

**Kinetik zweiphotoneninduzierter
Ionisierungen in festem Argon -
Identifikation der instabilen
Reaktionsprodukte**

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

dem

Fachbereich Chemie

der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Andreas Richter

aus Hünfeld

Marburg/Lahn 1997

Vom Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn
als Dissertation am 18.11.1997 angenommen.

Erstgutachter: Prof. Dr. A. Schweig

Zweitgutachter: Prof. Dr. H.-D. Försterling

Tag der mündlichen Prüfung am 24.11.1997

*In Dankbarkeit
für meine Frau Petra*

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

1. Electron attachment products of methylene chloride in solid argon: an experimental and quantum chemical IR spectroscopic study.

Andreas Richter, Hermann Meyer, Thorsten Kausche, Thomas Müller, Walter Sporleder und Armin Schweig,

Chemical Physics 214 (1997) 321.

2. IR spectroscopic identification of electron attachment products of CCl₄ in solid argon.

Andreas Richter, Hermann Meyer, Thomas Müller, Harald Specht und Armin Schweig,

Journal of Molecular Structure (THEOCHEM), im Druck.

Herrn Prof. Dr. A. Schweig danke ich für das interessante Thema und die wissenschaftliche Förderung dieser Arbeit.

Den Mitgliedern der Arbeitsgruppe danke ich für das angenehme Arbeitsklima. Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. H. Meyer für die wertvollen Diskussionen und Herrn H. Specht für die engagierte Mitarbeit.

Die Werkstätten des Fachbereichs Physikalische Chemie standen mir bei der Lösung technischer Probleme stets zur Seite. Besonders Herrn H. Schüßler, Herrn A. Schirrmeister, Herrn M. Graf (Feinmechanikerwerkstatt) und Herrn W. Kröschel (Elektronikwerkstatt) möchte ich meinen Dank aussprechen.

Herrn Prof. Dr. M. Winnewisser und seinen Mitarbeitern möchte ich für die Bereitstellung des FTIR-Gerätes Bruker IFS 120 HR und für fachliche Unterstützung danken.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung und Zielsetzung.....	1
2 Experimentelles	3
2.1 Tieftemperaturmatrixanlage	3
2.2 Bestrahlungseinheit.....	3
2.3 UV/Vis-Spektroskopie.....	4
2.4 FTIR-Spektroskopie.....	7
2.5 Lumineszenzmessungen.....	7
2.5.1 Phosphoreszenz- und Fluoreszenzspektroskopie	7
2.5.2 Messung der Phosphoreszenzlebensdauer.....	9
3 Rechenverfahren	11
3.1 Quantenchemische Berechnungen.....	11
3.2 Berechnungen zur chemischen Reaktionskinetik	11
4 Elektronenanlagerungsprodukte des Dichlormethans	15
4.1 Berechnete IR-Spektren möglicher Dichlormethan-PET-Reaktionsprodukte	15
4.2 UV/Vis- und FTIR-Absorptionsspektrum - Dichlormethan als Akzeptor.....	24
5 Elektronenanlagerungsprodukte des Tetrachlormethans.....	32
5.1 Berechnete IR-Spektren möglicher Tetrachlormethan-PET-Reaktionsprodukte	32
5.2 UV/Vis- und FTIR-Absorptionsspektrum - Tetrachlormethan als Akzeptor	40
6 Kinetik der Photoreaktionen von Phenol in festem Argon	46
6.1 Untersuchungen zur Reaktionskinetik	46
6.2 Lumineszenzspektren und Phosphoreszenzlebensdauer von Phenol.....	48
6.3 Kinetisches Modell der Photoreaktionen von Phenol.....	51
7 Kinetik der Photoionisierung von TMPD in festem Argon.....	61
7.1 UV/Vis-Absorptionsspektrum des TMPD-Radikalkations	61
7.2 Lumineszenzspektren von TMPD und TMPD-Radikalkation.....	62
7.3 Phosphoreszenzlebensdauer von TMPD	66
7.4 Abhängigkeit der TMPD-Radikalkationenkonzentration von der Bestrahlungsstärke	68

II

7.5 Inhomogene Verteilung der Reaktionsteilnehmer in fester Lösung	70
7.6 Kinetisches Modell der Zweiphotonenionisierung von TMPD.....	75
8 Zusammenfassung.....	87
9 Literatur.....	89

1 Einleitung und Zielsetzung

Radikationen sind wichtige Zwischenprodukte in der organischen Chemie [1-7] und können u.a. durch photoinduzierten Elektronentransfer (PET) [8], der einen fundamentalen Reaktionstyp der Chemie darstellt, erzeugt werden. In neuester Zeit haben Radikationen in den Materialwissenschaften an Bedeutung gewonnen. Außergewöhnliche physikalische Eigenschaften konjugierter Polymere wie elektrische Leitfähigkeit, Photoleitfähigkeit, Photolumineszenz, Elektrolumineszenz und die Fähigkeit zur Ladungsspeicherung sind eng mit der Bildung, Rekombination und dem Transport radikalischer Reaktionszentren verknüpft [9].

Zur Untersuchung der spektroskopischen und photochemischen Eigenschaften von Radikationen sind insbesondere Edelgas-Tieftemperaturmatrizen geeignet [1, 2, 10], da hier der Einfluß der umgebenden Matrix auf die in diesem Medium stabilen Radikationen minimal ist. Detaillierte Untersuchungen zur Kinetik des photoinduzierten Elektronentransfers in Argonmatrix sind aber erstaunlicherweise nahezu unbekannt. Einzig die Untersuchung der Zweiphotonenionisierung von Phenol in mit Dichlormethan dotierter Argonmatrix ist hier zu nennen [11]. Das für Phenol vorgestellte kinetische Modell kann zwar die Photokinetik der Zweiphotonenionisierung (TPI) qualitativ gut beschreiben, berücksichtigt allerdings nicht das als Nebenprodukt entstehende Phenoxyradikal. Als Elektronenanlagerungsprodukt des Akzeptors Dichlormethan wurde ein stabiles komplexes Anion postuliert, dessen Nachweis bisher allerdings nicht erbracht werden konnte.

Ein wesentliches Ziel dieser Arbeit war es daher, die Elektronenanlagerungsprodukte des Akzeptors Dichlormethan zu identifizieren und zu charakterisieren. Die Radiolyse und Photolyse von Dichlormethan in festem Argon ermöglichte bisher keinen Nachweis des zumindest in der Primärreaktion erwarteten Elektronenanlagerungsprodukts Dichlormethan-Radikalanion [12-17]. Eine stabile Form dieser Spezies konnte allerdings durch γ -Bestrahlung eines mit Tetrahydropyran dotierten Dichlormethanglases nachgewiesen werden [18]. Die Elektronen-Spin-Resonanz(ESR)-spektroskopische Untersuchung ergab für das Dichlormethan-Radikalanion eine Struktur der Symmetrie C_{2v} . In der vorliegenden Arbeit wurde zur FTIR-spektroskopischen Untersuchung der Reduktionsprodukte von Dichlormethan N,N-Dimethylanilin als Donator der photoinduzierten Elektronentransferreaktion verwendet. Zur Identifikation der Produkte wurden quantenchemische ab-initio-Berechnungen der IR-

Spektren und der geometrischen Strukturen einer Vielzahl möglicher Produkte durchgeführt.

Neben Dichlormethan wird häufig Tetrachlormethan in Edelgas-Tieftemperaturmatrizen als Elektronenakzeptor bei photoinduzierten Elektronentransferreaktionen eingesetzt. Das primäre Elektronenanlagerungsprodukt von Tetrachlormethan, das Tetrachlormethan-Radikalanion, wurde UV/Vis- [19] und ESR-spektroskopisch [18, 19] nachgewiesen. Im IR-Spektrum wurde dagegen ausschließlich eine Bande des Dissoziationsprodukts Trichlormethylradikal gefunden [12, 13, 20-24]. In der vorliegenden Arbeit soll der scheinbare Widerspruch aufgeklärt werden, daß das Tetrachlormethan-Radikalanion zwar im UV/Vis-Spektrum, nicht aber im IR-Spektrum nachgewiesen werden konnte. Dazu wurden in Analogie zur Untersuchung der Elektronenanlagerungsprodukte von Dichlormethan IR-spektroskopische Untersuchungen von photoinduzierten Elektronentransferreaktionen durchgeführt.

Schwerpunkte dieser Arbeit sind die Untersuchungen zur Kinetik der photoinduzierten Elektronentransferreaktionen von Phenol und N,N,N',N'-Tetramethyl-p-phenylendiamin (TMPD) in mit Dichlormethan dotierter Argonmatrix. Die in [11, 25, 26] beschriebenen Untersuchungen zur Photoionisierung von Phenol wurden durch IR-spektroskopische Untersuchungen und die Aufnahme der Emissionsspektren von Phenol ergänzt. Das kinetische Modell [11] wurde um die Photodissoziation von Phenol zum Phenoxyradikal erweitert.

Die Photoionisierung von TMPD in mit Tetrachlormethan dotiertem festem Argon erfolgt gemäß [27] nach einem Einphotonenmechanismus. Dies ist sehr erstaunlich, da die verwendete Photonenenergie deutlich geringer ist als die für TMPD in festem Argon erwartete Ionisierungsgrenze E_g . In der vorliegenden Arbeit wurden detaillierte Untersuchungen zur Photoionisierung von TMPD in festem Argon vorgenommen. Es wurden UV/Vis-Spektren und Lumineszenzspektren von TMPD und $\text{TMPD}^{\cdot+}$ in Argonmatrix registriert. Detaillierte UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen zur chemischen Kinetik der photoinduzierten Elektronentransferreaktion wurden durchgeführt. Ein kinetisches Modell der Photoionisierung wurde erstellt und die kinetischen Berechnungen unter Berücksichtigung der inhomogenen Verteilung der Produkt- und Eduktmoleküle nach Bestrahlungsbeginn ausgeführt.

2 Experimentelles

2.1 Tieftemperaturmatrixanlage

Die spektroskopischen Untersuchungen in Tieftemperaturmatrix [28, 29] wurden bei 13 K unter Verwendung eines AIR PRODUCTS DISPLEX CSW-202 Kryostaten mit geschlossenem Heliumkreislauf ausgeführt. Die Matrix wurde durch Kondensation der Edukte mit großem Überschuß an Argon auf einem Saphir- (zur Aufnahme von UV/Vis-Absorptionsspektren) oder KBr-Träger (zur Aufnahme von FTIR-Absorptionsspektren) hergestellt. Bei Verwendung der leichtflüchtigen Donatoren N,N-Dimethylanilin (DMA) und Phenol wurde die Gasmischung Donator/Akzeptor/Argon im Verhältnis 1:2:1000 bzw. 1:2:500 unter Verwendung eines MKS-Baratron- und eines piezoelektrischen Vakuummeßkopfes extern hergestellt. Um im Falle von Phenol eine Entmischung der Gasmischung infolge von Adsorption von Phenol auf den Wänden des Einlaßsystems zu vermeiden, wurde das Einlaßsystem vollständig auf ca. 60 °C erhitzt. N,N,N',N'-Tetramethyl-p-phenylendiamin (TMPD) wurde im Einlaßsystem der Matrixanlage mit der Akzeptor/Argon-Mischung (1:500) vermischt und auf den Matrixträger kondensiert.

Die Matrixschichtdicke wurde interferometrisch mit einem Helium-Neon-Laser (UNIPHASE 1307P) und einer Silizium-Photodiode (EG&G HUV-1100BQ) mit integriertem Vorverstärker gemessen. Die erhaltene Schichtdicke wurde unter Berücksichtigung der konvexen Matrixform sowie der ortsabhängigen Strahlungsleistung des UV/Vis-Spektrometer-Probestrahls korrigiert (Details siehe [26]).

Die UV-Bestrahlung der Matrix erfolgte durch ein Suprasilfenster. Die Spektren wurden durch Suprasil- (UV/Vis) oder KBr-Fenster (FTIR) registriert. Das für diese Experimente unerläßliche Hochvakuum (Isolationsvakuum) wurde entweder mit einer PFEIFFER Turbomolekularpumpe TPU 332 oder einer EDWARDS EO4-Öldiffusionspumpe, jeweils mit zusätzlicher Stickstoffkühlfalle, erreicht und aufrechterhalten.

2.2 Bestrahlungseinheit

Die Photoionisierung matrixisolierter Moleküle wurde mit einem GRÄNTZEL Quecksilber-Niederdruckstrahler (im folgenden als Hg-Nd-Strahler bezeichnet) durchgeführt. Die von der Bestrahlungsquelle emittierten Spektrallinien wurden je nach experimenteller Zielsetzung mit einem SCHOTT Interferenzfilter IF 254

(Halbwertsbreite 12.4 nm, die Transmission bei 254 nm betrug $T_{254} \approx 17\%$) oder mit einem SCHOTT Bandbereichsfilter UG 5 (durchlässig im Bereich 225 nm bis 425 nm, $T_{254} \approx 44\%$) auf eine oder wenige Spektrallinien reduziert.

Die Bestrahlungsstärke wurde auf einer optischen Bank unter Verwendung des Interferenzfilters IF 254 und einer Silizium-Photodiode (HAMAMATSU Modell S 1337-1010 BQ) bestimmt. Die Photodiode wurde im gleichen Abstand wie später die Argonmatrix vor dem Strahler plaziert. Die Strahlungsintensität wurde mit einem Neutralsdichtefilter ND2 (MELLES GRIOT FNQ 023, $T_{254} = 1.01\%$) vermindert und damit an den linearen Arbeitsbereich der Photodiode angepaßt. Aus dem gemessenen Photostrom, der spektralen Empfindlichkeit des Detektors $I_\lambda = 0.4222 \mu\text{A}$ bei 254 nm [30] sowie der Transmission des Interferenzfilters, des Neutralsdichtefilters und des Suprasilfensters, welche die Bestrahlungsstärke E_{ph} während der Bestrahlung vermindern, wurde die Bestrahlungsstärke an der Oberfläche der Matrix berechnet.

Die Untersuchung der Photoionisierung von TMPD in Abhängigkeit von der Bestrahlungsstärke setzt vergleichbare experimentelle Bedingungen hinsichtlich Schichtdicke, Konzentration an TMPD und Akzeptor CH_2Cl_2 sowie optischer Eigenschaften der Matrix voraus. Die Präparation von nahezu identischen Argonmatrizen erwies sich als äußerst schwierig. Aus diesem Grunde wurden die beiden zur Untersuchung notwendigen Meßreihen an zwei symmetrisch zum Matrixzentrum angeordneten, räumlich getrennten Matrixbereichen durchgeführt. Der zu diesem Zweck modifizierte Matrixträgerhalter ist in Lit. [31] beschrieben. Der jeweils ungenutzte Matrixbereich wurde durch eine Abdeckung vor Bestrahlung geschützt. Diese Abdeckung und die in Lit. [31] beschriebene Maske oberhalb des Saphirträgers führen zur Einschränkung des Akzeptanzwinkels für die UV-Strahlung und verhindern damit die Absolutmessung der Bestrahlungsstärke.

2.3 UV/Vis-Spektroskopie

Die UV/Vis-Absorptionsspektren wurden mit einem SHIMADZU UV-260 Spektrometer (Aufnahmebereich 1.38 - 6.53 eV [900 - 190 nm]) bei einer spektralen Auflösung von 0.8 nm registriert. Mit Ausnahme der bestrahlungszeitabhängigen Untersuchungen zur Photoionisierung von TMPD (jeweils ein Einzelspektrum) wurde zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses jeweils über drei Einzelspektren gemittelt. Dies entspricht einer Erhöhung des Signal-Rausch-Verhältnisses um den Faktor $\sqrt{3}$.

Im Rahmen der Untersuchungen zur Photoionisierung von TMPD wurden die UV/Vis-Spektren zur quantitativen Bestimmung der Konzentrationen von TMPD und dessen Radikalkation $\text{TMPD}^{\cdot+}$ herangezogen. Ein linearer Zusammenhang zwischen der Konzentration c und dem Absorptionsvermögen* A nach dem Lambert-Beerschen Gesetz ist für große Absorptionsvermögen im allgemeinen nicht mehr streng erfüllt. Abweichungen der gemessenen Absorptionsvermögen vom Lambert-Beerschen Gesetz sind auf nicht streng monochromatisches Anregungslicht und Streulichtanteile im Meßstrahl des UV/Vis-Spektrometers zurückzuführen [32]. Diese gerätespezifisch bedingten Abweichungen resultieren immer in einem im Vergleich zum theoretischen

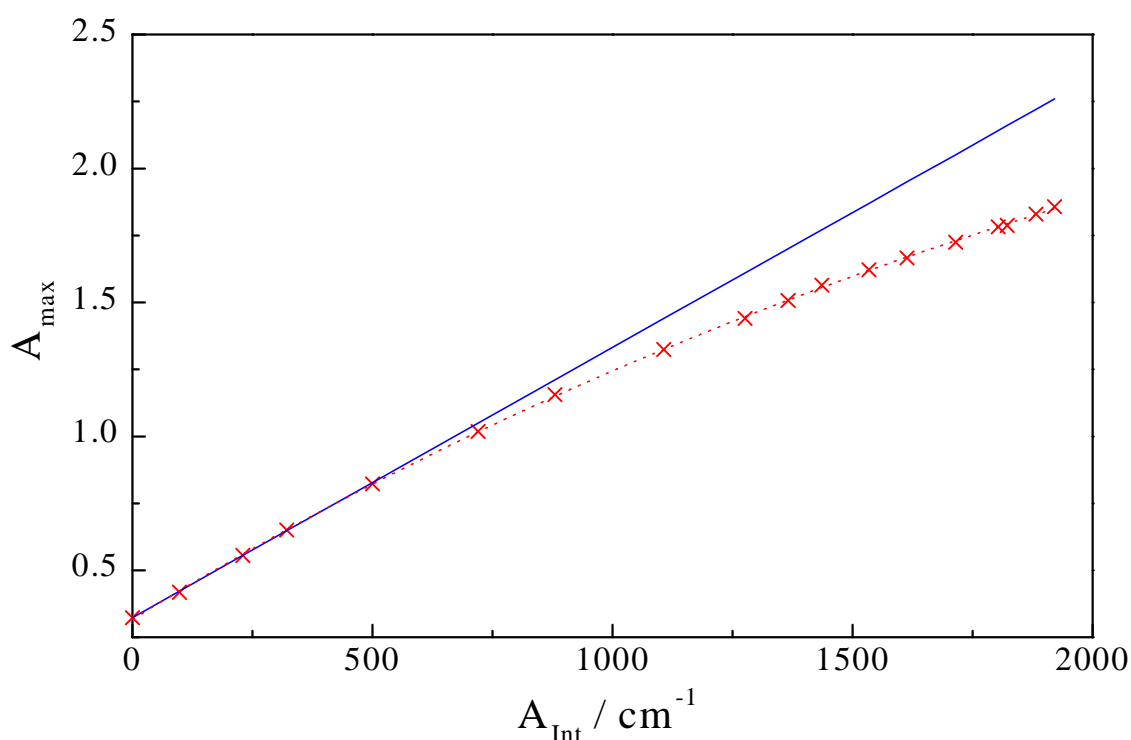


Abbildung 1: Absorptionsvermögen A_{max} (Absorptionsmaximum bei 2.007 eV [617.6 nm]) gegen das integrale Absorptionsvermögen A_{Int} (im Bereich 1.897 - 2.901 eV [653.6 - 427.4 nm]) der beiden energieniedrigsten Absorptionsbanden des $\text{TMPD}^{\cdot+}$. Die den experimentellen Daten (\times) angepaßte Exponentialfunktion $A_{\text{Int}} = (3.4 - 3.1 e^{-A_{\text{max}}/2800}) \text{ cm}^{-1}$ ist als gepunktete Linie (\cdots) und die nach dem Lambert-Beerschen Gesetz erwartete Gerade als durchgezogene Linie (—) eingezeichnet.

* Für Absorptionsvermögen werden synonym die Bezeichnungen Extinktion und Absorbanz verwendet.

Wert zu geringen Absorptionsvermögen. Der relative Fehler bei der Bestimmung der Konzentration steigt dabei mit zunehmendem Absorptionsvermögen an.

In Abbildung 1 ist das für $\text{TMPD}^{\cdot+}$ bei 617.6 nm (2.007 eV) gemessene Absorptionsvermögen A_{max} gegen das integrale Absorptionsvermögen A_{Int} der beiden energieniedrigsten Absorptionsbanden im Bereich 654 - 427 nm (1.90 - 2.90 eV) aufgetragen. Die Meßdaten sind den bei Photoionisierung von TMPD in den Bestrahlungspausen registrierten UV/Vis-Spektren entnommen (siehe auch Kapitel 6). Die Anfangskonzentration von TMPD $c_0 = 5.53 \times 10^{-3}$ M wurde unter der Annahme bestimmt, daß der integrale Absorptionskoeffizient der beiden energiereichsten TMPD-Absorptionsbanden in Argon mit dem in Hexan bei Raumtemperatur gemessenen integralen Absorptionskoeffizienten identisch ist. Für die Anfangskonzentration von CH_2Cl_2 $c_0 = 8.01 \times 10^{-3}$ M in Argonmatrix wurde die gleiche Konzentration wie in der auf den Matrixträger kondensierten Ar/ CH_2Cl_2 -Gasmischung angenommen. Die Schichtdicke $d = 89.3 \mu\text{m}$ und die Bestrahlungsstärke $E_{\text{ph}} = 1.1 \times 10^{15} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ wurden wie in diesem Kapitel beschrieben bestimmt. Das Spektrum mit der höchsten $\text{TMPD}^{\cdot+}$ -Konzentration wurde nach insgesamt 9 h Bestrahlung mit Photonen der Energie 4.89 eV (253.7 nm) erhalten. Es wurde dabei ein Umsatz von TMPD zum $\text{TMPD}^{\cdot+}$ von 90 % erzielt. Die Konzentration des $\text{TMPD}^{\cdot+}$ ist ausreichend gering, um keine Abweichungen vom Lambert-Beerschen Gesetz infolge zu hoher Substanzkonzentrationen zu verursachen.

Durch Streulicht und durch nicht ausreichend monochromatisches Anregungslicht verursachte Meßfehler des Absorptionsvermögens führen bei der Bestimmung des integralen Absorptionsvermögens A_{Int} zu einem deutlich geringeren Meßfehler als dies für das Absorptionsvermögen A_{max} im Absorptionsmaximum der Bande zu erwarten ist. Der Anteil der Bandenfläche oberhalb von $A_{\text{max}}/2$ an der Gesamtfläche A_{Int} beträgt nur etwa 2.5 %. Die Flächenanteile, eingeschlossen von mit größeren Fehlern behafteten hohen Absorptionsvermögen, tragen daher nur geringfügig zur Gesamtfläche der Absorptionsbande bei. Größere Meßfehler für A_{Int} sind, im Vergleich zum apparativen Meßfehler von A_{max} , demnach erst bei höheren Substanzkonzentrationen zu erwarten.

Das gemessene Absorptionsvermögen A_{max} ist bis zu einem Wert von 0.8 dem Lambert-Beerschen Gesetz entsprechend (durchgezogene Linie in Abbildung 1) linear vom integralen Absorptionsvermögen A_{Int} abhängig. Die Abweichung vom theoretisch erwarteten Absorptionsvermögen beträgt bei einem Absorptionsvermögen von 1.02 ca. 3 %. Beim größten gemessenen Absorptionsvermögen von $A_{\text{max}} = 1.86$ erhöht sich diese

Abweichung auf beachtliche 17 %. Theoretisch wird entsprechend der Bandenfläche ein Absorptionsvermögen von $A_{\max} = 2.26$ erwartet.

Aufgrund der festgestellten gerätespezifischen Abweichung vom Lambert-Beer'schen Gesetz wurde zur Berechnung von Konzentrationen der jeweilig absorbierenden Spezies nur Absorptionsvermögen von $A_{\max} \leq 0.8$ herangezogen. Bei Absorptionsvermögen $A_{\max} > 0.8$ des $\text{TMPD}^{\cdot+}$ wurden die $\text{TMPD}^{\cdot+}$ -Konzentrationen dagegen aus dem integralen Absorptionsvermögen A_{Int} berechnet.

2.4 FTIR-Spektroskopie

Die Fourier-Transform-IR-Spektren zur Untersuchung der Photoionisierung von Phenol wurden mit einem NICOLET 510M FTIR Spektrometer (höchste erreichbare Auflösung: 2 cm^{-1}) registriert. Alle weiteren FTIR-Spektren wurden mit einem BRUKER IFS 120 HR FT-Spektrometer (höchste erreichbare Auflösung: 0.00165 cm^{-1}) aufgenommen. Die spektrale Auflösung der registrierten Spektren betrug 0.05 cm^{-1} , 0.8 cm^{-1} (BRUKER) und 2 cm^{-1} (NICOLET). Das Signal-Rauschverhältnis wurde durch Aufnahme von bis zu 3000 Einzelspektren um den Faktor \sqrt{n} (n: Anzahl der registrierten Einzelspektren) erhöht. Die in dieser Arbeit abgebildeten Spektren sind Differenzspektren, die durch Subtraktion des vor der Bestrahlung von dem nach der Bestrahlung registrierten Spektrum erhalten wurden.

2.5 Lumineszenzmessungen

2.5.1 Phosphoreszenz- und Fluoreszenzspektroskopie

Die Lumineszenzspektren wurden mit einem in der Arbeitsgruppe entwickelten Spektrometer [33] registriert. Der modulare Aufbau ermöglicht die Aufnahme von Emissions-, Anregungs- und Absorptionsspektren. Die praktische Empfindlichkeit des Spektrometers ist durch ein Signal/Rauschverhältnis von 40:1 (gemessen an der Hauptmanlinie von Wasser) charakterisiert [33]. Im Anregungsstrahlengang wird ein Monochromator der Firma PHOTON TECHNOLOGY INTERNATIONAL (PTI), Modell 01-002, mit einer reziproken linearen Dispersion von 4 nm mm^{-1} und im Emissionsstrahlengang ein Monochromator der Firma ACTON RESEARCH CORPORATION, Modell SpectraPro 500, mit einer reziproken linearen Dispersion von

1.7 nm mm⁻¹ verwendet. Eintritts- und Austrittsspalte der Monochromatoren wurden je nach Anwendung und Intensität des emittierten Lichtes variiert.

Als Strahlungsquellen wurden abhängig von den experimentellen Anforderungen ein ORIEL Quecksilber-Hochdruckstrahler (Lampe: OSRAM Modell HBO 500 W /2 L2), ein wassergekühlter Xenon-Hochdruckstrahler (Lampe: HANOVIA Modell L5344 400) [34], ein wassergekühlter Halogenstrahler (Lampe: PHILIPS 250 W) oder der auch zur Photoionisierung benutzte Hg-Nd-Strahler verwendet.

Die optischen Chopper der Firma SCITEC INSTRUMENTS LTD, Modell 300 CD, wurden mit einer Frequenz von 84 Hz betrieben. Als Detektor diente ein am Austrittsspalt des Emissionsmonochromators befestigter Photomultiplier der Firma HAMAMATSU, Modell R 928. Die elektronische Aufarbeitung der Signale erfolgte über einen Transimpedanzverstärker (LASER COMPONENTS, Modell PA-7-70) und einen Lock-in-Verstärker (STANFORD RESEARCH SYSTEMS, Modell SR 510). Der Lock-in-Verstärker war über eine IEC(International Electrotechnical Commission)-625-Schnittstelle mit der Rechner-Zentraleinheit verbunden.

In Abbildung 2 ist die Anordnung der optischen Komponenten zur Aufnahme von Phosphoreszenzspektren dargestellt, wobei die in [33] beschriebenen Linsen und Spiegel nicht abgebildet sind. Zentrale Bedeutung kommt hierbei der zur Synchronisation der optischen Chopper benötigten Chopper-PLL(Phase Locked Loop)-Schaltung zu [35]. Die PLL-Schaltung (PLL der Firma MSI Modell HEF 4046B) sorgt für eine definierte Phasenverschiebung der optischen Chopper. Dazu wird das von einem der Chopper gelieferte Referenzsignal, welches mit einer im Chopper integrierten Lichtschranke gemessen wird, zum Phasenabgleich mit dem zweiten Chopper verwendet.

Zur Aufnahme der Phosphoreszenzspektren müssen beide Chopper bei einer stabilen Phasendifferenz von 180° betrieben werden. Die verwendete Chopper-PLL-Schaltung gestattet lediglich einen Betrieb bei einer stabilen Phasendifferenz von 90°. Die nötige Phasendifferenz von 180° wurde durch ein mechanisch drehbar konstruierten Chopper erreicht. Das Drehen des Choppers um 45° entspricht bei Verwenden einer 2-Sektoren-Chopperscheibe der zusätzlich notwendigen 90°-Phasendifferenz.

Die genaue Einstellung des mechanische Choppers wurde auf einer optischen Bank unter Verwendung der beiden Chopper, eines Helium-Neon-Lasers (POLYTEC Modell PL 750) und einer Photodiode (HAMAMATSU Modell Si 1337-1010 BQ) mit einem Oszillograph vorgenommen und überprüft. Die mit einem Lock-in-Verstärker bei Phasendifferenzen von 0° und 180° gemessenen Detektorsignale unterscheiden sich

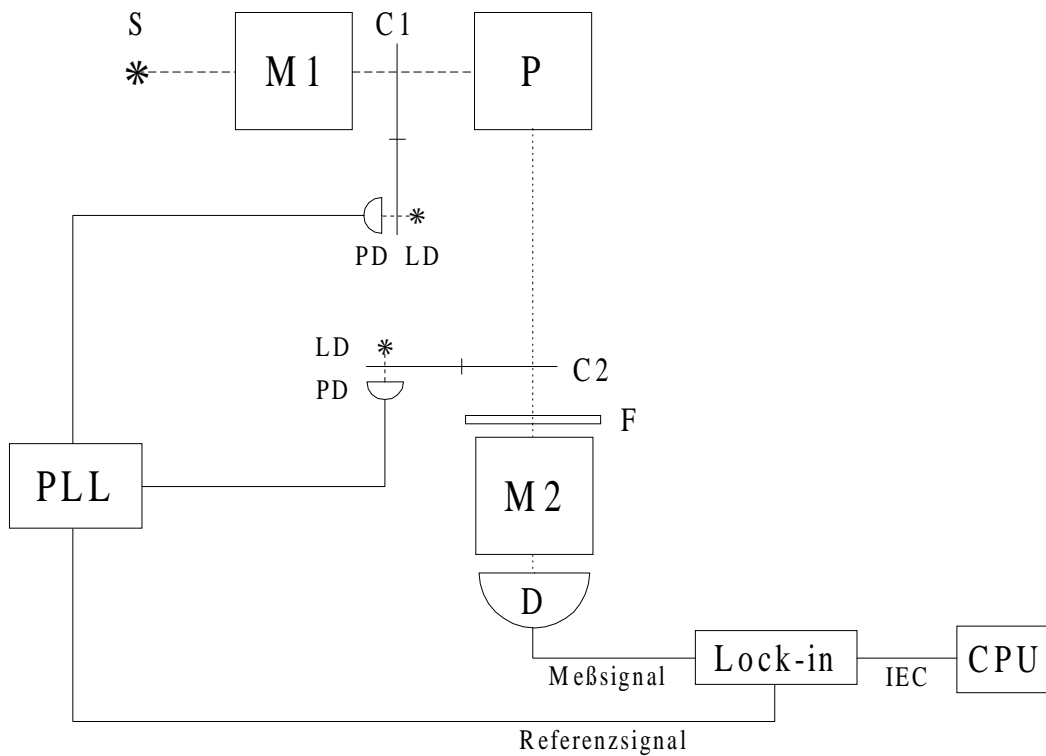


Abbildung 2: Schematische Darstellung des Phosphoreszenzspektrometers; S Strahlungsquelle, M1 Anregungsmonochromator, C1 und C2 optische Chopper (mit LD Leuchtdiode und PD Photodiode), P Probe, F Kantenfilter, M2 Emissionsmonochromator, D Photomultiplier, PLL-Schaltung, Lock-in-Verstärker und CPU Rechner-Zentraleinheit.

mindestens um den Faktor 100. Für die mit 84 Hz (Phasendauer $t_{\text{phase}} = 11.9 \text{ ms}$) und einer Phasendifferenz von 180° betriebenen Chopper wird eine Schwankung der Phasendauer von $25 \mu\text{s}$ gemessen. Dies entspricht den in Lit. [35] unter vergleichbaren Bedingungen gemessenen Schwankungen von 20 bis $30 \mu\text{s}$.

2.5.2 Messung der Phosphoreszenzlebensdauer

Die Phosphoreszenzlebensdauer der untersuchten aromatischen Donatoren in festem Argon liegt im Sekundenbereich. Eine Erweiterung des Lumineszenzspektrometers hinsichtlich der Möglichkeit zur Messung langlebiger Phosphoreszenzen war mit einfachen Mitteln zu realisieren. Der Aufbau der Meßapparatur ist in Abbildung 3 dargestellt. Durch den Einsatz eines manuell bedienbaren mechanischen Verschlusses

und der Detektion der Phosphoreszenzintensität in Lock-in-Technik bedingt, ist die Messung auf Phosphoreszenzen mit einer experimentellen Lebensdauer $\tau_p > 1$ s beschränkt.

Der Lock-in-Verstärker ist über eine IEC(international electronical commission)-625-Schnittstelle mit der Personalcomputer(PC)-Zentraleinheit (CPU, Central Processing Unit) verbunden [36]. Die Aufnahme der Meßdaten erfolgt mit einem in der Programmiersprache BORLAND PASCAL (BORLAND INTERNATIONAL) geschriebenen Programm. Sie wird über den BIOS(Basic Input Output System)-Timerinterrupt der Nummer 28 (hexadezimal \$1C) zeitlich gesteuert. Die Registrierung von Meßdaten erfolgt aus diesem Grund in Zeitabständen von $1/18.2$ s (ca. 55 ms). Die in [33] beschriebene photometrische Nichtlinearität des Detektionssystems wurde berücksichtigt und die erhaltenen Abklingkurven entsprechend korrigiert.

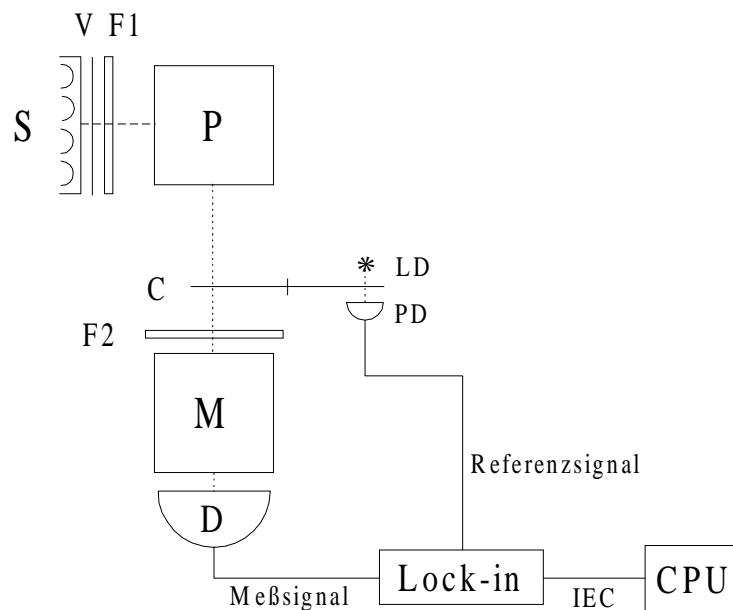


Abbildung 3: Meßsystem zur Bestimmung der Phosphoreszenzlebensdauer; S Strahlungsquelle, V manuell bedienbarer mechanischer Verschuß, F1 Interferenzfilter 254 nm, P Probe, C optischer Chopper (mit LD Leuchtdiode und PD Photodiode), F2 Kantenfilter, M Emissionsmonochromator, D Photomultiplier, Lock-in-Verstärker und CPU Rechner-Zentraleinheit.

3 Rechenverfahren

3.1 Quantenchemische Berechnungen

Die ab-initio-Berechnungen der molekularen Strukturen und IR-Spektren wurden mit den Programmpaketen Gaussian 92 [37] und Gaussian 94 [38] durchgeführt. Das N,N-Dimethylanilin-Radikalkation ($\text{DMA}^{\cdot+}$) wurde auf dem ROHF(Restricted Open-shell Hartree-Fock)-Niveau in der 6-31G** Basis [39] berechnet. Alle anderen Spezies wurden unter Einschluß von Elektronenkorrelation auf dem UMP2-Niveau (Unrestricted HF, Møller-Plesset Theorie 2. Ordnung [40]; Core-Elektronen eingefroren) berechnet. Umgebungseffekte der Argonmatrix wurden nicht berücksichtigt.

CH_2Cl_2 und dessen formal mögliche Elektronenanlagerungs- und Dissoziationsprodukte (neutral und anionisch) wurden in der 6-31++G**{Cl: 6-31++G(3d2f)}-Basis berechnet. Die Basis entspricht einer 6-31++G**-Basis [39], bei der anstelle des vorgegebenen Satzes von d-Funktionen für Chlor drei Sätze d- und zwei Sätze f-Funktionen verwendet werden. Die Ermittlung der Exponentialkoeffizienten der beiden f-Funktionen erfolgte gemäß Lit. [41] in Analogie zum Schwefel.

Alle zur Untersuchung der Elektronenanlagerungs- und Dissoziationsprodukte von CCl_4 berechneten Spezies wurden in der korrelationskonsistenten pVTZ(polarized valence triple zeta)-Basis [42-44] berechnet. Diese beinhaltet für das Chloratom einen Satz f-AO's (atomic orbitals). Für ausgewählte Spezies wurde zusätzlich die 6-31+G*-Basis verwendet [39].

3.2 Berechnungen zur chemischen Reaktionskinetik

Berechnungen zur Kinetik der untersuchten Photoionisierungen erfolgten mit dem Programmpaket DIFFGL [11, 45]. Das für die Reaktionskinetik erhaltene Differentialgleichungssystem wurde in einem FORTRAN-Unterprogramm formuliert. Zur numerischen Lösung der Differentialgleichungen wurde ausschließlich das Verfahren von Gear [46] verwendet. Gegenüber der in [11] verwendeten Version wurde das Programmpaket in folgenden Punkten für die Berechnungen zur chemischen Kinetik im Festkörper angepaßt und erweitert:

- (1) Die Matrixschicht der Dicke d kann in n Teilschichten unterteilt werden, um Konzentrationsunterschiede innerhalb der Matrix berücksichtigen zu können.

Die Schichtdicken der Teilschichten wurden so gewählt, daß alle Teilschichten zu Bestrahlungsbeginn die gleiche relative Intensitätsabnahme ΔI bei der Bestrahlungswellenlänge aufweisen. Dazu wurde folgende Formel zur Berechnung der Schichtdicke d_i der Teilschicht i verwendet:

$$d_i = \frac{1}{c_0 \epsilon} \cdot \lg \left(1 + \frac{\Delta I}{1 - i \Delta I} \right) \quad \text{mit} \quad \Delta I = \frac{1 - 10^{-dc_0 \epsilon}}{n} \quad (1)$$

Zur Berechnung der relativen Intensitätsabnahme pro Teilschicht wurde die Anfangskonzentration des Donators c_0 und dessen molarer dekadischer Absorptionskoeffizient ϵ verwendet.

