

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	5
2.1	Raman-Theorie	5
2.2	Raman-Intensität und Depolarisationsgrad	6
2.3	Molekülorbitale der Metall-Porphyrine	7
2.4	Metall-Porphyrin-Normalschwingungen	8
2.5	McClain Tensoren	9
2.6	Wellenfunktionen	10
2.7	Statische Verzerrungen	11
2.8	Auswahlregeln	11
2.9	5-NO ₂ NiOEP, 5,15-NO ₂ NiOEP und 5,10-NO ₂ NiOEP	13
2.9.1	Planare Verzerrungen	13
2.9.2	Nichtplanare Verzerrungen	18
2.9.3	Konformer	21
2.10	Normalkoordinatenanalyse	22
3	Experimentelle Methoden	25
3.1	Präparation der Substanzen	25
3.2	Absorptionsspektren	25
3.3	Raman-Apparaturen	26
3.3.1	Pulslasersystem	26
3.3.2	<i>Continuous Wave</i> Lasersystem	27
3.4	Aufbereitung der Raman-Daten	28
3.4.1	Strategie der Spektrenaufnahme	28
3.4.2	Teilspektren	29
3.4.3	Kalibrierung	29
3.4.4	Korrektur der Raman-Intensität	30
3.4.5	Polarisation	31
3.5	Spektrenanalyse	31
3.5.1	Bandenprofilanalyse	32
3.5.2	Ausgleichen von Kalibrierungsfehlern	32

4	Experimentelle Ergebnisse	33
4.1	Zuordnung der Raman-Banden	37
4.1.1	D_{4h} -symmetrische Porphyrine	37
4.1.2	Symmetrierniedrigte Porphyrine	38
4.1.3	Photoinduzierte Raman-Banden	40
4.1.4	Ramanbanden von 5,15-NO ₂ NiOEP	42
4.1.5	Ramanbanden von 5-NO ₂ NiOEP	47
4.2	Konformationszustände von Porphyrinen	53
4.2.1	Konformerbanden von 5,15-NO ₂ NiOEP	53
4.2.2	Konformerbanden von 5-NO ₂ NiOEP	56
4.3	Dispersion des Depolarisationsgrades	60
4.3.1	DPR-Dispersion von 5,15-NO ₂ NiOEP	60
4.3.2	DPR-Dispersion von 5-NO ₂ NiOEP	64
4.3.3	DPR-Dispersion von 5,10-NO ₂ NiOEP	66
4.4	Raman-Spektren bei 170 K	67
4.5	Normalkoordinatenanalyse	72
4.6	Absorptionsspektren	74
4.7	Tieftemperatur Absorptionsspektren	76
5	Diskussion	81
5.1	Frequenzen der struktursensitiven Normalschwingungen	81
5.2	Struktursensitivität der Absorptionsbanden	83
5.3	Koexistierende Konformer	85
5.4	Symmetrierniedrigung und DPR	87
5.5	Nichtplanare Verzerrungen	91
5.6	Wirkung asymmetrischer Substitution	92
5.7	5-NO ₂ NiOEP und 5,15-NO ₂ NiOEP bei 170 K	96
5.7.1	Konformer von 5-NO ₂ NiOEP	96
5.7.2	Dimerbildung von 5,15-NO ₂ NiOEP	97
6	Zusammenfassung	99
A	Analyse der Raman-Banden	101
A.1	5-NO ₂ NiOEP	101
A.2	5,15-NO ₂ NiOEP	104
B	DPR und REP	107
B.1	5,15-NO ₂ NiOEP	107
B.2	5-NO ₂ NiOEP	113
C	Normalkoordinatenanalyse	121
C.1	Normalschwingungen von 5-NO ₂ NiOEP	122
C.2	Normalschwingungen von 5,15-NO ₂ NiOEP	128