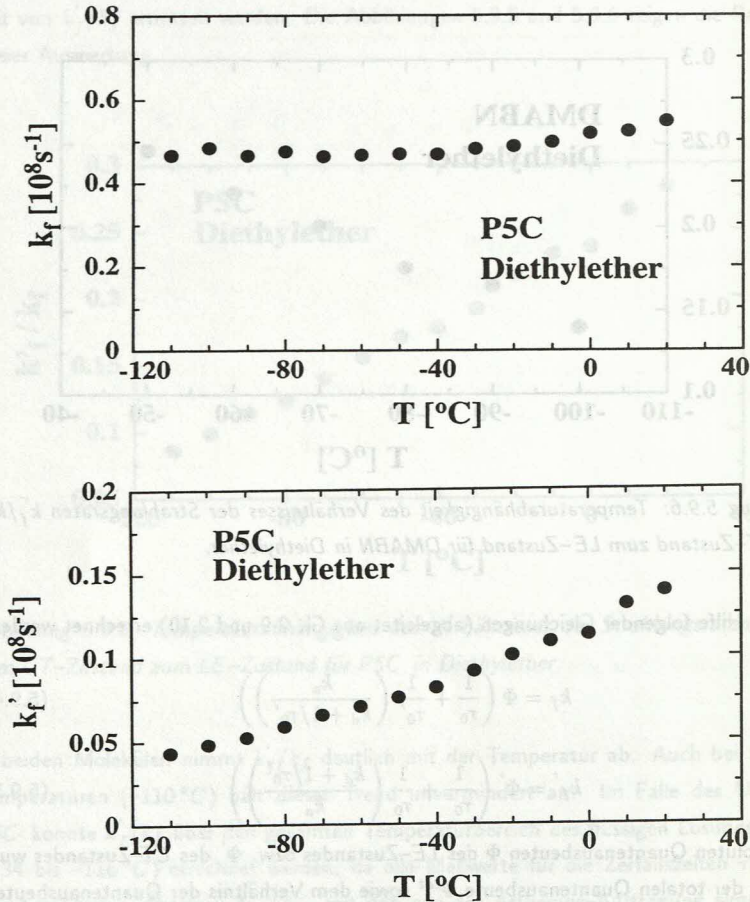


Abbildung 5.9.7: Temperaturabhängigkeit der Strahlungsraten $k_f(LE)$ und $k'_f(CT)$ von P5C in Diethylether.

von $k_f(LE)$ festzustellen, wobei diese Zunahme möglicherweise noch im Rahmen der Meßgenauigkeit liegt und deshalb hier nicht weiter diskutiert werden soll.

Bei einer Strahlungsrate $k_f(LE)$ von ca. $0.5 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ beträgt die Fluoreszenzlebensdauer des LE-Zustandes in P5C etwa 20 ns.

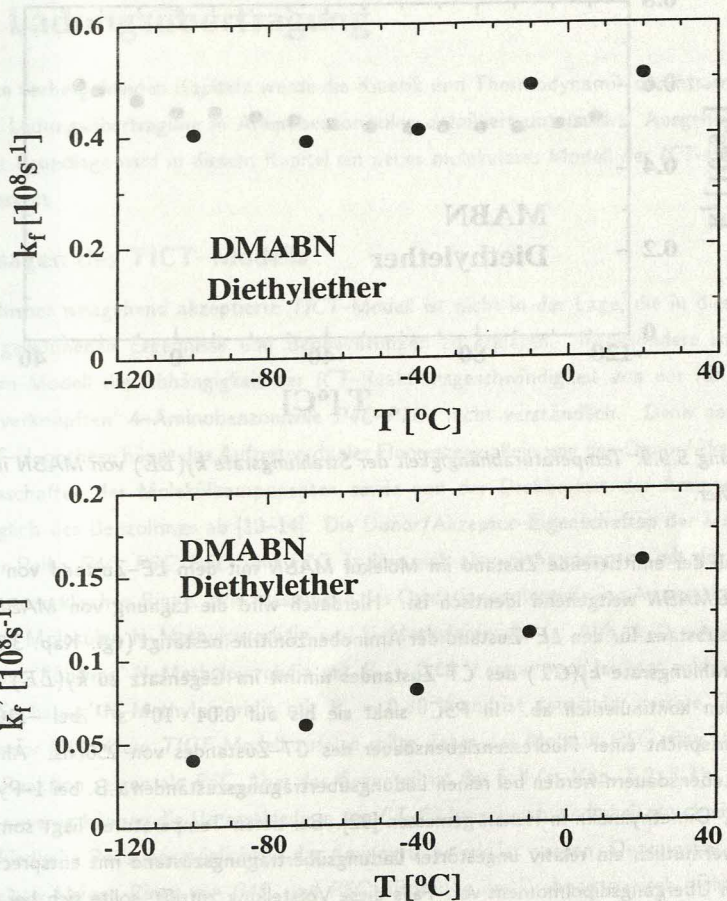


Abbildung 5.9.8: Temperaturabhängigkeit der Strahlungsraten $k_f(LE)$ und $k'_f(CT)$ von DMABN in Diethylether.

Sie ist damit genauso groß wie die von MABN in Diethylether (s. Abb. 5.9.9). Auch die Temperaturabhängigkeit von $k_f(LE)$ ist für die Moleküle P5C, DMABN und MABN praktisch identisch: nach einem leichten Absinken im Bereich zwischen 30 und 0°C bleibt die Strahlungsrates $k_f(LE)$ beim weiteren Abkühlen konstant. Dies deutet darauf

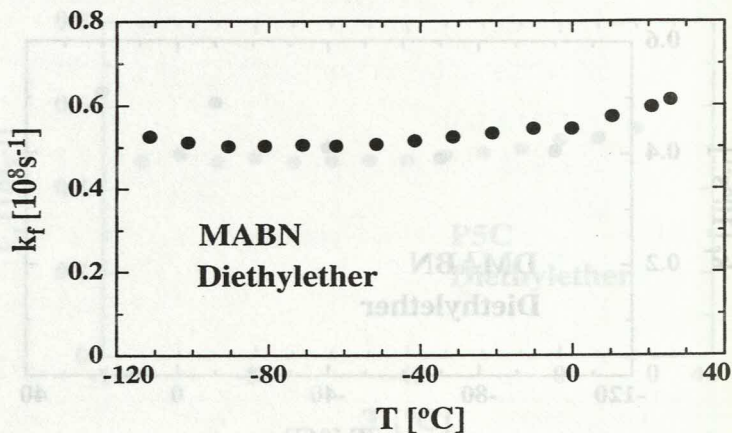


Abbildung 5.9.9: Temperaturabhängigkeit der Strahlungsrate $k_f(LE)$ von MABN in Diethylether.

hin, daß der emittierende Zustand im Molekül MABN mit dem LE -Zustand von $P5C$ bzw. $DMABN$ weitgehend identisch ist. Hierdurch wird die Eignung von MABN als Modellsubstanz für den LE -Zustand der Aminobenzonitrile bestätigt (vgl. Kap. 3.3.4). Die Strahlungsrate $k'_f(CT)$ des CT -Zustandes nimmt im Gegensatz zu $k_f(LE)$ beim Abkühlen kontinuierlich ab. In $P5C$ sinkt sie bis auf $0.04 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ bei -110°C . Dies entspricht einer Fluoreszenzlebensdauer des CT -Zustandes von 250 ns. Ähnlich lange Lebensdauern werden bei reinen Ladungsübertragungszuständen z.B. bei 1-Pyren- $(\text{CH}_2)_3$ -Dimethylanilin in Hexan gemessen [92]. Bei tiefen Temperaturen liegt somit in $P5C$ vermutlich ein relativ ungestörter Ladungsübertragungszustand mit entsprechend kleinem Übergangsdipolmoment vor. Falls diese Vorstellung zutrifft, sollte sich bei noch tieferen Temperaturen als den hier möglichen -116°C (Schmelzpunkt des Lösungsmittels) die Strahlungsrate $k'_f(CT)$ des CT -Zustandes auf dem niedrigen Niveau eines reinen Ladungsübertragungszustandes stabilisieren. Die Erhöhung der Strahlungsrate $k'_f(CT)$ von $P5C$ in Diethylether beim Erhitzen kann demzufolge durch die zunehmende Beimischung von stärker strahlenden Zuständen (LE) verstanden werden. Für diese Mischung könnte eine zunehmende vibronische Kopplung von $S_1(^1L_b)$ und $S_2(^1L_a, CT)$ im angeregten Zustand verantwortlich sein.