- (2) Die Bestrahlungsstärke auf der Oberfläche der jeweiligen Teilschicht $E_{ph,i}$ wird unter Berücksichtigung der Absorption in Matrixschichten oberhalb der Teilschichtenoberfläche berechnet. Innerhalb jeder Teilschicht wird eine mittlere Bestrahlungsstärke $\bar{E}_{ph,i}$ unter Verwendung des Lambert-Beerschen Gesetzes nach folgender Formel berechnet:

$$\bar{E}_{ph,i} = \lg e \cdot E_{ph,i} \cdot \frac{1 - 10^{-A_i}}{A_i} \quad \text{mit} \quad A_i = d_i \cdot \sum_j \epsilon_j c_j \quad (2)$$

Das Gesamtabsorptionsvermögen A_i ist die Summe der Absorptionsvermögen aller bei der Wellenlänge des Anregungslichtes absorbierenden Spezies j mit der Konzentration c_j und dem molaren dekadischen Absorptionskoeffizienten ϵ_j .

- (3) Aufgrund der zeitlichen Veränderung der Substanzkonzentrationen innerhalb der betrachteten Matrixschichten ändert sich ebenfalls die Bestrahlungsstärke an jeder Teilschichtoberfläche, mit Ausnahme der ersten Teilschicht, mit der Bestrahlungszeit. Um diesem Sachverhalt Rechnung zu tragen, kann die Gesamtzeit in kleinere Zeitscheiben unterteilt werden. Die Anzahl und Dauer der Zeitscheiben kann frei gewählt werden. Die aus den zeitlich veränderlichen Substanzkonzentrationen berechneten Bestrahlungsstärken auf den Oberflächen der Teilschichten werden über das betrachtete Zeitintervall gemittelt. Die mittlere Bestrahlungsstärke $\bar{E}_{ph,i}$ wird dagegen aus der Bestrahlungsstärke auf der Teilschichtoberfläche zeitgleich mit den differentiellen Änderungen der Substanzkonzentrationen und damit deutlich häufiger als $E_{ph,i}$ berechnet.

- (4) Die zur Aufnahme von Absorptionsspektren notwendigen Bestrahlungsunterbrechungen können berücksichtigt werden. Für die Dauer der Bestrahlungspause wird die Bestrahlungsstärke auf Null gesetzt, womit nur die Dunkelreaktionen der Kinetik berücksichtigt werden. Die nach (1) vorgenommene Unterteilung in Teilschichten wird während der Bestrahlungspausen beibehalten.
- (5) Das Programm wurde auf ein UNIX-Betriebssystem (AIX) adaptiert. Einige Programmteile wurden, um die Übersichtlichkeit des Quelltextes zu erhöhen, von FORTRAN 77 auf FORTRAN 90 übersetzt.

Der das Gear-Verfahren aufrufende Programmteil des Hauptprogramms DIFFGL ist vereinfacht und schematisiert folgendermaßen aufgebaut:

```

INITCONST  (Berechnung der Teilschichtdicken, Speichern der Anfangswerte
            für Schichtdicke und Bestrahlungsstärke)

DO TIME=1,NTIME  (für alle Zeitscheiben)
  (Initialisierung der Variablen für Zeitanfang und -ende)
  DO SCHICHT=1,NSCHICHT (für alle Teilschichten)
    SETCONST  (Initialisierung der Schichtdicke und Bestrahlungsstärke mit
              dem für die jeweilige Teilschicht gültigen Wert)
    (Initialisierung der abhängigen Variablen für die aktuelle Teilschicht)
    (Aufruf des Gear-Verfahrens)
    (Summe der Substanzkonzentrationen aller bearbeiteten Teilschichten be-
    rechnen)
    CALCBESTR (Bestrahlungsstärke der nächsten Teilschicht berechnen)
  END DO
END DO

RESETCONST  (Anfangswerte werden den Variablen für Schichtdicke und
            Bestrahlungsstärke zugewiesen)
(Ausgabe der Ergebnisse)

```

Die abhängigen Variablen (Substanzkonzentrationen im Fall der Berechnungen zur chemischen Kinetik) werden für alle Teilschichten in einem zweidimensionalen Feld gespeichert. Bei Berücksichtigung der Bestrahlungspausen wird zum Zeitpunkt der Bestrahlungsunterbrechung anstelle des Unterprogramms SETCONST das Unterprogramm DARKPROG ausgeführt. Darin wird der Bestrahlungsstärke für die Dauer der Bestrahlungspause der Wert Null zugewiesen.

Das geänderte Programm wurde mit Hilfe einfacher, analytisch lösbarer Differentialgleichungssysteme getestet. Bei Berechnung ohne Unterteilung in Teilschichten und Zeitscheiben wurden die gleichen Ergebnisse wie mit der in [11] verwendeten Programmversion erzielt.

4 Elektronenanlagerungsprodukte des Dichlormethans

Zur Photoionisierung aromatischer Moleküle in Argonmatrix ist eine Dotierung der Matrix mit Elektronenakzeptoren notwendig. Als Akzeptoren in festem Argon werden nahezu ausschließlich Halogenmethane verwendet. Für UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen ist Dichlormethan dem häufig verwendeten Tetrachlormethan vorzuziehen, da weder Dichlormethan noch dessen Elektronenanlagerungsprodukte im sichtbaren und nahen UV-Bereich des elektromagnetischen Spektrums absorbieren.

Bemerkenswert ist, daß das Elektronenanlagerungsprodukt Dichlormethan-Radikalanion bisher ausschließlich ESR-spektroskopisch in einem γ -bestrahlten Dichlormethan-Glas in einer Struktur der Symmetrie C_{2v} nachgewiesen wurde [18]. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Photoionisierungsreaktionen von DMA und TMPD mit Dichlormethan IR- und UV/Vis-spektroskopisch auf Elektronenanlagerungsprodukte des Akzeptors untersucht. Im IR-Spektrum konnten u.a. auffällig intensive CH-Valenzschwingungsbanden mit Maxima bei 3108 cm^{-1} , 2882 cm^{-1} und 2764 cm^{-1} als Banden der Dichlormethanprodukte nachgewiesen werden (s. Abbildung 6).

Die erhaltenen IR-Spektren stellen eine komplizierte Überlagerung von Spektren mehrerer Reaktionsteilnehmer dar (Edukte, Donatorprodukte und Akzeptorprodukte). Experimentelle Spektren der erhaltenen Radikalkationen und der möglichen Elektronenanlagerungsprodukte sind nur wenige verfügbar. Umfangreiche quantenchemische Berechnungen der IR-Spektren waren daher zur Identifikation der Reaktionsprodukte unverzichtbar. Die Berechnungen erlauben darüber hinaus Einblicke in die teils recht ungewöhnlichen Strukturen der aus dem Akzeptor ableitbaren reaktiven Spezies.

4.1 Berechnete IR-Spektren möglicher Dichlormethan-PET-Reaktionsprodukte

Die Grundzustandsenergien in UHF- und UMP2-Näherung von Dichlormethan CH_2Cl_2 (**1a**), dem Dichlormethan-Radikalanion $\text{ClHCH}\cdots\text{Cl}^-$ (**1b**) und dessen anionischen und neutralen Dissoziationsprodukten CHCl_2^\cdot (**2a**), CHCl_2^- (**2b**), $\text{ClCH}\cdots\text{Cl}^-$ (**2c**), $\text{HCCl}\cdots\text{Cl}^-$ (**2d**), $\text{CH}_2\text{Cl}^\cdot$ (**3a**), CH_2Cl^- (**3b**), CHCl (**4a**), CHCl^\cdot (**4b**), CH_2 (**5a**), CH_2^\cdot (**5b**), CH^\cdot (**6a**), CH^- (**6b**), $\text{HCl}\cdots\text{Cl}^\cdot$ (**7a**), $\text{HCl}\cdots\text{Cl}^-$ (**7b**), ClHCl^\cdot

Tabelle 1: Gesamtenergien E_{UHF} und E_{UMP2} (in au), berechnet auf dem UHF- und UMP2-Niveau, Symmetrien der Molekülgeometrie und der elektronischen Zustände sowie Energiedifferenzen ΔE_{TS} (in kJ mol^{-1} , berechnet auf dem UMP2-Niveau) zwischen dem jeweils niedrigsten Triplett- und Singulettzustand von Dichlormethan (CH_2Cl_2 , **1a**), Dichlormethan-Radikalanion ($\text{ClHCH}\cdots\text{Cl}^\cdot$, **1b**) und dessen anionischen und neutralen Dissoziationsprodukten (**2 - 9**). Die Berechnungen wurden mit einer $6\text{-}31\text{++G}^{**}\{\text{Cl: }6\text{-}31\text{+G}(3\text{d}2\text{f})\}$ -Basis durchgeführt.

Molekül		Symmetrie	E_{UHF}	E_{UMP2}	ΔE_{TS}
CH_2Cl_2	(1a)	C_{2v} $^1\text{A}_1$	-958.0047211	-958.5293241	
$\text{ClHCH}\cdots\text{Cl}^\cdot$	(1b)	C_1 ^2A	-958.0262667	-958.5402461	
CHCl_2^\cdot	(2a)	C_s $^2\text{A}'$	-957.3774532	-957.8704693	
CHCl_2^-	(2b)	C_s $^1\text{A}'$	-957.3844603	-957.9172103	
CHCl_2^-	(2b)	C_s $^3\text{A}'$	-957.3353645	-957.8342737	217.75
$\text{ClCH}\cdots\text{Cl}^\cdot$	(2c)	C_s $^1\text{A}'$	-957.3693730	-957.8770493	
$\text{ClCH}\cdots\text{Cl}^\cdot$	(2c)	C_s $^3\text{A}''$	-957.3925834	-957.8747344	6.08
$\text{HCCl}\cdots\text{Cl}^\cdot$	(2d)	C_s $^1\text{A}'$	-957.3585499	-957.8715344	
$\text{HCCl}\cdots\text{Cl}^\cdot$	(2d)	C_s $^3\text{A}''$	-957.3787981	-957.8640384	19.68
$\text{CH}_2\text{Cl}^\cdot$	(3a)	C_s $^2\text{A}'$	-498.4739957	-498.7838863	
CH_2Cl^-	(3b)	C_s $^1\text{A}'$	-498.4506063	-498.7995168	
CH_2Cl^-	(3b)	C_s $^3\text{A}'$	-498.4308824	-498.7464806	139.25
CHCl	(4a)	C_s $^1\text{A}'$	-497.8134207	-498.1170016	
CHCl	(4a)	C_s $^3\text{A}''$	-497.8381008	-498.1145913	6.33
CHCl^\cdot	(4b)	C_s $^2\text{A}''$	-497.8411374	-498.1558894	
CH_2	(5a)	C_{2v} $^1\text{A}_1$	-38.8807426	-38.9930762	
CH_2	(5a)	C_{2v} $^3\text{B}_1$	-38.9279458	-39.0230291	-78.64
CH_2^\cdot	(5b)	C_{2v} $^2\text{A}''$	-38.8876904	-39.0232412	
CH^\cdot	(6a)	$\text{C}_{\infty v}$ $^2\Pi$	-38.2711617	-38.3526999	
CH^-	(6b)	$\text{C}_{\infty v}$ $^1\Sigma^+$	-38.2196565	-38.3370971	
CH^-	(6b)	$\text{C}_{\infty v}$ $^3\Sigma^+$	-38.2866391	-38.3884379	-134.80
$\text{HCl}\cdots\text{Cl}^\cdot$	(7a)	C_s $^2\text{A}'$	-919.5259157	-919.8845309	
$\text{HCl}\cdots\text{Cl}^\cdot$	(7b)	$\text{C}_{\infty v}$ $^1\Sigma^+$	-919.6136600	-920.0168745	
$\text{HCl}\cdots\text{Cl}^\cdot$	(7b)	$\text{C}_{\infty v}$ $^3\Sigma^+$	-919.4895385	-919.8520089	432.86
ClHCl^\cdot	(7c)	$\text{D}_{\infty h}$ $^1\Sigma_g^+$	-919.6385016	-920.0517012	
ClHCl^\cdot	(7c)	$\text{D}_{\infty h}$ $^3\Sigma_u^+$	-919.4367543	-919.8201078	608.05
$\text{ClH}\cdots\text{H}^\cdot$	(8a)	$\text{C}_{\infty v}$ $^2\Sigma^+$	-460.5737149	-460.7713217	
$\text{HCl}\cdots\text{H}^\cdot$	(8b)	C_s $^2\text{A}'$	-460.5737191	-460.7712898	
$\text{HH}\cdots\text{Cl}^\cdot$	(8c)	$\text{C}_{\infty v}$ $^1\Sigma^+$	-460.6743480	-460.9026374	
$\text{HH}\cdots\text{Cl}^\cdot$	(8c)	$\text{C}_{\infty v}$ $^3\Sigma^+$	-460.5098494	-460.6949528	545.28
$\text{HCl}\cdots\text{H}^\cdot$	(8d)	$\text{C}_{\infty v}$ $^1\Sigma^+$	-460.5561363	-460.7785599	
$\text{HCl}\cdots\text{H}^\cdot$	(8d)	$\text{C}_{\infty v}$ $^3\Sigma^+$	-460.5355972	-460.7414582	97.41
HCl	(9a)	$\text{C}_{\infty v}$ $^1\Sigma^+$	-460.0749342	-460.2724534	
HCl^\cdot	(9b)	$\text{C}_{\infty v}$ $^2\Sigma^+$	-460.0366888	-460.2425113	

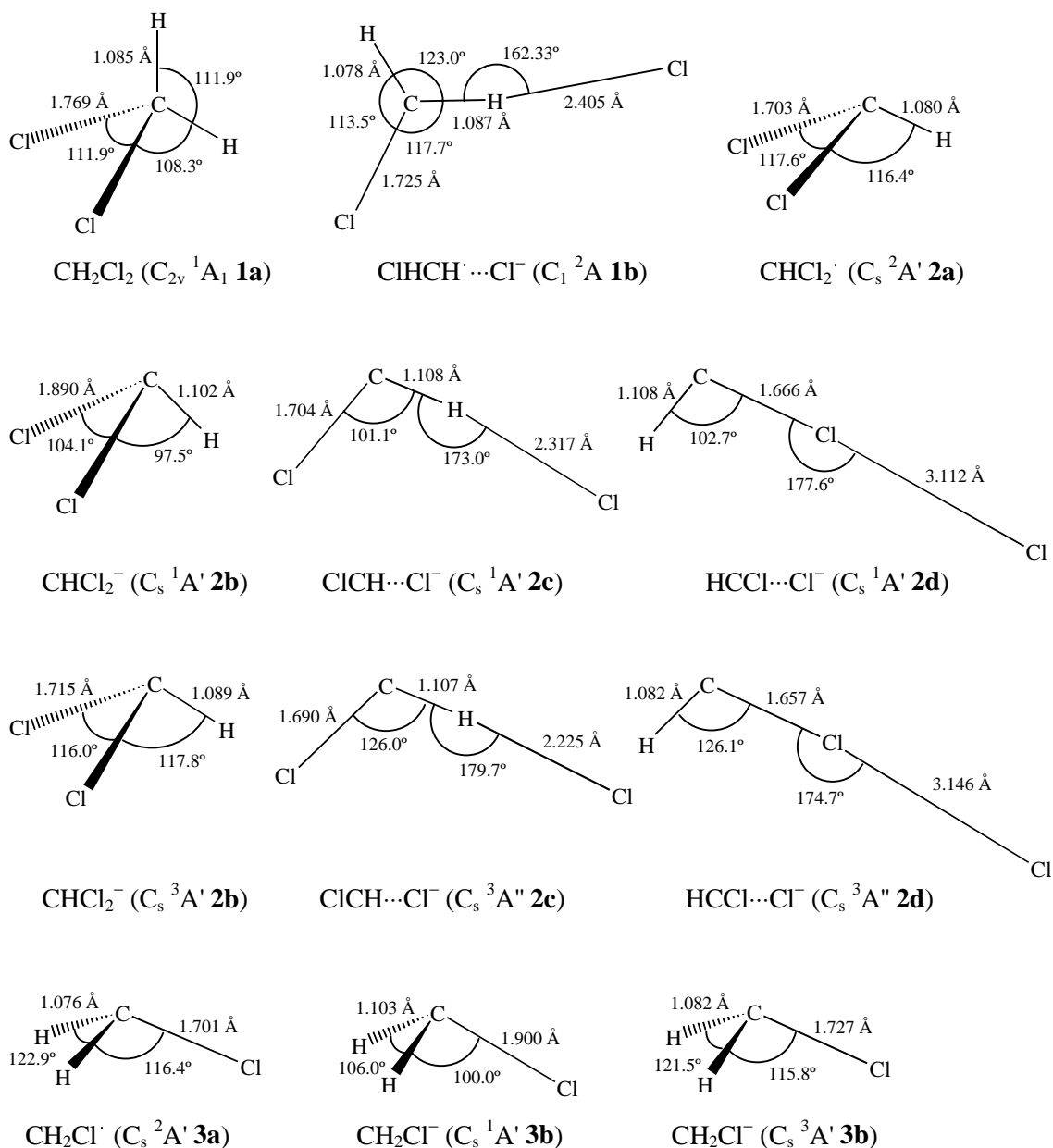


Abbildung 4: Auf dem UMP2-Niveau mit einer 6-31++G**{Cl: 6-31+G(3d2f)}-Basis berechnete Geometrie von Dichlormethan (CH_2Cl_2 , **1a**), Dichlormethan-Radikalanion ($\text{ClHCH}\cdots\text{Cl}^-$, **1b**) und dessen Dissoziationsprodukten $\text{CHCl}_2\cdot$ (**2a**), CHCl_2^- (**2b**), $\text{ClCH}\cdots\text{Cl}^-$ (**2c**), $\text{HCCl}\cdots\text{Cl}^-$ (**2d**), $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot$ (**3a**) und CH_2Cl^- (**3b**).

(**7c**), $\text{ClH}\cdots\text{H}^\cdot$ (**8a**), $\text{HCl}\cdots\text{H}^\cdot$ (**8b**), $\text{HH}\cdots\text{Cl}^-$ (**8c**), $\text{HCl}\cdots\text{H}^-$ (**8d**), HCl (**9a**) und HCl^- (**9b**) sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Zu allen Closed-Shell-Molekülen (mit Ausnahme von CH_2Cl_2) wurden neben dem energieniedrigsten Singulett- auch der energieniedrigste Triplettzustand des Moleküls berechnet. Die Energiedifferenzen der jeweiligen Singulett- und Triplettzustände $\Delta E_{\text{TS}} = (E_{\text{T}} - E_{\text{S}})$ sind ebenfalls in Tabelle 1 angegeben. Die optimierten Strukturen für **1** bis **3** sind in Abbildung 4 dargestellt. Die Geometriedaten von **4** bis **9** sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Weitere Dissoziationsprodukte, die kein Wasserstoffatom enthalten, sind in Abschnitt 5.1 beschrieben.

Nach den Berechnungen ist das Radikalanion von CH_2Cl_2 als intramolekularer „H-verbrückter“ Komplex $\text{ClHCH}^\cdot\cdots\text{Cl}^-$ (**1b**; Punktgruppe C_1) aufzufassen (s. Abbildung 4). Das H-verbrückte Chloratom hat einen sehr großen Abstand zum CH_2Cl -Rest (die Bindungslänge $\text{H}\cdots\text{Cl}$ beträgt ca. 2.4 \AA) und trägt den Hauptteil der negativen Ladung. Die Geometrie des CH_2Cl -Rests kommt der Geometrie des freien Radikals $\text{CH}_2\text{Cl}^\cdot$ (**3a**) recht nahe (vgl. Abbildung 4). Die Dissoziation von **1b** in **3a** und Cl^- ist also strukturell bereits vorgezeichnet. Für eine Struktur des Radikalanions der Symmetrie C_{2v} konnte kein Minimum auf der Potentialhyperfläche gefunden werden.

Das Anion CHCl_2^- (**2b**) weist im Vergleich zu den entsprechenden komplexen Isomeren $\text{ClCH}\cdots\text{Cl}^-$ (**2c**) und $\text{HCCl}\cdots\text{Cl}^-$ (**2d**) die geringste UMP2-Grundzustandsenergie auf. Für isomere Strukturen zum Anion CH_2Cl^- (**3b**) wurden keine Minima auf der Potentialhyperfläche erhalten. Die UMP2-Energien der Triplettgrundzustände von CH_2 (**5a**) und CH^- (**6b**) sind um $78.64 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $134.80 \text{ kJ mol}^{-1}$ kleiner als die Energien der entsprechenden untersten Singulettzustände. Die berechneten Singulett-Triplett-Aufspaltungen der Carbene CHCl (**4a**) und CH_2 (**5a**) weichen mit 6.3 kJ mol^{-1} und $-78.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ deutlich von den experimentell bestimmten Energiedifferenzen 26.8 kJ mol^{-1} [47] und $-38.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ [48] ab. Bessere Übereinstimmungen können erst mit aufwendigeren quantenchemischen Berechnungen erzielt werden. So liefert eine Berechnung auf dem MP4SDTQ-Niveau in einer 6-311++G(2df,p)-Basis Werte (CHCl 23.0 kJ mol^{-1} , CH_2 $-49.0 \text{ kJ mol}^{-1}$) [49], die mit den experimentellen Werten nahezu übereinstimmen. Für die Anionen der Summenformel HCl_2^- (**7b** und **c**) und H_2Cl^- (**8c** und **d**) sowie für das Radikal $\text{H}_2\text{Cl}^\cdot$ (**8a** und **b**) konnten jeweils zwei isomere Strukturen berechnet werden. Für das Radikal HCl_2^\cdot (**7a**) wurde unabhängig von der gewählten Startgeometrie die in Tabelle 2 angegebene Struktur erhalten.

Die berechneten Geometriedaten von Dichlormethan sind den experimentell bestimmten Werten ($r_{\text{CH}} = 1.068 \text{ \AA}$, $r_{\text{CCl}} = 1.772 \text{ \AA}$, $\varphi_{\text{HCH}} = 112.0^\circ$, $\varphi_{\text{ClCCl}} = 111.8^\circ$ [50]) sehr ähnlich. Einzig der CH-Bindungsabstand weicht mit 1.085 \AA merklich von der experimentell bestimmten Geometrie ab. Experimentelle Geometriedaten sind ebenfalls für CHCl (**4a**; $^1\text{A}_1$: $r_{\text{CH}} = 1.12 \text{ \AA}$, $r_{\text{CCl}} = 1.689 \text{ \AA}$, $\varphi = 103.49^\circ$ [51]), CHCl $^-$ (**4b**; $r_{\text{CH}} = 1.21 \text{ \AA}$, $r_{\text{CCl}} = 1.99 \text{ \AA}$, $\varphi = 96^\circ$ [47]), CH $_2$ (**5a**; $^1\text{A}_1$: $r_{\text{CH}} = 1.11 \text{ \AA}$, $\varphi = 102.4^\circ$ [51]; $^3\text{B}_1$: $r_{\text{CH}} = 1.077 \text{ \AA}$, $\varphi = 134.0^\circ$ [52]) und CH (**6a**; $r_{\text{CH}} = 1.120 \text{ \AA}$ [51]) bekannt. Deutliche Abweichungen zu den in Tabelle 2 zusammengestellten berechneten

Tabelle 2: In UMP2-Näherung mit einer 6-31++G**{Cl:6-31+G(3d2f)}-Basis berechnete Bindungsabstände (in \AA) und Bindungswinkel φ der Dichlormethan-Radikalanion-Dissoziationsprodukte mit den Summenformeln CHCl (**4**), CH $_2$ (**5**), CH (**6**), HCl $_2$ (**7**), H $_2$ Cl (**8**) und HCl (**9**).

Molekül	Symmetrie	Bindungsabstände	φ
CHCl (4a)	C_s $^1\text{A}'$	$r_{\text{CH}} = 1.105$ $r_{\text{CCl}} = 1.689$	101.7°
CHCl (4a)	C_s $^3\text{A}''$	$r_{\text{CH}} = 1.080$ $r_{\text{CCl}} = 1.665$	125.5°
CHCl $^-$ (4b)	C_s $^2\text{A}''$	$r_{\text{CH}} = 1.115$ $r_{\text{CCl}} = 1.891$	96.8°
CH $_2$ (5a)	C_{2v} $^1\text{A}_1$	$r_{\text{CH}} = 1.104$	102.3°
CH $_2$ (5a)	C_{2v} $^3\text{B}_1$	$r_{\text{CH}} = 1.075$	132.1°
CH $_2$ $^-$ (5b)	C_{2v} $^2\text{A}''$	$r_{\text{CH}} = 1.117$	103.5°
CH $^\cdot$ (6a)	$\text{C}_{\infty v}$ $^2\Pi$	$r_{\text{CH}} = 1.113$	
CH $^-$ (6b)	$\text{C}_{\infty v}$ $^1\Sigma^+$	$r_{\text{CH}} = 1.128$	
CH $^-$ (6b)	$\text{C}_{\infty v}$ $^3\Sigma^+$	$r_{\text{CH}} = 1.132$	
HCl \cdots Cl $^\cdot$ (7a)	C_s $^2\text{A}'$	$r_{\text{HCl}} = 1.276$ $r_{\text{ClCl}} = 3.098$	87.7°
HCl \cdots Cl $^-$ (7b)	$\text{C}_{\infty v}$ $^1\Sigma^+$	$r_{\text{HCl}} = 1.278$ $r_{\text{ClCl}} = 3.269$	180.0°
HCl \cdots Cl $^-$ (7b)	$\text{C}_{\infty v}$ $^3\Sigma^+$	$r_{\text{HCl}} = 1.328$ $r_{\text{ClCl}} = 3.825$	180.0°
ClHCl $^-$ (7c)	$\text{D}_{\infty h}$ $^1\Sigma_g^+$	$r_{\text{ClH}} = 1.559$	180.0°
ClHCl $^-$ (7c)	$\text{D}_{\infty h}$ $^3\Sigma_u^+$	$r_{\text{ClH}} = 1.473$	180.0°
ClH \cdots H $^\cdot$ (8a)	$\text{C}_{\infty v}$ $^2\Sigma^+$	$r_{\text{HH}} = 3.041$ $r_{\text{HCl}} = 1.274$	180.0°
HCl \cdots H $^\cdot$ (8b)	C_s $^2\text{A}'$	$r_{\text{HCl}} = 1.274$ $r_{\text{ClH}} = 4.049$	178.6°
HH \cdots Cl $^-$ (8c)	$\text{C}_{\infty v}$ $^1\Sigma^+$	$r_{\text{HH}} = 0.743$ $r_{\text{HCl}} = 2.794$	180.0°
HH \cdots Cl $^-$ (8c)	$\text{C}_{\infty v}$ $^3\Sigma^+$	$r_{\text{HH}} = 0.755$ $r_{\text{HCl}} = 2.674$	180.0°
HCl \cdots H $^-$ (8d)	$\text{C}_{\infty v}$ $^1\Sigma^+$	$r_{\text{HCl}} = 1.297$ $r_{\text{ClH}} = 2.632$	180.0°
HCl \cdots H $^-$ (8d)	$\text{C}_{\infty v}$ $^3\Sigma^+$	$r_{\text{HCl}} = 1.334$ $r_{\text{ClH}} = 6.693$	180.0°
HCl (9a)	$\text{C}_{\infty v}$ $^1\Sigma^+$	$r_{\text{HCl}} = 1.128$	
HCl $^-$ (9b)	$\text{C}_{\infty v}$ $^2\Sigma^+$	$r_{\text{HCl}} = 1.132$	

Bindungslängen und -winkeln treten nur bei CHCl^- auf.

Charakteristisch für die Halogenmethananionen und deren anionische Dissoziationsprodukte sind recht stabile H- oder Cl-verbrückte Strukturen. So konnten $\text{Cl}\cdots\text{HCCl}_2^-$, $\text{Br}\cdots\text{HCCl}_2^-$ und $\text{I}\cdots\text{HCCl}_2^-$ in Argonmatrix als Elektronenanlagerungsprodukte IR-spektroskopisch nachgewiesen werden [53]. Alle berechneten verbrückten Anionen können als Moleküle mit einem an einen neutralen Rest koordinierten Chloridion aufgefaßt werden. Die Geometrie des neutralen Rests ist in allen Fällen der Geometrie des zugrundeliegenden Neutalmoleküls ähnlich. Entsprechend der Struktur ist die Dissoziation dieser Anionen in Cl^- und den neutralen Rest vorgezeichnet. Die Dissoziationsreaktionen mit der jeweils geringsten Dissoziationsenergie (mit Ausnahme der Dissoziationsreaktionen der experimentell als stabil bekannten **1a**, **4a**, **5a** und **9a**) sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Die komplexen Anionen **1b**, **2c** und **2d** sind mit Dissoziationsenergien von 33.3 kJ mol^{-1} bis 47.8 kJ mol^{-1} sehr stabil.

Reaktion	E_d
$\text{ClHCH}\cdots\text{Cl}^- \longrightarrow \text{CH}_2\text{Cl}^\cdot + \text{Cl}^-$	38.08
$\text{CHCl}_2^\cdot \longrightarrow \text{CHCl} + \text{Cl}^\cdot$	378.93
$\text{CHCl}_2^- \longrightarrow \text{CHCl} + \text{Cl}^-$	153.21
$\text{ClCH}\cdots\text{Cl}^- \longrightarrow \text{CHCl} + \text{Cl}^-$	47.76
$\text{HCCl}\cdots\text{Cl}^- \longrightarrow \text{CHCl} + \text{Cl}^-$	33.28
$\text{CH}_2\text{Cl}^\cdot \longrightarrow \text{CH}_2 + \text{Cl}^\cdot$	398.33
$\text{CH}_2\text{Cl}^- \longrightarrow \text{CH}_2 + \text{Cl}^-$	90.93
$\text{CHCl}^- \longrightarrow \text{CH}^\cdot + \text{Cl}^-$	161.03
$\text{HCl}\cdots\text{Cl}^\cdot \longrightarrow \text{HCl} + \text{Cl}^\cdot$	7.71
$\text{HCl}\cdots\text{Cl}^- \longrightarrow \text{HCl} + \text{Cl}^-$	6.74
$\text{ClHCl}^- \longrightarrow \text{HCl} + \text{Cl}^-$	98.17
$\text{ClH}\cdots\text{H}^\cdot \longrightarrow \text{HCl} + \text{H}^\cdot$	0.18
$\text{HCl}\cdots\text{H}^\cdot \longrightarrow \text{HCl} + \text{H}^\cdot$	0.09
$\text{HH}\cdots\text{Cl}^- \longrightarrow \text{H}_2 + \text{Cl}^-$	7.90
$\text{HCl}\cdots\text{H}^- \longrightarrow \text{HCl} + \text{H}^-$	6.51
$\text{HCl}^- \longrightarrow \text{H}^\cdot + \text{Cl}^-$	4.87

Tabelle 3: UMP2-Dissoziationsenergien E_d (in kJ mol^{-1}) des Dichlormethan-Radikalanions ($\text{ClHCH}\cdots\text{Cl}^-$, **1b**) und von dessen anionischen und neutralen Dissoziationsprodukten (**2 - 9**). Angegeben ist die Reaktion mit der geringsten Dissoziationsenergie aus dem Grundzustand des jeweiligen Moleküls.

Die berechnete Dissoziationsenergie von **1b** (Summe der Energien von **3a** und Cl^- abzüglich der Energie von **1b**) beträgt 0.39 eV (38 kJ mol^{-1}). Dieser Wert läßt erwarten,

daß **1b** unter günstigen Bedingungen auch in der Gasphase, also auch ohne den Einfluß eines Matrixkäfigs, stabil sein könnte. Weiterhin zeigen die Berechnungen, daß **1b** in Gasphase gegenüber dem System $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + e^-$ stabil sein sollte, da die Gesamtenergie von **1b** um 0.30 eV (29 kJ mol^{-1}) niedriger als die Gesamtenergie des CH_2Cl_2 Moleküls liegt. Dieser Wert ist die adiabatische Elektronenaffinität von CH_2Cl_2 ; die experimentelle vertikale Elektronenaffinität beträgt -1.23 eV [54].

Das Radikal $\text{HCl}\cdots\text{Cl}^\cdot$ (**7a**) besteht aus einem HCl-Grundgerüst und einem daran in nahezu rechtem Winkel koordinierten Chloratom. Die Radikale $\text{H}_2\text{Cl}^\cdot$ bestehen aus einem HCl-Grundgerüst, an dem das verbleibende Wasserstoffatom entweder am H-Atom (**8a**) oder am Cl-Atom (**8b**) koordiniert ist. Die Anionen der Summenformel Cl_2H^- und ClH_2^- sind ohne Ausnahme lineare Moleküle. ClHCl^- (**7c**) besitzt eine symmetrisch H-verbrückte Struktur. Alle weiteren Moleküle bestehen aus einem, den Großteil der Ladung tragenden Atom (H oder Cl), welches über sehr lange Bindungen mit dem neutralen Rest (H_2 oder HCl) verbunden ist. Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang der für $\text{HCl}\cdots\text{H}^-$ (**8d**) im energieniedrigsten Triplettzustand berechnete HCl-Abstand des koordinierten Hydridions zum neutralen Rest von ca. 6.7 Å. Die Zuverlässigkeit der Geometrieoptimierung muß bei solch außergewöhnlich langen Bindungsabständen angezweifelt werden. Mit Ausnahme von **7c**, für welches eine Dissoziationsenergie von 98.2 kJ mol^{-1} berechnet wurde, weisen die Moleküle **7** und **8** sehr niedrige Dissoziationsenergien ($E_d = 0.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ bis 7.9 kJ mol^{-1}) auf.

Die theoretischen IR-Schwingungswellenzahlen und -intensitäten für **1b** sind - neben den Ergebnissen für CH_2Cl_2 (**1a**), CHCl_2^- (**2b**) und $\text{CH}_2\text{Cl}^\cdot$ (**3a**) - in Tabelle 4 aufgelistet. Die theoretischen IR-Spektren aller anderen Moleküle sind in Tabelle 5 zusammengefaßt. Für die Wellenzahlen wurde einheitlich ein Skalierungsfaktor von 0.95 verwendet. Dieser Wert, der für Rechnungen unter Einschluß von Elektronenkorrelation gelegentlich benutzt wird [55], scheint sich auch in Hinblick auf die hier untersuchten Chlorverbindungen zu bewähren: Für das Testbeispiel CH_2Cl_2 (s. Tabelle 4) ergibt sich im Durchschnitt ein Skalierungsfaktor von 0.955 (experimentelle Daten: CH_2Cl_2 in festem Argon).

Für die Moleküle CHCl_2 (**2a**), CH_2Cl (**3a**), CHCl (**4a**), CHCl^\cdot (**4b**) HCl_2^- (**7c**) und HCl (**9a**) stehen in Argonmatrix gemessene experimentelle IR-spektroskopische Daten zur Verfügung [20, 53]. Für **2a** wurden Schwingungsbanden bei 1226 cm^{-1} und 902 cm^{-1} gefunden; diese Wellenzahlen weichen nur geringfügig von den berechneten Wellenzahlen 1196 cm^{-1} und 861 cm^{-1} ab. Die im Experiment bestimmten Wellen

Tabelle 4: Wellenzahlen ν (in cm^{-1}), integrale Absorptionskoeffizienten \mathcal{A} (in km mol^{-1}) und relative Intensitäten I_{rel} (relativ zur intensivsten Bande) der IR-Absorptionsbanden von Dichlormethan (CH_2Cl_2 , **1a**), Dichlormethan-Radikalanion ($\text{ClHCH}'\cdots\text{Cl}^-$, **1b**), Dichlormethylanion (CHCl_2^- , **2b**) und Chlormethylradikal ($\text{CH}_2\text{Cl}'$, **3a**).

Molekül	Schwingung	Berechnet ^a			Experimentell ^c		
		ν^b	\mathcal{A}	I_{rel}	ν	I_{rel}^d	
CH_2Cl_2 (1a)	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	3111	0.5	0.004	3059	w	
	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$	3026	5	0.036	2993	w	
	$\delta(\text{CH}_2)$	1432	0.05	0.000	1455	vw	
	$\omega(\text{CH}_2)$	1237	51	0.397	1265	s	
	$\tau(\text{CH}_2)$	1132	0	0			
	$\rho(\text{CH}_2)$	880	1	0.008	894	w	□
	$\nu_{\text{as}}(\text{CCl}_2)$	745	128	1	747	vs	
	$\nu_{\text{s}}(\text{CCl}_2)$	701	12	0.096	710	s	
$\text{ClHCH}'\cdots\text{Cl}^-$ (1b)	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	3194	76	0.279	3108	0.20	■
	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$	2986	273	1	2882	1	■
	$\delta(\text{CH}_2)$	1396	15	0.053			
	$\rho(\text{CH}_2)$	986	15	0.053			
	$\nu_{\text{as}}(\text{CCl}_2)$	768	72	0.265	794	0.08	■
	$\omega(\text{CH}_2)$	644	39	0.145			
	$\tau(\text{CH}_2)$	195	2	0.007			
	$\nu_{\text{s}}(\text{CCl}_2)$	127	31	0.114			
CHCl_2^- (2b)	$\nu(\text{CH})$	2864	77	0.473	2764		×
	$\delta(\text{HCCl})$	1142	7	0.045			
	$\omega(\text{CCl}_2)$	985	2	0.010			
	$\nu_{\text{as}}(\text{CCl}_2)$	517	17	0.106			
	$\nu_{\text{s}}(\text{CCl}_2)$	495	164	1	532		×
$\text{CH}_2\text{Cl}'$ (3a)	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	3252	0.09	0.002			
	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$	3103	9	0.167			
	$\delta(\text{CH}_2)$	1390	14	0.254	1391	m	
	$\rho(\text{CH}_2)$	982	0.007	0.000			
	$\nu(\text{CCl})$	814	41	0.732	827	s	
	$\omega(\text{CH}_2)$	459	46	1	402	s	

a) UMP2-Berechnungen mit einer 6-31++G** {Cl: 6-31++G(3d2f)} Basis.

b) Mit einem Faktor 0.95 skaliert.

c) In Argonmatrix; siehe hierzu für **1a** Lit. [56]; **3a** Lit. [17] sowie für **1b** und **2b** Abschnitt 4.2 (die im Spektrum der Abbildung 6 enthaltenen Banden sind in der Tabelle mit □, ■, × markiert).

d) Relative Intensitäten: sehr schwach (vw), schwach (w), mittel (m), stark (s) oder sehr stark (vs).

Tabelle 5: Wellenzahlen ν (in cm^{-1}), integrale Absorptionskoeffizienten \mathcal{A} (in km mol^{-1}) und relative Intensitäten I_{rel} (relativ zur intensivsten Bande) der IR-Absorptionsbanden der Dichlormethan-Radikalanion-Dissoziationsprodukte mit den Summenformeln CHCl_2 (CHCl_2^- siehe Tabelle 4), CH_2Cl (CH_2Cl^- siehe Tabelle 4), CHCl , CH_2 , CH , HCl_2 , H_2Cl und HCl im elektronischen Grundzustand.

