

Absorptionsspektroskopische Untersuchungen zum
Einfluß des Mediums und des
Aggregatzustandes auf die Gestalt und Lage der
Charge-Transfer-Bande

D I S S E R T A T I O N (A)

eingereicht an den wissenschaftlichen Rat der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Pädagogischen Hochschule "Karl-Liebknecht"

Potsdam

von

Wolfgang Regenstein

1. Gutachter: Prof. Dr. Junghähnel
2. Gutachter: Prof. Dr. Mitzner
3. Gutachter: Dr. Palm

Tag der öffentlichen
Verteidigung: 28.09.1972

Online veröffentlicht auf dem
Publikationsserver der Universität Potsdam:
<https://doi.org/10.25932/publishup-49670>
<https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:kobv:517-opus4-496702>

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	2
2	Grundlagen der CT-Absorption	3
2.1	Allgemeine Bemerkungen zur CT-Absorption	3
2.2	CT-Theorie nach MULLIKEN	3
2.2.1	Entstehung der CT-Komplexe auf der Grundlage einer inter- molekularen Mesomerie	3
2.2.2	Das Energieschema eines CT-Komplexes	4
3	Das Profil der CT-Bande	10
3.1	Vorbemerkungen	10
3.2	Bandenprofilfunktionen	13
3.3	Eine neue Profildfunktion	16
4	Das Übergangsmoment	20
5	Absorptionsspektren gelöster und fester CT-Komplexe	22
5.1	Experimentelles	22
5.2	Messung an CT-Komplexen in Lösung	25
5.2.1	Zusammenhang zwischen Gleichgewicht und optischen Eigen- schaften	25
5.2.2	Lösungsmittelleffekte	28
5.3	Die Spektren fester Komplexe	31
6	Theoretische Behandlung des Streuuntergrundes	36
6.1	Allgemeines	36
6.2	MIE - Theorie	38
7	Zusammenfassung	47
	Literaturverzeichnis	50

1 Einleitung

Auf der Grundlage der Arbeiten von MULLIKEN /Mul50, 52a, 52b/ setzte in den 50iger Jahren eine intensive und systematische Erforschung der Elektronen-Donator-Akzeptorkomplexe (EDA-Komplexe) ein. Diese Klasse von Verbindungen gehört nach der Festigkeit der Bindung geurteilt zu den VAN DER WAALS-Verbindungen, zeichnet sich aber im Gegensatz zu ihnen durch teilweisen Übergang eines Elektrons von einem Donator zu einem Akzeptor aus. Interessanter Weise werden diese Donatoren bzw. Akzeptoren durch chemisch stabile Moleküle gebildet. Entscheidend, ob ein Molekül gegenüber einem anderen als Donator oder Akzeptor wirkt, ist die relative Lage der höchst besetzten Energieniveaus. Eine Prognose über mögliche CT-Bindungen ist also nur durch die Kenntnis der Energieniveaus möglich. Die Verbindungen lassen sich einfach herstellen, besitzen fast ausschließlich eindeutige spektroskopische Unterscheidungsmerkmale und haben teilweise gegenüber anderen organischen Verbindungen hohe Leitfähigkeiten.

Das Ziel der Arbeit besteht darin, den Einfluß des Mediums und des Aggregatzustandes auf die Gestalt und Lage der Elektronenübergangsbände von ausgewählten Modellkomplexen zu untersuchen. Als Modellkomplexe sind Verbindungen geeignet, deren Elektronenübergangsbände (CT-Bände) isoliert von anderen Absorptionsstellen des Komplexes liegt. Außerdem soll sowohl der Akzeptor als auch der Donator durch chemisch homologe Verbindungen geändert und somit die Bindungsfestigkeit beeinflusst werden.

Die Komplexe des Pyren, Anthrazen und Perylen mit den Akzeptoren Tetracyanoäthylen (TCNE), Chloranil und Bromanil, deren Donator- bzw. Akzeptorstärke in dieser Reihenfolge abnimmt /Bri61/, erwiesen sich unter den genannten Bedingungen als geeignete Modellsubstanzen. Allerdings bestehen sie nur im gelösten und festen Zustand.

Nach einer Einführung in die Grundlagen der CT-Theorie wird ein Überblick über die bisher in der Theorie der Elektronenspektren verwendeten Bandenprofilfunktionen gegeben, deren Anwendbarkeit auf das Linienprofil gelöster Komplexe geprüft und eine vom Verfasser gefundene Profilkurve diskutiert.

Mit Hilfe von Gleichgewichtskonstante und Extinktionskoeffizient, deren Bestimmungsmethoden dargestellt werden, ist es möglich, das Übergangsmoment des CT-Überganges zu berechnen.

Nach der Zusammenfassung einiger Theorien über den Einfluß des Lösungsmittels werden die gemessenen Bandenverschiebungen in Abhängigkeit von Brechzahl und Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels diskutiert.

Zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Absorptionsbände flüssiger und fester Proben im Bereich von 113 K bis 300 K wird eine geeignete Meßzelle entwickelt.

An eine Untersuchung der zur Messung fester Komplexe in Frage kommenden Präparationstechniken schließt sich die Deutung der bei tiefen Temperaturen auftretenden Feinstrukturen mit Hilfe der Theorie von DAVYDOW /Dav62/ an. Der bei festen Proben auftretende Streuuntergrund wird mit Hilfe der MIEschen Theorie /Mie08/ beschrieben.

2 Grundlagen der CT-Absorption

2.1 Allgemeine Bemerkungen zur CT-Absorption

Die EDA-Komplexe sind durch eine charakteristische Bande gekennzeichnet, die eine andere spektrale Lage als die Banden der Komponenten hat.

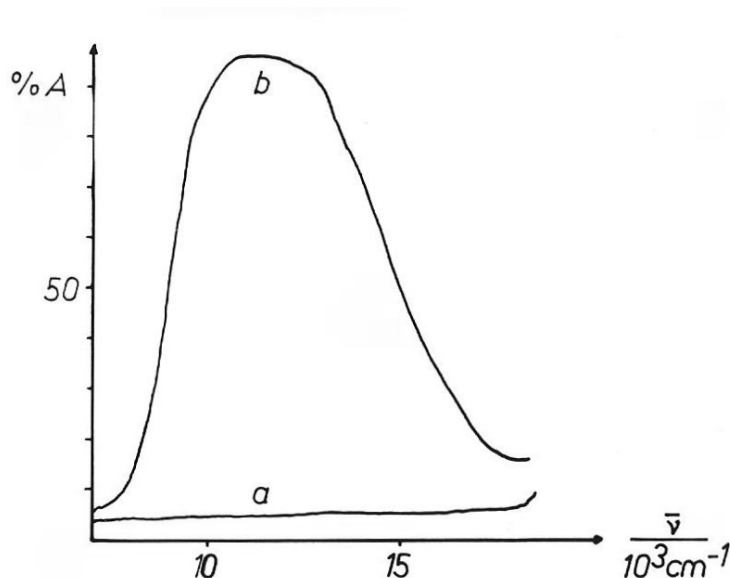


Abb. 1: a Summenspektrum der Komponenten Perylen-Chloranil
b Spektrum des CT-Komplexes

Liegt diese Bande im sichtbaren Bereich bei etwa 30000cm^{-1} bis 15000cm^{-1} und absorbieren die Komponenten dort nicht, so tritt bei Komplexbildung eine charakteristische Farbe auf, die oft als Nachweis der Komplexbildung in Lösungen dient. Nicht immer kann jedoch eindeutig entschieden werden, ob es sich um die Bande des EDA-Komplexes handelt, da es Molekülkomplexe gibt, wo keine oder nur eine schwache Bande auftritt.

Für die Deutung der CT-Absorption erwies sich die Theorie von MULLIKEN am erfolgreichsten, mit deren Hilfe einige Eigenschaften der Komplexe recht gut beschrieben werden können. MULLIKEN erklärte die Komplexbildung durch Donator-Akzeptor-Wechselwirkung auf der Grundlage einer intermolekularen Mesomerie /Mul50, 52a, 52b/.

2.2 CT-Theorie nach MULLIKEN

2.2.1 Entstehung der CT-Komplexe auf der Grundlage einer intermolekularen Mesomerie

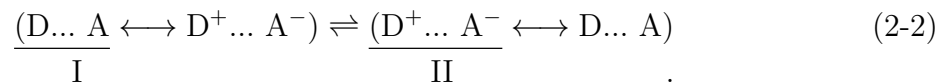
Unter einem Komplex versteht man die Überlagerung zweier mesomerer Grenzstrukturen. Die Grenzstruktur I ist ein bindungsloser Zustand mit klassischen VAN DER WAALS-Kräften ohne Donator-Akzeptor-Wechselwirkung. Die Grenzstruktur II bewirkt die Bindung durch Donator-Akzeptor-Wechselwirkung. Dabei ist ein Elektron

des Donators vollständig zum Akzeptor übergegangen, belegt dort das niedrigste unbesetzte Orbital und geht unter Spin-Kompensation mit dem beim Donator verbleibenden Elektron eine kovalenzartige Bindung gemäß der Gleichung



ein.

Im Grundzustand beträgt der Anteil der ionaren Grenzstruktur 3 %. Atomabstände und Valenzwinkel bleiben die gleichen, wie in den freien Molekülen. Die IR-Spektren der Komplexe entsprechen weitgehend der Summe der Komponentenspektren. Die Komplexbildung geht also nicht durch kovalente Bindung vor sich, da Strukturveränderungen eine Änderung der Spektren zur Folge haben. Neben dem Grundzustand existiert noch ein Anregungszustand, in dem die Mesomerie weitgehend auf der Seite der bindenden Grenzstruktur liegt, die vor allem durch die Ionen bewirkt wird. Durch Absorption der charge-transfer-Energie $h\nu_{CT}$ wird der Komplex in den Anregungszustand überführt. Damit kann das Auftreten der charakteristischen Absorptionsbande der charge-transfer-Komplexe erklärt werden. Die Bande entspricht der Energie $h\nu_{CT}$. Die Gleichung für die Überführung des Komplexes vom Grund- in den Anregungszustand lautet:



2.2.2 Das Energieschema eines CT-Komplexes

Im Abstand großer Entfernung ist der Beitrag der Wechselwirkungsenergie zweier Partner null. Bei der Bildung von VAN DER WAALS-Molekülen wird in einem Abstand von etwa 0,35 nm die Bindungsenergie W_N durch Senkung der potentiellen Energie der Partner frei. Da die Bindung der EDA-Komplexe durch die Überlagerung zweier Grenzstrukturen gemäß Gl. (2-2) erklärt werden kann, setzt sich die Bindungsenergie aus zwei Teilen zusammen.

$$W_N = W_O + W_{M,N} \quad (2-3)$$

Dabei ist W_O die VAN DER WAALS-Energie, die z.B. aus Dipol-Dipol-Wechselwirkungsenergien, bzw. Anteilen für die Kohäsion und Adhäsion besteht. $W_{M,N}$ ist die Resonanzenergie bei Berücksichtigung der Mesomerie. Im Grundzustand liegt dabei das Gleichgewicht in Gl. (2-2) vor allem auf der unterstrichenen Seite der Gleichungen von Grenzstruktur I. Die Bindung wird hauptsächlich durch klassische VAN DER WAALS-Kräfte bewirkt. Durch Zufuhr von $h\nu_{CT}$ wird ein Elektron des Donators (z.B. Perylen) zum Akzeptor (z.B. Chloranil) nach der Art eines Singulett-Singulett-Überganges überführt. Die Energie im Grundzustand W_N wird dabei zu W_E , der Energie im Anregungszustand, erhöht. Das Zustandekommen des Anregungszustandes kann man sich wie folgt erklären: Ein Elektron des Donators wird durch die Ionisierungsenergie I_D befreit.



Dieses Elektron wird auf das Akzeptor-Molekül überführt und bildet das Ion A^- .



Dabei wird die Elektronenaffinität E_A frei und bei Annäherung der Ionen auf den interionaren Gleichgewichtsabstand gleichzeitig die COLOUMB-Energie W_C . Gemäß der intermolekularen Mesomerie Gl. (2-2) wird W_1 (Energie des ionaren Zustandes) um den Beitrag der Mesomerieenergie $W_{M,E}$ des angeregten Zustandes erhöht. W_E , die Energie des angeregten Zustandes, läßt sich also berechnen:

$$W_E = W_1 + W_{M,E} = I_D - E_D - W_C + W_{M,E} \quad (2-6)$$

Die Überführungsenergie erhält man aus der Differenz der Energiezustände W_E und W_N

$$h\nu_{CT} = W_E - W_N \quad (2-7)$$

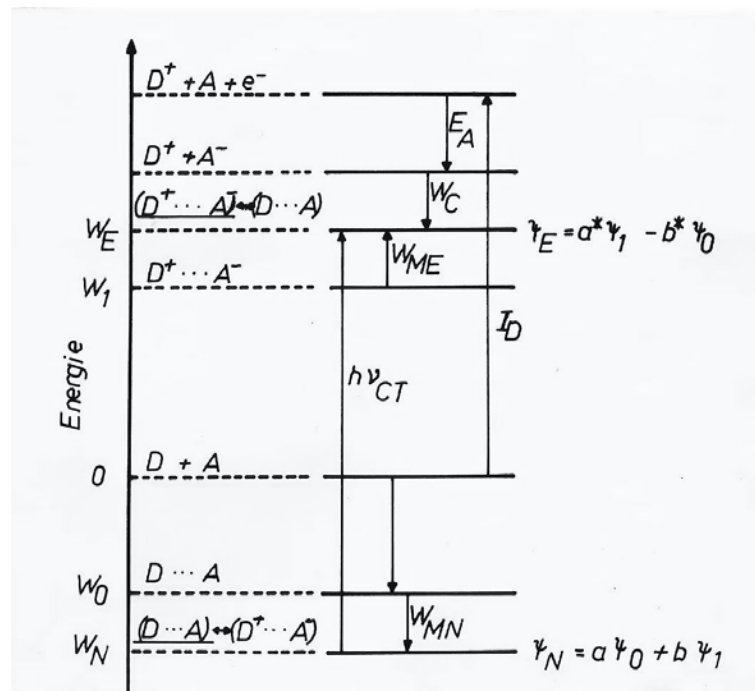


Abb. 2: Energieniveauschema der intermolekularen Wechselwirkung bei EDA-Komplexen im Grund- und Anregungszustand /Bri61/

Die einzelnen Energiezustände beschreibt MULLIKEN durch Wellenfunktionen. Bei der Wellenfunktion des Grundzustandes

$$\Psi_N = a \cdot \Psi_0 + b \cdot \Psi_1 \quad (2-8)$$

berücksichtigt man in Ψ_0 die einfache VAN DER WAALS-Wechselwirkung und in Ψ_1 die Wechselwirkung der Ionenbindung. Das Pluszeichen soll andeuten, daß weitere

Terme vorhanden sind, die aber wegen ihrer geringen Größe vernachlässigt werden können. Im Grundzustand überwiegt die unpolare Struktur ($a > b$). Für die Koeffizienten a und b folgt aus der Normierungsbedingung.

$$\int_V \Psi_N^2 dV = 1 \quad (2-9)$$

$$a^2 + 2abS + b^2 = 1 \quad (2-10)$$

mit dem Überlappungsintegral

$$S = \int_V \Psi_0 \Psi_1 dV. \quad (2-11)$$

Durch Absorption eines Lichtquantens $h\nu$ geht ein Elektron des Donators zum Akzeptor über, und damit wird der Komplex in seinen angeregten Zustand überführt, den die Wellenfunktion

$$\Psi_E = a^* \Psi_1 - b^* \Psi_0 + \dots \quad (2-12)$$

$$a^{*2} - 2a^* b^* S + b^{*2} = 1 \quad (2-13)$$

beschreibt. Das Minuszeichen steht, weil der Resonanzanteil $b^* \Psi_0$ die Gesamtenergie erhöht. Für die Koeffizienten der Wellenfunktionen des Grund- und Anregungszustandes besteht der Zusammenhang

$$a^2 + 2abS + b^2 = a^{*2} - 2a^* b^* S + b^{*2} = 1 \quad (2-14)$$

Aus der Orthogonalitätsbedingung

$$\int_V \Psi_N \Psi_E dV = 0 \quad (2-15)$$

und den Gleichungen für die Wellenfunktionen folgt

$$aa^* \int_V \Psi_0 \Psi_1 dV + a^* b \int_V \Psi_1^2 dV - ab^* \int_V \Psi_0^2 dV - bb^* \int_V \Psi_0 \Psi_1 dV = 0 \quad (2-16)$$

und für die Koeffizienten

$$a^* b = -aa^* S + bb^* S + ab^*. \quad (2-17)$$

Neben der Valenzbindungsmethode (VB) nach MULLIKEN wurde auch die MO-Theorie erfolgreich zur Erklärung der EDA-Wechselwirkung herangezogen, z.B. von DEWAR und LEPLEY /Dew61, 62/, /Flu61, 69/, /Kur66b/, /Lep67/, /Mur59, 63, 64/.

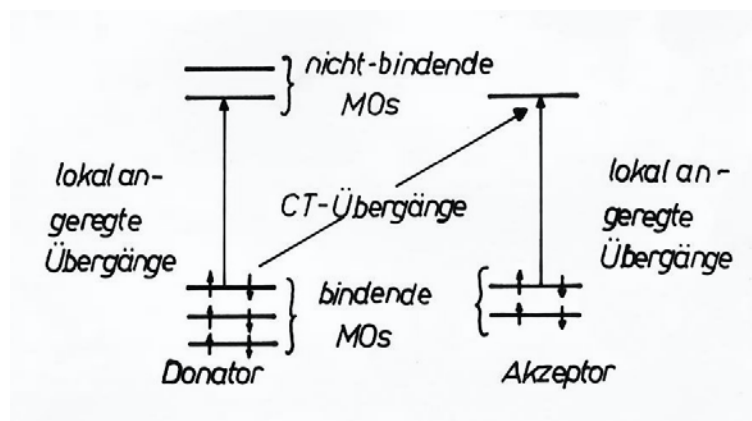


Abb. 3: Orbitalenergien und Übergänge in einem Molekülkomplex /Dew61/

Dabei werden durch Wechselwirkungen der gefüllten Orbitale des Donators mit den leeren nichtbindenden Orbitalen des Akzeptors die MOs des Donators heruntergedrückt und die leeren MOs des Akzeptors angehoben. Das führt zu einer Stabilisierung und zu einem Übergang der negativen Ladung e von D nach A. Wechselwirkungen der gefüllten Orbitale von A mit den leeren von D führen ebenfalls zu einer Stabilisierung und Ladungsüberführung in entgegengesetzter Richtung. Wechselwirkungen zwischen den gefüllten MOs von D und A führen jedoch zu keiner Energieänderung und Ladungsüberführung. Im allgemeinen besitzen die Donatormoleküle gefüllte Orbitale von relativ hoher Energie, während die Akzeptormoleküle leere Orbitale von relativ geringer Energie aufweisen. Die Zahl der Wechselwirkungen ist dabei umgekehrt proportional zur Energiedifferenz der wechselwirkenden Orbitale. Die Bildungswärmen der Komplexe sind geringer als die geringsten Übergangsenergien. Die Orbitale des Komplexes sind im Vergleich zu den Orbitalen der freien Komponenten nur wenig verändert. Im allgemeinen können alle Übergänge im Spektrum beobachtet werden.