6. Molekulares Modell der intramolekularen Ladungsübertragung

In den vorhergehenden Kapiteln wurde die Kinetik und Thermodynamik der intramolekularen Ladungsübertragung in Aminobenzonitrilen detailliert untersucht. Ausgehend von dieser Grundlage wird in diesem Kapitel ein neues molekulares Modell der *ICT*-Reaktion vorgestellt.

Versagen des *TICT*-Modells

Das bisher weitgehend akzeptierte *TICT*-Modell ist nicht in der Lage, die in dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse und Beobachtungen zu erklären. Insbesondere ist nach diesem Modell die Abhängigkeit der *ICT*-Reaktionsgeschwindigkeit von der Ringgröße der 'verknüpften' 4-Aminobenzonitrile *P4C*–*P7C* nicht verständlich. Denn nach der *TICT*-Hypothese hängt das Auftreten dualer Fluoreszenz allein von den Donor/Akzeptor-Eigenschaften der Molekülkomponenten sowie von der Drehbarkeit der Aminogruppe bezüglich des Benzolrings ab [10–14]. Die Donor/Akzeptor-Eigenschaften der Moleküle in der Reihe *P4C*, *P5C*, *P6C* und *P7C* ändern sich aber nicht monoton mit der Größe der hetrozyklischen Ringe. Wie Messungen des Oxidationspotentials des Aminostickstoffs an den Molekülen *N*-Methylpyrrolidin und *N*-Methylpiperidin (s. Abb. 6.2) zeigen, läßt sich der 'Fünfring' *N*-Methylpyrrolidin mit $E_p = 0.68$ V sogar noch leichter oxidieren als der 'Sechsring' *N*-Methylpiperidin mit $E_p = 0.80$ V und ist damit der bessere Elektroendonator [80]. Dem *TICT*-Modell zufolge sollte daher das Molekül *P5C* eine stärkere *ICT*-Reaktion zeigen als *P6C*. Aber das Gegenteil ist der Fall (s. Kap. 5.2, 5.3).

Ebensowenig können die Unterschiede in der *CT*-Bildungsgeschwindigkeit durch eine unterschiedliche Rotationsmöglichkeit der Aminogruppe erklärt werden. Denn insbesondere die relativ kleinen Ringe von *P4C* und *P5C* dürften in der Drehung sterisch nicht mehr behindert sein als die größeren Ringe von *P6C* und *P7C*. Der *TICT*-Hypothese zufolge sollte sich die *CT*-Bildung mit zunehmender Rotorgröße, d.h. hier mit zunehmender Ringgröße, verlangsamen. Diese Voraussage widerspricht den experimentellen Resultaten in der Reihe *P4C*–*P7C* (s. Kap. 5.2, 5.3). Bei den 4-(Dialkyl)Aminobenzonitrilen nimmt, entgegen dem *TICT*-Modell, die Geschwindigkeitskonstante k_a der Reaktion $LE \rightleftharpoons CT$ mit zunehmender Länge der Alkylketten ebenfalls zu [9].

Auch die in *P6C* mit 27° gegenüber *P5C* mit 11–15° etwas stärkere Vorverdrillung der Aminogruppe im Grundzustand (s. Kap. 4.2) reicht zur Erklärung der um eine

Größenordnung schnelleren CT -Bildungsgeschwindigkeit von $P6C$ nicht aus.

Darüber hinaus ist die völlige Abwesenheit dualer Fluoreszenz bei $P4C$ in mittel bis schwach polaren Lösungsmitteln auf der Grundlage der $TICT$ -Hypothese nicht zu verstehen.

Ebenso wenig kann im Rahmen dieser Modellvorstellung das Verhalten von $3,5\text{-DCDMA}$, $m\text{-DMABN}$, $o\text{-DMABN}$ und $MABN$ (s. Kap. 5.1) erklärt werden. Denn die Donor/Akzeptor-Eigenschaften, insbesondere im Molekül $3,5\text{-DCDMA}$, müßten eine starke duale Fluoreszenz ermöglichen. Aber selbst in sehr polaren Lösungsmitteln zeigt keines dieser vier Moleküle Anzeichen einer Ladungsübertragungsreaktion. Diese Beispiele zeigen, daß die Voraussetzungen des $TICT$ -Modells (D/A -Eigenschaften und Rotationsmöglichkeit) zur Erklärung der dualen Fluoreszenz nicht ausreichen. Insbesondere deuten die hier durchgeführten Messungen nicht auf eine entscheidende Rolle der Drehung der Aminogruppe hin.

Energielücke zwischen $S_1(^1L_b)$ und $S_2(^1L_a, CT)$,

Lösungsmittel-induzierter Pseudo-Jahn-Teller Effekt

Im Kapitel 5.1 wurden die Absorptions- und Fluoreszenzspektren einer Reihe von Molekülen untersucht, die z.T. duale Fluoreszenz zeigen. Als entscheidend für das Auftreten einer ICT -Reaktion stellte sich die Energielücke zwischen den beiden angeregten Zuständen $S_1(^1L_b)$ und $S_2(^1L_a, CT)$ heraus. Nur bei hinreichender Nähe, abzulesen an der Energiedifferenz zwischen den zugehörigen Absorptionsbanden, können diese beiden Zustände vibronisch koppeln, wodurch die Bildung des CT -Zustand erst ermöglicht wird. Die relative Lage der Absorptionsbanden von $S_1(^1L_b)$ und $S_2(^1L_a, CT)$ kann durch die Polarität des Lösungsmittels beeinflusst werden, da sich die $S_2(^1L_a, CT)$ -Bande aufgrund ihres Ladungsübertragungs-Charakters stärker mit der Polarität des Lösungsmittels verschiebt als die $S_1(^1L_b)$ -Bande. Hierdurch kann das Auftreten der dualen Fluoreszenz gezielt manipuliert werden.

Die vibronische Wechselwirkung von 'zufällig', d.h. nicht symmetriebedingt energetisch entarteten Zuständen wird als Pseudo-Jahn-Teller Effekt (PJTE) bezeichnet [93,94]. Die Stärke S der Wechselwirkung hängt von der Energiedifferenz ΔE zwischen des beteiligten Zuständen, von der Kopplungsstärke L (reduziertes, lineares Kopplungs-Matrixelement), sowie von dem koppelnden Schwingungsquant $\hbar\omega$ ab [95]:

$$S = \frac{L^2}{\hbar\omega \cdot \Delta E} \quad (6.1)$$

Der Pseudo-Jahn-Teller Effekt tritt auf, falls ΔE und L von gleicher Größenordnung sind und damit $S \geq 1$ wird. Dann können die Born-Oppenheimer-Näherung und die Störungsrechnung nicht mehr verwendet werden; stattdessen muß dieses vibronische System exakt gelöst werden.

Charakteristisch für solche vibronisch stark gekoppelten Systeme ist eine außerordentlich starke Tendenz zu Deformationen [96,95], insbesondere zur Bildung eines Doppelminimums im tieferen der beiden gekoppelten Zustände [97,98]. Solche Zustände können u.U. energetisch tiefer liegen als die Zustände des ungestörten Moleküls. So liegt in Zyklobutadien der durch vibronische Kopplung aus ${}^1A_{1g}$ und ${}^1B_{1g}$ entstandene neue Zustand energetisch unterhalb des ${}^3A_{2g}$ -Tripletzustandes (s. Abb. 6.1). Im ungestörten Molekül liegt dagegen ${}^3A_{2g}$ am niedrigsten [95,99,100].

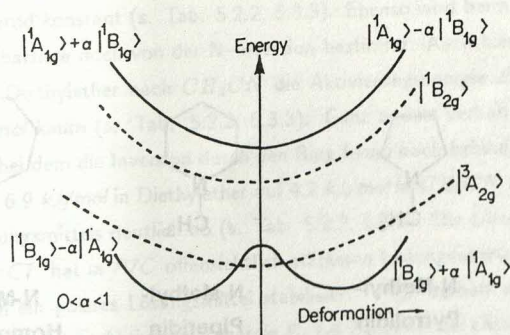


Abb. 6.1: Energieschema der vier niedrigsten Zustände in Zyklobutadien [95,99,100]. Der PJTE führt zur Mischung der beiden Zustände ${}^1A_{1g}$ und ${}^1B_{1g}$, wobei der so entstandene Zustand ${}^1A_{1g} + {}^1B_{1g}$ das Molekül stark deformiert (Reaktionskoordinate).