Molekül	Symmetrie	ν (\mathcal{A} , I_{rel}) ^a
CHCl_2^- (2a)	C_s $^2A'$	3127 (1, 0.006) 1196 (47, 0.279) 861 (167, 1)
		752 (16, 0.098) 562 (15, 0.088) 296 (0.3, 0.001)
$\text{ClCH}\cdots\text{Cl}^-$ (2c)	C_s $^1A'$	2827 (251, 1) 1273 (5, 0.0018) 755 (110, 0.440)
		178 (21, 0.083) 171 (112, 0.445) 54 (14, 0.057)
$\text{HCCl}\cdots\text{Cl}^-$ (2d)	C_s $^1A'$	2830 (128, 1) 1204 (10, 0.074) 856 (45, 0.355)
		106 (39, 0.301) 97 (6, 0.046) 31 (42, 0.327)
CH_2Cl^- (3b)	C_s $^1A'$	2922 (125, 0.423) 2828 (296, 1) 1376 (2, 0.008)
		1042 (0.3, 0.001) 992 (12, 0.042) 488 (47, 0.158)
CHCl (4a)	C_s $^1A'$	2888 (57, 0.536) 1205 (8, 0.076) 798 (107, 1)
CHCl^- (4b)	C_s $^2A''$	2750 (358, 1) 1105 (6, 0.017) 482 (75, 0.210)
CH_2 (5a)	C_{2v} 3B_1	3312 (0.01, 0.002) 3259 (0.4, 0.073) 1127 (5, 1)
CH_2^- (5b)	C_{2v} $^2A''$	2790 (440, 0.524) 2712 (840 ^c , 1) 1265 (3, 0.004)
CH^- (6a)	$C_{\infty v}$ $^2\Pi$	2842 (165)
CH^- (6b)	$C_{\infty v}$ $^3\Sigma^+$	2748 (983 ^c)
HCl_2^- (7a)	C_s $^2A'$	2886 (67, 1) 154 (42, 0.619) 68 (3, 0.044)
HClCl^- (7b)	$C_{\infty v}$ $^1\Sigma^+$	2854 (8, 0.218) 288 (35, 1) ^b 82 (24, 0.697)
ClHCl^- (7c)	$D_{\infty h}$ $^1\Sigma_g^+$	802 (5, 0.001) ^b 497 (6895 ^c , 1) 325 (0, 0.000)
HHCl^- (8a)	$C_{\infty v}$ $^2\Sigma^+$	2896 (67, 1) 52 (31, 0.461) 43 (0.05, 0.001)
HClH^- (8b)	C_s $^2A'$	2897 (60, 1) 35 (0.08, 0.001) 23 (32, 0.530)
HHCl^- (8c)	$C_{\infty v}$ $^1\Sigma^+$	4210 (226, 1) 501 (8, 0.037) ^b 182 (7, 0.038)
HClH^- (8d)	$C_{\infty v}$ $^1\Sigma^+$	2631 (1283 ^c , 0.676) 423 (29, 0.015) ^b 264 (1898 ^c , 1)
HCl (9a)	$C_{\infty v}$ $^1\Sigma^+$	2897 (60)
HCl^- (9b)	$C_{\infty v}$ $^2\Sigma^+$	1912 (1318 ^c)

a) UMP2-Berechnungen mit einer 6-31++G** {Cl: 6-31++G(3d2f)} Basis. Die Wellenzahlen sind mit einem Faktor 0.95 skaliert.

b) Zweifach entartete Schwingung.

c) Dieser ungewöhnlich hohe Wert scheint ein Artefakt der Gaussian-Berechnungen zu sein.

zahlen von **3a** 1391 cm^{-1} , 827 cm^{-1} und 402 cm^{-1} (berechnet: 1390 cm^{-1} , 814 cm^{-1} und 459 cm^{-1}), **4a** 1201 cm^{-1} und 815 cm^{-1} (berechnet: 1205 cm^{-1} und 798 cm^{-1}), **4b** 470 cm^{-1} (berechnet: 482 cm^{-1}) und **9a** 2870 cm^{-1} (berechnet: 2897 cm^{-1}) zeigen eben-

falls eine gute Übereinstimmung zu den hier berechneten Schwingungswellenzahlen.

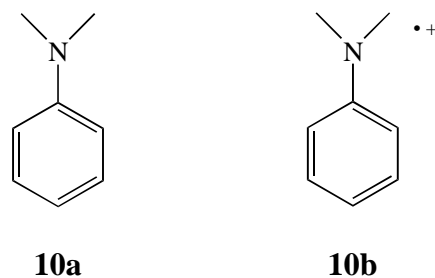
Einzig für **7c** weichen die gemessenen Wellenzahlen 696 cm^{-1} und 260 cm^{-1} deutlich von den berechneten Wellenzahlen 802 cm^{-1} und 325 cm^{-1} ab. Im Gegensatz zu den zuvor diskutierten Molekülen **2a**, **3a**, **4a** und **4b**, werden bei **7c** nicht die nach der Berechnung intensivsten Schwingungsbanden beobachtet. Die nach der Berechnung erwartete deutlich intensivste Schwingung bei 497 cm^{-1} kann im Experiment nicht beobachtet werden. Zu berücksichtigen ist hierbei die mit 6895 km mol^{-1} ungewöhnlich hohe Intensität dieser Schwingung, die an der Zuverlässigkeit dieser Berechnung Zweifel aufkommen lassen. Es bleibt damit ungeklärt, ob das IR-Spektrum von **7c** nicht zuverlässig berechnet wurde, oder ob an der Zuordnung der IR-Banden zu zweifeln ist.

Für CH_2 (**5a**) im Triplettgrundzustand wurden in Gasphase Schwingungsbanden bei 3190 cm^{-1} und 963.1 cm^{-1} gefunden [20]. Neben der Übereinstimmung der CH-Valenzschwingung mit der nach der Berechnung erwarteten Schwingung bei 3259 cm^{-1} ist für die Deformationsschwingung mit 164 cm^{-1} eine recht deutliche Abweichung zur berechneten Schwingungswellenzahl von 1127 cm^{-1} festzustellen. Die für CH_2^- (**5b**) in Gasphase gemessene Deformationsschwingung mit der Wellenzahl 1230 cm^{-1} stimmt dagegen mit der berechneten Wellenzahl von 1265 cm^{-1} gut überein.

Trotz der Abweichungen stehen die experimentell bestimmten Wellenzahlen mit den berechneten Wellenzahlen in guter Übereinstimmung. Entsprechendes gilt für die integralen Absorptionskoeffizienten \mathcal{A} . Da die berechneten Wellenzahlen im Vergleich zum Experiment keinen systematischen Fehler aufweisen, ist die Verwendung des Skalierungsfaktors von 0.95 zur Berechnung der Wellenzahlen gerechtfertigt.

4.2 UV/Vis- und FTIR-Absorptionsspektrum - Dichlormethan als Akzeptor

Unter den gegebenen experimentellen Bedingungen (s. Kapitel 2) setzen sich den UV/Vis-spektroskopischen Untersuchungen zufolge ca. 50 % des N,N-Dimethylanilin (DMA, **10a**) zum Radikalkation $\text{DMA}^{\cdot+}$ (**10b**) um. Nebenprodukte wie z. B. das in organischen Gläsern bei 77 K beobachtete Dimethylanilinoradikal [57] sind im UV/Vis-Spektrum der bestrahlten Argonmatrix nicht erkennbar, ebensowenig Reduktionsprodukte des CH_2Cl_2 (untersuchter Meßbereich: 1.4 - 6.5 eV [900 - 190 nm]).



Das UV/Vis-Absorptionsspektrum von $\text{DMA}^{\bullet+}$ wurde durch Differenzbildung der gewichteten Spektren vor und nach der Bestrahlung der Matrix erhalten und ist in Abbildung 5 dargestellt. Die schwache Bande im Bereich von 1.3 - 2.3 eV (770 - 540 nm) und die teilweise schwingungsaufgelöste Bande bei 2.6 eV (480 nm), stimmen

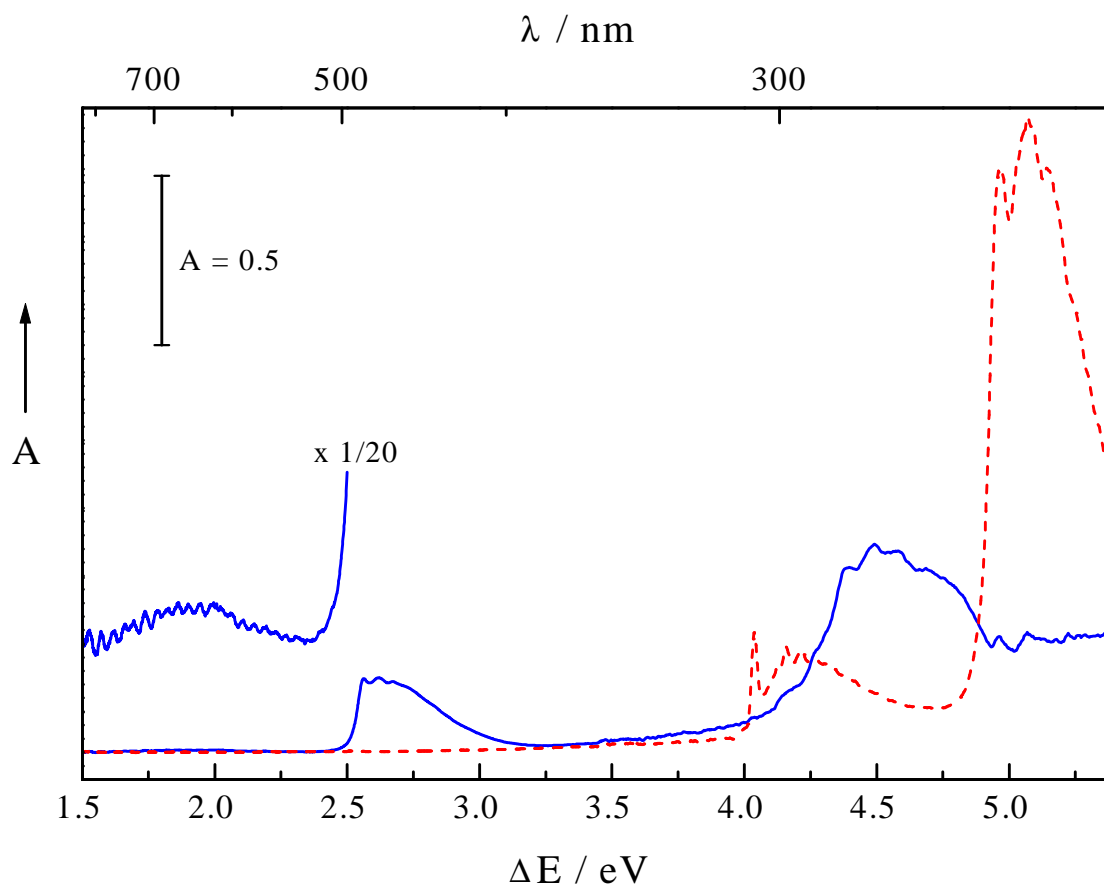


Abbildung 5: Untergrundkorrigierte UV/Vis-Absorptionsspektren (Absorptionsvermögen A gegen Anregungsenergie ΔE und Wellenlänge λ) von N,N -Dimethylanilin (DMA; ---, **10a**) und N,N -Dimethylanilin-Radikalkation ($\text{DMA}^{\bullet+}$, —, **10b**) in mit Dichlormethan (CH_2Cl_2) dotierter Argonmatrix. Das Spektrum des $\text{DMA}^{\bullet+}$ ist ein Differenzspektrum (vgl. Text).

sehr gut mit den für $\text{DMA}^{\cdot+}$ bekannten Banden überein (erhalten nach UV- [57] bzw. γ -Bestrahlung [58] von DMA in organischen Gläsern). Zusätzlich enthält das Spektrum bei 4.4 eV (280 nm) eine intensive Bande, die nach dem Photoelektronenspektrum von DMA [59] bei 4.3 eV (290 nm) erwartet wird (wobei vertikale Ionisierungsenergien zugrundegelegt wurden).

Abbildung 6 zeigt drei Ausschnitte aus dem FTIR-Differenzspektrum, das durch Subtraktion des vor der Bestrahlung erhaltenen Absorptionsspektrums (Absorptionsvermögen A gegen Wellenzahl $\tilde{\nu}$) von dem nach der Bestrahlung aufgenommenen Spektrum erhalten wurde. Die Wellenzahlbereiche wurden so gewählt, daß die für die Identifikation der Reduktionsprodukte von CH_2Cl_2 charakteristischen Banden abgebildet sind. Alle zur Auswertung des Differenzspektrums herangezogenen Banden sind in Abbildung 6 durch Symbole gekennzeichnet. Von den im Bereich von $3150 - 2700 \text{ cm}^{-1}$ zu erwartenden Eduktbanden (CH-Schwingungsbanden) sind infolge starken

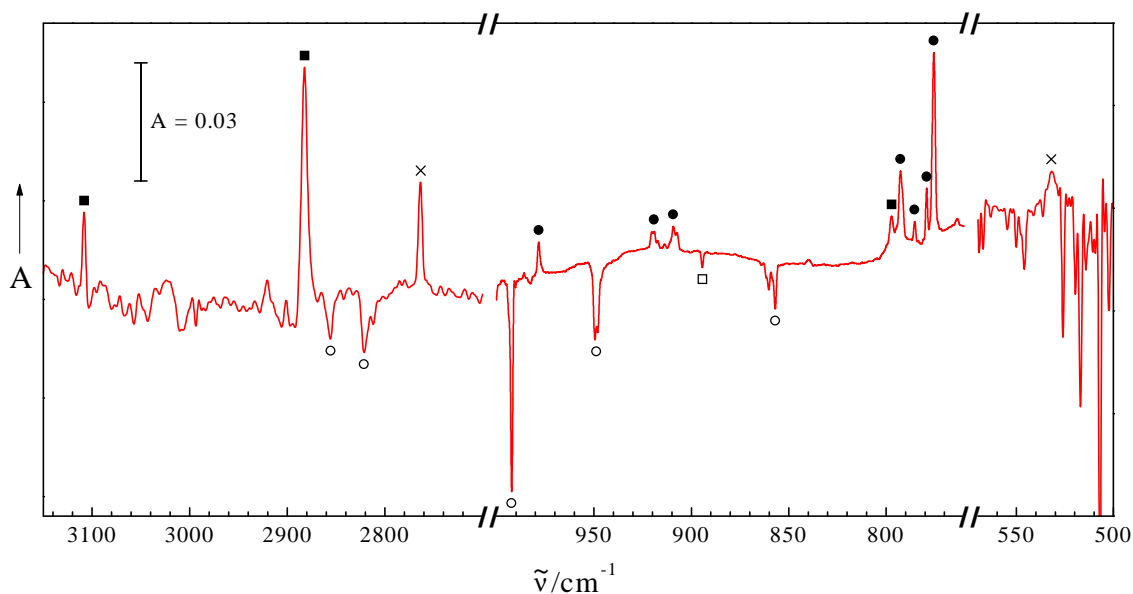


Abbildung 6: FTIR-Absorptionsspektrum (Differenzspektrum, vgl. Text; Absorptionsvermögen A gegen Wellenzahl $\tilde{\nu}$ in cm^{-1}) von N,N-Dimethylanilin (DMA, **10a**, Banden mit O gekennzeichnet), N,N-Dimethylanilin-Radikalkation ($\text{DMA}^{\cdot+}$, **10b**, Banden mit ● gekennzeichnet), Dichlormethan (CH_2Cl_2 , **1a**, Banden mit □ gekennzeichnet), Dichlormethan-Radikalanion ($\text{ClHCH}^{\cdot}\text{Cl}^-$, **1b**, Banden mit ■ gekennzeichnet) und Dichlormethananion (CHCl_2^- , **2b**, Banden mit × gekennzeichnet).

Rauschens und geringer Intensität nur die Banden bei 2856 cm^{-1} und 2821 cm^{-1} identifizierbar. Diese Banden entsprechen den für flüssiges Dimethylanilin bestimmten Banden bei 2848 cm^{-1} und 2804 cm^{-1} . Die im Bereich $570 - 500\text{ cm}^{-1}$ auftretenden scharfen Banden sind eindeutig auf Wasser zurückzuführen [60].

Von den im mittleren Wellenzahlbereich von $1000 - 760\text{ cm}^{-1}$ erkennbaren Eduktbanden gehört die Bande bei 894 cm^{-1} zum CH_2Cl_2 [55]. Die übrigen Eduktbanden stimmen hinsichtlich Lage und Intensität gut mit den entsprechenden Banden von flüssigem DMA bei Raumtemperatur überein (s. Tabelle 6), wobei die zu beobachtenden leichten Verschiebungen und Aufspaltungen der Banden gegenüber denen der Flüssigkeit mit Matrixeffekten [29] zu erklären sind.

Um die auf DMA und CH_2Cl_2 zurückzuführenden Reaktionsprodukte IR-spektroskopisch voneinander unterscheiden zu können, wurden analoge photoinduzierte

Tabelle 6: Wellenzahlen ν (in cm^{-1}), integrale Absorptionskoeffizienten \mathcal{A} (in km mol^{-1}) und relative Intensitäten I_{rel} (relativ zur intensivsten Bande) der IR-Absorptionsbanden von N,N-Dimethylanilin (DMA, **10a**; Banden in Abbildung 6 mit \circ gekennzeichnet) und N,N-Dimethylanilin-Radikalkation (DMA $^{\cdot+}$, **10b**; Banden in Abbildung 6 mit \bullet gekennzeichnet).

Molekül	Berechnet ^a			Experimentell			
	ν ^b	\mathcal{A}	I_{rel}	Lösung		Argonmatrix ^c	
				ν	I_{rel} ^d	ν	I_{rel} ^d
DMA (10a)				992	m	992.1	m
				945	m	949.5/947.9	m
				864	w	861.6/860.4/856.7	w
DMA $^{\cdot+}$ (10b)	969	35	0.038			978.2	w
	942	5	0.005			920.4/919.0/917.2	w
	900	9	0.010			909.2/907.3	w
	803	72	0.077			792.7	m
	778 ^e					785.1	w
	783	68	0.073			779.1	m
	766	929 ^f	1			776.1/775.2	s

a) ROHF(Restricted Open Shell Hartree Fock)-Berechnungen mit einer 6-31G** Basis.

b) Berechnete Wellenzahlen wurden mit einem für solche Rechnungen üblichen Faktor 0.89 skaliert.

c) Siehe Abbildung 6.

d) Relative Intensitäten: schwach (w), mittel (m) oder stark (s).

e) Vermutlich ein durch Fermiresonanz in der Intensität erhöhter Oberton (vgl. Text).

f) Dieser ungewöhnlich hohe Wert scheint ein Artefakt der Gaussian-Berechnungen zu sein.

Elektronentransferreaktionen untersucht, in denen alle weiteren Donator-Akzeptor-Kombinationen von DMA, N,N,N',N'-Tetramethyl-p-phenylendiamin, CH₂Cl₂ und Tetrachlormethan untersucht wurden (siehe auch Abschnitt 5.2). Aus dem Vergleich der erhaltenen Differenzspektren geht eindeutig hervor, welche der in Abbildung 6 markierten Banden einem Produkt von CH₂Cl₂ zuzuordnen sind.

Die zum DMA gehörenden Produktbanden lassen sich bis auf eine Ausnahme mit den auf dem ROHF-Niveau in der 6-31G** Basis berechneten Grundsicherungen des zugehörigen Radikalkations DMA^{·+} korrelieren (s. Tabelle 6). Die berechneten Wellenzahlen wurden dabei mit dem üblicherweise verwendeten Faktor 0.89 skaliert [55]. Die schwache Bande bei 785.1 cm⁻¹ ist vermutlich einem durch Fermiresonanz in der Intensität erhöhten Oberton zuzuordnen. Dem Oberton könnte die berechnete Grundsicherungen der Wellenzahl 389 cm⁻¹ zugrunde liegen. Die Deutung der DMA-Produktbanden als ausschließlich dem Radikalkation zugehörige Banden steht im Einklang mit dem UV/Vis-spektroskopischen Befund (siehe oben).

Unter den fünf verbleibenden Banden, die Produkten des CH₂Cl₂ zuzuordnen sind, befinden sich drei auffallend intensive Banden im CH-Valenzschwingungsbereich (s. Abbildung 6) bei 3108 cm⁻¹, 2882 cm⁻¹ und 2764 cm⁻¹. Entsprechende Banden wurden auch nach Vakuum-UV(VUV)-Photoionisierung von Dichlormethan durch offene Argon-Plasmaentladung während der Kondensation in Argonmatrix [14] beobachtet. Für die Bande bei 2764 cm⁻¹ konnte dort keine Zuordnung getroffen werden, während die beiden anderen Banden dem Komplex (CH₂Cl⁺)Cl zugeordnet wurden. Die Bildung eines solchen Komplexes ist unter den in dieser Arbeit gewählten experimentellen Bedingungen auszuschließen. Die Photonenenergie von 4.88 eV reicht weder zur Einphotonenionisierung (SPI, Single Photon Ionization), noch zur resonanten Zweiphotonenionisierung (TPI, Two Photon Ionization) von CH₂Cl₂ aus; für nichtresonante TPI hingegen ist die Lichtintensität eines Hg-Nd-Strahlers viel zu gering. Die Banden bei 2882 cm⁻¹ und 3108 cm⁻¹ können also nicht wie in Lit. [14] angegeben interpretiert werden. Vielmehr ist an der Richtigkeit der dort getroffenen Zuordnung zu zweifeln. In den hier beschriebenen Untersuchungen ist die Photoisomerisierung von CH₂Cl₂ zu iso-Dichlormethan, wie sie mit Licht der Energie 6.42 eV bzw. 6.70 eV in festem Argon beobachtet wurde [61], aus energetischen Gründen ebenfalls auszuschließen. Außerdem fehlen im Spektrum die dem iso-Dichlormethan zugeordneten intensiven Banden bei 763.2 cm⁻¹, 772.6 cm⁻¹ und 958.5 cm⁻¹ [61].

Die drei genannten CH-Banden weisen darauf hin, daß aus CH_2Cl_2 mindestens zwei unterschiedliche Spezies entstehen. Neben dem erwarteten Radikalanion von CH_2Cl_2 wurden zunächst sämtliche formal möglichen anionischen und neutralen Dissoziationsprodukte dieses Anions in Betracht gezogen und deren IR-Spektren berechnet (s. Tabelle 4 und 5). Für einige dieser Spezies sind experimentelle IR-Daten verfügbar ([20, 62-64], siehe auch Abschnitt 4.1). Es zeigt sich, daß zwei der drei CH-Banden dem Radikalanion des CH_2Cl_2 zuzuordnen sind, während die dritte Bande offenbar zum CHCl_2^- -Anion gehört. Im Einklang hiermit steht die Deutung der zwei verbleibenden Banden im C-Cl-Valenzschwingungsbereich bei 794 cm^{-1} und 532 cm^{-1} .

Das berechnete Spektrum von **1b** (s. Tabelle 4) weist als intensivste Banden eine sehr starke Bande bei 2987 cm^{-1} und zwei starke Banden bei 3198 cm^{-1} und 769 cm^{-1} auf. Diese Banden lassen sich sowohl hinsichtlich der Lage im Spektrum als auch hinsichtlich der Intensität sehr gut mit den Banden des experimentellen Spektrums bei 2882 cm^{-1} , 3108 cm^{-1} und 794 cm^{-1} korrelieren. Hinsichtlich der im Vergleich zum Experiment um ca. 100 cm^{-1} zu hoch berechneten Wellenzahlen der CH-Valenzschwingungen ist darauf hinzuweisen, daß auch im entsprechenden Fall des neutralen CH_2Cl_2 -Moleküls um ca. 50 cm^{-1} zu große Wellenzahlen berechnet werden.

Charakteristisch für die IR-Absorptionen von **1b** sind die hohen Intensitäten der CH-Valenzschwingungsbanden, die im Hinblick auf die entsprechenden schwachen Absorptionen des CH_2Cl_2 -Moleküls überraschen mögen. Ähnliche Verhältnisse sind allerdings auch von den Halogenmethanen CHCl_3 , CHCl_2Br und CHCl_2J und ihren Radikalanionen, die bei der Photoionisierung der Halogenmethane in Argonmatrix erhalten wurden, bekannt. Die hohe Intensität der CH-Valenzschwingungsbande wird mit der Bildung einer H-Brücke im Anion erklärt [53]. Eine solche Erklärung bietet sich auch im Fall von **1b** an.

Die in der vorliegenden Arbeit postulierte C_1 -Struktur des Dichlormethan-Radikalanions weicht stark von der im Fall des γ -bestrahlten Dichlormethanglases angegebene C_{2v} -Struktur [18] ab. Die in der vorliegenden Arbeit auf relativ hohem Niveau durchgeführten quantenchemischen Rechnungen liefern keinen Anhaltspunkt dafür, daß ein C_{2v} -Isomeres von **1b** existiert. Somit deutet die C_{2v} -Struktur auf das Vorliegen spezieller Umgebungseffekte hin.

Das $\text{CH}_2\text{Cl}^\cdot$ -Radikal (**3a**), das bei einer Dissoziation von **1b** (neben Cl^-) zu erwarten wäre, entsteht unter den gewählten Versuchsbedingungen nicht. IR-Banden, wie sie experimentell nach VUV-Photolyse von CH_3Cl und CH_2Cl_2 in festem Argon für **3a**

gefunden [17] und durch die Rechnungen bestätigt werden (s. Tabelle 4), treten im Differenzspektrum nicht auf. Bemerkenswert ist, wie sehr sich die CH-Valenzschwingungsbanden (insbesondere deren Intensitäten, siehe „H-Brückeneffekt“ weiter oben) von **1b** und **3a** unterscheiden (vgl. Tabelle 4), obgleich sich die geometrischen Strukturen dieser Spezies weitgehend ähneln (vgl. Abbildung 4).

Die letzten beiden zu diskutierenden Banden des Differenzspektrums bei 2764 cm^{-1} und 532 cm^{-1} können dem Anion CHCl_2^- (**2b**) zugeordnet werden. Beim Vergleich mit der Theorie (s. Tabelle 4) wird die naheliegende Annahme gemacht, daß die Rechnungen für CH-Valenzschwingungen systematisch etwas zu hohe Wellenzahlen liefern (vergleiche CH_2Cl_2 und $\text{ClHCH}\cdots\text{Cl}^-$ oben). Die hohe Intensität der CH-Valenzschwingungsbande ist im vorliegenden Falle nicht mit einer H-Brücke zu erklären. Gemäß den Rechnungen liegt **2b** im Grundzustand als Singulett mit pyramidalen Geometrie vor (Punktgruppe C_s , s. Abbildung 4).

Die Annahme, daß die analog zu **1b** H- oder Cl-verbrückten CHCl_2 -Isomere $\text{ClCH}\cdots\text{Cl}^-$ (**2c**) und $\text{HCCl}\cdots\text{Cl}^-$ (**2d**) für die Spektreninterpretation von Bedeutung sein könnten, ist aufgrund der berechneten Gesamtenergien unwahrscheinlich. Die für **2c** und **2d** erwarteten CH-Valenzschwingungen der Wellenzahl 2827 cm^{-1} bzw. 2830 cm^{-1} korrelieren mit der beobachteten IR-Bande bei 2764 cm^{-1} . Die für beide Anionen ebenfalls nach der Berechnung erwarteten intensiven Banden bei 755 cm^{-1} (**2c**) und 856 cm^{-1} (**2d**) sind allerdings im Spektrum nicht enthalten.

Die **2b** zugeordneten IR-Banden stimmen mit den für CHCl^- (**4b**) berechneten Banden der Wellenzahlen 2750 cm^{-1} und 482 cm^{-1} gut überein. **4b** in Argonmatrix wurde eine Bande bei 470 cm^{-1} zugeordnet [20]. Diese weicht deutlich von der in der vorliegenden Arbeit gemessenen Bande bei 532 cm^{-1} ab und widerspricht damit der Zuordnung der beiden beobachteten IR-Banden zum Radikalanion **4b**. Darüber hinaus wird eine direkte Dissoziation von **1b** in **4b** und HCl aufgrund der berechneten hohen Dissoziationsenergie von 293.8 kJ mol^{-1} für unwahrscheinlich gehalten.

Dem System **2b** wurden bereits in einer früheren Arbeit IR-Banden bei 2720 cm^{-1} , 2498 cm^{-1} , 1271 cm^{-1} und 838 cm^{-1} [64] zugeordnet. **2b** wurde nach VUV-Photolyse von Chloroform mit offenem mikrowelleninduziertem Argonplasma als Produkt postuliert. Die hierbei beobachteten IR-Banden wurden in der Folgezeit dem H-verbrückten Molekül $\text{Cl}_2\text{CH}\cdots\text{Cl}^-$ zugeordnet [53, 65]. Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Berechnungen bestätigen, daß diese Banden nicht dem CHCl_2^-

zugeordnet werden können. Diese Spezies konnte im Rahmen dieser Arbeit erstmals nachgewiesen werden.

Die Frage, auf welche Weise **2b** unter den beschriebenen experimentellen Bedingungen entsteht, ist im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen nicht eindeutig zu beantworten. Denkbar ist die photolytische Bildung von **2b** aus **1b** (verfügbare Photonenenergie 4.88 eV). Zu beachten ist, daß ein H-Atom nicht nur vom Molekül abzuspalten ist, sondern auch noch den Matrixkäfig verlassen muß. Die hierfür benötigte Energie beträgt mindestens 1 eV [66].

Vorstellbar ist es auch, daß besonders energiereiche Photoelektronen des DMA eine direkte Dissoziation des entstehenden vertikalen Dichlormethan-Radikalanions (Geometrie des Neutralmoleküls) in **1b** und H ermöglichen.

5 Elektronenanlagerungsprodukte des Tetrachlormethans

Tetrachlormethan wird in festem Argon häufig als Akzeptor in photoinduzierten Elektronentransferreaktionen verwendet. Das Tetrachlormethan-Radikalanion wurde im UV/Vis-Absorptionsspektrum (s. Lit. [19] und dort angegebene Literatur) und im ESR-Spektrum [18, 19] als Elektronenanlagerungsprodukt nachgewiesen. Im IR-Spektrum konnte anstelle des Elektronenlagerungs-Primärprodukts einzig das Trichlormethylradikal als Produkt nachgewiesen werden [12, 20-24].

In Analogie zur Untersuchung der Elektronenanlagerungsprodukte von Dichlormethan (Abschnitt 4.2) wurden IR- und UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen der Photoionisierungen von DMA und TMPD in mit Tetrachlorkohlenstoff dotierter Argonmatrix ausgeführt. Im IR-Spektrum konnten neben der Trichlormethylradikalbande bei 898.3 cm^{-1} drei weitere Banden bei 926 cm^{-1} , 868 cm^{-1} und 851 cm^{-1} Produkten des Tetrachlormethans zugeordnet werden. Da nur wenige IR-Spektren der möglichen Elektronenanlagerungsprodukte bekannt sind, waren quantenchemische Berechnungen der IR-Spektren zur Identifikation der Reaktionsprodukte unverzichtbar.

5.1 Berechnete IR-Spektren möglicher Tetrachlormethan-PET-Reaktionsprodukte

Die auf dem UHF- bzw. UMP2-Niveau unter Verwendung der korrelationskonsistenten pVTZ-Basis berechneten Gesamtenergien von Tetrachlormethan CCl_4 (**11a**), den Tetrachlormethan-Radikalanionen $\text{CCl}_4^{\cdot-}$ (**11b**) und $\text{Cl}_2\text{CCl}^{\cdot-}\cdots\text{Cl}^-$ (**11c**) und deren anionischen und neutralen Dissoziationsprodukten $\text{CCl}_3^{\cdot-}$ (**12a**), CCl_3^{\cdot} (**12b**), $\text{ClCCl}\cdots\text{Cl}^-$ (**12c**), CCl_2 (**13a**), $\text{CCl}_2^{\cdot-}$ (**13b**), $\text{CCl}^{\cdot-}\cdots\text{Cl}^-$ (**13c**), CCl^{\cdot} (**14a**), CCl^- (**14b**), Cl_3^{\cdot} (**15a**) und $\text{Cl}_3^{\cdot-}$ (**15b**) sind in Tabelle 7 zusammengestellt. Mit Ausnahme von CCl_4 wurden zu allen Closed-Shell-Molekülen die jeweils energieniedrigsten Singulett- und Triplettzustände berechnet. Die Energiedifferenzen dieser Singulett- und Triplettzustände $\Delta E_{\text{TS}} = (E_{\text{T}} - E_{\text{S}})$ sind ebenfalls in Tabelle 7 angegeben. Die geometrieoptimierten Strukturen der Moleküle **11** bis **15** sind in Abbildung 7 dargestellt.

Der für den Elektronenakzeptor **11a** berechnete CCl-Bindungsabstand ist mit dem gemessenen Bindungsabstand von $(1.766 \pm 0.003)\text{ \AA}$ [67] im Rahmen der Meßgenauigkeit identisch. Im Gegensatz zum $\text{CH}_2\text{Cl}_2^{\cdot-}$ konnten für das Tetrachlormethan-Radikalanion zwei Minima auf der Potentialhyperfläche gefunden werden. Die Struktur des Radikalanions **11b** (Punktgruppe C_{3v}) weist im Vergleich zum Neutrale Molekül **11a**

eine deutlich verlängerte axiale CCl-Bindung auf (2.390 Å, s. Abbildung 7). Zusätzlich wird ein in der Energie nahezu analoges zweites Minimum (**11b** ist um 0.041 eV [3.9 kJ mol⁻¹] stabiler als **11c**) mit der C_s-Struktur Cl₂CCl'...Cl⁻ (**11c**) gefunden. Dieses Anion kann als CCl₃' (**12a**) mit einem daran über eine nahezu lineare C-Cl...Cl⁻-Bindung koordinierten Chloridion aufgefaßt werden (siehe ebenfalls Abbildung 7).

ESR-Untersuchungen zum CCl₄-Radikalanion, erzeugt durch γ -Bestrahlung von

Tabelle 7: Gesamtenergien E_{UHF} und E_{UMP2} (in au), berechnet auf dem UHF- und UMP2-Niveau, Symmetrien der Molekülgeometrie und der elektronischen Zustände sowie Energiedifferenzen ΔE_{TS} (in kJ mol⁻¹, berechnet auf dem UMP2-Niveau) zwischen dem jeweils niedrigsten Triplett- und Singulettzustand von Tetrachlormethan (CCl₄, **11a**), der Tetrachlormethan-Radikalanionen (CCl₄'⁻, **11b** und Cl₂CCl'...Cl⁻, **11c**) und deren anionischen und neutralen Dissoziationsprodukten (**12** - **15**). Die Berechnungen wurden mit einer korrelationskonsistenten pVTZ-Basis durchgeführt.

Molekül	Symmetrie	E _{UHF}	E _{UMP2}	ΔE_{TS}
CCl ₄ (11a)	T _d ¹ A ₁	-1875.9140300	-1876.8399715	
CCl ₄ ' ⁻ (11b)	C _{3v} ² A ₁	-1875.9351222	-1876.8580113	
Cl ₂ CCl'...Cl ⁻ (11c)	C ₁ ² A	-1875.9497169	-1876.8565222	
CCl ₃ ' (12a)	C _{3v} ² A ₁	-1416.3771737	-1417.0784723	
CCl ₃ ' ⁻ (12b)	C _{3v} ¹ A ₁	-1416.4020619	-1417.1432201	
CCl ₃ ' ⁻ (12b)	D _{3h} ³ A ₂	-1416.3711999	-1417.0816878	161.55
ClCCl...Cl ⁻ (12c)	C _s ¹ A'	-1416.3812553	-1417.1014727	
ClCCl...Cl ⁻ (12c)	C _s ³ A''	-1416.3846785	-1417.0691926	84.75
CCl ₂ (13a)	C _{2v} ¹ A ₁	-956.8064969	-957.3216526	
CCl ₂ (13a)	C _{2v} ³ B ₁	-956.8134688	-957.2924538	76.66
CCl ₂ ' ⁻ (13b)	C _{2v} ² B ₁	-956.8532640	-957.3689960	
CCl'...Cl ⁻ (13c)	C _{∞v} ² Π	-956.8333708	-957.3304439	
CCl' (14a)	C _{∞v} ² Π	-497.2588817	-497.5505557	
CCl ⁻ (14b)	C _{∞v} ¹ Σ ⁺	-497.2068252	-497.5281918	
CCl ⁻ (14b)	C _{∞v} ³ Σ ⁺	-497.2870435	-497.5839106	-146.29
Cl ₃ ' (15a)	C _s ² A'	-1378.4828568	-1379.0216019	
Cl ₃ ' ⁻ (15b)	D _{∞h} ¹ Σ _g ⁺	-1378.5810577	-1379.1845141	
Cl ₃ ' ⁻ (15b)	D _{∞h} ³ Σ _g ⁺	-1378.5145207	-1379.0783718	278.68

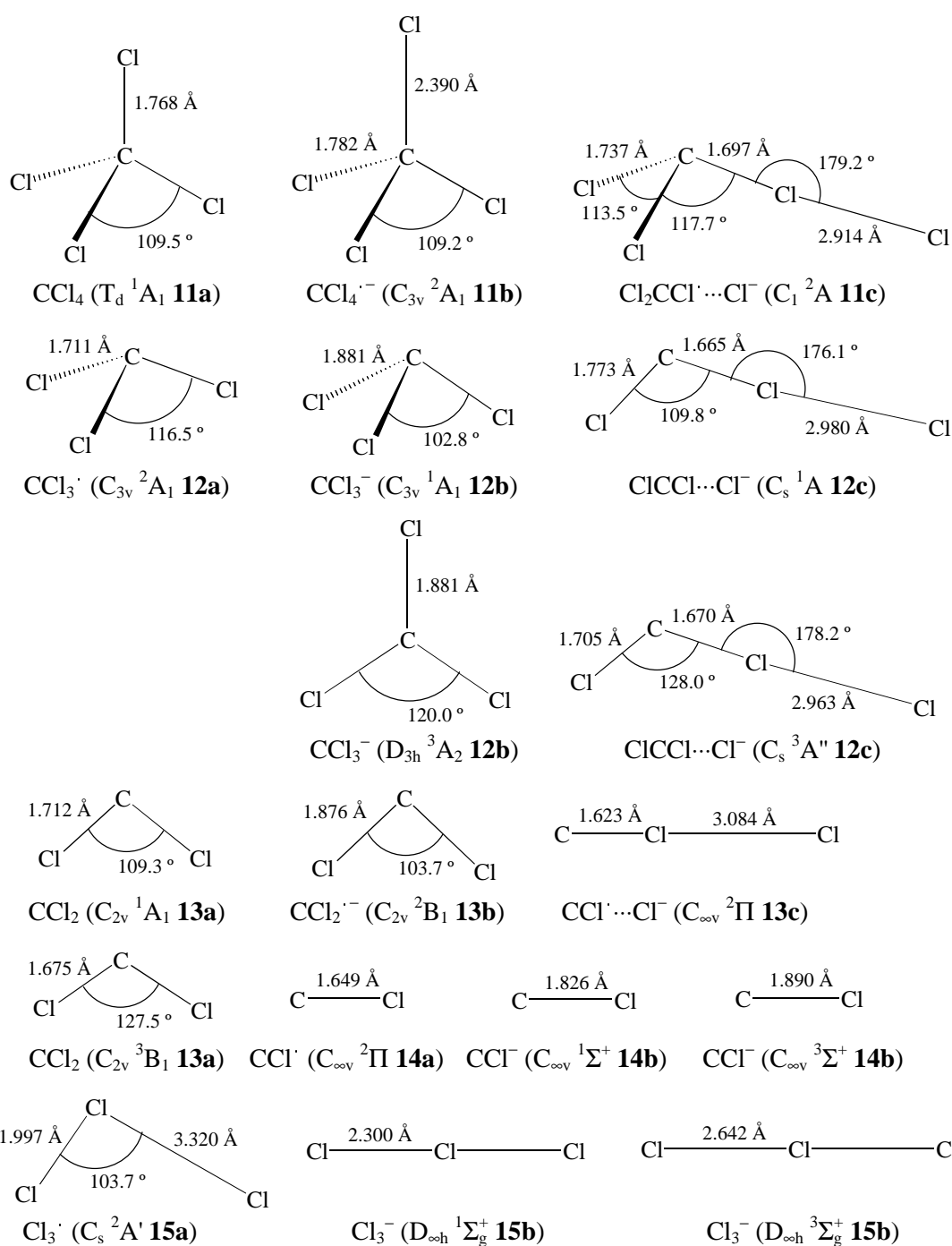


Abbildung 7: Geometrie von Tetrachlormethan (CCl_4 , **11a**), der Tetrachlormethan-Radikal-anionen ($\text{CCl}_4^{\cdot-}$, **11b** und $\text{Cl}_2\text{CCl}\cdots\text{Cl}^-$, **11c**) und deren Dissoziationsprodukten mit den Summenformeln CCl_3 (**12**), CCl_2 (**13**), CCl (**14**) und Cl_3 (**15**), berechnet in UMP2-Näherung mit einer korrelationskonsistenten pVTZ-Basis.