Zur Berechnung der Übergangsenergie des Elektrons kann man Gl. (2-6) auch in der folgenden Form schreiben

$$E_{CT} = I_D - E_A + \text{const.} \quad (2-18)$$

In der MO-Theorie nimmt diese Gleichung die Form

$$E_{ij} = D_i - A_j + \text{const} \quad (2-19)$$

an. E_{ij} ist die Übergangsenergie des i -ten gefüllten Orbitals von D zum j -ten leeren Orbital von A. Daraus folgt, daß die Energie des CT-Überganges für einen bestimmten Akzeptor und verschiedene Donatoren eine lineare Funktion der Energien der höchstbesetzten Orbitale der Donatoren sein müßte. Für polyzyklische aromatische Donatoren kann Gl. (2-19) wie folgt geschrieben werden

$$E_{CT} = -A_j + (\alpha + x_i\beta). \quad (2-20)$$

α ist hierbei das COULOMB-Integral für Kohlenwasserstoff, β ist das Kohlenstoff-Kohlenstoff-Resonanzintegral und x_i ist eine theoretisch bestimmbare Größe, die sich

auf die Energie des höchstgefüllten Orbitals bezieht. Für einen bestimmten Akzeptor ist $E_{CT} = f(x_i)$ eine lineare Funktion /Lep62/, /Mat65/.

VOIGT und REID /Voi64/, /Fos59/, /Sli67/ fanden für die Komplexe TCNE-polyzyklische Kohlenwasserstoffe tatsächlich einen angenäherten linearen Zusammenhang zwischen I_D und E_{CT}

$$E_{CT} = 0,92 I_D - 5,12 \text{ eV.} \quad (2-21)$$

Bei festem Akzeptor kann so mit Hilfe der Übergangsenergie das Ionisierungspotential des Donators abgeschätzt werden. Für Pyren wurde $I_D = 7,5 \text{ eV}$, für Anthrazen $I_D = 7,4 \text{ eV}$ und für Perylen $I_D = 6,8 \text{ eV}$ gefunden /Bri59/. Da die Akzeptorstärke in der Reihenfolge TCNE, Chloranil, Bromanil abnimmt, wäre auch eine Lageänderung der CT- Bande in gleichem Sinne unter sonst konstanten Bedingungen zu erwarten. Daß das nicht immer der Fall ist, kann man in Abb. 4 sehen. Die Problematik besteht in der experimentellen Bestimmung der Ionisationspotentiale und der Akzeptorstärken.

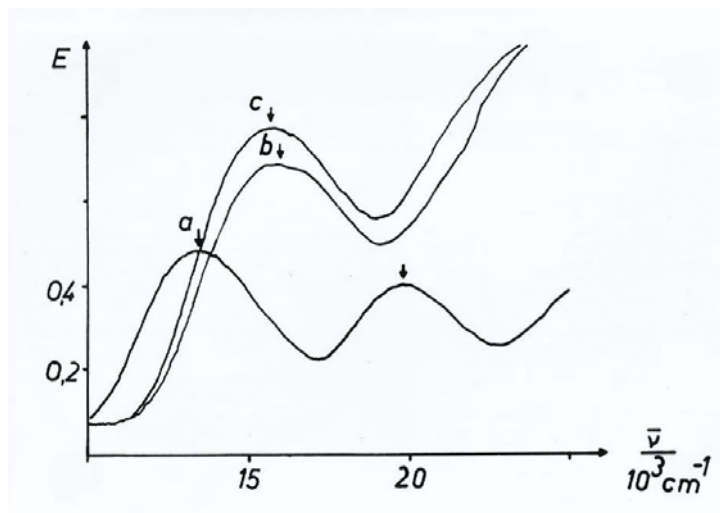


Abb. 4: CT-Bande von
 a Pyren-TCNE
 b Pyren-Chloranil
 c Pyren-Bromanil in Chloroform

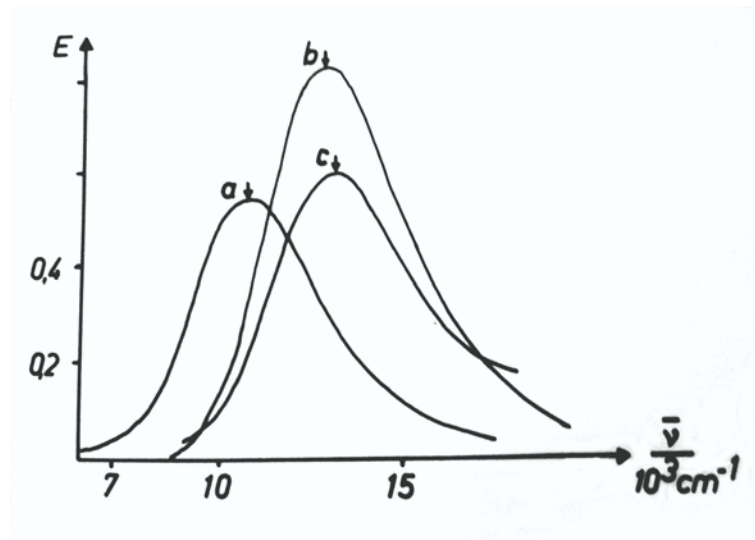


Abb. 5: CT-Bande von
a Perylen-TCNE
b Perylen-Chloranil
c Perylen-Bromanil in Chloroform

3 Das Profil der CT-Bande

3.1 Vorbemerkungen

Sind alle Energiewerte des Termschemas (Abb. (2)) bekannt, so ist es möglich, die Frequenz der CT-Bande nach Gl. (2-7) zu berechnen. Dabei erhält man eine relativ gute Übereinstimmung mit den gemessenen Werten. Da Absorptionsbanden oft breit und unsymmetrisch sind, ist die Lage des Absorptionsmaximums nicht sehr genau bestimmbar. Man verwendet daher manchmal den Spiegelpunkt der Absorptions- und Fluoreszenzbande /Bri61/.

Die Breite der Bande erklärt BRIEGLEB /Bri60/ durch statistische Schwankungen der geometrischen Konfiguration der Verbindung und des Abstandes d_{DA} . Die Schwankungen sind um so größer, je geringer die Bindungsenergie ist. Die Abnahme der Halbwertsbreite mit zunehmender Bindungsenergie ist tatsächlich für einige Komplexe recht gut beobachtbar. Eine weitere Ursache der Breite kann auch die Aufspaltung der Ionisierungsenergie als Folge der Aufhebung der Entartung des Grundzustandes sein /Bri61/.

Nach bisherigen Befunden sind die Elektronenüberführungsbanden ausnahmslos unsymmetrisch. Sie fallen auf der kurzwelligen Seite flacher ab, als auf der langwelligen, d.h. es ist

$$(\bar{\nu}_{\max} - \bar{\nu}_L) < (\bar{\nu}_K - \bar{\nu}_{\max}), \quad (3-1)$$

wenn $\bar{\nu}_L$ und $\bar{\nu}_K$ die lang- bzw. kurzwelligen Halbwertszahlen sind, bei denen die Extinktion $E = 1/2 E_{\max}$ ist.

Dabei ist bemerkenswert, daß für viele Komplexe die Ungleichung (3-1) durch die empirische Beziehung

$$\frac{(\bar{\nu}_K - \bar{\nu}_L)}{2(\bar{\nu}_{\max} - \bar{\nu}_L)} \approx 1,2 \quad (3-2)$$

genähert werden kann.

Für die untersuchten Komplexe erhält man dabei die in Tabelle 1 berechneten Werte:

Lösungsmittel	Pyren-TCNE	Pyren-Chloranil	Pyren-Bromanil
Chloroform	1,20	1,17	1,20
	Anthrazen-TCNE	Anthrazen-Chloranil	Anthrazen-Bromanil
Tetra	1,20	1,20	1,18
	Perylen-TCNE	Perylen-Chloranil	Perylen-Bromanil
Benzol	1,27	1,10	1,23

Tabelle 1: Überprüfung der Ungleichung (3-2)

Eine geringe Anzahl von Komplexen ist durch eine CT-Doppelbande charakterisiert. Bei den Tetrazyanoäthylen- und Chloranilkomplexen mit substituierten Benzolen /Voi64/, /Zwe64/, /Org55/, /Mer58/ führt die Aufhebung der Entartung der höchst besetzten Benzole e_{1g} -Orbitale zu zwei Ionisationspotentialen des Moleküls und damit zu zwei CT-Banden. Bei Tetrazyanobenzol-Komplexen wird die Doppelstruktur durch Aufheben der Entartung der niedrigsten unbesetzten Benzol e_{2n} -Orbitale des Akzeptors erklärt /Iwa66/. Jeder Elektronenübergang ist gleichzeitig mit einer Änderung der Schwingungs- und Rotationsenergie verbunden. Deshalb erwartet man im allgemeinen eine dreifache Strukturierung der Elektronenübergangsbanden. Bei den CT-Komplexen liegen die Schwingungs- und Rotationsenergien so weit im fernen Infrarot, daß es bisher nur sehr wenige Messungen dazu gibt /Yad62/. Da die Rotationsübergänge nur im gasförmigen Zustand auflösbar sind, versuchte man für den flüssigen Zustand, die dem Elektronenübergang überlagerten Schwingungen des Komplexes zu messen. Insbesondere beim Übergang zu tiefen Temperaturen wäre ein deutliches Auftreten von Feinstrukturen zu erwarten. Diese Vermutung konnte bisher allerdings nicht bestätigt werden, obwohl zahlreiche Messungen in glasig erstarrenden Lösungsmitteln bzw. -gemischen durchgeführt wurden /Cze57a, 57b, 59a, 59b, 59c/, /Bri60a, 60b/. Besonders bedeutungsvoll sind die Arbeiten von CHAKRABARTI und BASU /Cha65, 66/.

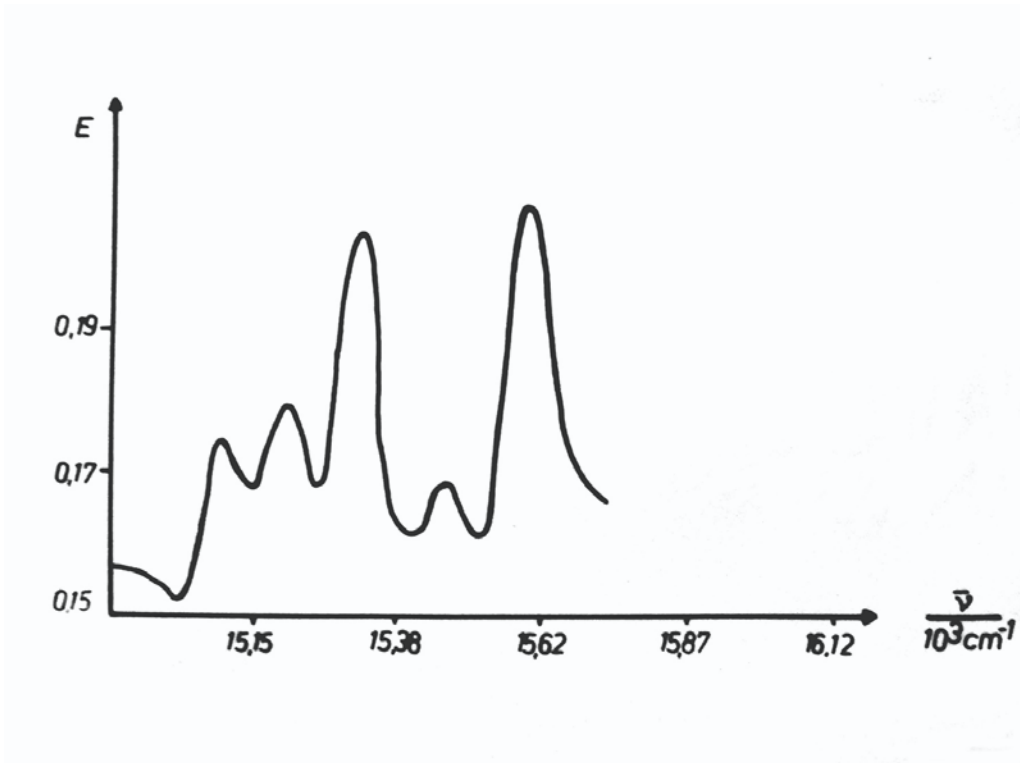


Abb. 6: Schwingungsstruktur des Komplexes Anthrazen-Chloranil in Chloroform /Cha66/

Sie fanden z.B. beim Komplex Anthrazen-Chloranil in Chloroform eine Feinstruktur bei Zimmertemperatur mit $\Delta\bar{\nu} = 150 \text{ cm}^{-1}$, die als Grundschiwingung des Komplexes gedeutet und deren Kraftkonstante nach der einfachen Beziehung für ein zweiatomiges harmonisch schwingendes Molekül

$$k = \frac{4\pi^2 m_R c^2 \Delta\bar{\nu}^2}{N_A} \quad (3-3)$$

mit m_R = reduzierte Masse, N_A = AVOGADROsche Konstante und c = Lichtgeschwindigkeit berechnet werden konnte. Die dabei erhaltenen Kraftkonstanten liegen in der Größenordnung von 1 N/cm und sind damit geringer als die Kraftkonstanten der CC-, CH- oder CO-Bindungen. Das steht in Übereinstimmung mit den Erfahrungen, die über die Festigkeit der CT-Bindung bisher gesammelt wurden.

Trotz intensiver Bemühungen konnten die in Abb. 6 gezeigten Feinstrukturen mit der zur Verfügung stehenden Apparatur nicht gefunden werden. Es zeigte sich, daß das von CHAKRABARTI und BASU geforderte Auflösungsvermögen von 0,5 nm zwar erreicht wird, aber die Elektronik nicht über die ausreichende Empfindlichkeit verfügt, um die geringen Intensitätsänderungen nachweisen zu können.

Anfragen an die Autoren mit der Bitte um genauere Angaben über die verwendete Elektronik blieben unbeantwortet.

Unter den gegebenen Bedingungen konnten bei den untersuchten gelösten Komplexen im Bereich der Zimmertemperatur keine Feinstrukturen gemessen werden.

3.2 Bandenprofilfunktionen

Auf Grund der für viele Komplexe entsprechend Ungleichung (3-2) festgestellten Unsymmetrie und ähnlichen Struktur der CT-Bande scheint es naheliegend, eine Profilkfunktion zur einheitlichen Beschreibung des Bandenprofils zu suchen.

In der Spektroskopie der Elektronenübergänge gibt es noch keine allgemeine Theorie, die wie in der Infrarotspektroskopie das Bandenprofil theoretisch begründet. Es werden lediglich einige Profilkfunktionen diskutiert, die bei bestimmten Substanzen Anwendung finden.

Im folgenden soll ein Überblick über die bisher verwendeten Profilkfunktionen gegeben und ihre Anwendung auf die CT-Komplexe diskutiert werden.

KUHN und BRAUN /Kuh30/ näherten Elektronenübergangsbanden durch GAUSSkurven an

$$\epsilon = \epsilon_{\max} e^{-\left(\frac{\bar{\nu} - \bar{\nu}_{\max}}{h}\right)^2}, \quad (3-4)$$

dabei ist $\Delta\bar{\nu} = \bar{\nu} - \bar{\nu}_{\max}$ die Differenz zwischen den Wellenzahlen der Extinktionskoeffizienten ϵ_{\max} und ϵ , h der Verteilungsparameter, ist gleich dem $\Delta\bar{\nu}$, für das $\epsilon = \frac{\epsilon_{\max}}{e}$ ist. Allerdings gilt diese Formel für symmetrische Banden und ist deshalb nur bedingt anwendbar. Die Fläche unter der Kurve, die für die Berechnung des Übergangsmomentes benötigt wird, ergibt

$$\int_{\bar{\nu}_1}^{\bar{\nu}_2} \epsilon(\bar{\nu}) d\bar{\nu} = \epsilon_{\max} \int_{\bar{\nu}_1}^{\bar{\nu}_2} e^{-\left(\frac{\bar{\nu} - \bar{\nu}_{\max}}{h}\right)^2} d\bar{\nu} = \epsilon_{\max} \cdot h \cdot \sqrt{\pi}. \quad (3-5)$$

Die Berechnung des Übergangsmomentes von CT-Komplexen auf der Grundlage der GAUSSfunktion wurde z.B. von CHAKRABARTI und BASU /Cha64/, /Fos67/ durchgeführt.

Da jedoch häufiger unsymmetrische Banden auftreten, benutzen LOWRY und HUDSON /Low34/ eine abgeänderte GAUSSfunktion

$$\epsilon = \epsilon_{\max} e^{-\left[\frac{\bar{\nu}_{\max}}{\bar{\nu}} \cdot \frac{\bar{\nu} - \bar{\nu}_{\max}}{h}\right]^2}. \quad (3-6)$$

Vor allem in der Astrophysik wird zur Beschreibung von Linienprofilen das VOIGT-sche Faltungsintegral /Uns68/ verwendet, daß durch Faltung einer LORENTZ- und einer GAUSSfunktion entsteht:

$$\epsilon = \epsilon_{\max} \frac{e^{-\left(\frac{\bar{\nu} - \bar{\nu}_{\max}}{h}\right)^2}}{1 + \left(\frac{\bar{\nu} - \bar{\nu}_{\max}^2}{b/2}\right)^2} \quad (3-7)$$

mit b = Halbwertsbreite, bzw.

$$\int_{\bar{\nu}_1}^{\bar{\nu}_2} \epsilon(\bar{\nu}) d\bar{\nu} = \epsilon_{\max} \int_{\bar{\nu}_1}^{\bar{\nu}_2} \frac{e^{-\left(\frac{\bar{\nu} - \bar{\nu}_{\max}}{h}\right)^2}}{1 + \left(\frac{\bar{\nu} - \bar{\nu}_{\max}^2}{b/2}\right)^2} d\bar{\nu} \quad (3-8)$$

Für einen in der Realität nicht existierenden Komplex, bestehend aus substituiertem Benzol und einem substituierten Benzolderivat, leiten PROCHOROW und TRAMER /Pro68/ eine Bandenprofilfunktion ab, die nur qualitativ mit der Erfahrung übereinstimmt. Dabei wird die typische Unsymmetrie, die geringe Temperaturabhängigkeit sowie das Polarisationsverhalten richtig wiedergespiegelt. Allerdings ist die Halbwertsbreite zu klein.