In den hier untersuchten Aminobenzonitrilen entsteht bei der Ladungsübertragung ebenfalls ein stark deformiertes Molekül, wie die hohen Repulsionsenergien des Grundzustandes δE_{rep}^{CT} und die im Vergleich zum LE-Zustand niedrigen Strahlungsraten k'_f des CT-Zustandes zeigen [101]. Vor allem aber deutet das resonanzartige Auftreten der

dualen Fluoreszenz mit der Variation des Abstandes $S_1(^1L_b)$ — $S_2(^1L_a, CT)$ auf einen lösungsmittel-induzierten Pseudo-Jahn-Teller Effekt hin.

Auch die starke Zunahme nichtstrahlender Prozesse im angeregten Zustand kann durch die vibronische Kopplung der beiden eng beieinander liegenden Zustände erklärt werden [98]: die koppelnde Schwingungsmode nimmt als 'accepting mode' die Anregungsenergie auf [101].

Inversion des Amino-Stickstoffs

Die Inversion des Amino-Stickstoffs spielt bei der *ICT*-Reaktion in Aminobenzonitrilen neben der energetischen Entartung von $S_1(^1L_b)$ und $S_2(^1L_a, CT)$ eine entscheidende Rolle. Dies zeigt die starke Abhängigkeit der *CT*-Bildung von der Ringgröße in der Reihe *P4C*–*P7C*. Im wesentlichen unterscheiden sich diese Moleküle in der Höhe der *N*-Inversionsbarriere, die mit zunehmender Ringgröße abnimmt. Dieses Verhalten kann aus der Barrierenhöhe in der Molekülreihe *N*-Methylazetidin, *N*-Methylpyrrolidin, *N*-Methylpiperidin und *N*-Methylhomopiperidin abgeleitet werden (s. Abb. 6.2) [79, 102, 103].

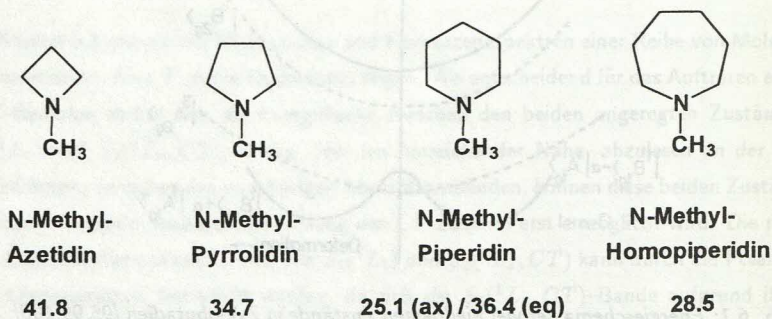


Abb. 6.2: Stickstoff-Inversionsbarriere (in *kJ/mol*) [79,102,103].

Vom Molekül *N*-Methylazetidin mit einer 41.8 *kJ/mol* hohen *N*-Inversionsbarriere sinkt die Aktivierungsenergie auf 28.5 *kJ/mol* für *N*-Methylhomopiperidin bzw. auf 25.1 *kJ/mol* für das axiale *N*-Methylpiperidin.

Analog hierzu wird die *ICT*-Reaktion stärker (d.h. $[CT]/[LE]$ nimmt zu) und schneller (s. Kap. 5.2). Beim Molekül *P7C* wird die *N*-Inversion durch den Ring relativ wenig

erschwert. Deshalb verhält sich dieses Molekül wie *DEABN* (s. Kap. 5.2, 5.5), dessen Ethylgruppen sich frei bewegen können (s. Tab. 5.2.2). Die Höhe der Aktivierungsenergie E_a der Reaktion $LE \rightleftharpoons CT$ wird bei den Ringmolekülen wesentlich durch die Höhe der Inversionsbarriere bestimmt. Denn nur so kann die bei *P4C* außerordentlich hohe Aktivierungsenergie $E_a = 13.7 \text{ kJ/mol}$ in CH_3CN (s. Kap. 5.3) verstanden werden. Bei der Variation der Lösungsmittelpolarität bleibt diese Aktivierungsenergie praktisch konstant (Reihe der Alkylnitrile, s. Kap. 5.4, Tab. 5.4.4). Der Übergangszustand zwischen *LE* und *CT* wird demnach bei *P4C* vom Lösungsmittel nicht stabilisiert, eine Ladungsübertragung hat zu diesem Zeitpunkt der *ICT*-Reaktion offenbar noch nicht stattgefunden. Diese Beobachtung läßt sich durch die N-Inversion als bestimmenden Faktor der Reaktion erklären: mit der Inversion ist primär keine Ladungsübertragung verbunden, die Inversionsbarriere ist weitgehend polaritätsunabhängig. Auch in dem Molekül *P5C* wird ein solcher Übergangszustand ohne Ladungsübertragungs-Charakter beobachtet. Denn im Vergleich zum mittelpolaren Lösungsmittel Diethylether ($\epsilon_0 = 4.34$) bleibt im sehr polaren CH_3CN ($\epsilon_0 = 37.5$) die Höhe der Aktivierungsenergie E_a mit 7.2 kJ/mol bzw. 8.0 kJ/mol annähernd konstant (s. Tab. 5.2.2, 5.3.3). Ebenso wird beim Molekül *P6C* die *ICT*-Reaktionsbarriere noch von der N-Inversion bestimmt. Auch hier ändert sich beim Übergang von Diethylether nach CH_3CN die Aktivierungsenergie E_a mit 6.0 kJ/mol bzw. 6.6 kJ/mol kaum (s. Tab. 5.2.2, 5.3.3). Ganz anders verhält sich dagegen das Molekül *P7C*, bei dem die Inversion durch den Ring kaum noch behindert wird [79]. Hier nimmt E_a von 6.9 kJ/mol in Diethylether auf 4.7 kJ/mol in CH_3CN mit steigender Polarität des Lösungsmittels deutlich ab (s. Tab. 5.2.2, 5.3.3). Der Übergangszustand der Reaktion $LE \rightleftharpoons CT$ hat in *P7C* offensichtlich stärkeren Ladungsübertragungs-Charakter und wird durch ein polares Lösungsmittel stabilisiert. *P7C* verhält sich damit wie das Molekül *DMABN*, dessen Aktivierungsenergie E_a bei Zunahme der Lösungsmittelpolarität in der Reihe der Dialkylether stark abnimmt [9].

Molekulare Struktur des CT-Zustandes

Die Inversion des Aminostickstoffs spielt für die Bildung des *CT*-Zustandes offenbar eine entscheidende Rolle. Ist die Inversion energetisch sehr ungünstig, wie z.B. beim Molekül *P4C*, so wird der Ladungsübertragungszustand gar nicht oder relativ langsam besetzt (s. Kap. 5.2 – 5.4). Diese experimentellen Befunde deuten auf einen planaren, d.h. sp^2 -hybridisierten Aminostickstoff im *CT*-Zustand hin. Nur so kann das Fehlen der dualen Fluoreszenz von *P4C* in Diethylether verstanden werden.

6. MOLEKULARES MODELL DER INTRAMOLEKULAREN LADUNGSÜBERTRAGUNG

Im CT -Zustand geht offenbar ein Elektron des Aminostickstoffs auf den Benzolring über und erzeugt hiermit das beobachtete, große Dipolmoment des CT -Zustandes (s. Kap. 4.3). Das am sp^2 -hybridisierten Stickstoff verbleibende, vierte äußere Elektron hält sich in einem p -Orbital, senkrecht zur Ebene der sp^2 -Bindungen, auf. Dieses p -Orbital kann in das delokalisierte π -Orbital des Benzonitrils eingebunden werden. Durch diese Vergrößerung des π -Orbitals wird der Zustand weiter stabilisiert. Im Gegensatz zum $TICT$ -Modell, das eine völlige elektronische Entkopplung des π -Orbitals vom Aminostickstoff durch das Ausdrehen der Aminogruppe postuliert ('minimum overlap principle'), wird in dem hier vertretenen Modell eine möglichst starke Einkopplung des Aminostickstoffs angenommen.