CCl_4 in festem Tetramethylsilan [19] oder γ -Bestrahlung von mit Tetrahydrofuran dotiertem festem CCl_4 [18], ergaben für das Radikalanion eine zur Geometrie von $\text{CCl}_4^{\cdot-}$ (**11b**) analoge Struktur. Nach Lit. [19] ist das axiale Cl-Atom in Übereinstimmung mit der Rechnung weit vom zentralen Kohlenstoffatom entfernt.

Aufwendige Dichtefunktional(DFT)-Berechnungen der Potentialhyperfläche des CCl_4 -Radikalanions ergeben tiefe Minima für **11b** und **11c** [68]. Die beiden isomeren Strukturen des Radikalanions unterscheiden sich nur geringfügig von den in dieser Arbeit berechneten Strukturen. Einzig die Werte der jeweilig längsten Bindung zeigen nennenswerte Abweichungen (DFT Wert für C-Cl [axial] von **11b**: 2.580 Å und für Cl...Cl⁻ von **11c**: 2.777 Å [68]). Die CCl_3 -Grundgerüste der berechneten Strukturen, insbesondere von **11c**, entsprechen der Struktur des neben Cl⁻ erwarteten Dissoziationsprodukts CCl_3^{\cdot} (**12a**; s. Abbildung 7).

Der für **12a** berechnete Bindungswinkel $\varphi = 116.5^\circ$ ist mit dem gemessenen Bindungswinkel von $(116.7 \pm 0.2)^\circ$ [69] identisch. Nach den DFT-Berechnungen ist für das Anion von CCl_3^{\cdot} ein Singulettgrundzustand mit der Punktgruppe C_{3v} zu erwarten [68]. Im Vergleich zu der in Abbildung 7 angegebenen Geometrie von **12b** wird bei den DFT-Berechnungen eine geringfügig längere CCl-Bindung und ein deutlich größerer ClCCl-Bindungswinkel erhalten (DFT-Werte für CCl 1.927 Å und für ClCCl 115.5°). Zusätzlich konnte die Cl-verbrückte C_s -Struktur ClCCl...Cl⁻ (**12c**) als optimierte Geometrie erhalten werden. Die Geometrie des CCl_2 -Grundgerüsts steht in guter Übereinstimmung mit der Geometrie des freien Carbens CCl_2 . Die Bindungsabstände der verbrückten Chloratome zum jeweils endständigen Chloratom in **11c** und **12c** sind mit 2.914 Å bzw. 2.980 Å sehr ähnlich. Die Grundzustandsenergien der beiden Strukturisomeren **12b** und **12c** unterscheiden sich mit $109.60 \text{ kJ mol}^{-1}$ recht deutlich. Das energiereichere Isomer **12c** sollte daher in der Gasphase nicht stabil sein.

Der Bindungsabstand $r = 1.7157 \text{ Å}$ und der Bindungswinkel $\varphi = 109.2^\circ$ des Singulettcarbens CCl_2 (**13a**) wurden anhand des Rotationsspektrums in Gasphase bestimmt [70] und sind mit den berechneten Werten nahezu identisch (s. Abbildung 7). Der unterste Triplettzustand des Carbens **13a** ist um $76.66 \text{ kJ mol}^{-1}$ energiereicher als der unterste Singulettzustand (s. Tabelle 7). Das Radikalanion $\text{CCl}_2^{\cdot-}$ (**13b**, C_{2v} -Symmetrie) hat im Vergleich zum Neutralmolekül einen um 5.6° kleineren Bindungswinkel und einen um 0.164 Å längeren Bindungsabstand. Diese Geometrie steht mit den aus dem Photoelektronenspektrum von **13b** bestimmten Werten $r = (1.92 \pm 0.02) \text{ Å}$ und $\varphi = (103 \pm 2)^\circ$ [47] und den nach DFT-Berechnungen optimierten Geometriedaten

($r = 1.910 \text{ \AA}$ und $\phi = 104.5^\circ$) in guter Übereinstimmung. In Argonmatrix wurde die Cl-verbrückte $C_{\infty v}$ -Struktur des Radikalanions $CCl_3 \cdots Cl^-$ (**13c**) IR-spektroskopisch nachgewiesen [21]. Dieses Strukturisomere besitzt eine um $101.22 \text{ kJ mol}^{-1}$ höhere

Tabelle 9: Wellenzahlen ν (in cm^{-1}), integrale Absorptionskoeffizienten \mathcal{A} (in km mol^{-1}) und relative Intensitäten I_{rel} (relativ zur intensivsten Bande) der IR-Absorptionsbanden von Tetrachlormethan (CCl_4 , **11a**) und den Tetrachlormethan-Radikalanionen ($CCl_4^{\cdot-}$, **11b** und $Cl_2CCl_2 \cdots Cl^-$, **11c**).

Molekül	Schwingung	Berechnet ^a			Experimentell ^c	
		ν ^b	\mathcal{A}	I_{rel}	ν	
CCl_4 (11a)	ν_{as} ^d	791.2	150	1	779.0 ^f	
	ν_s	460.4	0	0	460.2 ^g	
	δ_{as} ^d	313.3	0.02	0.000	313.6 ^g	
	δ_s ^e	215.6	0	0	218.8 ^g	
$CCl_4^{\cdot-}$ (11b)	ν_{as} (CCl_3) ^e	732.9	194	0.456		
	ν (CCI)	442.0	426	1		
	ν_s (CCl_3)	377.1	8	0.019		
	δ_{as} (CCl_3) ^e	253.0	0.9	0.002		
	δ_s (CCl_3)	196.5	15	0.035		
	δ (CICCl) ^e	80.6	0.2	0.000		
$Cl_2CCl_2 \cdots Cl^-$ (11c)	ν (CClCl)	890.8	103	0.502	926	+
	ν_{as} (CCl_3)	833.0	205	1	851	+
	ν_s (CCl_3)	487.8	32	0.158		
	δ_s (CCl_3)	373.0	4	0.017		
	δ (CCl_2)	283.4	0.4	0.002		
	δ_{as} (CCl_3)	264.5	11	0.055		
	ν_s (CICl)	113.5	59	0.290		
	γ (CClCl)	69.2	6	0.028		
	δ (CClCl)	58.7	5	0.024		

a) UMP2-Berechnungen mit einer korrelationskonsistenten pVTZ-Basis.

b) Mit einem Faktor 0.977 skaliert (siehe Text).

c) Raman und IR-Daten von **11a** in Kryptonmatrix siehe Lit. [74]; IR-Daten von **11c** diese Arbeit (in Abbildung 8 dargestellte Banden sind in der Tabelle mit + markiert).

d) Dreifach entartete Schwingung.

e) Zweifach entartet Schwingung.

f) Ungestörte Schwingungswellenzahl berechnet aus den beobachteten Wellenzahlen der Schwingungen ν_{as} und $\nu_s + \delta_s$ unter Berücksichtigung der durch Fermiresonanz bedingten Verschiebungen [74].

g) Raman-spektroskopische Daten.

(siehe auch Tabelle 8), betragen 0.488 eV (47.0 kJ mol⁻¹) bzw. 0.477 eV

Tabelle 10: Wellenzahlen ν (in cm^{-1}), integrale Absorptionskoeffizienten \mathcal{A} (in km mol^{-1}) und relative Intensitäten I_{rel} (relativ zur intensivsten Bande) der IR-Absorptionsbanden von Trichlormethylradikal ($\text{CCl}_3\cdot$, **12a**) und den Trichlormethylanionen (CCl_3^- , **12b** und $\text{ClCCl}\cdots\text{Cl}^-$, **12c**).

Molekül	Schwingung	Berechnet ^a			Experimentell ^c	
		ν ^b	\mathcal{A}	I_{rel}	ν	
$\text{CCl}_3\cdot$ (² A ₁) (12a)	ν_{as} ^d	900.8	193	1	898.3	×
	ν_{s}	506.7	0.004	0.000		
	δ_{s}	358.0	0.2	0.001		
	δ_{as} ^d	270.3	0.08	0.000		
CCl_3^- (¹ A ₁) (12b)	ν_{s}	568.1	6	0.034		
	ν_{as} ^d	553.7	181	1		
	δ_{s}	299.7	3	0.018		
	δ_{as} ^d	224.2	6	0.031		
$\text{ClCCl}\cdots\text{Cl}^-$ (¹ A') (12c)	ν (CCl) ^e	856.5	124	0.523	868	*
	ν (CCl)	647.0	236	1		
	δ (ClCCl)	339.2	25	0.106		
	ν (CClCl)	120.6	52	0.221		
	δ (CClCl)	66.7	8	0.036		
	γ (CClCl)	52.3	16	0.069		

a) UMP2-Berechnungen mit einer korrelationskonsistenten pVTZ-Basis.

b) Mit einem Faktor 0.977 skaliert (siehe Text).

c) IR-Daten von **12a** und **12c** diese Arbeit (in Abbildung 8 dargestellte Banden sind markiert).

d) Zweifach entartet Schwingung.

e) Verbrücktes Cl-Atom.

(43.1 kJ mol^{-1}). Diese Werte lassen vermuten, daß die CCl_4 -Radikalanionen **11b** und **11c** auch ohne den umgebenden Matrixkäfig stabil sein können. Tatsächlich wurde ein CCl_4 -Radikalanion unbekannter Struktur massenspektroskopisch nachgewiesen [75]. Die Dissoziationsenergie dieses Anions wurde zu (1.4 ± 0.3) eV bestimmt. In der gleichen Arbeit ist für CCl_4 eine Elektronenaffinität EA_{ad} von (2.0 ± 0.2) eV angegeben. In Analogie zu den Dissoziationsenergien sind die in dieser Arbeit berechneten Werte für EA_{ad} von 0.491 eV und 0.450 eV im Vergleich mit den experimentellen Werten zu gering. Die E_{d} - und EA_{ad} -Werte der DFT-Rechnungen [68, 76] sind dagegen deutlich näher an den experimentellen Werten.

Aufgrund der DFT-Berechnungen ist für die vertikale Elektronenaffinität von **12a** im Vergleich zu **11a** ein in etwa gleicher oder etwas größerer Wert zu erwarten [68, 76, 77]. Es ist anzunehmen, daß $\text{CCl}_3\cdot$ mit CCl_4 als Elektronenakzeptor in der Matrix konkurriert. Wie schon bei den CCl_4 -Radikalanionen **11b** und **11c** ist auch bei den anionischen Spezies **12c** und **13c** die Dissoziation in einen neutralen Rest

Tabelle 11: Wellenzahlen ν (in cm^{-1}), integrale Absorptionskoeffizienten A (in km mol^{-1}) und relative Intensitäten I_{rel} (relativ zur intensivsten Bande) der IR-Absorptionsbanden von Dichlorcarben (CCl_2 , **13a**), den Dichlorcarben-Radikalanionen ($\text{CCl}_2\cdot^-$, **13b** und $\text{CCl}\cdot\cdots\text{Cl}^-$, **13c**), Chlormethyliden ($\text{CCl}\cdot$, **14a**), Chlormethylidenanion (CCl^- , **14b**), Trichlorradikal ($\text{Cl}_3\cdot$, **15a**) und Trichloranion (Cl_3^- , **15b**).

Molekül	Schwingung	Berechnet ^a			Experimentell ^c	
		ν ^b	A	I_{rel}	ν	
CCl_2 (1A_1)	(13a) ν_{as} ν_{s} δ	771.4	416	1	748	
		743.6	30	0.073	721	
		338.8	0.3	0.001	333	
$\text{CCl}_2\cdot^-$ (2B_1)	(13b) ν_{s} ν_{as} δ	574.1	26	0.120		
		503.7	214	1		
		249.0	4	0.018		
$\text{CCl}\cdot\cdots\text{Cl}^-$ (${}^2\Pi$)	(13c) ν (CCl) ν (ClCl) δ ^{d,e}	948.7	65	1	837	
		117.8	36	0.559		
		76.8	17	0.261		
$\text{CCl}\cdot$ (${}^2\Pi$)	(14a)	ν	879.9	157		856
CCl^- (${}^3\Sigma^+$)	(14b)	ν	508.6	71		
$\text{Cl}_3\cdot$ (${}^2A'$)	(15a) ν (ClCl) ν (Cl \cdots Cl) δ	565.1	0.003	0.004		
		48.0	0.8	1		
		25.3	0.02	0.030		
Cl_3^- (${}^1\Sigma_g^+$)	(15b) ν_{as} ν_{s} δ ^d	309.8	546	1	327-375	
		274.5	0	0	225-276 ^f	
		166.3	1	0.002		

a) UMP2-Berechnungen mit einer korrelationskonsistenten pVTZ-Basis.

b) Mit einem Faktor 0.977 skaliert (siehe Text).

c) IR-Daten in Argonmatrix; **13a** und **15b** siehe [20], **13c** und **14a** siehe Lit. [21].

d) Zweifach entartete Schwingung.

e) Mittelwert aus den berechneten Wellenzahlen von 46.0 cm^{-1} und 107.7 cm^{-1} .

f) Raman-Bande in Argonmatrix.

und ein Chloridion strukturell vorgebildet. Die Dissoziationsenergien E_d von **12c** und **13c** sind mit $43.13 \text{ kJ mol}^{-1}$ bis $47.78 \text{ kJ mol}^{-1}$ bemerkenswert ähnlich. Im Gegensatz dazu wurden für **12b**, **13b** und **15b** mit $157.39 \text{ kJ mol}^{-1}$, $149.18 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $121.06 \text{ kJ mol}^{-1}$ deutlich größere Dissoziationsenergien berechnet. Für das Radikal $\text{Cl}_3\cdot$ wird eine sehr geringe Dissoziationsenergie von 3.83 kJ mol^{-1} berechnet. Es ist deshalb fraglich, ob dieses Molekül in Argonmatrix vorliegen könnte.

Die für die Spezies **11** bis **15** berechneten IR-Schwingungswellenzahlen und Intensitäten sind in den Tabellen 9 bis 11 zusammengestellt. Die berechneten Wellenzahlen wurden mit 0.977 skaliert. Dieser Wert wurde aus den individuell für die Wellenzahlen der vier Normalschwingungen von CCl_4 (in festen Krypton gemessene Raman- und IR-Daten [74]) berechneten Skalierungsfaktoren als Mittelwert erhalten. Die gemessene Wellenzahl der asymmetrischen Valenzschwingung von $\text{CCl}_3\cdot$ steht in exzellenter Übereinstimmung mit der skalierten berechneten Wellenzahl dieser Schwingung (s. Tabelle 10). Diese Übereinstimmung ist ein Indiz für die Zuverlässigkeit der beschriebenen Skalierungsmethode.

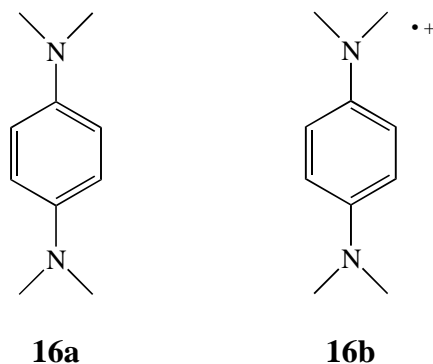
Neben der dem Radikal $\text{CCl}_3\cdot$ in Argonmatrix zugeordneten IR-Absorptionsbande bei 898.3 cm^{-1} [12, 20-24] wurden auch den Spezies CCl_2 [20, 21, 23], $\text{CCl}\cdots\text{Cl}^-$ [21], $\text{CCl}\cdot$ [13, 21] und $\text{Cl}_3\cdot$ [20] Banden im IR-Spektrum zugeordnet. Für **13a** wurden im Spektrum der Argonmatrix Absorptionsbanden bei 748 cm^{-1} , 721 cm^{-1} und 333 cm^{-1} gefunden. Die gemessenen Wellenzahlen sind geringfügig kleiner als die berechneten Wellenzahlen 771.4 cm^{-1} , 743.6 cm^{-1} und 333 cm^{-1} (s. Tabelle 11). Die Wellenzahl der **13c** zugeordneten IR-Bande ist mit 837 cm^{-1} um mehr als 110 cm^{-1} kleiner als die berechnete Wellenzahl, so daß an der in [20] getroffenen Zuordnung zu zweifeln ist. Für **14a** und **15b** weichen die im IR-Spektrum der Argonmatrix enthaltenen Schwingungsbanden von 856 cm^{-1} bzw. $327 - 375 \text{ cm}^{-1}$ und $225 - 276 \text{ cm}^{-1}$ (Raman-Bande) nicht nennenswert von den berechneten Banden ab (s. Tabelle 11).

5.2 UV/Vis- und FTIR-Absorptionsspektrum - Tetrachlormethan als Akzeptor

Nach Bestrahlung von mit DMA/ CCl_4 und TMPD/ CCl_4 dotierten Argonmatrizen wurden im Bereich 190 - 900 nm (6.53 - 1.38 eV) UV/Vis-Absorptionsspektren registriert. In beiden Spektren sind die für die neutralen Donatoren D und deren Radikalkationen $\text{D}^{\cdot+}$ bekannten Banden zu erkennen. Neben diesen Banden für D und $\text{D}^{\cdot+}$ ist im Spektrum nur eine weitere breite und unstrukturierte Absorptionsbande um 370 nm

(3.35 eV) enthalten. Diese wurde nach Lit. [19] sowie dort angegebener Literatur dem $\text{CCl}_4^{\cdot-}$ zugeordnet. Eine weitere nach γ -Bestrahlung von CCl_4 in einem Tetramethylsilanglas dem $\text{CCl}_4^{\cdot-}$ zugeordnete Bande [19] ist vermutlich von den D^- - und D^+ -Banden verdeckt. Die in Gasphase [69, 78] und in wässriger Lösung [79] im Spektrum gefundene Absorptionsbande des Dissoziationsprodukts CCl_3^{\cdot} ($\lambda < 260 \text{ nm}$ [$h\nu > 4.77 \text{ eV}$]) könnte ebenfalls von anderen Absorptionsbanden überlagert sein.

Die FTIR-Differenzspektren wurden im Wellenzahlbereich von 1055 cm^{-1} bis nahe 0 cm^{-1} registriert. Ein Ausschnitt des Spektrums im Bereich von $1000 - 800 \text{ cm}^{-1}$ der mit DMA/ CCl_4 und TMPD/ CCl_4 dotierten Matrizen ist in Abbildung 8a bzw. 8b dargestellt. Der abgebildete Wellenzahlbereich wurde so gewählt, daß die zur Identifikation der CCl_4 -Reaktionsprodukte wichtigen Banden dargestellt sind. Alle zur Identifikation der Edukte (nach unten weisende Banden, entsprechend einer Abnahme der Konzentration) und Produkte (nach oben weisende Banden, entsprechend einer Zunahme der Konzentration) relevanten Banden wurden durch verschiedene Symbole (O, ●, ×, + und *) gekennzeichnet.



Die in Abbildung 8a mit O gekennzeichneten Eduktbanden bei 992.1 cm^{-1} , $949.5/947.9 \text{ cm}^{-1}$ und $860.4/856.7 \text{ cm}^{-1}$ entsprechen den DMA in Argonmatrix zugeordneten Banden (s. Abschnitt 4.2). Die TMPD-Banden (O, s. Abbildung 8b) entsprechen den bei Raumtemperatur erhaltenen TMPD-Banden bei 955.5 cm^{-1} , 813.6 cm^{-1} und $803.4/801.5 \text{ cm}^{-1}$ [80-82]. Geringfügige Verschiebungen und Aufspaltungen der Banden sind auf Matrixeffekte zurückzuführen [29]. Die für CCl_4 typischen, sehr intensiven Banden (siehe auch Lit. [83, 84]) bei 789 cm^{-1} (Normalschwingung ν_{as}) und bei 767 cm^{-1} (fermiresonante Kombinationsschwingung $\nu_{\text{as}} + \delta_{\text{s}}$) liegen außerhalb des in Abbildung 8 dargestellten Wellenzahlbereichs.

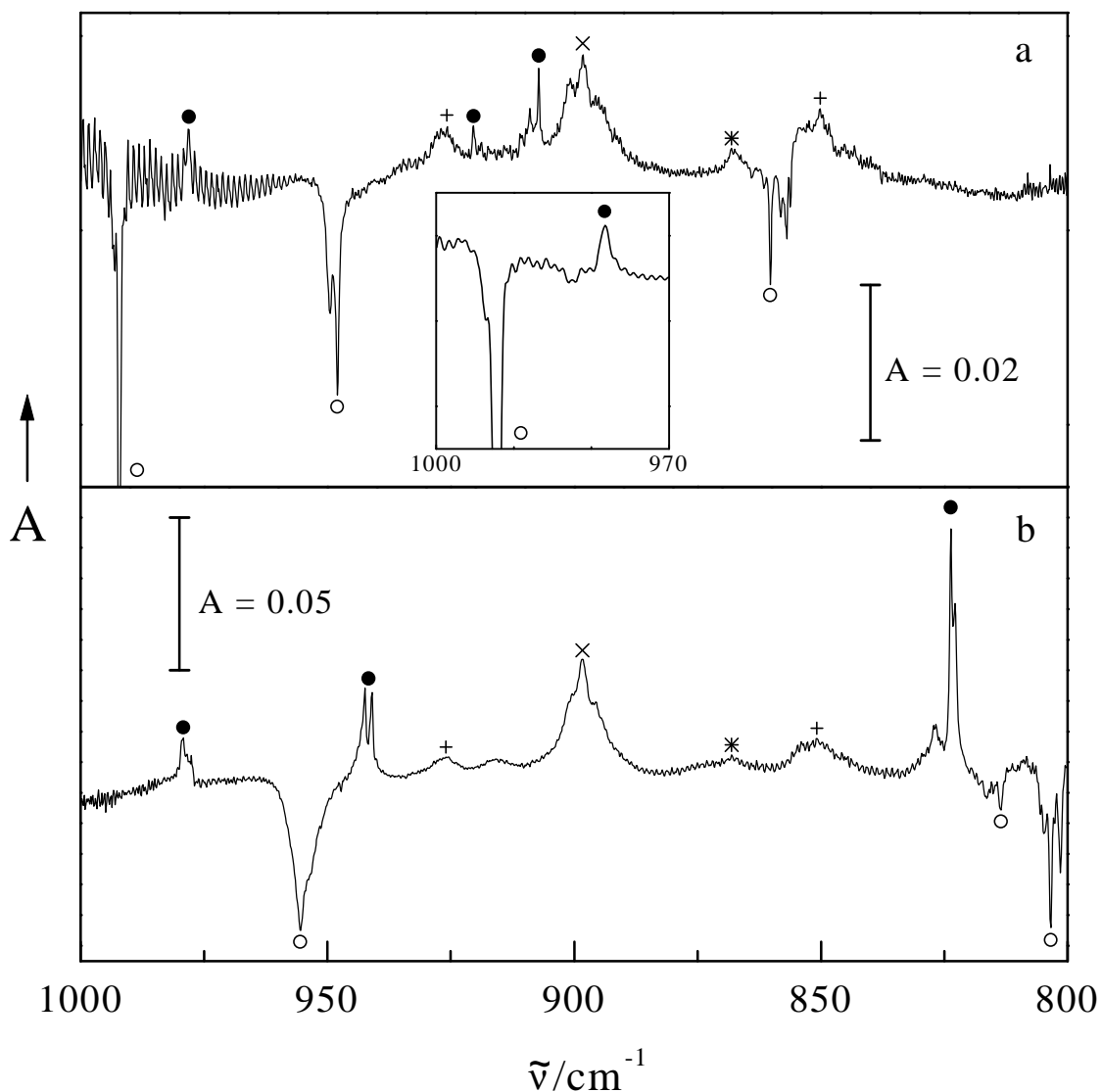


Abbildung 8: FTIR-Differenzspektrum (Absorptionsvermögen A gegen Wellenzahl $\tilde{\nu}$; Spektrum nach Bestrahlung minus Spektrum vor Bestrahlung) einer mit dem Akzeptor Tetrachlormethan (CCl_4 , **11a**) und den Donatoren (a) *N,N*-Dimethylanilin (DMA, **10a**) und (b) *N,N,N',N'*-Tetramethyl-*p*-phenylendiamin (TMPD, **16a**) dotierten Argonmatrix. Die Banden der Donatoren und deren Radikalkationen sind mit \circ und \bullet gekennzeichnet. Die mit \times , $+$ und $*$ gekennzeichneten Banden sind dem Tetrachlormethan-Radikalanion $\text{Cl}_2\text{CCl}'\cdots\text{Cl}^-$ (**11c**), dem Trichlormethylradikal CCl_3' (**12a**) und dem Trichlormethylanion $\text{CClCl}\cdots\text{Cl}^-$ (**12c**) zugeordnet. Das geglättete Spektrum (die Interferenzen im ungeglätteten Spektrum sind auf die Verwendung planparalleler KBr-Platten zurückzuführen) von $1000 - 970 \text{ cm}^{-1}$ ist zusätzlich abgebildet.

Die Produktbanden bei 978.2 cm^{-1} , 920.4 cm^{-1} und $909.2/907.3\text{ cm}^{-1}$ (●, s. Abbildung 8a) stehen in guter Übereinstimmung mit den für $\text{DMA}^{\cdot+}$ in festem Argon (s. Abschnitt 4.2) beobachteten Banden und wurden deshalb diesem Radikalkation zugeordnet. Die wenigen in Argonmatrix bekannten $\text{TMPD}^{\cdot+}$ -Banden [27] befinden sich ausschließlich außerhalb des dargestellten Bereichs $1000 - 800\text{ cm}^{-1}$. Die Banden bei 979.3 cm^{-1} , $942.4/941.0\text{ cm}^{-1}$ und 823.7 cm^{-1} (●, s. Abbildung 8b) wurden dennoch dem $\text{TMPD}^{\cdot+}$ zugeordnet, da diese den beobachteten Banden der bei Raumtemperatur gemessenen Spektren [80, 81] sehr ähnlich sind. Außerdem wurden in einem analogen Matrixexperiment mit CCl_4 als Akzeptor Banden bei vergleichbar großen Wellenzahlen beobachtet, wodurch die Zuordnung der Banden zum Radikalkation bestätigt wird.

In beiden Spektren (s. Abbildung 8a und b) treten Banden bei 926 cm^{-1} (+), 898.3 cm^{-1} (×), 868 cm^{-1} (*) und 851 cm^{-1} (+) auf. Der Vergleich mit den bei Verwendung von CH_2Cl_2 als Akzeptor erhaltenen Spektren (s. Abschnitt 4.2) zeigt zweifelsfrei, daß diese Banden Reaktionsprodukten des Tetrachlormethans zuzuordnen sind. Die außergewöhnliche Breite der Banden kann auf den Isotopeneffekt der Chloratome zurückgeführt werden. Zwei weitere Produktbanden bei 916 cm^{-1} und 826.6 cm^{-1} sind im Spektrum (s. Abbildung 8b) enthalten, diese können bisher nicht zugeordnet werden.

In Übereinstimmung mit der Literatur wird die IR-Bande bei 898.3 cm^{-1} (×) CCl_3^{\cdot} [12, 20-24] zugeordnet. Dieses Radikal wurde als CCl_4 -Produkt zahlreicher Photolyse- und Radiolyseexperimente beobachtet. Von diesen Untersuchungen ist die Untersuchung der ArF-Laser-Bestrahlung ($\lambda = 193\text{ nm}$) einer mit C_6F_6 und CCl_4 [22] dotierten Argonmatrix dem hier beschriebenen Experiment am ähnlichsten.

Die nach VUV-Photolyse [21, 24], chemischer Ionisierung [12], Excimerlaser-Bestrahlung [13] oder Elektronenstoßionisierung [23] von CCl_4 beobachtete IR-Bande bei 926 cm^{-1} wurde $\text{CCl}_4^{\cdot+}$ zugeordnet. Unter den gegebenen experimentellen Bedingungen wird $\text{CCl}_4^{\cdot+}$ als Produkt ausgeschlossen, da die Photonenenergie von 4.88 eV zur Einphotonenionisierung oder resonanten TPI von CCl_4 nicht ausreicht. Für nicht resonante TPI ist die Lichtintensität des Hg-Nd-Strahlers deutlich zu gering. Ebenfalls auszuschließen ist die bei Bestrahlung mit Photonen der Energie 5.64 eV und 6.42 eV in festem Argon [85] beobachtete Photoisomerisierung von CCl_4 zu iso-Tetrachlormethan. Sowohl die UV/Vis-Bande bei 414 nm als auch die intensivsten IR-Banden bei 1019.7 cm^{-1} , 929.1 cm^{-1} und 501.9 cm^{-1} des iso-Tetrachlormethans treten in den erhaltenen Spektren nicht auf.

Um die im IR-Spektrum erhaltenen Banden bei 926 cm^{-1} (+), 868 cm^{-1} (*) und 851 cm^{-1} (+) (s. Abbildung 8) zuordnen zu können, wurden neben dem Radikalanion von CCl_4 alle anionischen und neutralen Dissoziationsprodukte des CCl_4 mit Ausnahme des schon im Spektrum identifizierten $\text{CCl}_3\cdot$ berücksichtigt. Für einige dieser Spezies (CCl_2 [20, 21, 23], $\text{CCl}\cdot\cdots\text{Cl}^-$ [21], $\text{CCl}\cdot$ [13, 21, 86] und $\text{Cl}_3\cdot$ [20]) sind gemessene IR-Daten verfügbar (s. Abschnitt 5.1). Für diese und alle weiteren Moleküle ($\text{Cl}_3\cdot$ sowie die Anionen von CCl_4 , $\text{CCl}_3\cdot$, CCl_2 und $\text{CCl}\cdot$, s. Abschnitt 5.1) wurden die benötigten IR-Daten quantenchemisch berechnet. Es zeigt sich, daß einzig die Anionen von CCl_4 und $\text{CCl}_3\cdot$ für die Zuordnung der im IR-Spektrum auftretenden Banden in Frage kommen (s. Tabellen 9 bis 11).

Den für **11b** berechneten, sehr intensiven Banden bei 732.9 cm^{-1} und 442.0 cm^{-1} (Tabelle 8) können keine Banden des gemessenen Spektrums zugeordnet werden. Im Gegensatz dazu können die berechneten, sehr intensiven Banden von **11c** bei 890.8 cm^{-1} und 833.0 cm^{-1} den im Spektrum auftretenden Banden bei 926 cm^{-1} und 851 cm^{-1} zugeordnet werden. Nach der Berechnung mit einem 6-31+G*-Basissatz (dies bedeutet einen Verzicht auf f-AO's, beinhaltet aber diffuse AO's) werden Banden bei 903.9 cm^{-1} und 844 cm^{-1} erwartet (nach Skalierung mit dem Faktor 0.953; dieser wurde nach der bereits beschriebenen Methode erhalten). Wird **11c** als ein Komplex aus $\text{CCl}_3\cdot$ (**12a**) und Cl^- (siehe oben) betrachtet, beträgt die Aufspaltung der entarteten Schwingungsmode ν_{as} 75 cm^{-1} (experimenteller Wert) und kann als Störung durch das Cl^- beschrieben werden. Im IR-Spektrum wird die Aufspaltung der ν_{as} -Schwingung in eine Schwingung mit höherer und eine mit niedrigerer Wellenzahl festgestellt. Dies wird nur durch die 6-31+G* Rechnung richtig vorhergesagt, während der Betrag der Aufspaltung bei beiden Berechnungen gut mit dem experimentellen Wert übereinstimmt. Wegen des starken Einflusses von Cl^- auf die Schwingungseigenschaften von $\text{CCl}_3\cdot$ können wir die Annahme, die IR-Bande von $\text{CCl}_3\cdot$ bei 898.3 cm^{-1} könnte ebenfalls einem Komplex aus $\text{CCl}_3\cdot$ und Cl^- zugeordnet werden [12, 13], nicht bestätigen.

Die unterschiedlichen Strukturen der in dieser Arbeit und in ESR-Untersuchungen beobachteten (C_{3v} -Symmetrie [18, 19]) CCl_4 -Radikalanionen werden auf verschiedene Matrixumgebungen zurückgeführt. Das Auftreten des $\text{CCl}_3\cdot$ -Radikals im hier beschriebenen Experiment wirft die Frage auf, wie dieses Radikal isoliert im „eigenen“ Matrixkäfig entstehen kann. Einen Dissoziationsmechanismus vorausgesetzt, muß die für Cl^- zum Austritt aus dem Matrixkäfig benötigte Energie berücksichtigt werden.

Diese durch die Matrix hervorgerufene Barriere ist nach Untersuchungen der Dissoziation von Cl_2 in kristallinem Argon mit 3.7 eV [87] oder 6.7 eV [88] recht hoch. Unter den gegebenen experimentellen Bedingungen ist eine solch hohe Überschußenergie wohl kaum vorhanden.

Die letzte zu diskutierende Bande bei 868 cm^{-1} (*) steht in guter Übereinstimmung mit der für das anionische System $\text{ClCCl}\cdots\text{Cl}^-$ (**12c**, s. Tabelle 9; Geometrie siehe Abbildung 7) berechneten Bande bei 856.5 cm^{-1} . Eine zweite intensive Bande wird im IR-Spektrum um 647 cm^{-1} (s. Tabelle 9) erwartet. Diese ist vermutlich unter den extrem intensiven Wasserbanden verborgen. Diese stammen von atmosphärischem Wasser, da das verwendete FTIR-Spektrometer, bedingt durch den Meßaufbau, nicht evakuiert oder mit Stickstoff geflutet werden konnte. Nach den Berechnungen wird für **12b** eine intensive IR-Bande um 553.7 cm^{-1} (s. Tabelle 9) erwartet. Allerdings kann diese Bande in den Spektren wegen der störenden Wasserbanden nicht beobachtet werden. Daher kann die zusätzliche Bildung von **12b** hier nicht ausgeschlossen werden.

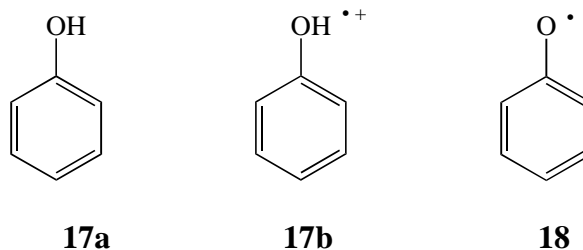
Der Singulettgrundzustand von **12c** erweist sich um 1.14 eV (109.6 kJ mol^{-1}) energiereicher als der Singulettgrundzustand von **12b**. Wenn trotzdem **12c** das bevorzugte Elektronenanlagerungsprodukt von **12a** ist, muß das Anion **12c** durch starke Wechselwirkungen mit der umgebenden Matrix stabilisiert werden oder die berechnete Energiedifferenz zwischen **12b** und **12c** ist unrealistisch.

Das System $\text{ClCCl}\cdots\text{Cl}^-$ (**12c**) kann als Molekül bestehend aus Dichlorcarben und schwach daran gebundenem Cl^- verstanden werden. Im IR-Spektrum wurden für CCl_2 Banden bei 746 cm^{-1} und 720 cm^{-1} erhalten [23]. Diese sind nach den Berechnungen der asymmetrischen (ν_{as}) und der symmetrischen Schwingungsmoden (ν_{s}) zuzuordnen (berechnete Werte für ν_{as} : $\tilde{\nu} = 769.8\text{ cm}^{-1}$, integraler Absorptionskoeffizient $\mathcal{A} = 416\text{ km mol}^{-1}$ und für ν_{s} : $\tilde{\nu} = 742.1\text{ cm}^{-1}$, $\mathcal{A} = 30\text{ km mol}^{-1}$). Offenbar beeinflußt die lineare Anordnung $\text{CCl}\cdots\text{Cl}^-$ die Wellenzahlen und integralen Absorptionskoeffizienten der Schwingungsmoden stark. Dieser Effekt ist ausgeprägter als die oben erwähnte Aufspaltung der asymmetrischen Valenzschwingung von CCl_3^+ bei benachbartem Cl^- .

6 Kinetik der Photoreaktionen von Phenol in festem Argon

6.1 Untersuchungen zur Reaktionskinetik

Die chemische Kinetik der Zweiphotonenionisierung von Phenol (**17a**) in mit Dichlormethan (**1a**) dotiertem festen Argon wurde UV/Vis- und IR-spektroskopisch untersucht. Die Bestrahlung der Matrix erfolgte in Zeitintervallen der Dauer 30 s bis 1200 s über eine Gesamtzeit von 4500 s. Die Spektren wurden während der ca. einstündigen Bestrahlungsunterbrechungen zwischen den Bestrahlungsintervallen aufgenommen. Während der Messung, die etwa 10 Minuten nach Bestrahlungsende begonnen wurde, konnten spektroskopisch keine Konzentrationsänderungen festgestellt werden.



Als Reaktionsprodukte des Phenols wurden in Analogie zu [25, 26] das Phenol-Radikalkation (**17b**) und das Phenoxyradikal (**18**) identifiziert. Als Produkte des Elektronenakzeptors **1a** entstehen in Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus Kapitel 4 das Radikalanion $\text{ClHCH}\cdots\text{Cl}^-$ (**1b**) und das Anion CHCl_2^- (**2b**). Die Konzentrationen von **17a**, **17b** und **18** wurden UV/Vis-spektroskopisch und die Konzentrationen von **17a**, **17b** und **1b** IR-spektroskopisch in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit untersucht (siehe hierzu auch Abbildung 12 in Abschnitt 6.3).

Die Anfangskonzentration von Phenol $c_0 = 0.0328 \text{ M}$ wurde unter der Annahme bestimmt, daß die integralen Absorptionskoeffizienten der energieniedrigsten UV-Absorptionsbande in Argon, in 2-Methylbutan/Methylcyclohexan (1:1) bei 77 K und in Hexan bei Raumtemperatur gleiche Werte haben. Für die Anfangskonzentration von **1a** in festem Argon wird die gleiche Konzentration wie in der auf den Matrixträger kondensierten Gasmischung $\text{Ar}/\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Phenol}$ angenommen (siehe dazu auch [89]). Aus dem Mischungsverhältnis $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Ar}$ von 1:250 und der Dichte von festem Argon bei 13 K $\rho \approx 1.6 \text{ g cm}^{-3}$ [90] ergibt sich eine Anfangskonzentration des Akzeptors von 0.160 M.

