

Anregungs- und Emissionsspektroskopie von organischen Molekülen in ^4He -Tröpfchen

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) der Fakultät IV
- Chemie und Pharmazie -
der Universität Regensburg

vorgelegt von
Rudolf Lehnig
aus Dortmund

Regensburg

Juni 2004

Diese Arbeit wurde angeleitet von: PD Dr. Alkwin Slenczka
Promotionsgesuch eingereicht am: 16.6.2004
Tag der mündlichen Prüfung: 23.7.2004
Prüfungsausschuss: Prof. Dr. Nikolaus Korber (Vorsitzender)
PD Dr. Alkwin Slenczka
Prof. Dr. Bernhard Dick
Prof. Dr. Alfons Penzkofer

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung und Zielsetzung	1
2 Grundlegendes über Heliumtröpfchen	5
2.1 Erzeugung und Eigenschaften von Heliumtröpfchen	5
2.2 Einlagerung von Fremdteilchen	9
2.3 Theoretische Arbeiten zu dotierten Heliumtröpfchen	11
3 Experimenteller Aufbau und Meßmethoden	12
3.1 Die Molekularstrahlapparatur	12
3.2 Optischer Nachweis und Lasersystem	14
3.3 Meßprinzip	15
3.3.1 Fluoreszenzanregung	15
3.3.2 Emission	15
3.4 Analyse der Stöchiometrie eingelagerter Komplexe	18
3.5 Chemikalien	21
4 Elektronische Spektroskopie in Heliumtröpfchen	22
4.1 Vergleich von Gasphase und Heliumtröpfchen	22
4.2 Nullphononenübergänge in Heliumtröpfchen	23
4.3 Phononenseitenbanden in Heliumtröpfchen	25
5 Phthalocyanin in Heliumtröpfchen	27
5.1 Einleitung	27
5.2 Das Fluoreszenzanregungsspektrum von Phthalocyanin in Heliumtröpfchen	27
5.3 Emissionsspektrum bei Anregung auf dem 0_0^0 -Übergang	39
5.4 Emissionsspektren bei Anregung auf Schwingungsübergängen	44
5.5 Emissionsspektrum bei Anregung auf der Phononenseitenbande	57
5.6 Pump-Probe-Experimente an Phthalocyanin in Heliumtröpfchen	59
5.7 Zusammenfassung	65
6 Komplexe aus Phthalocyanin und Argon in Heliumtröpfchen	67
6.1 Einleitung	67
6.2 Das Anregungsspektrum der van-der-Waals Komplexe aus Pc und Ar	67
6.2.1 Zuordnung der Phthalocyanin-Argon-Komplexe	68
6.2.2 Phthalocyanin-Ar ₁	71

6.2.3	Phthalocyanin-Ar ₂	79
6.2.4	Phthalocyanin-Ar ₃	81
6.3	Emissionsspektren des Pc-Ar ₁ -Komplexes in Heliumtröpfchen	83
6.3.1	Emissionsspektrum bei Anregung auf dem 0 ₀ ⁰ -Übergang	83
6.3.2	Emissionsspektren bei Anregung auf Schwingungsübergängen	87
6.3.3	Emissionsspektren bei Anregung auf der Phononenseitenbande und weiteren Linien nahe dem Ursprung	94
6.4	Emissionsspektren der Pc-Ar ₂ - und Pc-Ar ₃ -Komplexe in Heliumtröpfchen	97
6.4.1	Emissionsspektrum nach Anregung bei 15062,8 cm ⁻¹	100
6.4.2	Emissionsspektrum nach Anregung bei 15068,9 cm ⁻¹	103
6.4.3	Intensitätsverhältnisse der Anregungslinien	107
6.4.4	Emissionsspektren auf verschiedenen Phthalocyanin-Ar ₂ -Übergängen	111
6.4.5	Emissionsspektren bei Anregung auf Schwingungsübergängen des Phthalocyanin-Ar ₂	113
6.5	Zusammenfassung	116
7	Das Emissionsspektrum von Magnesium-Phthalocyanin in Heliumtröpfchen	118
7.1	Einleitung	118
7.2	Fluoreszenzanregungsspektrum von Mg-Phthalocyanin in Heliumtröpfchen .	118
7.3	Emissionsspektren nach Anregung auf verschiedenen Linien des Anregungsspektrums	120
7.4	Schwingungsenergien des elektronischen Grundzustandes von Mg-Phthalocyanin	124
7.5	Emissionsspektren nach Anregung auf der Phononenseitenbande	127
7.6	Zusammenfassung	129
8	Emissionsspektren von Tetracen in Heliumtröpfchen	130
8.1	Einleitung	130
8.2	Anregungsspektrum von Tetracen in Heliumtröpfchen	130
8.3	Pump-Probe-Untersuchungen am Tetracen	132
8.4	Emissionsspektren nach Anregung auf dem Ursprung	135
8.5	Emissionsspektren nach Anregung auf den β -Linien	137
8.5.1	Übersichtsspektrum nach Anregung auf der β -Linie des Ursprungs .	137
8.5.2	Anregung auf den β -Linien der Schwingungsübergänge	139
8.6	Emissionsspektren nach Anregung auf den α -Linien des Anregungsspektrums	142
8.7	Zusammenfassung	143
9	Emissionsspektren von Pentacen in Heliumtröpfchen	145
9.1	Einleitung	145
9.2	Emissionsspektrum bei Anregung auf dem Ursprung	146
9.2.1	Schwingungsmodus β	147
9.2.2	Aufspaltung der Übergänge	152
9.3	Zusammenfassung	154

10 Perylen in Heliumtröpfchen	156
10.1 Einleitung	156
10.2 Fluoreszenzanregungsspektrum des Perylens in Heliumtröpfchen	156
10.3 Emissionsspektren des Perylens in Heliumtröpfchen	159
10.3.1 Anregung auf den verschiedenen Linien der Feinstruktur der Anregungsübergänge	159
10.3.2 Übersichtsemissionsspektrum	161
10.3.3 Aufspaltung der Emissionsübergänge	164
10.4 Diskussion der Feinstruktur in den Anregungsübergängen	164
10.5 Phononenseitenbanden in Emissionsspektren	168
10.6 Zusammenfassung	172
11 3-Hydroxyflavon in Heliumtröpfchen	174
11.1 Einleitung	174
11.2 Emissionsspektrum des 3-Hydroxyflavons	178
11.2.1 Ermittlung der homogenen Linienbreite	180
11.3 Komplexe aus 3-Hydroxyflavon und Wasser	182
11.4 Zusammenfassung und Ausblick	188
12 Zusammenfassung und Ausblick	190
Literaturverzeichnis	193
Danksagung	202

1 Einleitung und Zielsetzung

Heliumtröpfchen einer Größe von einigen Tausend bis zu 10 Millionen Heliumatomen stellen eine sehr kalte, nur schwach mit darin eingelagerten Fremdteilchen wechselwirkende Tieftemperaturmatrix dar [TV04]. Einzelne Moleküle oder Molekülkomplexe, die von solchen Heliumtröpfchen aufgenommen werden, werden auf eine Temperatur von 0,38 K gekühlt. Somit wird ein Ensemble dieser eingebetteten Teilchen präpariert, bei dem nur die tiefsten Quantenzustände besetzt sind. Die wenigen besetzten Zustände können idealerweise mit hochauflösenden Lasern abgefragt werden, um detaillierte Erkenntnisse sowohl über die molekulophysikalischen Eigenschaften der eingebetteten Spezies als auch über deren Wechselwirkung mit der Heliumumgebung zu gewinnen. Aus der Wechselwirkung eines eingelagerten Teilchens mit der Heliumumgebung kann auf die physikalischen Eigenschaften des Tröpfchens geschlossen werden. Dann dienen die Fremdteilchen als Sonde zur Erforschung der physikalischen Beschaffenheit der Heliumtröpfchen. Experimente dieser Art stellen einen der beiden Bereiche dar, in die die spektroskopischen Messungen in Heliumtröpfchen eingeteilt werden können. In dem anderen Bereich werden die durch die Heliumtröpfchen gegebenen präparativen Möglichkeiten genutzt, sowohl um Moleküle herzustellen, die nur unter den in Heliumtröpfchen herrschenden Bedingungen stabil sind, als auch um molekulare Prozesse eingebetteter Teilchen zu studieren. Heliumtröpfchen können dann als „ultrakaltes Nanolabor“ [TVW01] betrachtet werden zur Untersuchung chemischer Reaktionen nahe dem absoluten Nullpunkt. Helium ist vom Mikrowellenbereich bis ins Ultraviolette hinein transparent. In diesem Spektralbereich kann an den in Heliumtröpfchen eingelagerten Teilchen Spektroskopie betrieben werden.

Bei der erstgenannten Art von Experimenten, bei denen Sondenmoleküle verwendet werden, um die physikalischen Eigenschaften des Heliumtröpfchens zu verstehen, hat sich gezeigt, daß die Infrarotspektren von Teilchen, die in Heliumtröpfchen aus dem ^4He -Isotop eingelagert sind, eine Rotationsstruktur zeigen, die mit dem Hamiltonoperator eines isolierten Teilchens beschrieben werden kann [HMTV95]. Die Heliumumgebung erlaubt also eine nahezu ungestörte Rotation der eingebetteten Teilchen. Aus der Rotationsstruktur konnte aus allen bislang gemessenen Spektren eine Temperatur der Gastteilchen von 0,38 K ermittelt werden [HMTV95, CLSS01], falls die ^4He -Isotop tröpfchen größer als 1000 Atome sind [HPS⁺99]. Unter der Annahme eines thermischen Gleichgewichtes zwischen dem Tröpfchen und der eingebetteten Spezies konnte somit die Temperatur des Tröpfchens zu 0,38 K bestimmt werden. Weiterhin konnte mit elektronischer Spektroskopie an eingelagertem Glyoxal nachgewiesen werden, daß Heliumtröpfchen aus dem ^4He -Isotop superfluid sind [HMT⁺96]. Die Superfluidität des ^4He , die bei Normaldruck unterhalb einer

Temperatur von 2,17 K einsetzt, ist eine Folge der bosonischen Natur des ^4He [WB87]. Im superfluiden Zustand werden ungewöhnliche Eigenschaften beobachtet. Beispielsweise können sich unterhalb einer kritischen Geschwindigkeit (Landau-Geschwindigkeit) makroskopische Objekte im superfluiden Helium nahezu reibungsfrei bewegen. Außerdem besitzt superfluides Helium eine sehr hohe Wärmeleitfähigkeit (30 Mal größer als die von Kupfer). Die freie Rotation von Molekülen innerhalb von ^4He -Tröpfchen wird als Konsequenz der Superfluidität interpretiert [GTV98]. Bei Heliumtröpfchen aus dem Isotop ^3He konnte keine Superfluidität nachgewiesen werden. Insbesondere konnte keine freie Rotation darin eingelagerter Teilchen beobachtet werden [GTV98]. Das Isotop ^3He ist ein fermionisches Teilchen im Gegensatz zum bosonischen ^4He . Auch ^3He zeigt einen Übergang in die superfluide Phase. Dieser findet jedoch bei Normaldruck erst bei einer Temperatur von 2,6 mK statt [WB87]. Die Temperatur der ^3He -Tröpfchen, die zu 0,15 K bestimmt wurde [HHT⁺97], ist zu hoch, als daß das ^3He in den Tröpfchen bereits superfluide Eigenschaften zeigen könnte. Aus den vielen spektroskopischen Experimenten kristallisiert sich heraus, daß ^4He -Tröpfchen eine extrem kalte, schwach wechselwirkende Matrix darstellen. Die Spektren der eingebetteten Substanzen ähneln eher denen aus der Gasphase als denen aus anderen Matrizen, wie zum Beispiel festen Edelgasmatrizen. Für spektroskopische Experimente vereinen ^4He -Tröpfchen also die Eigenschaft einer Matrix, die Energie eingelagerter Teilchen dissipieren zu können, mit der Möglichkeit, scharfe gasphasenähnliche Spektren zu messen.

Zur zweiten Art von spektroskopischen Experimenten in Heliumtröpfchen, bei denen die Tröpfchen als „ultrakaltes Nanolabor“ [TVW01] verwendet werden, gehört beispielsweise das in [LTV00] beschriebene Experiment. Dabei wurde zum ersten Mal eine chemische Reaktion in Heliumtröpfchen durchgeführt, und zwar die chemilumineszente Reaktion $\text{Ba} + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{BaO}^* + \text{N}_2$. Das entstandene BaO^* wurde über seine Emission nachgewiesen, die auf Grund der Kühlung durch das Heliumtröpfchen aus scharfen Linien bestand.

Die in der vorliegenden Arbeit vorgestellten Experimente fallen in beide soeben eingeführte Bereiche der „Spektroskopie in Heliumtröpfchen“. Vornweg sei festgehalten, daß alle im Folgenden beschriebenen Messungen in Heliumtröpfchen aus dem ^4He -Isotop durchgeführt wurden, deshalb soll von nun an stets dieses Heliumisotop gemeint sein, wenn von Heliumtröpfchen die Rede ist. Im ersten Teil der Arbeit soll beispielhaft an sechs in Heliumtröpfchen eingelagerten großen organischen Molekülen nach generellen Effekten gesucht werden, die sich in den Emissionsspektren solcher Fremdteilchen niederschlagen und auf die Wechselwirkung zwischen dem Helium und dem Gastteilchen zurückzuführen sind. Hochauflöste Emissionsspektren von Molekülen im Innern von Heliumtröpfchen waren bislang noch nicht Gegenstand detaillierter Untersuchungen. Insofern sollen die hier durchgeführten Messungen nicht nur allgemein dem besseren Verständnis der Solvatation solcher eingelagerten Substanzen in Heliumtröpfchen dienen, sondern sie stellen außerdem die Voraussetzung dafür dar, bei zukünftigen Experimenten, bei denen die Heliumtröpfchen als „ultrakaltes Nanolabor“ [TVW01] zur Untersuchung molekularer Prozesse eingesetzt werden, in den Emissionsspektren zwischen den durch die Heliumumgebung hervorgerufenen Effekten und den molekularen Effekten der Gastteilchen unterscheiden zu können.

In [LTV00] ist zwar ein Emissionsspektrum von BaO abgebildet, das sich innerhalb von Heliumtröpfchen befindet, jedoch wurden außer dem Kühlvermögen der Heliumtröpfchen keine weiteren Effekte beschrieben, die Aufschluß über die Wechselwirkung des eingeschlossenen Teilchens mit der Heliummatrix geben. Weiterhin sind Emissionsspektren von Metallen bekannt, die an der Oberfläche von Heliumtröpfchen lokalisiert sind (Li, Na und K) [SHC⁺96]. Die Gestalt dieser Spektren wird sehr stark durch die spezielle Lage des emittierenden Fremdteilchens auf der Oberfläche des Tröpfchens bestimmt [SV01].

In dieser Arbeit wurden konkret die Emissionsspektren der Moleküle Phthalocyanin, Phthalocyanin- Ar_k ($k = 1, 2, 3$), Magnesium-Phthalocyanin, Tetracen, Pentacen und Perylen in Heliumtröpfchen aufgenommen. Alle diese Moleküle oder Molekülkomplexe sind bereits sowohl in isolierter Form als auch in kalten Feststoffmatrizen (Schpolskiamatrix, Argonmatrix) ausgiebig spektroskopisch untersucht worden (siehe beispielsweise [FHL81, HRV82, BE79] (Phthalocyanin), [CYK00] (Phthalocyanin- Ar_k), [PJ99, HRV82] (Mg-Phthalocyanin), [AEJ81, KS72] (Tetracen), [GF82, BC75] (Pentacen), [ST84, SP60, JSA99] (Perylen)). Ein Vergleich mit den Ergebnissen aus Heliumtröpfchen soll daher Aufschluß über die Wechselwirkung des eingeschlossenen Teilchens mit dem umgebenden Helium liefern. Tetracen in Heliumtröpfchen wurde bereits in einem Pump-Probe Experiment in stimulierter Emission untersucht [LTV01]. Auf Grund der dabei erhaltenen Ergebnisse wurde spekuliert, daß eine Umlagerung der Heliumumgebung um das eingebettete Tetracenmolekül nach dessen elektronischer Anregung stattfindet. Solche Effekte sollten in jedem Fall auch in Emissionsspektren, bei denen spontane Emission beobachtet wird, deutlich werden.

Im zweiten Teil der Arbeit sollen die Möglichkeiten ausgelotet werden, die die Heliumtröpfchen zur Untersuchung photochemischer Prozesse bieten. Als Beispieldaten wurde 3-Hydroxyflavon ausgewählt. Dieses Molekül ist ein Prototyp für solche Substanzen, bei denen nach elektronischer Anregung ein intramolekularer Protonentransfer stattfindet [LOB94] (englisch: *excited state intramolecular proton transfer ESIPT*). Dieser Effekt wurde aus der Beobachtung abgeleitet, daß nach elektronischer Anregung im Ultravioletten eine um 8000 cm^{-1} Stokes-verschobene Emission beobachtet wird, die der tautomeren Form zugeordnet wurde [SK79], welche nach einem intramolekularen Protonentransfer im elektronisch angeregten Zustand zuvor entstanden sein mußte. Die Motivation, solch ein Emissionsspektrum in Heliumtröpfchen zu messen, gründet darauf, daß auf Grund der Kühlenschaften der Heliumtröpfchen davon ausgegangen werden kann, daß die Schwingungs- und Rotationsenergie des elektronisch angeregten Tautomers vom Heliumtröpfchen aufgenommen werden, und Emission deshalb ausschließlich aus dem tiefsten Schwingungszustand des elektronisch angeregten tautomeren Zustands erfolgt. Wenn die Verbreiterung der Linien dieses Spektrums durch den Einfluß des Heliums gering ist, können aus der Linienbreite dieses Emissionsspektrums Informationen über die Lebensdauern der beiden am Übergang beteiligten Zustände gewonnen werden. Damit können Aussagen über die Geschwindigkeit der Rückreaktion des Protons von der tautomeren Form des Moleküls in die normale Form im elektronischen Grundzustand getroffen werden. Im Düsenstrahl sind solche Messungen nicht möglich, da dort keine Dissipation der

Schwingungs- und Rotationsenergie im elektronisch angeregten Zustand des Tautomeren stattfinden kann. In anderen Matrizen (Argonmatrix oder Schpolskimatrix) erschwert die inhomogene Verbreiterung der Emissionsspektren durch die Wechselwirkung der Matrixumgebung mit dem eingebetteten 3-Hydroxyflavon eine sichere Auswertung der beobachteten Linienbreite zur Ermittlung der Ratenkonstante des dazugehörigen Überganges [BK87, BAG02].

Neben den Kühleigenschaften der Heliumtröpfchen und der geringen inhomogenen Verbreiterung der Spektren von eingelagerten Teilchen soll schließlich auch die Möglichkeit der Bildung von kalten Molekülkomplexen einer bestimmten Stöchiometrie innerhalb des Heliumtröpfchens ausgenutzt werden, um Fragestellungen zur Photochemie der Komplexe aus 3-Hydroxyflavon und Wasser zu studieren. Es ist bereits bekannt, daß die Anlagerung von Wasser an 3-Hydroxyflavon den Protonentransfer des reinen 3-Hydroxyflavons unterdrücken kann, jedoch ist die dazu nötige Anzahl an Wassermolekülen nicht definitiv klar [MK84a, BK87]. Die Produktion von Komplexen aus einer definierten Menge von Wassermolekülen und 3-Hydroxyflavon in Heliumtröpfchen soll zur Klärung dieser Frage beitragen.

Die vorliegende Arbeit ist folgendermaßen gegliedert: Nach drei einführenden Kapiteln zu Heliumtröpfchen (Kapitel 2), dem experimentellen Aufbau und den Meßmethoden (Kapitel 3) sowie zur elektronischen Spektroskopie in Heliumtröpfchen (Kapitel 4) werden in den Kapiteln 5 bis 10 die Emissionsspektren des Phthalocyanins, der Phthalocyanin- Ar_K -Komplexe, des Magnesium-Phthalocyanins, des Tetracens, des Pentacens und des Perylens in Heliumtröpfchen vorgestellt und hinsichtlich der Wechselwirkung der Heliumumgebung mit dem eingebetteten Teilchen analysiert. Im Kapitel 11 werden die photochemischen Untersuchungen am 3-Hydroxyflavon in Heliumtröpfchen dargestellt und die Vorteile aufgezeigt, die eine Untersuchung photochemischer Prozesse in Heliumtröpfchen bietet. Die Arbeit schließt mit einer Zusammenfassung und einem Ausblick im Kapitel 12.

Teile dieser Arbeit sind bereits veröffentlicht worden:

- R. Lehnig und A. Slenczka
Emission spectra of free base phthalocyanine in superfluid helium droplets
J. Chem. Phys. **118**(18), 8256 (2003)
- R. Lehnig und A. Slenczka
Quantum solvation of phthalocyanine in superfluid helium droplets
J. Chem. Phys. **120**(11), 5064 (2004)
- R. Lehnig und A. Slenczka
Microsolvation of Phthalocyanines in Superfluid Helium Droplets
Chem. Phys. Chem. **5**, 1 (2004)

2 Grundlegendes über Heliumtröpfchen

In diesem Kapitel werden die Erzeugung sowie die bisher bekannten physikalischen Eigenschaften von Heliumtröpfchen erläutert. Außerdem wird die Dotierung von Heliumtröpfchen mit Fremdteilchen beschrieben.

2.1 Erzeugung und Eigenschaften von Heliumtröpfchen

Helium ist das einzige Element, das bis zu Temperaturen nahe des absoluten Nullpunktes flüssig bleibt [WB87]. In der Abbildung 2.1 ist das P - T -Phasendiagramm des ^4He -Isotops zu sehen. Die durchgezogenen Linien stellen die Phasengrenzen zwischen gasförmigem, flüssigem, superfluidem und festem Helium dar. Die sogenannte λ -Linie trennt die flüssige von der superfluiden Phase. Helium wird erst bei Drücken > 25 bar fest.

Eine Möglichkeit der Erzeugung von Heliumtröpfchen ist die adiabatische Expansion von hochreinem Heliumgas durch eine Düse ins Vakuum bei Düsentemperaturen T_0 von 5-25 K und Stagnationsdrücken P_0 von 5-80 bar [BKN⁺90]. Die Expansion verläuft entlang einer Isentropen, deren Anfangspunkt durch die jeweiligen Quellbedingungen (T_0 und P_0) festgelegt ist. In der Abbildung 2.1 sind typische Isentropen für verschiedene Werte von T_0 und P_0 eingezeichnet. Es werden drei Bereiche unterschieden [BKN⁺90] (I, II und III, siehe Abbildung 2.1): Im Bereich I trifft das expandierende Helium von der gasförmigen Seite her auf die Phasengrenze gasförmig-flüssig und Heliumtröpfchen bilden sich durch Kondensation von gasförmigem Helium. Die sogenannte kritische Isentrope (Bereich II) verläuft direkt durch den kritischen Punkt ($T_c = 5,2$ K und $P_c = 2,3$ bar). Im Bereich III schließlich stoßen die Isentropen von der flüssigen Seite her auf die Phasengrenze gasförmig-flüssig und Heliumtröpfchen entstehen durch Fragmentation von flüssigem Helium. Die Bereiche I und III werden auch als unter- bzw. überkritischer Bereich bezeichnet. Im unterkritischen Bereich verhält sich das Helium nahezu wie ein perfektes Gas, deshalb gilt dort für die Isentropen $P \cdot T^{-\gamma/(\gamma-1)} = \text{konstant}$. Im doppelt-logarithmisch dargestellten P - T -Phasendiagramm entspricht diese Funktion einer Geraden. γ ist der Quotient aus c_P , der spezifischen Wärmekapazität bei konstantem Druck, und c_V , der spezifischen Wärmekapazität bei konstantem Volumen. Für die Isentropen in den Bereichen II und III können, anders als für den Bereich I, keine analytischen Gleichungen angegeben werden.

Die Heliumtröpfchen, die sich unter den unterschiedlichen Bedingungen in den drei verschiedenen Bereichen bilden, unterscheiden sich durch ihre mittlere Größe, ihre Größenverteilung [LST93, HTD98, JN92, KH99, Sch93] und ihre Geschwindigkeitsverteilung

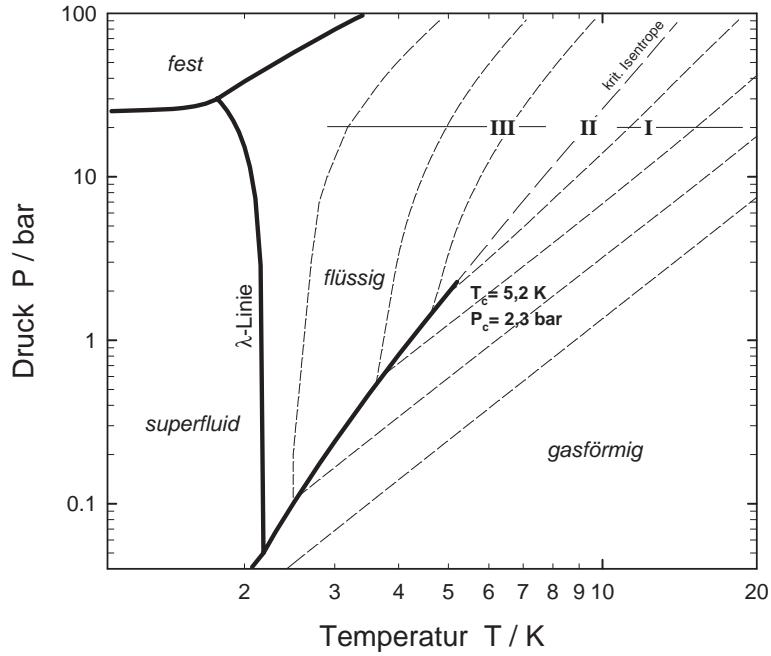


Abb. 2.1: Phasendiagramm von ${}^4\text{He}$ in doppelt-logarithmischer Auftragung. Die durchgezogenen Linien sind die Phasengrenzen, die unterbrochenen sind Isentropen, entlang derer das Helium aus der Düse expandiert (nach [BKN⁺90]). T_c und P_c sind Temperatur und Druck des kritischen Punktes.

[BKN⁺90, HTK97]. Im unterkritischen Bereich wurde die Tröpfchengrößeverteilung und damit die mittlere Tröpfchengröße aus der Ablenkung des Tröpfchenstrahls durch Streuung an einem Sekundärstrahl aus schweren Molekülen (SF_6 , Kr, Ar) ermittelt [LST93, HTD98]. Im überkritischen Bereich konnte diese Streumethode nicht angewendet werden, da die Tröpfchen zu groß und damit die durch die Streuung bewirkten Ablenkungswinkel zu klein sind. Deshalb wurde hier die Tröpfchengrößeverteilung aus der Ablenkung zuvor elektrisch geladener Tröpfchen bestimmt [JN92, KH99]. Dabei konnten allerdings nur Tröpfchen mit einer Größe von $10^5 < N < 10^8$ Atomen erfaßt werden. In beiden Bereichen, dem unterkritischen und überkritischen, gilt die Regel, daß bei konstantem Stagnationsdruck die mittlere Tröpfchengröße mit abnehmender Düsentemperatur zunimmt.

Es stellte sich heraus, daß im unterkritischen Bereich die Tröpfchengrößeverteilung durch eine log-normal Verteilung gegeben ist [LST93]:

$$f(N) = \frac{1}{N\sigma\sqrt{2\pi}} e^{\frac{-(\ln N - \mu)^2}{2\sigma^2}}, \quad (2.1)$$

mit den beiden Parametern μ und σ . In [Sch93] sind diese beiden Parameter für verschiedene Quellbedingungen bestimmt worden. Für die mittlere Tröpfchengröße \bar{N} und die

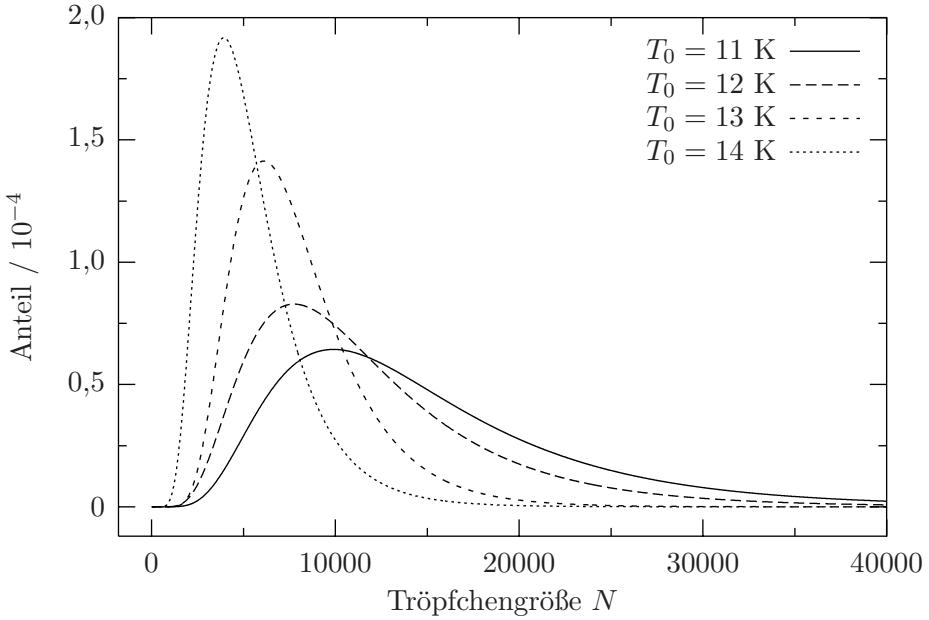


Abb. 2.2: Tröpfchengrößenverteilung bei einem Stagnationsdruck von $P_0 = 20$ bar und den jeweils angegebenen Düsentemperaturen T_0 . Die Kurven sind nach der Gleichung 2.1 berechnet worden. Für die Parameter μ und σ wurden die gemessenen Werte aus [Sch93] eingesetzt.

Standardabweichung S gilt:

$$\bar{N} = e^{\mu + \sigma^2/2} \quad (2.2)$$

$$S = \bar{N} \sqrt{e^{\sigma^2} - 1} . \quad (2.3)$$

Die Breite der Verteilung steigt mit zunehmender mittlerer Größe an. Empirisch wurde folgender Zusammenhang gefunden [Sch93]: $\Delta N_{1/2} = 0,88(\pm 0,06) \cdot \bar{N}$, wenn mit $\Delta N_{1/2}$ die volle Halbwertsbreite der Tröpfchengrößenverteilung bezeichnet wird. In der Abbildung 2.2 sind vier verschiedene Tröpfchengrößenverteilungen für einen konstanten Stagnationsdruck von $P_0 = 20$ bar und vier verschiedene Düsentemperaturen T_0 dargestellt. Die Parameter μ und σ zur Simulation der in der Abbildung 2.2 gezeigten Kurven stammen aus [Sch93]. Die mittlere Geschwindigkeit \bar{v} des Tröpfchenstrahls liegt abhängig von den Quellbedingungen im Bereich zwischen 360 m/s ($P_0 = 20$ bar und $T_0 = 15,4$ K) und 240 m/s ($P_0 = 20$ bar und $T_0 = 10$ K) [Sch93].

Im überkritischen Bereich wird die Tröpfchengrößenverteilung durch eine abnehmende Exponentialfunktion beschrieben [JN92, KH99]. Die mittlere Geschwindigkeit \bar{v} liegt zwischen 210 und 260 m/s für Düsentemperaturen zwischen 5 und 10 K bei einem Stagnationsdruck von $P_0 = 20$ bar [BKN⁺90]. Die Geschwindigkeitsverteilung ist ausgesprochen scharf. Als Maß dafür dient die sogenannte *speed ratio* S , die Werte zwischen 40 und 60 annimmt [BKN⁺90].

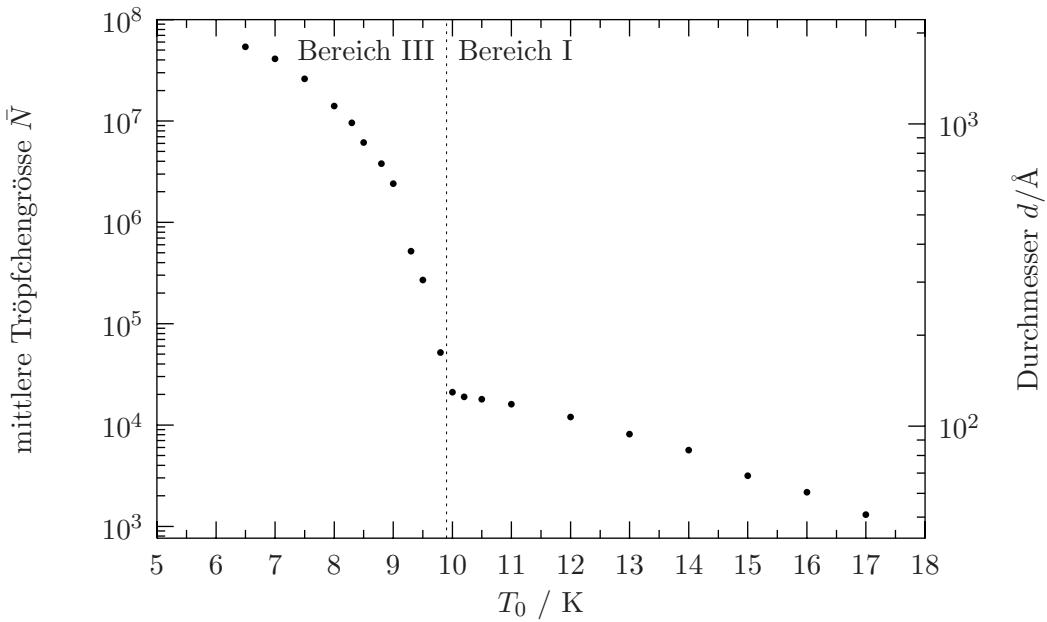


Abb. 2.3: Mittlere Größe \bar{N} und Durchmesser d von Heliumtröpfchen aus einer Expansion mit einem Stagnationsdruck von $P_0 = 20$ bar in Abhängigkeit von der Düsentemperatur T_0 [Sch93, Har97a].

Im unterkritischen Bereich wurden die mittleren Tröpfchengrößen in Abhängigkeit von den Quellbedingungen auch auf spektroskopischem Wege bestimmt [HPS⁺99, SDHT01]. Die Ergebnisse aus den Streuexperimenten konnten dabei bestätigt werden. Nach [BS90] gilt für den Radius R der Heliumtröpfchen: $R = r_0 \cdot N^{1/3}$, mit $r_0 = 2,22 \text{ \AA}$ als Radius eines einzelnen, freien Heliumatoms. Die Anzahl N der Heliumatome pro Tröpfchen kann also direkt in den Tröpfchenradius R umgerechnet werden. In der Abbildung 2.3 ist die mittlere Größe \bar{N} von Heliumtröpfchen gegen die Düsentemperatur T_0 aufgetragen. Der Stagnationsdruck war konstant bei $P_0 = 20$ bar [Sch93, Har97a]. Auf der linken Abszisse in der Abbildung 2.3 ist der zu einer bestimmten Tröpfchengröße gehörige Durchmesser d aufgetragen. Alle in den folgenden Kapiteln gezeigten Spektren sind in Heliumtröpfchen gemessen worden, die bei einem Stagnationsdruck von $P_0 = 20$ bar erzeugt worden sind. Aus der Abbildung 2.3 kann deshalb bei Kenntnis der Düsentemperatur die sich daraus ergebende mittlere Tröpfchengröße \bar{N} abgelesen werden.

Die IR-Spektren einer ganzen Reihe von in Heliumtröpfchen eingebetteten Molekülen zeigen Rotationsbanden, aus deren Intensitätsprofil die Temperatur der Heliumtröpfchen zu $0,38(1)$ K bestimmt werden konnte [HMTV95, GHH⁺00, CLSS01]. Dies gilt für alle bislang gemessenen Moleküle in Tröpfchen größer als 1000 Heliumatome [HPS⁺99]. Dieser Wert für die Tröpfchentemperatur stimmt mit dem zuvor auf thermodynamischem Wege berechneten überein [BS90]. Heliumtröpfchen kühlen sich nach ihrer Bildung in der adiabatischen Expansion weiter ab, indem einzelne Heliumatome abdampfen. Dabei muß das Tröpfchen jedesmal die Bindungsenergie eines Heliumatoms an das Heliumtröpfchen

aufbringen ($5,0 \text{ cm}^{-1}$ [ST87]). Die Temperatur des Tröpfchens nimmt deshalb immer weiter ab, bis die Abdampfrate so klein wird, daß sich ein stabiler Zustand einstellt [BS90]. Dies ist bei einer Temperatur von $0,38 \text{ K}$ der Fall. Die Abkühlung erfolgt innerhalb von 10^{-8} bis 10^{-7} s [BS90], in einer Zeitspanne also, in der sich ein Tröpfchenstrahl mit einer mittleren Geschwindigkeit von 240 m/s eine Strecke von $2,4$ bis $24 \mu\text{m}$ weit fortbewegt.

In spektroskopischen Untersuchungen konnte gezeigt werden, daß Heliumtröpfchen superfluide sind [HMT⁺96]. Nachgewiesen wurde dies durch die Beobachtung von Elemen-taranregungen des Heliumtröpfchens, die bei elektronischer Anregung von Glyoxal im Heliumtröpfchen als Phononenseitenbande im Spektrum sichtbar werden. Diese Phononen-seitenbande konnte mit der für superfluides Helium charakteristischen Dispersionskurve simuliert werden (siehe Abschnitt 4.3). Eine Konsequenz der Superfluidität ist die Tatsa-che, daß Moleküle im Heliumtröpfchen nahezu ungehindert rotieren können [GTV98]. In den nicht-superfluiden Heliumtröpfchen aus dem ^3He -Isotop ist dies im Gegensatz dazu nicht möglich.

2.2 Einlagerung von Fremdteilchen

Zur Dotierung von Heliumtröpfchen mit einzelnen oder mehreren Fremdmolekülen wird folgendermaßen vorgegangen [LST95]: Der Heliumtröpfchenstrahl wird durch eine Streuzelle geführt, in der eine definierte Teilchendichte der einzulagernden Substanz (10^{-8} bis 10^{-7} m^{-3}) herrscht. Durch vollständig inelastische Stöße des Tröpfchens mit den Streugasteilchen werden diese von den Heliumtröpfchen aufgenommen.

Unter zwei Annahmen kann eine einfache Gleichung hergeleitet werden, die einen Zu-sammenhang zwischen der Teilchendichte in der Streugaszelle und dem Anteil der mit k Fremdteilchen dotierten Heliumtröpfchen herstellt [LST95]: (1) Alle Heliumtröpfchen im Strahl besitzen den gleichen Durchmesser. (2) Der Streuquerschnitt σ_{koag} (für Koagulati-on von Fremdteilchen innerhalb des Tröpfchens) für die Aufnahme eines Gastmoleküls ist unabhängig von der Anzahl der sich bereits im Tröpfchen befindlichen Teilchen.

In einer Streukammer befindet sich ein Streugas mit einer Teilchendichte n . Ein Heliumtröpfchen, das die Strecke dz durch diese Kammer zurücklegt, nimmt mit einer Wahr-scheinlichkeit dW ein Fremdteilchen auf. Für dW gilt:

$$dW = \sigma_{\text{koag}} n dz. \quad (2.4)$$

Es sei $P_k(z)$ der Anteil an Heliumtröpfchen, die am Ort z mit genau k Fremdteilchen dotiert sind. Dieser Anteil ändert sich beim Zurücklegen einer Strecke dz durch die Streuzelle gemäß:

$$dP_k(z) = P_{k-1}(z) dW - P_k(z) dW. \quad (2.5)$$

Mit der Gleichung 2.4 ergibt sich also:

$$dP_k(z) = P_{k-1}(z) \sigma_{\text{koag}} n dz - P_k(z) \sigma_{\text{koag}} n dz. \quad (2.6)$$

Die Integration entlang der Flugstrecke durch die Gaszelle liefert eine Poissonverteilung:

$$P_k(z) = \frac{(\sigma_{\text{koag}} n z)^k}{k!} \exp(-\sigma_{\text{koag}} n z). \quad (2.7)$$

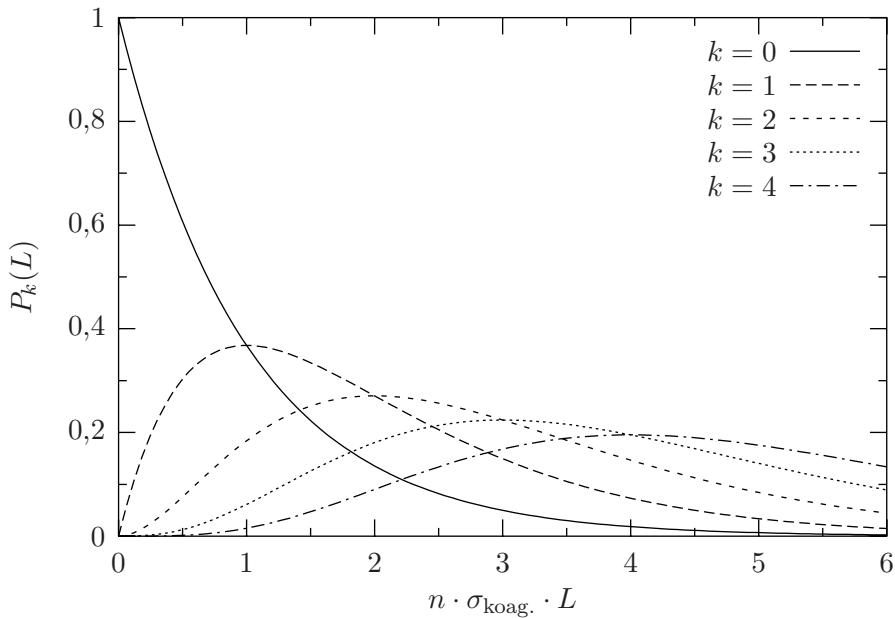


Abb. 2.4: Anteil der Heliumtröpfchen $P_k(L)$, die mit k Fremdteilchen dotiert sind, in Abhängigkeit von der Teilchendichte des Streugases n . σ_{koag} und L sind der Streuquerschnitt des Heliumtröpfchens beziehungsweise die Länge der Streukammer und werden als konstant angenommen.

Wenn die Streuzelle die Länge L hat, ergibt sich für $P_k(L)$ der Anteil der mit k Fremdteilchen dotierten Heliumtröpfchen in Abhängigkeit von der Teilchendichte n . Für $k = 0 \dots 4$ sind diese Funktionen in der Abbildung 2.4 dargestellt. Die einzelnen Kurven für $k > 0$ steigen zunächst mit n^k an und erreichen ihr jeweiliges Maximum bei $n = k/\sigma_{\text{koag}} L$. Durch Variation der Teilchendichte in der Streugaszelle kann somit auf eine bestimmte Dotierungszahl k optimiert werden.