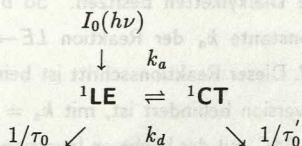
Unterstützt wird die Annahme eines sp^2 -hybridisierten Stickstoffs im CT -Zustand durch die elektronische Konfiguration des Stickstoff-Kations in Radikalkationen von Trialkylaminen: N^+ ist sp^2 -hybridisiert und damit planar [92]. Auch das Radikalkation von $DMABN$ ist planar, wie Raman-Messungen zeigen. [104]. Im CT -Zustand liegt der Aminostickstoff ebenfalls als N^+ vor und tendiert daher zur Planarisierung.

Auch die große Grundzustands-Repulsionsenergie δE_{rep}^{CT} kann durch die Planarisierung erklärt werden. Denn im planaren Zustand unterscheidet sich die Kernkonfiguration deutlich von der pyramidalen Grundzustandskonfiguration (s. Kap. 4.2). Beim elektronischen Übergang $CT \rightarrow S_0$ im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung wird somit eine energetisch sehr ungünstige Grundzustandskonfiguration erreicht.

7. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die intramolekulare Ladungsübertragung (*ICT*) in einer Reihe von dual fluoreszierenden Aminobenzonitrilen untersucht. Insbesondere wurden die Moleküle *P4C*, *P5C*, *P6C*, *P7C*, *P6O*, *P6N*, *P6P* und *DDMABN* (Abkürzungen und Struktur: s. Kap. 4.1) in Dialkylethern und Alkylnitrilen behandelt. Bei diesen Molekülen ist der Aminostickstoff in unterschiedlich große, heterozyklische Ringe eingebunden.

Mittels zeitaufgelösten Fluoreszenzmessungen im Pikosekundenbereich wurden die kinetischen und thermodynamischen Daten der Ladungsübertragungsreaktion bestimmt. Bei allen o.g. Molekülen, mit Ausnahme von *DDMABN*, konnten die Fluoreszenzabklingkurven durch die Summe zweier Exponentialfunktionen beschrieben werden. Deshalb kann auf die *ICT*-Reaktion zwischen dem primär angeregten Zustand (*LE*) und dem Ladungsübertragungszustand (*CT*) das Schema zweier gekoppelter Zustände angewandt werden (s. Kap. 2):



Unter Verwendung der Modellsubstanz *MABN* für die Lebensdauer des *LE*-Zustandes wurden so die Geschwindigkeitskonstanten k_i sowie die reziproke Lebensdauer $1/\tau_0'$ des *CT*-Zustandes bestimmt. Aus der Temperaturabhängigkeit von k_a , k_d und $1/\tau_0'$ konnten schließlich die Aktivierungsenergien E_a bzw. E_d , die Bildungsenthalpie $-\Delta H$ sowie die Bildungsentropie $-\Delta S$ ermittelt werden.

Die Ergebnisse dieser Messungen zeigen in der Reihe *P4C*, *P5C*, *P6C* und *P7C* eine eindeutige Abhängigkeit der Stärke und der Geschwindigkeit der Ladungsübertragungsreaktion von der Inversionsbarriere des Aminostickstoffs. Mit abnehmender Ringgröße und damit steigender Inversionsbarriere des Stickstoffs nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit rapide ab. Gleichzeitig steigt die Aktivierungsenergie E_a der *ICT*-Reaktion z.B. in CH_3CN von 4.7 kJ/mol für *P7C* auf 14.0 kJ/mol für *P4C*.

Beim Molekül *P4C* mit der höchsten Inversionsbarriere findet in unpolaren und mittelpolaren Lösungsmitteln überhaupt keine Ladungsübertragung statt.

7. ZUSAMMENFASSUNG

In der Reihe der Alkylnitrile hängt für $P4C$ die Aktivierungsenergie E_a der Ladungsübertragungsreaktion $LE \rightleftharpoons CT$ nicht von der Polarität des Lösungsmittels ab. Somit wird der Übergangszustand hier nicht vom Lösungsmittel stabilisiert und besitzt daher keinen Ladungsübertragungs-Charakter. Verantwortlich hierfür ist die nicht polaritätsabhängige Inversionsbarriere des Aminostickstoffs von $P4C$ als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der ICT -Reaktion.

Im Gegensatz dazu sinkt beim Molekül $P6N$ die Aktivierungsenergie E_a mit steigender Polarität des Lösungsmittels. Messungen in der Reihe der Dialkylether ergaben eine Abnahme der Aktivierungsenergie E_a von 10.0 kJ/mol in Dipentylether auf 4.5 kJ/mol in Diethylether. Hier wird die CT -Bildungsreaktion offensichtlich nicht von der Inversion des Stickstoffs dominiert. Stattdessen findet im Fall von $P6N$, wie bei $DMABN$, die Ladungsübertragung schon in einem frühen Stadium der Reaktion statt ('early transition state').

Die Moleküle $P6C$ und $P7C$, bei denen die Stickstoffinversion nur noch wenig durch die Ringspannung behindert wird, verhalten sich ähnlich wie die Moleküle $DMABN$ bzw. $DEABN$, die nicht verbrückte Dialkylketten besitzen. So beträgt in Diethylether bei 20°C die Geschwindigkeitskonstante k_a der Reaktion $LE \rightarrow CT$ $6.3 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$ für $P7C$ bzw. $5.8 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$ für $DEABN$. Dieser Reaktionsschritt ist beim Molekül $P5C$, das schon deutlich in seiner Stickstoffinversion behindert ist, mit $k_a = 0.5 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$ um eine Größenordnung verlangsamt. Bei $P4C$ mit der höchsten Inversionsbarriere kommt schließlich die Ladungsübertragung in Diethylether völlig zum Erliegen.

Die aus den thermodynamischen Daten konstruierten Potentialkurven für den Grundzustand und für den angeregten Zustand zeigen bei der CT -Emission eine starke Repulsionsenergie δE_{rep}^{CT} des Franck-Condon-Grundzustandes bezüglich des equilibrierten Grundzustandes. Diese Repulsionsenergie übersteigt bei den hier untersuchten Molekülen die Bildungsenthalpie $-\Delta H$ der ICT -Reaktion um ein Vielfaches. Sie ist somit primär für die Rotverschiebung der CT -Bande im Fluoreszenzspektrum verantwortlich. Für $P4C$ beispielsweise liegt die Repulsionsenergie δE_{rep}^{CT} in der Reihe der Alkylnitrile bei ca. 105 kJ/mol . Im Vergleich dazu beträgt die Stabilisierungsenthalpie $-\Delta H$ unter diesen Bedingungen nur ca. 14 kJ/mol .

Die hohe Repulsionsenergie beweist, daß eine außerordentlich starke Deformation des Moleküls im CT -Zustand im Vergleich zur Gleichgewichts-Konfiguration des Grundzustandes vorliegt.

Neben der Möglichkeit zur Inversion des Aminostickstoffs ist eine kleine Energielücke zwischen den beiden benachbarten Zuständen $S_1(^1L_b)$ und $S_2(^1L_a, CT)$ die primäre Voraussetzung für das Auftreten dualer Fluoreszenz. Dies wird aus der Analyse der Absorptionsspektren deutlich. Wenn die Zustände $S_1(^1L_b)$ und $S_2(^1L_a, CT)$ energetisch fast entartet sind, können diese beiden Zustände vibronisch koppeln. Dieser, vom Lösungsmittel induzierter Pseudo-Jahn-Teller-Effekt (PJTE) ermöglicht die Bildung energetisch tiefer liegender und stark deformierter Molekülzustände.

Im CT -Zustand geht ein Elektron des Aminostickstoffs auf den Benzolring über. Der somit positiv geladene Stickstoff liegt möglicherweise in planarer sp^2 -Konfiguration vor, wobei das zusätzliche π -Orbital des Stickstoffs in das π -System des Benzonitrils eingekoppelt ist. Dieser Ladungsübertragungszustand wird dann vom Lösungsmittel stabilisiert. Die hier postulierte, planare Konfiguration des CT -Zustandes steht auch im Einklang mit der großen Repulsionsenergie δE_{rep}^{CT} des Franck-Condon-Grundzustandes bezüglich der equilibrierten, pyramidalen Grundzustandskonfiguration.