Es wird von folgenden Vorstellungen ausgegangen:

1. Auf der Grundlage der MULLIKENschen Theorie berechnet man die Potentialenergieflächen des Grund- und Anregungszustandes. Abweichungen von der Gleichgewichtslage werden als intermolekulare Schwingungen eines anharmonischen Oszillators betrachtet und die entsprechenden Schwingungsniveaus berechnet.
2. Die Frequenzen der Übergänge werden auf der Basis des FRANCK-CONDON-Prinzips bestimmt. Dabei erhält man die Form der Bande aus der Einhüllenden aller Übergänge.
3. Wenn die Wellenfunktionen des Grund- und Anregungszustandes bekannt sind, kann das Übergangsmoment berechnet werden.

Unter diesen Bedingungen ergibt sich für die Intensitätsverteilung der Absorptionsbande die Beziehung:

$$I_{v'v''} = A \mu_{\text{EN}}^2 \nu_{v'v''} N_{v''} \left(\int_V \Psi_{v'} \Psi_{v''} d\nu \right)^2 \quad (3-9)$$

- $I_{v'v''}$ = Intensität des Überganges mit den Quantenzahlen $v' \rightarrow v''$
- A = Konstante
- μ_{EN} = Übergangsmoment
- $\nu_{v'v''}$ = Frequenz des Überganges $v' \rightarrow v''$
- $N_{v''}$ = $N_0 \exp(-\Delta E/(kT))$ Zahl der Moleküle im Zustand v''
- $\Psi_{v'}, \Psi_{v''}$ = Wellenfunktionen des Grund- und Anregungszustandes

Eine Deltafunktion repräsentiert die Wellenfunktion des Grundzustandes, die in den Wendepunkten verschieden von null ist.

Auf der Grundlage eines statistischen Oszillatormodells gelingt es JUNGHÄHNEL und GÖTZ /Jun71a/ die Funktion

$$\epsilon(\bar{\nu}) = \frac{a(\bar{\nu} - \bar{\nu}_{\text{CT},0})^3}{e^{\frac{\bar{\nu} - \bar{\nu}_{\text{CT},0}}{b}} - 1} \quad (3-10)$$

herzuleiten. Dabei wird die CT-Bandenform als Ensembleeigenschaft artgleicher CT-Komplexmoleküle gedeutet, die als harmonische Oszillatoren angenommen werden. Diese PLANCKfunktion konnte erfolgreich zur Analyse der Reflexionsspektren adsorbierter Pyren- und Perylenkomplexe des TCNE, Chloranil und Bromanil verwendet werden /Jun71b/. Die Anpassung an die jeweilige Meßkurve gelingt über die Beziehung

$$\bar{\nu}_{\max} = 2,821b. \quad (3-11)$$

Die dargestellten Profilfunktionen wurden zur Beschreibung des Profils der gelösten Komplexe verwendet.

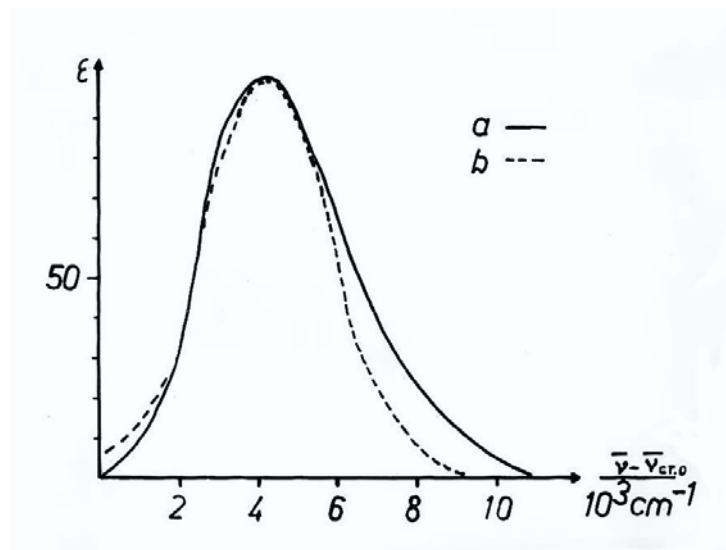


Abb. 7a: Vergleich des Bandenprofils von Perylen-Chloranil in Benzol a mit der GAUSSkurve b

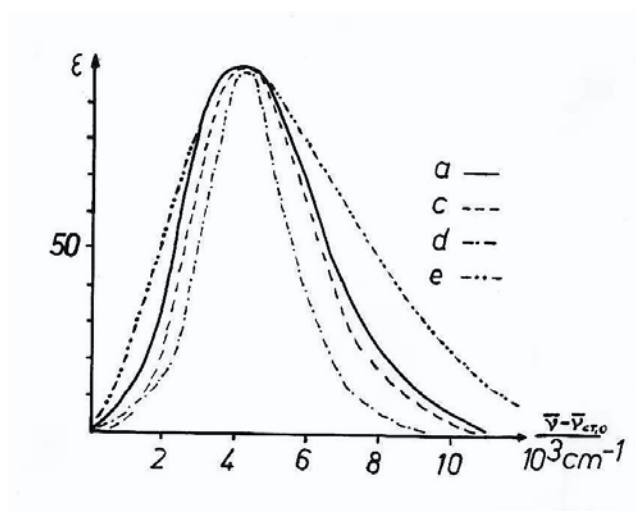


Abb. 7b: Vergleich des Bandenprofils von Perylen-Chloranil in Benzol a mit den Funktionskurven, c Kurve nach LOWRY und HUDSON, d VOIGTfunktion, e PLANCKfunktion

Aus Abb. 7 ist ersichtlich, daß lediglich die Profilkurve von LOWRY und HUDSON geeignet ist, das Profil der CT-Bande der gelösten Perylenkomplexe nachzubilden. Für die Fläche unter der Kurve ist die Abweichung kleiner als 10 %.

Daß die in der Reflexionsspektroskopie erfolgreich verwendete PLANCKfunktion nicht in der Absorptionsspektroskopie angewendet werden kann, erscheint nicht verwunderlich.

Erst kürzlich entwickelten FASSLER und STODOLSKI /Fas71/ eine Theorie, die einen Zusammenhang zwischen Absorptions- und Reflexionsspektren herstellt.

Eine bessere Übereinstimmung zwischen Meßkurve und Profilkurve erreicht man unter Verwendung von zwei GAUSSfunktionen mit verschiedenen Verteilungsparametern (s. Abb. 8):

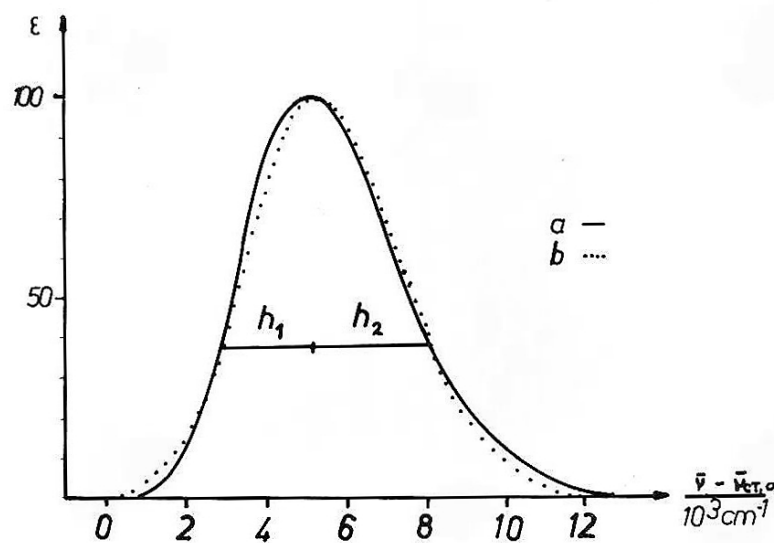


Abb. 8: Nachbildung der Meßkurve a durch zwei GAUSSfunktionen mit den Verteilungsparametern h_1 und h_2 b

Die Anwendung der GAUSSfunktion kann dahingehend motiviert werden, daß die Grundzustandsfunktion für einen Oszillator im allgemeinen eine GAUSSfunktion ist /Lud69/. Die Unsymmetrie ergibt sich aus dem FRANCK-CONDON-Prinzip und der Lage und Gestalt der Potentialkurven für Grund- und Anregungszustand.

3.3 Eine neue Profilkurve

Da insbesondere bei der Überlagerung von mehreren CT-Banden die Anpassung mit Hilfe zweier GAUSSkurven unmöglich ist, wurde nach einem geschlossenen Ausdruck gesucht, der mit vertretbarem Aufwand an die jeweilige Meßkurve angepaßt werden kann.

Es gelang dem Verfasser mit Hilfe der Funktion

$$\epsilon(\bar{\nu}) = a(\bar{\nu} - \bar{\nu}_{CT,0})^b e^{-c(\bar{\nu} - \bar{\nu}_{CT,0})} \quad (3-12)$$

mit $\bar{\nu}_{CT,0}$, der langwelligen Wellenzahl des Bandenfußes, das Profil der CT-Bande

nachzubilden.

Für den Komplex Perylen-Chloranil in Benzol wurden die Konstanten

$$a = 14,75 \frac{1 \text{ cm}^{-b+1}}{\text{mol}}, \quad b = 4,66, \quad c = 1,136 \text{ cm}$$

gefunden, wenn $\bar{\nu}$ in 10^3 cm^{-1} gemessen wurde.

Die Anpassung der Funktion an die jeweilige Meßkurve gelingt über die Extremwertbedingung und die Bedingungen für den Wendepunkt

$$\bar{\nu}_{\max} - \bar{\nu}_{\max,0} = \frac{b}{c} \quad (3-13)$$

und

$$\bar{\nu}_W - \bar{\nu}_{CT,0} = \frac{b \pm \sqrt{b}}{c}. \quad (3-14)$$

Die Koordinaten des Extremwertes lassen sich aus der Meßkurve leicht festlegen. Hingegen bereitet die Bestimmung des Wendepunktes einige Schwierigkeiten. Auf Grund praktischer Erfahrungen können die Koeffizienten aber leicht gefunden werden, wenn man beachtet, daß folgende Ungleichungen erfüllt sein müssen

$$2,5 < b < 5, \quad (3-15)$$

$$0,3 < c < 1,5. \quad (3-16)$$

Bei bekanntem $\bar{\nu}_{\max}$ ermittelt man daher nach Gleichung (3-13) passende Kombinationen von b und c in geeigneten Abständen. Mit Hilfe einer elektronischen Rechenmaschine, an die keine besonderen Ansprüche bezüglich Rechengeschwindigkeit und Speicherkapazität zu stellen sind (z.B. SOEMTRON SER 2c), werden die Funktionen berechnet und grafisch dargestellt. Durch Vergleich mit der Meßkurve erhält man dabei sehr schnell einen Überblick über die in Frage kommenden Werte für b und c . Durch Einsetzen der entsprechenden Funktionswerte für das Maximum läßt sich die Konstante a berechnen.

Für die Fläche unter der Kurve ergibt sich

$$\int_{\bar{\nu}_1}^{\bar{\nu}_2} \epsilon(\bar{\nu}) d\bar{\nu} = \int_{\bar{\nu}_1}^{\bar{\nu}_2} a(\bar{\nu} - \bar{\nu}_{CT,0})^b e^{-c(\bar{\nu} - \bar{\nu}_{CT,0})} d\bar{\nu} = a \frac{\Gamma(b+1)}{c^{b+1}}, \quad (3-17)$$

wobei $\Gamma(b+1)$ die Gammafunktion ist, die aus entsprechenden Tabellen /Bro61/ entnommen werden kann.

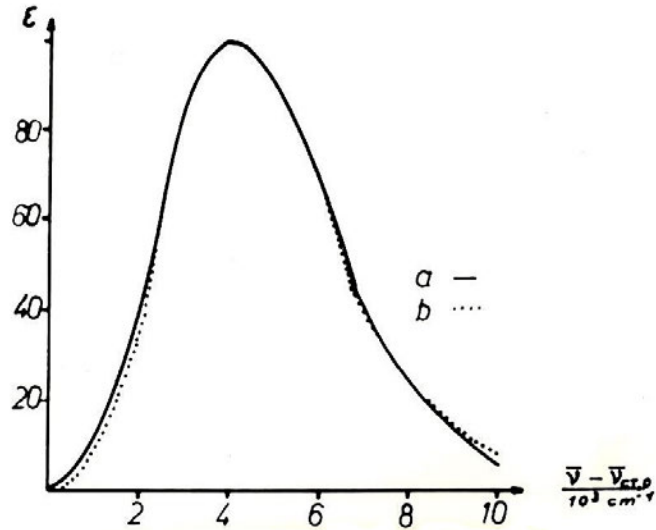


Abb. 9: Vergleich des Bandenprofils von Perylen - Chloranil in Benzol a mit der Kurve nach Gl. (3-12) b

Eine physikalische Interpretation der gefundenen Funktion erscheint zumindestens für den Exponentialfaktor möglich: Da die Besetzung der einzelnen Energieniveaus im Normalfall nach der BOLTZMANN-Statistik erfolgt, kann Gl. (3-12) auch in der Form

$$\epsilon = a \cdot (\nu - \nu_{CT,0})^b e^{-c^* \left(\frac{h(\nu - \nu_{CT,0})}{kT} \right)} \quad (3-18)$$

geschrieben werden. Dabei bedeuten jetzt $\nu, \nu_{CT,0}$ entsprechende Frequenzen, c^* ist eine Konstante, die vom Meßverfahren abhängig ist.

Außer der Analyse von Einfachbanden gelingt auch die Nachbildung von mehreren überlagerten CT-Banden.

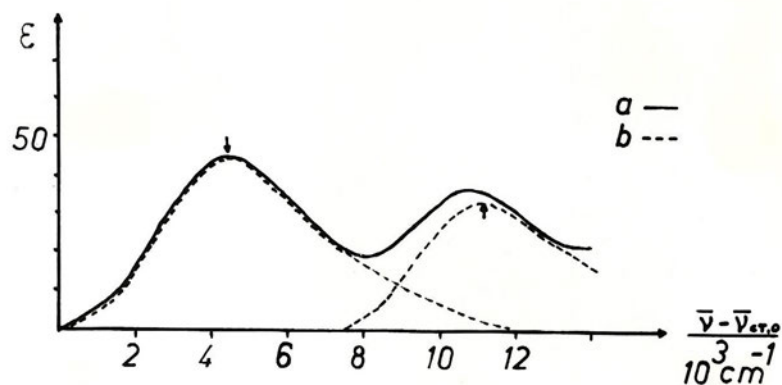


Abb. 10: Pyren-TCNE in Chloroform a - Meßkurve, b - berechnete Kurven

Zusammenfassend kann festgestellt werden: Die CT-Wechselwirkung läßt sich mit Hilfe des PLANCKschen Oszillators beschreiben. Die Übergänge werden vor allem

vom nullten Niveau des Grundzustandes und dem ersten Niveau des Anregungszustandes beeinflusst. Bei Anregung wird der Gleichgewichtsabstand verkürzt. Durch statistische Schwankungen um den Gleichgewichtszustand wird die Breite und Unsymmetrie der CT-Bande erklärbar.

Für die Richtigkeit der These, daß die CT-Wechselwirkung zweier komplizierter Moleküle, wie z.B. Perylen und Chloranil, durch das einfache Oszillatormodell beschrieben werden kann, ist auch die Tatsache anzusehen, daß die Eigenschaften der Partnermoleküle weitgehend durch die CT-Wechselwirkung unbeeinflusst bleiben.

Das IR-Spektrum des Komplexes entspricht angenähert der Superposition der Spektren der Komponenten, so daß alle Banden zugeordnet werden können. Im allgemeinen findet man bei $\pi - \pi$ -Komplexen für das Akzeptorspektrum eine Rotverschiebung und Intensitätsabnahme der Banden, während eine geringe Blauverschiebung und Intensitätsvergrößerung im Donatorspektrum zu beobachten ist.

In der folgenden Tabelle sind die Verschiebungen für den Komplex Perylen-Chloranil zusammengestellt. Die Meßgenauigkeit beträgt $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$. Für die Auswertung wurden 50 Spektren herangezogen. Es ist ersichtlich, daß das Akzeptorspektrum von der Komplexbildung etwas stärker verändert wird.

Die in der Tabelle zusammengefaßten Ergebnisse sind auf die anderen Perylen-Komplexe übertragbar.

CT-Komplex	Chloranil	Perylen	Chloranil- verschiebung	Perylen- verschiebung
539		539		
701	712		-11	
735	750		-15	
768		766		+2
817		810		+7
902	907		-5	
1152		1148		+4
1218	1237		-19	
1245	1262		-17	
1286		1281		+5
1381		1382		-1
1551		1554		-3
1556	1573		-17	
1682	1688		- 6	

Tabelle 2: Lage der IR-Banden beim Komplex Perylen-Chloranil in KBr
($\bar{\nu}$ in cm^{-1})

Das Profil der CT-Bande kann durch eine Funktion gemäß Gl. (3-12) beschrieben werden. Zur Anpassung benötigt man die Konstanten a, b und c. Für $b = 3$ ist die von JUNGHÄHNEL und GÖTZ abgeleitete PLANCKfunktion in Näherung als Spezialfall enthalten.

Sind Profildfunktion und Extinktionskoeffizient bekannt, so ist es erstmalig auch möglich, die Übergangsmomente (s. Kap. 4) von überlagerten CT-Banden zu bestimmen. Allerdings braucht man zur Berechnung des Extinktionskoeffizienten die Gleichgewichtskonstante, da sich nach Einbringen des Komplexes in Lösung ein Gleichgewicht einstellt (s. Kap. 5).

4 Das Übergangsmoment

Jede Bande besteht aus einer großen Zahl dicht beieinander liegender Linien. Die Intensität dieser Linien wird durch die Oszillatorenstärke f charakterisiert, die die Zahl der für einen Übergang wirksamen Dispersionselektronen angibt.

Die Gesamtintensität der Absorptionsbande ist gleich der Fläche unter der Absorptionskurve. Für Flüssigkeiten berechnet sich die Oszillatorenstärke des CT-Überganges nach der klassischen Dispersionstheorie /Jør62/

$$f = \frac{2,3 \cdot 10^3 \cdot mc^2}{N_A \pi e^2} \int_{\bar{\nu}_1}^{\bar{\nu}_2} \epsilon(\bar{\nu}) d\bar{\nu} = 4,32 \cdot 10^{-9} \int_{\bar{\nu}_1}^{\bar{\nu}_2} \epsilon(\bar{\nu}) d\bar{\nu} \quad (4-1)$$

mit e , m = Ladung und Masse des Elektrons.