Nach Einlagerung in das Heliumtröpfchen gibt das Molekül seine Translationsenergie sowie seine Schwingungs- und Rotationsenergie an das Tröpfchen ab. Das führt zu einer Aufheizung des Tröpfchens, so daß Heliumatome abgedampft werden und das Tröpfchen mitsamt dem Fremdteilchen wieder auf 0,38 K abkühlt. Die Aufnahme eines SF₆-Moleküls bei Raumtemperatur beispielsweise bewirkt im Mittel das Abdampfen von 612 Heliumatomen [LST95]. Die Kühleigenschaften der Heliumtröpfchen übertreffen alle alternativen Methoden der Kühlung von Molekülen in Düsenstrahlexpansionen oder Feststoffmatrizen.

Es wird zwischen Teilchen unterschieden, die ins Innere des Tröpfchens wandern (*heliophil*) und solchen, die an der Oberfläche bleiben (*heliophob*). Moleküle und Atome mit einer abgeschlossenen Elektronenschale wandern nach der Einlagerung in die Mitte des Tröpfchens, Alkalimetallatome (Li, Na, K, Rb und Cs) bleiben an der Oberfläche und Erdalkalimetallatome (Mg, Ca, Sr und Ba) dringen zwar ein wenig in das Tröpfchen ein, bleiben aber nahe an der Oberfläche (siehe Übersichtsartikel [TV98, SV01]). Alle Moleküle, die im Verlauf der hier vorgestellten Arbeit in Heliumtröpfchen eingelagert worden

sind, werden den heliophilen zugeordnet.

2.3 Theoretische Arbeiten zu dotierten Heliumtröpfchen

Es gibt eine ganze Reihe numerischer Simulationen und Dichte-Funktional-Rechnungen zur Bestimmung der physikalischen Struktur von Heliumtröpfchen. Dabei waren insbesondere diejenigen Effekte von Interesse, die bei einer Einlagerung von Fremdteilchen in Heliumtröpfchen eine Rolle spielen (für einen Übersichtsartikel siehe [KHP⁺00]). Viele Rechnungen gibt es zur Struktur und zu den Eigenschaften von Heliumtröpfchen, die mit SF₆ dotiert sind, da dieses das erste Molekül war, dessen IR-Spektren im Heliumtröpfchen gemessen worden sind [GSS92, HMTV95]. Variations- und Diffusions-Monte-Carlo (VMC und DMC) Simulationen haben gezeigt, daß sich das SF₆ in der Mitte des Tröpfchens befindet und um das Molekül herum eine Schale aus Helium existiert, die eine Dichte aufweist, die bis zu einem Faktor vier größer ist als die Dichte des undotierten Heliumtröpfchens [BW93, MBW96]. Eine Dichte-Funktional-Rechnung lieferte das Ergebnis, daß neben SF₆ auch Edelgasatome (Ne, Ar, Kr und Xe) in der Mitte des Tröpfchens lokalisiert sind und sich um all diese Moleküle die gerade erwähnte Schicht Helium um das Gastmolekül bildet, die eine gegenüber dem restlichen Tröpfchen erhöhte Dichte besitzt [Dal94]. Pfadintegral-Monte-Carlo (PIMC) Simulationen schließlich bestätigten die mit VMC und DMC berechneten Dichteprofile der mit SF₆ dotierten Heliumtröpfchen und lieferten darüberhinaus das Ergebnis, daß das Helium im Tröpfchen superfluide ist. Direkt in der ersten Schale um das SF₆ herum existiert allerdings neben dem superfluiden auch ein nicht-superfluider Heliumanteil, hervorgerufen durch die van-der-Waals Wechselwirkung des SF₆ mit dem Helium und verantwortlich für das aus dem rotationsaufgelösten IR-Spektrum des SF₆ in Heliumtröpfchen erhaltene effektive Trägheitsmoment [KCW96]. Mit Hilfe des sogenannten POITSE Ansatzes (*projection operator, imaginary time spectral evolution*), der auf einer DMC Methode basiert, ist es möglich, innere Freiheitsgrade eingelagerter Moleküle bei der Berechnung dotierter Heliumtröpfchen zu berücksichtigen [BLNW97].

Kürzlich wurde die Adsorption einer Schicht von Helium auf einer Reihe von planaren aromatischen Molekülen (Benzol, Naphthalin, Anthracen, Tetracen und Phthalocyanin) simuliert [KW01, HWW04]. Dabei stellte sich heraus, daß auf Grund der starken attraktiven Wechselwirkung der Aromaten mit dem Helium einige der Heliumatome nahezu vollständig auf der Moleküloberfläche lokalisiert sind. Beim Benzol sind je ein Heliumatom auf beiden Seiten in der Mitte des Sechsringes an das Gastmolekül gebunden, beim Phthalocyanin auf jeder Seite jeweils 12 Heliumatome. Im Falle des Benzols wurde in einer Pfadintegral-Simulation gezeigt, daß diese 2 Heliumatome wegen der starken Bindung an das in das Tröpfchen dotierte Molekül nicht mehr der superfluiden Phase des Tröpfchens zugerechnet werden können. Die Situation ist anders als beim SF₆, in dessen unmittelbarer Umgebung sowohl superfluides als auch nicht-superfluides Helium gefunden wurde.

3 Experimenteller Aufbau und Meßmethoden

Im folgenden Kapitel werden die Vakuumapparatur, der optische Aufbau zur Messung von Fluoreszenzanregungs- und Emissionsspektren sowie die dazu nötige Datenerfassung beschrieben. Außerdem wird die in dieser Arbeit angewandte spektroskopische Methode zur Bestimmung der Stöchiometrie von in Heliumtröpfchen eingelagerten Molekülkomplexen vorgestellt.

3.1 Die Molekularstrahlapparatur

Die Heliumtröpfchen werden nach der in Göttingen von J.P. Toennies entwickelten Technik erzeugt [BKN⁺90]. Dabei wird hochreines Heliumgas (99,99990 % reines ⁴He) unter einem Stagnationsdruck P_0 von 5-80 bar aus einer gekühlten Düse mit einer Temperatur T_0 von 5-25 K und einem Düsendurchmesser von 5 μm ins Vakuum expandiert. Dies geschieht in einer Molekularstrahlapparatur, die im vorliegenden Fall aus zwei Kammern, der Düsenkammer und der Nachweiskammer besteht (siehe Abbildung 3.1 (a)). Beide Kammern werden differentiell bepumpt, die Düsenkammer mit einer Öldiffusionspumpe (Leybold DI 6000-E) mit einem Saugvermögen von 6000 1/s, die Nachweiskammer entweder auch mit einer Öldiffusionspumpe (Edwards Diffstak 700) mit einem Saugvermögen von 700 1/s oder mit einer Turbomolekularpumpe (Leybold Turbovac 450), die ein Saugvermögen von 450 1/s besitzt. Außerdem befindet sich in der Nachweiskammer noch eine Kühlafalle, die mit flüssigem Stickstoff gefüllt wird. In der Tabelle 3.1 sind typische Werte für die gemessenen Drücke in den beiden Kammern aufgeführt. Die Düse wird mit

Kammer	Basisdruck	Betriebsdruck
Düsenkammer	$5 \cdot 10^{-6}$ mbar	$4 \cdot 10^{-5}$ mbar
Nachweiskammer	$9 \cdot 10^{-8}$ mbar	$5 \cdot 10^{-7}$ mbar

Tab. 3.1: Drücke in den beiden Kammern. Der Basisdruck wurde bei einer Düsentemperatur von $T_0 = 300$ K und einem Stagnationsdruck von $P_0 = 15$ bar gemessen, der Betriebsdruck bei $T_0 = 10$ K und $P_0 = 20$ bar.

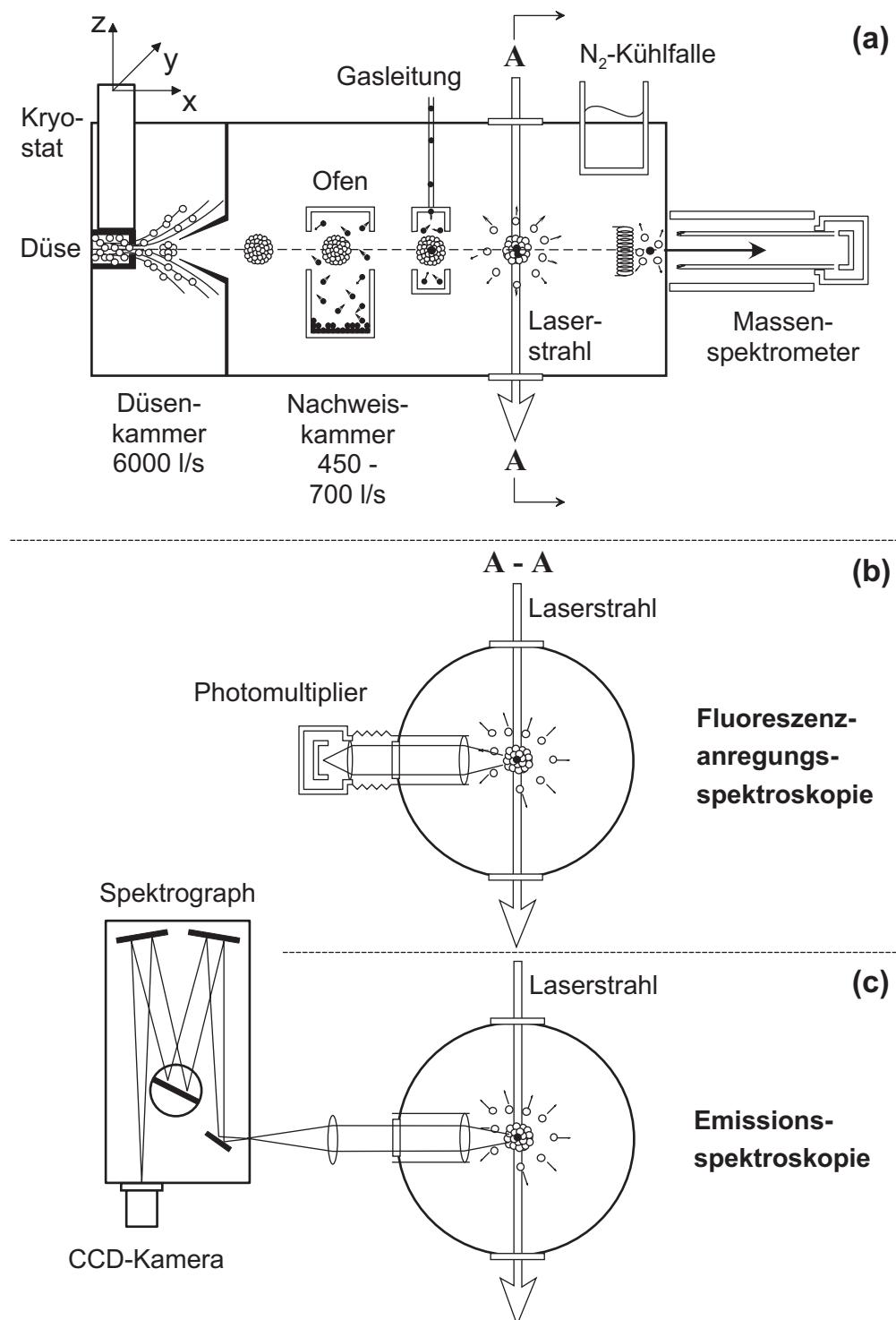


Abb. 3.1: Schematische Meßanordnung zur Aufnahme von Anregungs- und Emissionsspektren dotierter Heliumtröpfchen in einem Molekularstrahl.

einem Durchflußkryostaten (Cryo-Industries RC 102), der mit flüssigem Helium betrieben wird, gekühlt. Die Düse ist zusammen mit dem Kryostaten im Betrieb in allen drei Raumrichtungen justierbar. In einem Abstand von ca. 3 cm von der Düse befindet sich ein Skimmer mit einem Durchmesser von 0,7 mm durch den der Heliumtröpfchenstrahl von der Düsenkammer in die Nachweiskammer eintritt. In einer Entfernung von 10 cm strahlabwärts hinter der Düse befindet sich ein Ofen, der bis zu einer Temperatur von ca. 400°C geheizt werden kann. Darin können Substanzen sublimiert werden, mit denen die Heliumtröpfchen dotiert werden sollen. Weitere 4 cm strahlabwärts kann eine Gaseinlagerungszelle montiert werden, in der über eine Teflonleitung mit Hilfe eines Feindosierventils der Druck eines Gases eingestellt werden kann, das in die Heliumtröpfchen eingelagert werden soll. Am Ende der Nachweiskammer befindet sich auf der Düsenstrahlachse ein Massenspektrometer (Leybold Inficon Transpector). Damit wird im laufenden Betrieb der Heliumtröpfchenstrahl beobachtet. Es dient sowohl der Justage der Düse auf die geometrische Achse der Apparatur als auch der Beobachtung der Heliumtröpfchenbildung und der Dotierung der Tröpfchen.

3.2 Optischer Nachweis und Lasersystem

In einem Abstand von 4 cm hinter der Gaseinlagerungszelle wird der Heliumtröpfchenstrahl von einem Laserstrahl senkrecht gekreuzt. Wiederum senkrecht zum Molekularstrahl *und* zum Laserstrahl wird das entstehende Fluoreszenzlicht nachgewiesen. Dies ist in der Abbildung 3.1 (b) und (c) dargestellt. Das Fluoreszenzlicht wird mit einer Linse mit einer Brennweite von 25 mm aufgesammelt, parallel aus der Apparatur herausgeführt und mit Hilfe einer weiteren jeweiligen Linse entweder auf die Kathode eines Photomultipliers (Hamamatsu R 943-02) oder auf den Spalt eines Spektrographen (Spex 1870 C) abgebildet.

Zur Aufnahme von Fluoreszenzanregungsspektren wird die Frequenz des Laserlichtes durchgestimmt und die Fluoreszenz integral mit dem Photomultiplier nachgewiesen (siehe Abbildung 3.1 (b)). Da der verwendete Photomultiplier im roten Spektralbereich empfindlich ist, muß er zur Reduzierung des thermischen Rauschens gekühlt werden (-25°C). Zum Schutz vor Laserstreuulicht wird ein passender Kantenfilter in den Strahlengang des Fluoreszenzlichtes vor den Photomultiplier gesetzt. Da der Ofen sehr heiß sein kann (bis zu 400°C), geht davon ein nicht zu vernachlässigendes Leuchten aus, das ein konstantes Signal im Photomultiplier erzeugen würde. Deshalb ist der Ofen mit einer Messingummantelung abgeschirmt.

Zur Aufnahme von Emissionsspektren wird der Anregungslaser auf eine feste Frequenz gestellt und das entstehende Fluoreszenzlicht spektral aufgespalten (siehe Abbildung 3.1 (c)). Der Spektrograph in Czerny-Turner-Anordnung hat eine Brennweite von 50 cm und kann mit zwei verschiedenen Gittern betrieben werden, einmal mit 1200 Strichen pro mm und zum anderen mit 2400 Strichen pro mm. Das Emissionsspektrum wird mit einer CCD Kamera aufgenommen (Andor DU 401-BV), die zur Verringerung des Rauschens auf -80°C gekühlt wird. Die Pixel besitzen eine Breite von 26 µm und abhängig

von der Wellenlänge wird ein unterschiedlich großes Wellenlängenintervall $\Delta\lambda$ mit einer Spalte des CCD-chips aufgenommen. Als Laser wird ein kontinuierlich durchstimmbarer Dauerstrichfarbstofflaser (Coherent 899-21 autoscan) eingesetzt, der mit zwei verschiedenen Ar^+ -Lasern (Coherent Innova I70C-5, Coherent Innova Sabre) gepumpt werden kann. Der Farbstofflaser kann im Wellenlängenbereich von 380 bis 750 nm bei einer Linienbreite von ≤ 1 MHz betrieben werden.

3.3 Meßprinzip

3.3.1 Fluoreszenzanregung

Das Photomultipliersignal zur Aufnahme von Fluoreszenzanregungsspektren wird zunächst verstärkt (SRS 445) und dann mit einem Photonenzähler (SRS 400) registriert. Dabei wird die Frequenzabstimmung des Lasers mit Hilfe von Triggerpulsen zwischen Laserelektronik und Zähler mit der Datenerfassung synchronisiert. Sobald die Einzählzeit abgelaufen ist, gibt der Zähler einen Puls an die Steuereinheit des Lasers, woraufhin der Laser ein vorgegebenes Frequenzintervall weitergesetzt wird. Sobald wiederum der Laser den Frequenzvorschub abgeschlossen hat, gibt dieser ein Signal an den Zähler, daß eine weitere Einzählzeit beginnen kann. Der Puls des Zählers, der den Laser veranlaßt, die Frequenz weiterzuschieben, bewirkt gleichzeitig, daß das Zählergebnis, das am Analogausgang des Zählers als Spannung anliegt, von einem analog/digital-Wandler (SRS 245) eingelesen wird und in einem Rechner in einer Datei gespeichert wird. Die Wellenlängeninformation zu jedem Frequenzschritt wird von der Steuereinheit des Lasers in einem zweiten Rechner in einer weiteren Datei abgelegt. Nach der Messung werden diese beide Dateien, die die gleiche Anzahl von Datenzeilen aufweisen, zusammengeführt. Somit kann jeder Frequenz des Lasers eine Fluoreszenzintensität zugeordnet werden.

3.3.2 Emission

Der CCD-chip der Kamera in der Bildebene des Spektrographen besitzt ein Feld von Pixeln mit 1024 Spalten und 256 Zeilen. Sinnvollerweise wird in einem Modus gearbeitet, bei dem die Ladungen, die in jedem der 256 Pixel einer Spalte vorliegen, aufaddiert und anschließend ausgelesen werden. Man erhält eine Datei, in der jeder der 1024 Spalten eine Intensitätsinformation E zugeordnet ist. Mit einer Ar/Ne-Eichlampe wird eine Wellenlängeneichung durchgeführt. Die Wellenlängen der Ar und Ne-Linien sind genau bekannt und in Tabellen aufgeführt [nis99]. Die Genauigkeit der Mechanik für die Gitterverstellung des Spektrographen erlaubt es nicht, dieselbe Wellenlänge reproduzierbar nach der spektrographeneigenen Anzeige anzufahren. Deshalb wird nach jeder Wellenlängenverstellung des Spektrographen ein Ar/Ne-Eichspektrum aufgenommen. Bei der Eichung wird jeder Spalte des CCD-chips eine Wellenlänge zugeordnet. Dazu wird eine Eichfunktion aufgestellt, deren unabhängige Variable x die Nummer der Spalte des CCD-chips ist und der Funktionswert $\lambda(x)$ die dazugehörige Wellenlänge. Diese Funktion ist im wesentlichen linear mit einem kleinen quadratischen Anteil (z.B.

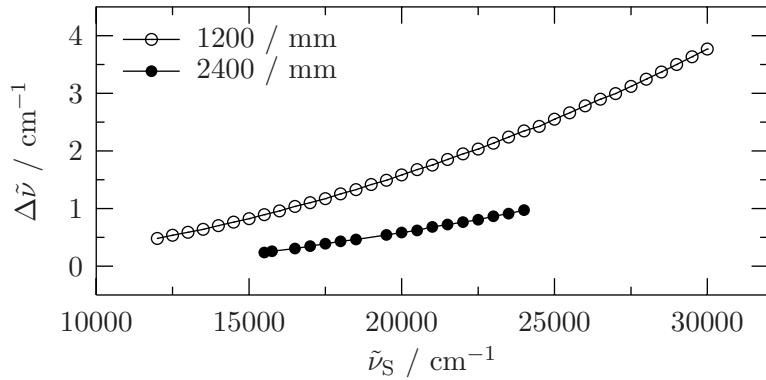


Abb. 3.2: Wellenzahlenintervall $\Delta\tilde{\nu}$, das eine Spalte des CCD-chips erfaßt, in Abhängigkeit von der absoluten Wellenzahl $\tilde{\nu}_S$, bei der die Messung stattfindet. Die Werte sind für die beiden Gitter mit 1200 beziehungsweise 2400 Strichen pro mm angegeben.

$\lambda(x) = 699, 120(2) - 3, 583(1) \cdot 10^{-2} \cdot x - 6, 6(1) \cdot 10^{-7} \cdot x^2$ für eine Spektrographenstellung von 680,602 nm). Der Spektrograph spaltet das Fluoreszenzlicht also in nahezu gleich große Wellenlängenintervalle $\Delta\lambda$ auf die Abbildungsebene auf, in der sich die CCD-Kamera befindet. Der Meßwert E ist damit eine Intensität pro jeweiligem Wellenlängenintervall $\Delta\lambda$. Sehr viele in dieser Arbeit gezeigten Emissionsspektren sind gegen Wellenzahlen $\tilde{\nu} = 1/\lambda$ aufgetragen. Bei der Umrechnung der Wellenlängenskala in eine Wellenzahlenskala muß eine Jakobitransformation der Intensitäten durchgeführt werden, da die Wellenzahlenskala sich nicht linear zur Wellenlängenskala verhält. Wenn das Spektrum in einer linearen Wellenzahlenskala dargestellt werden soll, muß für jedes $\Delta\lambda$ das entsprechende $\Delta\tilde{\nu}$ und der Quotient $E/\Delta\tilde{\nu}$ ausgerechnet werden. E ist der zum jeweiligen $\Delta\lambda$ gehörige Intensitätsmeßwert. Durch diese Umrechnung erhält man einen Wert, der eine Intensität pro Wellenzahlenintervall von 1 cm^{-1} darstellt und der gegen eine lineare Wellenzahlenskala aufgetragen wird. Dieser Wert ist in allen gezeigten Emissionsspektren gegen die zugehörige Wellenzahl aufgetragen. In der Abbildung 3.2 ist das Wellenzahlenintervall $\Delta\tilde{\nu}$, das pro Spalte des CCD-chips auf einmal gemessen wird, in Abhängigkeit von der Wellenzahl $\tilde{\nu}_S$ dargestellt, auf die der Spektrograph eingestellt ist. Für Wellenzahlen kleiner als 15500 cm^{-1} kann nicht mehr mit dem Gitter mit 2400 Strichen pro mm gearbeitet werden.

Am Beispiel der in der Abbildung 3.3 gezeigten Linien soll das Auflösungsvermögen des Spektrographen diskutiert werden. In allen vier gezeigten Spektren wurde Laserstreulicht aufgenommen, einmal mit dem Gitter mit 1200 Strichen pro mm, das andere Mal mit dem Gitter mit 2400 Strichen pro mm. In allen vier Spektren ist der gleiche Spektralbereich dargestellt. Die einzelnen Punkte entsprechen einzelnen Spalten des CCD-chips. Der Frequenzabstand zwischen zwei Spalten des CCD-chips hat in diesem Wellenzahlbereich bei Benutzung des 1200/mm Gitters einen Wert von $0,9 \text{ cm}^{-1}$ und im Falle des 2400/mm Gitters einen Wert von $0,2 \text{ cm}^{-1}$. Die Frequenz des Lasers $\tilde{\nu}_L$ betrug einmal $15555,7 \text{ cm}^{-1}$, das andere Mal $15556,1 \text{ cm}^{-1}$.

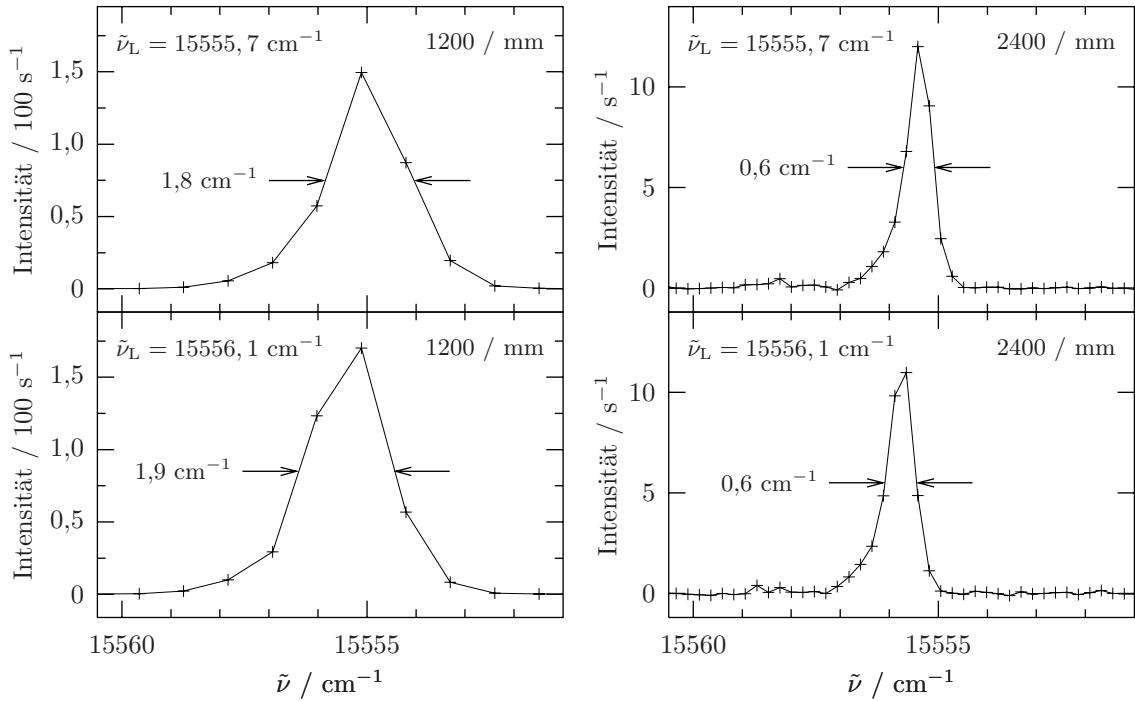


Abb. 3.3: Laserstreuulicht der jeweils angegebenen Frequenz $\tilde{\nu}_L$ aufgenommen mit dem Spektrographen mit den beiden zur Verfügung stehenden Gittern mit 1200 beziehungsweise 2400 Strichen pro mm. Die Breite des Lasers betrug $3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$, die jeweils mit dem Spektrographen gemessene Breite ist angegeben. Die einzelnen Punkte entsprechen einzelnen Spalten des CCD-chips.

Die spektrale Breite des Lasers wies in allen vier Fällen einen Wert von $3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ auf. Die Breite der mit dem Spektrographen gemessenen Linien beläuft sich auf 1,8 bis 1,9 cm⁻¹ für das 1200/mm Gitter und 0,6 cm⁻¹ für das 2400/mm Gitter. Die Spaltbreite des Eintrittsspaltes betrug bei der Messung mit dem 1200/mm Gitter 50 μm und mit dem 2400/mm Gitter 40 μm . Eine weitere Verringerung der Spaltbreite erbrachte keine weitere Verkleinerung der beobachteten Linienbreite. Da die Breite des Lasers um ein Vielfaches geringer ist als die Breite der mit dem Spektrographen beobachteten Linien, wird bei diesen Messungen die Apparatefunktion deutlich. Die apparativ bedingte Linienbreite, die in der Abbildung 3.3 exemplarisch an zwei verschiedenen eingestrahlten Wellenlängen gezeigt wird, ist für jede Wellenlänge verschieden. An den beiden mit dem 2400/mm Gitter gemessenen Linien wird ein ins Blaue hin auslaufender Fuß sichtbar, der bei allen gemessenen Linien unabhängig von der Wellenlänge auftritt. Es handelt sich dabei um einen systematischen Abbildungsfehler des Spektrographen.

Aus dem Vergleich der beiden Messungen mit den unterschiedlichen Gittern ergibt sich, daß es mit dem 2400/mm Gitter möglich ist, die beiden Laserlinien, die sich um

$0,4 \text{ cm}^{-1}$ in ihrer Frequenz unterscheiden, auf unterschiedlichen Spalten des CCD-chips abzubilden, während dies mit dem 1200/mm Gitter nicht möglich ist. Mit dem 1200/mm Gitter verschiebt sich allerdings der Schwerpunkt der Linie, woran deutlich wird, daß somit auch Frequenzunterschiede mit dem Spektrographen nachgewiesen werden können, die kleiner als der jeweilige Frequenzabstand zweier Spalten des CCD-chips sind.

In der Abbildung 3.3 wird deutlich, daß bei Benutzung des 1200/mm Gitters für beide Laserfrequenzen bei $15555,7$ und $15556,1 \text{ cm}^{-1}$ das Maximum der Linie auf einer Spalte des CCD-chips registriert wird, der durch die Eichung mit der Ar/Ne-Lampe eine Wellenzahl von $15555,1 \text{ cm}^{-1}$ zugeordnet wird. Die Laserfrequenzen wurden an der Steuereinheit des Lasers abgelesen. Diese Angabe ist mit einer Genauigkeit von $0,0017 \text{ cm}^{-1}$ spezifiziert. Die mit der Ar/Ne-Lampe bestimmte Wellenzahl des Linienmaximums weicht um $0,6$ bis 1 cm^{-1} von dem mit viel größerer Genauigkeit bestimmten Wert des eingestrahlten Laserlichtes ab. Im Falle des 2400/mm Gitters wurde das Linienmaximum des Laserstreulichtes mit einer vom Laser angezeigten Frequenz von $15555,7 \text{ cm}^{-1}$ bei einer Wellenzahl von $15555,4 \text{ cm}^{-1}$ nachgewiesen. Das Laserlicht mit einer Frequenz von $15555,1 \text{ cm}^{-1}$ wurde bei einer Frequenz von $15555,7 \text{ cm}^{-1}$ registriert. Hier weicht also die mit Hilfe der Ar/Ne-Lampe bestimmte Frequenz um $0,3$ bis $0,4 \text{ cm}^{-1}$ von der vom Laser angezeigten Frequenz ab. Diese Abweichungen verdeutlichen die absolute Genauigkeit, mit der die Wellenzahlen bei einer Eichung mit der Ar/Ne-Lampe bestimmt werden können.

Für den Vergleich der Übergangsfrequenzen verschiedener Emissionsspektren werden die jeweiligen Spektren direkt hintereinander ohne Veränderung der Gitterstellung gemessen, damit etwaige Ungenauigkeiten durch die Eichung bei unterschiedlichen Gitterstellungen vermieden werden. Falls die Signale dabei in den unterschiedlichen Spektren mit identischer Linienform auf denselben Spalten des CCD-chips registriert werden, kann mit der maximal zu erreichenden Genauigkeit sichergestellt werden, daß die fraglichen Linien in den verschiedenen Spektren dieselben Frequenzen aufweisen.

In den Fällen, in denen direkt bei der Frequenz des Lasers Emission auftritt, wurde in einigen Fällen eine Streulichtkorrektur des Emissionsspektrums durchgeführt. Dazu wurde diejenige Intensität, die durch Streulicht entsteht, bei abgeblocktem Heliumtröpfchenstrahl gemessen und dann vom direkt zuvor aufgenommenen Emissionsspektrum, in dem Streulicht enthalten ist, subtrahiert.

Trotz der Kühlung des CCD-chips erhält man stets ein apparativ bedingtes Untergrundsignal, das für jede Spalte des CCD-chips einen unterschiedlichen Wert annimmt. Deshalb muß jedes Spektrum untergrundkorrigiert werden, indem davon ein Spektrum, das bei geschlossenem Eintrittsspalt des Spektrographen aufgenommen wurde, abgezogen wird.

3.4 Analyse der Stöchiometrie eingelagerter Komplexe

Es ist bekannt, daß sich nach der Einlagerung zweier unterschiedlicher Teilchen in Heliumtröpfchen daraus Komplexe innerhalb des Tröpfchens bilden [HMTV96, HLT98]. In dieser Arbeit werden van-der-Waals Komplexe aus *einem* Phthalocyanin- oder 3-Hy-

droxyflavon-Molekül mit *mehreren* Argonatomen, Stickstoff- oder Wassermolekülen hergestellt. Im Folgenden wird erläutert, wie die Stöchiometrie dieser Komplexe ermittelt wurde. Dabei sollen Phthalocyanin oder 3-Hydroxyflavon mit „O“ abgekürzt werden, Argon, Stickstoff oder Wasser mit „R“. O wurde in dem Ofen sublimiert, der auf der Düsenstrahlachse montiert ist, um einen ausreichenden Dampfdruck zu erzeugen, die Tröpfchen im Durchschnitt mit einem Molekül zu beladen. Dazu wurde die Temperatur des Ofens auf maximales Fluoreszenzsignal von O justiert. Zur Dotierung der Tröpfchen mit R wurde die jeweilige Spezies als Gas über eine Teflonleitung in die Zelle geführt, die, von der Düse aus gesehen, 4 cm hinter dem Ofen auf der Strahlachse angeordnet ist. Die Anzahl der Teilchen von R, die in ein Heliumtröpfchen eingelagert werden, hängt von der Teilchendichte n_R in der Streuzelle ab. Für eine Streuzelle der Länge L gilt nach der Gleichung 2.7 für den Anteil der Heliumtröpfchen $P_k(L)$, die bei Austritt aus der Gaszelle mit k Teilchen von R dotiert sind [LST95]:

$$P_k(L) = \frac{(\sigma_{\text{koag},R-O} n_R L)^k}{k!} \exp(-\sigma_{\text{koag},R-O} n_R L) . \quad (3.1)$$

Unter der Annahme, daß sich die nacheinander eingelagerten Teilchen innerhalb des Heliumtröpfchens treffen und Komplexe O_1R_k bilden, ist $P_k(L)$ proportional zur Intensität $I_{\text{Spek.}}$ der Übergänge der Komplexe O_1R_k im zugehörigen Fluoreszenzanregungs- oder Emissionsspektrum. Werden die Intensitäten $I_{\text{Spek.}}$ der einzelnen Linien des Fluoreszenzanregungs- oder Emissionsspektrums bei konstanter Einlagerungsdichte von O gegen die Teilchendichte an R aufgetragen, sollten sich deshalb die zu den unterschiedlichen Werten von k gehörigen Kurven nach der Gleichung 3.1 ergeben. Nach diesem Verfahren wurden bereits die Linien in den Fluoreszenzanregungsspektren von Tetracen- Ar_k - und Pentacen- Ar_k -Komplexen den Komplexen mit einer bestimmten Anzahl k von Argonatomen zugeordnet [HTLV98]. Auch die Linien in den Entvölkerungsspektren von reinen $(SF_6)_k$ -Komplexen und von Komplexen aus SF_6 mit k Edelgasatomen Neon, Argon, Krypton und Xenon konnten nach der Poissonstatistik (Gleichung 3.1) entsprechend ihrer Stöchiometrie bestimmten Komplexen zugeordnet werden [HMTV96].

Für eine Auftragung von $I_{\text{Spek.}}$ gegen die Teilchendichte n_R in der Einlagerungszelle muß logischerweise ein Wert für n_R bestimmt werden. Direkt kann n_R beziehungsweise der dazu proportionale Druck P_R in der Gaszelle nicht gemessen werden. Allerdings ist der Partialdruck von R in der Kammer, der mit Hilfe des Massenspektrometers gemessen werden kann, proportional zum Druck in der Einlagerungszelle P_R , wie im Folgenden nachgewiesen werden soll: Es wurden Komplexe aus einem Teilchen von O mit maximal drei Teilchen von R untersucht. Wenn die Heliumtröpfchen dazu mit bis zu drei Teilchen von R dotiert werden, muß in der Einlagerungszelle mit einer Länge L von 1 cm nach der Gleichung 3.1 eine Teilchendichte von R von $n_R = 3/(\sigma_{\text{koag},R-O} \cdot L)$ herrschen. Die Heliumtröpfchen mit einer mittleren Größe von $\bar{N} \approx 2100$ bis 20000 Atomen besitzen einen geometrischen Querschnitt σ_{geom} von 3500 bis 10000 \AA^2 [LST95]. Bei der Einlagerung von Argon ist der geometrische Querschnitt ungefähr gleich dem Einfangsquerschnitt von Argon durch ein Heliumtröpfchen [LST95]. Es wird angenommen, daß dies auch für Stickstoff und Wasser der Fall ist. Für die hier angestellte Abschätzung wird weiterhin angenom-

men, daß der Einfangsquerschnitt von Argon, Stickstoff oder Wasser wiederum identisch ist mit dem jeweiligen Koagulationsquerschnitt $\sigma_{\text{koag},\text{R}-\text{O}}$ für die Bildung der Komplexe O_1R_k . Das bedeutet, daß jedes aufgenommene Teilchen R auch eine Bindung mit bereits im Heliumtröpfchen vorhandenen O oder O_1R_k eingeht. Diese Annahme ist nach [LST95] deshalb gerechtfertigt, weil davon ausgegangen werden kann, daß die anziehende Wechselwirkung von Argon, Stickstoff oder Wasser mit Phthalocyanin oder 3-Hydroxyflavon groß ist im Vergleich zur anziehenden Wechselwirkung von Phthalocyanin oder 3-Hydroxyflavon beziehungsweise Argon, Stickstoff oder Wasser jeweils mit Helium. Mit diesen Annahmen läßt sich der erforderliche Druck $P_{\text{R}} = k_B T \frac{3}{\sigma_{\text{koag},\text{R}-\text{O}} L}$ in der Einlagerungszelle zu $1,2 \cdot 10^{-4}$ bis $3,6 \cdot 10^{-4}$ mbar bestimmen. k_B ist die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur des Gases, die 300 K beträgt. Bei einem Druck von $1,2 \cdot 10^{-4}$ bis $3,6 \cdot 10^{-4}$ mbar nimmt die mittlere freie Weglänge $\lambda = \frac{k_B T}{\sqrt{2\sigma} P_{\text{R}}}$ der Argonatome einen Wert von 0,65 bis 0,23 m an. Für den Stoßquerschnitt σ von Argon gilt: $\sigma = 0,36 \text{ nm}^2$ [KL73]. Damit ist die mittlere freie Weglänge viel größer als der Durchmesser der beiden Öffnungen der Gaszelle, der in beiden Fällen einen Wert von 6 mm besitzt. Dasselbe wird auch für Stickstoff und Wasser angenommen. Die Einlagerungszelle stellt also eine Knudsenzelle dar und deshalb gilt, daß der Fluß von R aus der Einlagerungszelle gleich dem Produkt aus der Stoßzahl der Gasteilchen mit der Wand und der Fläche F aller Öffnungen ist. Für den Teilchenstrom \dot{N}_{R} aus der Einlagerungszelle in die Vakuumkammer gilt damit:

$$\dot{N}_{\text{R}} = \frac{P_{\text{R}} \cdot F}{\sqrt{2\pi m_{\text{R}} k_B T}} . \quad (3.2)$$

m_{R} ist die Masse von R. Die Vakuumkammer wurde, als die Experimente mit den van-der-Waals Komplexen durchgeführt wurden, mit der Edwards Diffstak 700 Öldiffusionspumpe bepumpt. Diese Pumpe besitzt über den Druckbereich von 10^{-8} bis 10^{-3} mbar ein konstantes Saugvermögen von $\dot{V} = 700 \text{ l/s}$. Für den Teilchenfluß \dot{N}_P durch die Pumpe gilt für ein ideales Gas:

$$\dot{N}_P = \frac{P_K}{k_B T} \cdot \dot{V} . \quad (3.3)$$

P_K ist dabei der in der Vakuumkammer herrschende Druck. In der Vakuumkammer herrscht ein Gleichgewicht zwischen dem in die Kammer hineinströmenden Teilchenfluß und dem durch die Pumpe abgepumpten Fluß \dot{N}_P . Nach der Gleichung 3.3 gehört zum jeweiligen Teilchenfluß \dot{N}_P durch die Pumpe ein bestimmter Kammerdruck P_K . Wird das Feindosierventil zum Einlaß des Gases von R in die Einlagerungszelle geöffnet, stellt sich nach gewisser Zeit in der Gaszelle ein Gleichgewicht ein zwischen dem durch die Teflonleitung in die Zelle hineinkommenden Gas und dem durch die Öffnungen in die Vakuumkammer ausströmenden Gas. Der Teilchenfluß aus der Gaszelle in die Vakuumkammer ist nach der Gleichung 3.2 proportional zum Druck P_{R} in der Gaszelle. Nach der Gleichung 3.3 bewirkt jeder zusätzliche Teilchenfluß in die Vakuumkammer, in diesem Falle also der Fluß aus der Gaszelle, eine lineare Erhöhung des Kammerdruckes P_K . Es gilt also:

$$P_{\text{R}} \sim P_K . \quad (3.4)$$

Deshalb ist die Veränderung des Kammerdruckes P_K ein Maß für den Druck P_R von R in der Einlagerungszelle. Der Strom I_R , den das Massenspektrometer auf der jeweiligen Masse von R ausgibt, ist direkt proportional zum Partialdruck von R in der Vakuumkammer. Dieser Partialdruck wiederum ist proportional zur Veränderung des Gesamtdruckes in der Kammer, da der zusätzliche Druck in der Kammer durch das Einströmen von gasförmigem R aus der Einlagerungszelle in die Vakuumkammer zustande kommt. Es gilt also:

$$P_R \sim I_R . \quad (3.5)$$

Da das Massenspektrometersignal I_R viel genauer abgelesen werden konnte als die Veränderung des Kammerdruckes P_K am Druckmeßkopf, sind im Folgenden immer die Werte I_R in der Einheit Ampère als Maß für den Partialdruck P_R von R in der Gaszelle angegeben.

Für die Zuordnung der verschiedenen Übergänge in Fluoreszenzanregungs- oder Emissionsspektren zu Komplexen O_1R_k werden folgende modifizierte Gleichungen an die Intensitäten der fraglichen Übergänge in Abhängigkeit von der Einlagerungsdichte von R angepaßt:

$$I_{\text{Spek}} = I_{\text{Spek}}^{0k} \frac{(\alpha \cdot I_R)^k}{k!} \exp(-\alpha \cdot I_R) . \quad (3.6)$$

I_{Spek}^{0k} ist der Proportionalitätsfaktor zwischen $P_k(L)$ und I_{Spek} , der für unterschiedliche Signale verschieden ist. Das Produkt aus $\sigma_{\text{koag},R-O}$ und L sowie der Proportionalitätsfaktor zwischen n_R und I_R werden zum Parameter α zusammengefaßt. Sämtliche Anpassungen werden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate durchgeführt.

Mit dieser Methode können also Übergänge in Fluoreszenzanregungs- und Emissionspektren zu Komplexen aus einem Molekül von Phthalocyanin oder 3-Hydroxyflavon mit mehreren Teilchen von Argon, Stickstoff oder Wasser zugeordnet werden.

3.5 Chemikalien

Alle untersuchten organischen Verbindungen wurden ohne vorherige Reinigung verwendet. Es handelt sich durchweg um gekaufte Substanzen der höchsten erhältlichen Reinheit von der Firma Sigma-Aldrich.