- [3] W. Rettig,
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **19**, 1033 (1980).
- [4] J. R. Platt,
J. Chem. Phys. **17**, (1949), 977.
- [5] J. N. Murrell,
The Theory of the Electronic Spectra of Molecules, Methuen, London, 1962.
- [6] W. Schuddelmann, S. A. Jencks, J. H. Goldstein, K. A. Zachariasen,
J. Phys. Chem. **66**, (1962), 2000.
- [7] W. Baumann, H. Fischer, R. Rothkowitz,
J. Photochem. Photobiol. A, **1**, 111 (1977).
- [8] J. Lesins, W. Juchacz,
J. Phys. Chem. **74**, (1970), 2700.
- [9] J. Lesins,
Dissertation, Cottbus, 1977.
- [10] Z. R. Grabowski, S. J. Janicki,
Acta Phys. Polon. **34**, 103 (1972).

8. Literaturverzeichnis

- [1] a) E. Lippert, W. Lüder, and H. Boos
In: Advances in Molecular Spectroscopy, European Conference on Molecular Spectroscopy (1959)
A. Mangini (Ed.), Pergamon Press, Oxford, 1962, p. 443
- b) E. Lippert, W. Lüder, F. Moll, W. Nägele, H. Boos, H. Prigge und I. Seibold-Blankenstein
Angew. Chem. **73**, (1961), 695
- c) E. Lippert
In: Luminescence of Organic and Inorganic Materials
H. P. Kallmann and G. M. Spruch (Eds.), Wiley, New York, 1962, p. 271
- d) E. Lippert
In: Organic Molecular Photophysics
J. Birks (Ed.), Wiley, New York, 1975, Vol. 2, p. 1
- [2] a) K. Rotkiewicz, K. H. Grellmann, and Z. R. Grabowski
Chem. Phys. Lett. **21**, (1973), 315
- b) K. Rotkiewicz, Z. R. Grabowski, A. Krówczyński, and W. Kühnle
J. Lumin. **12/13**, (1976), 877
- [3] W. Rettig
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **25**, (1986), 971
- [4] J. R. Platt
J. Chem. Phys. **17**, (1949), 484
- [5] J. N. Murrell
The Theory of the Electronic Spectra of Organic Molecules
Methuen, London, 1963
- [6] W. Schuddeboom, S. A. Jonker, J. M. Warman, U. Leinhos, W. Kühnle, and K. A. Zachariasse
J. Phys. Chem. **96**, (1992), 10809
- [7] W. Baumann, H. Bischof, J.-C. Fröhling, C. Brittinger, W. Rettig, and K. Rotkiewicz
J. Photochem. Photobiol. A: Chem. **64**, (1992), 49
- [8] U. Leinhos, W. Kühnle, and K. A. Zachariasse
J. Phys. Chem. **95**, (1991), 2013
- [9] U. Leinhos
Dissertation, Göttingen, 1991
- [10] Z. R. Grabowski, K. Rotkiewicz, W. Rubaszewska, and E. Kirkor-Kaminska
Acta Phys. Polon. **A54**, (1978), 767

- [11] E. Lippert, W. Rettig, V. Bonačić-Koutecký, F. Heisel, and J. A. Miehé
Adv. Chem. Phys. **68**, (1987), 1
- [12] a) Z. R. Grabowski, K. Rotkiewicz, A. Siemiarczuk, and D. J. Cowley
Nouv. J. Chim. **3**, (1979), 443
b) A. Siemiarczuk, Z. R. Grabowski, A. Krówczyński, M. Asher, and
M. Ottolenghi
Chem. Phys. Lett. **51**, (1977), 315
- [13] W. Rettig, G. Wermuth, and E. Lippert
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **83**, (1979), 692
- [14] J. Herbich, F. P. Salgado, R. P. H. Rettschnick, Z. R. Grabowski, and
H. Wojtowicz
J. Phys. Chem. **95**, (1991), 3491
- [15] a) K. A. Zachariasse, Th. von der Haar, A. Hebecker, U. Leinhos, and
W. Kühnle
Pure Appl. Chem. **65**, (1994), 1745
b) K. A. Zachariasse, Th. von der Haar, U. Leinhos, and W. Kühnle
J. Inf. Rec. Mats. **21**, (1994), 501
- [16] a) O. S. Khalil, R. H. Hofeldt, and S. P. McGlynn
Chem. Phys. Lett. **17**, (1972), 479
b) O. S. Khalil
Chem. Phys. Lett. **35**, (1975), 172
c) O. S. Khalil, J. L. Meeks, and S. P. McGlynn
Chem. Phys. Lett. **39**, (1976), 457
- [17] E. M. Kosower and H. Dodiuk
J. Am. Chem. Soc. **98**, (1976), 924
- [18] a) E. A. Chandross and H. T. Thomas
Chem. Phys. Lett. **9**, (1971), 397
b) E. A. Chandross
In: The Exiplex
M. Gordon and W. R. Ware (Eds.), Academic, New York, 1975, p. 187
c) N. Nakashima, H. Inoue, and C. Yamanaka
Bull. Chem. Soc. Jpn. **46**, (1973), 2288
- [19] a) R. J. Visser and C. A. G. O. Varma
J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2, **76**, (1980), 453
b) R. J. Visser, C. A. G. O. Varma G. Konijnenberg, and P. Bergwerf
J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2, **79**, (1983), 347
c) P. C. Weisenborn, A. H. Huizer, and C. A. G. O. Varma
Chem. Phys. **126**, (1988), 425
d) P. C. Weisenborn, A. H. Huizer, and C. A. G. O. Varma
Chem. Phys. **133**, (1989), 437

- [20] J. B. Birks
Photophysics of Aromatic Molecules
Wiley-Interscience, New York, 1970
- [21] a) K. A. Zachariasse, W. Kühnle, and A. Weller
Chem. Phys. Lett. **59**, (1978), 375
b) K. A. Zachariasse, G. Duveneck, and W. Kühnle
Chem. Phys. Lett. **113**, (1985), 337
- [22] a) Y. Wang, M. McAuliffe, F. Novak, and K. B. Eisenthal
J. Phys. Chem. **85**, (1981), 3736
b) Y. Wang and K. B. Eisenthal
J. Phys. Chem. **77**, (1982), 6076
c) J. Hicks, M. Vandersall, Z. Babarogic, and K. B. Eisenthal
Chem. Phys. Lett. **116**, (1985), 18
d) J. Hicks, M. Vandersall, E. Sitzmann, and K. B. Eisenthal
Chem. Phys. Lett. **135**, (1987), 413
- [23] a) F. Heisel and J. A. Miehé
Chem. Phys. Lett. **100**, (1983), 183
b) F. Heisel and J. A. Miehé
Chem. Phys. **98**, (1985), 233
c) F. Heisel, J. A. Miehé, and J. M. G. Martinho
Chem. Phys. **98**, (1985), 243
d) F. Heisel and J. A. Miehé
Chem. Phys. Lett. **128**, (1986), 323
- [24] W. Rettig, M. Vogel, and E. Lippert
Chem. Phys. **103**, (1986), 381
- [25] S. R. Meech and D. Phillips
J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2 **83**, (1987), 1941
- [26] R. L. Barbes and J. B. Birks
Proc. Roy. Soc. A **291**, (1966), 570
- [27] B. Steven and M. I. Ban
Trans. Faraday Soc., **60**, (1964), 1515
- [28] M. A. Pereira, P. E. Share, M. J. Sarisky, and R. M. Hochstrasser
J. Chem. Phys. **94**, (1991), 2513
- [29] C. A. Parker
Photoluminescence of Solutions
Elsevier, Amsterdam, 1968
- [30] D. V. O'Conner and D. Phillips
Time-correlated Single Photon Counting
Academic Press, London, 1984

- [31] M. C. Chang, S. H. Courtney, A. J. Cross, R. J. Gulotty, J. W. Petrich, and G. R. Fleming
Analytical Instrumentation 14(3&4), (1985), 433
- [32] G. Striker
Deconvolution and Reconvolution of Analytical Signals
Bouchy, M. (Ed.), University Press, Nancy, 1982
- [33] T. Borchert
Programm 'ADC3', Göttingen, 1991
- [34] J. Loeb and G. Cahen
Automatisme, 8, (1963), 479
- [35] B. Valeur and J. Moirez
J. Chim. Phys. Physicochim. Biol. 70, (1973), 500
- [36] R. Busse
Dissertation, Göttingen, 1984
- [37] P. Reynders
Dissertation, Göttingen, 1988
- [38] O. Morawski
Programm 'TSM', Göttingen, 1994
- [39] Landolt-Börnstein
Zahlenwerte und Funktionen, Bd. VI
Springer, Berlin, 1959
- [40] Handbook of Chemistry and Physics
CRC Press, Boca Raton (FL), 1980
- [41] J. Timmermans
Physico-Chemical Constants of Pure Organic Compounds
Elsevier, New York, 1950
- [42] A. Heine, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, W. Kühnle, and K. A. Zachariasse
Acta Cryst. B 50, (1994), 363
- [43] M. Quack and M. Stockburger
J. Mol. Spectrosc. 43, (1972), 87
- [44] A. Heine, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, W. Kühnle, and K. A. Zachariasse
Unveröffentlichte Ergebnisse
- [45] O. Kajimoto, H. Yokohama, Y. Ooshima, and Y. Endo
Chem. Phys. Lett. 179, (1991), 455