Auf Grund quantenmechanischer Berechnungen folgt für die Oszillatorenstärke /Bri61/

$$f_{\text{theor}} = \frac{2\pi^2 \cdot c}{h \cdot e_0/m_e} \cdot \bar{\nu}_{\text{max}} \cdot \mu_{\text{EN}}^2 = 3,55 \cdot 10^{-7} \bar{\nu}_{\text{max}} \cdot \mu_{\text{EN}}^2. \quad (4-2)$$

Dabei ist μ_{EN} das optische Übergangsmoment. Für die CT-Absorptionsbande ist das Übergangsmoment gegeben durch

$$\mu_{\text{EN}} = -e_0 \int_V \Psi_E \sum_i r_i \Psi_N dV, \quad (4-3)$$

r_i ist der Abstand des i -ten Elektrons von einem bestimmten Koordinatenbezugspunkt.

Gl. (2-16) kann unter Verwendung von Gl. (2-8), Gl. (2-12) und Gl. (2-16) auch in der Form

$$\begin{aligned} \mu_{\text{EN}} = -e_0 \left[& aa^* \int_V \Psi_0 \Psi_1 \sum_i r_i dV + a^*b \int_V \Psi_1^2 \sum_i r_i dV \right. \\ & \left. - ab^* \int_V \Psi_0^2 \sum_i r_i dV - bb^* \int_V \Psi_0 \Psi_1 \sum_i r_i dV \right] \end{aligned} \quad (4-4)$$

geschrieben werden.

Definiert man

$$\mu_1 = -e_0 \int_V \Psi_1 \sum_1 ir_i \Psi_1 dV \equiv \mu_E, \quad (4-5)$$

$$\mu_2 = -e_0 \int_V \Psi_0 \sum_1 ir_i \Psi_0 dV \equiv \mu_N, \quad (4-6)$$

$$\mu_{01} = -e_0 \int_V \Psi_1 \sum_1 ir_i \Psi_0 dV \equiv \frac{S}{2}(\mu_1 - \mu_0) + S\mu_0, \quad (4-7)$$

mit

μ_0 = Dipolmoment, das durch Vektoraddition der Dipolmomente von D und A entsteht,

μ_1 = Dipolmoment, der Molekülverbindung nach Übergang des Elektrons D nach A,

setzt in Gl. (4-4) ein, so erhält man

$$\mu_{EN} = a^*b\mu_1 - ab^*\mu_0 + (aa^* - bb^*)\mu_{01}. \quad (4-8)$$

Wird μ_{01} nach Gl. (4-7) ersetzt, so folgt:

$$\mu_{EN} = a^*b\mu_1 - ab^*\mu_0 + (aa^* - bb^*)\frac{S}{2}(\mu_1 + \mu_0) \quad (4-9)$$

und unter Verwendung von Gl. (2-17)

$$\mu_{EN} = a^*b(\mu_1 - \mu_0) + \frac{S}{2}(aa^* - bb^*)(\mu_1 - \mu_0). \quad (4-10)$$

Ist $\mu_0 = 0$, so kann man das Übergangsmoment aus den Koeffizienten berechnen:

$$\mu_{EN} = \left[a^*b + \frac{S}{2}(aa^* - bb^*) \right] \mu_1. \quad (4-11)$$

Unter der Voraussetzung, daß $f_{opt} = f_{theor}$ gilt, folgt mit den Gl. (4-1) und (4-2)

$$\mu_{EN} = 1,22 \cdot 10^{-2} \frac{\int_{\bar{\nu}_1}^{\bar{\nu}_2} \epsilon(\bar{\nu}) d\bar{\nu}}{\bar{\nu}_{max}}. \quad (4-12)$$

Kennt man die Profilfunktion der CT-Bande, dann läßt sich durch Auswertung des Integrals $\int_{\bar{\nu}_1}^{\bar{\nu}_2} \epsilon(\bar{\nu}) d\bar{\nu}$ das Übergangsmoment der CT-Bande berechnen.

Mit Hilfe der Profilfunktion gemäß Gl. (3-12) und unter Beachtung von Gl. (3-17) berechnet sich das Quadrat des Übergangsmomentes nach der Beziehung

$$\mu_{EN}^2 = 1,22 \cdot 10^{-2} \frac{a \cdot \Gamma(b+1)}{\bar{\nu}_{max} \cdot c^{b+1}}. \quad (4-13)$$

5 Absorptionsspektren gelöster und fester CT-Komplexe

5.1 Experimentelles

Da man insbesondere bei niedrigen Temperaturen das Auftreten von Feinstrukturen vermutet, die tiefere Einblicke in den CT-Mechanismus ermöglichen, wurde eine Küvette konstruiert, die die Messung der Absorptionsspektren gelöster und fester Komplexe im Bereich von 77 bis 373 K gestattet /Reg71/.

Aus der Literatur sind bisher zahlreiche Konstruktionen von temperierbaren Küvetten bekannt /Brü69/, /Der67/, /Fis61/, /Kra70/.

Die konstruierte Küvette gewährleistet eine bequeme Einstellung und hinreichende Konstanz der Temperatur ($\pm 0,5$ K) und kann sowohl im ultravioletten als auch im infraroten Spektralbereich verwendet werden. Sie besteht aus einem Vakuummantelgefäß und dem Temperierbehälter mit Probenhalterung. Der zylindrische untere Teil des Mantelgefäßes kann durch zwei mit Epoxidharz aufgeklebte Quarzfenster durchstrahlt werden. Für den infraroten Bereich lassen sich diese Fenster durch KBr-Scheiben ersetzen. In das Mantelgefäß mündet der Ansaugstutzen zum Anschluß an die Hochvakuumpumpe. Vakuummantel und Temperierbehälter sind mittels Flansch vakuumdicht verbunden. Durch diesen Flansch werden Zuleitungen für die Heizung und die Thermolemente geführt. An den unteren Teil des Temperierbehälters ist die Grundplatte der Probenhalterung angeschraubt. Feste Proben (Schichten, Preßlinge, Einkristalle) werden mit einem Kupferfinger, dessen innerer Durchmesser der Größe des Strahlenquerschnittes entspricht, an zwei Kupferfinger gedrückt. Die beiden Finger stehen über die kupferne Grundplatte, in die Längsnuten zur Aufnahme des Heizdrahtes gefräst sind, mit dem Kühlmittel in thermischen Kontakt. Für die Messung flüssiger Proben kann die Probenhalterung gegen eine Halterung für Flüssigkeitsküvetten /Que72/ ausgetauscht werden.

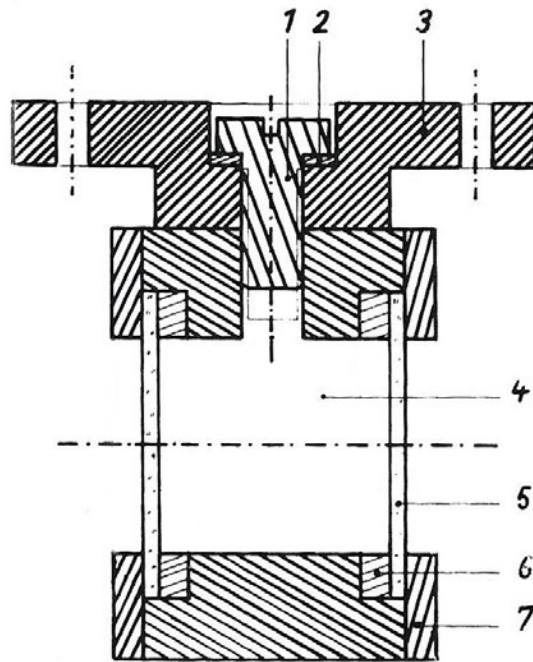


Abb. 11: Flüssigkeitsküvette im Schnitt

- 1 Schraube mit Einfüllstutzen
- 2 Dichtung
- 3 Befestigungsplatte mit Heizung
- 4 Küvettenraum
- 5 Quarzfenster
- 6 Dichtung
- 7 Andruckplatte

Die aus Neusilber bestehende Wand des Temperierbehälters verjüngt sich stark nach oben, um den Wärmeaustausch mit dem Flansch zu behindern. In den Boden des Temperierbehälters ist eine Neusilberschraube eingelassen. Mit Hilfe dieser Schraube kann ein Trichtergefäß mit Kupferboden und Neusilberwänden verbunden werden, das das Kühlmittel enthält. Den Zwischenraum von Temperierbehälter und Trichtergefäß füllt zur Verhinderung einer Konvektion Schaumstoff aus. Zur Verringerung einer Wärmestrahlung sind das Temperiergefäß und der die Probenhalterung umgebende Strahlungsschild hochglanzpoliert. Die Küvette wird über einen Verteilerkopf, der gleichzeitig die Sonden für die Druckmeßgeräte und ein Nadelventil zur Druckregulierung enthält, an eine Öldiffusions- bzw. Drehschieberpumpe angeschlossen. Für die Messungen bei 77 K wird das Trichtergefäß so in den Temperierbehälter eingeschraubt, daß sich der Kupferboden des Trichtergefäßes mit dem Boden des Temperierbehälters in gutem Wärmekontakt befindet. Nach der Evakuierung wird es mit flüssigem Stickstoff gefüllt. Bei einem Druck von einigen 10^{-4} Torr hat der Probenbehälter nach etwa 10 Minuten die Temperatur von 77 K erreicht. Kurzzeitige Erhöhung des Druckes mit Hilfe des Nadelventils beschleunigt die Einstellung des Temperaturgleichgewichtes. Das Einstellen einer höheren Temperatur geschieht durch Einschalten der Heizung (ca. 15 W) und Hochdrehen des Trichtergefäßes. Der Wärmeabfluß von der Probe kann dabei nur noch über die schlecht wärmeleitende Neusilberschraube erfolgen. Durch geeignete Wahl dieses Wärmewiderstandes und

des Heizstromes läßt sich jede Temperatur zwischen 77 und 240 K einstellen und ausreichend konstant halten. Es muß lediglich für eine genügende Stickstoffzufuhr gesorgt werden. Oberhalb 240 K ersetzt man den Stickstoff durch eine Kältemischung (z.B. Kalziumchlorid und Eis). Bei Temperaturen über 300 K kann man ohne Kältemischung weiterarbeiten.

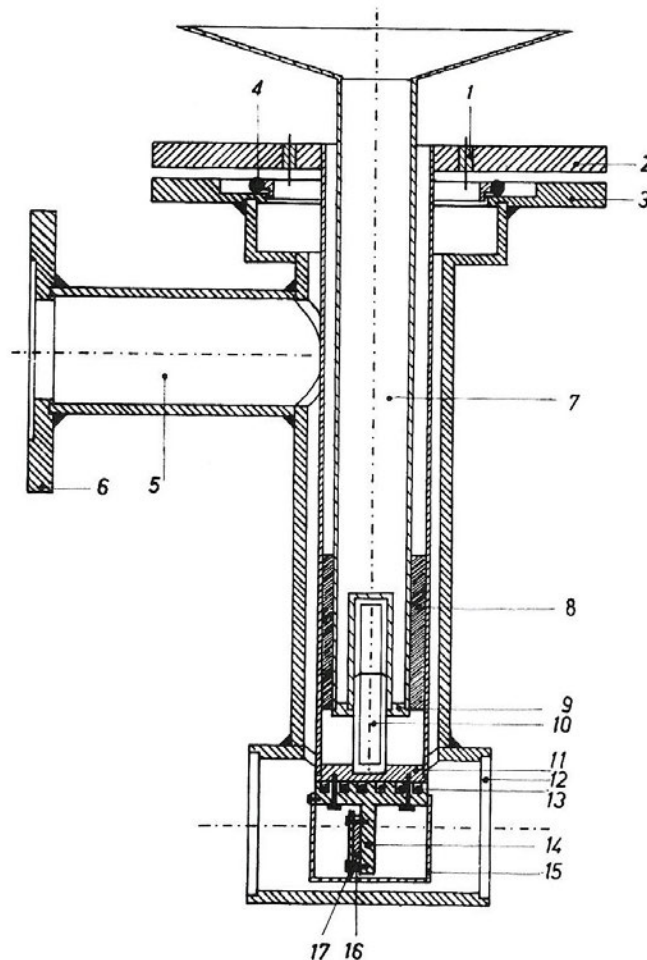


Abb. 12: Küvette im Schnitt

1 - Durchführung für Thermoelement bzw. Heizung, 2 - Flansch des Temperierbehälters, 3 - Flansch des Vakuummantelgefäßes, 4 - Dichtungsring, 5 - Ansaugstutzen, 6 - Flansch für Anschluß an Verteilerkopf, 7 - Trichtergefäß, 8 - Schaumstoffisolierung, 9 - Kupferplatte des Trichtergefäßes, 10 - Neusilberschraube, 11 - Kupferplatte des Temperierbehälters, 12 - Quarzfenster, 13 - Längsnuten für Heizdrähte, 14 - Finger des Probenbehälters, 15 - Wärmeschutzschild, 16 - Probe, 17 - Kupferplatte

Alle Messungen wurden mit dem automatisch registrierenden Universal-Spektrometer USP 2 (Akademiewerkstätten für Forschungsbedarf, Berlin-Adlershof) durchgeführt, das nach folgendem Prinzip arbeitet:

Das Licht einer Wolframlampe tritt aus einem Monochromator parallel aus, gelangt durch einen auf konstante Energie automatisch geregelten Spalt und wird von dort

abwechselnd durch die Vergleichs- und Meßküvette auf einen Sekundärelektronenvervielfacher (SEV Typ M 12 FQS 35 vom VEB Carl Zeiss) bzw. Bleisulfidwiderstand als Empfänger gelenkt. Meß- und Vergleichsstrahlspannungen werden verglichen. Ihr Verhältnis ist proportional dem Drehwinkel eines Geberpotentiometers. Dieser Drehwinkel wird auf der Registriertrommel in Prozent Durchlässigkeit aufgetragen. Für eine Registrierung in Extinktionen wurde eine Ankopplung für den Zweitschreiber N1B (VEB Carl Zeiss) konstruiert. Dieser Standard-Kompensationsschreiber gehört zum Zubehör des Infrarotspektrometers UR-10 und arbeitet nach dem Prinzip einer selbstabgleichenden Brücke: Ein Geberpotentiometer verändert die Nullpunkteinstellung. Dadurch wird an ein Zerhackerrelais eine Gleichspannung angelegt, diese in eine Wechselform umgeformt, verstärkt und damit ein Stellmotor betrieben. Der Stellmotor bewirkt die Einstellung eines Nachlaufpotentiometers zum Nullpunktsabgleich. Diese Bewegung wird auf dem Papier registriert.

Zur Anpassung an den USP-2 wird die Linearbewegung des Spektrometerschreibers auf die Drehbewegung des nachträglich eingebauten Geberpotentiometers des Zweitschreibers übertragen.

Mit dem Schreiber kann man sowohl die Ordinate als auch die Abszisse stauchen oder strecken und außerdem in Durchlässigkeiten oder Extinktionen registrieren.

Zur Komplexherstellung wurden außer TCNE, das G. ZEIGER, Pädagogische Hochschule "Karl Liebknecht" Potsdam, Sektion Biologie/Chemie synthetisierte, handelsübliche Substanzen verwendet. Im einzelnen erfolgte die Herstellung wie hier angegeben:

- Pyrenkomplexe:

Die Komponenten wurden in heißem Chloroform im Molverhältnis 1:1 gelöst. Nach dem Verdampfen bildeten sich dunkelgrüne bis schwarze rhomboedrische Kristalle, die im Falle des Pyren-Chloranil bis zu einer Größe von 1x3x4 mm Kantenlänge wuchsen.

- Anthrazenkomplexe:

Diese Komplexe wurden nur in gelöstem Zustand untersucht. In einigen Lösungsmitteln zerfiel der Komplex Anthrazen-TCNE kurz nach der Bildung.

- Perylenkomplexe:

Perylen-TCNE und Perylen-Chloranil wurden in heißem Benzol, Perylen-Bromanil in heißem Dichlormethan gelöst. Dabei bildeten sich in allen Fällen dunkelgrüne Whiskers.

Die Lösungsmittel wurden vor jeder Messung mehrfach destilliert und über Phosphorpentoxid nach dem von SCHUPP und MECKE entwickelten Verfahren /Sch48/ getrocknet, um den störenden Einfluß von Wasser zu verringern.

5.2 Messung an CT-Komplexen in Lösung

5.2.1 Zusammenhang zwischen Gleichgewicht und optischen Eigenschaften

Bei Einbringen eines Komplexes in ein Lösungsmittel stellt sich entsprechend dem Massenwirkungsgesetz ein Gleichgewicht zwischen den Komponenten und dem Komplex ein, das durch die Gleichgewichtskonstante K_c charakterisiert werden kann.

Tritt ein Molekül des Donators mit einem Molekül des Akzeptors unter Bildung eines CT-Komplexes in Wechselwirkung, so spricht man von einem 1 : 1 Komplex. Es ist jedoch auch möglich, daß es zur Bildung von m : n Komplexen (mit $m \geq 1$ und $n \geq 1$) kommt.

Die Berechnung der Gleichgewichtskonstante K_c wird besonders kompliziert, wenn Komplexe verschiedener Zusammensetzung gleichzeitig bestehen. Deshalb ist es wichtig, daß man vor jeder Berechnung von K_c die Anzahl und Zusammensetzung der Komplexe überprüft.

Für q Lösungen mit verschiedenen Donator- und Akzeptorkonzentrationen werden bei p Frequenzen die Extinktionen bestimmt und in einer Matrix angeordnet. Bei der Ableitung soll gleichzeitig berücksichtigt werden, daß die Extinktion nur von der Absorption des Komplexes herrührt, da die Komponenten im vorliegenden Fall im Meßbereich keine Eigenabsorption zeigten.

$$\|E_{ik}\| = \begin{vmatrix} E_{11} & \dots & E_{1q} \\ \vdots & & \vdots \\ E_{p1} & \dots & E_{pq} \end{vmatrix} \quad (5-1)$$

Liegt nur ein Komplex vor, so ist der Rang der Matrix gleich eins und alle Spalten (und Zeilen) sind zueinander proportional. Normiert man die Matrix auf eine bestimmte Frequenz m, bei der mit größter Genauigkeit gemessen werden kann (im Allgemeinen bei einem Absorptionsmaximum), setzt

$$E_{mk} = 1 \text{ für alle Lösungen } k \quad (5-2)$$

und berechnet

$$E_{ik}^* = \frac{E_{ik}}{E_{mk}} \text{ für alle Lösungen } k \text{ und Frequenzen } i, \quad (5-3)$$

so erhält man eine neue Matrix:

$$\|E_{ik}^*\| = \begin{vmatrix} E_{11}^* & \dots & E_{1q}^* \\ \vdots & & \vdots \\ E_{p1}^* & \dots & E_{pq}^* \end{vmatrix} \quad (5-4)$$

Ist der Rang der Matrix gleich eins, dann müssen alle Spalten innerhalb der experimentellen Genauigkeit gleich sein.

$$E_{i1}^* = E_{i2}^* = \dots = E_{iq}^* \quad (5-5)$$

Ist Gl. (5-5) erfüllt, dann liegt im allgemeinen nur ein Komplex vor. Diese Beziehung ist auch richtig, wenn mehrere isomere Komplexe gleicher Zusammensetzung, oder wenn verschiedene Komplexe deren ϵ_j proportional sind, vorliegen oder eines der $\epsilon_j = 0$ ist. Durch einen genügend großen Frequenzbereich können die letzten beiden Fälle ausgeschlossen werden. Gl. (5-5) kann man auch zur Kontrolle der Konzentrationsunabhängigkeit der ϵ_j benutzen. Außerdem ermöglichen die E_{ik}^* eine Mittelung für die Bestimmung der Extinktionskoeffizienten und der Gleichgewichtskonstanten. Ist in Gl. (5-5) die Konzentrationsunabhängigkeit nicht erfüllt, dann liegen mehrere

Komplexe vor. Durch Differenzbildung aller Spalten in (5-4) mit einer beliebigen können neue Matrizen gebildet werden. Dieses Verfahren kann fortgesetzt werden. Der Rang der Matrix ist dann gleich der Anzahl der Komplexe. Die untersuchten Komplexe bildeten ausnahmslos 1:1 Komplexe.