4 Elektronische Spektroskopie in Heliumtröpfchen

In diesem Kapitel sollen die wesentlichen, bereits bekannten Effekte zusammengefaßt werden, die bei der Messung elektronischer Spektren von Molekülen in Heliumtröpfchen beobachtet worden sind [SV01]. Dabei werden nur die heliophilen Moleküle berücksichtigt, die sich im Innern des Tröpfchens befinden, da auch nur solche in dieser Arbeit untersucht worden sind. Es gibt eine ganze Reihe von Molekülen in Heliumtröpfchen, deren hochaufgelöste Anregungsspektren gemessen worden sind, jedoch ist von keinem davon auch ein Emissionsspektrum veröffentlicht worden. Deshalb wird es in diesem Kapitel nur um Anregungsspektren eingebetteter Moleküle gehen. In den folgenden Kapiteln dieser Arbeit werden dann genaue Untersuchungen der Emissionsspektren von Molekülen in Heliumtröpfchen vorgestellt.

4.1 Vergleich von Gasphase und Heliumtröpfchen

In der Abbildung 4.1 wird das Energieniveauschema des elektronischen Grundzustandes S_0 und des ersten angeregten elektronischen Zustandes S_1 eines Moleküls in der Gasphase mit dem entsprechenden Energieniveauschema desselben Moleküls in einer Matrix verglichen. Falls die Moleküle in der Gasphase sehr kalt sind, wie es zum Beispiel in einem Düsenstrahl der Fall ist, und sich deshalb nahezu alle Moleküle im Schwingungsgrundzustand von S_0 befinden, entsprechen die einzelnen Linien im Anregungsspektrum Übergängen aus dem tiefsten Schwingungsniveau von S_0 in die verschiedenen Schwingungsniveaus von S_1 . Der Ursprung solch eines Anregungsspektrums ausgehend vom Schwingungsgrundzustand von S_0 ist die röteste aller Linien und entspricht dem Übergang in das tiefste Schwingungsniveau von S_1 . Dies ist der mit 0_0^0 bezeichnete Übergang, der in der Abbildung 4.1 eingezeichnet ist. In der Matrix besitzt dieser Übergang eine zur Gasphase verschobene Übergangsfrequenz, weil die Energie des Grund- und angeregten Zustandes durch die Matrixumgebung unterschiedlich stark erniedrigt werden. In der Abbildung 4.1 ist der angeregte Zustand stärker abgesenkt als der Grundzustand, wie es für die in dieser Arbeit untersuchten Moleküle in Heliumtröpfchen der Fall ist. Die 0_0^0 -Übergänge dieser Moleküle sind also in Heliumtröpfchen rotverschoben gegenüber den Gasphasenübergängen. In einer Matrix sind an die rein molekularen Zustände kollektive Anregungszustände der Matrix (Phononen) gekoppelt. Deshalb werden neben dem molekularen Übergang, dem sogenannten Nullphononenübergang (englisch: *zero phonon*

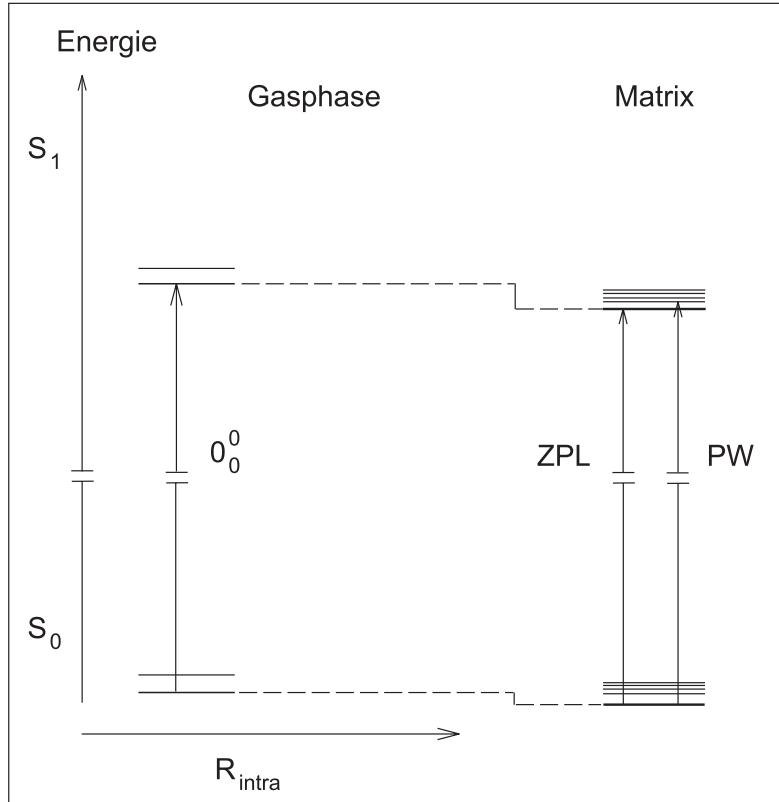


Abb. 4.1: Vergleich der elektronischen Übergänge in der Gasphase mit denen in einer Matrix, wie zum Beispiel in Heliumtröpfchen. Abbildung entnommen aus [Har97b].

(line *ZPL*) auch Übergänge in diese Matrixzustände sichtbar. Solche Übergänge werden als Phononenseitenbande (englisch: *phonon wing PW*) bezeichnet. Die in Heliumtröpfchen herrschende Temperatur von 0,38 K ist so gering, daß im elektronischen Grundzustand die Matrixzustände nicht besetzt sind. Übergänge finden also ausschließlich aus dem Grundzustand statt. Die Phononenseitenbande in den elektronischen Anregungsspektren von Molekülen in Heliumtröpfchen ist blauverschoben zum Nullphononenübergang, denn sie entspricht Übergängen in höherliegende Matrixzustände, die an die molekularen Zustände des S_1 -Zustandes gekoppelt sind.

4.2 Nullphononenübergänge in Heliumtröpfchen

Alle bislang gemessenen Nullphononenübergänge von Molekülen in Heliumtröpfchen erscheinen als scharfe Linien mit einer Linienbreite von 0,1 bis 1 cm^{-1} . Der 0_0^0 -Übergang des Glyoxals in Heliumtröpfchen besitzt eine Rotationsstruktur [PTV02]. Die Möglichkeit der Rotation eingelagerter Moleküle in Heliumtröpfchen war bereits aus den Infrarotspektren von Molekülen in Heliumtröpfchen [CLSS01] bekannt und ist eine Folge der

Superfluidität der Tröpfchen [GTV98]. Die Moleküle Pentacen und Porphin zeigen nur eine einzelne Linie als elektronischen Ursprung [HTLV02]. Eine Rotationsstruktur konnte nicht beobachtet werden, da diese Moleküle zu groß sind und deshalb die einzelnen Rotationslinien spektral nicht aufgelöst werden konnten. Beim Phthalocyanin in Heliumtröpfchen konnte für eine Tröpfchengröße von über 10^6 Heliumatomen eine Rotations-einhüllende beobachtet werden [LSK⁺04]. Einige Moleküle in Heliumtröpfchen weisen eine Aufspaltung des Nullphononenüberganges in der Größenordnung weniger cm^{-1} auf: Tetracen ($1,1 \text{ cm}^{-1}$) [HTLV01, LTV01], Indol ($1,4$ und $1,7 \text{ cm}^{-1}$), 3-Methylindol ($1,7$ und $1,4 \text{ cm}^{-1}$), N-Acetyltryptophanamid ($1,1$; $0,7$ und $0,5 \text{ cm}^{-1}$) [LLTV01], Mg-Phthalocyanin ($0,4 \text{ cm}^{-1}$ und $0,2 \text{ cm}^{-1}$) und Zn-Phthalocyanin ($0,4$ und $0,3 \text{ cm}^{-1}$) [LSK⁺04]. Die bei diesen Molekülen gefundene Aufspaltung wird nach einem der vorgeschlagenen Modelle damit erklärt, daß sich Heliumatome aus dem Tröpfchen lokal unterschiedlich an den Chromophor anlagern und somit unterschiedliche Lösungsmittelumgebungen bilden, die jeweils zu den leicht gegeneinander verschobenen elektronischen Übergangsenergien führen.

Die Linienform der Nullphononenübergänge zeigt bei allen bislang untersuchten Molekülen in Heliumtröpfchen eine deutliche Tröpfchengrößenabhängigkeit [Pör00, DS01, LSK⁺04]. Mit Hilfe des sogenannten *excluded volume*-Modells [Jor92, JBH93] kann die Frequenzverschiebung $\Delta\nu(N)$ abgeschätzt werden, die ein Nullphononenübergang eines Moleküls in einem Tröpfchen der Größe N gegenüber der Übergangsfrequenz des isolierten Teilchens aufweist:

$$\Delta\nu(N) = \Delta\nu(\infty) - C(N) \quad (4.1)$$

N : Anzahl der Atome in einem Tröpfchen.

$\Delta\nu(N)$: Frequenzverschiebung des Überganges des im Tröpfchen eingelagerten Moleküls gegenüber der Frequenz des Moleküls in der Gasphase.

$\Delta\nu(\infty)$: Frequenzverschiebung des Überganges, falls sich das Molekül in einer Flüssigkeit unendlicher Ausdehnung befindet.

$C(N)$: Korrekturterm nach dem excluded volume-Modell

Der Korrekturterm $C(N)$ bestimmt sich nach dem excluded volume-Modell zu:

$$C(N) = \frac{A}{N} \quad (4.2)$$

Für unterschiedliche Moleküle in unterschiedlichen Tröpfchen, zum Beispiel Argon- oder Heliumtröpfchen, gelten verschiedene Konstanten A . Die Frequenzverschiebung des Überganges von Molekülen in Tröpfchen nähert sich also mit $1/N$ dem Volumenwert an. Im Abschnitt 2.1 wurde erläutert, daß stets eine Tröpfchengrößenverteilung im Tröpfchenstrahl vorliegt. Es werden also Übergänge von Molekülen in Tröpfchen unterschiedlicher Größe auf einmal beobachtet. Auf diese Art sind die Übergänge wegen der Tröpfchengrößenverteilung inhomogen verbreitert. Umgekehrt konnte deshalb auch aus der jeweiligen inhomogenen Verbreiterung auf die zugehörige Tröpfchengrößenverteilung geschlossen werden [SDHT01, DS01].

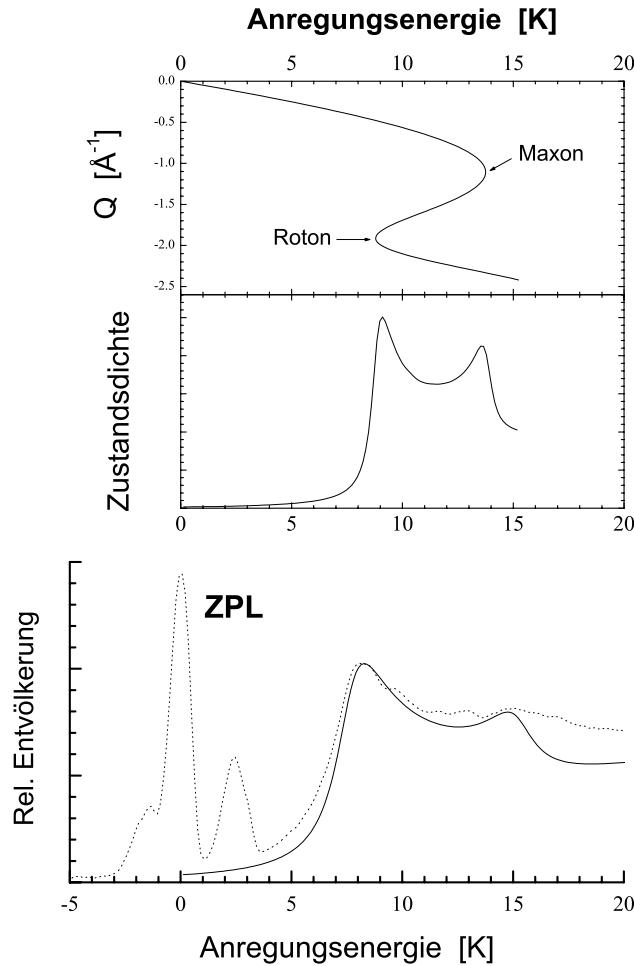


Abb. 4.2: Schematische Darstellung zur Simulation der Phononenseitenbande des Glyoxals in Heliumtröpfchen aus der Zustandsdichte der Elementaranregungen [HMT⁺96]. Abbildung entnommen aus [Pör00].

4.3 Phononenseitenbanden in Heliumtröpfchen

Glyoxal war das erste Molekül, dessen $S_1 \leftarrow S_0$ Anregungsspektrum in Heliumtröpfchen aufgenommen worden ist [HMT⁺96]. Die Phononenseitenbande des 0^0_0 -Überganges konnte mit Hilfe der für superfluides Helium charakteristischen Dispersionskurve simuliert werden [HMT⁺96]. Dies ist in der Abbildung 4.2 schematisch dargestellt. Das oberste der drei Graphen zeigt die Dispersionskurve des superfluiden Heliums, die aus Neutronenstreuexperimenten bestimmt worden ist (nach [WB87]). In dem abgebildeten Graphen ist der Betrag des Wellenvektors Q gegen die Anregungsenergie der Phononen (in der Einheit Kelvin) aufgetragen. Aus der Dispersionskurve wurde eine Zustandsdichte der Phononen abgeleitet, die in der Abbildung 4.2 im mittleren Graphen dargestellt ist. Mit

Hilfe der Zustandsdichte wiederum konnte die Phononenseitenbande des Ursprungs des Anregungsspektrums von Glyoxal in Heliumtröpfchen simuliert werden, wie es im untersten Graphen der Abbildung 4.2 zu sehen ist. Die gestrichelte Kurve ist das gemessene Spektrum und die durchgezogene die Simulation der Phononenseitenbande.

Die Phononenseitenbande des Glyoxals in Heliumtröpfchen weist einen Abstand von ca. 5 cm^{-1} (8 K) zum zugehörigen Nullphononenübergang auf. Dieser Abstand ist typisch für die Elementaranregungen des superfluiden Heliums. Die spektrale Form der Phononenseitenbande des Glyoxals in Heliumtröpfchen ist ein direktes spektroskopisches Indiz der Superfluidität der Heliumtröpfchen [HMT⁺96]. Die Phononenseitenbanden der Moleküle Tetracen, Pentacen, Porphin und Phthalocyanin hingegen zeigen eine andere spektrale Form als die Phononenseitenbande des Glyoxals [HTLV02]. Zum einen ist der Abstand zum Nullphononenübergang geringer (2 bis 5 cm^{-1}) und zum anderen zeigen die Phononenseitenbanden im Gegensatz zu derjenigen des Glyoxals eine deutliche Feinstruktur mit einer Reihe von Maxima. Diese Unterschiede zu der Phononenseitenbande des Glyoxals werden damit erklärt, daß bei den großen organischen Molekülen Tetracen, Pentacen, Porphin und Phthalocyanin in der Phononenseitenbande Anregungszustände einer nicht-superfluiden, nahezu fest an das Molekül gebundenen Heliumschale sichtbar werden. Diese Zuordnung wird durch neueste Simulationen unterstützt, in denen um großen organischen Moleküle eine Heliumumgebung gefunden wurde, deren Struktur von der Wechselwirkung zum eingelagerten Molekül bestimmt wird und die deshalb nicht mehr als superfluide betrachtet werden kann [HW03, HWW04].

Alle bislang gemessenen Phononenseitenbanden in Heliumtröpfchen weisen eine wesentlich geringere Übergangswahrscheinlichkeit auf als die zugehörigen molekularen Übergänge. Das hat zur Folge, daß bei denjenigen Intensitäten des Anregungslasers, bei denen der Nullphononenübergang bereits in Sättigung ist, die Intensität der Phononenseitenbande weiterhin linear mit der Intensität des Lasers ansteigt.

5 Phthalocyanin in Heliumtröpfchen

5.1 Einleitung

In diesem Kapitel werden Emissionsspektren des Phthalocyanins in Heliumtröpfchen vorgestellt. Phthalocyanin ($C_{32}N_8H_{18}$, siehe Abbildung 5.1) besitzt eine hohe Fluoreszenzquantenausbeute (0,6 in einer Lösung aus 1-Chlornaphthalin bei Anregung mit $\lambda = 633$ nm [SG69]) und ist spektroskopisch ausgiebig untersucht worden. Es existieren Fluoreszenzanregungsspektren und Emissionsspektren aus dem Düsenstrahl [FWL78, FHL80, FWL79, FHL81, MB87, PJ99] und aus Matrizen (Edelgasmatrix [BE79] und Schpolskimatrix [HRV82]). Außerdem ist das Fluoreszenzanregungsspektrum in Heliumtröpfchen bereits gemessen worden [SDHT01, HLT02, LSK⁺⁰⁴].

Bevor Emissionsspektren von Phthalocyanin in Heliumtröpfchen gemessen werden können, müssen die Übergangsfrequenzen des Moleküls in Heliumtröpfchen bekannt sein. Deshalb wurde zunächst das Fluoreszenzanregungsspektrum von Phthalocyanin in Heliumtröpfchen aufgenommen. Dabei konnte das in [LSK⁺⁰⁴] gezeigte Spektrum bestätigt werden.

5.2 Das Fluoreszenzanregungsspektrum von Phthalocyanin in Heliumtröpfchen

In der Abbildung 5.2 ist das Fluoreszenzanregungsspektrum von Phthalocyanin in Heliumtröpfchen im Frequenzbereich von 15000 bis 16950 cm^{-1} dargestellt. Das Spektrum wurde bei einer Düsentemperatur von $T_0 = 10,3$ K und einem Stagnationsdruck von $P_0 = 20$ bar gemessen. Die Tröpfchen hatten demnach eine mittlere Größe von $\bar{N} \approx 20000$ Atomen pro Tröpfchen (siehe Abbildung 2.3 [Har97a]). Bei diesen Stagnationsbedingungen zeigten die Linien des Fluoreszenzanregungsspektrums die größte Intensität [SDHT01, LSK⁺⁰⁴]. Die Intensität der Fluoreszenz hängt außerdem von der Zahl der Tröpfchen ab, die genau ein Phthalocyaninmolekül mit sich führen. Deshalb wurde das Fluoreszenzsignal auf dem Ursprung des Spektrums nach der Ofentemperatur und somit nach der Einlagerungsdichte der Phthalocyaninmoleküle im Ofen optimiert.

Der Ursprung des Spektrums liegt bei $\tilde{\nu}_0 = 15088,9 \text{ cm}^{-1}$. Der Ursprung sowie die Linien, die bis zu 1000 cm^{-1} blauverschoben dazu beobachtet werden, weisen Linienbreiten zwischen 0,1 und 0,9 cm^{-1} auf. Bis auf eine gesamte Rotverschiebung von $42,9 \text{ cm}^{-1}$ ähnelt das Spektrum aus den Heliumtröpfchen sowohl in der Anzahl und den relativen Positionen der einzelnen Signale als auch in deren Linienbreiten dem aus dem Düsenstrahl

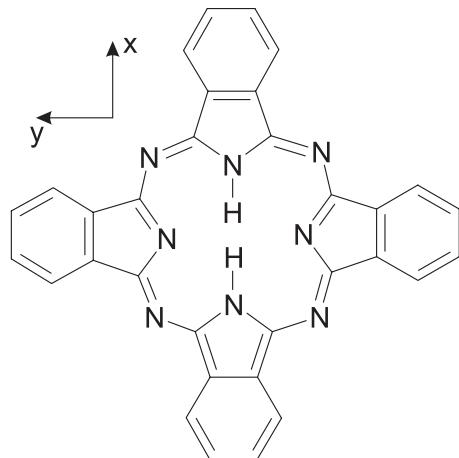


Abb. 5.1: Struktur von Phthalocyanin.

bekannten Spektrum [FWL78, FHL80, MB87] (siehe Abbildung 5.3). Die relativen Intensitäten der einzelnen Linien in den beiden Spektren in der Abbildung 5.3 sind unterschiedlich. Allerdings heißt es in [FWL78, FHL80], in denen das Düsenstrahlspektrum aus der Abbildung 5.3 diskutiert wird, daß die Intensitäten der einzelnen Signale über den gesamten Spektralbereich hinweg nicht miteinander verglichen werden können, weil die experimentellen Bedingungen, unter denen die verschiedenen Teilbereiche des Spektrums aufgenommen wurden, variierten. Ähnliches gilt für das entsprechende Spektrum aus Heliumtröpfchen. Auch bei diesem Spektrum können die Intensitäten der verschiedenen Linien des Spektrums, die spektral weit voneinander entfernt sind, nicht miteinander verglichen werden, weil sich die Leistung des Anregungslasers über den Spektralbereich, der in der Abbildung 5.3 dargestellt ist, um einen Faktor von 2 bis 3 änderte und das gezeigte Spektrum nicht auf die Leistung des Anregungslasers normiert wurde. Deshalb kann in der Abbildung 5.3 aus dem deutlichen Unterschied in den Intensitäten zwischen dem Heliumtröpfchenspektrum und dem Düsenstrahlspektrum keine Interpretation abgeleitet werden. Die Rotverschiebung des Spektrums aus Heliumtröpfchen gegenüber dem Spektrum des freien Phthalocyanins ist eine Größenordnung kleiner als die entsprechende Rotverschiebung in einer Argonmatrix (319 cm^{-1} [BE79]) oder einer Schpolskimatix (657 cm^{-1} [HRV82]). Auch die Linienbreite des Anregungsspektrums von Phthalocyanin in einer Argonmatrix (2 cm^{-1}) oder einer Schpolskimatix (ca. 4 cm^{-1}) ist ungefähr einen Faktor 10 größer als die Linienbreite in Heliumtröpfchen. Dies ist in der Abbildung 5.4 in einem Vergleich des Heliumtröpfchenspektrums mit dem Spektrum aus einer Argonmatrix zu sehen. Das Spektrum aus der Argonmatrix zeigt im Abstand von 985 cm^{-1} zum Ursprung einen intensiven breiten Übergang, der weder in Heliumtröpfchen noch im Düsenstrahl beobachtet wurde. Außerdem besteht das Anregungsspektrum des Phthalocyanins in einer Argonmatrix aus zwei Komponenten, die um 70 cm^{-1} gegeneinander verschoben sind. Das zeigt, daß Phthalocyanin in einer Argonmatrix zwei verschiedene

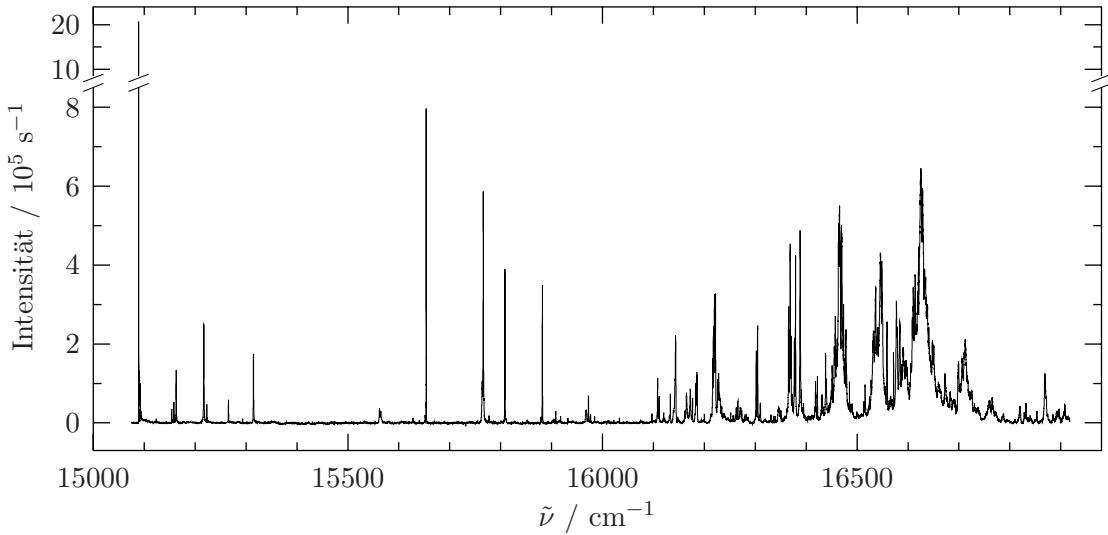


Abb. 5.2: Fluoreszenzanregungsspektrum von Phthalocyanin in Heliumtröpfchen der mittleren Größe $\bar{N} \approx 20000$ aufgetragen gegen die Frequenz des Anregungslasers.

Einbaulagen besitzt [BE79]. Das in der Abbildung 5.4 dargestellte Spektrum aus der Argonmatrix wurde lagenselektiv auf dem Ursprung bei 14770 cm^{-1} nachgewiesen [BE79]. Sowohl die geringe Rotverschiebung des Heliumtröpfchenspektrums gegenüber dem Spektrum des isolierten Moleküls als auch die Ähnlichkeit in der Gestalt dieser beiden Spektren machen den geringen Einfluß der Heliumumgebung auf die elektronischen Übergänge von Phthalocyanin deutlich. Der Einfluß ist wesentlich geringer als der einer festen Argonmatrix (siehe Abbildungen 5.3 und 5.4).

In der Tabelle 5.1 sind die Frequenzen der stärksten Banden des Anregungsspektrums von Phthalocyanin in Heliumtröpfchen zusammengefaßt, sowohl absolut (1. Spalte) als auch relativ zum Ursprung des Spektrums (2. Spalte). Die relativen Frequenzen werden mit den entsprechenden Werten aus dem Düsenstrahl [FHL80] (5. Spalte) und aus der Argonmatrix [BE79] (6. Spalte) verglichen. Eine Zuordnung der Schwingungsübergänge zu den beiden Darstellungen a_g und b_{1g} (7. Spalte) beruht auf Messungen in einer Argonmatrix, wie im Folgenden erläutert werden soll. Bei den Linien, die sich in den relativen Linienpositionen in den Anregungsspektren in Heliumtröpfchen und in der Argonmatrix kaum unterscheiden, wird diese Zuordnung aus der Argonmatrix für das Heliumtröpfchenspektrum übernommen.

Der Ursprung des Spektrums in Heliumtröpfchen bei $\tilde{\nu}_0 = 15088,9 \text{ cm}^{-1}$ wird der 0_0^0 -Bande des $S_1^x \leftarrow S_0$ elektronischen Überganges zugeordnet [SDHT01, HLT02]. Phthalocyanin besitzt zwei nahe beieinander liegende elektronisch angeregte Zustände, den S_1^x und den S_1^y Zustand, die einen Energieunterschied von nur ca. 1500 cm^{-1} aufweisen [EG70, THN97]. Um 1000 cm^{-1} blauverschoben zum Ursprung wird im Anregungsspektrum sowohl aus dem Düsenstrahl als auch aus Heliumtröpfchen eine große Liniendichte beobachtet (siehe Abbildung 5.3). Dies wird darauf zurückgeführt, daß die tiefsten Schwin-

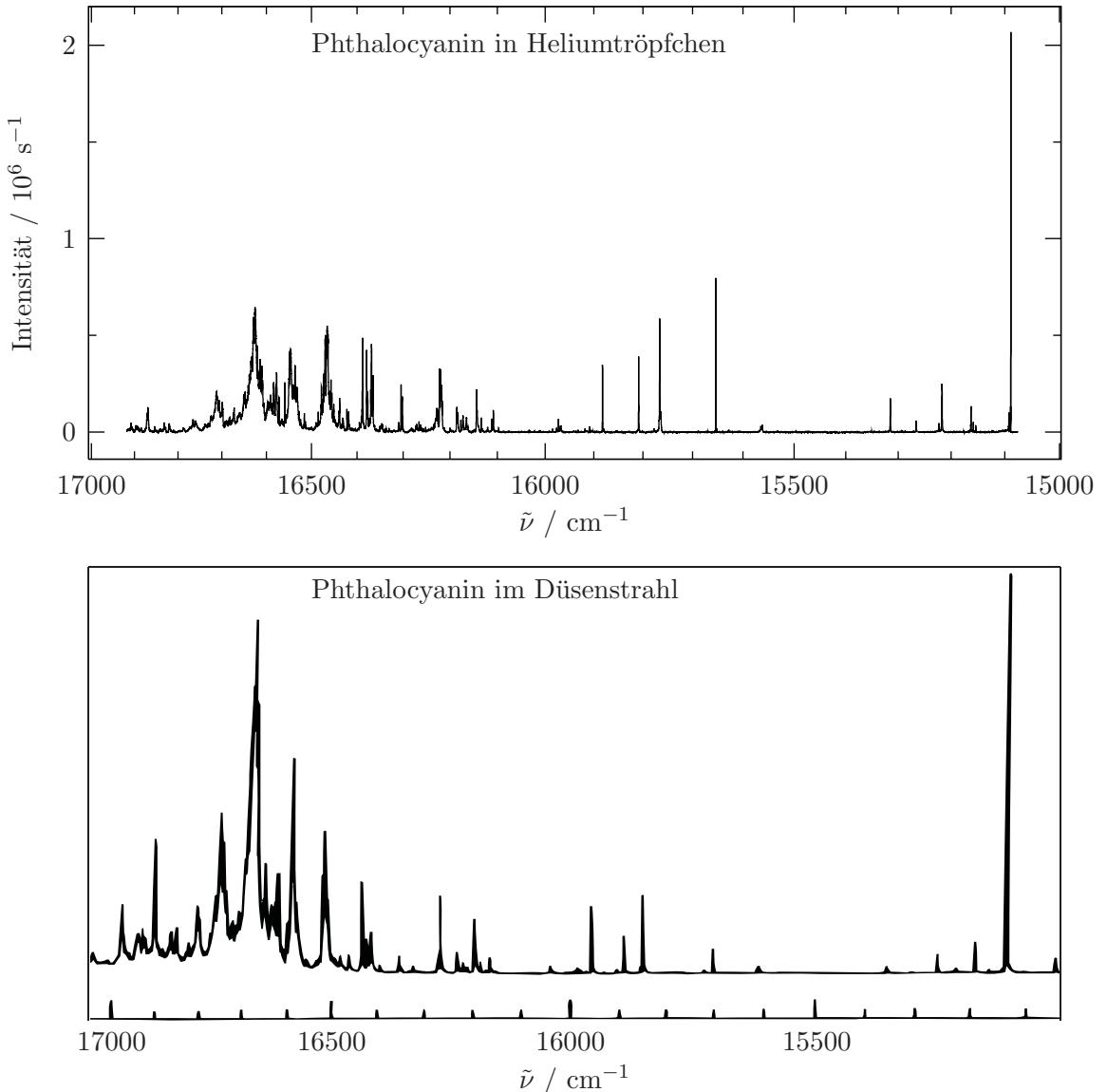


Abb. 5.3: Vergleich der Fluoreszenzanregungsspektren von Phthalocyanin in Heliumtröpfchen und im Düsenstrahl [FWL78]. Beide Spektren sind gegen die Wellenlänge λ aufgetragen, dargestellt sind jedoch die entsprechenden Wellenzahlen. Der Ursprung in Heliumtröpfchen liegt bei $15088,9\text{ cm}^{-1}$, im Düsenstrahl bei $15131,8\text{ cm}^{-1}$ [MB87]. Das untere Spektrum ist gegenüber dem oberen um $42,9\text{ cm}^{-1}$ versetzt dargestellt, so daß die Ursprünge der beiden Spektren direkt übereinander liegen. Auch alle anderen Signale im Heliumtröpfchenspektrum bis auf drei im Bereich von 16100 bis 16300 cm^{-1} überlappen mit den entsprechenden Linien im Düsenstrahlspektrum. Die Abweichung bei den drei erwähnten Signalen kommt lediglich durch eine Verzerrung in der Darstellung des Düsenstrahlspektrums zustande (siehe Tabelle 5.1).

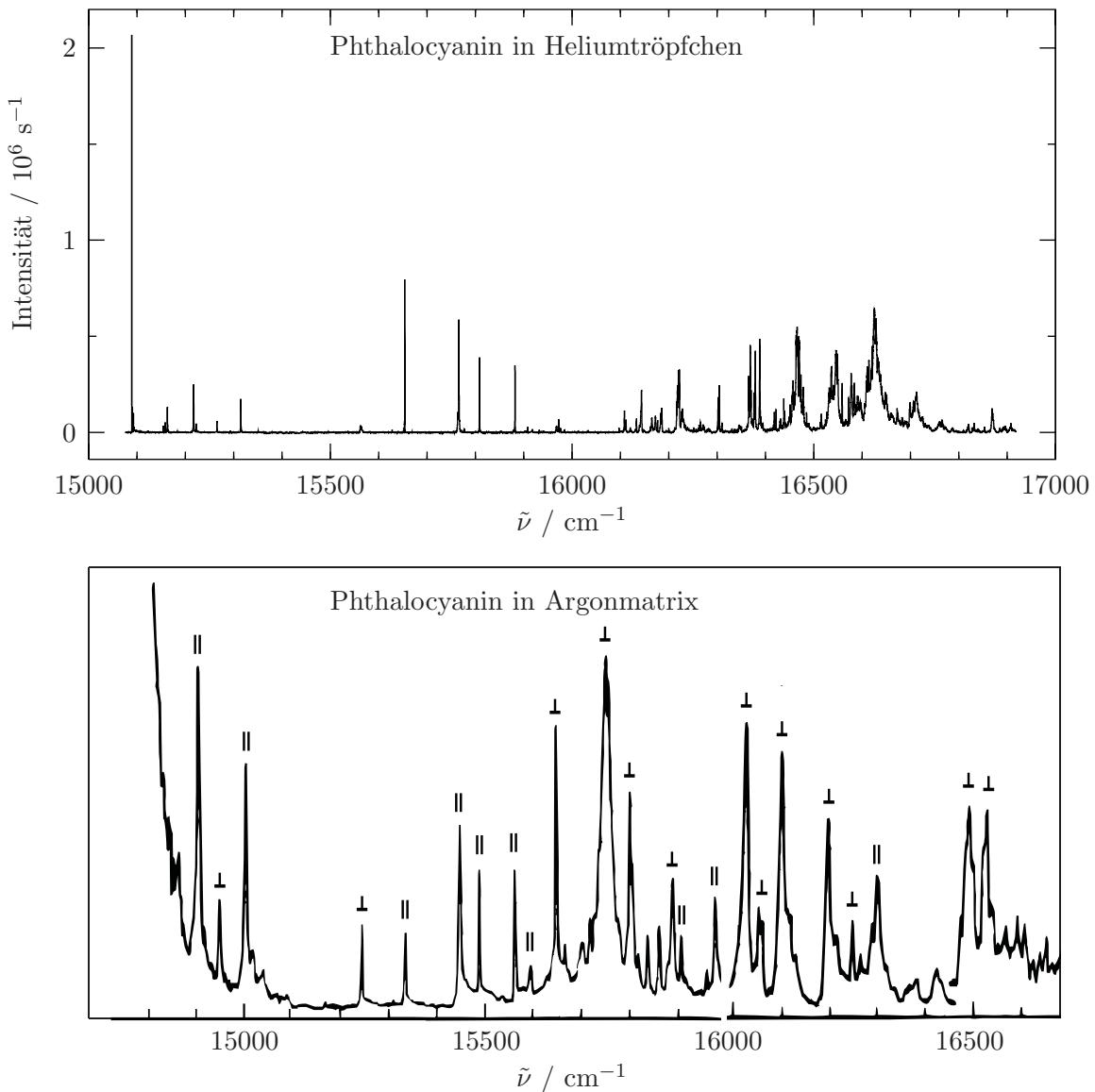


Abb. 5.4: Fluoreszenzanregungsspektren von Phthalocyanin in Heliumtröpfchen und in einer Argonmatrix [BE79]. Der Ursprung des Spektrums in der Argonmatrix liegt bei 14770 cm^{-1} . Das Spektrum in der Argonmatrix ist um 319 cm^{-1} gegenüber dem Heliumtröpfchenspektrum versetzt abgebildet, damit die Ursprünge übereinander liegen. Bis zu 800 cm^{-1} blauverschoben zum jeweiligen Ursprung sind sich die beiden Spektren sehr ähnlich, darüber hinaus weichen sie erheblich voneinander ab. Die Symbole \perp und \parallel geben die Polarisation des Fluoreszenzlichtes bei Nachweis auf dem Ursprung des Spektrums bei 14770 cm^{-1} zur Polarisation des Anregungslasers an.

$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}_{\text{rel.}}/\text{cm}^{-1}$	$\Delta\tilde{\nu}_L/\text{cm}^{-1}$	τ/ps	$\tilde{\nu}_G/\text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}_{\text{Ar}}/\text{cm}^{-1}$	Zuordnung
15088,9	0	-	-	0	0	0_0^0
15162,8	73,9	0,605(7)	8,8(1)			
15217,0	128,1	0,84(1)	6,34(8)	127	132	a_g
15222,9	134,0	-	-			
15265,5	176,6	0,553(9)	9,6(2)	176	178	b_{1g}
15314,6	225,7	0,67(1)	7,9(1)	226	231	a_g
15562,0	473,1	-	-	470	475	b_{1g}
15564,7	475,8	-	-			
15653,8	564,9	0,125(2)	42,6(5)	565	567	a_g
15765,9	677,0	0,728(4)	7,29(4)	677	680	a_g
15808,5	719,5	0,336(3)	15,8(1)	720	721	a_g
15882,0	793,0	0,382(4)	13,9(2)	793	795	a_g
15972,5	883,5			886	880	
16108,3	1019,3			1024	1034	
16143,7	1054,7			1056		
16219,9	1131,0			1134	1113	
16304,6	1215,7			1216	1212	a_g
16368,5	1279,6			1281		
16379,1	1290,2			1291		
16388,2	1299,2			1302		
16465,6	1376,7			1384	1335	
16545,9	1457,0			1460	1433	
16625,5	1536,5			1548	1537	a_g
16712,5	1623,6			1610	1619	
16868,7	1779,8			1783		

Tab. 5.1: Aufgeführt sind die Frequenzen $\tilde{\nu}$ der stärksten Linien des Fluoreszenzanregungsspektrums von Phthalocyanin in Heliumtröpfchen. Die Linienspositionen konnten mit einer Genauigkeit von $0,05 \text{ cm}^{-1}$ gemessen werden. $\tilde{\nu}_{\text{rel.}}$ bezeichnet die auf den Ursprung bei $\tilde{\nu}_0 = 15088,9 \text{ cm}^{-1}$ bezogenen Übergangsfrequenzen ($\tilde{\nu}_{\text{rel.}} = \tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0$). Einige der Linien konnten mit einer Lorentzfunktion angepaßt werden (siehe Abbildung 5.6), deren zugehörigen Linienbreiten $\Delta\tilde{\nu}_L$ in der dritten Spalte der Tabelle aufgelistet sind. Die Zahl in Klammern gibt die Unsicherheit in der letzten angegebenen Stelle von $\Delta\tilde{\nu}_L$ an. Aus der Linienbreite konnte die Lebensdauer τ des dazugehörigen angeregten Zustandes berechnet werden. Die Zahl in Klammern gibt wiederum die Unsicherheit in der letzten Stelle von τ an. $\tilde{\nu}_G$ und $\tilde{\nu}_{\text{Ar}}$ sind die Übergangsfrequenzen relativ zum jeweiligen Ursprung, die im Düsenstrahl [FHL80] und in einer Argonmatrix [BE79] gemessen worden sind. Nach [BE79] können einige der Linien totalsymmetrischen Schwingungen (a_g -Symmetrie) zugeordnet werden. Zwei Schwingungen werden auf Grund der Ergebnisse in [BE79] der Darstellung b_{1g} zugeschrieben.

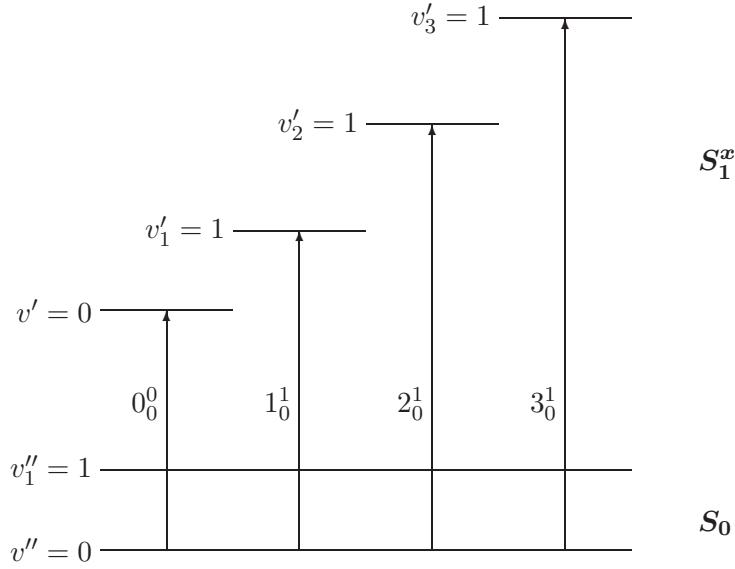


Abb. 5.5: Energieniveauschema mit den Übergängen des Fluoreszenzanregungsspektrums von Phthalocyanin in Heliumtröpfchen. Alle Übergänge kommen aus dem Schwingungsgrundzustand des elektronischen Grundzustandes S_0 und enden in den verschiedenen Schwingungsmoden des elektronisch angeregten Zustandes S_1^x . Außer dem 0_0^0 -Übergang sind schematisch drei verschiedene 0-1 Übergänge dargestellt.

gungszustände des S_1^y -Zustandes mit Schwingungszuständen des S_1^x -Zustandes mischen, so daß ein diskreter Ursprung des Übergangs $S_1^y \leftarrow S_0$ nicht ausgemacht werden kann [FHL80]. Die scharfen Linien im Frequenzbereich bis zu 1000 cm^{-1} blauverschoben zum Ursprung (siehe Abbildung 5.2) werden Übergängen aus dem Schwingungsgrundzustand von S_0 in verschiedene Schwingungszustände von S_1^x zugeordnet (siehe Abbildung 5.5). Der Frequenzabstand dieser Linien zum Ursprung entspricht den Frequenzen der Schwingungsmoden des elektronisch angeregten Zustandes. Heiße Banden werden wegen der tiefen Temperatur im Heliumtröpfchen nicht beobachtet.

Für das Übergangsdipolmoment $M_{gi,fj}$ eines vibronischen Überganges aus dem Schwingungszustand i des elektronischen Zustandes g in den Schwingungszustand j des elektronischen Zustandes f gilt in der Franck-Condon-Näherung [Fis84]:

$$M_{gi,fj} = M_{g,f}(\mathbf{Q}_0) \langle \chi_{g,i}(\mathbf{Q}) | \chi_{f,j}(\mathbf{Q}) \rangle . \quad (5.1)$$

Zur Herleitung dieses Ausdruckes wird die Born-Oppenheimer-Näherung benutzt, daß mit Separation von Elektronen- und Kernbewegung die Gesamtwellenfunktion $\Psi(\mathbf{q}, \mathbf{Q})$ des Moleküls als ein Produkt aus elektronischer Wellenfunktion $\psi(\mathbf{q}, \mathbf{Q})$ und Kernwellenfunktion $\chi(\mathbf{Q})$ geschrieben werden kann. Die elektronischen Koordinaten werden mit \mathbf{q} und die Kernkoordinaten mit \mathbf{Q} bezeichnet. $\psi(\mathbf{q}, \mathbf{Q})$ hängt lediglich parametrisch von \mathbf{Q} ab.

