

# Kapitel 2

## Modell

Im Rahmen der zahlreichen Verbindungen, die auf das Auftreten von dualer Fluoreszenz untersucht wurden, erfolgten auch Messungen an der Stoffgruppe der Biaryle. Bei einem Vertreter dieser Klasse, dem 9-(N-Carbazolyl) Anthrazen C9A wurde auch im Überschalldüsenstrahl, welcher ideal die Untersuchung einzelner Moleküle ohne die Einwirkung einer Umgebung bei extrem niedrigen Temperaturen ermöglicht, eine Anomalie im Fluoreszenzabsorptionsspektrum gefunden[42]. Das dazu vorgeschlagene Modell wurde mit Hilfe von quantenmolekulardynamischen Simulationen untersucht [43, 44]. Für eine Untersuchung ohne Kompromisse im aktiven Raum (active space) ist dieses Molekül für eine CASSCF Rechnung jedoch zu groß. Eine gleichzeitige quantenmolekulardynamischen Beschreibung aller relevanten Freiheitsgrade im DMABN ist auch noch nicht realisierbar, so dass hier ein Modellsystem vorgestellt werden soll, das den TICT-Effekt deutlich abgegrenzt von den anderen (RICT, WICT) der Untersuchung zugänglich macht: 1-Phenylpyrrol.

Der Stickstoff im Pyrrol ist planar, da er in ein  $\pi$ -System eingebettet ist. Damit ist die Inversionsschwingung (umbrella-Mode) stark eingeschränkt. Die fehlende Cyano-Gruppe ermöglicht einen klaren Ausschluß des RICT-Mechanismus [41]. Die Verwandtschaft zum C9A, die sich in der Symmetrie des Moleküls und der ähnlichen chemischen Umgebung des Stickstoffs zeigt, erleichtert eine spätere Analyse von diesem durch Vergleich der Molekülorbitale zur Auswahl des aktiven Raums für C9A.

Erfreulicherweise liegen für dieses Molekül unterschiedliche experimentelle Messungen vor, mit denen die berechneten Ergebnisse verglichen werden können. Die Mes-