- [46] a) B. D. Howells, J. McCombie, T. F. Palmer, J. P. Simons, and A. Walters
J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2, **88**, (1992), 2587
b) B. D. Howells, J. McCombie, T. F. Palmer, J. P. Simons, and A. Walters
J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2, **88**, (1992), 2595
c) B. D. Howells, J. McCombie, T. F. Palmer, J. P. Simons, and A. Walters
J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2, **88**, (1992), 2603
- [47] L. W. Peng, M. Dantus, A. H. Zewail, K. Kemnitz, J. M. Hicks, and
K. B. Eisenthal
J. Phys. Chem. **91**, (1987), 6162
- [48] a) J. P. LaFemina and G. Schenter
J. Chem. Phys. **94**, (1991), 7558
b) J. P. LaFemina, C. B. Duke, and W. Rettig
Chem. Phys. **147**, (1990), 343
c) J. P. LaFemina, C. B. Duke, and A. Paton
J. Chem. Phys. **89**, (1988), 2668
d) J. P. LaFemina, C. B. Duke, and A. Paton
J. Chem. Phys. **87**, (1987), 2151
- [49] V. H. Grassian, J. A. Warren, E. R. Bernstein, and H. V. Secor
J. Chem. Phys. **90**, (1989), 3994
- [50] J. A. Warren, E. R. Bernstein, and J. I. Seeman
J. Chem. Phys. **88**, (1988), 871
- [51] D. G. Lister, J. K. Tyler, J. H. Høg, and N. Wessel Larsen
J. Mol. Struct. **23**, (1974), 253
- [52] J. M. Hollas, M. R. Howson, T. Ridley, and L. Halonen
Chem. Phys. Lett. **98**, (1983), 611
- [53] E. M. Gibson, A. C. Jones, and D. Phillips
Chem. Phys. Lett. **146**, (1988), 270
- [54] O. V. Dorofeeva, V. S. Mastryukov, L. V. Vilkov, and I. Hargittai
J. Chem. Soc. Chem. Comm. (1973), 772
- [55] B. D. Howells, M. T. Martinez, T. F. Palmer, J. P. Simons, and A. Walters
J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2, **86**, (1992), 1949
- [56] J. August, T. F. Palmer, J. P. Simons, C. Jouvet, and W. Rettig
Chem. Phys. Lett. **145**, (1988), 273
- [57] M. Hanack
Conformation Theory
Academic Press, New York, 1965
- [58] F. G. Riddell
The Conformational Analysis of Heterocyclic Compounds
Academic Press, New York, 1980

- [59] A. Yokozeki and K. Kuchitsu
Bull. Chem. Soc. Jpn. **44**, (1971), 2352
- [60] P. P. Shorygin, M. A. Geiderikh, and T. I. Ambrush
Russ. J. Phys. Chem. (Engl. Transl.) **34**, (1960), 157
- [61] A. L. McLellan
Tables of Experimental Dipole Moments
a) Ralara Enterprises, El Cerrito (CA), 1974, Vol. 2
b) Ralara Enterprises, El Cerrito (CA), 1989, Vol. 3
- [62] S. F. Beach, J. D. Hepworth, J. Sawyer, G. Hallas, R. Marsden, M. M. Mitchell, D. A. Ibbitson, A. M. Jones, and G. T. Neal
J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2, (1984), 217
- [63] M. P. de Haas and J. M. Warman,
Chem. Phys. **73**, (1982), 35
- [64] J. M. Warman and M. P. de Haas
Pulse Radiolysis
Y. Tabata (Ed.), CRC Press, Boca Raton (FL), 1991
- [65] a) W. Baumann and H. Bischof
J. Mol. Struct. **84**, (1982), 181
b) W. Baumann and H. Bischof
J. Mol. Struct. **129**, (1985), 125
- [66] A. Carrington and P. F. Todd
Mol. Phys. **6**, (1963), 161
- [67] V. F. Starichenko, L. N. Shchegoleva, N. V. Efremova, V. D. Shteingarts, V. O. Saik, and P. V. Schastnev
Chem. Phys. **100**, (1985), 79
- [68] G. R. Stevenson, G. C. Wehrmann, and R. C. Reiter
J. Phys. Chem. **95**, (1991), 901
- [69] C. J. Chen
Chin. Chem. Soc. (Taipei) **36**, (1989), 565
- [70] T. E. Peakock and P. T. Wilkinson
Proc. Phys. Soc. **79**, (1962), 105
- [71] Y. Ooshika
J. Phys. Soc. Jpn. **9**, (1954), 594
- [72] a) E. Lippert
Z. Naturforsch. **10A**, (1955), 541
b) E. Lippert
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **61**, (1957), 962
- [73] N. Mataga, Y. Kaifu, and M. Koizumi
Bull. Chem. Soc. Jpn. **29**, (1956), 465

- [74] P. F. Barbara and W. Jarzeba
Adv. Photochem. **15**, (1990), 1
- [75] M. A. Kahlow, T. J. Kang, and P. F. Barbara
J. Chem. Phys. **88**, (1988), 2372
- [76] a) W. Rettig and E. Lippert
J. Mol. Struct. **61**, (1980), 17
b) W. Rettig
J. Phys. Chem. **86**, (1982), 1970
c) W. Rettig and G. Wermuth
J. Photochem. **28**, (1985), 351
d) W. Rettig
J. Lumin. **26**, (1980), 21
e) W. Rettig and R. Gleiter
J. Phys. Chem. **89**, (1985), 4676
- [77] M. van der Auweraer, Z. R. Grabowski, and W. Rettig
J. Phys. Chem. **95**, (1991), 2083
- [78] K. A. Al-Hassan and T. Azumi
Chem. Phys. Lett. **146**, (1988), 121
- [79] M. Ōki
Applications of Dynamic NMR Spectroscopy to Organic Chemistry
VCH, Weinheim, 1985
- [80] J. R. Lindsay Smith and L. A. V. Mead
a) *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, (1973), 206
b) *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, (1976), 47
c) *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, (1976), 1172
d) *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, (1977), 1732
e) J. R. Lindsay Smith and D. Masheder
J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, (1976), 47
- [81] a) G. Wermuth, W. Rettig, and E. Lippert
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **85**, (1981), 64
b) G. Wermuth and W. Rettig
J. Phys. Chem. **88**, (1984), 2729
c) G. Wermuth
Z. Naturforschung 38A, (1983), 641
- [82] a) E. M. Gibson, A. C. Jones, and D. Phillips
Chem. Phys. Lett. **136**, (1987), 454
b) E. M. Gibson, A. C. Jones, A. G. Taylor, W. G. Bouwman, D. Phillips, and J. Sandell
J. Phys. Chem. **92**, (1988), 5449

- [83] A. Kummer
Diplomarbeit, Göttingen, 1994
- [84] E. Haselbach
Privatmitteilung
- [85] a) A. Gourdon, J.-P. Launay, M. Bujoli-Doeuff, F. Heisel, J.A. Miehé, E. Amouyal, and M.-L. Boillot
J. Photochem. Photobiol. A: Chem. **71**, (1993), 13
b) J.-P. Launay and C. Joachim
J. Chim. Phys. **85**, (1988), 1135
c) J.-P. Launay, M. Sowinska, L. Leydier, A. Gourdon, E. Amouyal, M.-L. Boillot, F. Heisel, and J.A. Miehé
J. Chim. Phys. **85**, (1988), 1135
- [86] a) J.M. Warman, W. Schuddebohm, S.A. Jonker, M.P. de Haas, M.N. Padden-Row, K.A. Zachariasse, and J.-P. Launay
Chem. Phys. Lett. **210**, (1993), 397
b) S.A. Jonker and J.M. Warman
Chem. Phys. Lett. **185**, (1991), 36
- [87] K.A. Zachariasse, G. Duveneck, W. Kühnle, U. Leinhos, and P. Reynders
In: Photochemical Processes in Organized Molecular Systems
K. Honda (Ed.), Elsevier, Amsterdam, 1991, p. 83
- [88] Bronstein-Semendjajew
Taschenbuch der Mathematik
G. Grosche, V. Ziegler and D. Ziegler (Hrsg.); Thun, Frankfurt a. M., 1985
- [89] G. Duveneck
Dissertation, Göttingen, 1986
- [90] J.N. Demas and G.A. Crosby
J. Phys. Chem. **75**, (1971), 991
- [91] K.A. Zachariasse, A. Hebecker, U. Leinhos, O. Morawski, Yu. Il'ichev and A. Kummer; unveröffentlichte Ergebnisse
- [92] K.A. Zachariasse
Privatmitteilung
- [93] W. Moffit and A.D. Liehr
Phys. Rev. **106**, (1957), 1195
- [94] A.D. Liehr
Z. Naturforsch. **16a**, (1961), 641
- [95] R. Englman
The Jahn-Teller Effect in Molecules and Crystals
Wiley-Interscience, London, 1972