Der Spin wird an dieser Stelle außer Acht gelassen, da nur Übergänge zwischen Zuständen mit gleichem Spin betrachtet werden. $M_{g,f}(\mathbf{Q}_0)$ steht für:

$$M_{g,f}(\mathbf{Q}_0) = \langle \psi_g(\mathbf{q}, \mathbf{Q}_0) | \mu(\mathbf{q}) | \psi_f(\mathbf{q}, \mathbf{Q}_0) \rangle, \quad (5.2)$$

mit $\mu(\mathbf{q})$ als dem Anteil des elektrischen Dipoloperators μ , der von den elektronischen Koordinaten \mathbf{q} abhängt. \mathbf{Q}_0 beschreibt die Kernkoordinaten im Gleichgewichtszustand des Moleküls. $\langle \chi_{g,i}(\mathbf{Q}) | \chi_{f,j}(\mathbf{Q}) \rangle$ aus der Gleichung 5.1 ist der sogenannte Franck-Condon-Faktor, der nur dann ungleich 0 ist, wenn die beiden Schwingungszustände mit den Wellenfunktionen $\chi_{g,i}(\mathbf{Q})$ und $\chi_{f,j}(\mathbf{Q})$ die gleiche irreduzible Darstellung enthalten.

Phthalocyanin besitzt D_{2h} Symmetrie. Der Schwingungsgrundzustand von S_0 gehört immer zur totalsymmetrischen a_g -Darstellung, folglich muß nach der Franck-Condon-Näherung der Übergang in einem a_g Schwingungszustand enden. Der elektronische Zustand S_0 gehört zur irreduziblen Darstellung a_g , der Zustand S_1^x zu b_{3u} , wenn festgelegt wird, daß die irreduzible Darstellung b_{3u} bezüglich der zweizähligen Drehung um diejenigen Achse, auf der die beiden inneren Protonen des Phthalocyaninmoleküls liegen, den Charakter +1 besitzt [THN97]. Diese Achse sei die x -Achse (siehe Abbildung 5.1). Damit der Ausdruck $\langle \psi_g(\mathbf{q}, \mathbf{Q}_0) | \mu(\mathbf{q}) | \psi_f(\mathbf{q}, \mathbf{Q}_0) \rangle$ ungleich Null wird, muß auch $\mu(\mathbf{q})$ der irreduziblen Darstellung b_{3u} angehören und demnach entlang der x -Achse des Moleküls ausgerichtet sein. Im Falle einer nicht rotierenden Probe nimmt das Intensitätsverhältnis $p = I_{\parallel}/I_{\perp}$ aus parallel und senkrecht bezüglich der Polarisationsebene des Anregungslasers polarisiertem Fluoreszenzlicht den Wert 3 an, sofern man es auf einem Franck-Condon erlaubten Übergang, zum Beispiel der 0_0^0 -Bande, nachweist. Dies konnte in einer Argonmatrix für einige der Linien gezeigt werden [BE79] (siehe Abbildung 5.4). Auf diese Art wurden die Franck-Condon erlaubten a_g -Übergänge des Fluoreszenzanregungsspektrums identifiziert und die Ergebnisse sind in der letzten Spalte der Tabelle 5.1 zusammengefaßt.

Die Tatsache, daß nicht alle beobachteten Übergänge in totalsymmetrischen Schwingungszuständen enden, zeigt, daß die Franck-Condon-Näherung zur Beschreibung des Spektrums nicht ausreichend ist. In der Tat ist die Gleichung 5.1 nur der erste Summand einer Taylor-Entwicklung nach den verschiedenen Normalkoordinaten Q_k um den Gleichgewichtszustand $\mathbf{Q} = \mathbf{Q}_0$. Der zweite Summand berücksichtigt die Herzberg-Teller-Kopplung [HT33]:

$$\sum_k a_k(\mathbf{Q}_0) \langle \chi_{g,i}(\mathbf{Q}) | Q_k | \chi_{f,j}(\mathbf{Q}) \rangle. \quad (5.3)$$

Mit Störungstheorie in 1. Ordnung kann man die Koeffizienten $a_k(\mathbf{Q}_0)$ ausrechnen:

$$\begin{aligned} a_k(\mathbf{Q}_0) &= \sum_{l \neq g} \frac{\langle \psi_g(\mathbf{q}, \mathbf{Q}) | \frac{\partial H_e}{\partial Q_k} | \psi_l(\mathbf{q}, \mathbf{Q}) \rangle}{E_g - E_l} M_{l,f}(\mathbf{Q}) \bigg|_{\mathbf{Q}=\mathbf{Q}_0} \\ &+ \sum_{l' \neq f} M_{g,l'}(\mathbf{Q}) \frac{\langle \psi_{l'}(\mathbf{q}, \mathbf{Q}) | \frac{\partial H_e}{\partial Q_k} | \psi_f(\mathbf{q}, \mathbf{Q}) \rangle}{E_f - E_{l'}} \bigg|_{\mathbf{Q}=\mathbf{Q}_0}. \end{aligned} \quad (5.4)$$

Diese Koeffizienten können nur unter zwei Bedingungen nicht vernachlässigt werden: (1) Die beiden über den Operator $\frac{\partial H_e}{\partial Q_k}$ koppelnden Zustände g und l oder l' und f müssen

energetisch nahe beieinander liegen, weil die Nenner $E_g - E_l$ beziehungsweise $E_f - E_{l'}$ in solch einem Falle klein werden. (2) Die Ausdrücke $M_{l,f}(\mathbf{Q})$ oder $M_{g,l'}(\mathbf{Q})$ müssen ungleich Null sein. Beim Phthalocyanin ist eine Kopplung zwischen den beiden Zuständen S_1^x und S_1^y denkbar, da zwischen beiden ein geringer Energieunterschied besteht (ca. 1500 cm^{-1}) und da der Koeffizient $M_{g,l'}(\mathbf{Q})$ für den Übergang $S_0 \leftrightarrow S_1^y$ immerhin halb so groß ist wie $M_{g,f}(\mathbf{Q})$ für den Übergang $S_0 \leftrightarrow S_1^x$ [THN97]. S_1^y gehört zur irreduziblen Darstellung b_{2u} [THN97]. Damit der Ausdruck $\langle \psi_{l'}(\mathbf{q}, \mathbf{Q}) | \frac{\partial H_e}{\partial Q_k} | \psi_f(\mathbf{q}, \mathbf{Q}) \rangle$ von 0 verschieden wird, muß der Kopplungsoperator $\frac{\partial H_e}{\partial Q_k}$ zur irreduziblen Darstellung b_{1g} gehören (denn $b_{3u} \times b_{2u} = b_{1g}$). H_e ist der elektronische Hamiltonoperator und somit totalsymmetrisch. Folglich muß Q_k zur Darstellung b_{1g} gehören und auf diese Art werden Schwingungen dieser Darstellung im Spektrum sichtbar. Da S_1^y der irreduziblen Darstellung b_{2u} angehört, folgt aus $M_{g,l'}(\mathbf{Q}) = \langle \psi_g(\mathbf{q}, \mathbf{Q}_0) | \mu(\mathbf{q}) | \psi_{l'}(\mathbf{q}, \mathbf{Q}_0) \rangle$, daß auch $\mu(\mathbf{q})$ zur b_{2u} Darstellung gehören muß. Damit ist $\mu(\mathbf{q})$ entlang der molekularen y -Achse polarisiert und für solche Herzberg-Teller erlaubten Übergänge gilt, daß die oben eingeführte Größe $p = I_{\parallel}/I_{\perp}$ den Wert 0,5 annimmt, wiederum bei Nachweis des Fluoreszenzlichtes auf einem Franck-Condon erlaubten Übergang. Dies konnte in einer Argonmatrix unter anderem für die beiden Linien mit einer Schwingungsenergie von 178 und 475 cm^{-1} beobachtet werden [BE79] (siehe Abbildung 5.4). Deshalb werden die beiden Übergänge in Heliumtröpfchen bei $176,6$ und $473,1 \text{ cm}^{-1}$ wegen der Ähnlichkeit zum Spektrum in einer Argonmatrix der Darstellung b_{1g} zugeschrieben (siehe Tabelle 5.1). In [PJ99] wurde im Düsenstrahlspektrum zumindest eine Linie bei 476 cm^{-1} einer b_{1g} Schwingung zugeordnet aus einem Vergleich des Anregungsspektrums von Phthalocyanin mit den Anregungsspektren von Zn-, Mg- und ClAl-Phthalocyanin. Eine Schwingungsprogression, also Übergänge in höhere Quanten einer Schwingung außer $v = 1$ konnte beim Fluoreszenzanregungsspektrum von Phthalocyanin nicht beobachtet werden.

Die Tatsache, daß sich die Schwingungsfrequenzen in Heliumtröpfchen von den in der Gasphase und in einer Argonmatrix gemessenen kaum unterscheiden (siehe Tabelle 5.1), zeigt, daß die Matrixumgebung, sei es nun festes Argon oder flüssiges Helium, die Schwingungen des eingelagerten Moleküls nicht beeinflußt. Einige der Schwingungslinien konnten mit einer Lorentzfunktion angepaßt werden (siehe Abbildung 5.6). Das ist ein Hinweis darauf, daß die homogenen Effekte über die inhomogene Beiträge durch den Einfluß der Heliumumgebung dominieren. Die Lebensdauer des Ausgangszustandes, des tiefsten Schwingungszustandes von S_0 , ist unendlich, insofern kann aus der Linienbreite direkt auf die Lebensdauer des angeregten Zustandes geschlossen werden. In der 3. Spalte der Tabelle 5.1 sind die Linienbreiten $\Delta\tilde{\nu}_L$ und in der 4. Spalte die daraus bestimmten Lebensdauern $\tau = 1/2\pi c \Delta\tilde{\nu}_L$ aufgeführt.

Die Ursprungslinie (0_0^0 -Bande) besitzt die weitaus größte Intensität im Vergleich zu den Schwingungslinien des Spektrums [LSK⁺04]. Die vibronischen Übergänge werden nur dann deutlich sichtbar, wenn die 0_0^0 -Bande bereits stark gesättigt ist, wie in der Abbildung 5.2 der Fall (ca. 100 mW/cm^2 Laserleistung). Die Dominanz des Ursprungs im Vergleich zu den Schwingungsübergängen wird damit erklärt, daß sich die Potentiale des elektronischen Grundzustandes S_0 und des ersten elektronisch angeregten Zustandes S_1^x

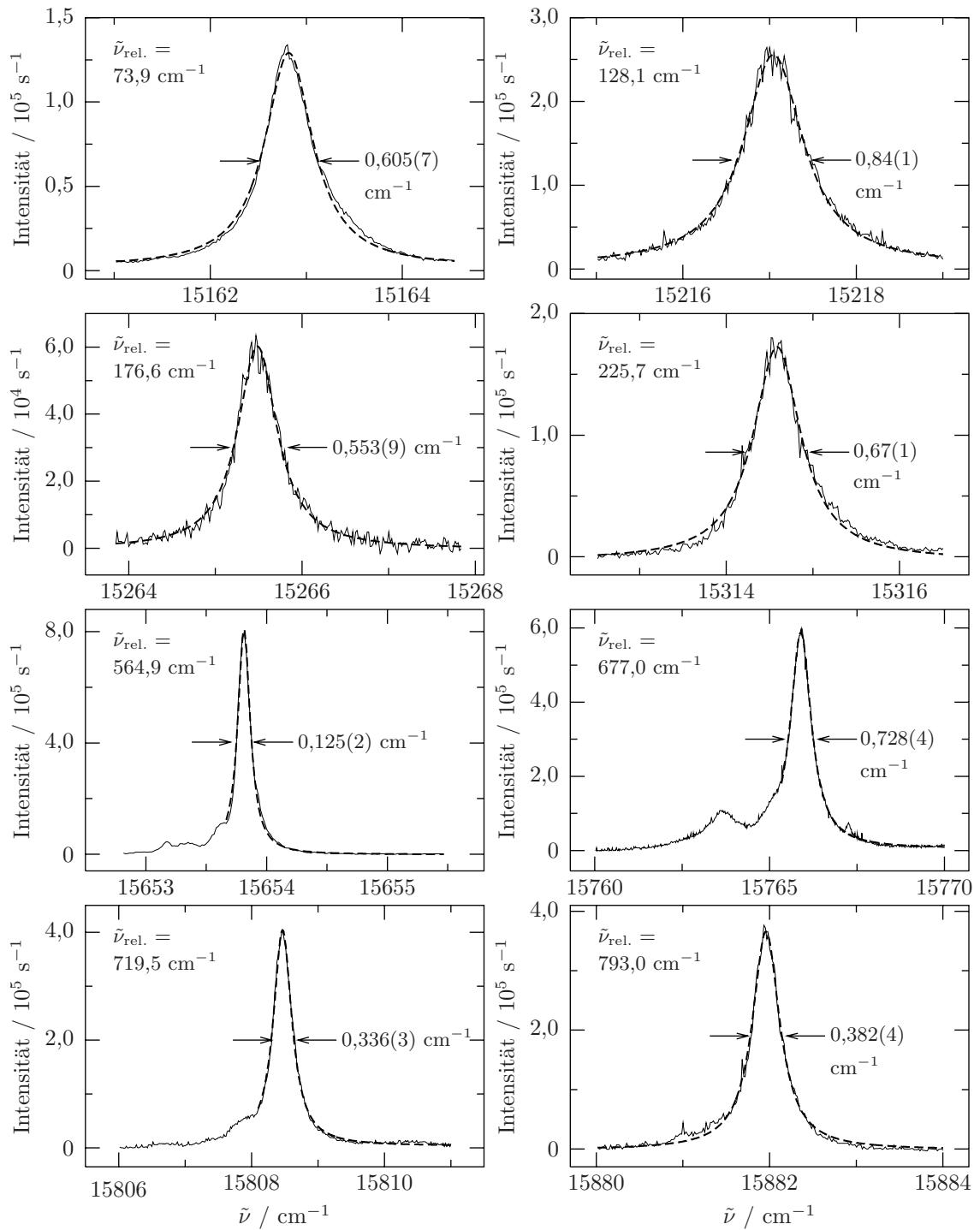


Abb. 5.6: Eine Auswahl von Schwingungslinien des Fluoreszenzanregungsspektrums von Phthalocyanin in Heliumtröpfchen ($\bar{N} \approx 20000$). Die dünne Linie ist das gemessene Spektrum, die dicke gestrichelte eine angepaßte Lorentzfunktion. Die Lorentzlinienbreite $\Delta\tilde{\nu}_L$ und die Schwingungsenergie $\tilde{\nu}_{\text{rel.}}$ sind angegeben.

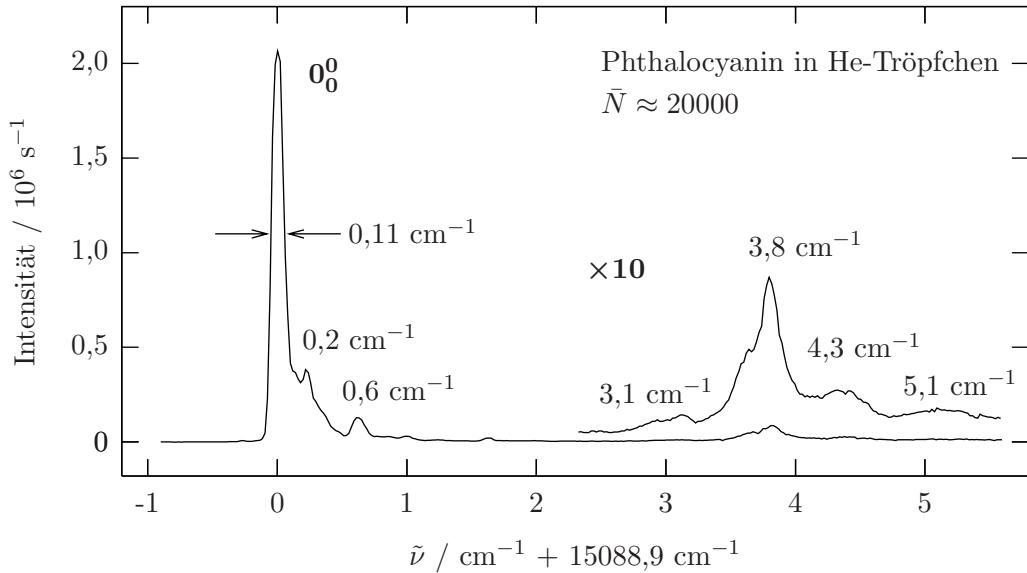


Abb. 5.7: Ursprung des Fluoreszenzanregungsspektrums von Phthalocyanin in Heliumtröpfchen der mittleren Größe $\bar{N} \approx 20000$.

so sehr ähneln, daß die Wellenfunktion des Ausgangszustandes des Anregungsspektrums, des tiefsten Schwingungszustandes von S_0 , und die Wellenfunktionen der verschiedenen Schwingungszustände von S_1^x nahezu orthogonal zueinander stehen und damit die Franck-Condon-Faktoren für solche Übergänge sehr klein sind. Diese Beobachtung ist typisch für große organische Moleküle wie Phthalocyanin.

In der Abbildung 5.7 ist der Ursprung und dessen nächste Umgebung noch einmal in einem größeren Maßstab als in der Abbildung 5.2 dargestellt. Blauverschoben von der 0_0^0 -Bande befinden sich im Abstand von $0,2 \text{ cm}^{-1}$ und $0,6 \text{ cm}^{-1}$ zwei schwächere Linien, deren Intensität ähnliches Sättigungsverhalten zeigt wie die Intensität der 0_0^0 -Bande. Die Linie bei $0,6 \text{ cm}^{-1}$ ist deutlich vom Ursprung getrennt und besitzt 6,4 % von dessen Intensität. Es ist bekannt, daß bei Tetracen in Heliumtröpfchen der elektronische Übergang derjenigen Moleküle, bei denen ein ^{12}C gegen ein ^{13}C Atom ausgetauscht ist, um $0,3 \text{ cm}^{-1}$ ins Blaue verschoben ist im Vergleich zum Übergang des ^{12}C isotopenreinen Moleküls [HTLV01]. Es liegt also die Vermutung nahe, daß die Linie, die sich beim Phthalocyanin in einem Abstand von $0,6 \text{ cm}^{-1}$ zur 0_0^0 Bande befindet, solch eine „Isotopenline“ ist, die zu einem Phthalocyaninmolekül gehört, bei dem eines der 32 C-Atome durch ein ^{13}C Atom ersetzt ist. Legt man die natürliche Häufigkeit von ^{13}C zugrunde (1,1 %), dann besitzen 25,0 % aller Phthalocyaninmoleküle ein ^{13}C -Isotop. Der beobachtete elektronische Übergang ist ein $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergang. Läßt man den Einfluß der beiden H Atome im Zentrum des Moleküls außer Acht, kann man die 32 C-Atome in 4 Gruppen je 8 äquivalenter Atome einteilen (Bezeichnung 1 bis 4 in der Abbildung 5.8). Die Linie bei $0,6 \text{ cm}^{-1}$ besitzt

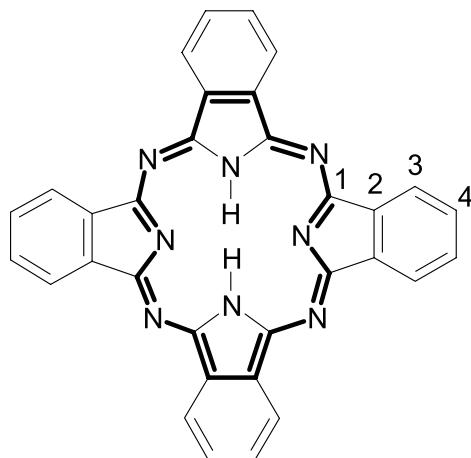


Abb. 5.8: Struktur des Phthalocyanins. Die dick gezeichneten Bindungen bilden das π -System. Die mit 1 bis 4 bezeichneten C-Atome sitzen auf den möglichen 4 voneinander unterscheidbaren Positionen unter Vernachlässigung des Einflusses der H-Atome in der Mitte des Moleküls.

$6,4\% \approx 25,0\% \div 4$ der Intensität der Linie bei $15088,9\text{ cm}^{-1}$. Von dem Intensitätsverhältnis her gesehen, ist es plausibel, die Linie bei $0,6\text{ cm}^{-1}$ solch einer „Isotopenline“ zuzuordnen, bei der ein ^{12}C Atom in einer der vier Gruppen gegen ein ^{13}C Atom ausgetauscht ist.

Im Abstand von $3,8\text{ cm}^{-1}$ blauverschoben zum Ursprung befindet sich ein Maximum der Phononenseitenbande [HTLV02], die bei der Laserleistung von 100 mW/cm^2 ca. 4 % der Intensität der 0_0^0 -Bande besitzt. Die Übergangswahrscheinlichkeit der Phononenseitenbande ist viel kleiner als die der 0_0^0 -Bande, deshalb ist die Phononenseitenbande bei einer Leistung des Anregungslasers von 100 mW/cm^2 noch nicht gesättigt, während dies beim Ursprung, dem rein molekularen Übergang, bereits der Fall ist. Um die Struktur der Phononenseitenbande sichtbar zu machen, ist der entsprechende Frequenzbereich in der Abbildung 5.7 um einen Faktor 10 gegenüber dem Ursprung vergrößert dargestellt. Man erkennt weitere Maxima bei $3,1$; $4,3$ und $5,1\text{ cm}^{-1}$. Von der Phononenseitenbande des Glyoxals in Heliumtröpfchen, die mit der Dispersionskurve für Elementaranregungen von superflüssigem ^4He simuliert werden konnte [HMT⁺96] (siehe Abschnitt 4.3), unterscheidet sich die Phononenseitenbande des Phthalocyanins in zwei Punkten. Zum einen ist der Abstand zum rein molekularen Übergang kleiner und zum anderen sind deutliche Strukturen innerhalb der Phononenseitenbande sichtbar, die beim Glyoxal nicht beobachtet worden sind. Dies wird darauf zurückgeführt, daß beim Phthalocyanin nicht ausschließlich die Elementaranregungen von superflüssigem Helium sichtbar werden, sondern Anregungen eines molekülähnlichen Systems aus dem eingelagerten Fremdteilchen und einer Schicht aus fest an dasselbe gebundenen Heliumatomen [HTLV02].

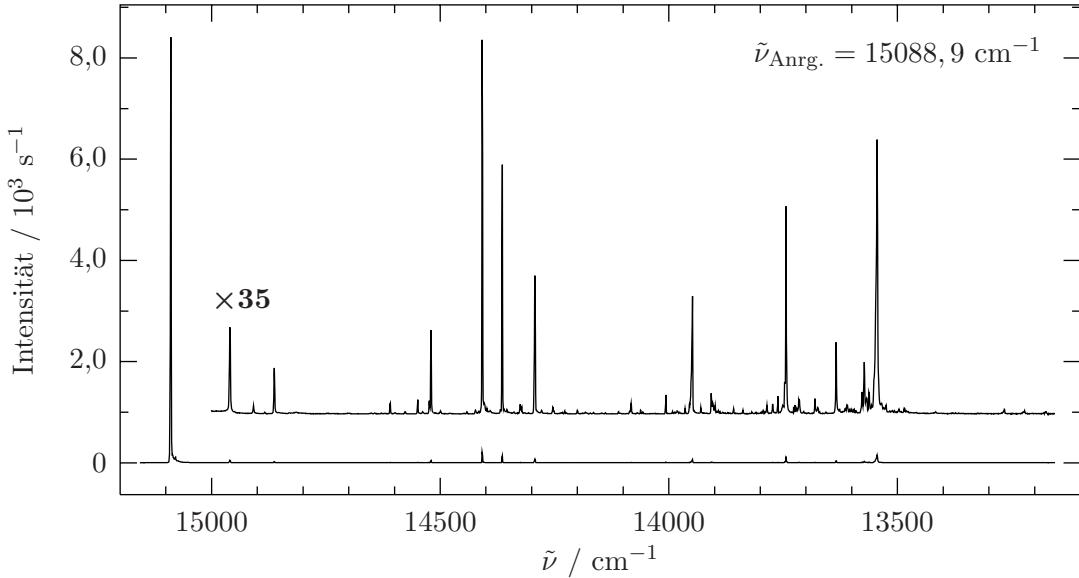


Abb. 5.9: Emissionsspektrum von Phthalocyanin in Heliumtröpfchen der mittleren Größe $\bar{N} \approx 20000$ nach Anregung auf dem 0_0^0 -Übergang ($\tilde{\nu}_{\text{Anrg.}} = 15088,9 \text{ cm}^{-1}$).

5.3 Emissionsspektrum bei Anregung auf dem 0_0^0 -Übergang

In der Abbildung 5.9 ist das Emissionsspektrum bei Anregung auf dem Ursprung des Fluoreszenzanregungsspektrums (0_0^0 -Übergang) zu sehen ($\tilde{\nu}_{\text{Anrg.}} = 15088,9 \text{ cm}^{-1}$). Zur Aufnahme dieses Emissionsspektrums sowie aller im Folgenden gezeigten wurden dieselben Bedingungen zur Erzeugung der Heliumtröpfchen sowie zu deren Dotierung mit Phthalocyanin gewählt wie zur Aufnahme des Fluoreszenzanregungsspektrums aus der Abbildung 5.2. Der Spektrograph war mit dem Gitter mit 1200 Strichen pro mm ausgerüstet, so daß eine Spalte des CCD-chips im abgebildeten Spektralbereich von 13100 bis 15200 cm^{-1} über ein Frequenzintervall von etwa $0,7 \text{ cm}^{-1}$ integrierte (siehe Abbildung 3.2). Alle im folgenden angegebenen Frequenzen von Emissionssignalen sind somit mit einer Ungenauigkeit von $0,7 \text{ cm}^{-1}$ behaftet. Weiter rotverschoben von dem in der Abbildung 5.9 gezeigten Frequenzbereich wurden keine weiteren Linien signifikanter Intensität mehr gefunden.

Der Ursprung des Emissionsspektrums nach Anregung auf dem 0_0^0 -Übergang ist das intensitätsreichste Signal am blauen Rand des in der Abbildung 5.9 dargestellten Frequenzbereiches und liegt bei 15089 cm^{-1} . Bei identischer Gitterstellung wurden direkt hintereinander sowohl das Emissionsspektrum als auch das Streulicht des Anregungslasers bei abgestelltem Heliumtröpfchenstrahl gemessen. Ein Spektralbereich von 20 cm^{-1} dieser beiden Spektren um den Ursprung des Emissionsspektrums ist in der Abbildung 5.10 zu sehen. Das Streulichtsignal ist von dem darüber gezeigten Emissionssignal abgezogen worden. In der Abbildung 5.10 ist deutlich zu erkennen, daß das Streulicht des Anregungslasers und der Ursprung des Emissionsspektrums eine identische spektrale Verteilung aufweisen. Es wird also direkt auf der Anregungsfrequenz Emission beobachtet und

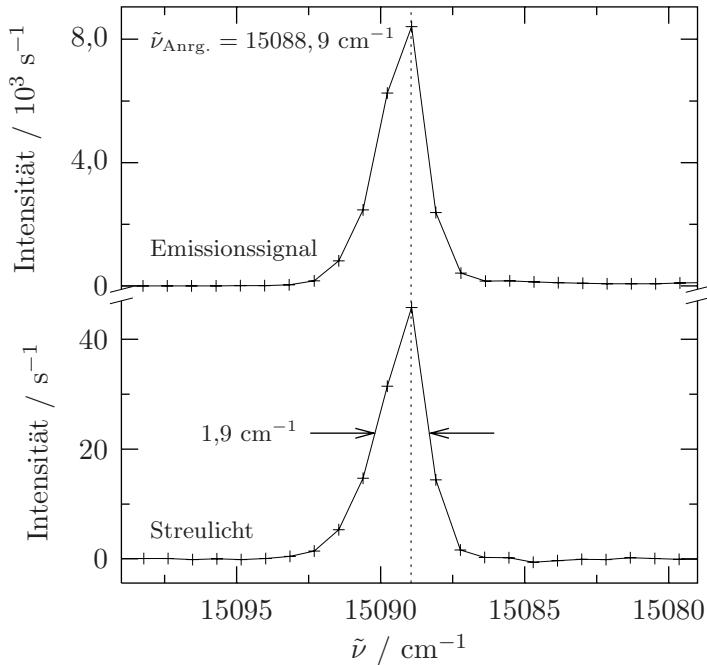


Abb. 5.10: Ursprung des Emissionsspektrums von Phthalocyanin in Heliumtröpfchen nach Anregung auf dem 0_0^0 -Übergang ($\tilde{\nu}_{\text{Anrg.}} = 15088,9 \text{ cm}^{-1}$) und dazugehöriges Laserstreulicht (vergleiche Abbildung 3.3). Im Spektrographen wurde das 1200/mm Gitter eingesetzt.

damit ist dieser Übergang des elektronischen $S_1^x \leftrightarrow S_0$ -Überganges sowohl der Ursprung des Anregungsspektrums als auch der Ursprung dieses Emissionsspektrums. Das Emissionssignal bei der Frequenz des Ursprungs ist circa 180 Mal intensiver als das Streulicht derselben Frequenz. Im Emissionsspektrum nach Anregung auf dem 0_0^0 -Übergang werden also Übergänge aus dem durch die Anregung populierten Schwingungsgrundzustand des elektronischen S_1^x -Zustandes sichtbar. Der Ursprung des Emissionsspektrums endet als 0_0^0 -Übergang im Schwingungsgrundzustand von S_0 , von dem die Anregung ausgingen ist. Alle weiteren Linien des Emissionsspektrums rotverschoben zum Ursprung stellen Übergänge aus dem Schwingungsgrundzustand von S_1^x in verschiedene Schwingungszustände des elektronischen Grundzustandes S_0 dar.

Die Schwingungsübergänge des Emissionsspektrums nach Anregung auf dem 0_0^0 -Übergang sind viel schwächer als der Ursprung des Emissionsspektrums. Der stärkste Schwingungsübergang bei 14408 cm^{-1} besitzt nur 2,5 % der Intensität der Ursprungslinie. Um die schwächeren Linien des Spektrums besser sichtbar zu machen, ist in der Abbildung 5.9 der entsprechende Frequenzbereich um den Faktor 35 vergrößert dargestellt. Der große Intensitätsunterschied zwischen der 0_0^0 -Bande und den übrigen Linien im Emissionsspektrum ist, wie oben diskutiert, eine Folge der ähnlichen Molekülstruktur beider elektronischen Zustände. Das Energieniveauschema in der Abbildung 5.11 verdeutlicht das Zustande-

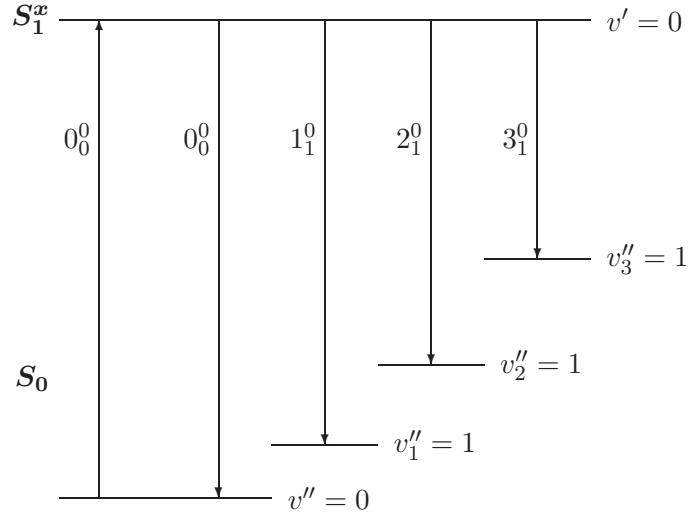


Abb. 5.11: Schaubild zur Verdeutlichung der Übergänge, die beim Emissionsspektrum von Phthalocyanin in Heliumtröpfchen bei Anregung auf dem Ursprung des Fluoreszenzanregungsspektrums (0_0^0 -Übergang) sichtbar werden. Ausgehend vom tiefsten Schwingungszustand von S_1^x , der durch die Anregung direkt besetzt wird, werden Übergänge beobachtet, die in den verschiedenen Schwingungszuständen von S_0 enden.

kommen des Emissionsspektrums nach Anregung auf dem 0_0^0 -Übergang. Die Frequenzdifferenzen zwischen den verschiedenen Y_1^0 -Übergängen und dem 0_0^0 -Übergang entsprechen den Frequenzen der Schwingungsmoden des elektronischen Grundzustandes S_0 .

In der Abbildung 5.10 wird deutlich, daß das Streulicht durch den Anregungslaser mit der Frequenz von $15088,9 \text{ cm}^{-1}$ und der spektralen Breite von $3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ im Spektrographen als Signal einer Breite von $1,9 \text{ cm}^{-1}$ sichtbar wird. Die Form dieses Signals stellt die Apparatefunktion dar. Die stärksten Linien des Emissionsspektrums in der Abbildung 5.9 zeigen dieselbe Linienform wie das Signal in der Abbildung 5.10. Die beobachteten Linienformen dieser Übergänge sind daher ausschließlich apparativ bedingt und erlauben keine Rückschlüsse auf die zugehörige homogene Verbreiterung oder auf die inhomogene Verbreiterung durch die Heliumumgebung.

In der Abbildung 5.12 sind das Fluoreszenzanregungsspektrum und das Emissionspektrum bei Anregung auf dem 0_0^0 -Übergang einander gegenübergestellt. Beide Spektren zeigen ein gleichgroßes Frequenzintervall von circa 1900 cm^{-1} . Die Frequenzachse verläuft bei den beiden Spektren entgegengesetzt und die beiden Ursprungslinien überlappen. So lassen sich für beide Spektren die Schwingungsfrequenzen vom gemeinsamen Ursprung aus vergleichend ablesen. Es ist deutlich zu erkennen, daß im Bereich bis zu 1000 cm^{-1} entfernt vom Ursprung die Linien des Anregungsspektrums und des Emissionsspektrums nahezu deckungsgleich sind (Spiegelsymmetrie). Diese Beobachtung ist eine Folge der

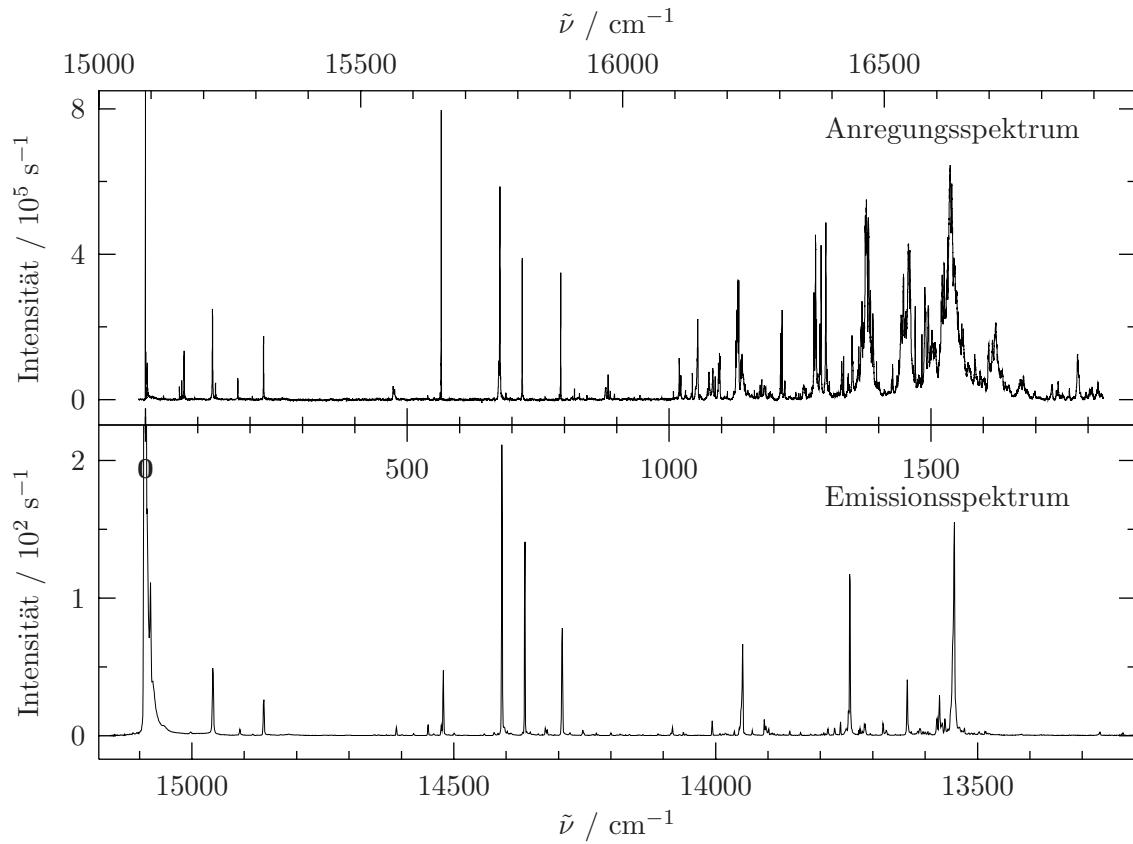


Abb. 5.12: Vergleich des Fluoreszenzanregungsspektrums mit dem Emissionsspektrum nach Anregung auf dem 0_0^0 -Übergang von Phthalocyanin in Heliumtröpfchen ($\tilde{\nu}_{\text{Anrg.}} = 15088,9 \text{ cm}^{-1}$).

Ähnlichkeit der Molekülgeometrie und der Potentiale im S_0 und S_1^x Zustand. Jenseits von 1000 cm^{-1} bezüglich des gemeinsamen Ursprungs ist die Liniendichte im Anregungsspektrum erheblich größer als im Emissionsspektrum. Das liegt daran, daß in diesem Frequenzbereich des Anregungsspektrums die einzelnen Schwingungszustände des S_1^x mit den tiefsten Schwingungszuständen des S_1^y mischen. Der elektronische Grundzustand hingegen ist völlig ungestört. Beim Fluoreszenzanregungsspektrum können die Intensitäten der Schwingungsübergänge durch Erhöhung der Leistung des Anregungslasers gegenüber der Intensität der 0_0^0 Bande vergrößert werden, weil ab einer bestimmten Laserleistung der 0_0^0 Übergang gesättigt wird, die anderen Übergänge jedoch nicht. Das ist beim Emissionsspektrum nicht möglich, hier werden die Intensitätsverhältnisse allein durch die Verhältnisse der Franck-Condon-Faktoren bestimmt.

In der Tabelle 5.2 sind sowohl die absoluten Frequenzen der einzelnen Linien des Emissionsspektrums wie auch die daraus abzulesenden Schwingungsfrequenzen angegeben. Die Schwingungsfrequenzen des elektronischen Grundzustandes S_0 zeigen gegenüber

$\tilde{\nu}$ / cm $^{-1}$	$\tilde{\nu}_{\text{rel.}}(S_0)$ / cm $^{-1}$	$\tilde{\nu}_{\text{rel.}}(S_1^x)$ / cm $^{-1}$	$\Delta\tilde{\nu}_{\text{rel.}}(S_0 \text{ zu } S_1^x)$ in %	$\tilde{\nu}_G$ / cm $^{-1}$	$\tilde{\nu}_{\text{Ar}}$ / cm $^{-1}$	Zuordnung
15089	0	0,0	0,0	0	0	0_0^0
15002	87	73,9	-15,1	90		
<u>14960</u>	129	128,1	-0,7	132		a_g
14908	181	176,6	-2,4	184		b_{1g}
<u>14863</u>	226	225,7	-0,1	231		a_g
14610	480	473,1	-1,4	484		b_{1g}
14549	540					
<u>14520</u>	569	564,9	-0,7	574	571	a_g
<u>14408</u>	681	677,0	-0,6	685	685	a_g
<u>14364</u>	725	719,5	-0,8	729	728	a_g
<u>14293</u>	796	793,0	-0,4	799	799	a_g
14083	1007			1012		
14007	1083			1087		
<u>13949</u>	1141	1131,0	-0,9	1144	1142	
13907	1182			1189	1185	
<u>13744</u>	1346			1346	1350	
13715	1375			1375		
13680	1409			1413		
13634	1455			1456		
13573	1517			1517		
<u>13544</u>	1545	1536,5	-0,6	1545	1546	a_g

Tab. 5.2: Aufgelistet sind die Übergangsfrequenzen $\tilde{\nu}$ einiger prominenter Linien des Emissionsspektrums von Phthalocyanin in Heliumtröpfchen bei Anregung auf dem Ursprung des Fluoreszenzanregungsspektrums ($\tilde{\nu}_{\text{Anrg.}} = 15088,9 \text{ cm}^{-1}$). Die stärksten Linien sind unterstrichen. Die Frequenzen konnten mit einer Genauigkeit von $0,7 \text{ cm}^{-1}$ bestimmt werden. Relativ zum Ursprung bei $\tilde{\nu}_0 = 15089 \text{ cm}^{-1}$ ergeben sich die mit $\tilde{\nu}_{\text{rel.}}$ bezeichneten Frequenzen ($\tilde{\nu}_{\text{rel.}} = \tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}$). Diese stellen die Schwingungsfrequenzen des elektronischen Grundzustandes S_0 dar. Zum Vergleich sind die Schwingungsfrequenzen des elektronisch angeregten Zustandes S_1^x im Heliumtröpfchen $\tilde{\nu}_{\text{rel.}}(S_1^x)$ angegeben. $\Delta\tilde{\nu}_{\text{rel.}}$ stellt die prozentuale Differenz zwischen diesen beiden Werten dar. Außerdem sind die Schwingungsfrequenzen von S_0 aufgeführt, die aus Emissionsspektren von Phthalocyanin im Düsenstrahl ($\tilde{\nu}_G$ [FHL81]) und in einer Argonmatrix ($\tilde{\nu}_{\text{Ar}}$ [BE79]) bestimmt worden sind. Die Zuordnung einiger Schwingungen zur a_g - beziehungsweise b_{1g} -Darstellung nach [BE79] wurde auf Grund der Ähnlichkeit von Anregungsspektrum und Emissionsspektrum vom elektronisch angeregten Zustand S_1^x auf den elektronischen Grundzustand S_0 übertragen.

den ebenfalls aufgelisteten Schwingungsfrequenzen des S_1^x Zustandes nur geringe Abweichungen. Auf Grund der Ähnlichkeit der Schwingungsstruktur des S_0 und S_1^x wird die Zuordnung einiger Schwingungszustände zur totalsymmetrischen Darstellung a_g sowie zur Herzberg-Teller-aktiven Darstellung b_{1g} vom angeregten elektronischen Zustand auf den Grundzustand übertragen.