Zur Bestimmung der Phenolkonzentration in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit wurde die erste Absorptionsbande des UV/Vis-Spektrums von **17a** bei 250 - 280 nm im Absorptionsmaximum bei 274 nm ausgewertet. Der molare Absorptionskoeffizient von Phenol im Absorptionsmaximum beträgt $3740 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Die genaue Bestimmung der Phenolkonzentration als Funktion der Bestrahlungszeit wird durch Überlappung der ersten Absorptionsbande von **17a** mit einer Absorptionsbande des Photoprodukts **17b** erheblich erschwert. Für die Bestrahlungszeit $t = 4500 \text{ s}$ wurde durch Subtraktion des gewichteten Phenolspektrums von dem nach der Bestrahlung registrierten UV/Vis-Spektrum die Phenolkonzentration bestimmt. Als Kriterium für die Bestimmung des Gewichtungsfaktors für das Phenolspektrum wurde die Eliminierung der starken Schwingungsteilbanden der energieniedrigsten Phenolbande herangezogen. Die so erhaltene Konzentrationsabnahme von **17a** bei $t = 4500 \text{ s}$ beträgt $(21 \pm 2) \%$ und liegt erstaunlich nahe an der IR-spektroskopisch aus 11 Absorptionsbanden ermittelten Abnahme der Phenolkonzentration von 20 %.

Für kürzere Bestrahlungszeiten wurden zur Bestimmung der Phenolkonzentrationen die Absorptionen von **17b** bei 423 nm und von **18** bei 396 nm [25] herangezogen. Die Konzentration des Radikals **18** konnte anhand des in wäßriger Lösung bei $\text{pH} = 11$ gemessenen molaren Absorptionskoeffizienten $\epsilon(399 \text{ nm}) = 3000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1} \pm 30 \%$ [91] ermittelt werden. Da nur geringe Mengen an **18** entstehen, wirkt sich der mit $\pm 30 \%$ angegebene Fehler auf die Bestimmung der Konzentration von **17a** nur unwesentlich aus. Der molare Absorptionskoeffizient des Radikalkations **17b** bei 423 nm wurde zur Bestrahlungszeit $t = 4500 \text{ s}$ zu $1400 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bestimmt. Dabei wurde vorausgesetzt, daß die Konzentration von **17b** gleich der Differenz der Konzentrationsabnahme an **17a** und der Konzentration an **18** ist. Für die Bestrahlungszeiten zwischen 0 und 4500 s wurden die Konzentrationen an **17b** und **18** mit Hilfe der genannten molaren Absorptionskoeffizienten bestimmt und die Abnahme der Phenolkonzentration als Summe der Konzentrationen von **17b** und **18** erhalten.

Das verwendete FTIR-Spektrometer war aufgrund der geringen Auflösung und des recht geringen Signal-Rausch-Verhältnisses nur eingeschränkt für die vorgenommenen quantitativen Untersuchungen geeignet. So war es nicht möglich, die Absorptionsbanden des nach Bestrahlung erhaltenen Produktgemisches soweit aufzulösen, daß eine zuverlässige quantitative Bestimmung der einzelnen Produktkonzentrationen möglich war. Eine relativ zuverlässige Bestimmung zeitabhängiger Konzentrationen war nur anhand der Absorptionsbanden von **17b** bei 800 cm^{-1} und vom Dichlormethan-

Radikalanion **1b** bei 2882 cm^{-1} möglich. Die Zuordnung der Bande bei 800 cm^{-1} zum Phenol-Radikalkation wurde aufgrund von ab-initio-Berechnungen der IR-Spektren von **17a**, **17b** und **18** auf ROHF-Niveau in der Basis 6-31G* getroffen. Die Konzentrationen von **17b** und **1b** wurden auf die UV/Vis-spektroskopisch bei $t = 4500\text{ s}$ bestimmte Konzentration von **17b** kalibriert (siehe hierzu auch Abbildung 12 in Abschnitt 6.3).

6.2 Lumineszenzspektren und Phosphoreszenzlebensdauer von Phenol

Das Fluoreszenz- und das UV/Vis-Absorptionsspektrum von Phenol in festem Argon ist in Abbildung 9 dargestellt. Die Fluoreszenzbande von Phenol zeigt nur andeutungsweise eine Schwingungsfeinstruktur und hat ein Emissionsmaximum bei $(4.30 \pm 0.01)\text{ eV}$ ($[288 \pm 1]\text{ nm}$). Die Form der Emissionsbande ist spiegelbildlich zur umhüllenden Kurve der charakteristisch schwingungsaufgelösten Absorptionsbande. Die Fluoreszenzbande ist mit der in Cyclohexan bei 293.15 K im Spektrum enthaltenen Bande [92] in der Form sowie der Lage des Maximums identisch. Die Fluoreszenzbande von Phenol in einem Ethanolglas bei 77 K [93] weist dagegen eine Schwingungsfeinstruktur auf. Die Energie des 0-0-Übergangs beträgt 4.386 eV (282.6 nm), die Stokes-Verschiebung ist mit 0.016 eV sehr gering [93]. Der 0-0-Übergang ist innerhalb der Fluoreszenzbande als Schulter zu erkennen. Die beiden 0-0-Übergänge der Absorption und Fluoreszenz werden bei nahezu gleicher Energie beobachtet, was auf eine zum Ethanolglas vergleichbar geringe Stokes-Verschiebung hindeutet. Da die Stokes-Verschiebung des 0-0-Übergangs abhängig von der Polarität des Lösungsmittels ist [94], wird für das im Vergleich zu Ethanol weniger polare Argon eine geringere Stokes-Verschiebung erwartet. Aus der Energie des 0-0-Übergangs der Absorptionsbande in Argon $(4.46 \pm 0.01)\text{ eV}$ ($[278 \pm 1]\text{ nm}$) und der Stokes-Verschiebung des Übergangs in festem Ethanol wird die Energie des 0-0-Übergangs der Fluoreszenz in Argonmatrix zu $(4.45 \pm 0.02)\text{ eV}$ ($[279 \pm 2]\text{ nm}$) erhalten.

In Abbildung 10 ist das Phosphoreszenzspektrum von Phenol in festem Argon dargestellt. Die Phosphoreszenzbande zeigt eine ausgeprägte Schwingungsfeinstruktur und ist der in Ethanol bei 77 K beobachteten Phosphoreszenzbande [93] von Phenol sehr ähnlich. Identisch sind im Rahmen der Meßgenauigkeit die Energien des 0-0-Übergangs der Phosphoreszenz in Argonmatrix von $(3.55 \pm 0.01)\text{ eV}$ ($[349 \pm 1]\text{ nm}$) und in festem Ethanol von 3.54 eV .

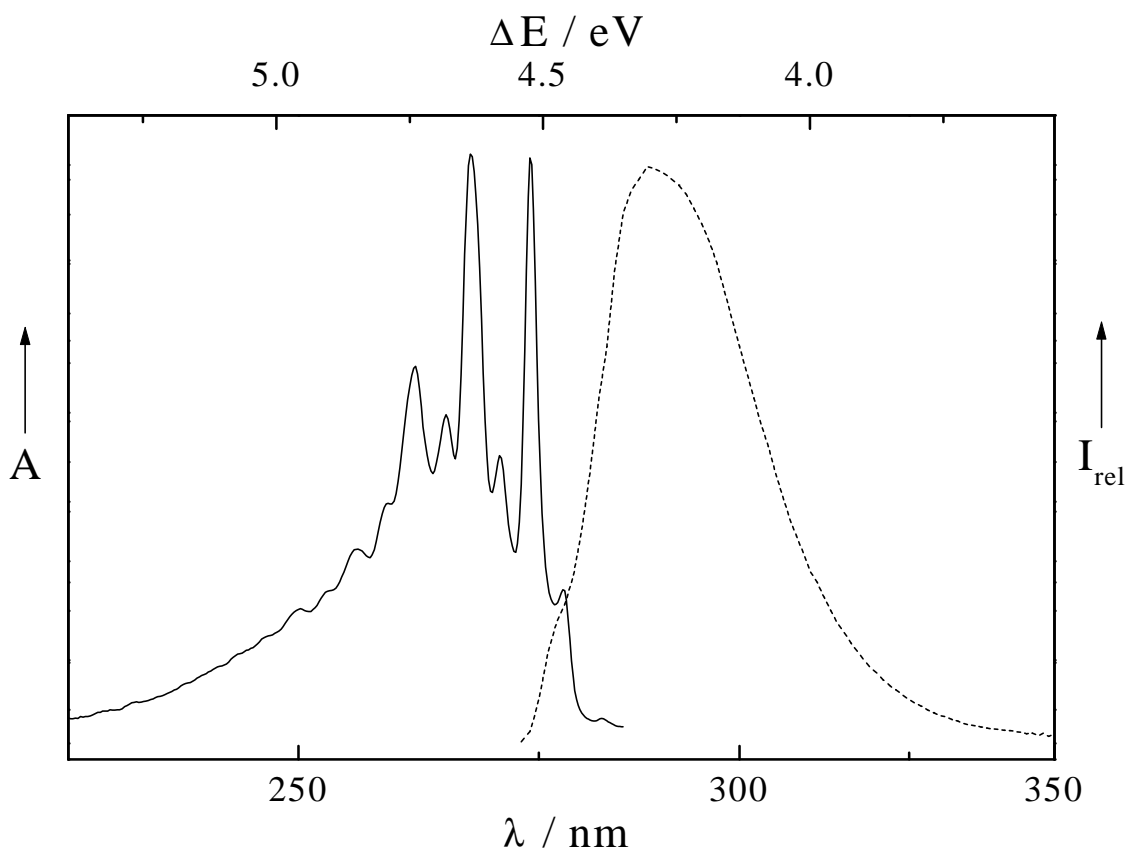


Abbildung 9: Fluoreszenzspektrum (---, relative Intensität I_{rel} gegen Wellenlänge λ und Photonenenergie ΔE) und Absorptionsspektrum (—, relatives Absorptionsvermögen A gegen Wellenlänge λ und Anregungsenergie ΔE) von Phenol in Argon bei 13 K.

Die Phosphoreszenzlebensdauer τ_p von Phenol in Argonmatrix wurde mit Hilfe der in Abschnitt 2.5.2 beschriebenen Versuchsanordnung gemessen. Aus der streng exponentiell verlaufenden Abklingkurve der Phosphoreszenz wurde nach logarithmischer Auftragung der Phosphoreszenzintensität gegen die Abklingzeit die Phosphoreszenzlebensdauer aus der Steigung der Ausgleichsgeraden ermittelt. τ_p wurde erstmals in Argonmatrix gemessen und beträgt (3.41 ± 0.02) s und ist damit länger als die in einem EPA-Glas (2.9 s, [95]) und in einem Wasser/Methanol-Glas (2.5 s, [96]) bei jeweils 77 K gemessenen Lebensdauern. Eine Verlängerung der Phosphoreszenzlebensdauer aromatischer Moleküle in festem Argon gegenüber τ_p in organischen Gläsern ist z.B. ebenfalls für Benzol bekannt. Für Benzol wurde in Argonmatrix bei 20 K eine Phosphoreszenzlebensdauer von 17.5 s [97] und in EPA-Glas bei 77 K von 7.1 s gemessen [95]. Die relative Abweichung von τ_p , gemessen in verschiedenen

Matrixumgebungen und bei unterschiedlichen Temperaturen, ist damit für Benzol deutlich größer als für Phenol.

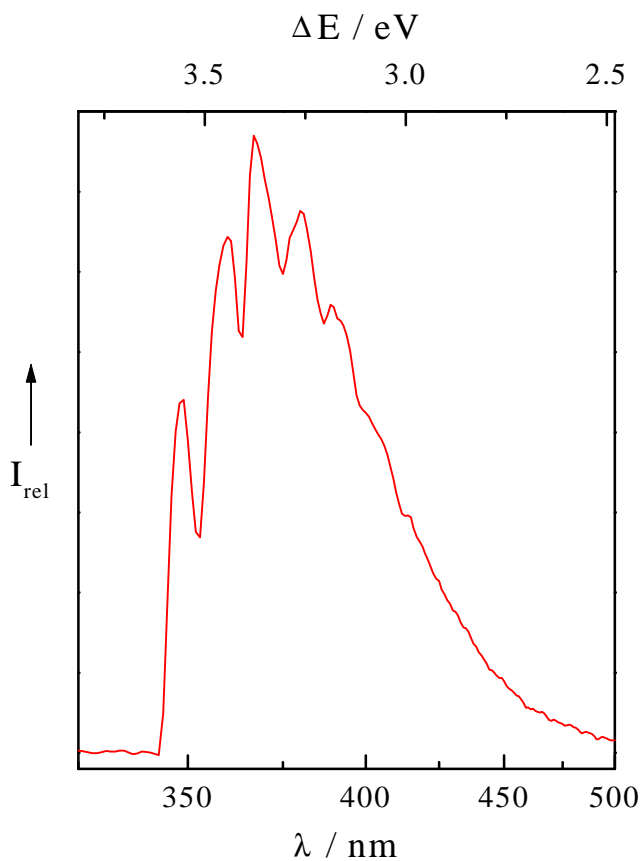
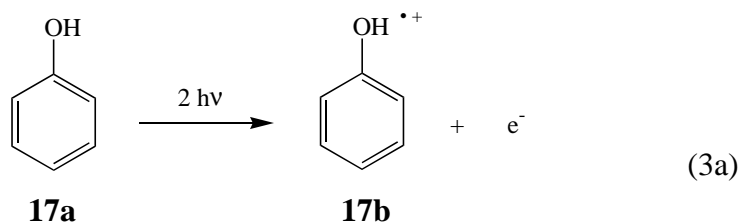


Abbildung 10: Phosphoreszenzspektrum (relative Intensität I_{rel} gegen Wellenlänge λ und Photonenenergie ΔE) von Phenol (**17a**) in Argon bei 13 K.

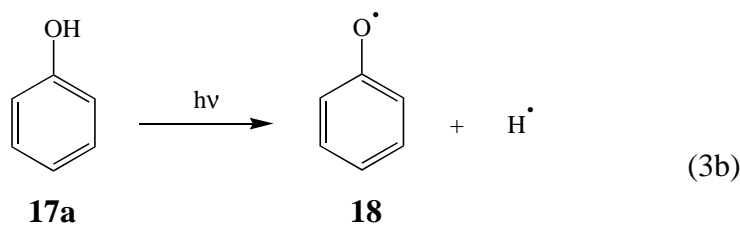
Der Versuch, die Fluoreszenzspektren der Phenol-Photoprodukte Phenol-Radikalkation (**17b**) und Phenoxyradikal (**18**) in Argonmatrix zu registrieren, war nicht erfolgreich. Dies ist vermutlich auf die unter den gegebenen experimentellen Bedingungen zu geringen Konzentrationen dieser Moleküle zurückzuführen.

6.3 Kinetisches Modell der Photoreaktionen von Phenol

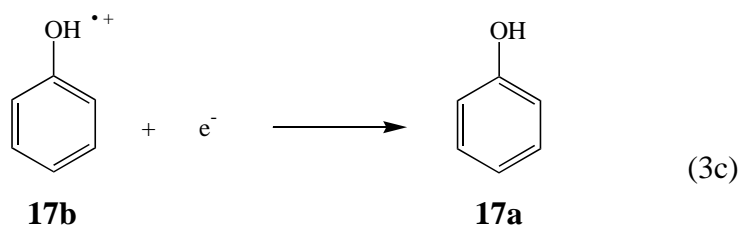
Das kinetische Modell basiert auf der aus verschiedenen Elementarschritten bestehenden Reaktion der Zweiphotonenionisierung,



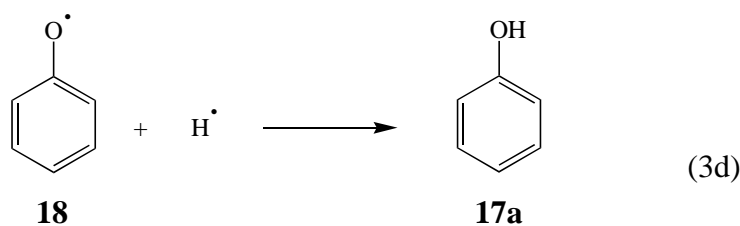
der Einphotonendissoziation,



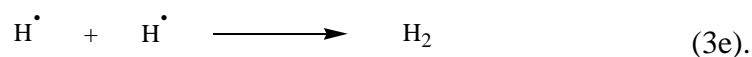
der Elektron-Radikalkation-Rekombination



sowie den Radikalrekombinationen



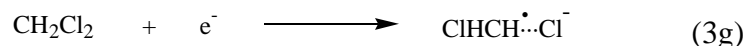
und



Als entscheidender Elementarschritt der Rückreaktion wird das einphotoneninduzierte Elektronenabspaltung



angenommen. Das Edukt $\text{ClHCH}\dot{\text{C}}\text{H}\cdots\text{Cl}^-$ wird durch einen dissoziativen Elektronenanlagerungsprozeß



gebildet (s. Kapitel 4).

Das in Abschnitt 4.2 zusätzlich zum Radikalanion identifizierte Elektronenanlagerungsprodukt CHCl_2^- bleibt in dem hier vorgestellten Modell unberücksichtigt. Dies ist unumgänglich, da die zur Bildung von CHCl_2^- führende Elementarreaktion noch unbekannt ist. Auch ist die quantitative Bestimmung der Elektronenanlagerungsprodukte aufgrund der unbekanntenen experimentellen integralen Absorptionskoeffizienten der entsprechenden IR-Banden bisher nicht möglich.

Die Photonenenergie der vom Hg-Nd-Strahler emittierten Strahlung (4.88 eV) ist ausreichend, um **17a** vom Grundzustand S_0 in den ersten Singulettzustand S_1 ($E_{S_1} = 4.46$ eV) anzuregen und anschließend aus dem langlebigen ersten Triplettzustand T_1 zu ionisieren ($E_g = 7.8$ eV [11], $E_{T_1} = 3.55$ eV). Die Photonenenergie sollte genügend groß sein, um das zuvor erwähnte Elektronenabspaltung von $\text{ClHCH}\dot{\text{C}}\text{H}\cdots\text{Cl}^-$ in festem Argon zu ermöglichen (siehe auch [11]). Eine photoinduzierte Rückreaktion steht ebenfalls im Einklang mit der Beobachtung, daß das Radikalkation **17b** in CH_2Cl_2 dotiertem Argon bei Bestrahlung mit Photonen der Energie $h\nu < 4.35$ eV photostabil ist [26].

Das Nebenprodukt Phenoxyradikal (**18**) entsteht durch einen Einphotonenprozeß aus dem Phenolgrundzustand [31]. Für die Dissoziationsenergie von **17a** in Argonmatrix wird nach Lit. [66, 98] ein um ca. 1 eV gegenüber der Dissoziationsenergie in Gasphase $E_d = (3.81 \pm 0.22)$ eV [99] erhöhter Wert erwartet. Demnach erfolgt die Dissoziation aus dem entsprechend schwingungsangeregten S_1 -Zustand von Phenol und ist damit eine Konkurrenzreaktion zur Schwingungsrelaxation in den Schwingungsgrundzustand dieses elektronischen Zustands. Aufgrund der Beweglichkeit der H-Atome in Argonmatrix werden die möglichen Rekombinationsschritte, die zu **17a** im S_0 - bzw. T_1 -Zustand und Wasserstoff (H_2) führen, im Modell berücksichtigt. **17a** im S_1 -Zustand ist als Produkt der Radikalrekombination aus energetischen Gründen auszuschließen.

Insgesamt werden 10 Spezies (einschließlich der Elektronen e^-) betrachtet, die durch 13 Reaktionsschritte miteinander verknüpft sind (s. Abbildung 11). Im Fall von Phenol wird zwischen mehreren Spezies entsprechend den elektronischen Zuständen S_0 , S_1 und T_1 unterschieden. Sämtliche Reaktionsschritte sind in Tabelle 12 aufgelistet. Zur

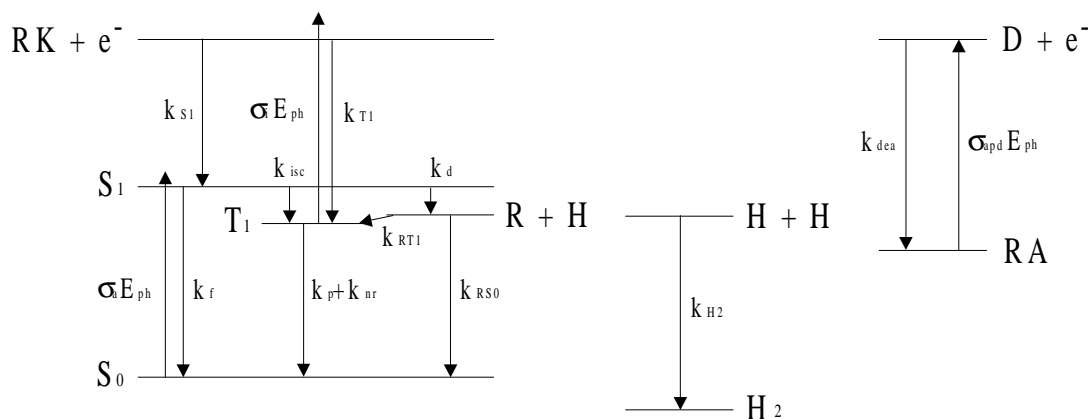


Abbildung 11: Energieniveaudiagramm und Reaktionsschritte des photokinetischen Modells. Zweiphotonenionisierung von Phenol (**17a**; Elektronenzustände S_0 , S_1 , T_1) zum Phenol-Radikalkation (**17b**, RK), photoinduzierte Rückreaktion durch Ionisierung des Elektronenanlageungsprodukts $ClHCH \cdots Cl^-$ (**1b**, RA) zum Akzeptor CH_2Cl_2 (**1a**, D) und Photodissoziation zum Phenoxyradikal (**17c**, R); siehe Text und Tabelle 12.

Vereinfachung wird die strahlungslose Desaktivierung aus dem S_1 -Zustand vernachlässigt. Dies ist für die gewählten experimentellen Bedingungen, insbesondere bei der tiefen Temperatur, eine sehr gute Näherung für aromatische Moleküle [100]. Aufgrund der geringen Bestrahlungsstärke des Hg-Nd-Strahlers erfolgt die Ionisierung von **17a** nahezu ausschließlich aus dem T_1 -Zustand. Die Ionisierung von **17a** aus dem S_1 -Zustand wird daher vernachlässigt. Die Desaktivierung der durch Radikalkation-Elektron-Rekombination populierte S_n - und T_n -Zustände erfolgt sehr schnell [101] und ist daher keine geschwindigkeitsbestimmende Teilreaktion der Gesamtkinetik. Daher wird der strahlungslose Übergang aus höher angeregten Singulett- und Triplettzuständen in den S_1 - sowie T_1 -Zustand im Modell nicht berücksichtigt.

Die den 10 Spezies entsprechenden Differentialgleichungen für die Reaktionsgeschwindigkeiten lassen sich leicht aufstellen. Das weiter unten in Abschnitt 7.6 für die Photoionisierung von TMPD angegebene Differentialgleichungssystem muß hier aufgrund der zur Photoionisierung in Konkurrenz stehenden Photodissoziation von Phenol erweitert werden. Dadurch sind folgende Änderungen am Differentialgleichungssystem notwendig.

$$\frac{d\alpha_{S_0}}{dt} = \dots + k_{RSO}c_0\alpha_R\alpha_H \quad (4a)$$

$$\frac{d\alpha_{S_1}}{dt} = \dots - k_d\alpha_{S_1} \quad (4b)$$

$$\frac{d\alpha_{T_1}}{dt} = \dots + k_{RT1}c_0\alpha_R\alpha_H \quad (4c)$$

$$\frac{d\alpha_R}{dt} = k_d\alpha_{S_1} - (k_{RSO} + k_{RT1})c_0\alpha_R\alpha_H \quad (4d)$$

$$\frac{d\alpha_H}{dt} = k_d\alpha_{S_1} - (k_{RSO} + k_{RT1})c_0\alpha_R\alpha_H - 2k_{H2}c_0\alpha_H^2 \quad (4e)$$

$$\frac{d\alpha_{H_2}}{dt} = k_{H2}c_0\alpha_H^2 \quad (4f)$$

Die Bedeutung der Indizes der auf die Phenolkonzentration vor der Bestrahlung c_0 bezogenen relativen Konzentrationen α , der Querschnitte σ und der Geschwindigkeitskonstanten der Elementarreaktionen k kann der Abbildung 11 oder der Tabelle 12 entnommen werden.

Aufgrund der besonderen Eigenschaften der Argonmatrix ist eine homogene Verteilung der Reaktionsteilnehmer nur zu Beginn der Photoreaktion zu erwarten. Von den Reaktionsteilnehmern werden einzig die Elektronen in Argonmatrix als frei beweglich betrachtet. Eingeschränkte Beweglichkeit ist für die bei der Dissoziation entstehenden Wasserstoffatome bei ausreichender Überschußenergie (größer 1 eV [66, 98]) zu erwarten. Alle weiteren Reaktionsteilnehmer sind in ihrem Matrixkäfig isoliert und damit in der Argonmatrix unbeweglich. Aus diesen Gründen ist im Laufe der Gesamtkinetik keine homogene Verteilung der Reaktionsteilnehmer in der Matrix zu erwarten. Vielmehr ist eine Ortsabhängigkeit der Substanzkonzentrationen entlang der Bestrahlungsrichtung* anzunehmen (siehe auch Abschnitt 7.5).

Um der inhomogenen Verteilung der an der Reaktionskinetik beteiligten Spezies in der Berechnung gerecht zu werden, wurde die Schicht in 50 senkrecht zur Bestrahlungsrichtung angeordnete Teilschichten unterteilt. Die Schichtdicken der Teilschichten wurden wie in Abschnitt 3.2 beschrieben gewählt. Für die Zeitscheiben zur Neu-

* Der Hg-Nd-Strahler ist ein Flächenstrahler, daher gibt es im strengen Sinn keine Bestrahlungsrichtung. Unter Bestrahlungsrichtung wird hier die Senkrechte zur Strahleroberfläche und zur Matrixoberfläche verstanden.

berechnung von $E_{\text{ph},i}$ wurden die Intervalle 10×1 s, 10×5 s, 10×10 s, 12×20 s, 16×50 s und 33×100 s verwendet. Die Berechnung der relativen Konzentrationen erfolgte unter Verwendung der mittleren Bestrahlungsstärke $\bar{E}_{\text{ph},i}$ für die jeweilige Schicht (siehe auch Abschnitt 3.2). Eine Verkleinerung der Zeitscheiben und eine Erhöhung der Schichtenzahl führt zu keiner signifikanten Veränderung der berechneten relativen Konzentrationen.

Die zur Lösung des Differentialgleichungssystems verwendeten Werte für die Querschnitte σ und die Geschwindigkeitskonstanten k sind in Tabelle 12 zusammengestellt. Die Bestrahlungsstärke betrug für alle photoinduzierten Reaktionsschritte $2.35 \times 10^{15} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Von den verschiedenen Konstanten sind nur σ_a und k_p+k_{nr} bei 13 K in Argon bekannt. σ_a wurde aus dem UV/Vis-Spektrum von Phenol in Argonmatrix bestimmt und beträgt $2.44 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$. Aus der experimentellen Phosphoreszenzlebensdauer τ_p in Argonmatrix (s. Abschnitt 6.2) wurde nach $(k_p + k_{nr}) = \tau_p^{-1}$ die Summe der Geschwindigkeitskonstanten der Phosphoreszenz k_p und der strahlungslosen Desaktivierung k_{nr} des T_1 -Zustands berechnet.

Die Geschwindigkeitskonstante der Fluoreszenz k_f wurde aus der in EPA-Glas bei 90 K gemessenen natürlichen Fluoreszenzlebensdauer $\tau_f^n = 45$ ns [102] berechnet. Für aromatische Moleküle ist bei tiefer Temperatur die Annahme, daß die Summe der Quantenausbeuten von Fluoreszenz und Intersystem Crossing eins ist, recht gut erfüllt (vergleiche z. B. [100]). Deshalb kann mit der in EPA bei 77 K gemessenen Fluoreszenzquantenausbeute $\phi_f = 0.40$ [100] und der experimentellen Fluoreszenzlebensdauer $\tau_f = \tau_f^n \phi_f$ die Geschwindigkeitskonstante für das Intersystem Crossing nach $k_{isc} = \phi_{isc} \tau_f^{-1}$ berechnet werden.

Abgesehen von σ_a sind für die verschiedenen Querschnitte des kinetischen Modells keine geeigneten experimentellen Daten verfügbar. Die aktuellen Werte für den Photoionisierungsquerschnitt σ_i und für den Querschnitt der photoinduzierten Elektronenabspaltung σ_{apd} von $\text{ClHCH} \cdots \text{Cl}^-$ wurden durch Anpassung der berechneten an die experimentellen bestrahlungszeitabhängigen Konzentrationen erhalten. Bemerkenswert ist dabei, daß die Werte durch die Anpassung recht genau festgelegt sind. σ_i ist durch die Anfangssteigung der zeitabhängigen Radikalkationenkonzentration bestimmt, während σ_{apd} maßgeblich die Krümmung dieser Kurve beeinflusst. In Analogie zu σ_i ist die Geschwindigkeitskonstante der Dissoziation k_d durch Anpassung an die Anfangssteigung der zeitabhängigen Phenoxyradikalkonzentration festgelegt.

Tabelle 12: Querschnitte σ und Geschwindigkeitskonstanten k aller Elementarschritte des kinetischen Modells zur Photoionisierung von Phenol. ^a

	Reaktionsschritt ^b	σ oder k
(1)	$S_0 \xrightarrow{h\nu} S_1$ Lichtabsorption	$\sigma_a = 2.44 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$
(2)	$S_1 \longrightarrow S_0$ Fluoreszenz	$k_f = 2.2 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$
(3)	$S_1 \longrightarrow T_1$ Intersystem Crossing	$k_{isc} = 3.3 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$
(4)	$T_1 \longrightarrow S_0$ Phosphoreszenz	$k_p + k_{nr} = 0.293 \text{ s}^{-1}$
(5)	$T_1 \xrightarrow{h\nu} RK + e^-$ Photoionisierung	$\sigma_i = 2.3 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$
(6)	$S_1 \longrightarrow R + H$ Photodissoziation	$k_d = 8.0 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$
(7)	$RK + e^- \longrightarrow S_1$ Kation-Elektron-Rekombination (S_1)	$k_{S1} = 2.9 \times 10^{13} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
(8)	$RK + e^- \longrightarrow T_1$ Kation-Elektron-Rekombination (T_1)	$k_{T1} = 3 k_{S1}$
(9)	$R + H \longrightarrow S_0$ Radikal-Wasserstoff-Rekombination (S_0)	$k_{RS0} = 9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
(10)	$R + H \longrightarrow T_1$ Radikal-Wasserstoff-Rekombination (T_1)	$k_{RT1} = 3 k_{RS0}$
(11)	$H + H \longrightarrow H_2$ Wasserstoffrekombination	$k_{H2} = 100 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
(12)	$D + e^- \longrightarrow RA$ Dissoziative Elektronenanlagerung	$k_{dea} = 1 \times 10^{12} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
(13)	$RA \xrightarrow{h\nu} D + e^-$ Assoziative Elektronenabspaltung	$\sigma_{apd} = 2.6 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$

a) Zur Bestimmung der Konstanten siehe Text.

b) Es wurden folgende Symbole verwendet: Elektronenzustände des Phenols (S_0 , S_1 , T_1), Elektron (e^-), Phenol-Radikalkation (RK), Phenoxyradikal (R), Wasserstoffatom (H), Wasserstoff (H_2), Dichlormethan (D) und komplexes Dichlormethan-Radikalanion (RA, genaue Struktur siehe Kapitel 4)

Der für den Ionierungsquerschnitt von Phenol erhaltene Wert von $\sigma_i(254 \text{ nm}) = 2.3 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ entspricht dem für gasförmiges Toluol bei 267 nm und Anilin bei 294 nm gemessenen Wert von $2.0 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ [103]. Der Querschnitt der photoinduzierten Elektronenabspaltung von **1b** bei der Anregungswellenlänge 254 nm beträgt nach der Berechnung $2.6 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$. Dieser Querschnitt wurde für das Chloridion in Gasphase als Funktion der Wellenlänge gemessen [104]. Er beträgt bei 254 nm $1.3 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$, fällt aber zu kleinerer Photonenenergie dramatisch ab. Da die photoinduzierte Elektronenabspaltung von **1b** in festem Argon nach [25] in diesem Bereich stattfindet, ist ein gegenüber dem Chloridion in Gasphase deutlich verringerter Querschnitt verständlich.

Die Geschwindigkeitskonstanten für die Elektronenanlagerung von in flüssigen Kohlenwasserstoffen gelösten Akzeptoren beträgt typischerweise $10^{11} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bis $10^{13} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [105, 106]. Da k_{dea} in festem Argon auch für andere Akzeptoren nicht

bekannt ist, wurde für diese Konstante ein im Hinblick auf den oben angegebenen Wertebereich repräsentativer Wert von $1 \times 10^{12} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ angenommen. Ein um Größenordnungen variiertes Wert für k_{dea} bei gleichzeitiger Anpassung der Geschwindigkeitskonstanten k_{S1} führt zu praktisch unveränderten relativen Substanzkonzentrationen (wegen der dreifachen Entartung des Triplettzustands wurde für k_{T1} der dreifache Wert von k_{S1} postuliert). Nachdem k_{dea} festgelegt worden war, ergab sich bei der Anpassung der berechneten Konzentrationskurven an die experimentellen Daten für die Geschwindigkeitskonstante der Kation-Elektron-Rekombination k_{S1} der in Tabelle 12 angegebene Wert.

Die Geschwindigkeitskonstante für die Rekombination zweier Wasserstoffatome k_{H2} wurde in Stickstoffmatrix bei 11.5 K gemessen und beträgt $1.69 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [107]. Bei 4.2 K und ansonsten unveränderten experimentellen Bedingungen sind die Wasserstoffatome in Matrix stabil. Eine Rekombination der Wasserstoffatome zu Wasserstoffmolekülen findet praktisch nicht statt. Bei einer Temperatur von 13 K ist in Argonmatrix daher eine im Vergleich zur Stickstoffmatrix bei 11.5 K größere Konstante k_{H2} zu erwarten. Aus diesem Grund wurde k_{H2} zur numerischen Lösung des Differentialgleichungssystems variiert und an die experimentellen Ergebnisse angepaßt.

Radikalrekombinationen sind im allgemeinen diffusionskontrollierte Reaktionen. Daher ist für k_{H2} ein Wert in identischer Größenordnung wie für die Summe der Geschwindigkeitskonstanten k_{RS0} und k_{RT1} der Phenoxyradikal-Wasserstoff-Rekombination zu erwarten. Außerdem ist zur Anpassung von k_{H2} dem experimentellen Befund, daß nach 10 min keine Änderung der spektroskopisch verfolgbaren Edukt- und Produktkonzentrationen beobachtbar ist, Rechnung zu tragen. Die erhaltene Geschwindigkeitskonstante $k_{\text{H2}} = 100 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ist erheblich größer als die bei 11.5 K in Stickstoffmatrix erhaltene Konstante.

Als Produkt der Radikalrekombination des Phenoxyradikals (**18**) mit atomarem Wasserstoff wird Phenol (**17a**) im S_0 -Grundzustand und im T_1 -Zustand erwartet. Eine Rekombination der Radikale zu Phenol im S_1 -Zustand ist aus energetischen Gründen unwahrscheinlich, da die kinetische Energie des Wasserstoffatoms vor der Rekombination mindestens 0.65 eV ($E_{\text{S1}} - E_{\text{d}}$) betragen müßte. Für die Geschwindigkeitskonstanten k_{RS0} und k_{RT1} der oben beschriebenen Elementarschritte sind keine experimentellen Literaturdaten verfügbar. Die Anpassung der berechneten an die experimentellen Konzentrationskurven liefert für die Summe aus k_{RS0} und k_{RT1} einen recht genauen Wert. Die Werte der beiden Geschwindigkeitskonstanten können nicht ermittelt werden,

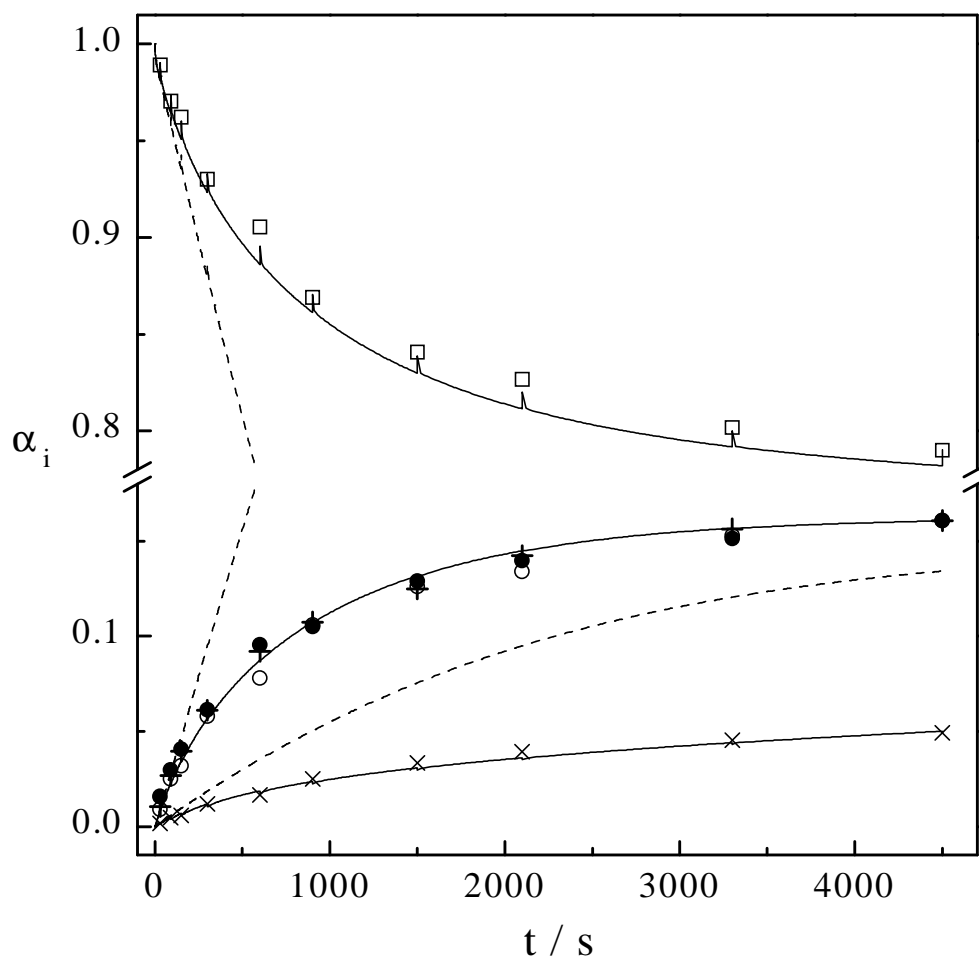


Abbildung 12: Relative Konzentrationen α_i in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit bei resonanter TPI von Phenol (**17a**) in mit CH_2Cl_2 (**1a**) dotiertem festem Argon durch Hg-Nd-Bestrahlung. Die abgebildeten Kurven von **17a** im S_0 -Zustand, dem Phenol-Radikalkation (**17b**) und dem Phenoxyradikal (**18**) basieren auf den Berechnungsergebnissen unter Berücksichtigung der Elementarschritte für die Hinreaktion (---) sowie für alle Elementarschritte (—). Die Datenpunkte repräsentieren die experimentell UV/Vis-spektroskopisch (\square **17a** im S_0 -Zustand, \circ **17b**, \times **18**) und IR-spektroskopisch (\bullet **17b**, $+$ $\text{ClHCH}\cdots\text{Cl}^-$ [**1b**]) ermittelten relativen Konzentrationen.

da selbst bei Berücksichtigung nur eines der beiden Elementarschritte keine Änderung der berechneten relativen Konzentrationen festzustellen ist. Es wurde daher der Konstanten k_{RTI} wegen der dreifachen Entartung des Triplettzustands der dreifache Wert von $k_{\text{RS0}} = 9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ zugewiesen.