- [96] A. J. Duben, L. Goodman, and M. Koyanagi
Excited States
E.C. Lim (Ed.), Academic, New York, 1974, Vol. 1, p. 295
- [97] R. M. Hochstrasser and C. A. Marzocco
Molecular Luminescence
E.C. Lim (Ed.), Benjamin, New York, 1968, p. 631
- [98] E. C. Lim
J. Phys. Chem. **90**, (1986), 6770
- [99] M. Gouterman and G. Wagnière
J. Chem. Phys. **36**, (1962), 1188
- [100] R. J. Buenker and S. D. Peyerimhoff
J. Chem. Phys. **48**, (1968), 354
- [101] a) W. A. Wassam and E. C. Lim
J. Chem. Phys. **69**, (1978), 2175
b) W. A. Wassam and E. C. Lim
J. Chem. Phys. **38**, (1979), 217
- [102] L. A. Carreira and R. C. Lord
J. Chem. Phys. **51**, (1969), 2735
- [103] W. Caminati and F. Scappini
J. Mol. Spectr. **117**, (1986), 184
- [104] M. Forster and R. E. Hester
J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2, **77**, (1981), 1535
- [105] C. Cazeau-Dubroca, S. Ait Lyazidi, P. Cambou, A. Peirigua, Ph. Cazeau, and M. Pesquer
J. Phys. Chem. **93**, (1989), 2347
- [106] A. Hebecker
Diplomarbeit, Göttingen, 1992

Anhang I

Liste der verwendeten Abkürzungen

A_{ij}	Amplituden (präexponentielle Faktoren) in den bis zu dreifach exponentiellen Anpassungen an die Fluoreszenzabklingkurven ($i = 1, 2, 3$; $j = 1$: LE -Zustand; $j = 2$: CT -Zustand)
ABN	4-Aminobenzonitril
CT	'charge transfer state', Ladungsübertragungszustand
DBE	Dibutylether
3,5-DCDMA	3,5-(Dicyano)dimethylanilin
$DDMABN$	4,4'-(1,4-Piperazindiyl)bis-benzonitril
$DEABN$	4-(Diethylamino)benzonitril
DEE	Diethylether
δE_{rep}^{CT}	Repulsionsenergie des Franck-Condon-Grundzustandes nach der Emission aus dem CT -Zustand mit $h\nu_{CT}^{max}$: $\delta E_{rep}^{CT} \equiv \delta E(FC_{CT} \rightarrow S_{0,eq}) = E_{LE} - (h\nu_{CT}^{max} - \Delta H)$
$\delta E(S_0)$	Relaxationsenergie im Grundzustand nach der Emission aus dem LE -Zustand mit $h\nu_{LE}^{max}$: $\delta E(S_0) \equiv \delta E(FC_{LE} \rightarrow S_{0,eq}) = E_{LE} - h\nu_{LE}^{max}$
$\delta E(S_1)$	Relaxationsenergie im LE -Zustand nach der Anregung mit $h\nu_{abs}^{max}$: $\delta E(S_1) \equiv \delta E(FC^*(S_0) \rightarrow LE_{eq}) = h\nu_{abs}^{max} - E_{LE}$
$-\Delta H$	Stabilisierungsenthalpie der ICT -Reaktion zwischen dem LE -Zustand und dem CT -Zustand
$DMABN$	4-(Dimethylamino)benzonitril
$DPeE$	Dipentylether
$DPPrE$	Dipropylether
$-\Delta S$	Entropiedifferenz zwischen dem LE -Zustand und dem CT -Zustand
E_a	Aktivierungsenergie der Reaktion $LE \rightarrow CT$

E_{rv}^{CT}	Rotverschiebung $E_{rv}^{CT} = E_{LE} - h\nu_{CT}^{max}$ des Maximums der CT-Fluoreszenz gegenüber E_{LE}
E_d	Aktivierungsenergie der Reaktion $CT \rightarrow LE$
E_{LE}	Energiedifferenz zwischen S_0 und LE aus dem Schnittpunkt von Absorptions- und Fluoreszenzspektrum
ϵ_0	statische Dielektrizitätskonstante
Φ	Fluoreszenzquantenausbeute des LE -Zustandes
Φ'	Fluoreszenzquantenausbeute des CT -Zustandes
Φ^{tot}	Totale Fluoreszenzquantenausbeute des angeregten Zustandes
$FWHM$	'Full Width at Half Maximum', Halbwertsbreite
h	Plancksches Wirkungsquantum
$h\nu_{abs}^{max}$	Maximum der Absorption
$h\nu_{CT}^{max}$	Maximum der CT-Fluoreszenz
$h\nu_{LE}^{max}$	Maximum der LE-Fluoreszenz
$HPLC$	'High Pressure Liquid Chromatography', Verfahren zur Substanzreinigung
ICT	'Internal Charge Transfer', intramolekulare Ladungsübertragung
k_a	Geschwindigkeitskonstante der Reaktion $LE \rightarrow CT$
k_a^0	Präexponentieller Faktor der Geschwindigkeitskonstanten k_a (nach Arrhenius)
k_d	Geschwindigkeitskonstante der Reaktion $CT \rightarrow LE$
k_d^0	Präexponentieller Faktor der Geschwindigkeitskonstanten k_d (nach Arrhenius)
k_f	Strahlungsrate des LE -Zustandes
k_f'	Strahlungsrate des CT -Zustandes
λ	Wellenlänge
λ_i	Abklingkonstanten aus den Anpassungen der Fluoreszenzabklingkurven
LE	'locally excited state', lokal angeregter Zustand

μ_{CT}	Dipolmoment des <i>CT</i> -Zustandes
μ_g	Dipolmoment des Grundzustandes
μ_{LE}	Dipolmoment des <i>LE</i> -Zustandes
μ_s	Dipolmoment gesamten angeregten Zustandes
μ_{sol}	Dipolmoment des <i>CT</i> -Zustandes aus Solvatationsmessungen
<i>M5C</i>	3-(Pyrrolidinyl)benzonnitril
<i>MABN</i>	4-(Methylamino)benzonnitril
<i>m-DMABN</i>	3-(Dimethylamino)benzonnitril
<i>n</i>	Brechungsindex
ν	Emissionsfrequenz
$\tilde{\nu}$	Emissionswellenzahl
ξ	Reaktionskoordinate
<i>o-DMABN</i>	2-(Dimethylamino)benzonnitril
<i>O5C</i>	2-(Pyrrolidinyl)benzonnitril
<i>P4C</i>	4-(AzetidinyI)benzonnitril
<i>P5C</i>	4-(Pyrrolidinyl)benzonnitril
<i>P6C</i>	4-(Piperidinyl)benzonnitril
<i>P7C</i>	4-(Homopiperidinyl)benzonnitril
<i>P6N</i>	4-(Piperazinyl)benzonnitril
<i>P6O</i>	4-(Morpholinyl)benzonnitril
<i>P6P</i>	N-(4-Benzonnitril)-N-(Benzyl)-piperazin
<i>R</i>	Gaskonstante
Σ	Summe der Bindungswinkel des Aminostickstoffs
S_0	elektronischer Grundzustand
S_1	erster elektronisch angeregter Singulettzustand
S_2	zweiter elektronisch angeregter Singulettzustand
θ	Inversionswinkel des Aminostickstoffs