Das Emissionsspektrum von Phthalocyanin in Heliumtröpfchen bei Anregung auf dem 0_0^0 -Übergang hat bis auf eine globale Verschiebung dieselbe Gestalt wie die entsprechenden Spektren aus dem Düsenstrahl [FWL79, FHL81] oder aus einer Argonmatrix [BE79]. In der Tabelle 5.2 sind zum Vergleich die entsprechenden Schwingungsfrequenzen aufgeführt. Wie bereits im Anregungsspektrum beobachtet wurde, werden die molekularen Schwingungen von der umgebenden Matrix in ihrer Frequenz nicht beeinflußt.

5.4 Emissionsspektren bei Anregung auf Schwingungsübergängen

In diesem Kapitel werden die Emissionsspektren des Phthalocyanins in Heliumtröpfchen nach Anregung auf Schwingungsübergängen des $S_1^x \leftarrow S_0$ elektronischen Überganges diskutiert. Vorneweg gestellt wird eine Beschreibung der Emissionsspektren des isolierten Phthalocyanins im Düsenstrahl [FHL81], weil die dabei gemachten Beobachtungen für die Interpretation der Emissionsspektren von Phthalocyanin in Heliumtröpfchen von Bedeutung sind.

Emissionsspektren des isolierten Phthalocyanins [FHL81]

Nach Anregung auf dem 0_0^0 -Übergang wird im Düsenstrahl ein Emissionsspektrum beobachtet, dessen Ursprung mit der Anregungsfrequenz zusammenfällt. Wie in Heliumtröpfchen bildet auch beim isolierten Molekül der 0_0^0 -Übergang sowohl den Ursprung des Anregungsspektrums als auch den Ursprung desjenigen Emissionsspektrums, das nach Anregung auf dem 0_0^0 -Übergang zu beobachten ist (siehe linkes Schema in der Abbildung 5.13). Die Emissionsspektren nach vibronischer Anregung weisen eine integrale Rotverschiebung zwischen 5 und 65 cm^{-1} gegenüber dem Emissionsspektrum nach Anregung auf dem 0_0^0 -Übergang auf. Die relativen Positionen sowie die relativen Intensitäten aller Linien in den Emissionsspektren sind annähernd unabhängig von der Anregungsfrequenz. Diese Beobachtung wird damit erklärt, daß nach einer Anregung in ein Schwingungsniveau v'_X des elektronisch angeregten Zustandes ein Übergang mit $\Delta v = 0$ (X_1^1 -Übergang) in das entsprechende Schwingungsniveau v''_X des elektronischen Grundzustandes stattfindet. Rotverschoben dazu werden Kombinationsmoden aus diesem X_1^1 -Übergang und den aus dem Emissionsspektrum nach Anregung auf dem 0_0^0 -Übergang bekannten Schwingungsmoden des S_0 beobachtet (siehe rechtes Schema in der Abbildung 5.13). Die Potentiale des elektronisch angeregten Zustandes und des elektronischen Grundzustandes sind sich zwar sehr ähnlich, wie bereits mehrfach erwähnt wurde, jedoch nicht völlig gleich. Deshalb besitzen die X_1^1 -Übergänge für jede Normalmode eine mit zunehmender Schwin-

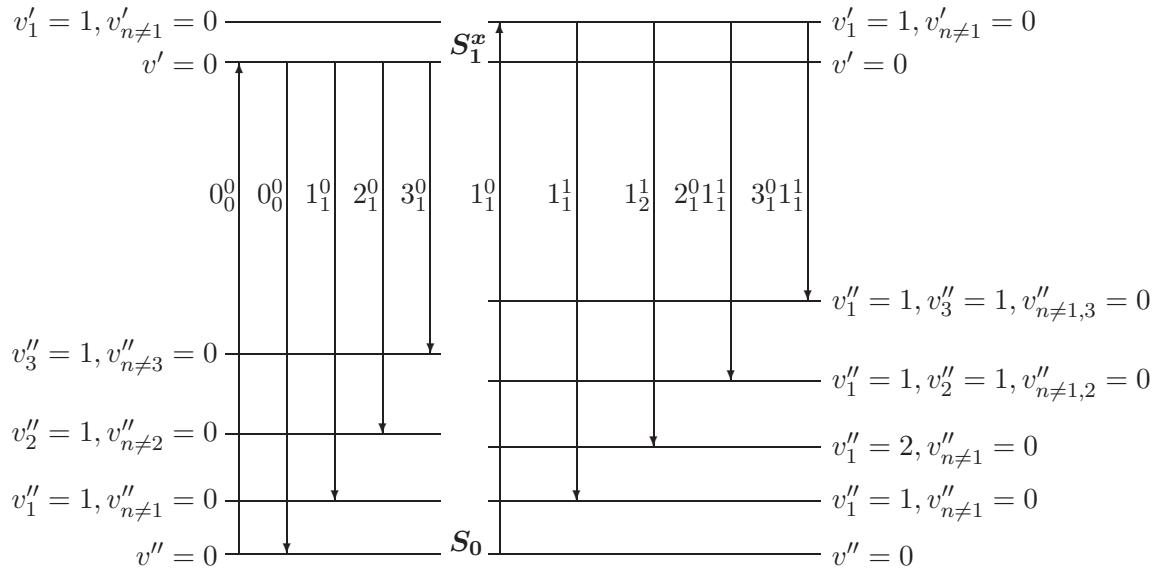


Abb. 5.13: Die in Emission sichtbaren Übergänge des freien Phthalocyanins nach Anregung auf dem 0_0^0 -Übergang (linke Seite) und nach vibronischer Anregung (rechte Seite). Das Phthalocyanin emittiert in beiden Fällen direkt aus dem durch die Anregung besetzten Zustand [FHL81]. Die Energien der Emissionsübergänge sind in beiden Schemata identisch.

gungsenergie abnehmende Frequenz. Das macht sich in einer ansteigenden integralen Rotverschiebung der Emissionsspektren bei zunehmender Überschußenergie bemerkbar. Als Überschußenergie wird die Differenz aus der Anregungsenergie in einen Schwingungszustand des S_1 und der Energie der 0_0^0 -Bande bezeichnet. Einher mit der Rotverschiebung des Düsenstrahlemissionsspektrums geht eine Vergrößerung der Linienbreite auf bis zu 60 cm^{-1} aller darin vorkommenden Übergänge mit zunehmender Anregungsenergie. Diese Verbreiterung der Linien wird mit intramolekularer Schwingungsumverteilung (englisch: *intramolecular vibrational redistribution IVR*) erklärt. Das Molekül strahlt nicht ausschließlich aus dem angeregten Schwingungszustand, sondern zusätzlich aus anderen Schwingungszuständen, die nach Umverteilung der Schwingungsenergie besetzt worden sind. Im Spektrum äußert sich dieser Effekt durch Aufspaltung beziehungsweise durch Verbreiterung der Linien des Emissionsspektrums.

Emissionsspektren des Phthalocyanins in Heliumtröpfchen

In der Abbildung 5.14 ist das Emissionsspektrum bei Anregung auf dem vibronischen Übergang bei $15314,6 \text{ cm}^{-1}$ im Frequenzbereich von 15400 bis 13450 cm^{-1} dargestellt. Die mit „L“ gekennzeichnete Linie kann vollständig dem Laserstreulicht bei der Anregungsfrequenz von $15314,6 \text{ cm}^{-1}$ zugeordnet werden. Die blaueste Emissionslinie und damit der Ursprung des Spektrums liegt bei 15089 cm^{-1} . In den Abbildungen 5.15 und 5.16 sind

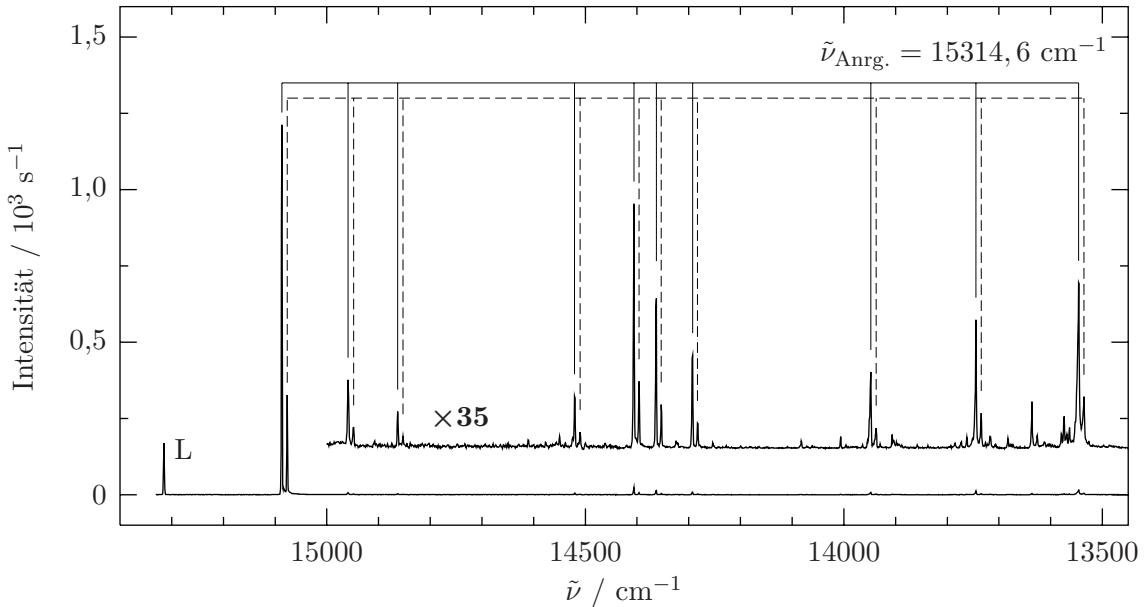


Abb. 5.14: Emissionsspektrum von Phthalocyanin in Heliumtröpfchen der mittleren Größe $\bar{N} \approx 20000$ bei Anregung auf dem Schwingungsübergang bei $\tilde{\nu}_{\text{Anrg.}} = 15314,6 \text{ cm}^{-1}$. Die mit „L“ bezeichnete Linie ist Streulicht vom Anregungslaser und markiert damit die Anregungsfrequenz $\tilde{\nu}_{\text{Anrg.}}$. Die beiden Kämme zeigen die Positionen der stärksten Linien des *ersten* Emissionsspektrums (durchgezogener Kamm) und des *zweiten* Emissionsspektrums (gestrichelter Kamm) an.

insgesamt 12 Emissionsspektren über einen Frequenzbereich von 15150 bis 13450 cm^{-1} zu sehen. Die jeweilige Anregungsfrequenz ist angegeben. Das unterste Spektrum in der Abbildung 5.16 entstand bei Anregung des eingelagerten Phthalocyanins mit drei verschiedenen UV-Linien des Argon-Ionen Lasers (28480 cm^{-1} , 28450 cm^{-1} und 27480 cm^{-1}). Bei diesen Anregungsfrequenzen erfolgt ein Übergang des Phthalocyanins in höhere elektronische Zustände. Die quasi kontinuierliche Zustandsdichte in diesem Frequenzbereich erfordert keine exakte Abstimmung des Lasers auf eine einzelne Resonanz. Die in diesem Emissionsspektrum mit „L“ bezeichneten Linien sind Streulicht vom Anregungslaser, das in zweiter Ordnung, also bei der Hälfte der Frequenz, im Emissionsspektrum sichtbar wird. Die Linienformen der Emissionsübergänge in Heliumtröpfchen sind identisch mit dem Signal, das durch Laserstreuung im Spektrographen hervorgerufen wird (siehe unteres Signal in der Abbildung 5.10). Das zeigt, daß die Linienform der Emissionssignale apparativ bedingt ist.

Außer beim ersten Spektrum in der Abbildung 5.15, das nach Anregung auf dem 0_0^0 -Übergang bei $15088,9 \text{ cm}^{-1}$ gemessen wurde, liegen in den Abbildungen 5.15 und 5.16 die jeweiligen Anregungsfrequenzen weit außerhalb des dargestellten Frequenzbereiches. Im Falle der Anregung auf einem vibronischen Übergang konnte zwischen der jeweiligen Anregungsfrequenz und der Linie bei 15089 cm^{-1} , die in allen Emissionsspektren zu sehen

ist, in keinem der in den Abbildungen 5.15 und 5.16 aufgeführten Spektren ein Signal gefunden werden, das Phthalocyanin hätte zugeordnet werden müssen. Das auf der jeweiligen vibronischen Anregungsfrequenz selber gemessene Signal kann ausschließlich dem Streulicht des Lasers zugeschrieben werden. Der Übergang bei 15089 cm^{-1} stellt damit die blaueste aller beobachteten Linien in den Emissionsspektren von Phthalocyanin in Heliumtröpfchen dar. Ab 15000 cm^{-1} sind die Emissionsspektren in den Abbildungen 5.15 und 5.16 um den Faktor 33 vergrößert dargestellt.

Die verschiedenen Frequenzbereiche der Emissionsspektren nach Anregung auf den unterschiedlichen Übergängen wurden bei gleichbleibender Gitterstellung des Spektrographen direkt hintereinander gemessen. Die einzelnen Emissionslinien waren dabei stets mit identischer Intensitätsverteilung auf exakt denselben Spalten des CCD-chips zu beobachten. Damit steht fest, daß sie unabhängig von der Anregungsfrequenz stets dieselben Übergangsfrequenzen besitzen. Insbesondere war der Ursprung der Emissionsspektren auf denselben Spalten des CCD-chips zu beobachten wie das Laserstreu Licht bei Anregung auf dem 0_0^0 -Übergang bei $15088,9 \text{ cm}^{-1}$. Trotz Anregung auf einem beliebigen Schwingungsübergang wird also jedesmal der aus dem Anregungsspektrum bekannte 0_0^0 -Übergang im Emissionsspektrum sichtbar.

Die auffälligste Eigenschaft der Emissionsspektren von Phthalocyanin in Heliumtröpfchen besteht darin, daß alle Linien in den Heliumtröpfchenspektren paarweise auftauchen. Der Frequenzabstand innerhalb dieser Linienpaare ist über das gesamte Emissionsspektrum hinweg identisch und beträgt $10,3(\pm 0,4) \text{ cm}^{-1}$. Die Ungenauigkeit von $0,4 \text{ cm}^{-1}$ stellt die Standardabweichung dar, die sich bei der Mittelung der Frequenzdifferenzen mehrerer Linienpaare eines Emissionsspektrums ergibt, und röhrt im wesentlichen von dem durch die Breite der Spalten des CCD-chips bestimmten Auflösungsvermögen des Spektrographen her. Die relative Intensität der beiden Komponenten jedes Linienpaars ist für jede einzelne Anregungsfrequenz konstant. Für verschiedene Anregungsfrequenzen unterscheidet sich die relative Intensität aller Linienpaare in der Weise, daß die rotverschobene Komponente mit zunehmender Anregungsenergie gegenüber der blauverschobenen stetig an Intensität hinzugewinnt (siehe Abbildungen 5.15 und 5.16). Im Folgenden soll deshalb von einem *ersten* und einem *zweiten* Emissionsspektrum die Rede sein, wie durch die beiden Kämme in der Abbildung 5.14 verdeutlicht wird. Das erste Emissionsspektrum bildet sich jeweils aus den blauen Linien aller Linienpaare und baut sich auf der Linie bei 15089 cm^{-1} auf, die dieselbe Frequenz wie der Ursprung des Anregungsspektrums besitzt. Das zweite Emissionsspektrum wird jeweils von den roten Linien aller Linienpaare gebildet und ist damit um $10,3(\pm 0,4) \text{ cm}^{-1}$ gegenüber dem ersten Emissionsspektrum ins Rote verschoben, zeigt aber ansonsten die gleichen Intensitätsverhältnisse der einzelnen Linien untereinander. Der Ursprung des zweiten Emissionsspektrums liegt bei 15079 cm^{-1} . Die integrale Intensität dieses zweiten Spektrums gegenüber der des ersten nimmt mit steigender Anregungsenergie zu (siehe Abbildung 5.17), bis bei Anregung im Quasikontinuum ($27480, 28450$ und 28480 cm^{-1}) das erste Spektrum gegenüber dem zweiten nur noch 6,2 % der Intensität besitzt. Bereits bei Anregung auf dem Ursprung ist das zweite Emissionsspektrum sichtbar. Es hat nur 1,4 % der Intensität des ersten Spektrums und

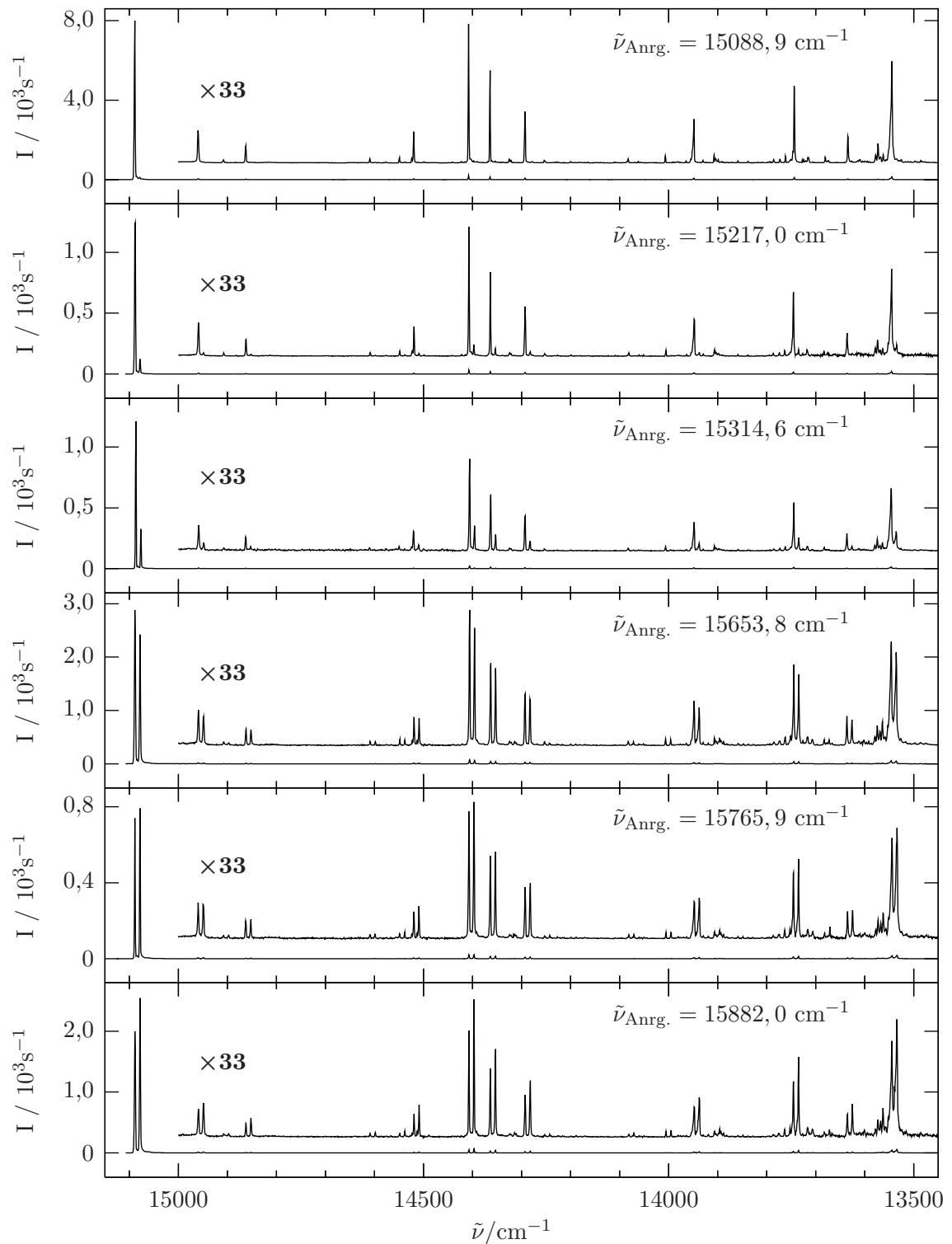


Abb. 5.15: Emissionsspektren von Phthalocyanin in Heliumtröpfchen ($\bar{N} \approx 20000$) bei Anregung auf dem 0_0^0 -Übergang sowie verschiedenen Schwingungsübergängen des Anregungsspektrums. Die jeweilige Anregungsfrequenz ist angegeben.

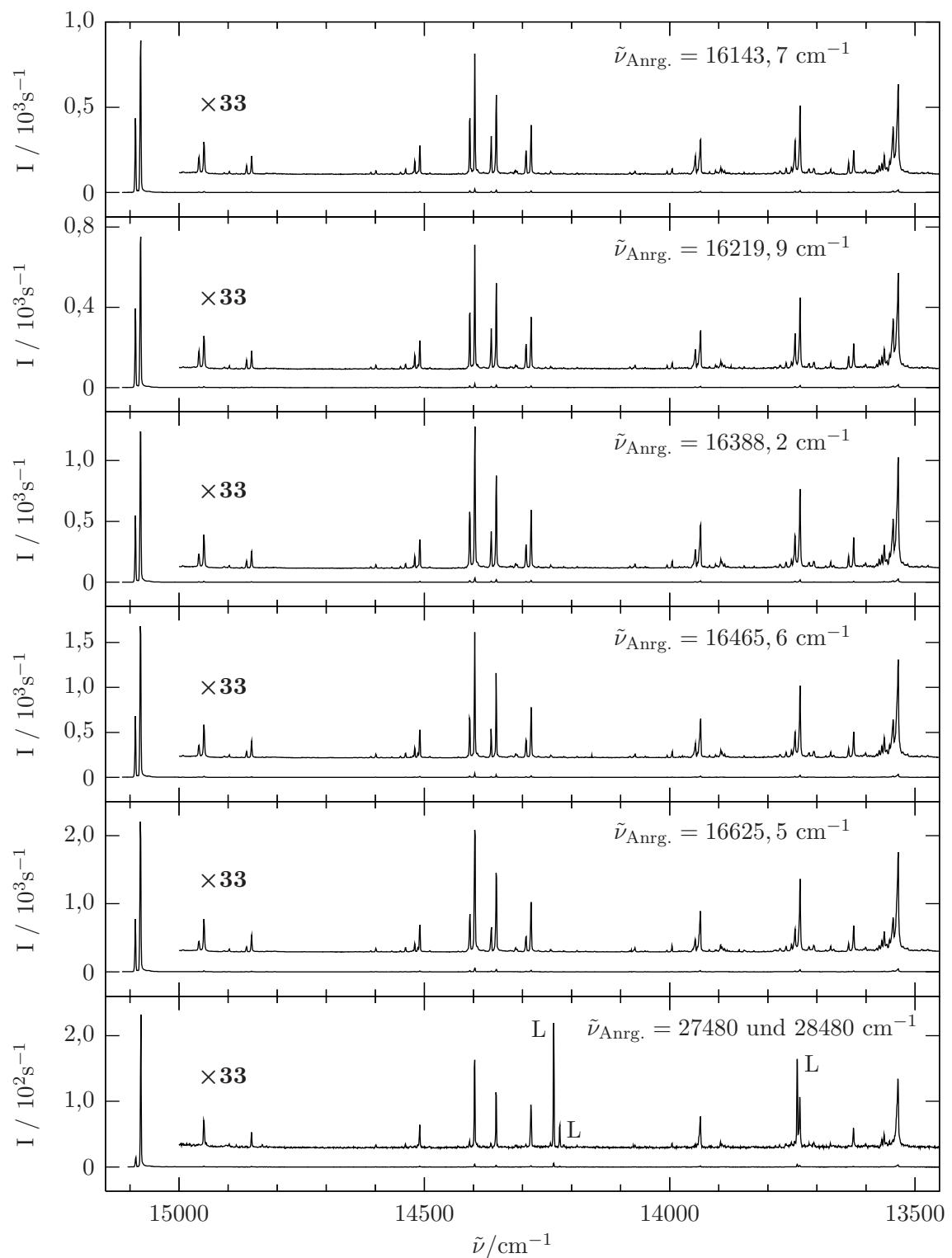


Abb. 5.16: Emissionsspektren von Phthalocyanin in Heliumtröpfchen ($\bar{N} \approx 20000$) bei Anregung auf Schwingungsübergängen des Anregungsspektrums sowie im UV bei Anregung im Kontinuum. Die jeweilige Anregungsfrequenz ist angegeben.

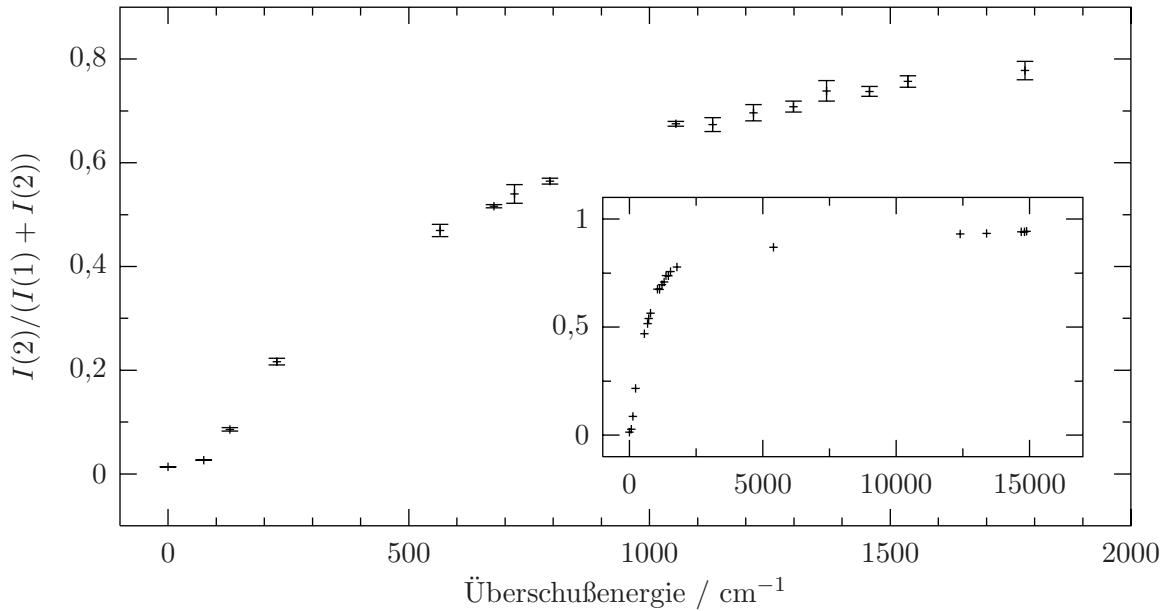


Abb. 5.17: Verhältnis der Intensität des zweiten Emissionsspektrums $I(2)$ zur Summe aus den Intensitäten des ersten und des zweiten Emissionsspektrums $I(1) + I(2)$ aufgetragen gegen die Überschußenergie. Die Überschußenergie ist die Differenz aus der Anregungsenergie und der Energie der 0_0^0 -Bande bei $15088,9\text{ cm}^{-1}$. Die Fehlerbalken stellen die Standardabweichung dar, die sich bei Bestimmung des Quotienten $I(2)/(I(1) + I(2))$ aus vier verschiedenen Linienelementen des Emissionsspektrums ergibt. Das kleine Spektrum zeigt den Verlauf von $I(2)/(I(1) + I(2))$ bis zu einer Überschußenergie von 15000 cm^{-1} .

nur die Ursprungslinie bei 15079 cm^{-1} ist deutlich zu beobachten, da diese im Vergleich zu den übrigen Linien des Spektrums die größte Intensität besitzt. Ein genaue Analyse des Emissionsspektrums bei Anregung auf dem Ursprung zeigt jedoch, daß neben dem Ursprung des zweiten Emissionsspektrums auch die anderen dazu rotverschobenen vibronischen Linien vorhanden sind. Das Intensitätsverhältnis zwischen dem ersten und zweiten Emissionsspektrum sowie der Frequenzunterschied zwischen beiden sind unabhängig von der Leistung des Anregungslasers, der Tröpfchengröße und dem Dampfdruck des Phthalocyanins in der Einlagerungszelle.

Der Vergleich der Emissionsspektren von Phthalocyanin in Heliumtröpfchen mit solchen aus dem Düsenstrahl erlaubt Rückschlüsse auf das Energieniveauschema zur Beschreibung des Aufspaltungseffektes in Heliumtröpfchen. Im Düsenstrahl zeigen die Emissionsspektren bei zunehmender Anregungsenergie eine globale Rotverschiebung zwischen 5 und 65 cm^{-1} , weil Fluoreszenz aus dem jeweils durch die Anregung besetzten Zustand in der Art erfolgt, wie es in der rechten Hälfte der Abbildung 5.13 zu sehen ist. Im Heliumtröpfchen zeigen die Emissionsspektren unabhängig von der Anregungsfrequenz stets dieselben absoluten Übergangsfrequenzen. Eine Frequenzverschiebung in der Größenordnung

zwischen 5 und 65 cm^{-1} hätte mit dem zur Verfügung stehenden Spektrographen in jedem Fall gemessen werden können. Daraus wird gefolgert, daß in Heliumtröpfchen keine Fluoreszenz aus dem durch die Anregung bevölkerten Schwingungszustand erfolgt, sondern stets aus denselben Zuständen unabhängig von der Anregungsfrequenz. Da der Ursprung des ersten Emissionsspektrums dieselbe Frequenz hat wie der aus dem Anregungsspektrum bekannte 0_0^0 -Übergang, wird geschlossen, daß das erste Emissionsspektrum unabhängig von der Anregungsenergie von dem durch die Anregung auf dem 0_0^0 -Übergang besetzbaren Zustand ausgeht. Bevor die Übergänge des ersten Emissionsspektrums stattfinden, muß deshalb nach Anregung auf einem Schwingungsübergang jegliche Schwingungsenergie des Phthalocyanins in das Heliumtröpfchen dissipieren und das Molekül somit in das tiefste Schwingungsniveau von S_1^x übergehen, das durch Anregung auf dem 0_0^0 -Übergang direkt populiert werden kann. Von diesem Zustand geht das erste Emissionsspektrum aus und es entspricht Übergängen in die verschiedenen Schwingungszustände des elektronischen Grundzustandes S_0 , wie es bereits bei der Diskussion des Emissionsspektrums nach Anregung auf dem 0_0^0 -Übergang besprochen wurde. Diese Interpretation ist im Einklang mit der Beobachtung, daß in Heliumtröpfchen bei Anregung auf immer höheren vibronischen Übergängen anders als im Düsenstrahl keine Vergrößerung der Linienbreite auf bis zu 60 cm^{-1} beobachtet wurde und somit kein Hinweis auf eine der Emission vorausgehende intramolekulare Schwingungsumverteilung des Phthalocyanins in Heliumtröpfchen existiert. Verschiebt man das zweite Emissionsspektrum um $10,3\text{ cm}^{-1}$ ins Blaue, überlappen alle Linien mit denen des ersten Emissionsspektrums. Auch das relative Intensitätsverhältnis aller Linien zueinander ist in beiden Emissionsspektren identisch. Unterschiedlich ist nur, abhängig von der Anregungsenergie, die integrale Intensität des zweiten Emissionsspektrums verglichen mit der des ersten. Daraus wird geschlossen, daß beim zweiten Emissionsspektrum genauso wie beim ersten, Übergänge ausschließlich von einem und demselben Zustand ausgehen und in den verschiedenen Schwingungsniveaus des elektronischen Grundzustandes enden. Im Folgenden soll erläutert werden, welche Energien die Ausgangs- und Endzustände des zweiten Emissionsspektrums bezüglich derer des ersten Emissionsspektrums besitzen und wieso identische molekulare Übergänge in den beiden Emissionsspektren trotzdem unterschiedliche absolute Übergangsfrequenzen aufweisen können.

In der Abbildung 5.18 werden das Anregungsspektrum von Phthalocyanin in Heliumtröpfchen und das Emissionsspektrum nach Anregung auf dem vibronischen Übergang bei $15653,8\text{ cm}^{-1}$ (siehe Abbildung 5.15) im Frequenzbereich von 15078 bis $15093,5\text{ cm}^{-1}$ miteinander verglichen. Die Frequenzskala des Anregungsspektrums entspricht den vom Lasersystem angezeigten Werten, die Skala des Emissionsspektrums wurde durch Eichung mit der Ar/Ne-Lampe erstellt. Sämtliche Linien im Anregungsspektrum rotverschoben zum Ursprung bei $15088,9\text{ cm}^{-1}$ konnten Komplexen aus einem Phthalocyaninmolekül und einem Wassermolekül beziehungsweise einem Stickstoffmolekül zugeordnet werden. Das Wasser beziehungsweise der Stickstoff stammen aus dem Hintergrundgas in der Vakuumkammer. Die Zuordnung der Komplexe erfolgte nach dem im Kapitel 3.4 beschriebenen Verfahren durch gezieltes Einlagern von Wasser oder Stickstoff zusammen mit einem

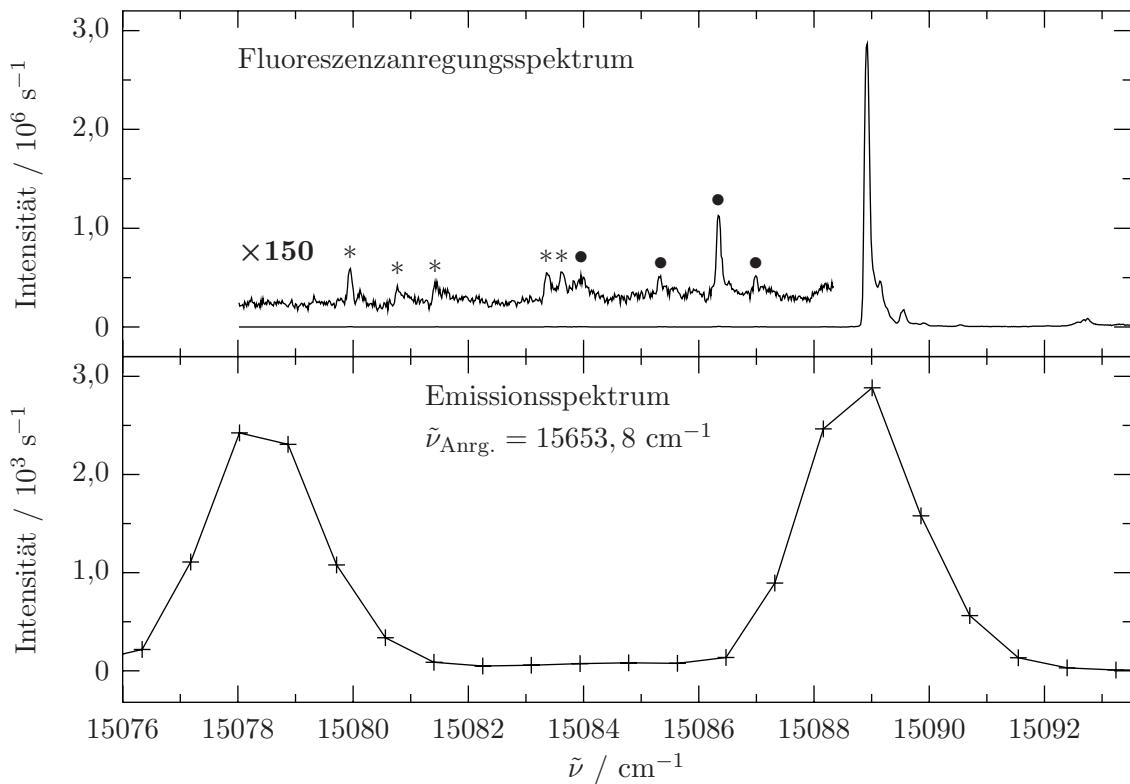


Abb. 5.18: Vergleich des Fluoreszenzanregungsspektrums von Phthalocyanin in Heliumtröpfchen mit dem Emissionsspektrum nach Anregung auf dem vibronischen Übergang bei $15653,8 \text{ cm}^{-1}$. Die mit einem Stern (*) gekennzeichneten Linien gehören zu dem Komplex aus Phthalocyanin und einem Wassermolekül, die mit einem Punkt markierten Signale (●) zu einem Komplex aus Phthalocyanin und Stickstoff.

Phthalocyaninmolekül in die Heliumtröpfchen.

Der Ursprung des ersten Emissionsspektrums, das Signal bei 15089 cm^{-1} besitzt dieselbe Frequenz wie der Ursprung des Anregungsspektrums. Der zugehörige Übergang ist also sowohl in Emission als auch in Anregung zu sehen. Das Signal zu Rausch Verhältnis des Ursprungs des Anregungsspektrums bei $15088,9 \text{ cm}^{-1}$ betrug bei dem in der Abbildung 5.18 gezeigten Spektrum 17700. Eine im Anregungsspektrum eventuell vorhandene Linie bei $15079(\pm 0,7) \text{ cm}^{-1}$, der Frequenz des Ursprungs des zweiten Emissionsspektrums, hätte also 17700 Mal schwächer sein müssen als die Linie bei $15088,9 \text{ cm}^{-1}$, um mit einem Signal zu Rausch Verhältnis von 1 nachgewiesen zu werden. Somit zeigen die Meßdaten, daß der Ursprung des zweiten Emissionsspektrums, anders als der Ursprung des ersten Emissionsspektrums, nicht in Anregung zu sehen ist. Daher müssen die Endzustände der Ursprünge des ersten und zweiten Emissionsspektrums verschieden sein. Mit der Annahme identischer molekularer Übergänge des ersten und zweiten Emissionsspektrums müssen

dann auch die Endzustände der vibronischen Übergänge im ersten und zweiten Emissionsspektrum verschieden sein.

Die Intensität eines Überganges hängt von der Übergangswahrscheinlichkeit und der Besetzungszahl ab. An den Übergängen des ersten und zweiten Emissionsspektrums sind bei unterschiedlicher Anregungsfrequenz immer dieselben Ausgangs- und Endzustände beteiligt, folglich müssen auch die Übergangswahrscheinlichkeiten unverändert bleiben. Die relativen integralen Intensitäten des ersten und zweiten Emissionsspektrums sind abhängig von der Anregungsenergie. Dafür verantwortlich kann also nur eine von der Anregungsenergie abhängige Besetzungszahl der Ausgangszustände des ersten und zweiten Emissionsspektrums sein. Daraus folgt zwingend, daß die Ausgangszustände des ersten und zweiten Emissionsspektrums verschieden sein müssen. Das zweite Emissionsspektrum ist bereits bei Anregung auf dem Ursprung des Fluoreszenzanregungsspektrums zu beobachten, also bei Anregung in den Ausgangszustand des ersten Emissionsspektrums. Folglich muß der Ausgangszustand des zweiten Emissionsspektrums energetisch tiefer liegen als derjenige des ersten Emissionsspektrums (siehe Abbildung 5.19). Damit das zweite Emissionsspektrum beobachtet werden kann, muß das in das Tröpfchen eingelagerte Molekül also nach der Anregung in einen Zustand relaxieren, der durch Anregung direkt nicht besetzbare ist, und von dort aus durch Fluoreszenz in weitere vor der Laseranregung nicht populierte Zustände übergehen. Speziell nach Anregung auf einem Schwingungsübergang des Anregungsspektrums geht das System, bevor Emission beobachtet wird, in zwei verschiedene Zustände über. Wie bereits diskutiert wurde, dissipiert zum einen die Schwingungsenergie in das Heliumtröpfchen und das System geht in den Schwingungsgrundzustand von S_1^x über, der durch Anregung direkt populiert werden kann und von dem das erste Emissionsspektrum ausgeht. Zum anderen kann zusätzlich eine Relaxation in einen zweiten Zustand stattfinden, der nicht durch Anregung direkt populiert werden kann und der den Ausgangszustand des zweiten Emissionsspektrums darstellt. Das Verzweigungsverhältnis der Besetzung der Ausgangszustände der beiden Emissionsspektren ist ausschließlich von der Anregungsenergie abhängig, was an der unterschiedlichen integralen Intensität des ersten und zweiten Emissionsspektrums bei Veränderung der Anregungsfrequenz deutlich wird (siehe Abbildung 5.17). Aus der Analyse der Emissionsspektren folgt also das in der Abbildung 5.19 dargestellte Energieniveauschema der an den Übergängen beteiligten Zustände.

Im Folgenden wird diskutiert, durch welchen Effekt die Zustände hervorgerufen werden, zwischen denen die Übergänge stattfinden, die im zweiten Emissionsspektrum von Phthalocyanin in Heliumtröpfchen beobachtet werden. Der Vergleich der Anregungs- und Emissionsspektren des Phthalocyanins in Heliumtröpfchen mit denen aus dem Düsenstrahl oder aus einer Argonmatrix zeigt, daß die Schwingungsfrequenzen des Moleküls durch die Umgebung nicht beeinflußt wird. Die absoluten Frequenzen der einzelnen Linien und somit die elektronische Übergangsfrequenz hingegen sind von der Umgebung des Moleküls abhängig. Die unterschiedlichen absoluten Übergangsfrequenzen des ersten und zweiten Emissionsspektrums werden deshalb einer unterschiedlichen Heliumumgebung zugeschrieben. Eine Veränderung der Heliumumgebung, die eine zusätzliche Rotverschiebung der

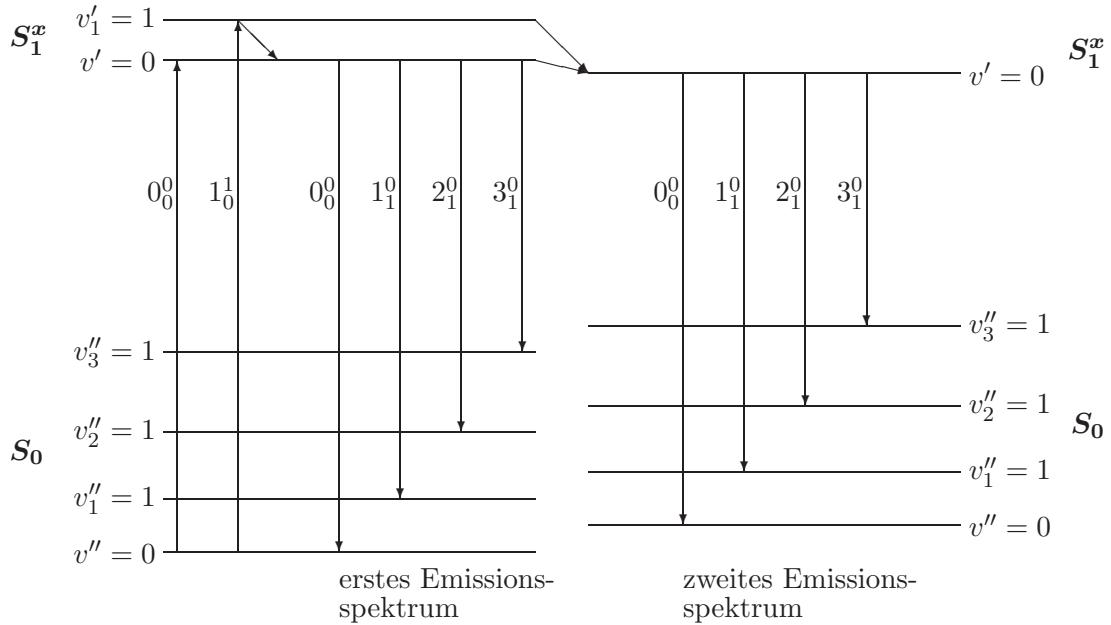


Abb. 5.19: Aus den Emissionsspektren folgendes Energieschema, das die Entstehung des ersten und zweiten Emissionsspektrums von Phthalocyanin in Heliumtröpfchen beschreibt. Die vertikalen Pfeile stehen für Anregung beziehungsweise Emission, die schrägen Pfeile für Relaxation, die nicht als Emission beobachtet wird. Fluoreszenz findet ausschließlich aus dem Schwingungsgrundzustand von S_1^x in die verschiedenen Schwingungszustände von S_0 statt. Das erste Emissionsspektrum geht von demjenigen Zustand aus, der durch Anregung auf dem Ursprung direkt besetzt wird. Der Ausgangszustand des zweiten Emissionsspektrums kann durch Anregung nicht direkt populiert werden, sondern nur durch Relaxation aus den jeweiligen Endzuständen der Anregungsübergänge. Nach Anregung auf einem Schwingungsübergang geht das System in die beiden Ausgangszustände des ersten und zweiten Emissionsspektrums über. Das Verzweigungsverhältnis hängt von der Überschußenergie ab.

elektronischen Übergangsenergie von $10,3 \text{ cm}^{-1}$ hervorruft, erfolgt auf elektronische Anregung des Moleküls. In der Abbildung 5.20 ist ein Modellpotential für die Konfiguration der Heliumumgebung des eingebetteten Moleküls zu sehen, das auf Grund der experimentellen Beobachtungen empirisch abgeleitet wurde.