In Abbildung 12 sind die spektroskopisch ermittelten und die berechneten relativen Konzentrationen α_i des Eduktes **17a**, der Hauptprodukte **17b** und **1b** und des Nebenprodukts **18** als Funktionen der Bestrahlungszeit t dargestellt. Die zur Registrierung der Spektren notwendigen Bestrahlungsunterbrechungen von etwa einer Stunde sind auf der Zeitskala nicht berücksichtigt.

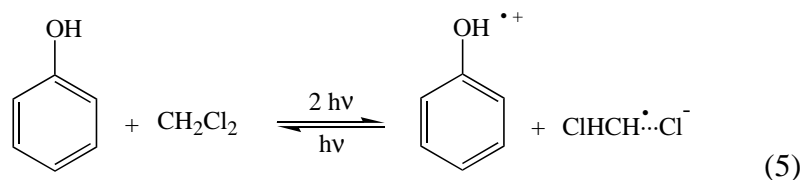
Die relativen Konzentrationen von **17b** und **1b**, α_{RK} und α_{RA} , konnten IR-spektroskopisch für die verschiedenen Bestrahlungszeiten nur relativ zueinander bestimmt werden und wurden daher auf den UV/Vis-spektroskopisch erhaltenen Wert $\alpha_{RK}(4500\text{ s})$ kalibriert. Die auf diese Weise IR-spektroskopisch ermittelten relativen Konzentrationen α_{RK} und α_{RA} stimmen dann bei allen Bestrahlungsunterbrechungen mit den UV/Vis-Daten für α_{RK} sehr gut überein. Die Photoionisierungsreaktion von **17a** zum Radikalkation **17b** verläuft unvollständig und strebt einem Quasigleichgewicht mit ca. 20 %igem Umsatz zu. Der Umsatz zum Nebenprodukt **18** beträgt zu Beginn der Bestrahlung ca. 18% des Umsatzes zu **17b** und steigt mit zunehmender Bestrahlungszeit auf ca. 31 % bei $t = 4500\text{ s}$ an.

In Abbildung 12 sind die aufgrund der Berechnungen erhaltenen Ergebnisse unter Berücksichtigung der Elementarschritte der Hinreaktion (Reaktionsschritte 1 bis 6 in Tabelle 12, ---) sowie unter Berücksichtigung aller in Tabelle 12 angegebenen Elementarschritte (—) graphisch dargestellt. Die Unstetigkeitsstellen der berechneten relativen Konzentrationen von **17a** und **18** gehen auf Konzentrationsänderungen während der Dunkelphasen zurück. Diese Konzentrationsänderungen beschränken sich stets auf die ersten Minuten einer Dunkelphase und damit auf einen Zeitraum, in dem die Konzentrationen noch nicht spektroskopisch verfolgt wurden. Für den Vergleich mit den experimentellen Daten sind die oberen (**17a**) bzw. unteren (**18**) Werte der Sprungstellen zu betrachten. Im übrigen ergeben sich bei der Annahme kontinuierlicher Bestrahlung Kurven, die bei nicht zu kleinen Bestrahlungszeiten weitgehend deckungsgleich mit denen der Abbildung 12 sind.

Für kurze Bestrahlungszeiten stimmen die berechneten Konzentrations-Zeit-Kurven unter ausschließlicher Berücksichtigung der Hinreaktionsschritte sehr gut mit den experimentellen Daten überein. Bemerkenswert ist die zu längeren Bestrahlungszeiten auftretende deutliche Abweichung der berechneten von den experimentell ermittelten Konzentrationen. Die Ergänzung der Kinetik durch die Rückreaktionsschritte der einphotoneninduzierten Elektronenabspaltung, der Elektron-Radikalkation-Rekombination (Gleichungen 3f und 3c) sowie der Radikalrekombination (Gleichungen 3d und

3e) führt zu sehr guter Übereinstimmung von Theorie und Experiment auch für längere Bestrahlungszeiten (s. Abbildung 12).

Das photochemische Quasigleichgewicht der Redoxreaktion



ist bei $t = 4500$ s praktisch erreicht. Aufgrund der Photodissoziation von Phenol wird den Berechnungen zufolge bei weiterer Bestrahlung eine langsame Abnahme der Radikalkationenkonzentration erwartet. Eine gemessene Verminderung der Radikalkationenkonzentration bei deutlich verlängerter Bestrahlungszeit [108] ist möglicherweise darauf zurückzuführen.

7 Kinetik der Photoionisierung von TMPD in festem Argon

7.1 UV/Vis-Absorptionsspektrum des TMPD-Radikalkations

Abbildung 13 zeigt die UV/Vis-Absorptionsspektren von TMPD (**16a**) und $\text{TMPD}^{\cdot+}$ (**16b**) in einer mit CH_2Cl_2 (**1a**) dotierten Argonmatrix. Der molare Extinktionskoeffizient ϵ von **16a** in Argonmatrix wurde unter der Annahme erhalten, daß die Summe der integralen Absorptionskoeffizienten der beiden energieniedrigsten Absorptionsbanden in festem Argon mit der in flüssigem Hexan identisch ist.

Nach 15-minütiger Bestrahlung setzen sich den UV/Vis-Spektren zufolge etwa 65 % des TMPD (Anfangskonzentration $c_0 = 2.89 \times 10^{-3} \text{ M}$, Schichtdicke $d = 73 \mu\text{m}$, Bestrahlungsstärke $E_{\text{ph}} = 1.05 \times 10^{15} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$) zum $\text{TMPD}^{\cdot+}$ um. Sowohl nach den UV/Vis-spektroskopischen als auch nach IR-spektroskopischen Untersuchungen (s.

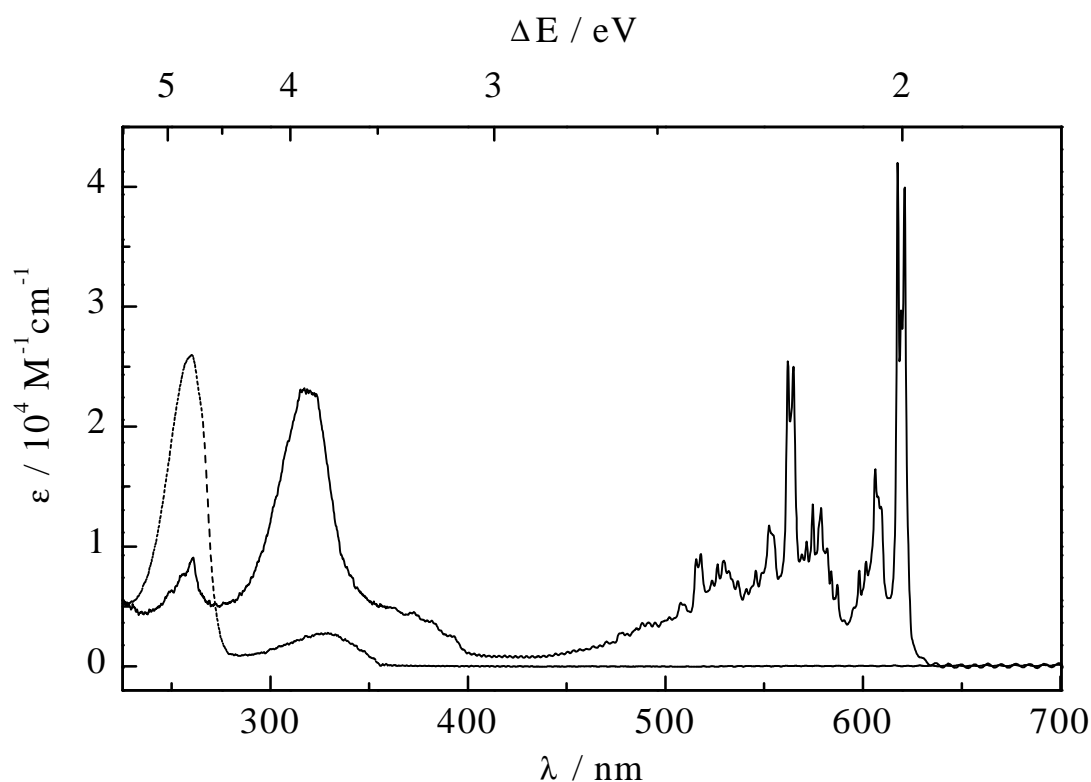


Abbildung 13: Untergrundkorrigierte UV/Vis-Absorptionsspektren (molarer dekadischer Absorptionskoeffizient ϵ gegen Wellenlänge λ und Absorptionsenergie ΔE) von TMPD (**16a**, --) und $\text{TMPD}^{\cdot+}$ (**16b**, —) in mit Dichlormethan dotierter Argonmatrix. Das Spektrum von $\text{TMPD}^{\cdot+}$ ist ein Differenzspektrum (vgl. Text).

Abschnitt 5.2) waren auch nach dreistündiger UV-Bestrahlung bei 254 nm keine weiteren Photoprodukte des TMPD nachweisbar. Das UV/Vis-Spektrum von **16b** wurde durch Differenzbildung der gewichteten Spektren vor und nach der Bestrahlung erhalten. ϵ von $\text{TMPD}^{\cdot+}$ konnte aus den Spektren einer bestrahlten Argonmatrix unter der Annahme, daß **16b** das einzige Photoprodukt in festem Argon ist, bestimmt werden. Der so erhaltene integrale Absorptionskoeffizient \mathcal{A} von $\text{TMPD}^{\cdot+}$ im Bereich von 1.90 - 2.90 eV (653.6 - 427.4 nm) ist mit dem in festem 3-Methylpentan bestimmten nahezu identisch.

Nach dem Photoelektronenspektrum von **16a** [109] entsprechen die Banden von **16b** in festem Argon für $\lambda > 420$ nm der Anregung in den ersten und zweiten angeregten Elektronenzustand. Im Vergleich mit den in organischem Glas [110-112], in Polymermatrix [113] sowie in N_2 -Matrix [27] registrierten UV/Vis Spektren von **16b** zeigen die Absorptionsbanden im Bereich 1.90 - 2.90 eV (653.6 - 427.4 nm) in Argonmatrix eine deutlich ausgeprägtere Schwingungsfeinstruktur. Daraus resultierend ist auch der molare dekadische Absorptionskoeffizient am Bandenmaximum in Argon $\epsilon_{\text{max}}(617.6 \text{ nm}) = (42000 \pm 1200) \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ etwa doppelt so groß wie in den anderen Medien.

7.2 Lumineszenzspektren von TMPD und TMPD-Radikalkation

Das Fluoreszenzspektrum von TMPD (**16a**) ist in den organischen Gläsern Methylcyclopentan/Isopentan (Verhältnis 1:1 [114]) und 3-Methylpentan [115] sowie bei Raumtemperatur in Cyclohexan [116] und Acetonitril [117] gemessen worden. Das Fluoreszenzspektrum und die erste UV/Vis-Absorptionsbande von TMPD in festem Argon sind in Abbildung 14 dargestellt. Die beiden Banden sind spiegelbildlich zueinander angeordnet, und die Fluoreszenzbande mit einem Maximum bei $(3.16 \pm 0.02) \text{ eV}$ ($[392 \pm 2] \text{ nm}$) weist wie die Banden in Lit. [114-117] keine erkennbare Schwingungsfeinstruktur auf. Eine Bestimmung des 0-0-Übergangs für die UV-Anregung und die Fluoreszenz ist aus diesem Grund nur schwer möglich. Die Energie der 0-0-Übergänge für die Anregung und die Emission von TMPD wurde daher näherungsweise aus dem Schnittpunkt der UV/Vis-Absorptionsbande mit der Fluoreszenzbande ermittelt und beträgt 3.50 eV (354 nm). Der so erhaltene Wert ist nur bei einer Stokes-Verschiebung von Null genau bestimmt und ansonsten mit einem Fehler von mindestens dem halben Wert der vorliegenden Stokes-Verschiebung behaftet.

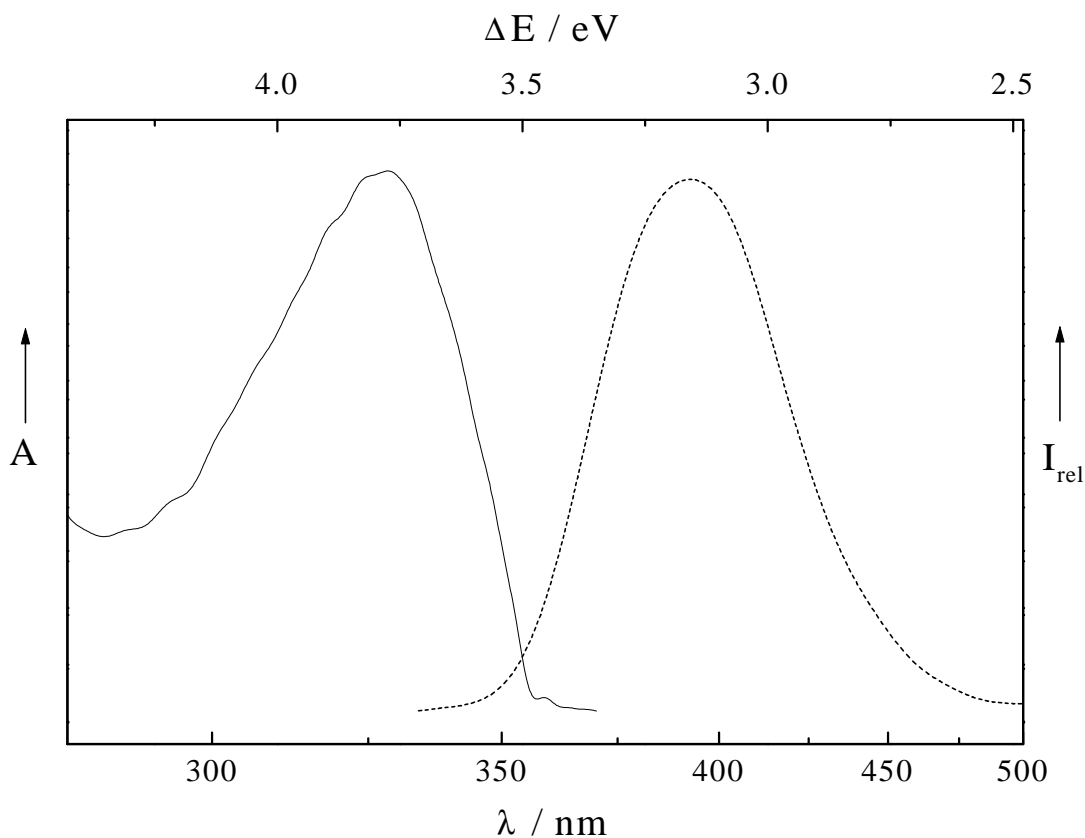


Abbildung 14: Fluoreszenzspektrum (---, relative Intensität I_{rel} gegen Wellenlänge λ und Photonenenergie ΔE) und UV/Vis-Absorptionsspektrum (—, relatives Absorptionsvermögen A gegen Wellenlänge λ und Anregungsenergie ΔE) von TMPD (**16a**) in Argon bei 13 K.

In Abbildung 15 ist das Phosphoreszenzspektrum von TMPD in Argonmatrix dargestellt. Die Phosphoreszenzbande mit einem Maximum bei (2.70 ± 0.01) eV ($[459 \pm 1]$ nm) weist eine schwache Schwingungsfeinstruktur auf und ist damit der bei 4.2 K in Oktan gemessenen Phosphoreszenzbande [118] sehr ähnlich. Im Gegensatz dazu weist die Phosphoreszenzbande in organischen Gläsern [114, 115] keine erkennbaren Schwingungsfeinstrukturen auf. Die 0-0-Übergangsenergie der Phosphoreszenz beträgt (2.86 ± 0.01) eV ($[434 \pm 2]$ nm) und ist damit gegenüber dem in festem Oktan gemessenen 0-0-Übergang (2.82 eV) um 0.04 eV hypsochrom verschoben.

Die Fluoreszenz-, Fluoreszenzanregungs- und UV/Vis-Absorptionsspektren von $\text{TMPD}^{\cdot+}$ (**16b**) in festem Argon sowie in einem iso-Pentan/Methylcyclopentan-Glas (Mischungsverhältnis 1:1) bei 77 K sind in Abbildung 16 dargestellt. Die im organischen Glas gemessene Fluoreszenzbande mit einem 0-0-Übergang der Energie

(1.93 ± 0.01) eV ($[644 \pm 2]$ nm) ist mit der unter vergleichbaren Bedingungen gemessenen Bande in [110] identisch. Die Fluoreszenzanregungsbanden von **16b** sind den UV/Vis-Absorptionsbanden in Form und Lage sehr ähnlich. Die Stokes-Verschiebung zwischen der Anregungs- und Fluoreszenzbande beträgt in Argonmatrix 0.02 eV.

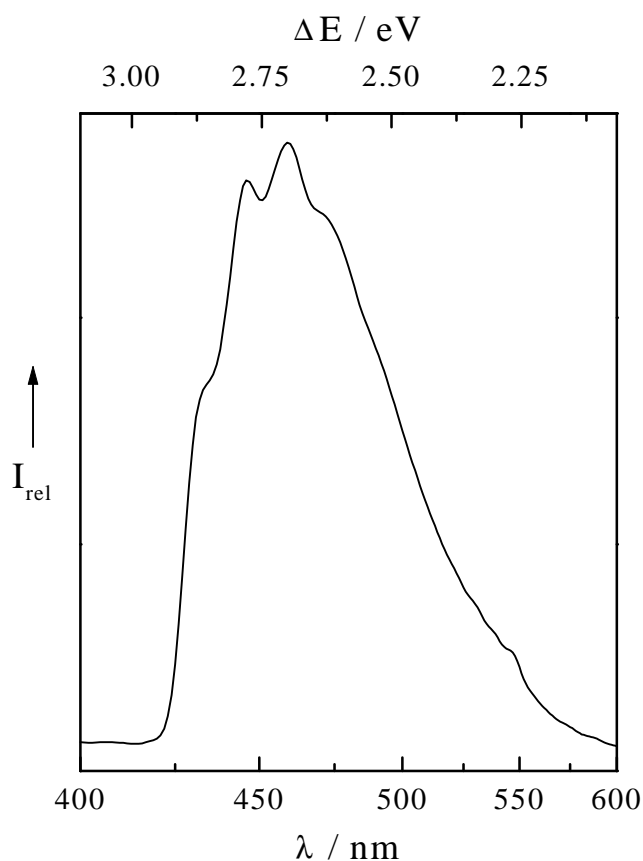


Abbildung 15: Phosphoreszenzspektrum (relative Intensität I_{rel} gegen Wellenlänge λ und Photonenenergie ΔE) von TMPD (**16a**) in Argon bei 13 K.

Die Fluoreszenz-, Fluoreszenzanregungs- und UV/Vis-Absorptionsbanden von **16b** in Argonmatrix weisen im Vergleich zu den im organischen Glas erhaltenen Banden deutlich ausgeprägte Schwingungsfeinstrukturen auf. Das Fluoreszenzanregungsspektrum ist im Vergleich zum UV/Vis-Absorptionsspektrum (spektrale Auflösung von 0.8 nm) mit einer verminderten spektralen Auflösung von 10 nm gemessen worden. Die Fluoreszenzanregungsbande ist bis auf die dadurch bedingte weniger ausgeprägte Schwingungsstruktur der UV/Vis-Absorptionsbande sehr ähnlich. Die Fluoreszenz von **16b** erfolgt aus dem ersten angeregten Dublettzustand. Die dargestellten UV/Vis-Absorptionsbanden und die Fluoreszenzanregungsbanden entsprechen einer elektronischen Anregungen von **16b** in den D_1 -Zustand und den D_2 -

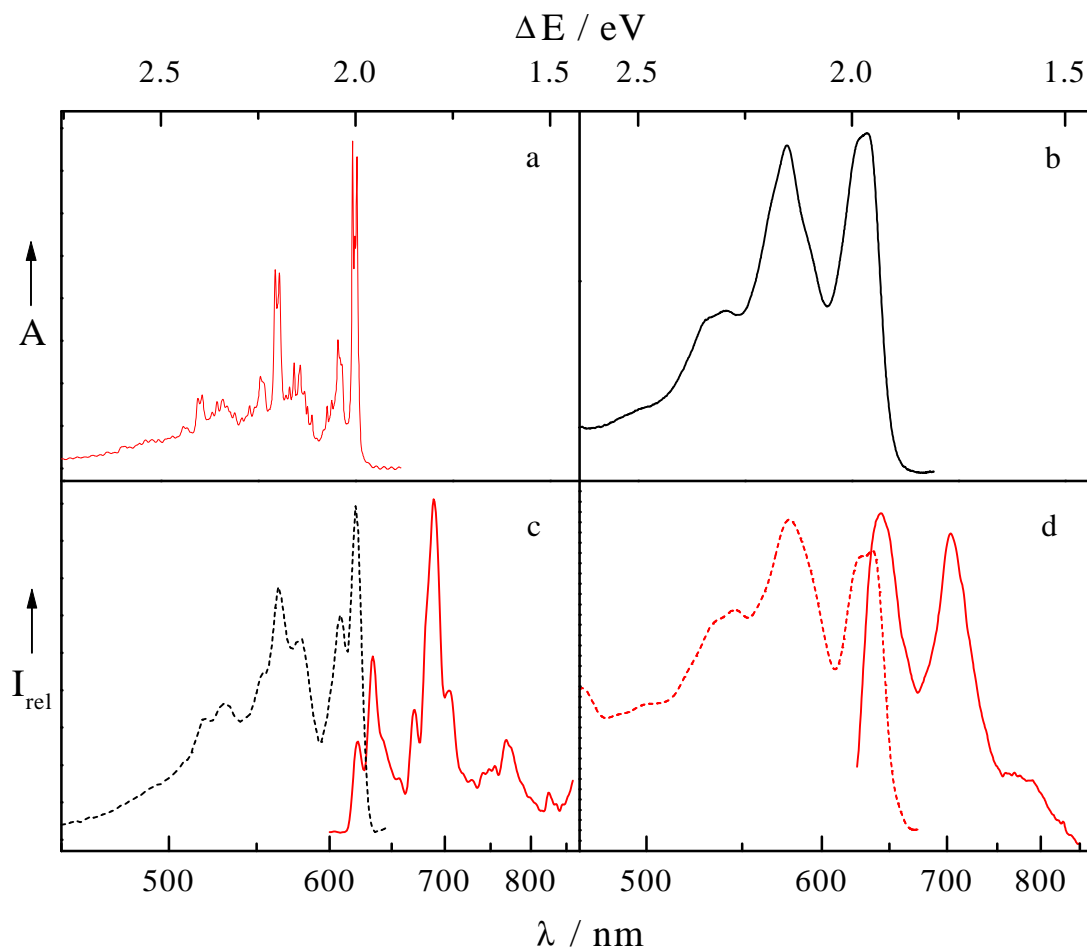


Abbildung 16: Absorptionsspektren von TMPD^{+} (Absorptionsvermögen A gegen Wellenlänge λ und Photonenenergie ΔE) in (a) Argon bei 13 K und (b) iso-Pentan/Methylcyclopentan-Glas bei 77 K. Fluoreszenzspektren (—, relative Intensität I_{rel} gegen Wellenlänge λ und Photonenenergie ΔE) und Fluoreszenzanregungsspektrum (---, relative Intensität I_{rel} gegen Wellenlänge λ und Anregungsenergie ΔE) von TMPD^{+} in (c) Argonmatrix und (d) iso-Pentan/Methylcyclopentan-Glas.

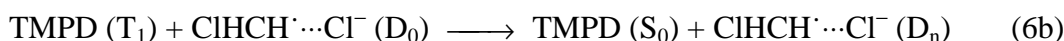
Zustand. Die Fluoreszenzbande mit einem absoluten Maximum bei (1.800 ± 0.003) eV ($[689 \pm 1]$ nm) weicht deshalb in der Bandenform vom Spiegelbild der Fluoreszenzanregungsbande erkennbar ab. Die in der Energie niedrigste Schwingungsteilbande der Fluoreszenz in festem Argon ist im Vergleich zum 0-0-Übergang der elektronischen Anregung deutlich in der Intensität vermindert. Dies wird auf die partielle Reabsorption des Lumineszenzlichtes durch die Matrix zurückgeführt, da die 0-0-Übergänge der Fluoreszenz und der Absorption bei 1.996 ± 0.003 eV

([621 ± 1] nm) bzw. 2.000 ± 0.006 eV ([620 ± 2] nm) im Rahmen der Meßgenauigkeit mit gleicher Energie erfolgen.

7.3 Phosphoreszenzlebensdauer von TMPD

Die Messung der Lebensdauer des TMPD-Triplettzustands in mit CH₂Cl₂-dotierter Argonmatrix ist durch Phosphoreszenzlöschung erschwert. Die gemessene Phosphoreszenzlebensdauer in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit der Matrix ist in Abbildung 17 dargestellt. Die Substanzkonzentrationen der dieser Messung zugrundeliegenden Matrix mit der Schichtdicke $d = 8.39 \times 10^{-3}$ cm betragen zu Beginn der Bestrahlung $c_0(\text{TMPD}) = 4.96 \times 10^{-3}$ M und $c_0(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 8.01 \times 10^{-2}$ M. Die Phosphoreszenzlebensdauer wurde im Verlauf der Bestrahlung durch Phosphoreszenzlöschung von 2.47 s auf ca. 2.22 s erniedrigt. Die erhöhte Geschwindigkeit der Phosphoreszenzlöschung mit dem Fortschreiten der Photoionisierung kann mit der Desaktivierung des TMPD-Triplettzustands durch eines oder mehrere Produkte erklärt werden. Die Phosphoreszenzlöschung von **16a** könnte durch einen bimolekularen Desaktivierungsprozess nach dem Coulomb-Mechanismus erfolgen.

Der Coulomb-Mechanismus der strahlungslosen Energieübertragung [119] vom TMPD-Triplettzustand zum Dublettgrundzustand des Radikalkations **16b** oder des Radikalanions **1b** (Gleichung 6a und b) kann über Entfernungen bis ca. 100 Å wirksam sein.



In [120] wurden hierzu analoge Energieübertragungen zwischen Benzophenonen im Triplettzustand und Nitroxylradikalen im Dublettgrundzustand nachgewiesen. Eine Energieübertragung nach dem Coulomb-Mechanismus ist allerdings für den Energiedonator TMPD im T₁-Zustand bisher unbekannt.

Es soll daher geprüft werden, ob alle Voraussetzungen (siehe hierzu [119]) für das Auftreten einer Energieübertragung nach diesem Mechanismus erfüllt sind. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Energieübertragung ist proportional zur Quantenausbeute der Phosphoreszenz Φ_p und der Lebensdauer von **16a** im T₁-Zustand [119], die mit $\tau_p \approx 2.47$ s verhältnismäßig lang ist. Φ_p ist in festem Argon nicht bekannt, jedoch wird aufgrund der tiefen Temperatur und einer in 3-Methylpentan bei 77 K gemessenen Quantenausbeute für das Intersystem-Crossing von $\Phi_{isc} = 0.27$ [121] eine hohe

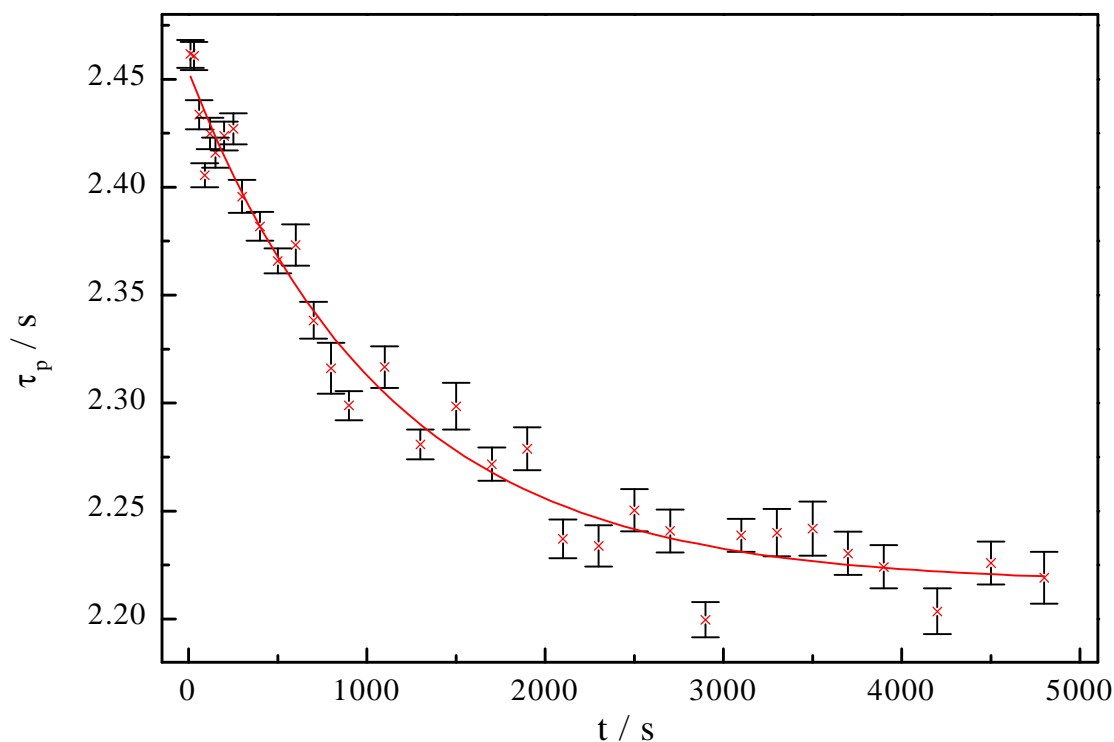


Abbildung 17: Phosphoreszenzlebensdauer von TMPD τ_p in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit t . Die angegebenen Fehler entsprechen den bei der Bestimmung von τ_p aus den gemessenen Abklingkurven erhaltenen Standardabweichungen. Als Ausgleichskurve wurde die Exponentialfunktion $\tau_p = (2.217 + 0.237e^{-t/1100})$ s berechnet.

Phosphoreszenz-Quantenausbeute erwartet. Die für einen Energietransfer nach dem Coulomb-Mechanismus notwendige Überlappung des Phosphoreszenzspektrums des Energiedonators **16a** mit dem Absorptionsspektrum des Energieakzeptors **16b** ist im Spektralbereich von 450 - 600 nm erfüllt (siehe hierzu auch Abbildungen 13 und 15). Eine Absorptionsbande von **1b** ist im Energiebereich der TMPD-Phosphoreszenz unbekannt (s. Abschnitt 4.2). Eine Phosphoreszenzlöschung durch **1b** nach dem Coulomb-Mechanismus der strahlungslosen Energieübertragung kann daher ausgeschlossen werden. Die hier diskutierte Energieübertragung zwischen einem Triplett- und einem Dublettmolekül ist spinverboten, kann aber aufgrund der sehr langen Lebensdauer des Triplettzustands von **16a** im Vergleich zur Desaktivierung des Triplettzustands immer noch effizient sein [122]. Ob dieser Mechanismus der Phosphoreszenzlöschung von TMPD in Argonmatrix zugrundeliegt, kann aufgrund der vorliegenden Ergebnisse nicht geklärt werden.

Wie für abstandsabhängige Desaktivierungsprozesse zu erwarten ist, führt eine Vergrößerung des mittleren Abstandes zwischen dem im angeregten Zustand befindlichen Energiedonator **16a** und dem Phosphoreszenzlöcher durch Verringerung der Konzentration dieser Spezies letztendlich zum Ausbleiben der Phosphoreszenzlöschung. Schon die Halbierung der TMPD-Anfangskonzentration auf $c_0(\text{TMPD}) = 2.62 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ und die damit verbundene Vergrößerung des mittleren Abstands der Energiedonatoren und -akzeptoren bewirkt bemerkenswerterweise das Ausbleiben der Phosphoreszenzlöschung. Im Rahmen der Meßgenauigkeit ist bei fortschreitender Photoionisierung keine Verringerung der Phosphoreszenzlebensdauer festzustellen. Die aus 33 Einzelmessungen bestimmte Phosphoreszenzlebensdauer beträgt $(2.45 \pm 0.10) \text{ s}$ und steht in Übereinstimmung mit der oben bei kurzen Bestrahlungszeiten gemessenen Lebensdauer von 2.47 s. Ähnliche Werte wurden in 3-Methylpentan bei 77 K mit $\tau_p = (2.4 \pm 0.1) \text{ s}$ [112], $\tau_p = 2.15 \text{ s}$ [123] und $\tau_p = 2.7 \text{ s}$ [124] gemessen.

7.4 Abhängigkeit der TMPD-Radikalkationenkonzentration von der Bestrahlungsstärke

Die durch Bestrahlung mit zwei unterschiedlichen Bestrahlungsstärken E_{ph} (Verhältnis 2.06:1) in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer ermittelten $\text{TMPD}^{\cdot+}$ -Konzentrationen sind in Abbildung 18 dargestellt. Um vergleichbare experimentelle Bedingungen (Schichtdicke d , Anfangskonzentration an **16a** $c_0(\text{TMPD})$ und **1a** $c_0(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$) sowie optische Eigenschaften der Matrix) sicherzustellen, wurden die beiden Bestrahlungsreihen an zwei getrennten Matrixbereichen derselben Matrix ($d = 90 \mu\text{m}$, $c_0(\text{TMPD}) = 1.15 \times 10^{-2} \text{ M}$ und $c_0(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 8.01 \times 10^{-2} \text{ M}$) ausgeführt. Die $\text{TMPD}^{\cdot+}$ -Konzentrationen waren bis ca. $2 \times 10^{-4} \text{ M}$ (dies entspricht einem 2 %igen Umsatz an TMPD) in beiden Matrixbereichen linear von der Bestrahlungszeit abhängig. Die Steigungen der berechneten Nullpunktsgerechten betragen $1.07 \times 10^{-6} \text{ M s}^{-1}$ und $0.24 \times 10^{-6} \text{ M s}^{-1}$. Dies entspricht einem Verhältnis der Steigungen von 4.46:1.

Eine lineare Abhängigkeit der Konzentration $c(\text{TMPD}^{\cdot+})$ von der Bestrahlungszeit t ist solange zu erwarten bis die Rückreaktion nicht mehr zu vernachlässigen ist. Aufgrund des anfänglichen Absorptionsvermögens von $A \approx 2.7$ bei der Anregungswellenlänge 254 nm findet die Reaktion, zumindest zu Beginn der Bestrahlung, hauptsächlich nahe der bestrahlten Oberfläche der Matrix statt (siehe auch Abschnitt 7.5). Daher sind Abweichungen in der Schichtdicke und mögliche lokale Variationen der Anfangskonzentration $c_0(\text{TMPD})$ für die gemessenen Verhältnisse der Produktkon-

zentrationen nur von geringer Bedeutung. Somit ist die in beiden Matrixbereichen gemessene 10 %ige Abweichung der Anfangskonzentration $c_0(\text{TMPD})$ für die aus diesem Experiment zu ziehende Schlußfolgerung unbedeutend.

Das Verhältnis der anfänglich konstanten Reaktionsgeschwindigkeiten weicht mit nur $\sim 5\%$ unwesentlich von dem bei exakter quadratischer Bestrahlungsstärkeabhängigkeit erwarteten Wert ab. Daraus wird geschlossen, daß die Photoionisierung von TMPD (**16a**) unter den gegebenen experimentellen Bedingungen ein resonanter Zweiphotonenprozeß ist (siehe auch Abschnitt 7.6).

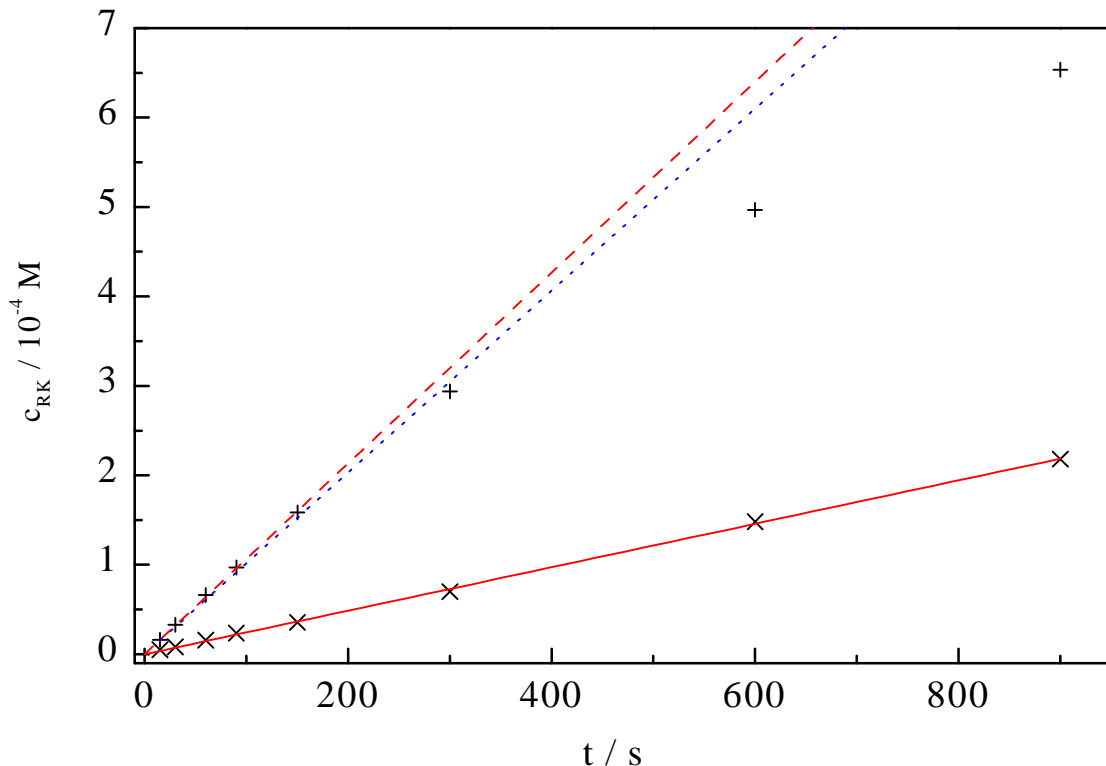


Abbildung 18: Konzentration von TMPD^+ (**16b**) c_{RK} in mit Dichlormethan dotierter Argonmatrix in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit t . Die Datenpunkte + und \times entsprechen den gemessenen Konzentrationen c_{RK} bei den verwendeten Bestrahlungsstärken (Verhältnis 2.06:1). Die Ausgleichsgeraden (—) und (---) wurden unter Berücksichtigung aller Datenpunkte mit $c_{RK} < 2 \times 10^{-4} M$ erhalten. Aus der Ausgleichsgeraden (—) wurde die bei Zweiphotonenionisierung von TMPD (**16a**) erwartete Funktion $c_{RK}(t)$ für die größere der verwendeten Bestrahlungsstärken ermittelt (.....).