## Drei diskutierte Mechanismen bei DMABN

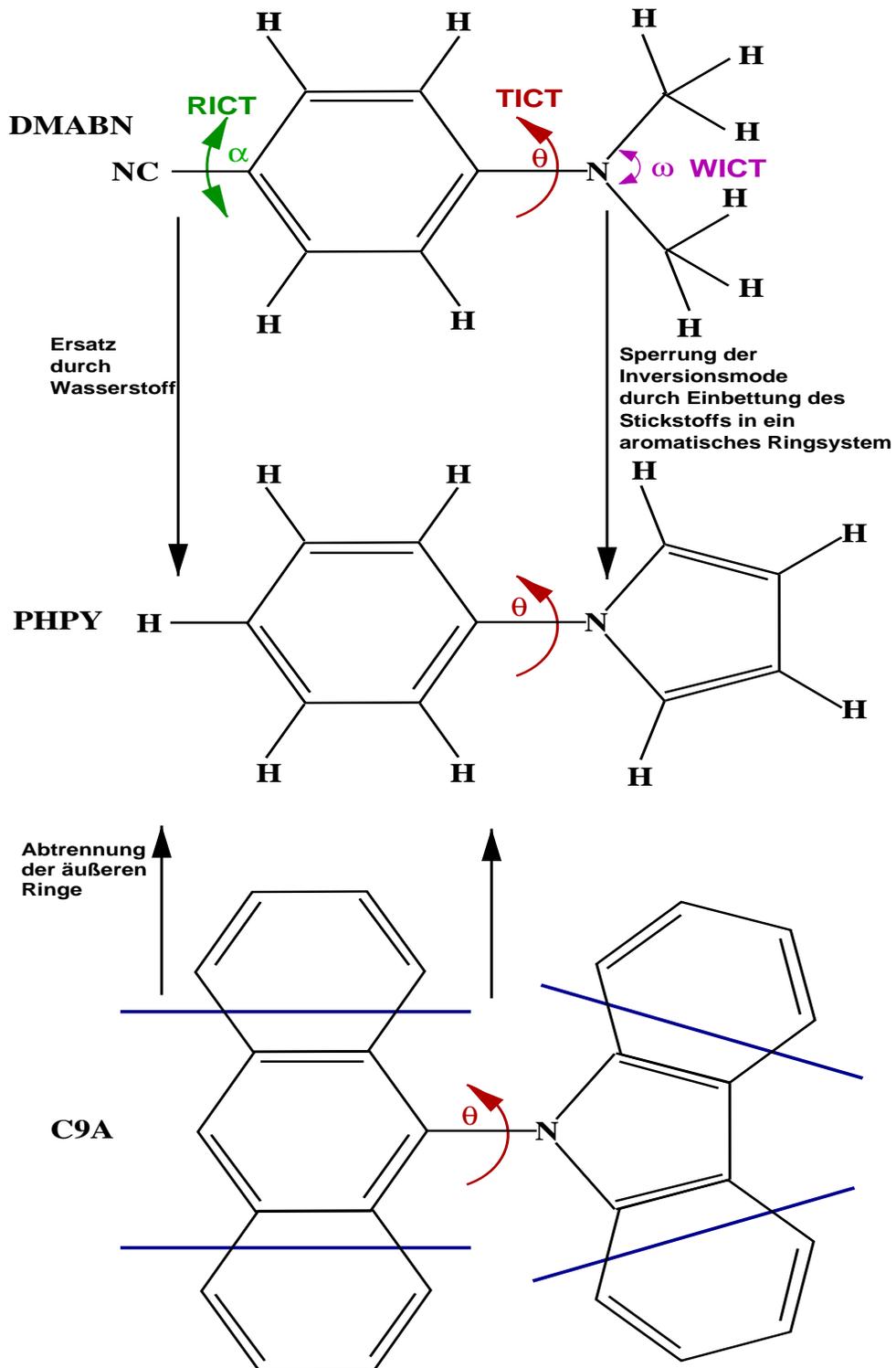


Abbildung 2.1: Bezug von PHPY zu anderen Systemen mit dualer Fluoreszenz

sungen von Rettig et. al. in polaren und unpolaren Lösungsmitteln [45, 46] geben Auskunft über die Stärke der dualen Fluoreszenz, während die Messung in der Gasphase einen Hinweis über die Lage der angeregten Zustände gibt [47]. In Abbildung 2.2 sind die Originalabbildungen zur Darstellung über einer gemeinsamen Energieachse skaliert worden. In einer Studie von Sarkar und Chakravorti sind die Maxima der Fluoreszenz in Übereinstimmung mit den hier abgebildeten mit 4.86 eV in n-Heptan und 4.9 eV in Acetonitril (bei 300 K) angegeben [48].

Diese Ergebnisse sollen theoretisch beschrieben werden. Die experimentellen Ergebnisse von Okuyama et. al. [47] wurden zum Teil auf der Grundlage der von Fabian [49, 50] mit semiempirischen Methoden berechneten Grundzustandsfläche interpretiert.

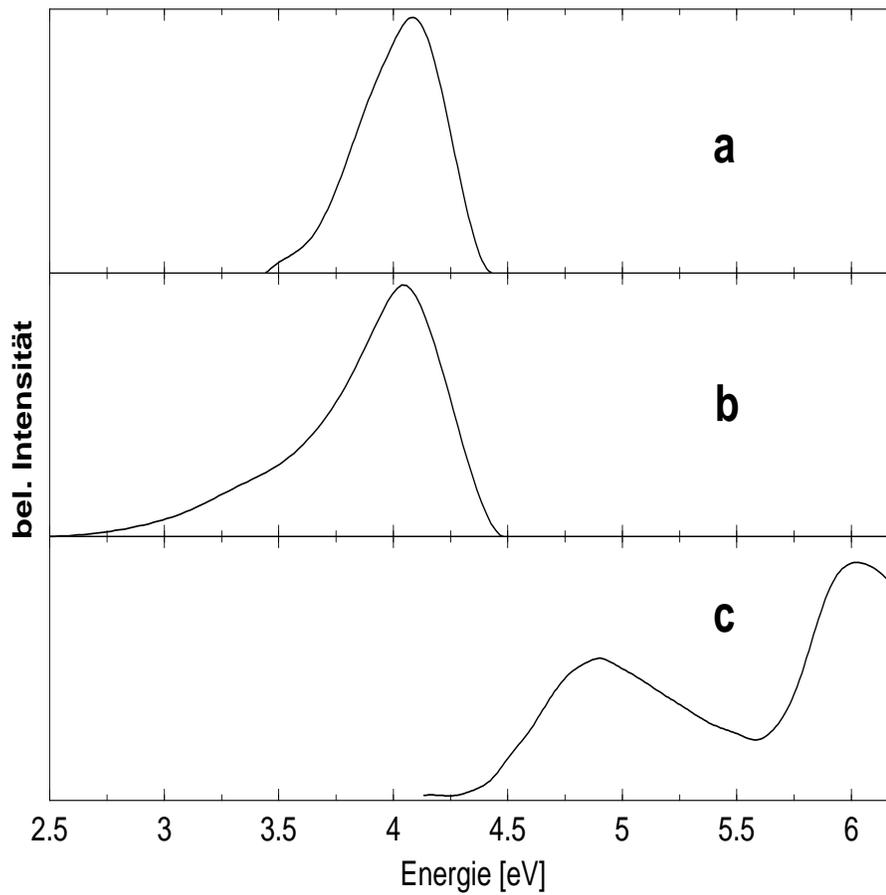


Abbildung 2.2: Wiedergabe der experimentellen Spektren: Fluoreszenz PHPY a) in n-Heptan<sup>1</sup>, b) in Acetonitril<sup>1</sup> und c) Absorption in der Gasphase<sup>2</sup>.

<sup>1</sup>aus Ref. [45]

<sup>2</sup>aus Ref. [47]