Nach Einfang des Phthalocyaninmoleküls durch ein Heliumtröpfchen wird das Fremdteilchen auf die Tröpfchentemperatur von $0,38 \text{ K}$ gekühlt. Die Wechselwirkung zwischen dem Phthalocyaninmolekül und der Heliumumgebung wird durch die Dispersionswechselwirkung bestimmt. Kürzlich wurde in einer Diffusions-Monte-Carlo (DMC) Simulation berechnet, daß an ein Phthalocyaninmolekül auf jeder Seite des Moleküls jeweils 12 Heliumatome fest gebunden sein können [HWW04]. In einer Pfadintegral Simulation wurde speziell

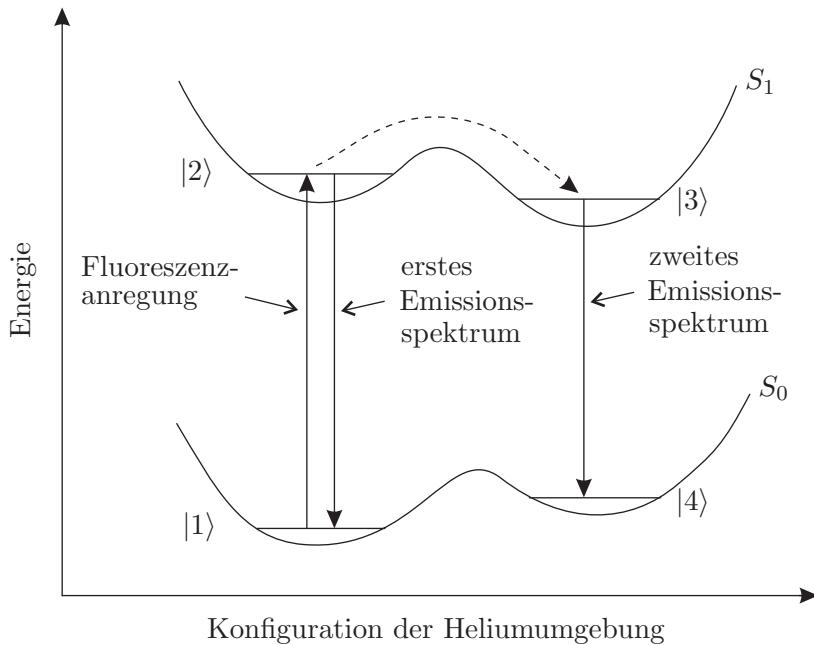


Abb. 5.20: Aus den experimentellen Ergebnissen abgeleitetes empirisches Potentialbild. Die beiden mit S_0 und S_1 bezeichneten Kurven stellen die potentielle Energie des Systems dar, das vom Phthalocyaninmolekül im S_0 oder S_1 -Zustand und seiner direkten Heliumumgebung gebildet wird, in Abhängigkeit von einer viel-dimensionalen Koordinate, die die Anordnung dieser direkten Heliumumgebung um das eingelagerte Molekül herum beschreibt. Die vier Niveaus $|1\rangle$ bis $|4\rangle$ sind quantenmechanische Zustände in dem Phthalocyanin-Heliumumgebung-Potential. Sie stehen für die Gesamtheit aller Molekülzustände, beispielsweise der verschiedenen Schwingungszustände in S_0 und S_1 . Das Anregungsspektrum und das erste Emissionsspektrum stellen Übergänge zwischen den Zuständen $|1\rangle$ und $|2\rangle$ dar, das zweite Emissionsspektrum wird von Übergängen zwischen den Zuständen $|3\rangle$ und $|4\rangle$ gebildet. Der gestrichelte Pfeil steht für die Relaxation der Heliumumgebung beim elektronisch angeregten Phthalocyanin. Das System Molekül-Heliumumgebung geht dabei vom Zustand $|2\rangle$ in den Zustand $|3\rangle$ über.

für das Benzol gezeigt, daß 2 Heliumatome, die sich ober- und unterhalb der Molekülebene in der Mitte des Sechsringes befinden, so fest an das Fremdteilchen gebunden sind, daß sie nicht mehr an den Permutationen mit den übrigen Heliumatomen des Tröpfchens teilnehmen und daher als nicht-superfluide bezeichnet werden [KW01]. Da Benzol als Baustein für größere Aromaten wie das Phthalocyanin betrachtet werden kann, muß davon ausgegangen werden, daß auch die Heliumatome in direkter Nachbarschaft zum Phthalocyanin in einer Art festen Schale an das Gastmolekül gebunden sind. Die Struktur und potenti-

elle Energie dieser Schale hängen vom Helium-Helium-Wechselwirkungspotential und vom Helium-Phthalocyanin-Wechselwirkungspotential ab. Nachdem das Fremdteilchen auf die Tröpfchentemperatur von 0,38 K abgekühlt ist, bildet sich die für das Phthalocyaninmolekül im S_0 -Zustand energetisch günstigste Schale aus. Der dann vorliegende Zustand des Systems Phthalocyanin-Heliumumgebung wird mit $|1\rangle$ bezeichnet, und das Phthalocyaninmolekül befindet sich wegen der niedrigen Temperatur im tiefsten Schwingungsniveau des Zustandes $|1\rangle$ (siehe Abbildung 5.20). Bei elektronischer Anregung des Phthalocyaninmoleküls in die verschiedenen Schwingungsniveaus des Zustandes S_1^x ändert sich die Heliumumgebung nicht. In der Born-Oppenheimer-Näherung handelt es sich dabei bezüglich der Heliumumgebung um einen senkrechten Übergang. Die Anregung führt in ein Niveau $|2\rangle$, ein elektrisch angeregter Zustand S_1^x mit der unveränderten Heliumumgebung des elektronischen Grundzustandes. Aus dem Zustand $|2\rangle$ kann das Molekül durch Fluoreszenz in den Zustand $|1\rangle$ zurückkehren, nachdem im Falle einer Anregung auf einem vibronischen Übergang die Überschußenergie in das Heliumtröpfchen dissipiert ist und das Molekül in den Schwingungsgrundzustand von $|2\rangle$ übergegangen ist. Die dann beobachtete Emission entspricht dem ersten Emissionsspektrum. Da die Struktur der Heliumumgebung um das eingelagerte Molekül vom Helium-Phthalocyanin-Wechselwirkungspotential abhängt und dieses durch den elektronischen Zustand des Phthalocyanins beeinflußt wird, ist es leicht nachvollziehbar, daß die für den elektronischen Grundzustand des Phthalocyanins energetisch günstigste Heliumkonfiguration für den elektronisch angeregten Zustand nicht mehr die energieärmste Form darstellt. Deshalb kann sich die Heliumumgebung in den für den elektronisch angeregten Zustand des Phthalocyanins energetisch günstigsten Zustand umlagern. Das beschreibt die Relaxation des Systems in den Zustand $|3\rangle$. Aus dem tiefsten Schwingungszustand von $|3\rangle$ wird wiederum ein vertikaler Übergang nach $|4\rangle$ beobachtet. Die daraus hervorgehende Emission bildet das zweite Emissionsspektrum. Der Zustand $|4\rangle$ bezeichnet ein Phthalocyaninmolekül im elektronischen Grundzustand und einer auf den elektronisch angeregten Zustand adaptierten Heliumumgebung.

Dieses empirische Relaxationsmodell ist aus den Beobachtungen in den Emissionspektren von Phthalocyanin in Heliumtröpfchen entwickelt worden. Es bleiben allerdings Fragen offen. So ist es nicht möglich, aus den vorhandenen Spektren abzuleiten, welche mikroskopische Veränderung genau die Umlagerung der Heliumumgebung im elektronisch angeregten Zustand des Phthalocyanins ausmacht und wieso diese Umlagerung durch Erhöhung der Anregungsenergie begünstigt wird. In einem mechanistischen Bild könnte man sich vorstellen, daß die vom Phthalocyanin in das Tröpfchen dissipierende Überschußenergie in Form einer Schallwelle durch die erste Schicht von Heliumatomen um das eingelagerte Molekül herum hindurchgeht. Je mehr Überschußenergie durch diese erste Schicht hindurchgeht, desto stärker wird diese gestört und erfährt deshalb umso eher eine Umlagerung. Eine Simulation dieses Prozesses erfordert ein exaktes Potential der Phthalocyanin-Helium-Wechselwirkung sowohl für den elektronischen Grundzustand als auch für den elektronisch angeregten Zustand. Diese Aufgabe konnte bislang noch nicht gelöst werden [HW03]. Einen starken Hinweis auf die Richtigkeit des empirischen Heliumrelaxationsmodells könnte allerdings aus einer Simulation der Struktur der ersten

Heliumschale um ein Phthalocyaninmolekül im S_0 -Zustand erhalten werden. Ein globales Energieminimum und weitere lokale Energieminima würden zumindest die prinzipielle Existenz mehrerer Heliumkonfigurationen zeigen, die in dem vorgestellten Modell postuliert werden.

5.5 Emissionsspektrum bei Anregung auf der Phononenseitenbande

Die Abbildung 5.21 (a) zeigt das Fluoreszenzanregungsspektrum von Phthalocyanin in Heliumtröpfchen ($\bar{N} \approx 20000$) im Frequenzbereich von 15076 bis 15094 cm^{-1} . In der Abbildung 5.21 (b) bis (d) sind die Ursprünge dreier Emissionsspektren von Phthalocyanin in Heliumtröpfchen ($\bar{N} \approx 20000$) im selben Spektralbereich zu sehen wie das Anregungsspektrum in (a). Anregung erfolgte auf dem Ursprung des Anregungsspektrums bei 15088,9 cm^{-1} (b), der Linie bei 15089,5 cm^{-1} (c) und dem Maximum der Phononenseitenbande bei 15092,7 cm^{-1} (d). Die gestrichelten senkrechten Linien kennzeichnen die verschiedenen Anregungsfrequenzen. Die Frequenzzeichnung der drei Emissionsspektrum in dem in der Abbildung 5.21 gezeigten Bereich erfolgte nicht mit der Ar/Ne-Eichlampe sondern mit Hilfe der Streulichtsignale der drei Anregungsfrequenzen bei 15088,9; 15089,5 und 15092,7 cm^{-1} . Dies war möglich, weil die drei in der Abbildung 5.21 (b) bis (d) dargestellten Spektren ohne Veränderung der Gitterstellung des Spektrographen gemessen wurden. Nach Anregung auf den beiden Frequenzen 15088,9 cm^{-1} (b) und 15089,5 cm^{-1} (c) wurde das Streulicht des Anregungslasers auf denselben Spalten beobachtet wie der jeweilige Ursprung der Emissionsspektren (vergleiche Abbildung 5.10). Anregung und Emission besitzen also jeweils identische Frequenzen. Nach Anregung auf der 0_0^0 -Bande des Anregungsspektrums bei 15088,9 cm^{-1} besaß das Streulicht 0,5 % der Intensität des Fluoreszenzlichtes, nach Anregung auf der Linie bei 15089,5 cm^{-1} waren es 7,4 %. Nach Anregung auf der Phononenseitenbande wurde keine Fluoreszenz auf der Anregungsfrequenz selber beobachtet. Die gezeigten Emissionsspektren sind streulichtkorrigiert.

Die Emissionssignale nach Anregung auf dem Ursprung bei 15088,9 cm^{-1} (b) sowie nach Anregung auf der Phononenseitenbande (d) wurden auf denselben Spalten des CCD-chips registriert, besitzen also beide dieselben Frequenzen. Für diese Beobachtung kann es zwei verschiedene Ursachen geben: (1) Die Überschußenergie nach Anregung auf der Phononenseitenbande dissipiert in die Heliumtröpfchen, so daß das System in den Zustand übergeht, der nach Anregung auf dem Ursprung des Fluoreszenzanregungsspektrums direkt besetzt wird. Deshalb wird dasselbe Emissionsspektrum wie nach Anregung auf dem Ursprung beobachtet. Das hieße, daß eine Dissipation der Energie von Elementaranregungen der direkten Heliumumgebung stattfände, ähnlich wie die Dissipation der Schwingungsenergie des eingelagerten Moleküls, die nach Anregung auf einem Schwingungsübergang des Anregungsspektrums beobachtet wird. (2) Es findet keine Dissipation der Energie der Elementaranregungen der Heliumumgebung statt und es werden die rein molekularen Übergänge unter Erhaltung der Phononenenergie beobachtet.

Durch einen Vergleich mit den Emissionsspektren des isolierten Moleküls ist sicher, daß

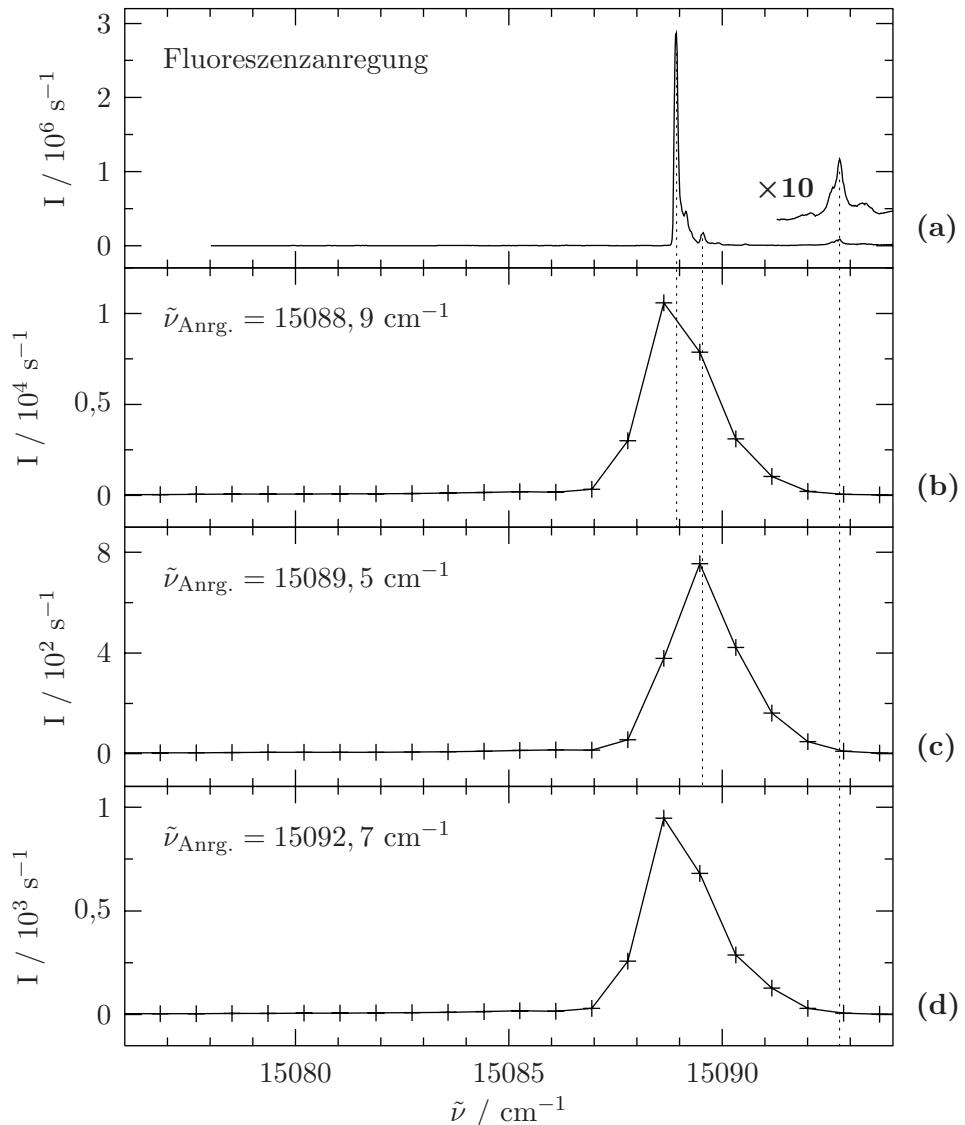


Abb. 5.21: (a) Fluoreszenzanregungsspektrum, (b)-(d) Emissionsspektren bei Anregung auf der 0_0^0 -Bande bei $15088,9\text{ cm}^{-1}$, auf $15089,5\text{ cm}^{-1}$ und auf dem Maximum der Phononenseitenbande bei $15092,7\text{ cm}^{-1}$ von Phthalocyanin in Heliumtröpfchen ($\bar{N} \approx 20000$). Die gestrichelten senkrechten Linien markieren die drei verschiedenen Anregungsfrequenzen.

nach Anregung auf einem Schwingungsübergang des Anregungsspektrums eine Dissipation der Schwingungsenergie des Moleküls in das Heliumtröpfchen stattfindet, so daß das Molekül in den Schwingungsgrundzustand des elektronisch angeregten Zustandes übergeht. Ein ähnlicher Vergleich kann für die Anregung auf der Phononenseitenbande nicht ange stellt werden, da das freie Molekül natürlich keine Phononenseitenbande besitzt. Deshalb

kann so zwischen den beiden oben dargestellten Szenarien nicht unterschieden werden. Allerdings macht die Tatsache, daß auf der Anregungsfrequenz selber keine Emission beobachtet wird, es sehr unwahrscheinlich, daß das beobachtete Emissionsspektrum von dem durch die Anregung besetzten Zustand ausgeht. Schließlich besitzt der Übergang aus diesem Zustand in den tiefsten Schwingungszustand von S_0 , von dem die Anregung aus gegangen ist, logischerweise eine endliche Übergangswahrscheinlichkeit und sollte deshalb auch in Emission sichtbar sein. Folglich ist das erste Modell, nach dem Emission erst nach Dissipation der Phononenenergie in das Heliumtröpfchen stattfindet, dem zweiten Modell zur Erklärung des Emissionsspektrums vorzuziehen.

Der Ursprung des Emissionsspektrums nach Anregung auf der Linie bei $15089,5 \text{ cm}^{-1}$ (c) ist um etwas weniger als eine Zeile ($< 0,7 \text{ cm}^{-1}$) gegenüber dem Ursprung des Emissionsspektrums nach Anregung auf dem Ursprung des Anregungsspektrums bei $15088,9 \text{ cm}^{-1}$ (b) ins Blaue verschoben. Diese Verschiebung entspricht ungefähr der Differenz der beiden Anregungsfrequenzen. Nach Anregung auf der Linie bei $15089,5 \text{ cm}^{-1}$ findet also auf keinen Fall eine Relaxation in den Zustand statt, der durch Anregung auf dem Übergang bei $15088,9 \text{ cm}^{-1}$ besetzt werden kann. Diese Beobachtung bestätigt die Interpretation der Linie bei $15089,5 \text{ cm}^{-1}$ als Übergang eines Phthalocyaninmoleküls, das eine andere Isotopenzusammensetzung besitzt und damit ein anderes Molekül mit eigenem elektronischen Ursprung darstellt (siehe Abschnitt 5.4).

5.6 Pump-Probe-Experimente an Phthalocyanin in Heliumtröpfchen

Aus den Emissionsspektren von Phthalocyanin in Heliumtröpfchen wurde das in der Abbildung 5.20 dargestellte empirische Potentialmodell abgeleitet. Danach relaxiert die Konfiguration der Heliumumgebung um das Phthalocyaninmolekül nach dessen Einlagerung in das Heliumtröpfchen vollständig in den für den elektronischen Grundzustand des Phthalocyanins energetisch günstigsten Zustand $|1\rangle$. Gleichzeitig mit der elektronischen Anregung des Phthalocyanins bleibt die Heliumumgebung unverändert ($|2\rangle \leftarrow |1\rangle$). Nach elektronischer Anregung in den Zustand $|2\rangle$ kann eine Relaxation der Heliumumgebung vom Zustand $|2\rangle$ in den Zustand $|3\rangle$ stattfinden. Das hat zur Folge, daß die Emissionsspektren des in Heliumtröpfchen eingelagerten Phthalocyanins verdoppelt auftreten ($|2\rangle \rightarrow |1\rangle$ und $|3\rangle \rightarrow |4\rangle$). Die Annahme eines metastabilen Zustandes $|4\rangle$ als Grundniveau des zweiten Emissionsspektrums legt nahe, in einem Pump-Probe-Experiment zu untersuchen, ob es möglich ist, ein Anregungsspektrum ausgehend vom Zustand $|4\rangle$ in den Zustand $|3\rangle$ zu beobachten. Entsprechend der Rotverschiebung des zweiten Emissionsspektrums gegenüber dem ersten, sollte die Anregung aus dem Schwingungsgrundzustand des Niveaus $|4\rangle$ in die verschiedenen Schwingungsniveaus des Zustandes $|3\rangle$ ein um $10,3 \text{ cm}^{-1}$ gegenüber dem Anregungsspektrum zwischen den Zuständen $|1\rangle$ und $|2\rangle$ rotverschobenes, sonst aber identisches Anregungsspektrum ergeben. In Anlehnung an die Nomenklatur des ersten und zweiten Emissionsspektrums wird das Anregungsspektrum vom Zustand $|4\rangle$ in den Zustand $|3\rangle$ als *zweites* Anregungsspektrum bezeichnet und das bereits bekann-

te Anregungsspektrum von $|1\rangle$ nach $|2\rangle$ als *erstes* Anregungsspektrum. Der Ursprung des zweiten Emissionsspektrums bei $15079 (\pm 0,7) \text{ cm}^{-1}$ entspricht dem Übergang vom tiefsten Schwingungsniveau von $|3\rangle$ ins tiefste Schwingungsniveau von $|4\rangle$. Der Ursprung des zweiten Anregungsspektrums, der umgekehrte Übergang vom tiefsten Schwingungszustand von $|4\rangle$ in den tiefsten Schwingungszustand von $|3\rangle$, sollte deshalb exakt dieselbe Frequenz wie der Ursprung des zweiten Emissionsspektrums besitzen.

Der tiefste Schwingungszustand von $|4\rangle$, von dem aus die Anregung in die verschiedenen Schwingungszustände von $|3\rangle$ beobachtet werden soll, ist nach der Einlagerung des Phthalocyanins in das Tröpfchen zunächst nicht besetzt. Um eine nennenswerte Besetzung dieses Zustandes zu erreichen, wird das in das Tröpfchen eingebettete Molekül mit den UV-Linien des Ar^+ -Lasers angeregt (28480 cm^{-1} , 28450 cm^{-1} und 27480 cm^{-1}). Dann findet, wie im untersten Spektrum der Abbildung 5.16 zu erkennen ist, eine starke Fluoreszenz auf dem Ursprung des zweiten Emissionsspektrums statt, so daß der Schwingungsgrundzustand von $|4\rangle$ effizient bevölkert wird. Falls die Lebensdauer dieses Zustandes ausreichend groß ist, sollte es möglich sein, mit einem weiteren abstimmbaren Laser ein Fluoreszenzanregungsspektrum dieses durch optisches Pumpen bevölkerten Zustandes zu messen.

In der Abbildung 5.22 sind im Spektralbereich von 15076 bis $15093,5 \text{ cm}^{-1}$ drei Spektren von Phthalocyanin in Heliumtröpfchen zu sehen. Das oberste (Abbildung 5.22 (a)) ist das gewöhnliche Fluoreszenzanregungsspektrum mit der intensitätsreichen 0_0^0 -Bande bei $15088,9 \text{ cm}^{-1}$. Der Bereich von 15078 bis $15088,3 \text{ cm}^{-1}$ ist gegenüber der Linie bei $15088,9 \text{ cm}^{-1}$ um den Faktor 150 vergrößert dargestellt (vergleiche Abbildung 5.18). In der Abbildung 5.22 (b) wird das Emissionsspektrum nach Anregung mit drei UV-Linien des Ar^+ -Lasers (28480 cm^{-1} , 28450 cm^{-1} und 27480 cm^{-1}) gezeigt, ein Ausschnitt aus dem untersten Spektrum in der Abbildung 5.16. Die Ursprünge des ersten und zweiten Emissionsspektrums bei 15089 und 15079 cm^{-1} sind deutlich zu erkennen. Das Signal bei 15079 cm^{-1} ist ca. 16 Mal stärker als das bei 15089 cm^{-1} . Die Abstände der Meßpunkte des Emissionsspektrums in der Abbildung 5.22 (b) sind durch die Breite der einzelnen Spalten des CCD-chips bestimmt. In der Abbildung 5.22 (c) schließlich ist das Pump-Probe-Spektrum (Differenzspektrum) dargestellt. Dazu wurden sowohl die festfrequenten UV-Linien des Ar^+ -Lasers als auch das durchstimmbare Licht des Dauerstrichfarbstofflasers antiparallel zueinander in das Nachweiszentrum eingekoppelt. Der Ar^+ -Laser wurde mit einem mechanischen Chopper mit einer Frequenz von $43,1 \text{ Hz}$ an- und ausgeschaltet. Mit dem Farbstofflaser wurde kontinuierlich eingestrahlt. Synchron und phasengleich zum Chopper wurde das Signal des Photomultipliers in zwei Kanäle des Photonenzählers gegeben und deren Differenz in Abhängigkeit von der Frequenz des Farbstofflasers gebildet. Zur Verbesserung des Signal zu Rausch Verhältnisses wurde bei konstanter Frequenz des Farbstofflasers die Differenz beider Kanäle des Photonenzählers über 200 An- und Abschaltzyklen des Ar^+ -Lasers gemittelt. Anschließend wurde dann die Frequenz des Farbstofflasers weitergesetzt. Die somit ermittelte Differenz ist in der Abbildung 5.22 (c) gegen die zugehörige Frequenz des Farbstofflasers aufgetragen. Das Grundsignal im Differenzspektrum von ca. 78000 Ereignissen pro Sekunde ist die vom Ar^+ -Laser induzierte Fluoreszenz. Diese ist unabhängig von der Frequenz des Farbstofflasers und ist deshalb

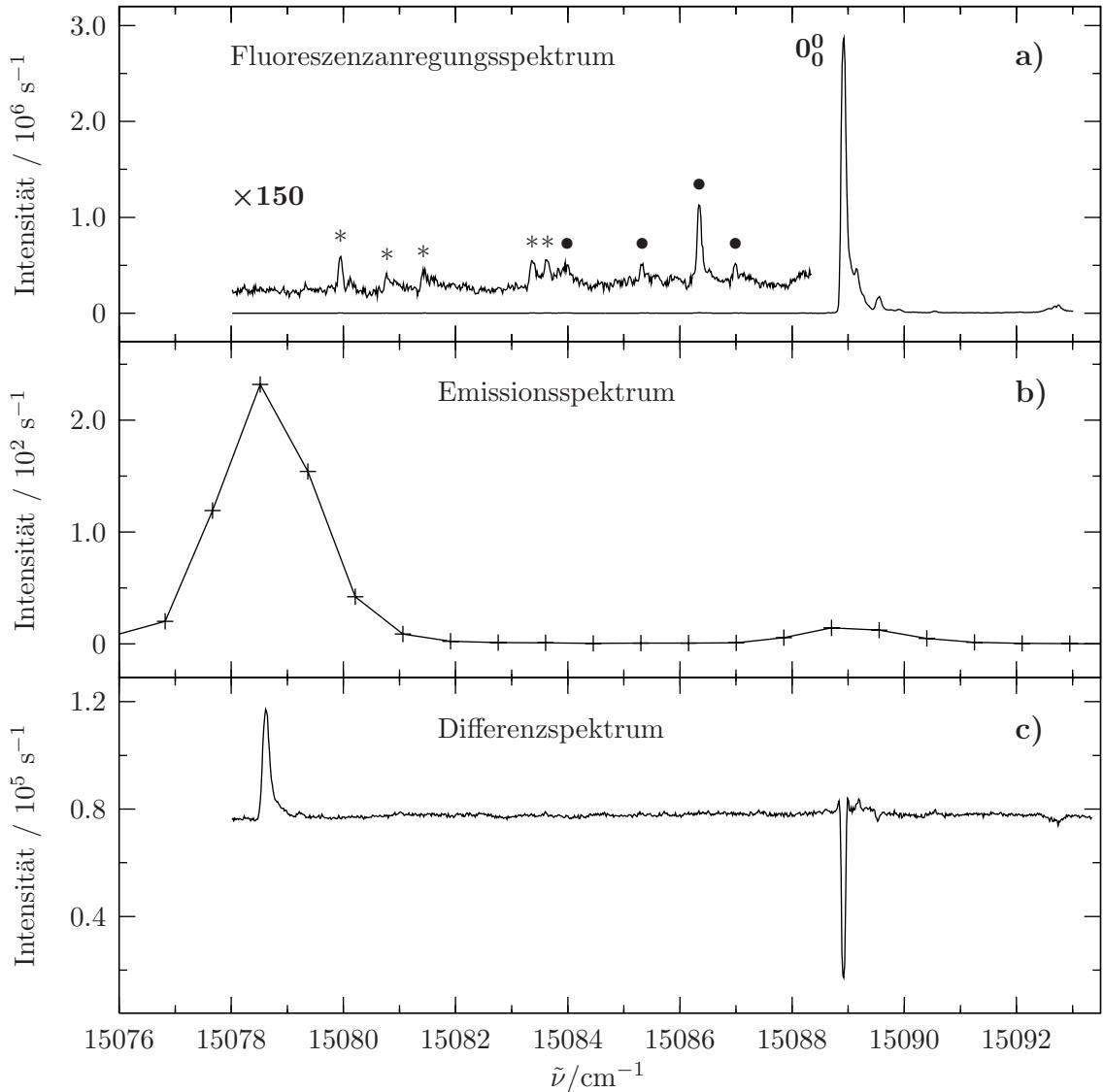


Abb. 5.22: (a) Fluoreszenzanregungsspektrum, (b) Emissionsspektrum bei Anregung mit drei UV-Linien des Ar^+ -Lasers (28480 cm^{-1} , 28450 cm^{-1} und 27480 cm^{-1}), (c) Differenzspektrum ((Ar^+ -Laser + Farbstofflaser) - Farbstofflaser) von Phthalocyanin in Heliumtröpfchen ($\bar{N} \approx 20000$). Beim Fluoreszenzanregungsspektrum ist der Bereich von 15078 cm^{-1} bis $15088,3 \text{ cm}^{-1}$ um den Faktor 150 gegenüber der 0_0^0 -Bande vergrößert. Die mit * gekennzeichneten Linien sind Übergänge des Komplexes aus Wasser und Phthalocyanin, die mit • markierten Signale konnten dem Komplex aus Stickstoff und Phthalocyanin zugeordnet werden (vergleiche Abbildung 5.18). Bei der Frequenz des positiven Signals im Differenzspektrum ist im Fluoreszenzanregungsspektrum keine Linie des Phthalocyanins zu finden. Die Abstände der Punkte im Emissionsspektrum sind durch die Breite der Spalten des CCD-chips bestimmt.

über den gesamten dargestellten Spektralbereich zu sehen. Signale, die sich ins Positive oder ins Negative über diese Grundlinie erheben, zeigen an, daß bei dieser Frequenz des Farbstofflasers bei gleichzeitiger Anregung mit dem Ar^+ -Laser mehr beziehungsweise weniger Fluoreszenz auftritt als bei alleiniger Anregung mit dem Farbstofflaser.

Wie bereits diskutiert wurde, ist bei der Frequenz des positiven Signals im Differenzspektrum bei $15078,6 \text{ cm}^{-1}$ im gewöhnlichen Fluoreszenzanregungsspektrum kein Signal zu finden (siehe Abbildung 5.22 (a)). Daher beweist das in der Abbildung 5.22 (c) gezeigte Pump-Probe-Spektrum, daß es möglich ist, durch Anregen mit den UV-Linien des Ar^+ -Lasers einen Zustand zu besetzen, der ohne diese Anregung nicht populiert ist und dessen Besetzung durch eine weitere Anregung mit dem Farbstofflaser abgefragt werden kann. Das Signal bei $15088,9 \text{ cm}^{-1}$ geht von der Grundlinie des Differenzspektrums ins Negative. Folglich ist bei gleichzeitiger Anregung mit beiden Lasern bei dieser Frequenz weniger Fluoreszenz nachzuweisen als bei alleiniger Anregung mit dem Farbstofflaser. Bei dieser Frequenz wird der 0_0^0 -Übergang des ersten Anregungsspektrums des Phthalocyanins in Heliumtröpfchen gemessen (siehe Abbildung 5.22 (a)).

Bei gleichzeitiger Anregung mit UV-Linien des Ar^+ -Lasers und dem Farbstofflaser wird ein Fluoreszenzsignal bei derselben Frequenz gemessen, die auch der Ursprung des zweiten Emissionsspektrums zeigt (siehe Abbildung 5.22 (b)). Diese Beobachtung legt die Interpretation nahe, daß in der Tat nach Anregung im UV das in den Heliumtröpfchen eingelagerte Phthalocyanin, nachdem es durch Emission ins tiefste Schwingungsniveau des Zustandes $|4\rangle$ übergegangen ist, von dort aus mit dem Farbstofflaser ins tiefste Schwingungsniveau des Zustandes $|3\rangle$ angeregt werden kann. Das positive Signal im Differenzspektrum bei $15078,6 \text{ cm}^{-1}$ wird somit dem Ursprung des zweiten Anregungsspektrums zugeordnet. Ist diese Zuordnung korrekt, muß im Pump-Probe-Spektrum zu jeder Resonanzlinie des ersten Anregungsspektrums eine um $10,3 \text{ cm}^{-1}$ rotverschobene positive Linie auftreten. In der Tat konnte bei einer Frequenz von $15643,5 \text{ cm}^{-1}$ im Pump-Probe-Spektrum ein weiteres positives Signal gefunden werden (siehe Abbildung 5.23 (b)). Diese Linie ist ebenfalls um $10,3 \text{ cm}^{-1}$ rotverschoben zum intensitätsreichsten Schwingungstübergang des ersten Anregungsspektrums bei $15653,8 \text{ cm}^{-1}$. So wie das zweite Emissionsspektrum um $10,3 \text{ cm}^{-1}$ gegenüber dem ersten Emissionsspektrum ins Rote verschoben ist, zeigt sich in dem Pump-Probe-Experiment ein zweites Anregungsspektrum, das um $10,3 \text{ cm}^{-1}$ relativ zum ersten Anregungsspektrum ins Rote verschoben ist.

Die negativen Signale in den Differenzspektren bei den Frequenzen des ersten Anregungsspektrums verdeutlichen, daß bei gleichzeitiger Anregung mit beiden Lasern weniger Phthalocyaninmoleküle im tiefsten Schwingungszustand von $|1\rangle$ zur Anregung zur Verfügung stehen, als bei alleiniger Anregung mit dem Farbstofflaser. Ein Teil dieser „verschwundenen“ Phthalocyaninmoleküle befindet sich mit Sicherheit im tiefsten Schwingungszustand von $|4\rangle$, wie das positive Signal im Differenzspektrum verdeutlicht.

Die Linie bei $15078,6 \text{ cm}^{-1}$ im Differenzspektrum besitzt dieselbe Form wie der Ursprung des ersten Anregungsspektrums bei $15088,9 \text{ cm}^{-1}$. Die Linienbreite des Signals bei $15078,6 \text{ cm}^{-1}$ ist jedoch etwas größer als diejenige des Signals bei $15088,9 \text{ cm}^{-1}$. Das kann folgendermaßen erklärt werden: Nach Anregung des Phthalocyanins in Heliumtröpfchen

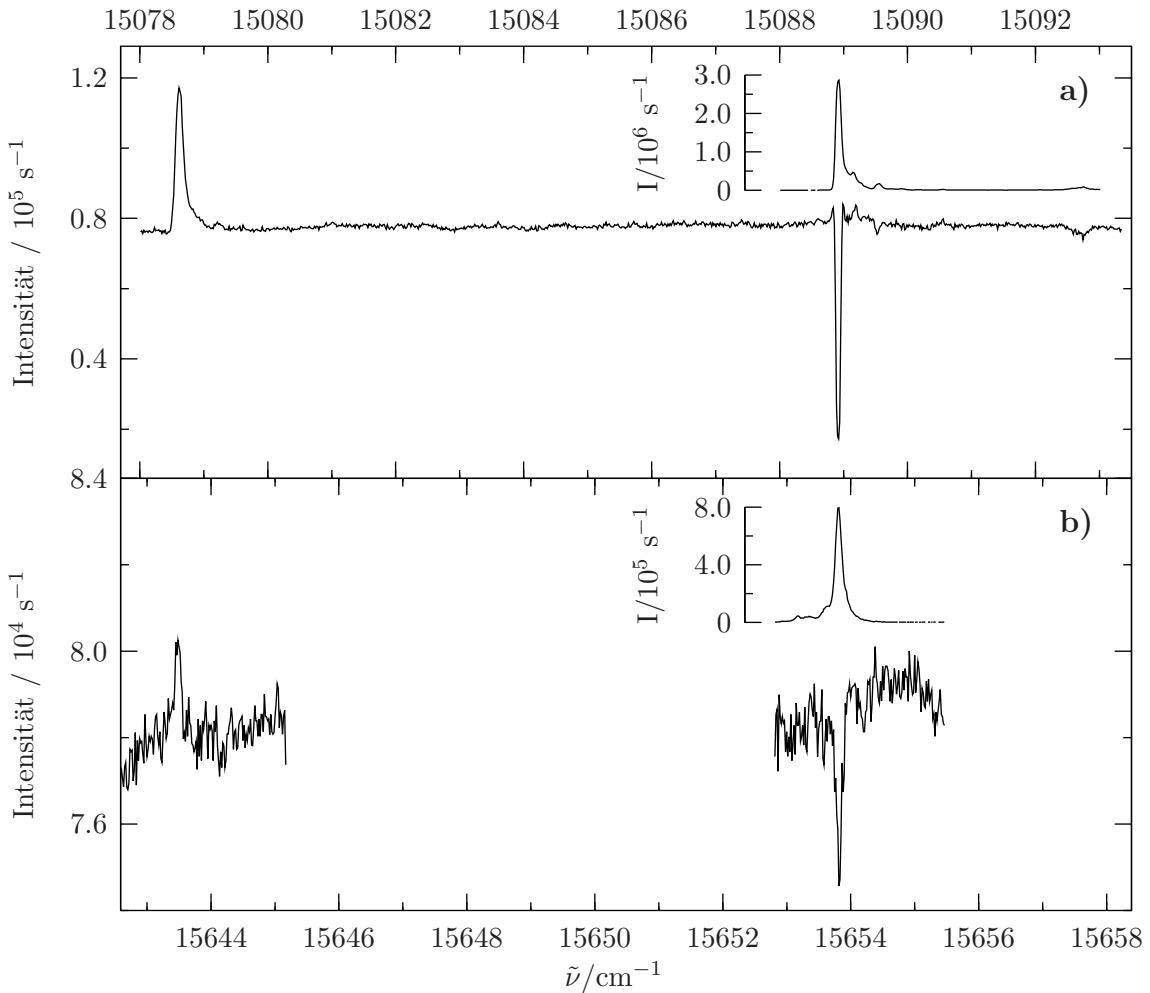


Abb. 5.23: (a) Differenzspektrum im Frequenzbereich von 15077,7 bis 15093,5 cm^{-1} ((Ar^+ -Laser + Farbstofflaser) - Farbstofflaser). Das positive Signal ist der Ursprung des zweiten Anregungsspektrums. Das kleine Spektrum im Bereich von 15088 bis 15093 cm^{-1} ist das gewöhnliche Fluoreszenzanregungsspektrum. (b) Differenzspektrum im Frequenzbereich von 15642,6 bis 15658,4 cm^{-1} ((Ar^+ -Laser + Farbstofflaser) - Farbstofflaser). Das dargestellte Frequenzintervall ist genau so groß wie in (a). Das positive Signal stellt einen vibronischen Übergang des zweiten Anregungsspektrums dar. Das kleine Spektrum über dem negativen Signal des Differenzspektrums ist das gewöhnliche Fluoreszenzanregungsspektrum in dem Bereich von 15652,8 bis 15655,5 cm^{-1} .

mit dem UV-Laser dissipieren ca. 13000 cm^{-1} Überschußenergie in das Tröpfchen, bevor Emission aus dem tiefsten Schwingungszustand von $|3\rangle$ in den tiefsten Schwingungszustand von $|4\rangle$ stattfindet. Diese Emission wird als Ursprung des zweiten Emissionsspektrums beobachtet. Die 13000 cm^{-1} Überschußenergie führen zum Abdampfen von ca. 2600 He-

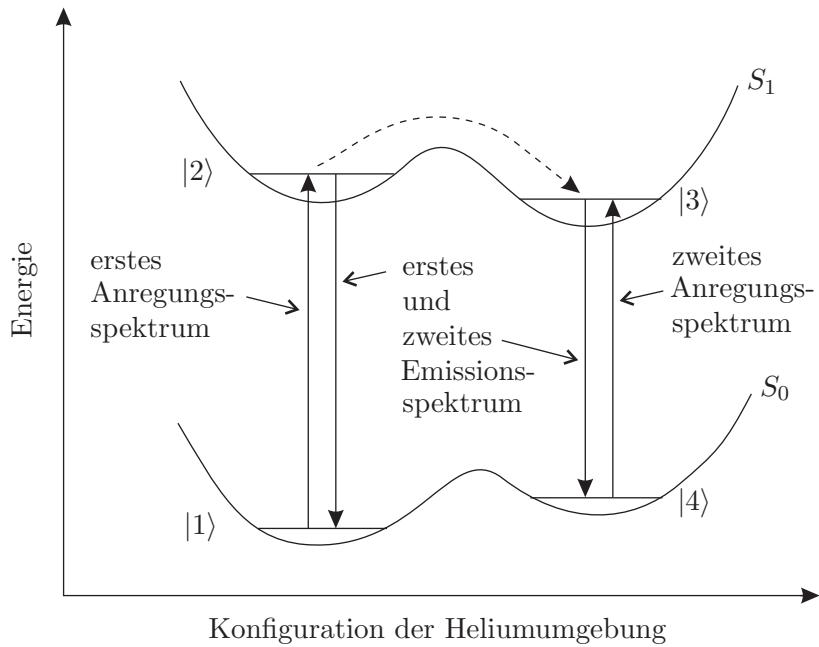


Abb. 5.24: Zur Entstehung des zweiten Anregungsspektrums in dem Pump-Probe-Experiment. Nach Anregung mit den UV-Linien des Ar^+ -Lasers aus dem Zustand $|1\rangle$ relaxiert das System teilweise in den Zustand $|3\rangle$ (gestrichelter Pfeil). Das erste und zweite Emissionsspektrum gehen von den Schwingungsgrundzuständen der Zustände $|2\rangle$ und $|3\rangle$ aus. Das zweite Emissionsspektrum endet im Zustand $|4\rangle$. Von dort aus lässt sich ein zweites Anregungsspektrum beobachten, das insgesamt um $10,3 \text{ cm}^{-1}$ gegenüber dem ersten Anregungsspektrum ins Rote verschoben ist. Das zweite Anregungsspektrum zeigt dieselbe Rotverschiebung verglichen mit dem ersten Anregungsspektrum wie das zweite Emissionsspektrum bezüglich des ersten Emissionsspektrums. Die Ursprünge des zweiten Emissionsspektrums und des zweiten Anregungsspektrums liegen bei derselben Frequenz.

liumatomen, bei Annahme einer Bindungsenergie von 5 cm^{-1} eines Heliumatoms an das Tröpfchen [ST87]. Diejenigen Phthalocyaninmoleküle, die das tiefste Schwingungsniveau von $|4\rangle$ besetzten, befinden sich also alle in Tröpfchen, die ca. 2600 Heliumatome kleiner sind als diejenigen Tröpfchen, in denen sich die Phthalocyaninmoleküle direkt nach der Einlagerung aufhalten. Nach [DS01] nimmt die Linienbreite des Ursprungs von Phthalocyanin in Heliumtröpfchen mit abnehmender Tröpfchengröße zu. Qualitativ kann also die Beobachtung, daß die Linienbreite des Signals bei $15078,6 \text{ cm}^{-1}$ größer ist als diejenige des Signals bei $15088,9 \text{ cm}^{-1}$, mit einer reduzierten Tröpfchengröße erklärt werden. Es ist nicht möglich, Informationen über die Lebensdauer der beteiligten Zustände aus der Form der Linie bei $15078,6 \text{ cm}^{-1}$ zu erhalten. Es wäre denkbar, daß der tiefste Schwingungszu-

stand von $|4\rangle$ so kurzlebig ist, daß Übergänge daraus im Vergleich zu Übergängen aus dem Schwingungsgrundzustand von $|1\rangle$ merklich verbreitert sind. Solch eine homogene Verbreiterung ist lorentzförmig. Die Linienform des Ursprungs beider Anregungsspektren wird von der inhomogenen Verbreiterung durch die Tröpfchengrößeverteilung dominiert und läßt keine Einflüsse der Lebensdauern beteiligter Zustände erkennen. Der Übergang des zweiten Anregungsspektrums bei $15643,5\text{ cm}^{-1}$ ist im Vergleich zur Linie des ersten Anregungsspektrums bei $15653,8\text{ cm}^{-1}$ nicht erkennbar verbreitert. Eine Anpassung einer Lorentzfunktion an die Linie bei $15643,5\text{ cm}^{-1}$ liefert eine Linienbreite von $0,11(\pm 0,02)\text{ cm}^{-1}$. Dieser Wert ist innerhalb der Fehlergrenzen identisch zu der Linienbreite, die eine Lorentzanpassung an das Signal bei $15653,8\text{ cm}^{-1}$ ($0,125(\pm 0,001)\text{ cm}^{-1}$) ergibt. Der Vergleich von Linienbreiten des ersten und zweiten Anregungsspektrums gibt keinen Hinweis auf eine verkürzte Lebensdauer des Zustandes $|4\rangle$ im Vergleich zum Zustand $|1\rangle$. Um dies zu untersuchen, sind zeitabhängige Meßmethoden erforderlich.