Die Einphotonenionisierung von **16a** in mit CCl_4 dotiertem festen Argon oder Stickstoff bei Bestrahlung mit Photonen der Energie 3.96 eV ($\lambda = 313$ nm) nach Lit. [27] steht im Widerspruch zu den Ergebnissen dieser Arbeit. Neue Untersuchungen unter vergleichbaren experimentellen Bedingungen in Argonmatrix bestätigen dieses Ergebnis nicht. Es konnte vielmehr wie auch bei Verwendung von CH_2Cl_2 als Elektronenakzeptor ein Zweiphotonenmechanismus der Photoionisierung von TMPD nachgewiesen werden [125].

7.5 Inhomogene Verteilung der Reaktionsteilnehmer in fester Lösung

Die Berechnungen zur Kinetik photochemischer Reaktionen in fester Lösung (siehe auch [126]) wird durch die nach Reaktionsbeginn resultierende inhomogene Verteilung der Reaktionsteilnehmer in der Bestrahlungsrichtung erschwert. Eine homogene Verteilung der Edukt- und Produktmoleküle ist bei einer Photoreaktion näherungsweise nur bei geringem Absorptionsvermögen der Matrix zu erwarten. Bei den hier vorgestellten Untersuchungen zur Reaktionskinetik von TMPD (**16a**) variieren die Absorptionsvermögen bei der Bestrahlungswellenlänge von 254 nm zu Beginn der Photoreaktion von 0.3 bis 8. Die inhomogene Verteilung der Moleküle nach Bestrahlungsbeginn kann daher bei den kinetischen Berechnungen nicht unberücksichtigt bleiben.

Die Bestrahlungsintensität innerhalb der Matrix wird zu Beginn der Bestrahlung ausschließlich durch die Absorption von **16a** vermindert. Bei zunehmender Bestrahlungsdauer wirken zusätzlich noch die entstehenden Produkte **16b** und **1b** als „innere Filter“ und führen zur Verminderung der Lichtintensität in der Matrix. Für **1b** läßt sich aus dem in Abschnitt 6.3 erhaltenen Absorptionsquerschnitt σ_{apd} ein vergleichsweise geringer molarer dekadischer Absorptionskoeffizient von ca. $70 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ berechnen. Der Absorptionskoeffizient von **16b** dagegen ist mit $\epsilon(254 \text{ nm}) \approx 8400 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ von einer vergleichbaren Größenordnung wie der Absorptionskoeffizient des Edukts **16a** ($\epsilon[254 \text{ nm}] \approx 23200 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Die Geschwindigkeit der Photoreaktion innerhalb der Matrix ist damit auch bei langen Bestrahlungszeiten von der Absorption des Lichtes in der Matrix beeinflusst. Der Einfluß der „inneren Filter“ auf die Reaktionskinetik ist aufgrund der hier vorliegenden Zweiphotonenionisierung und der damit verbundenen quadratischen Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Lichtintensität relativ groß.

In Abbildung 19 ist das Absorptionsvermögen am energieniedrigsten Absorptionsmaximum des Photoprodukts **16b** in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit dargestellt. Die Argonmatrix der Schichtdicke $87\ \mu\text{m}$ und den Anfangskonzentrationen $c_0(\text{TMPD}) = 8.60 \times 10^{-3}\ \text{M}$ und $c_0(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 8.01 \times 10^{-2}\ \text{M}$ wurde über 65 Minuten bei einer Bestrahlungsstärke von $E_{\text{ph}} = 9.64 \times 10^{14}\ \text{s}^{-1}\ \text{cm}^{-2}$ von der Vorderseite der Matrix und anschließend 15 Minuten durch den Saphirträger von der Rückseite der Matrix bestrahlt. Gegen Ende der Bestrahlung der Matrixvorderseite ist eine nur noch geringe Zunahme der Radikalkationenkonzentration festzustellen. Die anschließende Bestrahlung der Matrixrückseite bei gleicher Bestrahlungsintensität des Hg-Nd-Strahlers führt zu einer etwa um den Faktor vier größeren Reaktionsgeschwindigkeit. Trotz einer durch den Saphirträger um 18% geminderten Bestrahlungsstärke erreicht die

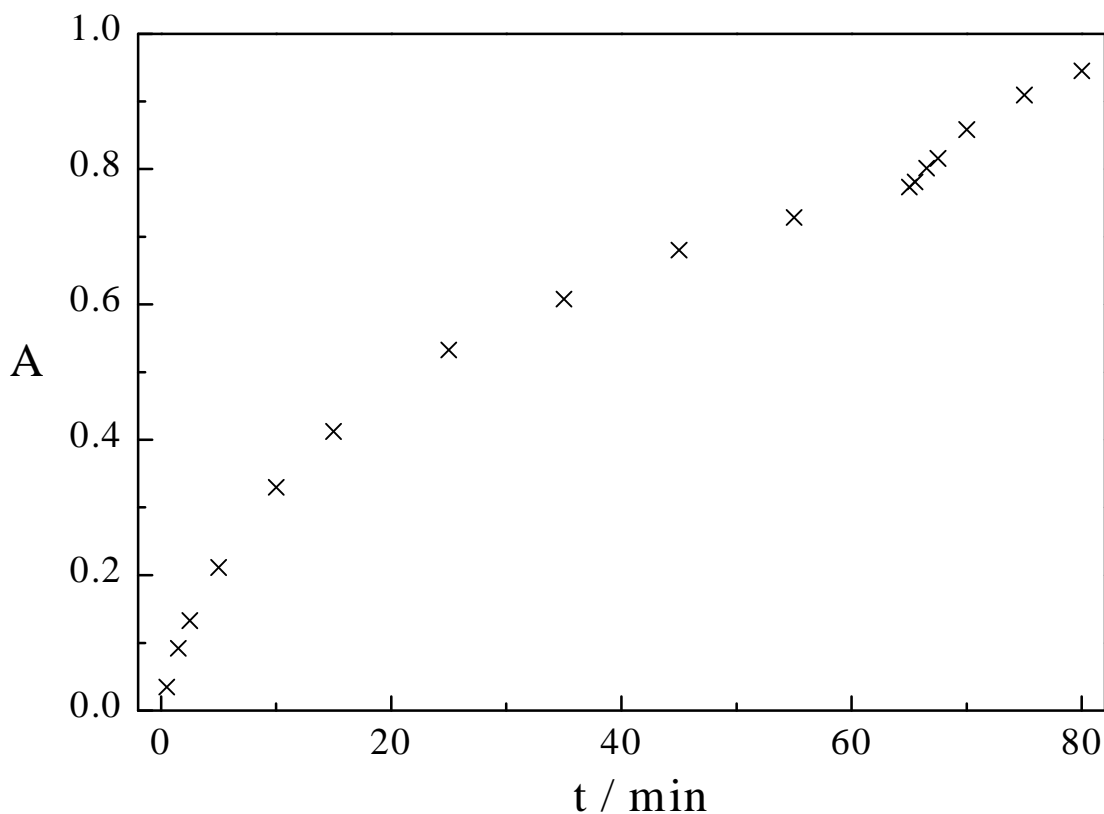


Abbildung 19: Absorptionsvermögen A der energieniedrigsten $\text{TMPD}^{\cdot+}$ -Absorptionsbande im Absorptionsmaximum bei $617.6\ \text{nm}$ in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit t . Die Bestrahlung der Argonmatrix erfolgte bis zum Zeitpunkt $t = 65\ \text{min}$ von der Vorderseite der Matrix, anschließend wurde durch den Saphirträger von der Rückseite der Matrix bestrahlt (experimentelle Bedingungen s. Text).

Reaktionsgeschwindigkeit etwa ein Drittel der zu Beginn der Photoionisierung meßbaren Reaktionsgeschwindigkeit. Diese experimentellen Beobachtungen können durch die oben beschriebene inhomogene Verteilung der Moleküle innerhalb der Matrix und die durch **16a** und **16b** bedingte starke Absorption der Photonen in der Matrix erklärt werden. Das Experiment demonstriert eindrucksvoll den Einfluß der beschriebenen Effekte auf die hier beschriebenen Untersuchungen, zumal die zugrundeliegende TMPD-Anfangskonzentration im Rahmen der Experimente zur chemischen Kinetik von mittlerer Größe ist (s. Tabelle 13 im nächsten Abschnitt).

Um Aufschluß über die Anzahl der zur Berechnung der relativen Konzentrationen in festem Argon notwendigen Teilschichten zu erhalten, wurde in Beispielrechnungen der Einfluß der gewählten Schichtenzahl der Matrix auf die berechneten Ergebnisse untersucht. Dazu wurden die relativen Substanzkonzentrationen einer Matrix mit der Schichtdicke $d = 100 \mu\text{m}$ und einer Akzeptorkonzentration von $c_0(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 8.01 \times 10^{-2} \text{ M}$ bei Bestrahlung mit Licht der Energie 4.88 eV (254 nm) und einer Bestrahlungsstärke von $E_{\text{ph}} = 1.00 \times 10^{15} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ berechnet. Das Absorptionsvermögen ($t = 0$) der Matrix bei 254 nm wurde von 0.1 bis 4 entsprechend einer Konzentration an **16a** von $4.32 \times 10^{-4} \text{ M}$ bis $1.73 \times 10^{-2} \text{ M}$ und die Anzahl der Teilschichten von 1 bis 200 variiert. Zur numerischen Lösung des gekoppelten Differentialgleichungssystems wurden die in Tabelle 14 zusammengefaßten Geschwindigkeitskonstanten verwendet.

Für die Bestrahlungsstärke einer Teilschicht wurde entweder die Bestrahlungsstärke an der Oberfläche der Teilschicht oder eine daraus berechnete mittlere Bestrahlungsstärke $\bar{E}_{\text{ph},i}$ (Details siehe Abschnitt 3.2) verwendet. Die Bestrahlungsstärke an der Oberfläche wurde in allen Berechnungen nach Zeitscheiben der Dauer $10 \times 1 \text{ s}$, $10 \times 5 \text{ s}$, $10 \times 10 \text{ s}$, $12 \times 20 \text{ s}$, $16 \times 50 \text{ s}$ und $18 \times 100 \text{ s}$ neu berechnet. Zur Berechnung der Bestrahlungsstärke wurde zusätzlich die Absorption der Produkte berücksichtigt. Der Absorptionsquerschnitt des Radikalkations wurde aus dem UV/Vis-spektroskopisch ermittelten Absorptionskoeffizienten $\epsilon_{\text{RK}}(254 \text{ nm}) = 8400 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ berechnet und beträgt $\sigma_{\text{RK}} = 3.21 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$.

In Abbildung 20 ist der Einfluß der Teilschichtenzahl einer Matrix mit einem anfänglichen Absorptionsvermögen von $A = 1$ auf die berechneten relativen $\text{TMPD}^{\cdot+}$ -Konzentrationen dargestellt. Für jede Teilschicht wurde der Berechnung die Bestrahlungsstärke an der Teilschichtoberfläche zugrundegelegt. Bei einer Schichtenzahl von $n < 10$ werden wie erwartet zu allen Bestrahlungszeiten deutlich zu große relative $\text{TMPD}^{\cdot+}$ -Konzentrationen berechnet. Infolge der geringen Anzahl Teilschichten kann

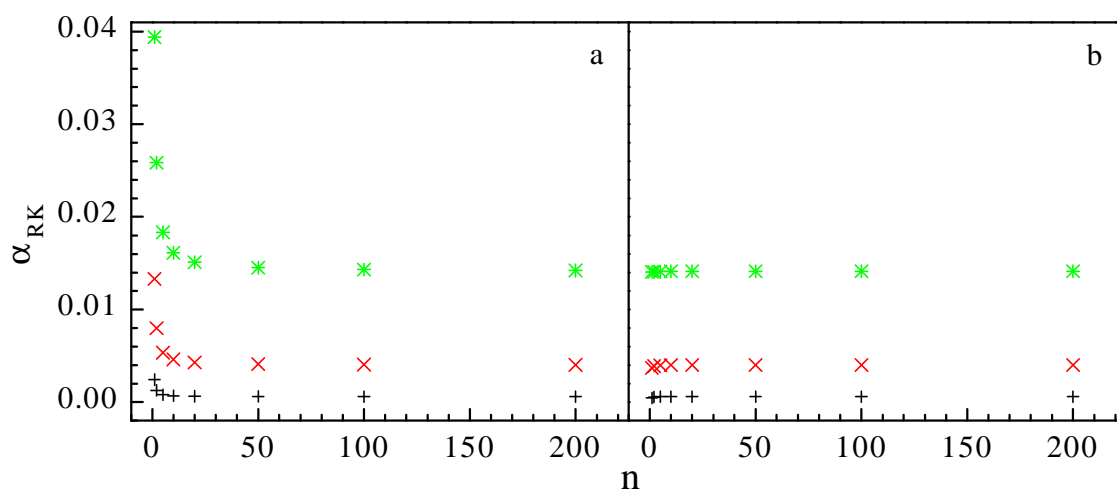


Abbildung 20: Relative Konzentrationen des TMPD-Radikalkations (**16b**) α_{RK} zu den Bestrahlungszeiten 30 s (+), 300 s (x) und 2100 s (*) in Abhängigkeit von der zur Berechnung verwendeten Anzahl der Teilschichten n . Die kinetischen Berechnungen erfolgte (a) ohne und (b) mit Berücksichtigung der mittleren Bestrahlungsstärke für die jeweiligen Teilschicht $\bar{E}_{\text{ph},i}$. Das Absorptionsvermögen der Matrix zu Bestrahlungsbeginn betrug 1 entsprechend einer TMPD-Konzentration von 4.32×10^{-3} M.

die inhomogene Verteilung der Reaktionsteilnehmer innerhalb der Matrix nicht hinreichend genau wiedergeben werden. Erst eine Schichtenzahl von $n \geq 50$ führt zu von der gewählten Schichtzahl unabhängigen Ergebnissen und kann damit für die Berechnungen zur Photokinetik als ausreichend betrachtet werden.

Wird für jede Schicht die berechnete mittlere Bestrahlungsstärke $\bar{E}_{\text{ph},i}$ zugrundegelegt (s. Abbildung 20b), dann stimmen die berechneten relativen TMPD $^{\cdot+}$ -Konzentrationen bei Wahl nur einer Schicht erstaunlich gut mit den Ergebnissen der besten Berechnung (200 Schichten) überein. Dies ist um so bemerkenswerter, als das Einschichtmodell die inhomogenen Verteilung der Edukte und Produkte innerhalb der Matrix nicht wiedergeben kann. Schon ab einer Schichtzahl von $n = 10$ werden Ergebnisse erhalten, die nahezu von der gewählten Schichtzahl unabhängig sind.

Die berechneten relativen TMPD $^{\cdot+}$ -Konzentration in Abhängigkeit vom anfänglichen TMPD-Absorptionsvermögen bei der Bestrahlungswellenlänge 254 nm ist für die Bestrahlungszeit 300 s in Abbildung 21 dargestellt. Wird die Berechnung ohne Aufteilung in Teilschichten und ohne Verwendung von $\bar{E}_{\text{ph},i}$ vorgenommen (mit \circ gekennzeichnet), so ergeben sich deutliche Abweichungen zur aufwendigsten kineti-

schen Berechnung mit 200 Teilschichten und gleichzeitiger Verwendung von $\bar{E}_{\text{ph},i}$ (mit + gekennzeichnet). Für Absorptionsvermögen gegen Null sollten die Ergebnisse übereinstimmen. Bei einem Absorptionsvermögen von $A = 0.1$ beträgt die Abweichung der beiden berechneten Werte noch 16 %.

Bei einer Schichtenzahl von 200 stimmen die α_{RK} -Werte für die Berechnungen mit (mit \square gekennzeichnet) und ohne Verwendung von $\bar{E}_{\text{ph},i}$ (mit + gekennzeichnet) unabhängig vom jeweiligen TMPD-Absorptionsvermögen gut überein. Erfolgt die Berechnung der $\text{TMPD}^{\cdot+}$ -Konzentrationen ohne Unterteilung in Schichten (mit \times gekennzeichnet) so erhält man Ergebnisse die gut mit den Ergebnissen bei Unterteilung in 200 Teilschichten übereinstimmen.

In Abbildung 22 ist die Konzentration des Photoproduktes $\text{TMPD}^{\cdot+}$, erhalten

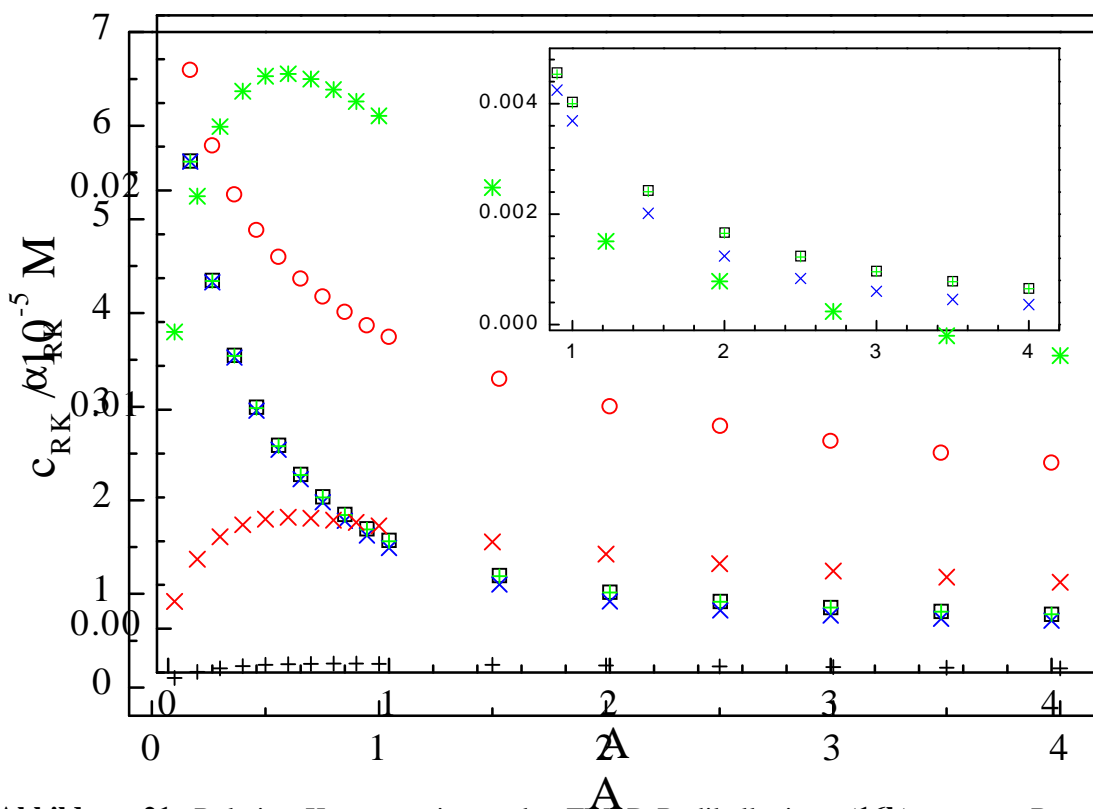


Abbildung 21: Relative Konzentrationen des TMPD-Radikalkations (**16b**) α_{RK} zur Bestrahlungszeit t in Abhängigkeit vom Absorptionsvermögen der Matrix zu Beginn der Bestrahlung. Die Berechnung der relativen Konzentrationen erfolgte mit (○, □) und ohne (×, ×) Berücksichtigung der mittleren Bestrahlungsstärke für die jeweilige Schicht $\bar{E}_{\text{ph},i}$ sowie mit (×, ×) und mit (□, □) Unterteilung der Matrix in 200 Schichten. Der Bereich $0.85 \leq A \leq 4.20$ ist als Vergrößerung abgebildet.

durch die kinetische Berechnungen mit 200 Teilschichten und unter Verwendung von $\bar{E}_{\text{ph},i}$, für die Bestrahlungszeiten 30 s, 300 s und 2100 s dargestellt. Besonders bemerkenswert ist, daß diese Kurven bei Absorptionsvermögen von 0.9 (Bestrahlungszeit 30 s) bzw. 0.6 (Bestrahlungszeiten 300 s und 2100 s) ein Maximum durchlaufen. Bei kleinem Absorptionsvermögen findet die Photoreaktion innerhalb der gesamten Matrix statt und die $\text{TMPD}^{\cdot+}$ -Konzentration nimmt zu kleineren Absorptionsvermögen ab. Zu größeren Absorptionsvermögen erfolgt die photochemische Reaktion vorwiegend nahe der Matrixvorderseite. Die dadurch erhöhte Produktkonzentration in diesem Bereich führt zu einer schneller ablaufenden Rückreaktion. Die berechnete mittlere $\text{TMPD}^{\cdot+}$ -Konzentration der Gesamtmatrix nimmt daher zu größeren Absorptionsvermögen wieder ab.

7.6 Kinetisches Modell der Zweiphotonenionisierung von TMPD

Die Kinetik der Zweiphotonenionisierung von TMPD (**16a**) in mit CH_2Cl_2 (**1a**) dotierter Argonmatrix wurde UV/Vis-spektroskopisch untersucht. Die Bestrahlung der Matrix erfolgte in Zeitintervallen der Dauer 30 s bis 1800 s über eine Gesamtzeit von 3900 s. Die Spektren wurden während der ca. halbstündigen Bestrahlungsunterbrechungen zwischen den Bestrahlungsintervallen aufgenommen. Eine Veränderung der Konzentration des Photoproduktes **16b** war während der Spektrenaufnahme nicht zu beobachten. Über mehrere Stunden konnte allerdings eine geringfügige Abnahme von **16b** UV/Vis-spektroskopisch festgestellt werden. Diese Konzentrationsabnahme des Radikalkations ist vermutlich auf einen Tunnelelektronentransfer [127] vom Radikal-anion **1b** zum Radikalkation **16b** zurückzuführen. Ein ähnliches Phänomen konnte für **16b** in einer Polymermatrix beobachtet werden [113]. Die Anfangskonzentration von **16a** wurde unter der Annahme bestimmt, daß der integrale Absorptionskoeffizient der energieniedrigsten Absorptionsbande in Argon mit dem in Hexan bei Raumtemperatur gemessenen integralen Absorptionskoeffizienten identisch ist. Die Bestimmung der Konzentration von **16b** ist in Abschnitt 2.3 beschrieben. Die Konzentration des Akzeptors **1a** zu Beginn der Bestrahlung wurde wie in Abschnitt 6.1 beschrieben bestimmt. Eine IR-spektroskopische Konzentrationsbestimmung des Akzeptor-Radikal-anions $\text{ClHCH}\cdots\text{Cl}^-$ (**1b**) erfolgte nicht. Insgesamt wurde die Photokinetik an 19 verschiedenen Argonmatrizen experimentell untersucht. Die diesen Experimenten zugrundeliegenden Eduktkonzentrationen, Schichtdicken und Bestrahlungsstärken sind in Tabelle 13 zusammengefaßt.

Um Aufschluß über die Elementarreaktionen der Zweiphotonenionisierung zu erhalten, sollen Energiebetrachtungen durchgeführt werden. Die adiabatische Ionisierungsenergie von TMPD in Gasphase I_a beträgt 6.2 eV [28]. Die Ionisierungsenergie von TMPD in festem Argon E_g ist unbekannt. Für Benzol ist E_g in Argonmatrix gegenüber der adiabatischen Ionisierungsenergie in Gasphase I_a um 0.73 eV erniedrigt ([29] und darin enthaltene Zitate). Dieser Wert resultiert aus der Summe der Energiedifferenz zwischen der unteren Grenze des Leitungsbands und dem Vakuumniveau V_0 für Argon von 0.51 eV und der Polarisationsenergie P_+ festen Argons gegenüber dem Benzolradikalkation von -1.24 eV. Wird für TMPD eine analoge Verminderung der Ionisierungsenergie in Argonmatrix gegenüber der Gasphase angenommen, so wird eine Ionisierungsenergie von ca. 5.5 eV erwartet.

$c_0(\text{TMPD})$	$c_0(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$	d	E_{ph}
1.55×10^{-3}	8.01×10^{-2}	90	1.09×10^{15} a
1.56×10^{-3}	8.01×10^{-2}	90	1.06×10^{15}
4.58×10^{-3}	8.01×10^{-2}	99	1.09×10^{15}
5.53×10^{-3}	8.01×10^{-2}	89	1.11×10^{15}
5.82×10^{-3}	8.01×10^{-2}	76	1.11×10^{15}
6.43×10^{-3}	8.01×10^{-2}	71	1.24×10^{15} a
7.11×10^{-3}	8.01×10^{-2}	73	1.13×10^{15}
1.13×10^{-2}	8.01×10^{-2}	67	1.30×10^{15}
1.29×10^{-2}	8.01×10^{-2}	59	1.32×10^{15}
1.37×10^{-2}	8.01×10^{-2}	67	1.23×10^{15}
1.75×10^{-2}	8.01×10^{-2}	90	1.10×10^{15}
2.61×10^{-2}	8.01×10^{-2}	71	1.24×10^{15}
5.09×10^{-2}	8.01×10^{-2}	71	1.21×10^{15}
5.81×10^{-2}	8.01×10^{-2}	36	1.20×10^{15} a
7.10×10^{-2}	8.01×10^{-2}	28	1.11×10^{15}
9.71×10^{-2}	8.01×10^{-2}	26	1.16×10^{15}
1.07×10^{-2}	2.00×10^{-2}	91	1.11×10^{15}
8.20×10^{-3}	4.00×10^{-2}	91	1.11×10^{15}
8.68×10^{-3}	1.60×10^{-1}	90	1.11×10^{15}

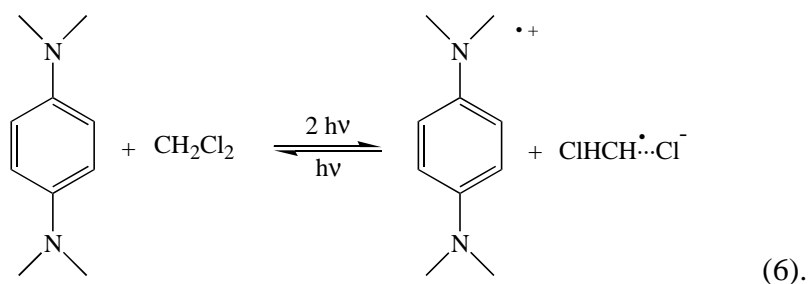
Tabelle 13: Konzentrationen von TMPD (**16a**, in M) und CH_2Cl_2 (**1a**, in M) zur Bestrahlungszeit $t = 0$, Schichtdicke d (in μm) und Bestrahlungsstärke E_{ph} (in $\text{s}^{-1} \text{cm}^{-2}$) der experimentellen Untersuchungen zur TPI von **16a** in Argonmatrix.

a) Die relativen Konzentrationen des Radikalkations in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit sind für diese Matrizen in Abbildung 24 dargestellt.

Die Anregung des TMPD erfolgt mit Photonen der Energie 4.88 eV (254 nm) in den zweiten angeregten Singulettzustand. Der S_2 -Zustand liegt energetisch unterhalb der Ionisierungsgrenze (siehe oben). Die Relaxation von elektronisch- und schwingungsangeregten Zuständen in den Schwingungsgrundzustand des ersten angeregten

Singulettzustands erfolgt im Vergleich zur Absorption des zweiten Photons sehr schnell (siehe [101] und darin enthaltene Literaturzitate). Bei tiefen Temperaturen ist für aromatische Moleküle ein strahlungsloser Übergang vom S_1 -Zustand in den Grundzustand zu vernachlässigen [100]. Die Desaktivierung des S_1 -Zustands erfolgt demnach durch Fluoreszenz in den Grundzustand oder durch Intersystem Crossing in den Triplettzustand. Wegen der relativ geringen Bestrahlungsstärke des Hg-Nd-Strahlers wird der im Vergleich zum T_1 -Zustand kurzlebige S_1 -Zustand ($\tau_f = 7.4$ ns [128], gemessen in 3-Methylpentan bei 77 K) kaum populiert. Daher erfolgt die Absorption des zweiten Photons nahezu vollständig aus dem mit $\tau_p = (2.5 \pm 0.1)$ s (s. Abschnitt 7.2) deutlich langlebigeren T_1 -Zustand.

Die Photoionisierung erfolgt im kinetischen Modell nach folgender Reaktionsgleichung



Wie schon zur Untersuchung der Photokinetik von Phenol in Abschnitt 6.3 wird auch hier die Bildung des Elektronenanlagerungsprodukts CHCl_2^- aus den dort genannten Gründen im Modell zur chemischen Kinetik nicht berücksichtigt. Insgesamt werden 7 Spezies betrachtet, die durch 9 Reaktionsschritte miteinander verknüpft sind (s. Abbildung 23). Im Fall von TMPD wird, wie schon bei Phenol in Abschnitt 6.3, zwischen mehreren Spezies entsprechend den elektronischen Zuständen S_0 , S_1 und T_1 unterschieden.

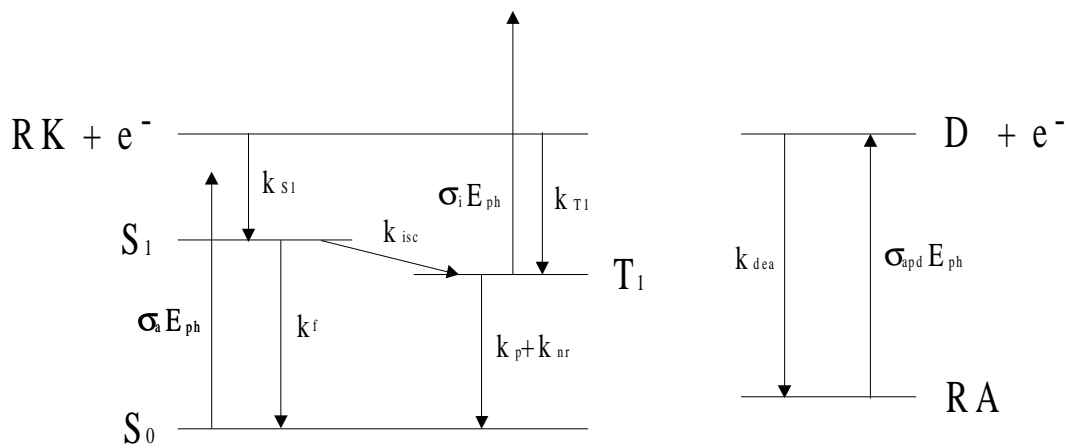


Abbildung 23: Energieniveaudiagramm und Reaktionsschritte des photokineticen Modells. Zweiphotonenionisierung von TMPD (**16a**; Elektronenzustände S_0 , S_1 und T_1) zum TMPD-Radikalkation (**16b**, RK) und photoinduzierte Rückreaktion durch Ionisierung des Elektronenanlagerungsprodukts $\text{ClHCH}' \cdots \text{Cl}^-$ (**1b**, RA) zum Akzeptor CH_2Cl_2 (**1a**, D); siehe Text und Tabelle 14.

Die strahlungslose Desaktivierung des durch Absorption und Radikalkation-Elektron-Rekombination populierte S_1 -Zustands bleibt in Analogie zum kinetischen Modell für Phenol unberücksichtigt (siehe auch Abschnitt 6.3). Die Absorption des Produktes $\text{TMPD}^{\cdot+}$ (**16b**) wird bei der Berechnung der Bestrahlungsstärken berücksichtigt. Elektronisch angeregte Dublettzustände werden im kinetischen Modell nicht berücksichtigt. Diese Näherung scheint gerechtfertigt, da aufgrund der erwarteten geringen Lebensdauer des angeregten Zustands die Konzentration von **16b** im Grundzustand während der Bestrahlung nur geringfügig vermindert wird. Die zur Aufnahme der UV/Vis-Spektren notwendigen Bestrahlungsunterbrechungen wurden bei der Berechnung der relativen Konzentrationen als Dunkelphasen mit $E_{\text{ph}} = 0$ und der Dauer 1800 s berücksichtigt.

Zum betrachteten kinetischen Modell gehört das folgende Differentialgleichungssystem:

$$\frac{d\alpha_{S_0}}{dt} = -\sigma_a E_{\text{ph}} \alpha_{S_0} + k_f \alpha_{S_1} + (k_p + k_{nr}) \alpha_{T_1} \quad (7a)$$

$$\frac{d\alpha_{S_1}}{dt} = \sigma_a E_{\text{ph}} \alpha_{S_0} - k_f \alpha_{S_1} - k_{isc} \alpha_{S_1} + k_{S1} c_0 \alpha_{RK} \alpha_e \quad (7b)$$

$$\frac{d\alpha_{T_1}}{dt} = k_{isc}\alpha_{S_1} - (k_p + k_{nr})\alpha_{T_1} - \sigma_i E_{ph}\alpha_{T_1} + k_{T1}c_0\alpha_{RK}\alpha_e \quad (7c)$$

$$\frac{d\alpha_{RK}}{dt} = \sigma_i E_{ph}\alpha_{T_1} - (k_{S1} + k_{T1})c_0\alpha_{RK}\alpha_e \quad (7d)$$

$$\frac{d\alpha_e}{dt} = \sigma_i E_{ph}\alpha_{T_1} - (k_{S1} + k_{T1})c_0\alpha_{RK}\alpha_e + \sigma_{apd} E_{ph}\alpha_{RA} - k_{dea}c_0\alpha_D\alpha_e \quad (7e)$$

$$\frac{d\alpha_D}{dt} = \sigma_{apd} E_{ph}\alpha_{RA} - k_{dea}c_0\alpha_D\alpha_e \quad (7f)$$

$$\frac{d\alpha_{RA}}{dt} = -\sigma_{apd} E_{ph}\alpha_{RA} + k_{dea}c_0\alpha_D\alpha_e \quad (7g)$$

Die Bedeutung der Indizes ist dem Abschnitt 6.3, der Abbildung 23 oder der Tabelle 14 zu entnehmen.

Um der inhomogenen Verteilung der Reaktionsteilnehmer innerhalb der Matrix in der kinetischen Berechnung gerecht zu werden, wurde die Matrix in 50 senkrecht zur Bestrahlungsrichtung angeordnete Teilschichten unterteilt. Die Bestrahlungsstärke an der Oberfläche jeder Teilschicht wurde wie in Abschnitt 7.5 angegeben berechnet. Für die Bestrahlungsstärke innerhalb jeder Teilschicht wurde die mittlere Bestrahlungsstärke $\bar{E}_{ph,i}$ nach Gleichung 2 in Abschnitt 3.2 berechnet. Nach den in Abschnitt 7.5 durchgeführten Modellrechnungen ist die Schichtenzahl 50 bei gleichzeitiger Verwendung von $\bar{E}_{ph,i}$ für eine realistische Simulation der experimentell bestimmten TMPD⁺-Konzentrationen in fester Lösung ausreichend.

Die zur numerischen Lösung des Differentialgleichungssystems verwendeten Werte für die Querschnitte σ und die Geschwindigkeitskonstanten k sind in Tabelle 14 zusammengestellt. Von den verschiedenen Konstanten sind außer den in dieser Arbeit bestimmten σ_a und k_p+k_{nr} keine weiteren Konstanten in festem Argon bekannt. Die Konstanten k_f und k_{isc} wurden aus den unter vergleichbaren Bedingungen in organischen Gläsern bei 77 K gemessenen Quantenausbeuten des Intersystem Crossings [121] und der Fluoreszenzlebensdauer [128] berechnet. Für k_{dea} wurde wie bei der Berechnung zur Photokinetik von Phenol der Wert $1 \times 10^{12} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ verwendet (siehe hierzu Abschnitt 6.3). Die verbleibenden unbekanntenen Konstanten σ_i , k_{S1} und σ_{apd} wurden in der Berechnung der relativen Konzentrationen als frei wählbare Parameter verwendet. Aufgrund der dreifachen Entartung des Triplettzustands wurde für k_{T1} der dreifache Wert der Geschwindigkeitskonstanten k_{S1} postuliert.

σ_a wurde aus dem im UV/Vis-Spektrum von TMPD in Argonmatrix gemessenen molaren dekadischen Absorptionskoeffizienten $\epsilon(254 \text{ nm}) \approx 23200 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ berechnet und beträgt $8.85 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$. Die Summe der Geschwindigkeitskonstanten der Phosphoreszenz k_p und der strahlungslosen Desaktivierung k_{nr} des T_1 -Zustands wurde nach $(k_p + k_{nr}) = \tau_p^{-1}$ aus der Phosphoreszenzlebensdauer berechnet (s. Abschnitt 7.3 und

Tabelle 14: Querschnitte σ und Geschwindigkeitskonstanten k aller Elementarschritte des kinetischen Modells zur TPI von TMPD. ^a

	Reaktionsschritt ^b	σ oder k
(1)	$S_0 \xrightarrow{h\nu} S_1$ Lichtabsorption	$\sigma_a = 8.85 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$
(2)	$S_1 \longrightarrow S_0$ Fluoreszenz	$k_f = 9.87 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$
(3)	$S_1 \longrightarrow T_1$ Intersystem Crossing	$k_{isc} = 3.65 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$
(4)	$T_1 \longrightarrow S_0$ Phosphoreszenz	$k_p+k_{nr} = 0.408 \text{ s}^{-1}$
(5)	$T_1 \xrightarrow{h\nu} RK + e^-$ Photoionisierung	$\sigma_i = 2.0 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$
(6)	$RK + e^- \longrightarrow S_1$ Kation-Elektron-Rekombination (S_1)	$k_{S1} = 1.04 \times 10^{14} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
(7)	$RK + e^- \longrightarrow T_1$ Kation-Elektron-Rekombination (T_1)	$k_{T1} = 3 k_{S1}$
(8)	$D + e^- \longrightarrow RA$ Dissoziative Elektronenanlagerung	$k_{dea} = 1 \times 10^{12} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
(9)	$RA \xrightarrow{h\nu} D + e^-$ Assoziative Elektronenabspaltung	$\sigma_{apd} = 5.0 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$

a) Zur Bestimmung der Konstanten siehe Text.

b) Es wurden folgende Symbole verwendet: Elektronenzustände des TMPD (S_0 , S_1 , T_1). Elektron (e^-). TMPD-Radikalkation (RK), Dichlormethan (D) und komplexes Dichlormethan-Radikalanion (RA)

Tabelle 14).

Die Geschwindigkeitskonstante des Intersystem Crossing kann unter der Voraussetzung, daß die Quantenausbeute der Fluoreszenz und des Intersystem Crossing unter den gegebenen Bedingungen eins ist (vergleiche z.B. [100]), nach $k_{isc} = \Phi_{isc} \tau_f^{-1}$ berechnet werden. Aus der in 3-Methylpentan bei 77 K gemessenen Quantenausbeute $\Phi_{isc} = 0.27$ [121] und der Fluoreszenzlebensdauer $\tau_f = (7.4 \pm 1.1)$ ns [128] wurde die Geschwindigkeitskonstante $k_{isc} = 3.65 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ berechnet. Die Geschwindigkeitskonstante der Fluoreszenz wurde nach $k_f = k_{isc} \Phi_f \Phi_{isc}^{-1}$ berechnet und beträgt $9.87 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$.