τ_0	Lebensdauer des LE-Zustandes
τ'_0	Lebensdauer des CT-Zustandes
τ_i	Abklingzeiten aus den Anpassungen an die Fluoreszenzabklingkurve
τ_l	longitudinale dielektrische Relaxationszeit
TICT	'Twisted Internal Charge Transfer'
TCSPC	'Time Correlated Single Photon Counting', zeitkorrelierte Einzelphotonenzählung

Anhang II

Analytische, exakte Ausdrücke der Zerfallskonstanten im 3-Zustands-System

$$1/\tau_1 = -\frac{\phi + \psi}{2} + \frac{\phi - \psi}{2} i\sqrt{2}$$

$$1/\tau_2 = -\frac{\phi + \psi}{2} - \frac{\phi - \psi}{2} i\sqrt{2}$$

$$1/\tau_3 = \phi + \psi$$

$$\begin{aligned} \phi = & (\sqrt[3]{[-(1/2)\{(1/3)\{3[(k_{a2} + k_{a1} + 1/\tau_{01})(k_{d1} + k_{d2} + 1/\tau'_0) + (k_{a2} + k_{a1} + 1/\tau_{01})(k_{a4} + k_{a3} + 1/\tau_{02}) + (k_{a4} + k_{a3} + 1/\tau_{02})(k_{d1} + k_{d2} + 1/\tau'_0) + k_{a4}k_{d2} + k_{a1}k_{a3} + k_{a2}k_{d1}] - [(k_{a2} + k_{a1} + 1/\tau_{01}) + (k_{a4} + k_{a3} + 1/\tau_{02}) + (k_{d1} + k_{d2} + 1/\tau'_0)]^2\}} + \sqrt{\{(1/27)\{(1/3)\{3[(k_{a2} + k_{a1} + 1/\tau_{01})(k_{d1} + k_{d2} + 1/\tau'_0) + (k_{a2} + k_{a1} + 1/\tau_{01})(k_{a4} + k_{a3} + 1/\tau_{02}) + (k_{a4} + k_{a3} + 1/\tau_{02})(k_{d1} + k_{d2} + 1/\tau'_0) + k_{a4}k_{d2} + k_{a1}k_{a3} + k_{a2}k_{d1}] - [(k_{a2} + k_{a1} + 1/\tau_{01}) + (k_{a4} + k_{a3} + 1/\tau_{02}) + (k_{d1} + k_{d2} + 1/\tau'_0)]^2\}}^3 + (1/4)\{((1/27)2[(k_{a2} + k_{a1} + 1/\tau_{01}) + (k_{a4} + k_{a3} + 1/\tau_{02}) + (k_{d1} + k_{d2} + 1/\tau'_0)]^3 - (1/3)[(k_{a2} + k_{a1} + 1/\tau_{01}) + (k_{a4} + k_{a3} + 1/\tau_{02}) + (k_{d1} + k_{d2} + 1/\tau'_0)][(k_{a2} + k_{a1} + 1/\tau_{01})(k_{d1} + k_{d2} + 1/\tau'_0) + (k_{a2} + k_{a1} + 1/\tau_{01})(k_{a4} + k_{a3} + 1/\tau_{02}) + (k_{a4} + k_{a3} + 1/\tau_{02})(k_{d1} + k_{d2} + 1/\tau'_0) + k_{a4}k_{d2} + k_{a1}k_{a3} + k_{a2}k_{d1}] + [(k_{a2} + k_{a1} + 1/\tau_{01})(k_{a4} + k_{a3} + 1/\tau_{02})(k_{d1} + k_{d2} + 1/\tau'_0) + (k_{a2} + k_{a1} + 1/\tau_{01})k_{a4}k_{d2} + (k_{d1} + k_{d2} + 1/\tau'_0)k_{a1}k_{a3} + (k_{a4} + k_{a3} + 1/\tau_{02})k_{a2}k_{d1} + k_{a3}k_{a2}k_{d2} + k_{d1}k_{a1}k_{a4}]\}}^2\}}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \psi = & (-\{(1/3)\{3[(k_{a2} + k_{a1} + 1/\tau_{01})(k_{d1} + k_{d2} + 1/\tau'_0) + (k_{a2} + k_{a1} + 1/\tau_{01})(k_{a4} + k_{a3} + 1/\tau_{02}) + (k_{a4} + k_{a3} + 1/\tau_{02})(k_{d1} + k_{d2} + 1/\tau'_0) + k_{a4}k_{d2} + k_{a1}k_{a3} + k_{a2}k_{d1}] - [(k_{a2} + k_{a1} + 1/\tau_{01}) + (k_{a4} + k_{a3} + 1/\tau_{02}) + (k_{d1} + k_{d2} + 1/\tau'_0)]^2\}} + \sqrt{\{(1/27)\{(1/3)\{3[(k_{a2} + k_{a1} + 1/\tau_{01})(k_{d1} + k_{d2} + 1/\tau'_0) + (k_{a2} + k_{a1} + 1/\tau_{01})(k_{a4} + k_{a3} + 1/\tau_{02}) + (k_{a4} + k_{a3} + 1/\tau_{02})(k_{d1} + k_{d2} + 1/\tau'_0) + k_{a4}k_{d2} + k_{a1}k_{a3} + k_{a2}k_{d1}] - [(k_{a2} + k_{a1} + 1/\tau_{01}) + (k_{a4} + k_{a3} + 1/\tau_{02}) + (k_{d1} + k_{d2} + 1/\tau'_0)]^2\}}^3 + (1/4)\{((1/27)2[(k_{a2} + k_{a1} + 1/\tau_{01}) + (k_{a4} + k_{a3} + 1/\tau_{02}) + (k_{d1} + k_{d2} + 1/\tau'_0)]^3 - (1/3)[(k_{a2} + k_{a1} + 1/\tau_{01}) + (k_{a4} + k_{a3} + 1/\tau_{02}) + (k_{d1} + k_{d2} + 1/\tau'_0)][(k_{a2} + k_{a1} + 1/\tau_{01})(k_{d1} + k_{d2} + 1/\tau'_0) + (k_{a2} + k_{a1} + 1/\tau_{01})(k_{a4} + k_{a3} + 1/\tau_{02}) + (k_{a4} + k_{a3} + 1/\tau_{02})(k_{d1} + k_{d2} + 1/\tau'_0) + k_{a4}k_{d2} + k_{a1}k_{a3} + k_{a2}k_{d1}] + [(k_{a2} + k_{a1} + 1/\tau_{01})(k_{a4} + k_{a3} + 1/\tau_{02})(k_{d1} + k_{d2} + 1/\tau'_0) + (k_{a2} + k_{a1} + 1/\tau_{01})k_{a4}k_{d2} + (k_{d1} + k_{d2} + 1/\tau'_0)k_{a1}k_{a3} + (k_{a4} + k_{a3} + 1/\tau_{02})k_{a2}k_{d1} + k_{a3}k_{a2}k_{d2} + k_{d1}k_{a1}k_{a4}]\}}^2\}}) \end{aligned}$$

LEBENS LAUF

- 26.06.1963 geboren in Coesfeld (Westf.).
- 1969 – 1973 St. Lamberti Grundschule Coesfeld.
- 1973 – 1982 Gymnasium Nepomucenum Coesfeld.
- 1982 – 1983 Grundwehrdienst.
- 1983 – 1985 Studium der Physik an der Westfälischen–Wilhelms–Universität Münster.
- 1985 Diplom–Vorprüfung in Physik.
- 1985 – 1990 Studium der Physik an der Eberhard–Karls–Universität Tübingen.
- 1986 – 1988 Studium der Philosophie an der Eberhard–Karls–Universität Tübingen.
- 1988 Magister–Zwischenprüfung in Philosophie.
- 1988 – 1989 Diplomarbeit bei Prof. Dr. M. Baumann am Institut für Experimentalphysik der Universität Tübingen. Thema: 'Laserspektroskopische Untersuchungen der Stoßprozesse zwischen angeregten Cadmiumatomen und Gasmolekülen'
- 1990 Diplom–Hauptprüfung in Physik.
- 1990 – 1991 Studium der Physik an der University of Denver (CO), USA.
- seit 1991 Anfertigung der vorliegenden Dissertation am Max–Planck–Institut für biophysikalische Chemie, Abteilung 'Spektroskopie und photochemische Kinetik', in Göttingen.
- seit 1992 Studium der Betriebswirtschaftslehre an der Georg–August–Universität Göttingen.