5.7 Zusammenfassung

Die Linien in den Emissionsspektren von Phthalocyanin in Heliumtröpfchen sind unabhängig von der Anregungsenergie sehr scharf und ihre Breite wird durch die Auflösung des Spektrographen bestimmt (siehe Abbildungen 5.15 und 5.16). Die aus den Spektren abgelesenen Schwingungsfrequenzen des elektronischen Grundzustandes stimmen mit den bekannten Werten des freien Moleküls und des in andere Feststoffmatrizen eingebetteten Phthalocyanins nahezu überein. Wie bereits aus den Anregungsspektren von Phthalocyanin und anderen organischen Molekülen in Heliumtröpfchen [SV01] bekannt ist, übt die Heliumumgebung nur einen geringen Einfluß auf die Molekülschwingungen eingelagerter Gastmoleküle aus. Wie in Feststoffmatrizen wird auch in Heliumtröpfchen eine Dissipation von Schwingungsenergie im elektronisch angeregten Zustand beobachtet. Dies verdeutlicht die Kühleigenschaften des Heliumtröpfchens.

Eine große Überraschung stellt die Beobachtung eines verdoppelten Emissionsspektrums dar. Solch ein Effekt ist weder aus dem Düsenstrahl noch aus anderen Matrizen bekannt. Aus den Spektren selber konnte abgeleitet werden, daß der Unterschied zwischen den beiden Emissionsspektren dem Einfluß einer unterschiedlichen Heliumumgebung zuzuschreiben ist, die sich auf die elektronische Übergangsenergie, nicht jedoch auf die molekularen Schwingungsenergien auswirkt (siehe Abbildung 5.20). In einem Pump-Probe-Experiment wurde ein dem zweiten Emissionsspektrum analoges zweites Anregungsspektrum beobachtet (siehe Abbildung 5.22). Der Verdopplungseffekt in den Emissionsspektren und die Ergebnisse der Pump-Probe-Versuche werden mit einer Umlagerung der direkten Heliumumgebung im elektronisch angeregten Zustand des Phthalocyanins erklärt. Dabei wird eine durch die elektronische Anregung des Moleküls getriebene Relaxationsdynamik der Heliumumgebung deutlich.

Die Emissionsspektren von Phthalocyanin in Heliumtröpfchen geben damit einen Einblick in die Solvatation des Phthalocyanins in Helium. Bei weiteren Untersuchungen anderer Moleküle in Heliumtröpfchen wird sich zeigen, ob die beim Phthalocyanin gefundenen

Effekte und das daraus abgeleitete Relaxationsmodell der direkten Heliumumgebung ein allgemeines Phänomen der Lösung von Molekülen in Heliumtröpfchen darstellt.

6 Komplexe aus Phthalocyanin und Argon in Heliumtröpfchen

6.1 Einleitung

Aus den verdoppelten Emissionsspektren des Phthalocyanins in Heliumtröpfchen sowie aus Pump-Probe Experimenten wurde ein Modell entwickelt, nach dem die direkte Heliumumgebung um das eingelagerte elektronisch angeregte Phthalocyanin in eine andere energieärmere Konfiguration relaxieren kann (siehe Abbildung 5.20). Danach ist eine Aufspaltung von Emissionsspektren eingebetteter Moleküle in Heliumtröpfchen als genereller Effekt zu erwarten. Die Struktur der ersten Heliumschale, die nach dem Relaxationsmodell für die Verdopplung der Emissions- und Anregungsübergänge des Phthalocyanins in Heliumtröpfchen verantwortlich ist, hängt vom Molekül-Helium-Wechselwirkungspotential ab. Deshalb sollten die Intensität sowie die Rotverschiebung zusätzlicher durch die Heliumrelaxation hervorgerufener Übergänge von Molekül zu Molekül variieren. Um diese Hypothese zu überprüfen wurde ein gegenüber dem Phthalocyaninmolekül leicht modifiziertes Gastteilchen in Heliumtröpfchen untersucht, nämlich der Komplex aus Phthalocyanin mit wenigen Argonatomen.

6.2 Das Fluoreszenzanregungsspektrum der van-der-Waals Komplexe aus Phthalocyanin und Argonatomen in Heliumtröpfchen

Bevor Emissionsspektren der Komplexe aus Phthalocyanin (Pc) und Argon in Heliumtröpfchen aufgenommen werden können, müssen die zugehörigen Anregungsfrequenzen bekannt sein. Im Düsenstrahl wurden entsprechende Komplexe sowohl in elektronischer Anregung wie auch in Emission bereits untersucht [CYK00]. Deshalb ist bekannt, daß Komplexe aus Phthalocyanin mit einem oder mit zwei Argonatomen elektronische Übergänge besitzen, die bis zu 30 cm^{-1} gegenüber den Übergängen des freien Phthalocyaninmoleküls ins Rote verschoben sind. In der Abbildung 6.1 ist ein Anregungsspektrum im Frequenzbereich von 15040 bis 15095 cm^{-1} dargestellt, in dem Übergänge von Phthalocyanin und Phthalocyanin-Argon-Komplexen in Heliumtröpfchen zu sehen sind. Dieses Spektrum ist, wie auch alle folgenden Spektren, in Heliumtröpfchen der mittleren Größe von $\bar{N} \approx 20000$ Heliumatomen aufgenommen worden (Düsentemperatur $T_0 = 10,3 \text{ K}$,

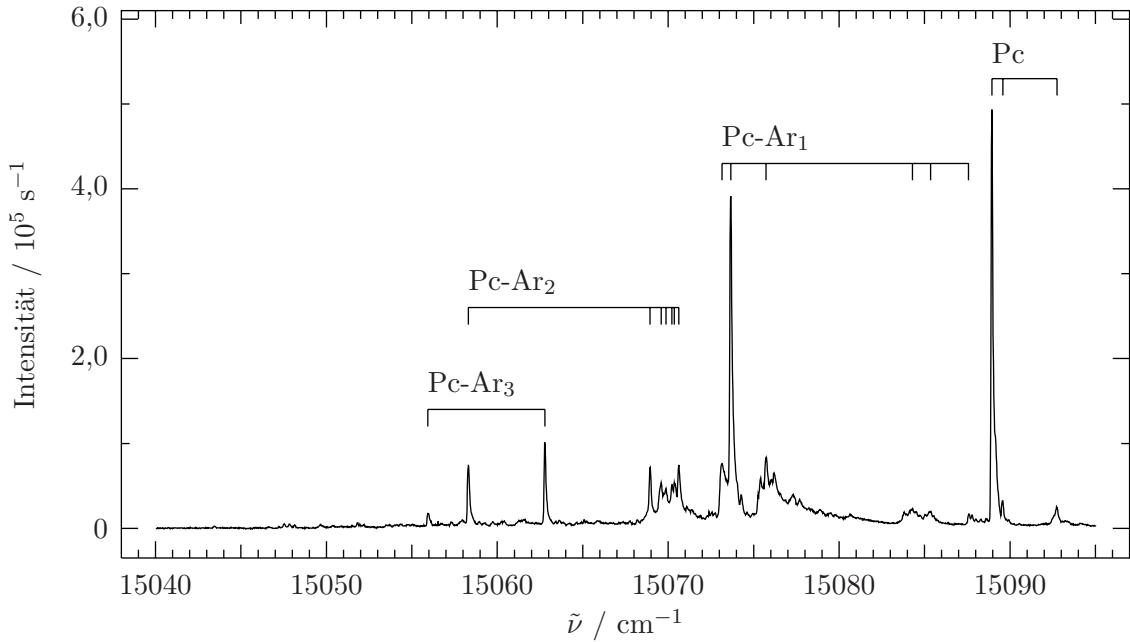


Abb. 6.1: Fluoreszenzanregungsspektrum von Phthalocyanin und Phthalocyanin-Argon-Komplexen in Heliumtröpfchen ($\bar{N} \approx 20000$). Die einzelnen Signale sind Phthalocyanin (Pc) und Phthalocyanin-Argon-Komplexe (Pc-Ar_k, mit k = Anzahl der Argonatome) zugeordnet. Der Argondruck in der Gaszelle wurde so eingestellt, daß die Intensitäten der Übergänge der Phthalocyanin-Ar₁-Komplexe maximal wurden.

Stagnationsdruck $P_0 = 20$ bar). Zunächst wird die Zuordnung der einzelnen Signale in der Abbildung 6.1 zu den unterschiedlichen van-der-Waals Komplexen aus Phthalocyanin und Argon erläutert. Anschließend werden die Komplexe unterschiedlicher Stöchiometrie einzeln diskutiert

6.2.1 Zuordnung der Phthalocyanin-Argon-Komplexe

Die van-der-Waals Komplexe aus Phthalocyanin und Argon wurden im Heliumtröpfchen gebildet. Dazu wurden, wie es im Abschnitt 3.4 erläutert wurde, zuerst Phthalocyanin und anschließend die Argonatome in die Heliumtröpfchen eingelagert. Phthalocyanin wurde in dem Ofen sublimiert, um einen Dampfdruck zu erzeugen, der ausreicht, die Tröpfchen im Durchschnitt mit einem Phthalocyaninmolekül zu beladen (siehe Abschnitt 5.2). Das Fluoreszenzanregungsspektrum der Komplexe aus einem Phthalocyaninmolekül und k Argonatomen wurde über den in der Abbildung 6.1 dargestellten Bereich bei konstanter Einlagerungsdichte des Phthalocyanins, jedoch bei unterschiedlichen Argoneinlagerungsdichten n_{Ar} gemessen. Aus der Intensitätsabhängigkeit der verschiedenen Übergänge in diesen Fluoreszenzanregungsspektren von der Argoneinlagerungsdichte kann nach den Ausführungen im Abschnitt 3.4 eine Zuordnung der Signale zu Komplexen aus

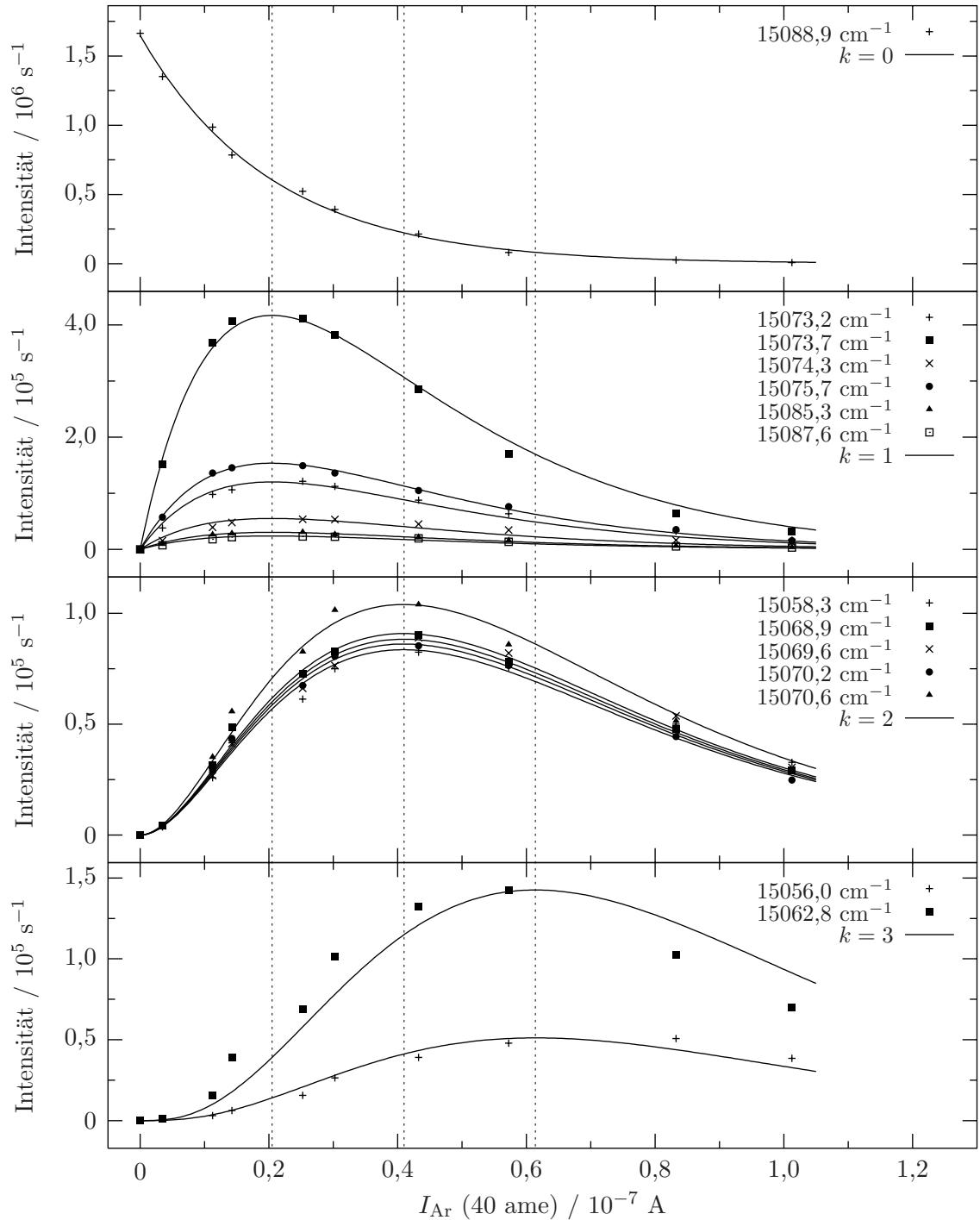


Abb. 6.2: Intensitäten einzelner Signale des Anregungsspektrums (mit den jeweils angegebenen Frequenzen) von *Pc* und *Pc-Ar*_{*k*} in Heliumtröpfchen ($\bar{N} \approx 20000$) aufgetragen gegen das Massenspektrometersignal I_{Ar} auf der Argonmasse (40 ame). Die durchgezogenen Linien sind das Ergebnis einer gemeinsamen Anpassung aller Meßwerte nach Gleichung 3.6 für die jeweils angegebenen Werte von k .

$k = 0$	$k = 1$	$k = 2$	$k = 3$
15088,9 cm^{-1} ($1,647 \cdot 10^6$)	15087,6 cm^{-1} ($6,481 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$)	15070,6 cm^{-1} ($3,842 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$)	15062,8 cm^{-1} ($6,364 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$)
	15085,3 cm^{-1} ($8,245 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$)	15070,2 cm^{-1} ($3,183 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$)	15056,0 cm^{-1} ($2,282 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$)
	15075,7 cm^{-1} ($4,174 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$)	15069,6 cm^{-1} ($3,263 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$)	
	15074,3 cm^{-1} ($1,497 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$)	15068,9 cm^{-1} ($3,357 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$)	
	15073,7 cm^{-1} ($1,135 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$)	15058,3 cm^{-1} ($3,088 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$)	
	15073,2 cm^{-1} ($3,265 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$)		

Tab. 6.1: Zuordnung der verschiedenen Übergänge des Anregungsspektrums von Phthalocyanin und Phthalocyanin-Ar $_k$ in Heliumtröpfchen zu den Komplexen mit einer unterschiedlichen Anzahl k von Argonatomen. Unter den einzelnen Übergangsfrequenzen stehen in Klammern die Parameter I_{Spek}^{0k} , die bei der gemeinsamen Anpassung der Intensitäten aller Übergänge in Abhängigkeit von der Argoneinlagerungsdichte nach der Gleichung 3.6 ermittelt worden sind.

Phthalocyanin und k Argonatomen getroffen werden. In der Abbildung 6.2 sind die Intensitäten der verschiedenen Übergänge gegen das Massenspektrometersignal I_{Ar} auf der Masse 40 aufgetragen, das als Maß für n_{Ar} dient. In der Tat konnten die beobachteten Intensitäten mit Kurven nach der Gleichung 3.6 angepaßt werden. Dabei wurden in einer sogenannten Globalanpassung die Intensitäten aller Signale auf einmal mit demselben Parameter α , aber jeweils unterschiedlichen Parametern I_{Spek}^{0k} und k berücksichtigt. Für die Intensitätsabhängigkeit jedes Signals von der Argoneinlagerungsdichte ergibt sich damit eine eigene Kurve nach der Gleichung 3.6 mit den jeweils angepaßten Parametern. Diese Funktionen sind in der Abbildung 6.2 aufgetragen. Die für die unterschiedlichen Anregungssignale angepaßten Parameter I_{Spek}^{0k} sind in der Tabelle 6.1 zusammengefaßt. Für den Parameter α ergab sich ein Wert von $4,883 \cdot 10^7 \text{ A}^{-1}$. Aussagen über die Größe des Koagulationsquerschnittes $\sigma_{\text{koag,Ar-Pc}}$ lassen sich daraus nicht treffen, da in α neben $\sigma_{\text{koag,Ar}}$ und L auch der Proportionalitätsfaktor zwischen n_{Ar} und I_{Ar} enthalten ist, über dessen Größe keine Angaben gemacht werden können. Wie im Abschnitt 2.2 diskutiert wurde, gilt für die Maxima der Funktionen nach der Gleichung 3.6 $I_{\text{Ar}}^{\text{max.}} = k \cdot \alpha^{-1}$. Die gestrichelten Linien in der Abbildung 6.2 befinden sich an den Positionen der Maxima für Werte von $k = 1, 2, 3$ und dem oben angeführten Wert von α . Die Anpassungen der Gleichung 3.6 an die Intensitäten der einzelnen Signale des Anregungsspektrums in Abhängigkeit vom Argoneinlagerungsdruck erlauben eine Zuordnung der Linien zu den Phthalocyanin-Argon-Komplexen mit einer unterschiedlichen Anzahl k von Argonatomen.

$Pc-Ar_k$	$\tilde{\nu}$ / cm^{-1}	$\Delta\tilde{\nu}$ / cm^{-1}	rel. Int.	Zuordnung
Pc	15088,9	0	1,000	0_0^0 des Phthalocyanins
	15089,5	0,6	0,066	0_0^0 des Phthalocyanins mit einem ^{13}C
	15092,7	3,8	0,051	Phononenseitenbande des Phthalocyanins
$Pc-Ar_1$	15073,2	-15,7	0,195	0_0^0 des (1 0)-Isomers
	15073,7	-15,2	1,000	
	15074,3	-14,6	0,100	0_0^0 des (1 0)-Isomers mit einem ^{13}C
	15075,7	-13,2	0,211	Phononenseitenbande des (1 0)-Isomers
	15085,3	-3,6	0,051	
	15087,6	-1,3	0,043	
	15058,3	-30,6	0,988	0_0^0 des (1 1)-Isomers
$Pc-Ar_2$	15068,9	-20,0	0,963	(2 0)-Isomer
	15069,6	-19,3	0,720	(2 0)-Isomer
	15070,2	-18,7	0,691	(2 0)-Isomer
	15070,6	-18,3	1,000	(2 0)-Isomer
	15056,0	-32,9	0,174	
$Pc-Ar_3$	15062,8	-26,1	1,000	

Tab. 6.2: Zuordnung einiger Linien des Fluoreszenzanregungsspektrums von Phthalocyanin (Pc) und Phthalocyanin- Ar_k -Komplexen ($Pc-Ar_k$) in Heliumtröpfchen ($\bar{N} \approx 20000$). $\Delta\tilde{\nu}$ gibt den Frequenzunterschied der verschiedenen Signale bezogen auf die Frequenz des 0_0^0 Überganges des reinen Phthalocyanins in Heliumtröpfchen bei $15088,9 \text{ cm}^{-1}$ an. In der vierten Spalte sind die Intensitäten der einzelnen Linien relativ zum jeweils intensitätsreichsten Signal für eine bestimmte Anzahl k von Argonatomen angegeben. In der letzten Spalte sind die Zuordnungen einiger Übergänge des Spektrums aufgeführt. Die Schreibweise $(n|m)$ gibt an, daß sich n Argonatome auf der einen Seite des Phthalocyaninmoleküls befinden und m Argonatome auf der anderen Seite.

Diese Zuordnung ist in der Abbildung 6.1 an die verschiedenen Signale geschrieben.

Bei der Zuordnung der verschiedenen Signale des Fluoreszenzanregungsspektrums der Phthalocyanin-Argon-Komplexe nach der Anzahl k der mit einem Phthalocyaninmolekül verbundenen Argonatome stellt sich heraus, daß mehrere Linien zu derselben Anzahl k gehören. Im Folgenden wird eine weitergehende Zuordnung dieser Signale diskutiert.

6.2.2 Phthalocyanin- Ar_1

Im Bereich von 15073,2 bis 15088,9 cm^{-1} treten ausschließlich Signale des Komplexes aus Phthalocyanin und einem Argonatom im Heliumtröpfchen auf (siehe Abbildung 6.1). Die intensitätsreichste Linie bei $15073,7 \text{ cm}^{-1}$ zusammen mit dem um $0,5 \text{ cm}^{-1}$ rotverschobenen schwachen Signal bei $15073,2 \text{ cm}^{-1}$ bilden die beiden rötesten Übergänge des

Anregungsspektrums. Interessanterweise zeigt die Linie bei $15073,2\text{ cm}^{-1}$ ein anderes Sättigungsverhalten als die intensitätsreichere Linie bei $15073,7\text{ cm}^{-1}$ (vergleiche Abbildung 6.3 (a)). Bereits bei einer Leistung des Anregungslasers von 5 bis 10 mW/cm^2 geht der Übergang bei $15073,7\text{ cm}^{-1}$ in Sättigung über, während die Intensität des Signals bei $15073,2\text{ cm}^{-1}$ mindestens bis zu einer Leistung von 30 mW/cm^2 linear mit der Laserleistung ansteigt. Folglich besitzt der Übergang bei $15073,7\text{ cm}^{-1}$ eine größere Übergangswahrscheinlichkeit als derjenige bei $15073,2\text{ cm}^{-1}$. Aus dem Düsenstrahl ist bekannt, daß der Ursprung des Anregungsspektrums des Phthalocyanin- Ar_1 um $15,1\text{ cm}^{-1}$ gegenüber dem Ursprung des reinen Phthalocyanins ins Rote verschoben ist [CYK00]. Von daher ist zu erwarten, daß im Frequenzbereich der beiden Linien bei $15073,7$ und $15073,2\text{ cm}^{-1}$ des Phthalocyanin- Ar_1 in Heliumtröpfchen, die um 15,2 beziehungsweise $15,7\text{ cm}^{-1}$ gegenüber dem 0_0^0 -Übergang des reinen Phthalocyanins in Heliumtröpfchen bei $15088,9\text{ cm}^{-1}$ ins Rote verschoben sind, der 0_0^0 -Übergang des elektronischen $S_1 \leftarrow S_0$ Überganges des Phthalocyanin- Ar_1 in Heliumtröpfchen zu finden ist. Wieso zwei Linien beobachtet werden, liegt entweder am Einfluß der Heliumumgebung oder daran, daß zwei leicht unterschiedliche Isomere des Phthalocyanin- Ar_1 in Heliumtröpfchen vorliegen und jeweils einen eigenen Ursprung besitzen. Beide Linien zusammen werden als Ursprung bezeichnet und im Folgenden wird diskutiert, inwiefern der Einfluß der Heliumumgebung eine Aufspaltung von $0,5\text{ cm}^{-1}$ bewirken kann.

Es ist bekannt, daß elektronische Übergänge von in Heliumtröpfchen eingelagerten Molekülen Aufspaltungen in der Größenordnung von $0,5\text{ cm}^{-1}$ zeigen können [HTLV01, LTV01, LLTV01, LSK⁺04] (siehe auch Abschnitt 4.2). Die beim Tetracen in Heliumtröpfchen gefundene Aufspaltung des elektronischen Ursprunges von $1,1\text{ cm}^{-1}$ wird nach einem vorgeschlagenen Modell mit verschiedenen Heliumumgebungen erklärt, die jeweils unterschiedliche Lösungsmittelumgebungen bilden und somit zu den leicht gegeneinander verschobenen Übergängen führen [HTLV01]. Auch das Mg-Phthalocyanin und das Zn-Phthalocyanin in Heliumtröpfchen zeigen aufgespaltene Nullphononenübergänge [LSK⁺04]. Ähnlich wie beim Phthalocyanin- Ar_1 in Heliumtröpfchen wurde rotverschoben zu einem intensiven Signal in einem Abstand von $0,4\text{ cm}^{-1}$ eine schwache Linie beobachtet mit einer wesentlich geringeren Übergangswahrscheinlichkeit als die des intensivsten Signals. Die Ursache für diese Aufspaltung wird einer lokal unterschiedlichen Lösungsmittelumgebung zugeschrieben. Ähnliche Modelle wie beim Tetracen oder beim Mg- beziehungsweise Zn-Phthalocyanin können auch beim Phthalocyanin- Ar_1 in Heliumtröpfchen die Aufspaltung der 0_0^0 -Bande erklären.

Weiterhin ist denkbar, daß die Linie bei $15073,2\text{ cm}^{-1}$ einer heißen Bande entspricht, ausgehend von einem Zustand, der höchstens $0,5\text{ cm}^{-1}$ höher liegt als der Schwingungsgrundzustand und deshalb selbst bei der Tröpfchentemperatur von $0,38\text{ K}$ besetzt sein könnte. Möglicherweise ist solch ein Zustand, von dem der Übergang bei $15073,2\text{ cm}^{-1}$ ausgeht, ein Phononenzustand, der an den Grundzustand des Phthalocyanin- Ar_1 gekoppelt ist. Der Übergang daraus in den Schwingungsgrundzustand von S_1 würde demnach der Vernichtung eines Phononquants entsprechen. Dazu passen würde die geringere Übergangswahrscheinlichkeit des Übergangs bei $15073,2\text{ cm}^{-1}$ im Vergleich zur Li-

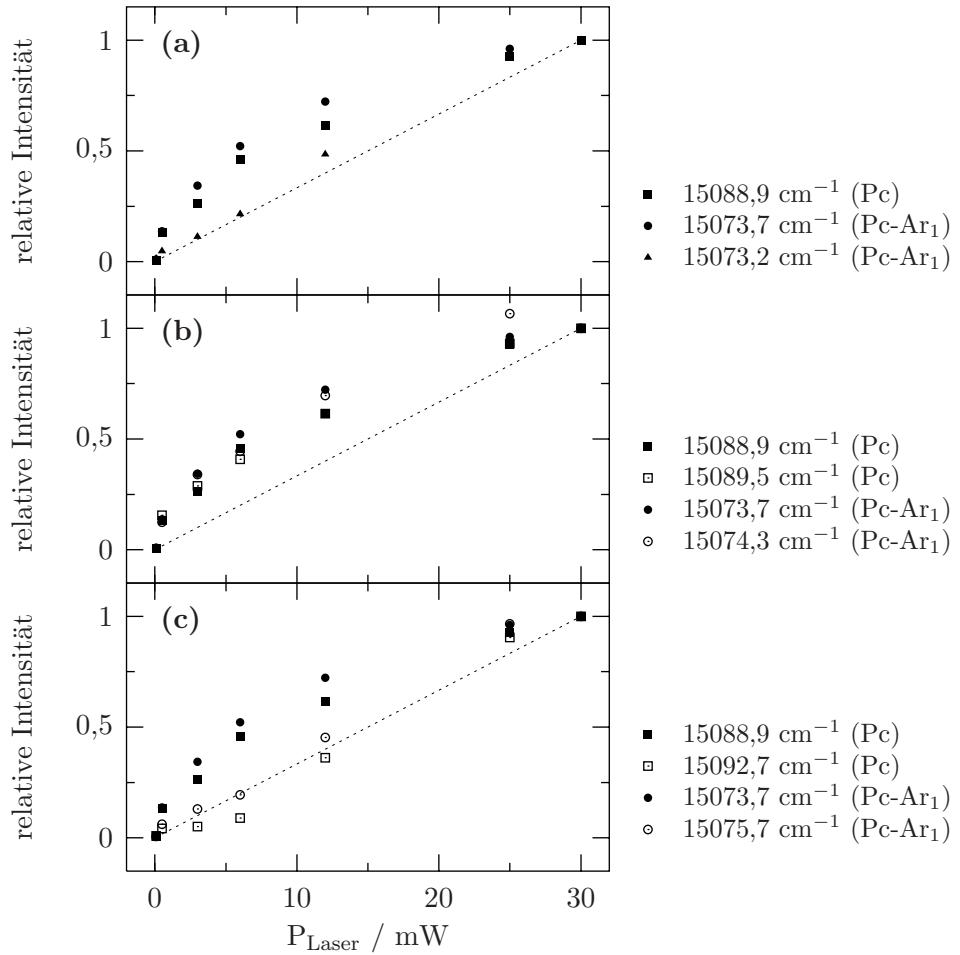


Abb. 6.3: Auftragung der Intensität verschiedener Signale des Fluoreszenzanregungsspektrums von Phthalocyanin (Pc) und Phthalocyanin-Ar₁ (Pc-Ar₁) in Heliumtröpfchen ($\bar{N} \approx 20000$) gegen die Leistung des Anregungslasers. Die Intensität der Signale wurde auf die jeweilige Intensität bei einer Laserleistung von 30 mW/cm^2 normiert. Die gestrichelte Gerade zeigt den Verlauf an, dem die Intensitäten der verschiedenen Übergänge folgen müssen, wenn sie in linearer Abhängigkeit zur Laserleistung stehen.

nie bei $15073,7 \text{ cm}^{-1}$, ähnlich wie es auch für blauverschobene Phononenseitenbanden in Anregungsspektren in Heliumtröpfchen beobachtet wurde [HMT⁺96, HLT⁺02]. Im Abschnitt 6.3.3 werden die Emissionsspektren nach Anregung auf den beiden Signalen des Phthalocyanin-Ar₁ bei $15073,7$ und $15073,2 \text{ cm}^{-1}$ diskutiert. Dabei werden weitere Erkenntnisse über die Zuordnung dieser beiden Anregungslinien erhalten.

Das Signal bei $15074,3 \text{ cm}^{-1}$ ist um $0,6 \text{ cm}^{-1}$ rotverschoben zur Linie bei $15073,7 \text{ cm}^{-1}$ und weist damit dieselbe Verschiebung auf wie die Linie des reinen Phthalocyanins bei $15089,5 \text{ cm}^{-1}$ im Vergleich zur Linie bei $15088,9 \text{ cm}^{-1}$. Der Übergang bei $15089,5 \text{ cm}^{-1}$

wurde als 0_0^0 Bande eines Phthalocyaninmoleküls in Heliumtröpfchen gedeutet, bei dem eines der Kohlenstoffatome ein ^{13}C -Isotop ist. Diese Zuordnung beruht auf folgenden drei Beobachtungen: (1) Die beiden Signale bei $15088,9$ und $15089,5\text{ cm}^{-1}$ zeigen ein ähnliches Sättigungsverhalten (siehe Abbildung 6.3 (b)). (2) Das Verhältnis der Intensität der Linie bei $15089,5\text{ cm}^{-1}$ bezüglich der Intensität des Signals bei $15088,9\text{ cm}^{-1}$ entspricht dem Anteil an Phthalocyaninmolekülen, die entsprechend dem natürlichen Vorkommen von ^{13}C an ununterscheidbaren Positionen ein ^{13}C -Isotop besitzen (siehe Abschnitt 5.2). (3) Bei Anregung auf $15089,5\text{ cm}^{-1}$ wird ein anderes Emissionsspektrum sichtbar als bei Anregung auf $15088,9\text{ cm}^{-1}$ (siehe Abschnitt 5.5). Werden die beiden Übergänge bei $15073,7$ und $15074,3\text{ cm}^{-1}$ im Hinblick auf diese drei Punkte miteinander verglichen, stellt man folgendes fest: (1) Das Sättigungsverhalten des Überganges bei $15074,3\text{ cm}^{-1}$ ähnelt dem des Signals bei $15073,7\text{ cm}^{-1}$ (siehe Abbildung 6.3 (b)). (2) Das Intensitätsverhältnis zwischen den Übergängen bei $15074,3\text{ cm}^{-1}$ und $15073,7\text{ cm}^{-1}$ beträgt $0,100$ und ist damit etwas größer aber in derselben Größenordnung wie das Intensitätsverhältnis zwischen den Signalen des Phthalocyanins bei $15089,5$ und $15088,9\text{ cm}^{-1}$ ($0,066$) (siehe Tabelle 6.2). (3) Wie es im Abschnitt 6.3 ausführlich erläutert werden wird, wird nach Anregung auf $15074,3\text{ cm}^{-1}$ ein anderes Emissionsspektrum beobachtet als bei Anregung auf $15073,7\text{ cm}^{-1}$. Damit zeigen diese beiden Emissionsspektren ein ähnliches Verhalten wie diejenigen bei Anregung auf $15089,5$ und $15088,9\text{ cm}^{-1}$. Folglich wird die Linie bei $15074,3\text{ cm}^{-1}$ der 0_0^0 -Bande eines Phthalocyanin- Ar_1 -Komplexes in Heliumtröpfchen zugeschrieben, bei dem eines der C-Atome des Phthalocyanins an einer der vier ununterscheidbaren Positionen (siehe Abbildung 5.8) ein ^{13}C -Isotop ist.

Die spektrale Form des Signals bei $15075,7\text{ cm}^{-1}$ erinnert an die Form der Phononenseitenbande des reinen Phthalocyanins in Heliumtröpfchen bei $15092,7\text{ cm}^{-1}$ (siehe Abbildung 5.7) und an die Form der Phononenseitenbanden von Tetracen, Pentacen und Porphin in Heliumtröpfchen [HTLV02]. Die Linie bei $15075,7\text{ cm}^{-1}$ weist eine Blauverschiebung von $2,0\text{ cm}^{-1}$ gegenüber dem Übergang bei $15073,7\text{ cm}^{-1}$ auf, der das intensitätsreichste Signal im Ursprung des Phthalocyanin- Ar_1 -Komplexes darstellt. Diese Blauverschiebung ist in derselben Größenordnung wie die der Phononenseitenbanden zu den jeweiligen Nullphononenlinien beim reinen Phthalocyanin ($2,8\text{ cm}^{-1}$), beim Tetracen ($5,3\text{ cm}^{-1}$), Pentacen ($3,1\text{ cm}^{-1}$) und Porphin ($1,8\text{ cm}^{-1}$). Die Linie bei $15075,7\text{ cm}^{-1}$ geht im Gegensatz zur Linie bei $15073,7\text{ cm}^{-1}$ bis zu einer Anregungsleistung von 30 mW/cm^2 nicht in Sättigung über (siehe Abbildung 6.3 (c)). Ein wesentliches Charakteristikum aller bislang beobachteten Phononenseitenbanden [HMT⁺96, HTLV02] ist, daß ihre Übergangswahrscheinlichkeit geringer ist als die der zugehörigen Nullphononenlinie, wie es am Beispiel des Phthalocyanins (Nullphononenlinie bei $15088,9\text{ cm}^{-1}$ und Phononenseitenbande bei $15092,7\text{ cm}^{-1}$) in der Abbildung 6.3 (c) zu sehen ist. Das Sättigungsverhalten der Bande bei $15075,7\text{ cm}^{-1}$ im Vergleich zur Linie bei $15073,7\text{ cm}^{-1}$ ist deshalb ein starker Hinweis darauf, daß die Linie bei $15075,7\text{ cm}^{-1}$ in der Tat der Phononenseitenbande und der Übergang bei $15073,7\text{ cm}^{-1}$ als Nullphononenlinie des Phthalocyanin- Ar_1 -Komplexes in Heliumtröpfchen gedeutet werden können. Im Abschnitt 6.3.3 wird das Emissionsspektrum nach Anregung auf dem Signal bei $15075,7\text{ cm}^{-1}$ vorgestellt. Dessen Interpretation liefert eine weitere

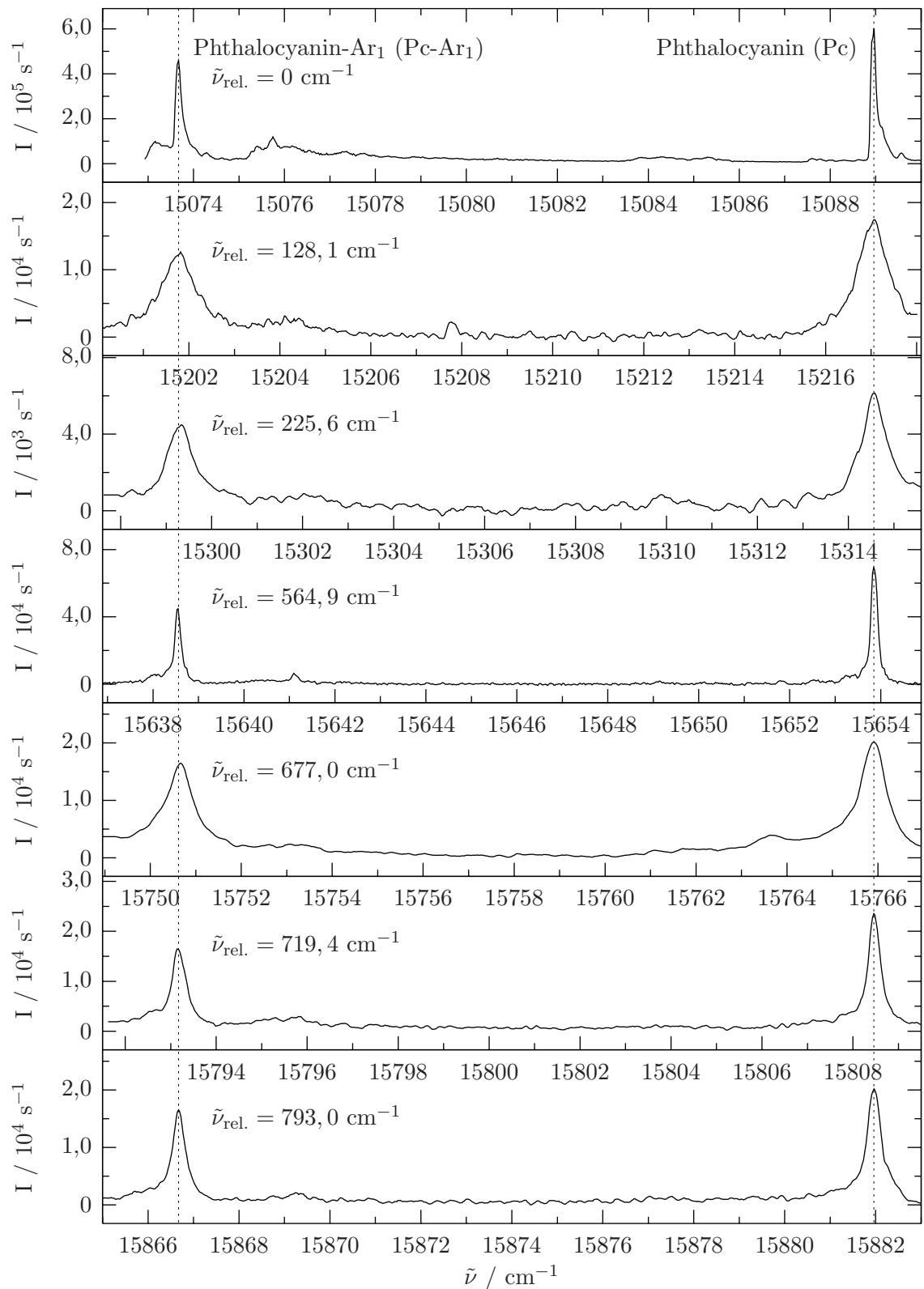


Abb. 6.4: Anregungsspektrum von *Pc* und *Pc-Ar₁* in Heliumtröpfchen ($\bar{N} \approx 20000$).