Der Zusammenhang zwischen der Extinktion und der Gleichgewichtskonstanten K_c wird durch die von JUNGHÄHNEL /Jun62/ hergeleitete allgemeine Gleichung

$$\frac{1}{K_c} = \frac{1(\epsilon_{DA} - \epsilon_D - \epsilon_A)}{E - E_0^D - E_0^A - E_0^L} \cdot c_D \cdot c_A - c_D - c_A + \dots$$

$$\frac{E - E_0^D - E_0^A - E_0^L}{l(\epsilon_{DA} - \epsilon_D - \epsilon_A)} \quad (5-6)$$

hergestellt, mit ϵ_{DA} = molarer Extinktionskoeffizient des Komplexes, $\epsilon_{D,A}$ = molarer Extinktionskoeffizient von Donator bzw. Akzeptor, E = Gesamtextinktion, $E_0^{D,A}$ = Extinktion von Donator bzw. Akzeptor, l = Schichtdicke, E_0^L = Extinktion des Lösungsmittels, $c_{A,D}$ = Konzentration in mol/l .

Verschiedene Spezialfälle, die aus Gl. (5-6) folgen, werden von /Sco56/, /Ben49/, /Lip61/, /Ham64/, /Per65/, /Nak65/ diskutiert.

Die nachfolgende Tabelle enthält die bisher nicht bestimmte Gleichgewichtskonstante und den Extinktionskoeffizienten für den Komplex Anthrazen-Chloranil in Chloroform. Wenn die Komplexe im Verhältnis 1:1 gebildet werden, erhält man für den Zusammenhang zwischen Gleichgewichtskonstante in Molenbruch- bzw. Molaritätseinheiten den einfachen Zusammenhang /Bri61/

$$K_c = K_x \cdot V_L, \quad (5-7)$$

mit K_c = molare Gleichgewichtskonstante, K_x = Gleichgewichtskonstante in Molenbrucheinheiten und V_L = Molvolumen des Lösungsmittels.

Komplex	T = 300 K		
	ϵ_{\max}	$K_c / \frac{1}{\text{mol}}$	K_x
Anthrazen-Chloranil in Chloroform	198 ± 10	$1,5 \pm 0,1$	$22,5 \pm 2,0$

Tabelle 3: Extinktionskoeffizient sowie Gleichgewichtskonstante in molaren bzw. Molenbrucheinheiten für Anthrazen-Chloranil in Chloroform

Aus der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten K_x kann man über die GIBBS-HELMHOLTZ-Gleichung

$$\Delta G_x = \Delta H_x - TS_x \quad (5-8)$$

$$\text{mit } \Delta G_x = -RT \ln K_x \quad (5-9)$$

die thermodynamischen Größen freie Reaktionsenthalpie ΔG_x , Reaktionsentropie ΔS_x sowie Reaktionsenthalpie ΔH_x berechnen /Jun62/.

Da bei der Berechnung der Gleichgewichtskonstanten gleichzeitig auch ϵ_{\max} bestimmt wird, ist es bei Kenntnis der Profilkurve möglich, das Übergangsmoment des CT-Überganges zu berechnen.

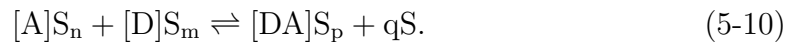
Für den Komplex Anthrazen-Chloranil erhält man unter Verwendung von Gl. (4.13)

$$\mu_{\text{EN}} = (0,91 \pm 0,10)D.$$

5.2.2 Lösungsmittelleffekte

Großen Einfluß auf die Art der Einstellung des Gleichgewichtes, auf die Lage, Intensität und Form der CT-Bande hat das verwendete Lösungsmittel.

ORGEL und MULLIKEN /Org55/ stellten fest, daß die BENESI-HILDEBRAND-Gleichung (Gl. (5-13)) für schwache Komplexe $\epsilon = \infty$ und $K_c = 0$ ergibt und schlossen auf das Vorhandensein von Kontakt-CT-Komplexen, d.h. Komplexen, die in keinem bestimmten stöchiometrischen Verhältnis gebildet werden und nur für die Dauer eines Stoßes zwischen Donator- und Akzeptormolekül bestehen. CARTER u.a. /Car65/, /Dav67/ führten die gleiche Beobachtung auf Wechselwirkungen des Donators und Akzeptors mit dem Lösungsmittel zurück:



$[A]$, $[D]$ und $[DA]$ sind die einmolaren Konzentrationen des Donators, Akzeptors bzw. des Komplexes.

Dabei gilt

$$q = n + m - p. \quad (5-11)$$

n , m , p ist die Anzahl der Lösungsmittelmoleküle S , die mit A , D und DA assoziiert sind.

Die Gleichgewichtskonstante ist dann definiert durch

$$K = \frac{c x_S^q}{[A]S_n \cdot [D]S_m} \quad (5-12)$$

$$\text{mit } c = [DA]S_q.$$

x_S ist der Molenbruch des freien Lösungsmittels im Verhältnis zu der Gesamtzahl der Mole von D , A und S (komplex und nichtkomplex). Mit der BENESI-HILDEBRAND-Bedingung $[D] \gg [A]$ erhält man

$$\frac{c_A l}{E} = \frac{1}{c_D} \cdot \frac{x_S^q}{K \epsilon_{DA}} + \frac{1}{\epsilon_{DA}}. \quad (5-13)$$

Dieser Ausdruck unterscheidet sich von der BENESI-HILDEBRAND-Gleichung nur durch den Term x_S^q .

Schließlich ergibt sich

$$K_{\text{BH}} = K - \frac{q(m+1)}{c_S} \quad (5-14)$$

$$\epsilon_{\text{BH}} = \epsilon_{\text{DA}} \cdot \frac{K}{K_{\text{BH}}} \quad (5-15)$$

mit c_S = Ausgangskonzentration für $c_D = 0$.

Andere Autoren /Mer58/, /Dav67/, /Tho63/ nehmen an, daß neben der Bildung von Komplexen in Lösungsmitteln konkurrierende Komplexe zwischen Donator und Lösungsmittel entstehen:



Man erhält dann K und ϵ nach der BENESI-HILDEBRAND-Gleichung zu

$$K_{\text{BH}} = \frac{K_1 - K_2}{1 + K_2},$$

$$\epsilon_{\text{BH}} = \frac{K_1}{K_1 - K_2}. \quad (5-18)$$

VOIGT /Voi66/ u.a. /Ros66/, /Bov60/, /Wei64/ beobachteten für die Komplexe des TCNE mit aromatischen Kohlenwasserstoffen eine Abhängigkeit der Lage der CT-Bande von der Brechzahl des verwendeten Lösungsmittels in der Form

$$E_{\text{CT}} = f\left(\frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1}\right). \quad (5-19)$$

ROSENBERG und Mitarbeiter /Ros66/ fanden für Moleküle ähnlicher Größe einen Zusammenhang zwischen Übergangsenergie und Lösungsmittleigenschaft

$$\frac{\Delta E_{\text{CT}}(\text{I})}{\Delta E_{\text{CT}}(\text{II})} = \frac{\mu_{\text{E}}^2(\text{I}) - \mu_{\text{G}}^2(\text{I})}{\mu_{\text{E}}^2(\text{II}) - \mu_{\text{G}}^2(\text{II})}, \quad (5-20)$$

wobei ΔE die Energiedifferenzen für einen Elektronenübergang in zwei nichtpolaren Lösungsmitteln sind, μ_{E} ist das Dipolmoment des angeregten Zustandes und μ_{G} das Dipolmoment des Grundzustandes. I und II sind verschiedene Komplexe. Gl. (5-20) wurde zur Abschätzung von μ_{E} verwendet.

Unter der Voraussetzung, daß für ihre Substanzen $\mu_{\text{G}} \leq 1,3 \text{ D}$ gilt, näherten sie Gl. (5-20) in der Form

$$\frac{\Delta E(\text{I})}{\Delta E(\text{II})} \approx \frac{\mu_{\text{E}}^2(\text{I})}{\mu_{\text{E}}^2(\text{II})}. \quad (5-21)$$

Daraus folgerten sie theoretisch den von VOIGT gefundenen Zusammenhang zwischen Übergangsenergie und Brechzahl Gl. (5-19).

Sind die Dipolmomente μ_G und μ_E bekannt, ist es möglich a und b von Gl. (4-11) zu berechnen. Experimentell läßt sich μ_E jedoch nicht direkt bestimmen. Einen anderen Weg zur indirekten Festlegung von μ_E gingen CHAKRABARTI und BASU /Cha64/. Sie benutzten die Verschiebung der CT-Bande in nichtpolaren Lösungsmitteln zur Berechnung von μ_G und μ_E gemäß der Gleichung

$$h\nu(\text{Gas}) - h\nu(\text{Lsg}) = \frac{(2n_0^2 + 1)^2}{a^3(n_0^2 + 2)^2} 2\mu_G \left\{ (\mu_G - \mu_E) \cdot \left(\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} - \frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2} \right) + \left(\frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2} \right) (\mu_G^2 - \mu_E^2) \right\}. \quad (5-22)$$

Dabei bedeutet ϵ_r die statische Dielektrizitätskonstante und n_0 die langwellige Brechzahl des Lösungsmittels, a ist der ONSAGER-Radius, der aus dem Molekularvolumen berechnet wird.

Bei Messung der Bandenlage eines Komplexes in mindestens drei unpolaren Lösungsmitteln lassen sich μ_G, μ_E und $h\nu(\text{Gas})$ ermitteln.

Die Halbwertsbreite der CT-Bande ändert sich in unpolaren Lösungsmitteln nicht /Voi66/. PROCHOROW /Pro65/ findet sogar übereinstimmende Bandenform und Halbwertsbreite beim Übergang vom gasförmigen Komplexen des $\text{CO}(\text{CN})_2$ in den gelösten Zustand. Intensitätsänderungen durch Lösungsmittelbeeinflussung diskutieren GOTT und MAISCH /Got63/. Weitere Vorstellungen zur Beeinflussung der CT-Wechselwirkung durch Lösungsmittel wurden in einem Literaturbericht zusammengestellt /Reg68/.

Bei den untersuchten Komplexen konnte keine Korrelation zwischen den dargelegten Theorien und den gemessenen Werten gefunden werden. Man kann lediglich feststellen, daß der Gang der Verschiebungen von einem Lösungsmittel zu einem anderen nahezu gleichartig ist. Die Auswahl der Lösungsmittel erfolgte nach dem Gesichtspunkt der guten Löslichkeit und dem Vorhandensein von analogen Untersuchungen an anderen Komplexen, die eine der Theorien bestätigen.

Lösungsmittel	n_D^{20}	ϵ_r^{20}	$\frac{n_D^{20} - 1}{2n_D^{20} + 1}$
Dioxan	1,421	2,2	0,202
Dichlormethan	1,424	9,1	0,202
Chloroform	1,446	5,2	0,208
Tetra	1,463	2,2	0,215
Benzol	1,498	2,3	0,227

Tabelle 4: Lösungsmiteleigenschaften

Lösungsmittel	Pyren-TCNE	Pyren-Chloranil	Pyren-Bromanil
Dioxan	-	17,1	17,1
Chloroform	13,5	16,0	15,7
Tetra	13,7	16,6	16,7
Benzol	14,1	16,8	16,7

Tabelle 5a

Lösungsmittel	Anthrazen-TCNE	Anthrazen-Chloranil	Anthrazen-Bromanil
Dioxan	-	16,8	16,7
Dichlormethan	-	15,8	15,6
Chloroform	-	15,4	15,7
Tetra	13,5	16,0	15,8
Benzol	14,1	16,6	16,4

Tabelle 5b

Lösungsmittel	Perylen-TCNE	Perylen-Chloranil	Perylen-Bromanil
Dioxan	12,0	14,3	-
Dichlormethan	11,0	13,5	13,3
Chloroform	10,7	13,2	13,0
Tetra	11,1	13,9	13,4
Benzol	11,2	13,8	13,6

Tabelle 5c

Tabelle 5a-c: Lage der CT-Banden in den verschiedenen Lösungsmitteln, gemessen in $\bar{\nu}/10^3\text{cm}^{-1}$; $\Delta\bar{\nu} = \pm 100\text{cm}^{-1}$

Die Ursache, daß die Größen Brechzahl und Dielektrizitätskonstante nicht zur Charakterisierung der gemessenen Verschiebungen herangezogen werden können, liegt offenbar darin, daß in unmittelbarer Umgebung der wechselwirkenden Moleküle erhebliche Abweichungen von den makroskopischen Werten auftreten /Bri61/.

Die in der Tabelle 5 nicht ausgefüllten Rubriken ergaben in den betreffenden Lösungsmitteln keinen stabilen Komplex.

5.3 Die Spektren fester Komplexe

Die Spektroskopie der im sichtbaren Spektralbereich absorbierenden Festkörper stellt hohe Anforderungen an die Präparationstechnik. Deshalb gibt es nur wenige Messungen an festen CT-Komplexen. Wegen der großen Extinktionskoeffizienten sind Untersuchungen an einkristallinen Proben praktisch gänzlich ausgeschlossen. Lediglich, wenn es gelingt, Einkristalle definiert auf einen Träger aufwachsen zu lassen, ist es möglich Absorptionsspektren zu erhalten. Die Schichtdicke darf dabei nicht viel größer als etwa $10\ \mu\text{m}$ sein.

Aussichtsreicher ist das Vermessen von Mikrokristallen mit Mikrospektralphotometern /Kur66b, 67/, die aber nur schwer zu erwerben sind. Eine Reihe von Autoren

bauen deshalb ein Polarisationsmikroskop zu einem Mikrospektralphotometer um /Cha68/, /Low61/.

Aus dem Polarisationsverhalten ziehen einige Verfasser Schlüsse auf die Abhängigkeit der Stärke der Wechselwirkung von der Orientierung des Donator- und Akzeptormoleküls im Komplexeinkristall. Sie finden bei Sandwich-Komplexen in Richtung der schichtweise übereinanderliegenden Donator-Akzeptormoleküle die größte optische Absorption /Kur66b, 67/. Da man in der gleichen Richtung auch die größte elektrische Leitfähigkeit vermutet, können optische Untersuchungen eine wesentliche Stütze für den Leitfähigkeitsmechanismus bilden /Hoc64/, /Kur62a/. Allerdings sind bisher nur für relativ wenige CT-Komplexe die Kristallstrukturdaten bekannt. Von den hier untersuchten Verbindungen ist die Struktur der Komplexe Pyren-TCNE /Kur66b/ und Perylen-TCNE /Kur67/ aufgeklärt.

Neben den Messungen am Einkristall gibt es Methoden, die Aussagen über die Absorption an statistisch verteilten Mikrokristalliten gestatten. Als bedeutendste Methode wird dabei die KBr-Preßtechnik aus der IR-Spektroskopie übernommen /Mat65/, /Kur62a, 62b/. Allerdings bereitet es große Schwierigkeiten, klare Preßlinge zu erhalten, diese sind oftmals auch nur von geringer Haltbarkeit. Durch einsetzende Kristallisation erfolgt zunehmende Trübung, die zu einer Verfälschung der Spektren führt.

Eine weitere Präparationstechnik, die in der Literatur beschrieben wird /Off66/, ist die Filmtechnik, die allerdings keine Aussagen über die Festkörpereigenschaften zuläßt, sondern besser als feste Lösung anzusehen ist. Als Einbettungsmittel wurden Polystyrol, Zellulosetriazetat und Polymethylmetaakrylat verwendet. Der große Nachteil, der bei der Präparation mit Einbettungsmitteln auftritt, besteht darin, daß die verwendeten Lösungsmittel das Gleichgewicht soweit auf die Komponentenseite verschieben, daß der Komplex nicht mehr vorhanden ist.

Das Aufdampfen ist als Präparationstechnik im allgemeinen ebenfalls ungeeignet, weil die meisten Komplexe sich bei Temperaturerhöhung zersetzen. Als aussichtsreicher erwies sich das nacheinander erfolgte Aufdampfen von Donator- und Akzeptormaterial. Allerdings ist hierbei der Streuuntergrund von beträchtlicher Größe.

Bei den Pyren- und Perylenkomplexen konnte außer der KBr-Technik keine der genannten Methoden in Anwendung kommen. Für die Perylenkomplexe wurde eine Aufspaltung des Bandenmaximums in zwei Maxima beobachtet, deren Abstand $\Delta\bar{\nu} = 1400 \text{ cm}^{-1}$ beträgt. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den Messungen von KURODA u.a. /Kur62a/, die für Perylen-TCNE $\Delta\bar{\nu} = 1430 \text{ cm}^{-1}$ fanden (s. Abb. 13).

Außerdem gelang es jedoch, relativ homogene Schichten pulverisierter Komplexsubstanz auf Quarzplatten aufzudrücken. Dabei bildeten sich Schichten, die gut hafteten und sehr beständig waren /Jun69/. Die Spektren zeigten einen mit steigender Wellenzahl zunehmenden Untergrund. Bei tiefen Temperaturen ergab sich eine immer deutlicher hervortretende Feinstruktur /Reg69, 70/. Neben den beiden Maxima, die schon mit Hilfe der KBr-Technik gefunden wurden, treten weitere Nebenmaxima auf.