Die Werte für die Querschnitte σ_i und σ_{apd} wurden durch Anpassung der berechneten an die experimentellen zeitabhängigen Konzentrationen erhalten. Der Ionisierungsquerschnitt von **16a** σ_i ist nahezu unabhängig von der gewählten TMPD-Anfangskonzentration $c_0(\text{TMPD})$ recht genau durch die Anfangssteigung der zeitabhängigen Radikalkationenkonzentration festgelegt. Der Querschnitt der photoinduzierten Elektronenabspaltung σ_{apd} von $\text{ClHCH}^{\cdot+} \cdots \text{Cl}^-$ beeinflusst maßgeblich die Krümmung der Kurve und wurde wie auch die Konstante der Kation-Elektron-Rekombination k_{S1} an die Experimente mit kleinen TMPD-Anfangskonzentrationen angepaßt. Die Größenordnung der beiden Konstanten σ_{apd} und k_{S1} ist eindeutig festgelegt; eine genauere Bestimmung ist aufgrund der teilweise deutlichen Abweichung der berechneten von den experimentell bestimmten $\text{TMPD}^{\cdot+}$ -Konzentrationen nicht möglich.

Der für den Ionisierungsquerschnitt $\sigma_i(254 \text{ nm})$ für TMPD erhaltene Wert von $2.0 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ ist deutlich größer als der entsprechende Wert für Phenol ($2.3 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$). Der erhaltene Querschnitt der photoinduzierten Elektronenabspaltung von **1b** ist im Vergleich zur Photokinetik von Phenol mit $5 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$ nahezu um

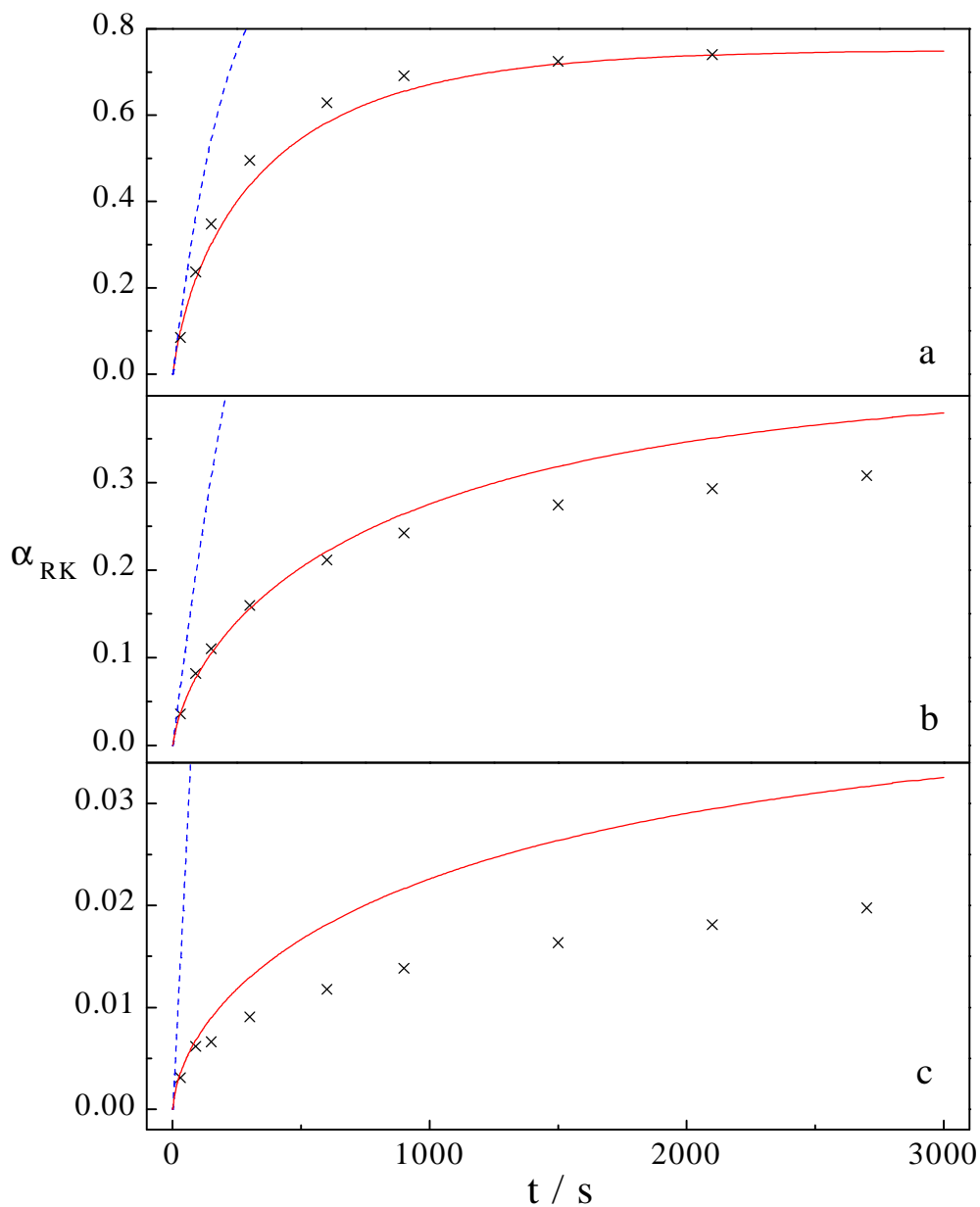


Abbildung 24: Relative Konzentrationen des TMPD-Radikalkations (**16b**) α_{RK} in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit bei resonanter TPI von TMPD (**16a**) in mit CH_2Cl_2 (**1a**) dotiertem Argon mit TMPD-Anfangskonzentrationen (a) $c_0(\text{TMPD}) = 1.55 \times 10^{-3} \text{ M}$, (b) $c_0(\text{TMPD}) = 6.43 \times 10^{-3} \text{ M}$ und (c) $c_0(\text{TMPD}) = 5.81 \times 10^{-2} \text{ M}$. Die UV/Vis-spektroskopisch ermittelten α_{RK} sind als Datenpunkte (x), und die aus der Berechnung erhaltenen α_{RK} unter Berücksichtigung der Elementarschritte für die Hinreaktion (---) sowie aller Elementarschritte (—) sind als Kurven dargestellt.

den Faktor 2 größer, obwohl derselbe Wert zu erwarten ist. Eine Entscheidung, welcher der erhaltenen Querschnitte realistischer ist, kann allerdings nicht getroffen werden. Der für die Geschwindigkeitskonstante der Kation-Elektron-Rekombination k_{S1} erhaltene Wert von $1.04 \times 10^{14} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ist dem für Phenol erhaltenen Wert ($0.29 \times 10^{14} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) sehr ähnlich.

In Abbildung 24 sind die spektroskopisch ermittelten und die berechneten relativen Konzentrationen von drei Matrizen mit (a) $c_0(\text{TMPD}) = 1.55 \times 10^{-3} \text{ M}$, (b) $c_0(\text{TMPD}) = 6.43 \times 10^{-3} \text{ M}$ und (c) $c_0(\text{TMPD}) = 5.81 \times 10^{-2} \text{ M}$ signifikant unterschiedlichen Anfangskonzentrationen (siehe auch Tabelle 13) in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit t dargestellt. Die experimentellen Daten legen nahe, daß bei den verschiedenen Konzentrationen die Photoionisierung offensichtlich unvollständig verläuft und vermutlich einem Gleichgewicht zustrebt. In Abbildung 24a ist das Gleichgewicht schon nach einer Bestrahlungszeit von ca. 1500 s nahezu vollständig erreicht, der Umsatz beträgt etwa 75 % der TMPD-Anfangskonzentration von $1.55 \times 10^{-3} \text{ M}$. Bei den den Abbildungen 24b und 24c zugrundeliegenden höheren Anfangskonzentrationen ist das Gleichgewicht nach 2700 s noch nicht vollständig erreicht, wird aber anhand der Daten bei einem prozentualen Umsatz von ca. 35% bzw. ca. 25% erwartet.

Die berechneten relativen Konzentrationen sind als Kurven in Abbildung 24 dargestellt. Die Berechnung der $\alpha_{\text{RK}}(t)$ erfolgte unter Berücksichtigung der Elementarschritte der Hinreaktion (Reaktionsschritte 1 bis 5 in Tabelle 14, ---) sowie aller Elementarschritte des zugrundeliegenden Modells (s. Tabelle 14; —). Die berechneten relativen Konzentrationen bei ausschließlicher Berücksichtigung der Hinreaktionsschritte stimmen für sehr kleine Bestrahlungszeiten mit den Meßwerten gut überein. Die Abweichungen zwischen den beiden Experimenten mit höheren TMPD-Anfangskonzentrationen deuten auf einen schon bei der kurzen Bestrahlungszeit von 30 s nennenswerten Einfluß der Rückreaktion(en) hin. Die Übereinstimmung der berechneten mit den experimentell ermittelten $\text{TMPD}^{\cdot+}$ -Konzentrationen ist im Experiment mit der geringsten TMPD-Anfangskonzentration (Abbildung 24a) über den gesamten Bestrahlungszeitbereich sehr gut. Die kinetische Berechnung zur Photoionisierung einer Matrix mit mittlerer TMPD-Konzentration zeigt zu länger werdenden Bestrahlungszeiten deutliche Abweichungen vom Experiment. Im Experiment mit weiter erhöhter TMPD-Anfangskonzentration (s. Abbildung 24c) weichen die Ergebnisse noch stärker voneinander ab. Hier wird, trotz recht guter Übereinstimmung bis 90 s,

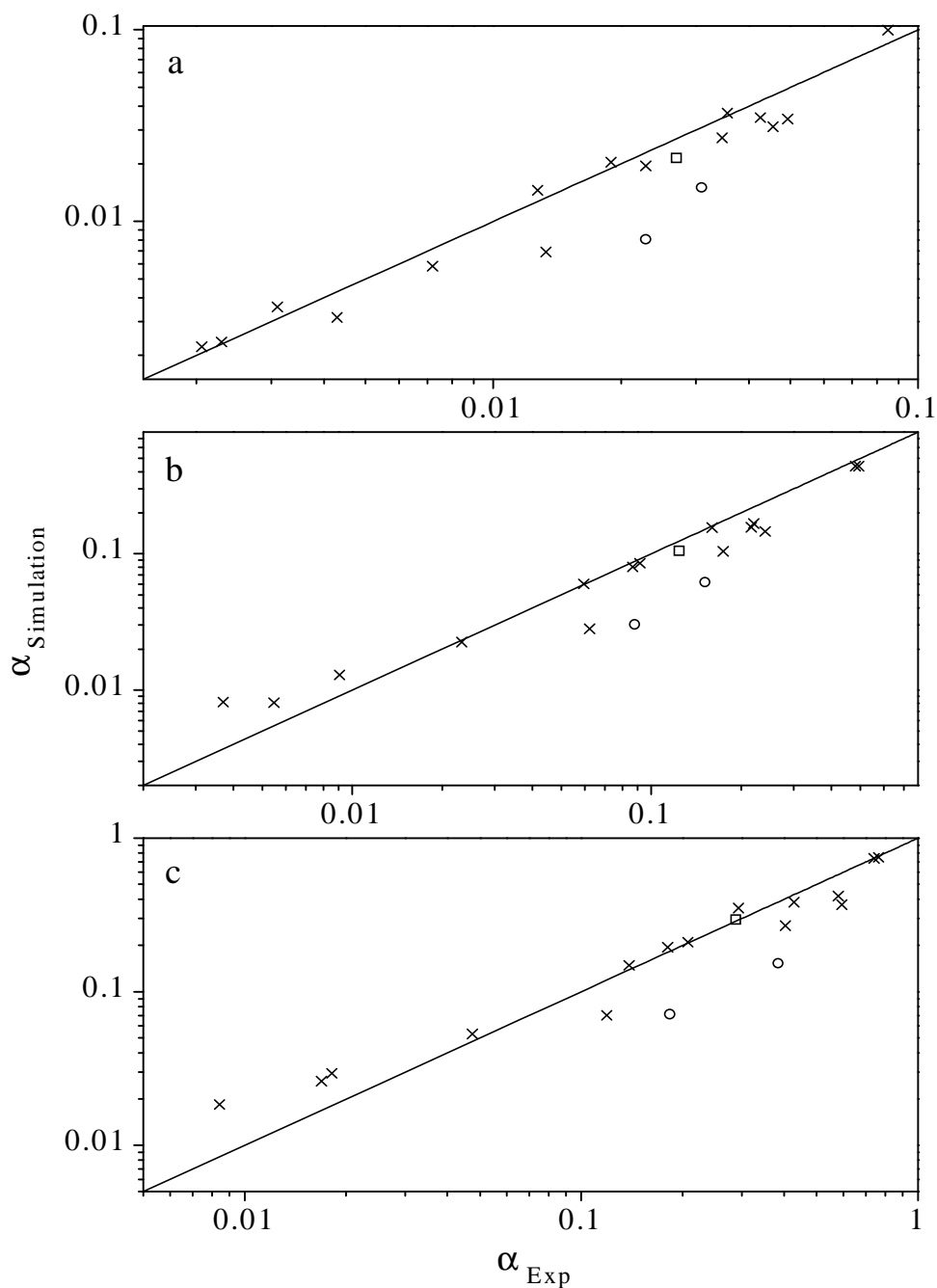


Abbildung 25: Berechnete relative TMPD^{•+}-Konzentrationen $\alpha_{\text{Simulation}}$ in Abhängigkeit von den experimentell ermittelten relativen Konzentrationen des TMPD-Radikalkations (**16b**) α_{Exp} bei Bestrahlungszeiten von (a) 30 s, (b) 300 s sowie (c) 2100 s. Die Anfangskonzentration des Akzeptors **1a** betrug $1.60 \times 10^{-1} \text{ M}$ (□), $8.01 \times 10^{-2} \text{ M}$ (x), $4.00 \times 10^{-2} \text{ M}$ und $2.00 \times 10^{-2} \text{ M}$ (O).

schon nach 150 s eine deutlich zu hohe $\text{TMPD}^{\cdot+}$ -Konzentration berechnet. Bei 2700 s wird dann eine um 50 % zu große Radikalkationenkonzentration erhalten.

In Abbildung 25 sind die berechneten relativen $\text{TMPD}^{\cdot+}$ -Konzentrationen gegen die entsprechenden experimentellen Werte für die Bestrahlungszeiten (a) 30 s, (b) 300 s und (c) 2100 s aufgetragen. Nach kurzer Bestrahlungszeit von 30 s ist eine recht gute Übereinstimmung der berechneten α_{RK} mit den experimentell ermittelten Konzentrationen festzustellen. Einzig für die Experimente mit verringerten CH_2Cl_2 -Anfangskonzentrationen von $4.00 \times 10^{-2} \text{ M}$ und $2.00 \times 10^{-2} \text{ M}$ werden bei 30 s, aber auch bei 300 s und 2100 s Bestrahlungszeit deutlich zu kleine α_{RK} berechnet. Für alle weiteren Experimente streuen die Daten um die in Abbildung 25 dargestellten Geraden für exakte Übereinstimmung von Experiment und Berechnung. Die Ursache für diese Abweichungen könnte auf unterschiedliche optische Eigenschaften (z.B. Streuung bzw. Reflexion des Anregungslichtes) der verschiedenen Argonmatrizen zurückzuführen sein. Mit wachsenden TMPD-Konzentrationen werden bei 300 s und 2100 s Bestrahlungszeit zunehmende Abweichungen zwischen dem Experiment und der Berechnung festgestellt.

Das kinetische Modell kann offensichtlich die experimentellen Beobachtungen nicht in der angestrebten Genauigkeit beschreiben. Besonders deutliche Abweichungen der berechneten Daten von den experimentell bestimmten Daten werden bei hohen Akzeptor- und TMPD-Anfangskonzentrationen festgestellt. Offensichtlich sind die im Rahmen des Modells zur Reaktionskinetik getroffenen Vereinfachungen (s. oben) zu weitreichend, um eine bessere Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie zu erzielen.

So wurde neben dem im Modell berücksichtigten $\text{ClHCH}^{\cdot}\cdots\text{Cl}^-$ (**1b**) in Kapitel 4 als weiteres Elektronenanlagerungsprodukt das Anion CHCl_2^- (**2b**) nachgewiesen. Die Berücksichtigung nur eines der Produkte im kinetischen Modell kann eine Ursache für die Abweichungen zwischen berechneten und gemessenen relativen $\text{TMPD}^{\cdot+}$ -Konzentrationen bei veränderten Akzeptorkonzentrationen sein. Besonders bei der durch assoziative Elektronenabspaltung von **1b** initiierten Rückreaktion könnte die Berücksichtigung von **2b** im kinetischen Modell zu anderen Ergebnissen führen.

Die Abweichungen zwischen Theorie und Experiment bei höheren TMPD-Anfangskonzentrationen sind möglicherweise auf die Phosphoreszenzlöschung von TMPD zurückzuführen sein. Die Geschwindigkeit der Phosphoreszenzlöschung von TMPD durch das Radikalkation $\text{TMPD}^{\cdot+}$ ist u.a. von der $\text{TMPD}^{\cdot+}$ -Konzentration abhängig. Die

bei höheren TMPD-Anfangskonzentrationen hauptsächlich nahe der bestrahlten Oberfläche der Matrix ablaufende Photoionisierung führt dort zu lokal erhöhten Produktkonzentrationen. Die hohe $\text{TMPD}^{\cdot+}$ -Konzentration erhöht die Geschwindigkeit der Phosphoreszenzlöschung nahe der Matrixvorderseite und führt gegenüber Experimenten mit etwas geringerer TMPD-Anfangskonzentration zu einer Verminderung der mittleren $\text{TMPD}^{\cdot+}$ -Konzentration der Matrix.

Abschließend bleibt festzuhalten, daß trotz der notwendigen Vereinfachungen im kinetischen Modell die berechneten relativen Konzentrationen die experimentellen Ergebnisse qualitativ zutreffend voraussagen. Das hier vorgestellte Modell beschreibt die der Photoionisierung zugrundeliegende Kinetik im großen und ganzen richtig, erfaßt aber offensichtlich nicht alle Elementarschritte der Reaktionskinetik. Eine deutlich bessere Übereinstimmung von Theorie und Experiment kann wegen der komplizierten Kinetik der Zweiphotonenionisierung von TMPD in mit CH_2Cl_2 -dotierter Argonmatrix nicht erzielt werden.

8 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden Untersuchungen zu photoinduzierten Elektronentransferreaktionen in Argonmatrix durchgeführt. Zur Interpretation experimenteller Resultate wurden sowohl kinetische Berechnungen als auch quantenchemische Rechnungen durchgeführt. Hervorzuheben sind folgende Ergebnisse der vorliegenden Arbeit:

- Als Elektronenanlagerungsprodukte von CH_2Cl_2 in festem Argon konnten das Dichlormethan-Radikalanion $\text{ClHCH}\cdots\text{Cl}^-$ und das Dichlormethananion CHCl_2^- IR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Das Dichlormethan-Radikalanion kann als Komplex eines Chlormethylradikals $\text{CH}_2\text{Cl}^\cdot$ mit einem Chloridion aufgefaßt werden. Die Bindung des Chloridions erfolgt über eine Wasserstoffbrücke an das Kohlenstoffatom des Radikals. Die berechneten molekularen Energien deuten darauf hin, daß $\text{ClHCH}\cdots\text{Cl}^-$ auch in Gasphase sowohl hinsichtlich der Dissoziation in $\text{CH}_2\text{Cl}^\cdot$ und Cl^- als auch hinsichtlich der Elektronenabspaltung stabil sein könnte. Das Reduktionsprodukt CHCl_2^- besitzt im Singulettgrundzustand eine pyramidale Struktur (Punktgruppe C_s). Die CH-Valenzschwingungsbanden der Produkte $\text{ClHCH}\cdots\text{Cl}^-$ (3108 cm^{-1} und 2882 cm^{-1}) und CHCl_2^- (2764 cm^{-1}) sind im Vergleich zu den entsprechenden Banden des Edukts CH_2Cl_2 von hoher Intensität.
- Die nach VUV-Photoionisierung von CH_2Cl_2 in Argonmatrix im IR-Spektrum auftretenden Banden bei 3108 cm^{-1} und 2882 cm^{-1} sind nach den Ergebnissen der Experimente dieser Arbeit nicht wie in [14] angegeben dem Komplex $(\text{CH}_2\text{Cl}^+)\text{Cl}$ zuzuordnen, sondern dem Radikalanion $\text{ClHCH}\cdots\text{Cl}^-$.
- Die in [64] getroffenen Zuordnungen der nach VUV-Photoionisierung von Chloroform in Argonmatrix erhaltenen IR-Banden bei 2720 cm^{-1} , 2498 cm^{-1} , 1271 cm^{-1} und 838 cm^{-1} zum Anion CHCl_2^- müssen aufgrund der quantenchemischen Berechnungen angezweifelt werden.
- Das aus UV/Vis- und ESR-Spektren bekannte Radikalanion des Tetrachlormethans wurde erstmals in einem IR-Spektrum beobachtet (Banden bei 926 cm^{-1} und 851 cm^{-1}). Das Radikalanion weist im Gegensatz zu der in ESR-Untersuchungen [18, 19] beobachteten C_{3v} -Struktur die C_s -Struktur $\text{Cl}_2\text{CCl}\cdots\text{Cl}^-$ auf. Dieses Radikalanion kann als ein locker an ein CCl_3^\cdot -Radikal gebundenes Chloridion verstanden werden. Neben dem als Elektronenanlagerungsprodukt von Tetrachlormethan seit langem bekannten Trichlorradikal CCl_3^\cdot wurde auch das

entsprechende Anion IR-spektroskopisch beobachtet (Bande bei 868 cm^{-1}). Das Anion $\text{ClCCl}\cdots\text{Cl}^-$ besitzt im Singulettgrundzustand ebenfalls eine C_s -Struktur.

- Die Zweiphotonenionisierung und die parallel verlaufende Photodissoziation von Phenol in Argonmatrix wurden in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit sowohl UV/Vis- als auch IR-spektroskopisch untersucht. Das in [11] vorgestellte kinetische Modell der Zweiphotonenionisierung wurde um die Dissoziation von Phenol zum Phenoxyradikal erweitert. Die nach dem kinetischen Modell berechneten Substanzkonzentrationen stehen im gesamten untersuchten Zeitbereich in sehr guter Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Konzentrationen.
- Die photoinduzierte Ionisierung von TMPD in mit CH_2Cl_2 dotierter Argonmatrix wurde erstmals detailliert untersucht. Untersuchungen der $\text{TMPD}^{\cdot+}$ -Konzentration in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit erbrachten den Nachweis, daß die Ionisierung von TMPD nach einem resonanten Zweiphotonenmechanismus erfolgt. Die Kinetik der Photoreaktion wurde insbesondere für verschiedene TMPD-Anfangskonzentrationen verfolgt. Kinetische Berechnungen wurden unter Verwendung eines einfachen Modells durchgeführt. Die Zweiphotonenionisierung erfolgt unter den gewählten experimentellen Bedingungen nahezu ausschließlich über den T_1 -Zustand als resonante Zwischenstufe. Im Modell wird die Bildung von $\text{ClHCH}\cdots\text{Cl}^-$ als Elektronenanlagerungsprodukt des Akzeptors CH_2Cl_2 berücksichtigt. Als Rückreaktion wird im Modell die Rekombination des durch Elektronenabspaltung vom komplexen $\text{ClHCH}\cdots\text{Cl}^-$ gebildeten Elektrons mit dem Radikalkation $\text{TMPD}^{\cdot+}$ berücksichtigt. Die nach dem kinetischen Modell berechneten relativen Konzentrationen zeigen bei kurzen Bestrahlungszeiten gute Übereinstimmungen mit den experimentellen Ergebnissen.

9 Literatur

- [1] V.E. Bondybey und T.A. Miller, *Molecular Ions: Spectroscopy, Structure and Chemistry* (North-Holland, Amsterdam, 1983), S. 125.
- [2] L. Andrews und M. Moskovits (Hrsg.), *Chemistry and Physics of Matrix-Isolated Species* (North-Holland, Amsterdam, 1989).
- [3] T. Shida, E. Haselbach und T. Bally, *Acc. Chem. Res.* 17 (1984) 180.
- [4] J.P. Maier, *Chem. Soc. Rev.* 17 (1988) 45.
- [5] W.H. Hamill, in: E.T. Kaiser und L. Kevan (Hrsg.), *Radical Ions* (Wiley-Interscience, New York, 1968), S. 321.
- [6] M.C.R. Symons, *Chem. Soc. Rev.* 13 (1984) 393.
- [7] L.B. Knight, Jr., *Acc. Chem. Res.* 19 (1986) 313.
- [8] H.D. Roth, in: M.J.S. Dewar, J.D. Dunitz, K. Hafner, S. Ito, J.-M. Lehn, K. Niedenzu, K.N. Raymond, C.W. Rees und F. Vögtle (Hrsg.), *Topics in Current Chemistry, Vol. 163, Photoinduced Electron Transfer I* (Springer-Verlag, Berlin, 1992), S. 131.
- [9] M. Baumgarten und K. Müllen, in: M.J.S. Dewar, J.D. Dunitz, K. Hafner, S. Ito, J.-M. Lehn, K.N. Raymond, C.W. Rees, J. Thiem und F. Vögtle (Hrsg.), *Topics in Current Chemistry, Vol. 169, Electron Transfer I* (Springer-Verlag, Berlin, 1994), S. 1.
- [10] R.N. Perutz, *Chem. Rev.* 85 (1985) 97.
- [11] F. Diehl, Dissertation, Marburg/Lahn (1991).
- [12] J. Hacaloglu und L. Andrews, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* 200 (1989) 325.
- [13] N.P. Machara und B.S. Ault, *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 1908.
- [14] B.J. Kelsall und L. Andrews, *J. Mol. Spectrosc.* 97 (1983) 362.
- [15] L. Andrews und B.W. Keelan, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 3500.
- [16] L. Andrews, F.T. Prochaska und B.S. Ault, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 9.
- [17] M.E. Jacox und D. E. Milligan, *J. Chem. Phys.* 53 (1970) 2688.

- [18] L. Bonazzolla, J.P. Michaut und R. Roncin, Chem. Phys. Lett. 153 (1988) 52.
- [19] H. Muto und K. Nunome, J. Chem. Phys. 94 (1991) 4741.
- [20] M.E. Jacox, J. Phys. Chem. Ref. Data 19 (1990) 1387 und dort zitierte Literatur.
- [21] H. Bai und B.S. Ault, Chem. Phys. Lett. 188 (1992) 126.
- [22] J.L. Laboy und B.S. Ault, Laser Chem. 15 (1994) 21.
- [23] S. Suzer und L. Andrews, Chem. Phys. Lett. 150 (1988) 13.
- [24] F.T. Prochaska und L. Andrews, J. Chem. Phys. 67 (1977) 1091.
- [25] K. Kesper, F. Diehl, J.G.G. Simon, H. Specht und A. Schweig, Chem. Phys. 153 (1991) 511.
- [26] K. Kesper, Dissertation, Marburg/Lahn (1992).
- [27] J. Gebicki, S. Kuberski, A. Marcinek und B. Zurawinska, Bull. Pol. Acad. Sci. Chem. 38 (1990) 81.
- [28] B. Meyer, *Low Temperature Spectroscopy: Optical Properties of Molecules in Matrices, Mixed Crystals, and Frozen Solutions* (Elsevier, New York, 1971).
- [29] A.J. Barnes, W.J. Orville-Thomas, A. Müller und R. Gaufrès, *Matrix Isolation Spectroscopy* (D. Reidel, Amsterdam, 1981).
- [30] Hamamatsu Produktinformationen.
- [31] C. Kutschera, Diplomarbeit, Marburg/Lahn (1997).
- [32] D.A. Skoog und J.J. Leary, *Principles of Instrumental Analysis* (Saunders College Publishing, Fort Worth, 1992) und dort zitierte Literatur.
- [33] C. Drohm, Diplomarbeit, Marburg/Lahn (1995).
- [34] J. Franken, Diplomarbeit, Marburg/Lahn (1993).
- [35] S.M. Jaffe und W.M. Yen, Rev. Sci. Instrum. 64 (1993) 342.
- [36] J.G.G. Simon, Dissertation, Marburg/Lahn (1993).
- [37] Gaussian 92, Revision F.3, M.J. Frisch, G.W. Trucks, M. Head-Gordon, P.M.W. Gill, M.W. Wong, J.B. Foresman, B.G. Johnson, H.B. Schlegel, M.A. Robb, E.S. Replogle, R. Gomperts, J.L. Andres, K. Raghavachari, J.S. Binkley, C.

- Gonzalez, R.L. Martin, D.J. Fox, D.J. Defrees, J. Baker, J.J.P. Stewart und J.A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1992.
- [38] Gaussian 94, Revision C.2, M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, P.M.W. Gill, B.G. Johnson, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, T. Keith, G.A. Petersson, J.A. Montgomery, K. Raghavachari, M.A. Al-Laham, V.G. Zakrzewski, J.V. Ortiz, J.B. Foresman, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C.Y. Peng, P.Y. Ayala, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, E.S. Replogle, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, J.S. Binkley, D.J. Defrees, J. Baker, J.P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, und J.A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1995.
- [39] W.J. Hehre, L. Radom, P.v.R. Schleyer und J.A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory* (Wiley, New York, 1986).
- [40] C. Møller und M.S. Plesset, *Phys. Rev.* 46 (1934) 618.
- [41] V. Jonas und G. Frenking, *Chem. Phys. Lett.* 177 (1991) 175.
- [42] D.E. Woon und T.H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 1358.
- [43] R.A. Kendall, T.H. Dunning, Jr. und R.J. Harrison, *J. Chem. Phys.* 96 (1992) 6796.
- [44] T.H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* 90 (1989) 1007.
- [45] H.-D. Försterling und H. Kuhn, *Praxis der Physikalischen Chemie* (3. Auflage, VCH Verlagsgesellschaft Weinheim, 1991), S. 56.
- [46] C.W. Gear, *Numerical Initial Value Problems in Ordinary Differential Equations* (Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1971).
- [47] K.K. Murray, D.G. Leopold, T.M. Miller und W.C. Lineberger, *J. Chem. Phys.* 89 (1988) 5442.
- [48] A.D McLean, P.R. Bunker, R.M. Escibano und P. Jensen, *J. Chem. Phys.* 87 (1987) 2166.
- [49] C.F. Rodriguez und A.C. Hopkinson, *J. Phys. Chem.* 97 (1993), 849.
- [50] R.J. Myers und W.D. Gwinn, *J. Chem. Phys.* 20 (1952) 1420.

- [51] S.G. Lias, J.E. Bartmess, J.F. Liebman, R.D. Levin und W.G. Mallard, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 17 (1988) Supplement 1.
- [52] P.R. Bunker, P. Jensen, W.P. Kraemer und R. Beardsworth, *J. Chem. Phys.* 85 (1986) 3724.
- [53] L. Andrews und F.T. Prochaska, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 1190.
- [54] P.D. Burrow, A. Modelli, N.S. Chiu und K.D. Jordan, *J. Chem. Phys.* 77 (1982) 2699.
- [55] D.J. DeFrees und A.D. McLean, *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 333.
- [56] J. Mikulec und C. Cerný, *Spectrochim. Acta* 43A (1987) 849.
- [57] S. Arimitsu, K. Kimura und H. Tsubomura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 42 (1969) 1858.
- [58] T. Shida, Y. Nosaka und T. Kato, *J. Phys. Chem.* 82 (1978) 695.
- [59] J.P. Maier und D.W. Turner, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* 69 (1973) 521.
- [60] G. Guelachvili und K.N. Rao, *Handbook of Infrared Standard* (Academic Press, London, 1986).
- [61] G. Maier, H.P. Reisenauer, J. Hu, L.J. Schaad und B.A. Hess, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 5117.
- [62] L.F. Keyser und G.W. Robinson, *J. Chem. Phys.* 44 (1966) 3225.
- [63] P.F. Bernath, *J. Chem. Phys.* 86 (1987) 4838.
- [64] M.E. Jacox, *Chem. Phys.* 12 (1976) 51.
- [65] L. Andrews, in: T.A. Miller und V.E. Bondybey (Hrsg.) *Molecular Ions: Spectroscopy, Structure and Chemistry* (North Holland, Amsterdam, 1983), S. 91.
- [66] K.H. Gödderz, N. Schwentner und M. Chergui, *J. Chem. Phys.* 105 (1996) 451.
- [67] R.C. Weast, M.J. Astle und W.H. Beyer, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 64th Edition (CRC Press, Boca Raton, USA, 1983).
- [68] G.L. Gutsev, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 5773.

- [69] J.W. Hudgens, R.D. Johnson, III, B.P. Tsai und S.A. Kafafi, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 5763.
- [70] M. Fujitake und E. Hirota, *J. Chem. Phys.* 91 (1989) 3426.
- [71] R.D. Verma und R.S. Mulliken, *J. Mol. Spectrosc.* 6 (1961) 419.
- [72] K.P. Huber und G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure - IV. Constants of Diatomic Molecules* (Van Nostrand, New York, 1979).
- [73] L. Andrews, J.M. Grzybowski und R.O. Allen, *J. Phys. Chem.*, 79 (1975) 904.
- [74] L.H. Jones, B.I. Swanson und S.A. Ekberg, *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 5560.
- [75] H. Dispert und K. Lacmann, *Int. J. Mass Spectrom. Ion. Phys.* 28 (1978) 49.
- [76] G.L. Gutsev, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 7072.
- [77] G.L. Gutsev und T. Ziegler, *Can. J. Chem.* 69 (1991) 993.
- [78] T. Ellermann, *Chem. Phys. Lett.* 189 (1992) 175.
- [79] B. Lesigne, L. Gilles und R.J. Woods, *Can. J. Chem.* 52 (1974) 1135.
- [80] A. Bourkba, O. Poizat, G. Buntinx und A. Deffontaine, *J. Mol. Struct.* 175 (1988) 1.
- [81] M. Kubinyi, G. Varsányi und A. Grofcsik, *Spectrochim. Acta* 36A (1980) 265.
- [82] V. Guichard, A. Bourkba, M.-F. Lautie und O. Poizat, *Spectrochim. Acta* 45A (1989) 187.
- [83] H.J. Becher, H. Schnöckel und H. Willner, *Z. Phys. Chem. Neue Folge* 92 (1974) 33.
- [84] J. Weidlein, U. Müller und K. Dehnicke, *Schwingungsspektroskopie* (2. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1988).
- [85] G. Maier, H.P. Reisenauer, J. Hu, B.A. Hess, Jr. und L.J. Schaad, *Tetrahedron Lett.* 30 (1989) 4105.
- [86] J.B. Burkholder, A. Sinha, P.D. Hammer und C.J. Howard, *J. Mol. Spectrosc.* 127 (1988) 61.

- [87] N. Schwentner und M. Chergui, in: B. Di Bartolo (Hrsg.), *Optical Properties of Excited States in Solids* (Plenum Press, New York, 1992), S. 499.
- [88] H. Kunz, J.G. McCaffrey, R. Schrieffer und N. Schwentner, *J. Chem. Phys.* 94 (1991) 1039.
- [89] W.B. Person, in: A.J. Barnes, W.J. Orville-Thomas, A. Müller und R. Gauffrès (Hrsg.), *Matrix Isolation Spectroscopy* (D. Reidel, Amsterdam, 1981), S. 415.
- [90] W. Schulze und D.M. Kolb, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* 70 (1974) 1098.
- [91] G.N.R. Tripathi und R.H. Schuler, *J. Chem. Phys.* 81 (1984) 113.
- [92] T.A. Taylor und H.H. Patterson, *Anal. Chem.* 59 (1987) 2180.
- [93] S.K. Sarkar, A. Maiti und G.S. Kastha, *Chem. Phys. Lett.* 105 (1984) 355.
- [94] J.R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy* (Plenum Press, New York, 1983).
- [95] D.S. McClure, *J. Chem. Phys.* 17 (1949) 905.
- [96] K.F. Harbaugh, C.M. O'Donnell und J.D. Winefordner, *Anal. Chem.* 45 (1973) 381.
- [97] P.M. Johnson und L. Ziegler, *J. Chem. Phys.* 56 (1972) 2169.
- [98] R. Schrieffer, M. Chergui, H. Kunz, V. Stepanenko und N. Schwentner, *J. Chem. Phys.* 91 (1989) 4128.
- [99] A.S. Carson, D.H. Fine, P. Gray und P.G. Laye, *J. Chem. Soc. B* (1971) 1611.
- [100] G. Köhler, G. Kittel und N. Getoff, *J. Photochem.* 18 (1982) 19.
- [101] M.G. Bakker und A.D. Trifunac, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 550 und dort zitierte Literatur.
- [102] H.-H. Perkampus und H.-R. Vollbrecht, *Spectrochim. Acta* 27A (1971) 2173.
- [103] U. Boesl, H.J. Neusser und E.W. Schlag, *Chem. Phys.* 55 (1981) 193.
- [104] A. Mandl, *Phys. Rev. A* 14 (1976) 345.
- [105] R.A. Holroyd, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 81 (1977) 298.
- [106] R.A. Holroyd, R.D. McCreary und G. Bakale, *J. Phys. Chem.* 83 (1979) 435.

- [107] V. Shevtsov und N. Masaki, Chem. Phys. Lett. 244 (1995) 188.
- [108] C. Kutschera, unveröffentliche Ergebnisse (1996).
- [109] W. Kaim und H. Bock, Chem. Ber. 111 (1978) 3843.
- [110] A.C. Albrecht und W.T. Simpson, J. Am. Chem. Soc. 77 (1955) 4454.
- [111] T. Shida, *Electronic absorption spectra of radical ions* (Elsevier, Amsterdam, 1988).
- [112] A.C. Albrecht, Acc. Chem. Res. 3 (1970) 238.
- [113] A. Tsuchida, M. Nakano, M. Yoshida, M. Yamamoto and Y. Wada, Polym. Bull. 20 (1988) 297.
- [114] N. Yamamoto, Y. Nakato und H. Tsubomura, Bull. Chem. Soc. Jpn. 39 (1966) 2603.
- [115] W.M. McClain und A.C. Albrecht, J. Chem. Phys. 43 (1965) 465.
- [116] D.B. Johnston und S. Lipsky, J. Phys. Chem. 95 (1991) 1896.
- [117] Y. Hirata, M. Ichikawa und N. Mataga, J. Phys. Chem. 94 (1990) 3872.
- [118] K. Matsui, H. Morita, N. Nishi, M. Kinoshita und S. Nagakura, J. Chem. Phys. 73 (1980) 5514.
- [119] P. Suppan, *Chemistry and Light* (Royal Chemical Society, Cambridge, 1994).
- [120] N.N. Quan und A.V. Guzzo, J. Phys. Chem. 85 (1981) 140.
- [121] K.D. Cadogan und A.C. Albrecht, J. Phys. Chem. 72 (1968) 929.
- [122] M. Klessinger und J. Michl, *Lichtabsorption und Photochemie organischer Moleküle* (VCH, Weinheim, 1989).
- [123] A. Bernas und T.B. Truong, Photochem. Photobiol. 15 (1972) 311.
- [124] N. Yoshida und N. Ebara, Bull. Chem. Soc. Jpn. 48 (1975) 709.
- [125] A. Richter, B. Gödicke, H. Meyer und A. Schweig, Publikation in Vorbereitung.
- [126] A.K. Vorob'ev und V.S. Gurman, High Energy Chem. 19 (1985) 119.

- [127] R.F. Khairutdinov, K.I. Zamaraev und V.P. Zhdanov, in: R.G. Compton (Hrsg.), *Comprehensive Chemical Kinetics, Vol. 30, Electron Tunneling in Chemistry - Chemical Reactions over Large Distances* (Elsevier, Amsterdam 1989).
- [128] D.S. Klinger, J.D. Laposa und A.C. Albrecht, *J. Chem. Phys.* 48 (1968) 4326.