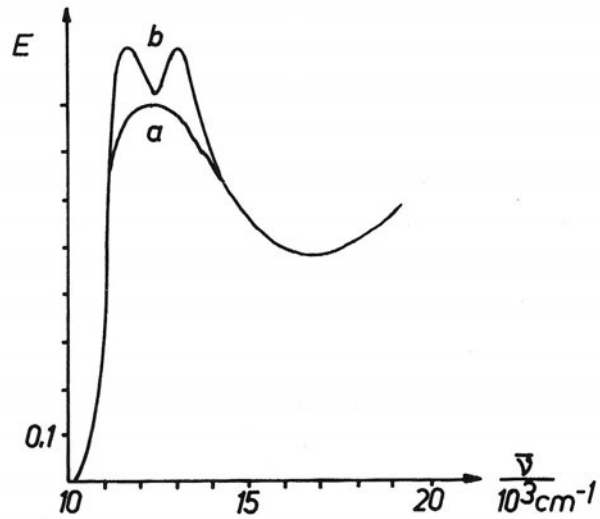


Abb. 13: Perylen-Chloranil in KBr

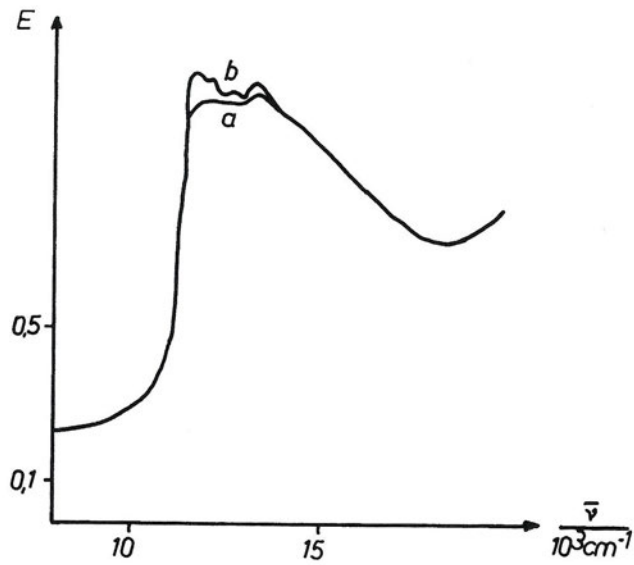


Abb. 14: Perylen-Chloranil aufgepreßt auf Quarz a 300 K b 77K

Die aus den Messungen an den Perylenkomplexen erzielten Ergebnisse für Zimmertemperatur und 77 K sind für die beiden in Frage kommenden Präparationstechniken in Tabelle 6 zusammengefaßt. Bemerkenswert ist, daß die gefundenen Feinstrukturen für den auf Quarz gepreßten Perylen-TCNE-Komplex mit den entsprechenden Messungen von KURODA /Kur67/ an Einkristallen übereinstimmen.

Komplex	KBr			auf Quarz gepreßt				
	T=300K	T=77K		T=300K	T=77K			
Perylen-TCNE	11,1	10,3	17,7	11,0	10,5	11,5	13,0	14,2
Perylen-Chloranil	12,8	12,0	13,4	12,7	11,75	12,1	12,65	13,35
Perylen-Bromanil	12,4	11,6	13,0	12,3	11,45	11,9	12,4	13,1

Tabelle 6: Lage der CT-Banden und deren Feinstrukturen in $\bar{\nu}/10^3\text{cm}^{-1}$; Fehler $\Delta\bar{\nu} = \pm 50\text{ cm}^{-1}$

KURODA stellte fest, daß die CT-Bande für diesen Komplex sehr stark in b-Richtung polarisiert ist. Das Verhältnis von b- zu c-Spektrum beträgt etwa 50. Damit kann das in Abb. 14 dargestellte Spektrum als b-Spektrum des Einkristalls identifiziert werden. Es ist naheliegend, daß die bei den anderen Perylen-Komplexen festgestellten Feinstrukturen (Tabelle 6) ebenfalls als Einkristallspektren interpretiert werden können. Bisher liegen jedoch weder vergleichbare Messungen an Einkristallen noch entsprechende roentgenografische Untersuchungen vor.

Eine ähnliche ausgeprägte Polarisation wie sie für den CT-Übergang typisch ist, wurde in c-Richtung für Pyren-TCNE gefunden. Das Polarisationsverhältnis beträgt etwa 20. In Abb. 15 wird das Spektrum, des auf Quarzscheiben gepreßten Komplexes für Zimmertemperatur mit dem von KURODA gemessenen polarisierten Spektrum dargestellt.

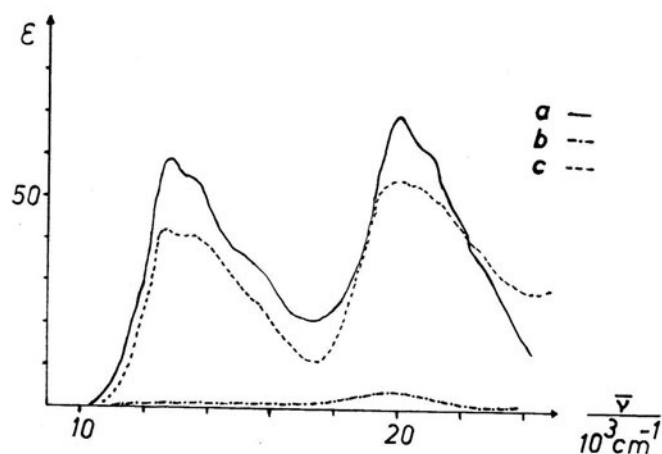


Abb. 15: Pyren-TCNE-Einkristallspektrum nach KURODA /Kur67/ a - in c-Richtung b - in b-Richtung c - Spektrum des auf Quarz gepreßten Komplexes für T = 300 K

Die weitgehende Ähnlichkeit ist augenscheinlich. Allerdings ist die Feinstruktur nur sehr schwer zu erkennen. Beim Übergang zu tiefen Temperaturen treten die einzelnen Maxima immer deutlicher hervor, wie das auch für die Perylenkomplexe schon

beobachtet wurde. Eine mögliche Erklärung für die Feinstruktur ist mit Hilfe der Theorie von DAVYDOW /Dav62/ denkbar:

Die optischen Eigenschaften eines Kristalls werden sowohl durch die Eigenschaften der Moleküle, als auch durch intermolekulare Wechselwirkungskräfte beschrieben. Diese intermolekularen Kräfte führen zum Entstehen neuer stark polarisierter Linien im Elektronenspektrum. Geht ein Molekül des Kristallgitters durch Absorption eines Photons in seinen angeregten Zustand über, so kann es durch Wechselwirkung mit dem aus gleichen Energieniveaus bestehenden Nachbarmolekül seine Anregungsenergie abgeben. Die Übertragung der Anregungsenergie vollzieht sich in Form einer Anregungswelle in alle Kristallrichtungen. Die Anregungswelle kann man in Analogie zum Photon als Exciton auffassen.

Die Energieniveaus der einzelnen Moleküle im Kristall spalten infolge der Resonanzwechselwirkung auf und bilden quasikontinuierliche Zonen von Anregungszuständen. Die Zahl dieser Anregungszustände ist gleich der Zahl der Moleküle in der Kristallelementarzelle. DAVYDOW zeigte, daß die Übergänge, die eine Lichtabsorption begleiten, nur auf dem höchsten Niveau eines Bandes entstehen können, wodurch das Auftreten scharfer Linien im Absorptionsspektrum des Kristalls bestimmt wird. Diese Linien müssen längs der kristallografischen Hauptrichtungen polarisiert sein /Wol60/. Nach DAVYDOW ist die Gesamtsplattung für schwache Kopplung /Sim57/ zwischen den senkrecht zueinander polarisierten Komponenten entsprechender Peaks durch die Beziehung

$$E = -\frac{2e^2}{R^3} \cdot |\mu_{EN}|^2 \quad (5-23)$$

gegeben. Dabei ist R der intermolekulare Abstand gleichartiger Moleküle im Kristall, μ_{EN} das Übergangsmoment /Cha68/.

Nach bisherigen Erfahrungen liegt die Gesamtsplattung für kristalline CT-Komplexe in der Größenordnung von 200 - 2000 cm^{-1} . Dividiert man diesen Wert durch die Zahl der Moleküle pro Elementarzelle, so erhält man die Frequenzverschiebung zwischen den entsprechenden Peaks, die etwa 20 - 200 cm^{-1} beträgt.

Zusammenfassend kann man feststellen: Gegenüber den mit der KBr-Technik gemessenen CT-Komplexen zeigen die auf Quarz gepreßten Komplexe weitere Feinstrukturen, die bei tiefen Temperaturen mit den an Einkristallen festgestellten Peaks übereinstimmen.

Auf Grund der für CT-Komplexe typisch ausgeprägten Polarisierung der CT-Bande, können die Banden der gepreßten Komplexe weitgehend mit den Einkristallspektren in entsprechenden Polarisationsrichtungen identifiziert werden. Aus diesem Grund scheint eine Klärung der Feinstruktur mit Hilfe der DAVYDOW-Theorie möglich. Allerdings ist eine qualitative Behandlung erst nach Kenntnis des Baus der Elementarzelle und nach Messungen der Feinstrukturen in zwei senkrecht zueinander polarisierten Richtungen möglich. Im Gegensatz zu den Messungen am Einkristall tritt bei den Spektren der auf Quarz gepreßten Komplexe ein Untergrund auf, der mit Hilfe der MIEschen Streutheorie beschrieben werden soll.

6 Theoretische Behandlung des Streuuntergrundes

6.1 Allgemeines

Der Einfluß der Streuung führt zu einer allgemeinen Verfälschung des Bandenverlaufs der Absorption. Die Kenntnis der Abhängigkeit des Streufaktors von der Wellenlänge für die relative Brechzahl m , die aus dem Quotienten der Brechzahlen von Partikelsubstanz und umgebenden Medium gebildet wird, ist deshalb zur Beurteilung des Absorptionsverhaltens der zu untersuchenden Substanzen notwendig. Unter Streuung soll im weiteren Verlauf nur die elastische kohärente Streuung verstanden werden, d.h. die Beugung des Lichtes an vielen kleinen statistisch verteilten Teilchen, wobei die Frequenz der Streustrahlung gleich der Frequenz der einfallenden Strahlung ist.

Ein monochromatisches Parallelstrahlenbündel vom Querschnitt A geht durch ein zylinderförmiges Volumenelement $dV = A ds$. In diesem Volumenelement befinden sich kugelförmige Teilchen gleicher Größe mit dem Radius r und der Fläche πr^2 . In der Volumeneinheit mögen sich N Teilchen befinden, im betrachteten Volumenelement sind also $N dV = NA ds$ Teilchen enthalten. Daraus ergibt sich ein Extinktionsquerschnitt von $NA ds \pi r^2$, wenn alle Teilchen vom Licht getroffen werden. Die Extinktion eines Teilchens ist aber, entsprechend der Erfahrung k -fach größer. Es schwächt das Licht also mit $k\pi r^2$. Unter der Extinktion soll die Summe der Schwächungen des Lichtes durch Absorption, Streuung und Reflexion verstanden werden. Als Maß, das unabhängig von den experimentellen Bedingungen diesen Sachverhalt beschreibt, gilt der Extinktionsfaktor k . Demnach erhält man

$$k = K_A + K_S + K_R. \quad (6-1)$$

Bei Vernachlässigung der Reflexion (Zweistrahilverfahren) wird die Absorption und Streuung oft auch durch den Faktor K' charakterisiert

$$K' = \frac{4\pi n' \kappa}{\lambda_0}. \quad (6-2)$$

κ ist der Absorptionskoeffizient, n' ist die komplexe Brechzahl.

$$n' = n_1 - i\kappa. \quad (6-3)$$

Die Intensität des geschwächten Lichtes verhält sich zur auffallenden Lichtintensität wie der Extinktionsquerschnitt zur Fläche

$$-\frac{dI}{I} = \frac{NA ds k\pi r^2}{A}. \quad (6-4)$$

Führt man den MIE-Extinktionskoeffizienten unter der Bedingung ein, daß nur die Streuung betrachtet werden soll, so gilt

$$dI = -I_{ZM} \cdot ds \quad (6-5)$$

mit

$$z_M = NK_S \pi r^2. \quad (6-6)$$

K_S ist hierbei der Streukoeffizient. Diese Beziehungen sind dem Gesetz von LAMBERT-BEER ähnlich, das in der Chemie in der Form

$$dI = -I_0 \cdot \epsilon \cdot c \cdot ds \quad (6-7)$$

für reine Absorptionsprozesse verwendet wird. Es liefert eine makroskopische Beschreibung der Lichtextinktion.

Sind in der Volumeneinheit Teilchen mit verschiedenen Radien r und ist N_r die Zahl der Teilchen in der Volumeneinheit mit dem Radius r , so gilt

$$\sum_k N_r = N \quad (6-8)$$

$$\text{und damit } z_M = \sum_r N_r K_{Sr} \pi r^2. \quad (6-9)$$

Der Streufaktor $K_S(\alpha, m)$ hängt von der Teilchengröße und von der relativen Brechzahl ab. Die Größe wird dabei durch den Streuparameter $\alpha = 2\pi r/\lambda$ charakterisiert. Der Streufaktor berechnet sich nach der von MIE 1908 /Mie08/ aufgestellten Theorie und ist definiert als das Verhältnis von optisch wirksamer zu geometrischer Teilchenfläche $N\pi r^2$. Solange K_S kleiner als der Absorptionskoeffizient ist, verwenden PESTEMER /Pes64/, /Tre49/, /Sch49/, /Tre55/ ohne theoretische Begründung die Beziehung

$$K_S = c\bar{\nu}^n. \quad (c = \text{const}, 0 < n \leq +4) \quad (6-10)$$

Die Proportionalität $K_S \bar{\nu}^4$ begründen TEORELL u.a. /Teo30/, /Sch44/, /Mec15/, /Eds51/ mit der RAYLEIGHschen Streutheorie /Ray71/. Für die Lichtschwächung durch Teilchen, die kleiner als die Wellenlänge des Meßlichtes sind, erhält man

$$I = I_0 e^{-\frac{c' \cdot c \cdot d \cdot V}{\lambda^4}} \quad (6-11)$$

mit $c' = \text{Konstante}$, $c = \text{Konzentration}$,
 $d = \text{Schichtdicke}$, $V = \text{Teilchenvolumen}$.

Diese Gleichung wurde vor allem zur Auswertung von Messungen an kolloiden Lösungen verwendet. In doppeltlogarithmischer Darstellung werden die langwelligen Ausläufer der Absorptionsstellen, an denen keine echte Absorption mehr erfolgt, in den Absorptionsbereich extrapoliert und aus der Wellenzahlabhängigkeit unter Beachtung der Gl. (5-10) K_S , c und n ermittelt.

Die theoretische Behandlung des Streuproblems ist gleichbedeutend mit der Lösung

eines Beugungsproblems in allgemeiner Form. Gesucht ist die Verteilung einer Wellengröße in einem Raumgebiet, in dem sich die streuenden Objekte und das Beobachtungsgerät befinden. Der exakte Lösungsweg führt folglich von den MAXWELLSchen Gleichungen zur Lösung der Wellengleichung unter den Randbedingungen, die an den Berandungen der Streuobjekte zum umgebenden Medium gültig sind. Dies sind allgemein die bekannten Stetigkeitsbedingungen für die Tangentialkomponenten der elektrischen und magnetischen Feldstärke. Das ist nur möglich, wenn sich ein Koordinatensystem finden läßt, in dem die Körperberandungen zu Koordinatenflächen werden. Eine Lösung existiert jedoch erst für Kugeln und unendlich lange Zylinder /Mie08/, /Deb09/, /Ath53/.

6.2 MIE - Theorie

MIE betrachtet ein kugelförmiges Teilchen aus homogenem Material mit dem Brechungsindex $n' = n_1 - in_2$. Fällt auf diese Kugel unpolarisiertes paralleles Licht der Intensität I_0 und der Wellenlänge λ , so lassen sich die Intensitäten I_1 und I_2 für das unter dem Winkel gegen die Einfallrichtung der Welle gestreute Licht zweier zueinander senkrechter Polarisationsrichtungen bestimmen:

$$I_1 = \frac{\lambda^2}{4\pi^2 x^2} i_1 \cdot \frac{I_0}{2}$$

bzw.

$$I_2 = \frac{\lambda^2}{4\pi^2 x^2} i_2 \cdot \frac{I_0}{2}.$$
(6-12)

Dabei ist x die Entfernung des Beobachters von der streuenden Kugel mit der Bedingung $x \gg r$. Einen Überblick über den Zusammenhang von Streuintensität und Streuwinkel erhält man am besten aus dem Streudiagramm, d.h. der Funktion

$$(i_1 + i_2) = f(\varphi)$$

in Polarkoordinatendarstellung.

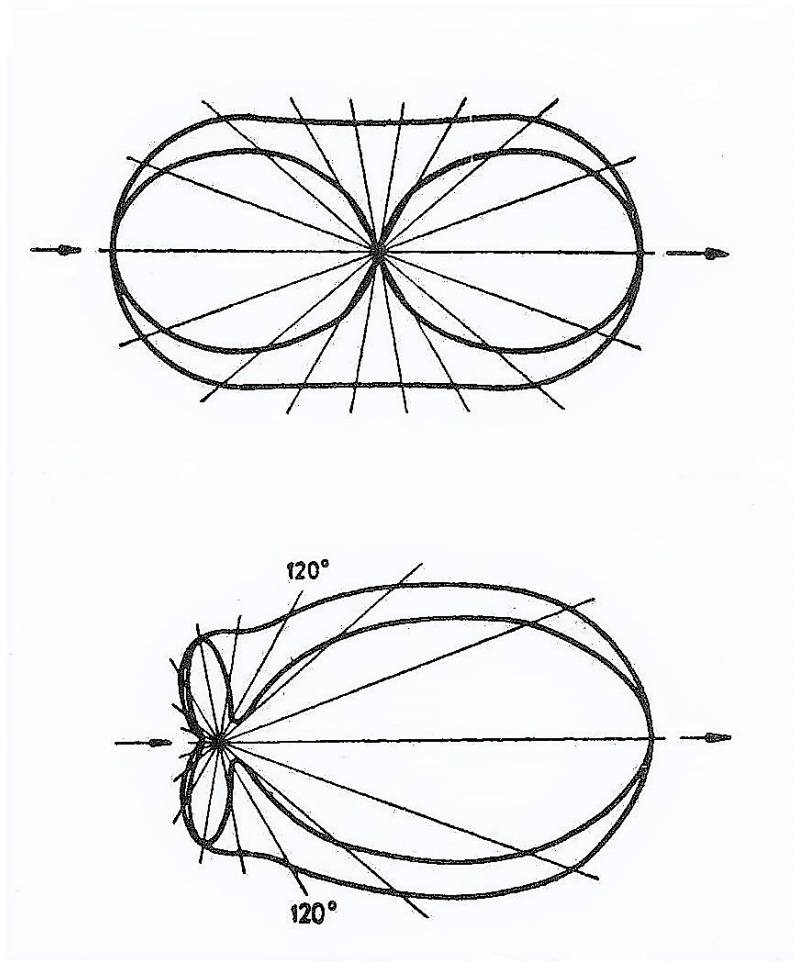


Abb. 16: Streudiagramme
a RAYLEIGH-Streuung
b MIE-Streuung

Dabei ist festzustellen, daß mit wachsendem Teilchenradius r der Streuanteil nach vorn zunimmt (MIE-Effekt), bis nach den Gesetzen der geometrischen Optik die Reflexion einsetzt.

Zur Berechnung der i_1 und i_2 gab MIE folgende Beziehungen an:

$$i_1 = \left| \sum_{n=1} \frac{2n+1}{(n+1)n} (a_n \Pi_n + b_n \tau_n) \right|^2$$

bzw.

$$i_2 = \left| \sum_{n=1} \frac{2n+1}{(n+1)n} (a_n \tau_n + b_n \Pi_n) \right|^2. \quad (6-13)$$

Für große α müssen bei der numerischen Berechnung immer mehr Glieder berücksichtigt werden. Dadurch steigt der Rechenaufwand erheblich. Erst in neuester Zeit ist deshalb die MIE-Funktion auch für große Teilchen tabelliert worden /Gie62/. Die erste Näherung für sehr kleine Teilchen ($d \leq 0,1\lambda$) stellt den Inhalt der RAYLEIGH-Theorie /Ray71/ dar.

Die MIE-Koeffizienten a_n und b_n lassen sich aus dem Parameter α und dem relativen

Brechungsindex m über die speziellen BESSEL-Funktionen

$$S_n(x) = \left(\frac{\Pi x}{2}\right)^{1/2} I_{n+1/2}(x) \quad (6-14)$$

$$C_n(x) = (-1)^n \left(\frac{\Pi x}{2}\right)^{1/2} I_{-n-1/2}(x) \quad (6-15)$$

$$\Phi_n(x) = S_n(x) + iC_n(x) \quad (6-16)$$

und deren Ableitungen

$$S'_n(x) = \frac{dS_n(x)}{dx} \quad (6-17)$$

$$\Phi'_n(x) = \frac{d\Phi_n(x)}{dx} \quad (6-18)$$

berechnen.

I sind BESSELfunktionen mit halbzahligem Index. Es ist

$$a_n = \frac{S_n(\alpha)S'_n(\beta) - nS'_n(\alpha)S_n(\beta)}{\Phi_n(\alpha)S'_n(\beta) - m\Phi'_n(\alpha)S_n(\beta)}, \quad (6-19)$$

$$b_n = \frac{mS_n(\alpha)S'_n(\beta) - S'_n(\alpha)S_n(\beta)}{m\Phi_n(\alpha)S'_n(\beta) - \Phi'_n(\alpha)S_n(\beta)}, \quad (6-20)$$

$$\beta = m \cdot \alpha. \quad (6-21)$$

Die winkelabhängigen Funktionen $\Pi(\cos \varphi)$ und $\tau(\cos \varphi)$ sind Ableitungen der LEGENDRESchen Polynome $P_n(\cos \varphi)$ der Ordnung n .

$$\Pi_n = \frac{dP_n(z)}{z}, \quad (6-22)$$

$$\Pi'_n = \frac{d\Pi_n(dz)}{z}, \quad (6-23)$$

$$\tau_n = z\Pi_n - (1 - z^2)\Pi'_n \quad (6-24)$$

mit $z = \cos \varphi$.

Die MIEsche Streufunktion σ berechnet sich nach der Beziehung

$$\sigma = \frac{\lambda^2}{4\pi^2}(i_1 + i_2). \quad (6-25)$$

Die Integration der Streufunktion über alle Streuwinkel des Raumes liefert den

MIEschen Streukoeffizienten

$$z'_M = 2\pi \int_0^\pi \sigma \sin \varphi d \varphi, \quad (6-26)$$

der ein Maß für die gesamte Streustrahlung eines Teilchens ist. Daraus läßt sich der Streufaktor $K(\alpha, m)$ der MIEstreuung berechnen:

$$K_S = \frac{z'_M}{\pi r^2}. \quad (6-27)$$

Wenn der Teilchendurchmesser größer als die Lichtwellenlänge wird, bereitet die Berechnung des Streufaktors erhebliche numerische Schwierigkeiten, da die Reihen in Gl. (6-13) immer schlechter konvergieren. Man versucht deshalb durch Reihenummformungen asymmetrische Lösungen zu erhalten. Für den Fall, daß

$$\left. \begin{array}{l} n \rightarrow 1 \\ r \rightarrow \infty \end{array} \right\} (n-1)r = const, \quad (6-28)$$

d.h. für geometrisch große Partikel mit geringem Brechungsvermögen konnte man durch Verallgemeinerung auf komplexe Brechungsindices nach einer von VAN DE HULST /Hul46/ entwickelten Methode zeigen, daß sich der Extinktionsfaktor für kugelförmige Partikel wie folgt ermitteln läßt /Pri54/:

$$K(x, y) = 2 - 4 \int_0^1 e^{-xt} \cos(yt) t dt \quad (6-29)$$

$$= 2 - \frac{4}{(x^2 + y^2)^2} \left\{ (x^2 - y^2) - e^{-x} [(x^3 + x^2 + xy^2 - y^2) \cos y - (x^2y + 2xy + y^3) \sin y] \right\}. \quad (6-30)$$

Die x und y lassen sich mit Hilfe der komplexen Brechzahl über den komplexen Streuparameter $z = x + iy = 4\pi i r \bar{\nu} (n' - 1)$ berechnen.

Der typische Verlauf des Extinktionsfaktors für $0 \leq x < 250$ und $0 \leq y < 250$ über der (x, y) -Ebene, der von RICHTER /Ric71/ auf einer elektronischen Rechenmaschine BESM 6 berechnet wurde, ist in Abb. 17 dargestellt. Um entscheiden zu können, in welchem Bereich der (x, y) -Ebene sich die gemessene Absorptionsstelle befindet, ist die Kenntnis der komplexen Brechzahl notwendig.

Der Verlauf der Extinktionskurve in der Nähe einer Spektrallinie ist durch die Absorptionskurve völlig bestimmt, da der Realteil n_1 und der Imaginärteil n_2 des Brechungsindex allgemein durch eine HILBERT-Transformation zusammenhängen:

$$n_1(\bar{\nu}') - n_\infty = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{n_2(\bar{\nu}')}{\bar{\nu} - \bar{\nu}'} d \bar{\nu}' \quad (6-31)$$

mit $\int d\bar{\nu}' =$ Hauptwert des betreffenden Integrals, $\bar{\nu} =$ Wellenzahl des Maximums, $n_2(\bar{\nu}') =$ Absorptionskurve.

Bei Kenntnis des analytischen Ausdrucks des Absorptionsverlaufes hat man so die Möglichkeit den Dispersionsverlauf im interessierenden Bereich zu berechnen, da eine

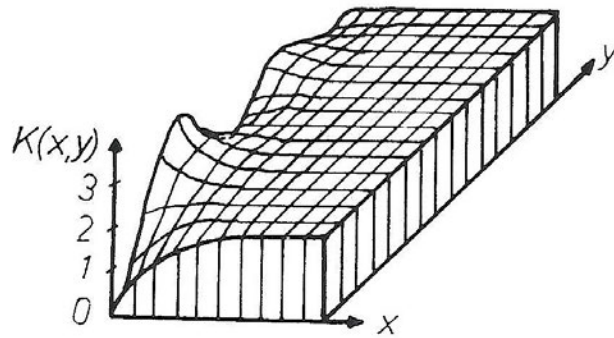


Abb. 17: Der Extinktionsfaktor $K(x,y)$

Messung bei stark absorbierenden Substanzen nahezu unmöglich ist. Die Auswertung des Integrals bereitet jedoch erhebliche numerische Schwierigkeiten. WILHELM /Wil67/ hat deshalb das Integral mit Hilfe der SHANNON-Gleichung /Gol53/ und entsprechenden Musterpunkten in eine Summe umgewandelt und einfacher lösbar gemacht.

Für die Perylenkomplexe existiert nur für den gelösten Zustand ein analytischer Ausdruck des Bandenprofils, so daß eine quantitative Behandlung des Streuuntergrundes fester Komplexe noch unmöglich ist. Im weiteren soll deshalb an einem einfachen, von PRIMAS und GÜNTARD /Pri54/ verwendeten Modell der Einfluß der Streuung auf die Form und Lage der eines Absorptionsprofils qualitativ gezeigt werden. Dem Modell liegen folgende Annahmen zu Grunde:

- Die streuenden Teilchen sind kugelförmig.
- Der Brechungsindex ist eine skalare Größe.
- Der absolute Betrag des komplexen Brechungsindex liegt wenig über 1.
- Es wird nur Einfachstreuung betrachtet, d.h. die Gesamtextinktion setzt sich aus der Summe der Extinktionen der Teilchen zusammen.
- Die Auswertung des Integrals Gl. (6-31) wird unter der Annahme eines LORENTZ-Profiles für die Absorptionskurve besonders einfach. Man erhält dann für die komplexe Brechzahl

$$n'(\xi) = \bar{n} + \kappa_{\max} \left[\frac{\xi}{1 + \xi^2} - \frac{i}{1 + \xi^2} \right], \quad (6-32)$$

wobei $\xi = \frac{\bar{\nu}_{\max} - \bar{\nu}}{b/2}$, b = Halbwertsbreite, κ_{\max} = maximaler Absorptionskoeffizient, \bar{n} = mittlere reelle Brechzahl sind.

- Der Extinktionsfaktor wird nach Gl. (6-30) berechnet.
- $4\pi\kappa_{\max} > 1$, d.h. geometrisch große Teilchen werden betrachtet.

Mit Gleichung (6-32) lautet der komplexe Streuparameter

$$z(\xi) = 4\pi r \bar{\nu} i(n' - 1) \quad (6-33)$$

$$= 4\pi r \bar{\nu} \left(\frac{\kappa_{\max}}{1 - i\xi} + i\Delta n \right) \quad (6-34)$$

$$\approx 4\pi r \bar{\nu}_{\max} \kappa_{\max} \cdot \frac{1}{1 + \xi^2} + i \left[4\pi r \bar{\nu}_{\max} \kappa_{\max} \cdot \frac{\xi}{1 + \xi^2} + 4\pi r \bar{\nu}_{\max} \Delta n \right], \quad (6-35)$$

wobei wegen $b \ll \bar{\nu}$ in der Nähe einer Spektrallinie $\bar{\nu}$ durch $\bar{\nu}_{\max}$ ersetzt wurde. Die Abbildung der Geraden $-\infty \leq \xi \leq \infty$ durch die Funktion $z(\xi)$ ergibt einen Kreis mit dem Radius $2\pi r \bar{\nu}_{\max} \kappa_{\max}$ und dem Mittelpunkt $2\pi r \bar{\nu}_{\max} \kappa_{\max} + i\Delta n$.

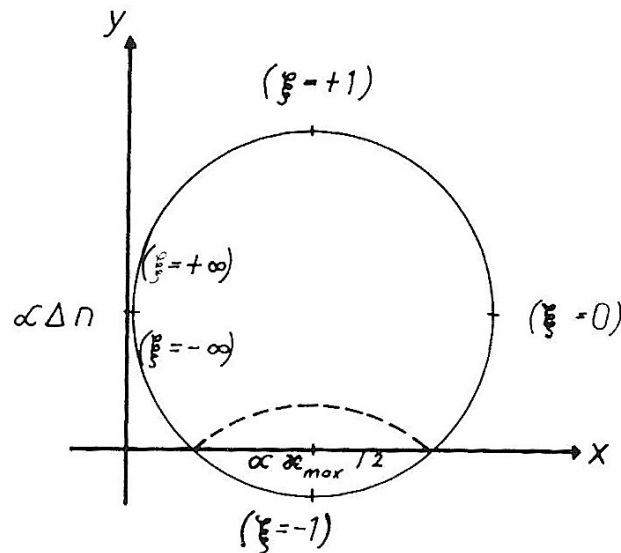


Abb. 18: Das Bild der Geraden $-\infty \leq \xi \leq +\infty$ in der z -Ebene /Pri 54/

Projiziert man diesen Kreis auf das Relief der Funktion $K(x, y)$ und beachtet, daß K eine in y gerade Funktion ist

$$K(x, y) = K(x, -y), \quad (6-36)$$

so erhält man eine gute Übersicht über die verschiedenen Möglichkeiten des Verlaufes der Extinktionskurve.

Im allgemeinen muß man bei der Berechnung des Extinktionsfaktors beachten, daß die Teilchenradien des zu untersuchenden Systems nicht konstant sind, sondern durch eine Verteilungsfunktion $F(r)$ beschrieben werden müssen.

Demzufolge berechnet sich der gemittelte Extinktionsfaktor \bar{K} durch

$$\bar{K} = \frac{\int_0^\infty K(r)F(r)r^2 dr}{\int_0^\infty F(r)r^2 dr}, \quad (6-37)$$

und der geometrische Gesamtquerschnitt pro Volumeneinheit beträgt

$$Q = \int_0^{\infty} F(r)r^2 dr. \quad (6-38)$$

Damit ergibt sich die Intensität des durch die Länge l gehenden Lichtstrahles

$$I = I_0 e^{-Q\bar{K}l}. \quad (6-39)$$

Für den Spezialfall, daß die Verteilungsfunktion eine Deltafunktion ist,

$$F(r) = N\delta(r - r_0) \quad (6-40)$$

erhält man

$$Q = \pi N r_0^2, \quad \bar{K} = K, \quad (6-41)$$

mit

$N =$ Teilchenzahl in der Volumeneinheit .

Führt man die Abkürzungen

$$\chi = 4\pi\kappa\bar{v} \quad (\text{Absorption}), \quad (6-42)$$

$$C = \frac{4\pi}{3} r_0^3 N \quad (\text{Volumenkonzentration}), \quad (6-43)$$

$$c = \frac{3K}{4 \cdot 4\pi\bar{v}r_0\kappa} \quad \text{ein}, \quad (6-44)$$

so erhält man

$$I = I_0 e^{-\chi_{\max} C l e}. \quad (6-45)$$

Unter der Annahme, daß im Bereich von $1000 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ eine Absorptionsstelle mit LORENTZ-Profil bei 1580 cm^{-1}

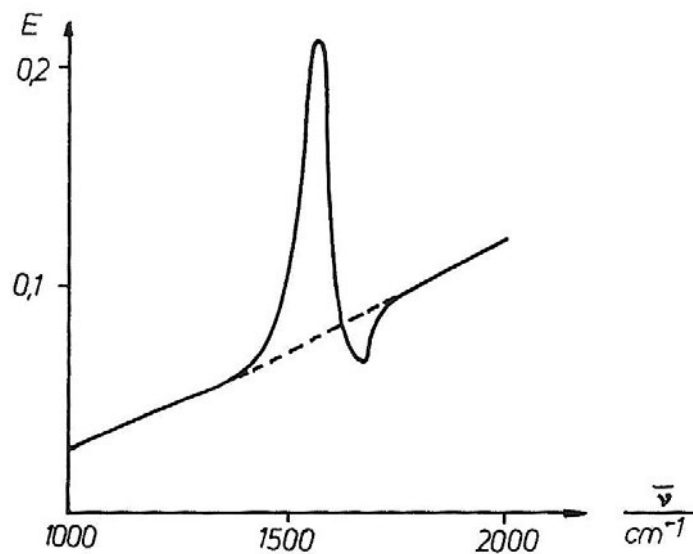


Abb. 19: Extinktionskurve für eine Suspension absorbierender Kügelchen bei einer Absorptionsstelle mit LORENTZ-Profil ($\chi = 1000 \text{ cm}^{-1}$; $C_1 = 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$; $\Delta n = +0,05$; $b = 0,01 \bar{\nu}_{\max}$) nach /Pri 54/

und $\chi_{\max} = 1000 \text{ cm}^{-1}$ liegt, der Radius $r_0 = 10^{-3} \text{ cm}$, die Differenz der mittleren Brechzahlen $\Delta n = 0,05$ und $C_1 = 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ sowie $b = 0,01 \bar{\nu}_{\max}$ betragen, ist aus dem Spektrum ein linearer Anstieg der Extinktion nach steigenden Wellenzahlen zu beobachten. Dadurch entsteht eine Verzerrung des ursprünglich symmetrischen Bandenprofils und das Maximum kann sich maximal um die Halbwertsbreite des Absorptionsmaximums verschieben.

Eine Übertragung des Modells auf die vom Verfasser präparierten festen CT-Komplexe erscheint möglich:

- Die Teilchengröße der Streuzentren wurde unter dem Polarisationsmikroskop zu etwa $10 \mu\text{m}$ bestimmt.
- Bei dieser Größe ist die Beschränkung auf kugelförmige Teilchen nicht mehr einschneidend /Ker51/.
- Da die Schichtdicke nicht mehr als $10 \mu\text{m}$ beträgt, dürfte vor allem Einzelstreuung vorliegen.
- Obwohl PRIMAS und GÜNTARD ihre Ergebnisse für das LORENTZ-Profil herleiten, ist das prinzipielle Vorgehen verallgemeinerungsfähig, d.h. auch auf das CT-Bandenprofil übertragbar.
- Für die CT-Bandenprofile müssen mathematische Beziehungen hergeleitet werden, die eine übersichtliche Auswertung des Integrals (6-32) ermöglichen.
- Die Schwierigkeiten bestehen dabei in der Messung der Brechzahlen der stark gefärbten Komplexe.

Für die Interpretation des Spektrums der festen Komplexe bedeutet das:

- Das Absorptionsspektrum ist durch den Einfluß der Streuung an mikrokristal-
linem CT-Komplex verändert. Mit steigender Wellenzahl nimmt der Streuun-
tergrund zu.
- Außer der Verzerrung des Bandenprofils ist eine Verschiebung des Absorptions-
maximums bis zu dem Wert der Halbwertsbreite möglich, je nach der Differenz
der Brechzahlen von Trägersubstanz und Komplexmaterial.

7 Zusammenfassung

1. In der Einführung wird ein kurzer Überblick über die CT- Theorie von MULLIKEN gegeben, soweit sie für die Behandlung der vorliegenden Thematik für notwendig erachtet wird. Insbesondere wird der Zusammenhang zwischen der Valenzbindungsmethode nach MULLIKEN und der Molekular-Orbital-Theorie dargestellt.
2. Die Komplexe des Pyren, Anthrazen und Perylen mit den Akzeptoren TCNE, Chloranil und Bromanil, deren Donator- bzw. Akzeptorstärken in dieser Reihenfolge abnehmen, sind als Modellsubstanzen für spektroskopische Untersuchungen an CT-Komplexen gut geeignet, da die CT-Banden isoliert von den anderen Absorptionsstellen liegen. Außerdem zeigen sie eine relativ gute Löslichkeit und bilden leicht Kristalle. Allerdings bestehen sie nur im gelösten und festen Zustand.
3. Die IR-Spektren der untersuchten CT-Komplexe entsprechen angenähert der Superposition der Komponentenspektren. Geringfügige Bandenverschiebungen zu längeren Wellenlängen sind im Akzeptorspektrum beobachtbar. Ähnliche Ergebnisse liegen auch von anderen Komplexen vor.
4. Die Herstellung der Komplexkristalle erfolgte durch Lösen der Komponenten im Molverhältnis 1 : 1 und anschließendem langsamen Verdampfen des Lösungsmittels.
5. Zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit fester und flüssiger Proben wurde eine vielseitig einsetzbare Meßzelle konstruiert, die eine kontinuierliche Regelung der Temperatur im Bereich von 77 K bis 400 K ermöglicht.
6. Zur Nachbildung des Bandenprofils der gelösten CT-Komplexe werden verschiedene Profildfunktionen herangezogen. Eine befriedigende Beschreibung gelingt nur durch zwei GAUSS-Funktionen mit verschiedenen Halbwertsbreiten.
7. Die beste Übereinstimmung mit der Meßkurve erhält man mit der vom Verfasser gefundenen Profildfunktion

$$\epsilon(\bar{\nu}) = a(\bar{\nu} - \bar{\nu}_{CT,0})^b e^{-c(\bar{\nu} - \bar{\nu}_{CT,0})}. \quad (7-1)$$

Die Anpassung der Funktion an die jeweilige Meßkurve gelingt über die Beziehung

$$\bar{\nu}_{\max} - \bar{\nu}_{CT,0} = \frac{b}{c}. \quad (7-2)$$

Auf Grund praktischer Erfahrungen gelten dabei die Ungleichungen

$$2,5 < b < 5 \text{ und } 0,3 < c < 1,5. \quad (7-3)$$

Bei bekanntem $\bar{\nu}_{\max}$ ermittelt man in geeigneten Abständen verschiedene Kombinationen von b und c und berechnet die dazugehörigen Funktionswerte auf einer elektronischen Rechenmaschine. Aus den grafischen Darstellungen erhält

man einen Überblick über die der Meßkurve am besten angepaßte Kombination. Der Koeffizient a wird aus dem Maximalwert berechnet. Für $b = 3$ ist die von JUNGHÄHNEL und GÖTZ gefundene Profilkurve in Näherung enthalten.

8. Mit der gefundenen Profilkurve gelingt auch die Nachbildung von mehreren überlagerten CT-Banden. Sind Profilkurve und Extinktionskoeffizient bekannt, ist es damit auch erstmalig möglich, die Übergangsmomente von überlagerten CT-Banden zu bestimmen. Die zur Berechnung des Übergangsmomentes benötigte Profilfläche führt auf den Ausdruck

$$\int_{\bar{\nu}_1}^{\bar{\nu}_2} \epsilon(\bar{\nu}) d\bar{\nu} = \frac{a\Gamma(b+1)}{e^{b+1}}, \quad (7-4)$$

wobei $\Gamma(b+1)$ die Gammafunktion ist.

9. Zur Bestimmung des Extinktionskoeffizienten muß die Gleichgewichtskonstante bekannt sein, die für den Komplex Anthrazen-Chloranil in Chloroform für 300 K zu $K_c = (1,5 \pm 0,1) \frac{1}{\text{mol}}$ bestimmt wurde. Damit erhält man für das Übergangsmoment

$$\mu_{\text{EN}} = (0,9 \pm 0,1) \text{D}. \quad (7-5)$$

10. Bei den gelösten Komplexen hat das Lösungsmittel Einfluß auf die Größe der Gleichgewichtskonstante und auf die Lage der CT-Bande. Einige Theorien, die einen Zusammenhang zwischen der Lageänderung der CT-Bande und der Brechzahl sowie der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels herstellen werden dargestellt. Für die Pyren-Anthrazen- und Perylenkomplexe gilt keine der beschriebenen Theorien. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, daß die makroskopischen Größen Brechzahl und Dielektrizitätskonstante sich in unmittelbarer Umgebung der wechselwirkenden Moleküle ändern.
11. Eine Einbettung der untersuchten Komplexe in Filme von Polystyrol, Zellosetriazetat oder Polymethylmetaakrylat ist nicht sinnvoll, da eine Verschiebung des Gleichgewichtes zur Komponentenseite auftritt.
12. Aussichtsreicher ist das Einbetten der CT-Komplexe in eine KBr-Matrix. Für die Perylen-Komplexe konnte bei tiefen Temperaturen (77 K) eine Aufspaltung der CT-Bande in zwei Maxima mit einem Abstand von $\Delta\bar{\nu} = 1400 \text{ cm}^{-1}$ gefunden werden.
13. Für die Untersuchung fester CT- Komplexe erwies sich das Aufpressen des pulverisierten Materials auf Quarzplatten als erfolgreich. Die bei tiefen Temperaturen (77 K) gefundenen Feinstrukturen stimmen für die Komplexe Pyren-TCNE und Perylen-TCNE mit den c- bzw. b-Spektren der entsprechenden Einkristalle überein. Die Feinstrukturen werden auf Grund analoger Überlegungen an anderen Substanzen mit Hilfe der DAVYDOW -Theorie gedeutet . Eine quantitative Behandlung ist wegen der großen Anisotropie des Polarisationsverhaltens der CT-Banden und der nicht bekannten Struktur der Elementarzelle unmöglich.

14. Der mit steigender Wellenzahl im Bereich der Absorptionsstelle zunehmende Streuuntergrund kann in Analogie zu dem von PRIMAS und GÜNTHARD entwickelten Modell berechnet werden.

Für geringe Unterschiede in der Brechzahl vom CT-Komplex und umgebendem Medium erhält man in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen in der Darstellung Extinktion als Funktion der Wellenzahl ein lineares Ansteigen des Streuuntergrundes. Je nach Brechzahldifferenz ergibt sich eine Verzerrung des Bandenprofils und eine Verschiebung des Absorptionsmaximums bis zum Wert der Halbwertsbreite.

Literaturverzeichnis

- /Ath53/ Atherton, E. u. R. H. Peters:
Brit. J. Appl. Phys. 4 (1953) 344
- /Ben49/ Benesi, H. A. u. J. H. Hildebrand:
J. Am. Chem. Soc. 71 (1949) 2703
- /Bov60/ Bovey, E. A. u. S. S. Yanari:
Nature Lond. 186 (1960) 1042
- /Bri59/ Briegleb, G. u. J. Czekalla:
Z. Elektrochem. 63 (1959) 6
- /Bri60a/ Briegleb, G. u. J. Czekalla:
Z. Phys. Chem. N. F. 24 (1960) 37
- /Bri60b/ Briegleb, G. u. J. Czekalla:
Angew. Chem. 72 (1960) 401
- /Bri61/ Briegleb, G.:
Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplexe
Berlin, Göttingen, Heidelberg 1960
- /Bro61/ Bronstein, I. N. u. K. A. Semendjajew:
Taschenbuch der Mathematik
Leipzig 1961
- /Brü69/ Brügel, K.:
Einführung in die Ultrarotspektroskopie
Darmstadt 1969
- /Car65/ Carter, S., J. N. Murrell u. E. J. Rosch:
J. Chem. Soc. 1965 2048
- /Cha64/ Chakrabarti, B. u. S. Basu:
Trans. Faraday Soc. 60 (1964) 465
- /Cha65/ Chakrabarti, B. u. S. Basu:
Naturwissenschaften 52 (1965) 167
- /Cha66/ Chakrabarti, B. u. S. Basu:
J. Chim. Phys. 63 (1966) 1044
- /Cha68/ Chakrabarti, B. u. S. Basu:
J. Chim. Phys. 65 (1968) 1006

- /Cze57a/ Czekalla, J., G. Briegleb, W. Herre u. R. Glier:
Z. Elektrochem. 61 (1957) 537
- /Cze57b/ Czekalla, J., A. Schmillen u. K. J. Mager:
Z. Elektrochem. 61 (1957) 1053
- /Cze59a/ Czekalla, J., A. Schmillen u. K. J. Mager:
Z. Elektrochem. 63 (1959) 623
- /Cze59b/ Czekalla, A., G. Briegleb u. W. Herre:
Z. Elektrochem. 63 (1959) 712
- /Cze59c/ Czekalla, A., G. Briegleb, W. Herre u. H. J. Vahlensieck:
Z. Elektrochem. 63 (1959) 715
- /Dav62/ Davydov, A. S.:
Theory of Molecular Excitons
New York 1962
- /Dav67/ Davis, K. M. C. u. M. F. Farmer:
J. Chem. Soc. (B), (1967) 28
- /Deb09/ Debye, P.:
Ann. Phys. Leipz. 30 (1909) 57
- /Der67/ Derkosch, J.:
Absorptionsspektralanalyse im ultravioletten
sichtbaren u. infraroten Gebiet
Leipzig 1967
- /Dew61/ Dewar, M. J. S. u. A. R. Lepley:
J. Am. Chem. Soc. 83 (1961) 4560
- /Dew62/ Dewar, M. J. S. u. H. Rogers:
J. Am. Chem. Soc. 84 (1962) 395
- /Eds51/ Edsall, J. T. u. W. B. Dandliker:
Fortschr. Chem. Forsch. 2 (1951) 1
- /Faß71/ Faßler, D. u. R. Stodolski:
Z. Chem. 11 (1971) 434
- /Fis61/ Fischer, H.:
Z. Chem. 1 (1961) 234
- /Flu65/ Flurry, Jr. R. L.:
J. Phys. Chem. 69 (1965) 1927

- /Flu69/ Flurry, Jr. R. L.:
J. Phys. Chem. 73 (1969) 2111
- /Fos59/ Foster, R.:
Nature Lond. 183 (1959) 1253
- /Fos67/ Foster, R. u. I. B. C. Matheson:
Spectrochim. Acta 23 A (1967) 1037
- /Gie62/ Giese, R.-H., u. a.:
Tabellen der Streufunktion $i_1(\phi)$, $i_2(\phi)$
u. des Streuquerschnittes $K(\alpha, m)$
homogener Kügelchen nach der
MIEschen Streutheorie
Berlin 1962
- /Gol53/ Goldman, S.:
Information-Theory
New York 1953
- /Got63/ Gott, J. R. u. W. Y. Maisch:
J. Chem. Phys. 39 (1963) 2229
- /Ham64/ Hammond, F. R.:
J. Chem. Soc. (1964) 479
- /Hoc64/ Hochstrasser, H., S. K. Lower u. C. Reid:
J. Chem. Phys. 41 (1964) 1073
- /Hul46/ Van de Hulst, H. C.:
Optics of Spherical Particles
Utrecht 1946
- /Iwa66/ Iwata, S. J. Tanaka u. S. Nagakura:
J. Am. Chem. Soc. 88 (1966) 894
- /Jør62/ Jørgensen, C. K.:
Absorptionsspectra u. chemical bonding
Oxford, London, New York, Paris 1962
- /Jun62/ Junghähnel, G.:
Habilitationsschrift
Jena 1962
- /Jun69/ Junghähnel, G., W. Regenstein, R. Gall u. G. Proksch:
Z. Chem. 9 (1969) 469
- /Jun71a/ Junghähnel, G. u. H. Götz:
Z. Chem. 11 (1971) 354

- /Jun71b/ Junghähnel, G., H. Götz, R. Gall u. G. Proksch:
Z. Chem. 11 (1971) 398
- /Ker51/ Kerr, D. E.:
Radiation Laboratory Series
Vol. 13, Propagation of short radio waves
(1951)
- /Kra70/ Krauß, M. u. H. Büttner:
Jenaer Rundschau 15 (1970) 92
- /Kuh30/ Kuhn, W. u. E. Braun:
Z. Phys. Chem. 8 (1930) 281
- /Kur62a/ Kuroda, H., u. a.:
Z. Chem. Phys. 36 (1962) 457
- /Kur62b/ Kuroda, H., u. a.:
Bull. Chem. Soc. Jap. 35 (1962) 1604
- /Kur66a/ Kuroda, H., I. Ikemoto u. H. Akamatu:
Bull. Chem. Soc. Jap. 39 (1966) 547
- /Kur 66b/ Kuroda, H., I. Ikemoto u. H. Akamatu:
Bull. Chem. Soc. Jap. 39 (1966) 1842
- /Kur67/ Kuroda, H., T. Kunii, S. Hiroma u. H. Akamatu:
J. Mol. Spectrosc. 22 (1967) 60
- /Lep67/ Lepley, A. R. u. C. C. Thompson, Jr.:
J. Am. Chem. Soc. 89 (1967) 5523
- /Lip61/ Liptay, W.:
Z. Elektrochem. 65 (1961) 375
- /Low34/ Lowry, T. M. u. H. Hudson:
Phil. Trans. Roy. Soc. London(A) 232 (1934) 117
- /Low61/ Lower, S. K., R. M. Hochstrasser u. C. Reid:
Mol. Phys. 4 (1961) 161
- /Lud69/ Ludwig, G.:
Wellenmechanik
Berlin 1961

- /Mat65/ Matsuo, T.:
Bull. Chem. Soc. Jap. 38 (1965) 211
- /Mec15/ Mecklenburg, W.:
Kolloid.-Z. Polym. 16 (1915) 97
- /Mer58/ Merrifield, R. E. u. W. D. Phillips:
J. Am. Chem. Soc. 80 (1958) 2778
- /Mie08/ Mie, G.:
Ann. Phys. Leipz. 25 (1908) 377
- /Mul50/ Mulliken, R. S.:
J. Am. Chem. Soc. 72 (1950) 600
- /Mul52a/ Mulliken, R. S.:
J. Am. Chem. Soc. 74 (1952) 811
- /Mul52b/ Mulliken, R. S.:
J. Phys. Chem. 56 (1952) 801
- /Mur59/ Murrell, J. N.:
J. Am. Chem. Soc. 81 (1959) 5037
- /Mur63-64/ Murrell, J. N. u. J. Tanaka:
Mol. Phys. 7 (1963-1964) 363
- /Nak65/ Nakayama, Y., K. Ichikawa u. T. Masuo:
Bull. Chem. Soc. Jap. 38 (1965) 1674
- /Off66/ Offen, H. W. u. A. H. Kadhim:
J. Chem. Phys. 45 (1966) 269
- /Org55/ Orgel, L. E.:
J. Chem. Phys. 23 (1955) 1352
- /Per65/ Persen, W. E.:
J. Am. Chem. Soc. 87 (1965) 167
- /Pes64/ Pestemer, M.:
Anleitung zum Messen von Absorptionsspektren
im Ultravioletten u. Sichtbaren
Stuttgart 1964

- /Pri54/ Primas, H. u. Hs. H. Günthard:
Helv. Chim. Acta 37 (1954) 360
- /Pro65/ Prochorow, J.:
J. Chem. Phys. 43 (1965) 3394
- /Pro68/ Prochorow, J. u. A. Tramer:
Acta. Phys. Pol. 23 (1968) 267
- /Que72/ Queling, H. - G.:
Diplomarbeit
Potsdam 1972
- /Ray71/ Rayleigh, Lord:
Philos. Mag. 41 (1871) 447
- /Reg68/ Regenstein, W.:
Literaturbericht
Potsdam 1968 (unveröffentlicht)
- /Reg69-70/ Regenstein, W.:
Wiss. Zeitschrift PI Güstrow
7 (1969/70) 66 (Autorreferat)
- /Reg71/ Regenstein, W.:
Exp. Tech. Phys. 19 (1971) 303
- /Ric71/ Richter, W.:
unveröffentlichte Mitteilung
- /Ros66/ Rosenberg, H. M., E. Eimutis u. D. Hale:
Can. J. Chem. 44 (1966) 2405
- /Sch44/ Schramm, G. u. H. Dannenberg:
Ber. Dtsch. Chem. Ges. 77 (1944) 53
- /Sch55/ Schauenstein, E. u. H. Bayser:
J. Polym. Sci. 16 (1955) 45
- /Sch48/ Schupp, R. L. u. R. Mecke:
Z. Elektrochem. 52 (1948) 54
- /Sco56/ Scott, R. L.:
Rec. Trav. Chim. 75 (1956) 787

- /Sim57/ Simpson, W. T. u. D. L. Petersen:
J. Chem. Phys. 26 (1957) 588
- /Sli67/ Slifkin, M. A. u. A. C. Allison:
Nature Lond. 215 (1967) 949
- /Teo30/ Teorell, T.:
Kolloid.-Z. Polym. 53 (1930) 322
- /Tho63/ Thompson, Jr. C. C. u. P. A. D. De Maine:
J. Am. Chem. Soc. 85 (1963) 3096
- /Tre49/ Treiber, E. u. E. Schauenstein:
Z. Naturforsch. 46 (1949) 252
- /Tre55/ Treiber, E., W. Berndt u. H. Toplak:
Angew. Chem. 67 (1955) 69
- /Uns68/ Unsöld, A.:
Physik der Sternatmosphären
Berlin, Heidelberg, New York 1968
- /Voi64/ Voigt, E. M. u. C. Reid:
J. Am. Chem. Soc. 86 (1964) 3930
- /Voi66/ Voigt, E. M.:
J. Phys. Chem. 70 (1966) 598
- /Wei64/ Weigang, Jr. D. E.:
J. Chem. Phys. 41 (1964) 1435
- /Wil67/ Wilhelmi, B.:
Ann. Phys. 19 (1967) 244
- /Wol64/ Wolkenstein, M. W.:
Struktur u. physikalische Eigenschaften der Moleküle
Leipzig 1964
- /Yad62/ Yada, H., J. Tamaka u. S. Nagakura:
J. Mol. Spectrosc. 9 (1962) 461
- /Zwe64/ Zweig, A.:
Tetrahedron Letters 2 (1964) 89

Meinem Betreuer, Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. Junghänel sowie Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. Mitzner und Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. Hänsel danke ich für das fördernde Interesse recht herzlich.

Für die Durchführung der Rechnungen auf der elektronischen Rechenmaschine habe ich den Herren Dr. Richter und Dalies zu danken, für die sorgfältige Ausführung der Werkstattarbeiten Herrn Kranepuhl.

Außerdem danke ich meiner Frau, die mich bei der technischen Fertigstellung der Arbeit unterstützt hat.

Hiermit versichere ich, daß ich die vorliegende Arbeit selbständig verfaßt, nur die angegebenen Hilfsmittel verwendet und sie an keiner anderen Hochschule eingereicht habe.

Potsdam, Mai 1972

Wolfgang Regenstein