Phthalocyanin-Ar ₁			Phthalocyanin				
$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}_{\text{rel.}}/\text{cm}^{-1}$	$\Delta\tilde{\nu}_L/\text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}_{\text{rel.}}/\text{cm}^{-1}$	$\Delta\tilde{\nu}_L/\text{cm}^{-1}$	$\Delta\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	
15073,7	-	-	15088,9	-	-	15,2	
15201,8	128,1	0,87(3)	15217,0	128,1	0,84(1)	15,2	
15299,3	225,6	0,58(3)	15314,6	225,7	0,67(1)	15,3	
15638,6	564,9	0,164(5)	15653,8	564,9	0,125(2)	15,2	
15750,7	677,0	0,73(2)	15765,9	677,0	0,728(4)	15,2	
15793,1	719,4	0,35(1)	15808,5	719,5	0,336(3)	15,4	
15866,7	793,0	0,337(9)	15882,0	793,1	0,382(4)	15,3	

Tab. 6.3: Übergangsfrequenzen $\tilde{\nu}$ und Schwingungsfrequenzen $\tilde{\nu}_{\text{rel.}}$ des elektronisch angeregten Zustandes von Phthalocyanin-Ar₁ und Phthalocyanin in Heliumtröpfchen ($\bar{N} \approx 20000$). Die Liniendichten $\Delta\tilde{\nu}_L$ wurden durch die Anpassung einer Lorentzfunktion an die Übergänge ermittelt. $\Delta\tilde{\nu}$ gibt die Differenz zwischen den Übergangsfrequenzen des Phthalocyanin-Ar₁ und des Phthalocyanins an.

Unterstützung für die Zuordnung der Bande bei $15075,7 \text{ cm}^{-1}$ als Phononenseitenbande zur Nullphononenlinie bei $15073,7 \text{ cm}^{-1}$.

Rotverschoben um $15,26(\pm 0,08) \text{ cm}^{-1}$ zu einigen prominenten Schwingungsübergängen im Anregungsspektrum des reinen Phthalocyanins in Heliumtröpfchen wurden bei gleichzeitiger Einlagerung von Argon zusätzliche Linien beobachtet. In der Abbildung 6.4 sind sieben Frequenzintervalle von jeweils 18 cm^{-1} dargestellt, in denen der Ursprung und sechs Schwingungsübergänge des Phthalocyanins sowie die dazu rotverschobenen Signale zu sehen sind, die bei gleichzeitiger Einlagerung von Argon sichtbar werden. Das Intensitätsverhältnis dieser Signale zu den entsprechenden des Phthalocyanins ist bei konstanter Argoneinlagerungsdichte identisch zu dem Intensitätsverhältnis der beiden Ursprünge von Phthalocyanin-Ar₁ und Phthalocyanin bei $15073,7$ und $15088,9 \text{ cm}^{-1}$. Deshalb werden die bei gleichzeitiger Argoneinlagerung zusätzlich auftauchenden Linien den Schwingungsübergängen des Phthalocyanin-Ar₁ in Heliumtröpfchen zugeordnet. In der Tabelle 6.3 sind die Frequenzen der Anregungsübergänge des Phthalocyanins und der um $15,26(\pm 0,08) \text{ cm}^{-1}$ dazu rotverschobenen Signale des Phthalocyanin-Ar₁ aufgeführt. Außerdem sind die daraus abzulesenden Schwingungsfrequenzen des Phthalocyanins und des Phthalocyanin-Ar₁ angegeben. Es ist deutlich, daß sich die Schwingungsfrequenzen dieser beiden Spezies maximal um $0,1 \text{ cm}^{-1}$ unterscheiden. Die Anlagerung eines Argonatoms an das Phthalocyaninmolekül hat also keinen Einfluß auf die Schwingungsenergien des Phthalocyanins in dessen elektronisch angeregtem Zustand. Diese Beobachtung wurde auch für die freien Phthalocyanin-Ar₁-Komplexe im Düsenstrahl gemacht [CYK00]. Eine Aufspaltung der Schwingungsübergänge des Phthalocyanin-Ar₁ ähnlich der, die der Ursprung mit den beiden Linien bei $15073,2$ und $15073,7 \text{ cm}^{-1}$ zeigt, wird nicht beobachtet. Die Liniendichten der Schwingungsübergänge des Phthalocyanin-Ar₁ unterscheiden sich

	ϵ / cm^{-1}	σ / \AA
C-Ar	40.51	3.42
N-Ar	40.51	3.42
H-Ar	45.02	3.21

Tab. 6.4: Konstanten ϵ und σ der Lennard-Jones Potentiale zwischen Argon und den im Phthalocyanin vorkommenden Elementen C,N und H, die benutzt wurden, um das Argon-Phthalocyanin-Potential zu berechnen (nach [EJBY85, OBYJ81]).

kaum von den entsprechenden des reinen Phthalocyanins (siehe Tabelle 6.3).

In [CYK00] wird wegen des nicht vorhandenen Einflusses des Argonatoms auf die Schwingungen des Phthalocyanins darauf geschlossen, daß sich das Argonatom über dem Zentrum des Phthalocyaninmoleküls auf der senkrecht zur Molekülebene stehenden C_2 -Achse befindet. Diese Hypothese soll durch die Simulation des Potentials eines Phthalocyaninmoleküls und eines Argonatoms überprüft werden. Dieses Potential wird durch die Addition der allgemein bekannten Lennard-Jones (6,12) Paarpotentiale eines Argonatoms mit allen Atomen des Phthalocyaninmoleküls bestimmt. Die benutzten (6,12)-Potentiale haben für jedes Atom des Phthalocyaninmoleküls folgende Gestalt:

$$V(r_{\text{Ar},X}) = -4\epsilon \left[\frac{\sigma^6}{r_{\text{Ar},X}^6} - \frac{\sigma^{12}}{r_{\text{Ar},X}^{12}} \right], \quad (6.1)$$

mit X als den im Phthalocyanin vorkommenden Elementen (C,H,N). $r_{\text{Ar},X}$ bezeichnet den Abstand des Argons von dem speziellen Atom des Phthalocyanins. Das Gesamtpotential $V(r_{\text{Ar},Pc})$ des Argons mit dem Phthalocyaninmolekül wird durch Summation aller Paarpotentiale ermittelt:

$$V(r_{\text{Ar},Pc}) = \sum_{n(X)} V(r_{\text{Ar},X}). \quad (6.2)$$

Die Summe geht dabei über alle Atome des Phthalocyaninmoleküls. Auf diese Art kann für jeden Punkt im Raum die potentielle Energie des Systems Argonatom-Phthalocyaninmolekül angegeben werden. Für die beiden Konstanten ϵ und σ werden die Werte aus [OBYJ81] gewählt. Zusätzlich wurde angenommen, daß die Wechselwirkungen Kohlenstoff-Argon und Stickstoff-Argon identisch sind (siehe Tabelle 6.4). Diese Annahme wurde auch bei der Berechnung des Argon-Porphin Potentials aus Lennard-Jones (6,12) Paarpotentialen getroffen [EJBY85].

Die Atomkoordinaten des Phthalocyanins stammen aus einer DFT-Rechnung [GXT02], mit der die bereits aus einem Beugungsexperiment [HMW69] bekannte Struktur des Phthalocyanins im wesentlichen bestätigt werden konnte. Sowohl nach dem Beugungsexperiment als auch nach der Rechnung ist Phthalocyanin ein planares Molekül.

Das absolute Minimum der potentiellen Energie des Systems Argon-Phthalocyanin von -687 cm^{-1} wurde auf der C_2 -Achse gefunden, die senkrecht auf dem Phthalocyaninmolekül steht, in einem Abstand von 3,2 \AA zu der Molekülebene. Deshalb ist in der

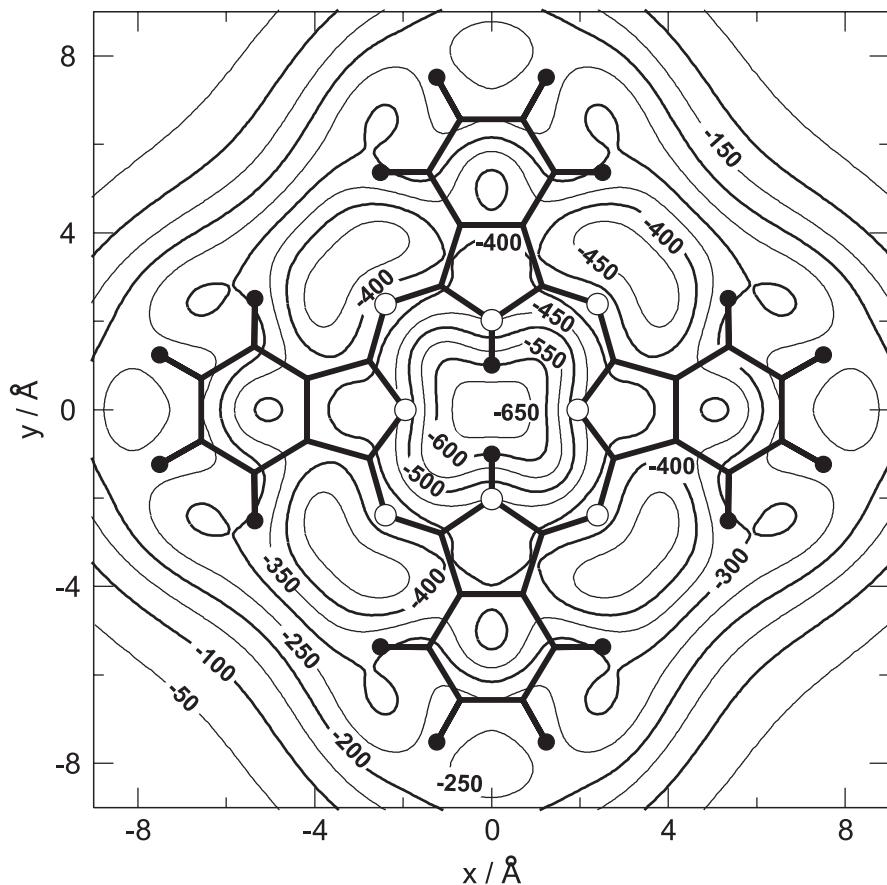


Abb. 6.5: Schnitt durch das Potential des Systems aus einem Argonatom und einem Phthalocyaninmolekül in einem Abstand von 3,2 Å zu der Fläche, in der das Phthalocyaninmolekül liegt. Die nicht ausgefüllten Kreise sind Stickstoffatome, die ausgefüllten Wasserstoffatome. Die Höhenlinien geben die Energie in cm^{-1} an.

Abbildung 6.5 ein Schnitt des Potentials in genau diesem Abstand von 3,2 Å zur Ebene des Phthalocyaninmoleküls dargestellt. Die Annahme, daß sich das Argonatom über der Mitte des Phthalocyaninmoleküls anlagert, ist also nach dem hier berechneten Potential gerechtfertigt. In [CYK00] wurde aus der Schwingungsprädissoziation des Phthalocyanin- Ar_1 -Komplexes im Düsenstrahl für den elektronisch angeregten Zustand eine obere Grenze der Bindungsenergie des Argons an das Phthalocyanin von -677 cm^{-1} ermittelt. In Anbetracht des einfachen Modells der Addition von Paarpotentialen zur Berechnung des Wechselwirkungspotentials von Phthalocyanin- Ar_1 stimmt der für die Bindungsenergie berechnete Wert von -687 cm^{-1} erstaunlich gut mit dem experimentell abgeschätzten überein. Eine ähnliche wie die hier durchgeführte Simulation des Potentials für das System aus Porphin und einem Argonatom lieferte das Ergebnis, daß das Argonatom in einem Abstand von ca. 3,1 Å über dem Zentrum des Moleküls die geringste potentiell-

le Energie besitzt (Bindungsenergie: -666 cm^{-1}) [EJBY85]. Die Bindungsenergie von -687 cm^{-1} für Phthalocyanin-Argon ist damit etwas kleiner als der Wert für das System Porphin-Argon [EJBY85]. Beide Werte liegen in derselben Größenordnung wie der mit einer aufwendigeren *ab initio* Methode berechnete für das System Benzol-Argon von -553 cm^{-1} [KLBB94].

Über die Zuordnung der schwachen Phthalocyanin- Ar_1 -Signale zwischen 15084 und 15088 cm^{-1} wird nach der Vorstellung der Emissionsspektren nach Anregung auf diesen Übergängen im Abschnitt 6.3.3 eingegangen.

6.2.3 Phthalocyanin- Ar_2

Das Signal bei $15058,3 \text{ cm}^{-1}$ sowie diejenigen zwischen $15068,9$ und $15070,6 \text{ cm}^{-1}$ wurden wegen ihrer Intensitätsabhängigkeit von der Argoneinlagerungsdichte eindeutig dem Phthalocyanin- Ar_2 -Komplex in Heliumtröpfchen zugeordnet. Das Signal bei $15058,3 \text{ cm}^{-1}$ ist um $30,6 \text{ cm}^{-1}$ gegenüber dem Ursprung des reinen Phthalocyanins in Heliumtröpfchen bei $15088,9 \text{ cm}^{-1}$ ins Rote verschoben (siehe Tabelle 6.2). Die Rotverschiebung ist damit doppelt so groß wie die Rotverschiebung der Linie bei $15073,7 \text{ cm}^{-1}$, die zusammen mit der Linie bei $15073,2 \text{ cm}^{-1}$ der 0_0^0 -Bande des Phthalocyanin- Ar_1 in Heliumtröpfchen zuschrieben wurde. Solch eine Additivität der Verschiebung elektronischer Übergänge von van-der-Waals Komplexen aus einem Chromophor und einem beziehungsweise zwei Edelgasatomen ist schon häufig beobachtet worden und hängt in der Regel damit zusammen, daß sich das zweite Edelgasatom an einer geometrisch äquivalenten Stelle befindet wie das erste Edelgasatom. Als Beispiel seien hier die Komplexe aus Benzol und einem beziehungsweise zwei Heliumatomen genannt [BLMS79]. Aus der Rotationsstruktur des Benzol- He_1 konnte gefolgt werden, daß sich das Heliumatom über der Mitte des Sechsringes auf der C_6 -Symmetriechse des Benzols befindet. Eine Analyse der Rotationsstruktur des Benzol- He_2 ergibt eine D_{6h} -Symmetrie des Komplexes mit je einem Heliumatom auf den verschiedenen Seiten des Benzols jeweils auf der C_6 -Drehachse. Die Verschiebung der elektronischen Übergangsfrequenz des Benzol- He_2 bezüglich der des reinen Benzols ist genau doppelt so groß wie die Verschiebung der entsprechenden Frequenz des Benzol- He_1 gegenüber der des reinen Benzols [BLMS79]. Analog dazu wird aus der verdoppelten Rotverschiebung des Phthalocyanin- Ar_2 -Signals bei $15058,3 \text{ cm}^{-1}$ diese Linie einem Komplex zugeordnet, bei dem die beiden Argonatome auf beiden Seiten des Phthalocyanins über der Mitte des Moleküls angelagert sind ((1|1)-Komplex).

Entsprechend könnten die Übergänge zwischen $15068,9$ und $15070,6 \text{ cm}^{-1}$ zu Phthalocyanin- Ar_2 -Komplexen gehören, bei denen die beiden Argonatome nicht auf den beiden unterschiedlichen Seiten des Phthalocyanins zu finden sind, sondern beide auf einer Seite ((2|0)-Komplex). In der Abbildung 6.6 ist das Sättigungsverhalten der drei Phthalocyanin- Ar_2 -Signale bei $15068,9$; $15069,6$ und $15070,6 \text{ cm}^{-1}$ dargestellt. Alle drei in der Abbildung 6.6 aufgetragenen Intensitäten zeigen ein ähnliches Sättigungsverhalten, das deutlich von dem einer Phononenseitenbande abweicht (vergleiche Abbildung 6.3 (c)). Das spricht dagegen, eine der Linien zwischen $15068,9$ und $15070,6 \text{ cm}^{-1}$ als Phononenseitenbande zu interpretieren, vielmehr könnte es sein, daß es sich bei diesen Signalen um Struktu-

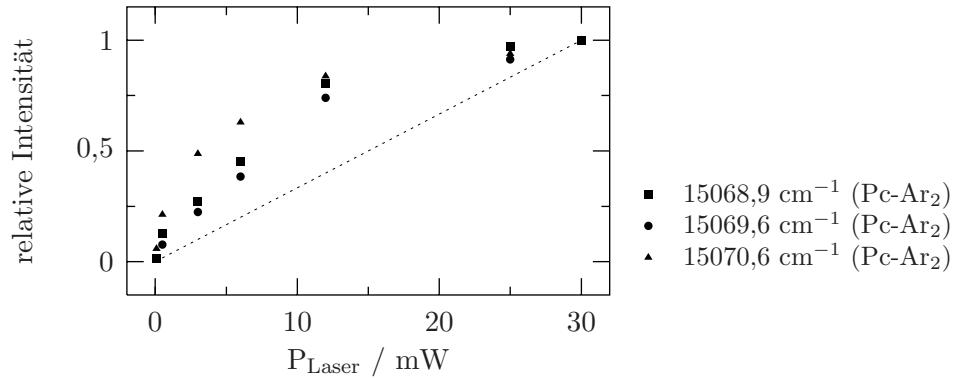


Abb. 6.6: Intensitätsabhängigkeit dreier Übergänge des Phthalocyanin- Ar_2 (Pc- Ar_2) in Heliumtröpfchen ($\bar{N} \approx 20000$) von der Laserleistung. Aufgetragen ist für jedes Signal die relative Intensität, die auf die jeweils maximale Intensität bei einer Laserleistung von 30 mW/cm² bezogen ist.

risomere des (2|0)-Komplexes handelt. Weiterhin ist denkbar, daß die Signale zwischen 15068,9 und 15070,6 cm⁻¹, die einen Abstand von 10,6 bis 12,3 cm⁻¹ gegenüber der Linie bei 15058,3 cm⁻¹ aufweisen, van-der-Waals Moden des Phthalocyanin- Ar_2 -Komplexes darstellen. Damit wären diese Linien vibronische Übergänge bezüglich des Ursprungs bei 15058,3 cm⁻¹, sie müßten dann auch dem (1|1)-Komplex zugeschrieben werden.

In der Abbildung 6.7 sind vier Frequenzintervalle von jeweils 14 cm⁻¹ des Anregungsspektrums der Phthalocyanin- Ar_k -Komplexe zu sehen. Im obersten Spektrum sind die Linien bei 15058,3, die sechs Linien zwischen 15068,9 und 15070,6 cm⁻¹ sowie das Signal bei 15062,8 cm⁻¹ zu erkennen, die jeweils den Komplexen Phthalocyanin- Ar_2 sowie Phthalocyanin- Ar_3 zugeordnet werden konnten (siehe Abschnitt 6.2.1). Die Intensitätsverhältnisse der Signale in den unteren drei Spektren sind bei konstantem Argoneinlagerungsdruck identisch zu den Intensitätsverhältnissen der Linien im obersten Spektrum, folglich werden die Signale in den unteren drei Spektren vibronischen Übergängen der beiden Komplexe des Phthalocyanin- Ar_2 und des Phthalocyanin- Ar_3 zugeordnet. In der Tabelle 6.5 sind einige der Übergangsfrequenzen des Phthalocyanin- Ar_2 und die sich daraus ergebenden Schwingungsenergien des elektronisch angeregten Zustandes bezüglich der beiden Signale bei 15058,3 und 15070,6 cm⁻¹ aufgeführt. Zum Vergleich sind auch die Schwingungsfrequenzen des reinen Phthalocyanins angegeben, von denen sich die des Phthalocyanin- Ar_2 kaum unterscheiden. Sowohl auf der Linie bei 15058,3 cm⁻¹ als auch auf den Signalen zwischen 15068,9 und 15070,6 cm⁻¹ baut sich also die vom Phthalocyanin bekannte Schwingungsstruktur auf. Auch die Anlagerung zweier Argonatome an das Phthalocyaninmolekül beeinflußt die Schwingungen kaum. Dies gilt zumindest für die hier untersuchten vier Schwingungen, die alle totalsymmetrischen Schwingungen in der Molekülebene zugeordnet wurden (siehe Abschnitt 5.2).

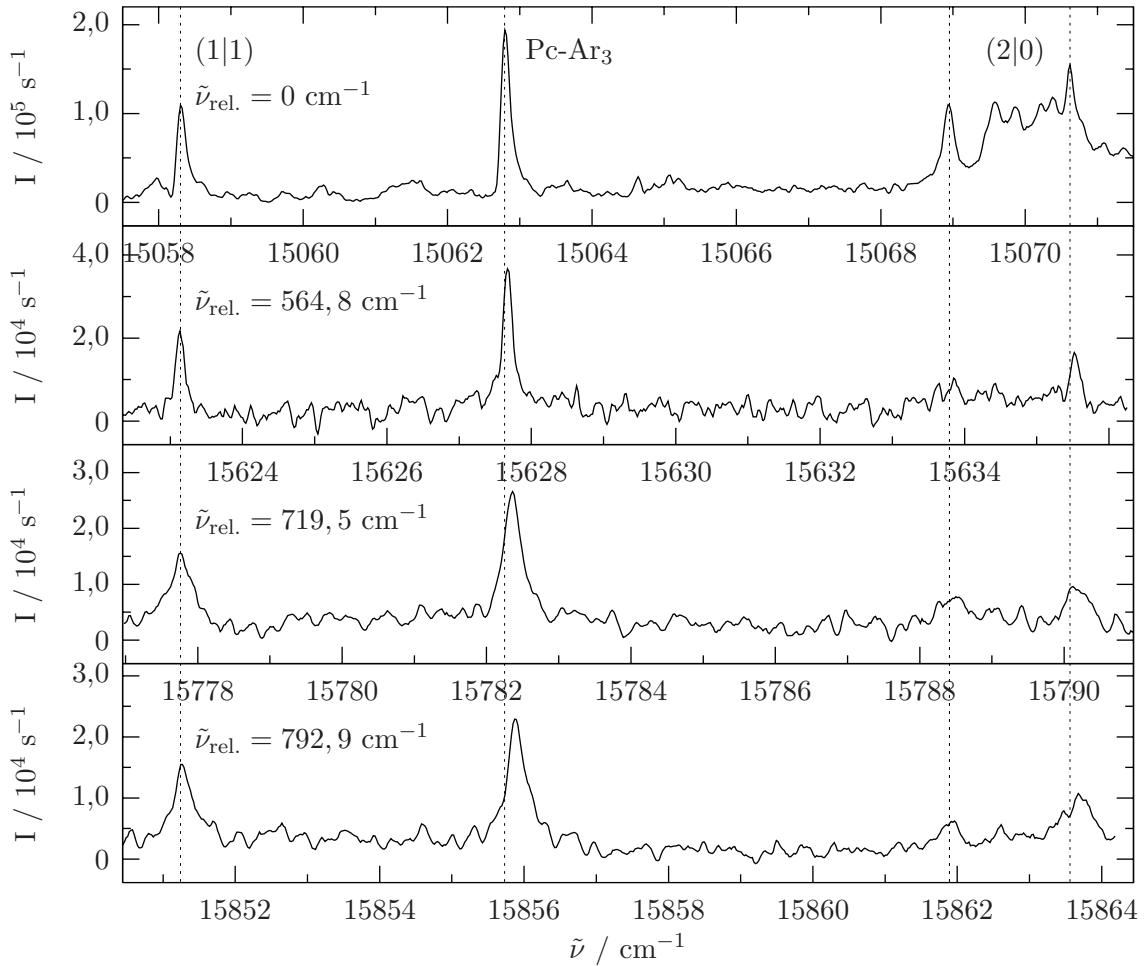


Abb. 6.7: Teile des Fluoreszenzanregungsspektrums von Phthalocyanin- Ar_2 und Phthalocyanin- Ar_3 ($Pc-Ar_3$) in Heliumtröpfchen ($\bar{N} \approx 20000$). In allen vier Teilbereichen ist dasselbe Frequenzintervall von 14 cm^{-1} abgebildet.

6.2.4 Phthalocyanin- Ar_3

Zwei Linien bei $15065,0$ und $15062,8\text{ cm}^{-1}$ wurden wegen der Abhängigkeit ihrer Intensität vom Argoneinlagerungsdruck als Phthalocyanin- Ar_3 -Komplex identifiziert (siehe Abschnitt 6.2.1). Wie im vorherigen Abschnitt diskutiert wurde, konnten drei Schwingungsübergänge des Phthalocyanin- Ar_3 -Komplexes gefunden werden, die sich auf der Linie bei $15062,8\text{ cm}^{-1}$ aufbauen (siehe Tabelle 6.6). Der Frequenzunterschied zwischen den vibronischen Übergängen des Phthalocyanin- Ar_3 und den des Phthalocyanins ist über den Frequenzbereich bis zu 800 cm^{-1} blauverschoben zum jeweiligen Ursprung unverändert. Wie beim Phthalocyanin- Ar_1 und bei den Phthalocyanin- Ar_2 -Komplexen unterscheiden sich die Schwingungsenergien des Phthalocyanin- Ar_3 in Heliumtröpfchen nicht von denen des reinen Phthalocyanins in Heliumtröpfchen. Im Düsenstrahl konnten keine Signale ei-

Phthalocyanin-Ar ₂						Phthalocyanin	
(1 1)-Komplex			(2 0)-Komplex				
$\tilde{\nu}$	$\tilde{\nu}_{\text{rel.}}$	$\Delta\tilde{\nu}$	$\tilde{\nu}$	$\tilde{\nu}_{\text{rel.}}$	$\Delta\tilde{\nu}$	$\tilde{\nu}$	$\tilde{\nu}_{\text{rel.}}$
15058,3	0	30,6	15070,6	0	18,3	15088,9	0
15623,1	564,8	30,7	15635,5	564,9	18,3	15653,8	564,9
15777,8	719,5	30,7	15790,1	719,5	18,4	15808,5	719,6
15851,2	792,9	30,8	15863,7	793,1	18,3	15882,0	793,1

Tab. 6.5: Übergangsfrequenzen $\tilde{\nu}$ und Schwingungsenergien $\tilde{\nu}_{\text{rel.}}$ (beide Werte in cm^{-1}) des elektronisch angeregten Zustandes von Phthalocyanin-Ar₂ ((1|1)-Komplex und (2|0)-Komplex) sowie die Übergangsfrequenzen und Schwingungsenergien von reinem Phthalocyanin in Heliumtröpfchen ($\bar{N} \approx 20000$). $\Delta\tilde{\nu}$ (in cm^{-1}) gibt den Frequenzunterschied zwischen den Übergangsfrequenzen des Phthalocyanin-Ar₂ und des reinen Phthalocyanins an.

nes Phthalocyanin-Ar₃-Komplexes isoliert nachgewiesen werden. Über die Struktur des Phthalocyanin-Ar₃, das Linien bei 15056,0 und 15062,8 cm^{-1} zeigt, lassen sich einige Vermutungen anstellen. Wenn die Linien zwischen 15068,9 und 15070,6 cm^{-1} als (2|0)-Komplexe des Phthalocyanin-Ar₂ interpretiert werden, bedeutet dies, daß solche Komplexe eine größere Übergangsenergie als der (1|1)-Komplex aufweisen. Folglich scheint die Anlagerung von Argonatomen auf zwei verschiedenen Seiten des Phthalocyanins eine größere Rotverschiebung von dessen elektronischem Übergang zu bewirken. Solch eine Beobachtung wurde für viele Komplexe aus einem organischen Molekül und Edelgasatomen gemacht, beispielsweise auch für Komplexe aus Perylen und Argon [Leu84]. Daß die Linie bei 15062,8 cm^{-1} eine kleinere Rotverschiebung aufweist als die Linie des (1|1)-Komplexes des Phthalocyanin-Ar₂ bei 15058,3 cm^{-1} , könnte deshalb ein Hinweis darauf sein, daß das zugehörige Phthalocyanin-Ar₃ ein (3|0)-Komplex ist, bei dem also alle Argonatome auf einer Seite des Phthalocyaninmoleküls zu finden sind. Der Komplex mit dem Übergang bei 15056,0 cm^{-1} ist dann entsprechend ein (2|1)-Komplex, bei dem zwei Argonatome auf einer Seite des Phthalocyanins anzutreffen sind und eines auf der anderen. Weitere Signale zu diesem Komplex wurden unter den gegebenen Dotierungsbedingungen nicht nachgewiesen.

Phthalocyanin- Ar_3		Phthalocyanin			
$\tilde{\nu}$ / cm^{-1}	$\tilde{\nu}_{rel.}$ / cm^{-1}	$\tilde{\nu}$ / cm^{-1}	$\tilde{\nu}_{rel.}$ / cm^{-1}	$\Delta\tilde{\nu}$ / cm^{-1}	
15062,8	0	15088,9	0	26,1	
15627,7	564,9	15653,8	564,9	26,1	
15782,4	719,6	15808,5	719,6	26,1	
15855,9	793,1	15882,0	793,1	26,1	

Tab. 6.6: Übergangsfrequenzen $\tilde{\nu}$ und Schwingungsenergien $\tilde{\nu}_{rel.}$ des Phthalocyanin- Ar_3 in Heliumtröpfchen und des reinen Phthalocyanins in Heliumtröpfchen ($\bar{N} \approx 20000$). $\Delta\tilde{\nu}$ bezeichnet den Frequenzunterschied zwischen den Übergangsfrequenzen des Phthalocyanin- Ar_3 und des Phthalocyanins.

6.3 Emissionsspektren des Phthalocyanin- Ar_1 -Komplexes in Heliumtröpfchen

6.3.1 Emissionsspektrum bei Anregung auf dem 0_0^0 -Übergang

In der Abbildung 6.8 werden die Emissionsspektren des Phthalocyanins und des Phthalocyanin- Ar_1 in Heliumtröpfchen nach Anregung auf dem Ursprung des Phthalocyanins bei $15088,9 \text{ cm}^{-1}$ und auf der intensivsten Linie im Ursprung des Phthalocyanin- Ar_1 bei $15073,7 \text{ cm}^{-1}$ miteinander verglichen. Zur Aufnahme des Emissionsspektrums des Phthalocyanin- Ar_1 wurde der Argoneinlagerungsdruck in der Gaszelle so eingestellt, daß die Intensität des Spektrums maximal wurde. Beim Phthalocyanin- Ar_1 wird das Streulicht des Anregungslasers mit einer Frequenz von $15073,7 \text{ cm}^{-1}$ auf denselben Spalten des CCD-chips beobachtet wie der Ursprung des Emissionsspektrums. Der Ursprung des Emissionsspektrums besitzt damit dieselbe Frequenz wie die Anregung. Die Frequenzskalen der beiden Emissionsspektren des Phthalocyanins und des Phthalocyanin- Ar_1 in der Abbildung 6.8 sind um $15,2 \text{ cm}^{-1}$ gegeneinander verschoben, so daß die Ursprünge der beiden Spektren untereinander zu liegen kommen.

Die auffälligste Eigenschaft des Emissionsspektrums des Phthalocyanin- Ar_1 ist, daß alle Signale in drei Linien aufgespalten sind. Für jede Dreiergruppe ist der Abstand zwischen den drei Linien gleich groß: $5,1 \pm 0,4 \text{ cm}^{-1}$ für den Abstand der blauesten Linie zur mittleren und $8,8 \pm 0,3 \text{ cm}^{-1}$ für den Abstand der beiden äußersten Linie jeder Dreiergruppe. Die angegebenen Standardabweichungen ergeben sich bei der Bestimmung der Frequenzdifferenzen aus 10 verschiedenen Dreiergruppen des Emissionsspektrums. Die in den Standardabweichungen sichtbare Ungenauigkeit kommt hauptsächlich durch das begrenzte Auflösungsvermögen des Spektrographen auf Grund der Breite der Spalten des CCD-chips zustande. Der Ursprung sowie der Bereich von 14515 bis 14240 cm^{-1} sind im unteren Teil der Abbildung 6.8 vergrößert dargestellt, damit die Dreifachstruktur am Beispiel der in diesen Bereichen zu sehenden Linien deutlich zu erkennen ist. Alle aus

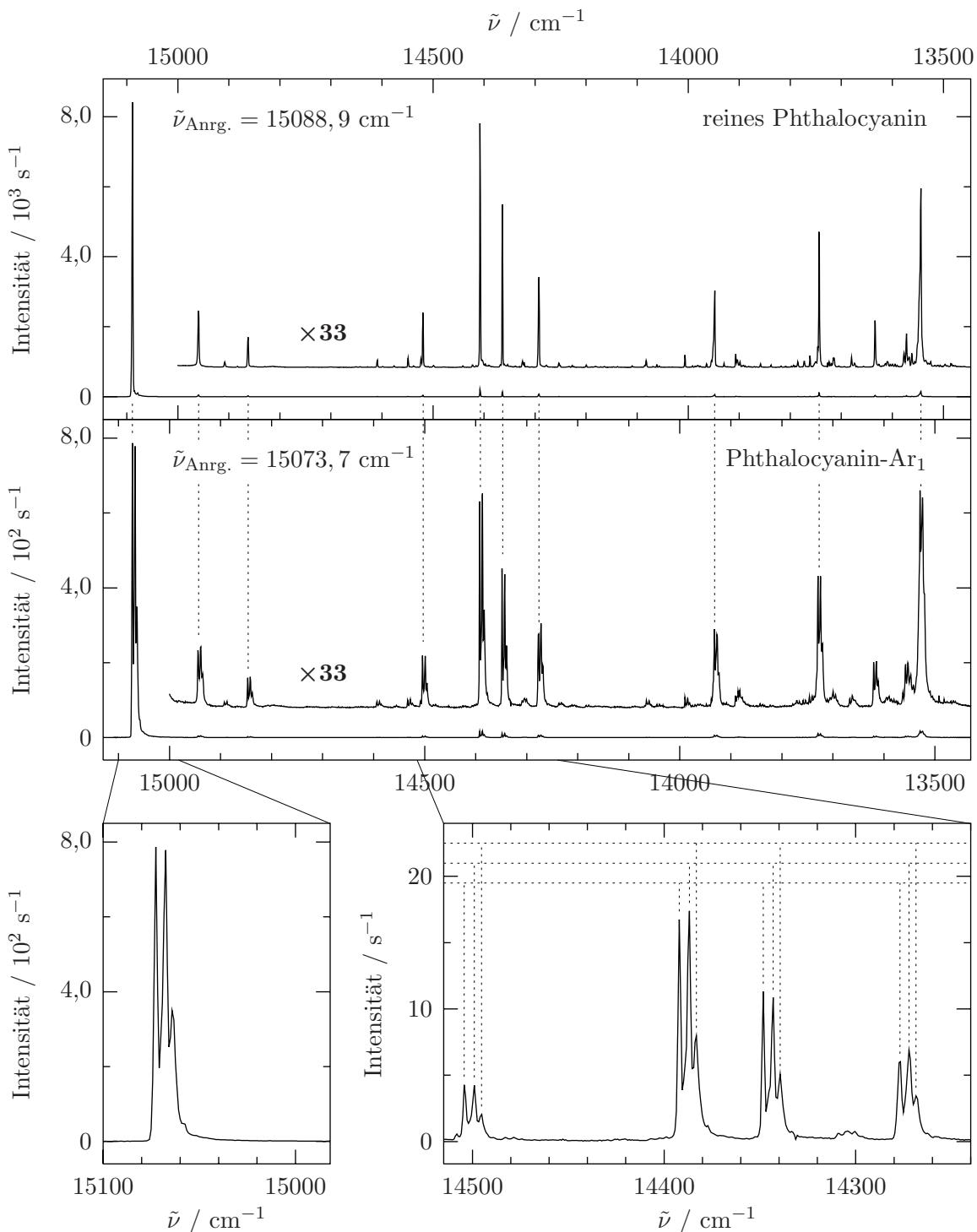


Abb. 6.8: Emissionsspektren des Phthalocyanins und des Phthalocyanin- Ar_1 in Heliumtröpfchen ($\bar{N} \approx 20000$). Die zugehörigen Skalen sind um $15,2 \text{ cm}^{-1}$ gegeneinander verschoben. Zwei Bereiche des Spektrums des Phthalocyanin- Ar_1 sind vergrößert dargestellt, damit die Dreifachstruktur deutlich zu sehen ist.

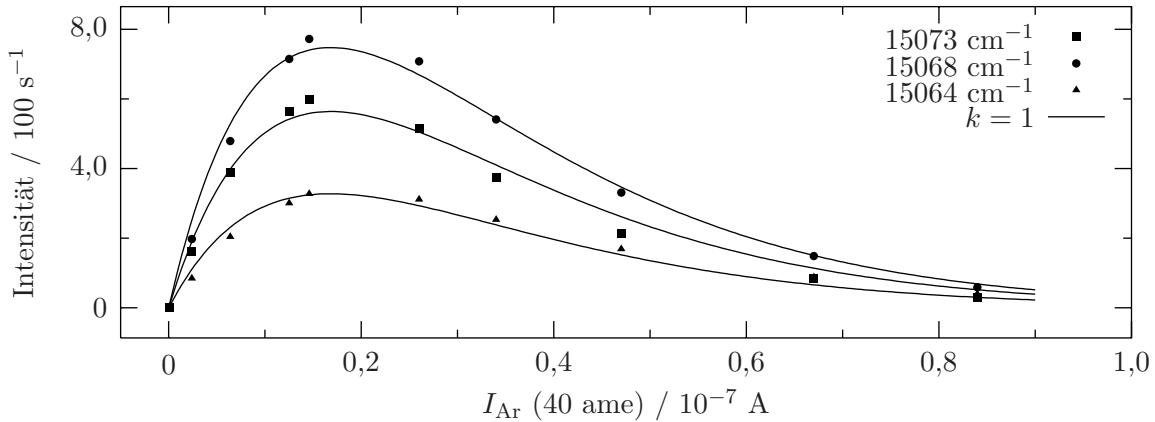


Abb. 6.9: Auftragung der Intensitäten der drei Übergänge bei 15073 , 15068 und 15064 cm^{-1} des Emissionsspektrums von Phthalocyanin- Ar_1 in Heliumtröpfchen bei Anregung auf $15073,7 \text{ cm}^{-1}$ gegen den Argoneinlagerungsdruck. Die durchgezogenen Linien sind das Ergebnis einer Globalanpassung aller Meßwerte nach Gleichung 3.6 für $k = 1$.

dem Emissionsspektrum abgelesenen Frequenzen besitzen eine absolute Genauigkeit von $0,7 \text{ cm}^{-1}$.

Die Intensität des Emissionsspektrums des Phthalocyanin- Ar_1 -Komplexes nach Anregung bei $15073,7 \text{ cm}^{-1}$ wurde in Abhängigkeit von der Argoneinlagerungsdichte in der Gaszelle untersucht. Die relativen Intensitäten der einzelnen Signale im Emissionsspektrum sind unabhängig von der Argoneinlagerungsdichte, deshalb sind stellvertretend für die verschiedenen Emissionslinien die Intensitäten der drei Signale bei 15073 , 15068 und 15064 cm^{-1} , die zusammen die blaueste Dreierstruktur des Emissionsspektrums bilden, in der Abbildung 6.9 dargestellt. Alle drei Komponenten zeigen Intensitätsabhängigkeiten, die mit der Gleichung 3.6 alle für $k = 1$ am besten angepaßt werden konnten. Damit sind alle Emissionslinien nach Anregung bei $15073,7 \text{ cm}^{-1}$ dem Phthalocyanin- Ar_1 -Komplex zuzuschreiben. Dieses Ergebnis war zu erwarten, denn die Anregungslinie bei $15073,7 \text{ cm}^{-1}$ wurde bereits diesem Komplex zugeordnet. Die bei der Anpassung mit der Gleichung 3.6 erhaltenen Kurven sind in der Abbildung 6.9 aufgetragen ($\alpha = 5,948 \cdot 10^7 \text{ A}^{-1}$ und $I_{\text{Spek}}^{01} = 1532 \text{ s}^{-1}$ für 15073 cm^{-1} , 2031 s^{-1} für 15068 cm^{-1} und 890 s^{-1} für 15064 cm^{-1}). Die Abweichung des angepaßten Wertes für α von dem aus der Anpassung des Anregungsspektrums erhaltenen (vergleiche Abschnitt 6.2.1) ist einem Langzeitdrift des Massenspektrometers zuzuschreiben.

Die relativen Intensitäten der drei Linien innerhalb der verschiedenen Dreiergruppen des Emissionsspektrums des Phthalocyanin- Ar_1 sind nahezu gleich. Deshalb kann das Emissionsspektrum als eine Zusammensetzung aus drei einzelnen Spektren betrachtet werden, die jeweils aus den blauesten, den mittleren und den rötesten Linien aller Dreifachstrukturen gebildet werden. In Anlehnung an die Nomenklatur beim reinen Phthalocyanin in Heliumtröpfchen sollen diese drei Emissionsspektren des Phthalocyanin- Ar_1 in Helium-

Phthalocyanin-Ar ₁		Phthalocyanin		
$\tilde{\nu}$ / cm ⁻¹	$\tilde{\nu}_{\text{rel.}}$ / cm ⁻¹	$\tilde{\nu}$ / cm ⁻¹	$\tilde{\nu}_{\text{rel.}}$ / cm ⁻¹	$\Delta\tilde{\nu}$ / cm ⁻¹
15073	0	15089	0	16
14944	129	14960	129	16
14892	181	14908	181	16
14847	226	14863	226	16
14593	480	14610	479	17
14533	540	14549	540	16
14504	569	14520	569	16
14392	681	14408	681	16
14348	725	14364	725	16
14277	796	14293	796	16
14065	1008	14083	1006	18
13990	1083	14007	1082	17
13932	1141	13949	1140	17
13891	1182	13907	1182	16
13730	1343	13744	1345	14
13667	1406	13680	1409	13
13620	1453	13634	1455	14
13558	1515	13573	1516	15
13529	1544	13544	1545	15

Tab. 6.7: Übergangsfrequenzen $\tilde{\nu}$ einiger prominenter Linien der Emissionsspektren von Phthalocyanin-Ar₁ und Phthalocyanin in Heliumtröpfchen bei Anregung auf der intensivsten Linie im Ursprung des Phthalocyanin-Ar₁ bei 15073,7 cm⁻¹ und auf dem Ursprung des Phthalocyanins bei 15088,9 cm⁻¹. Die Frequenzen konnten mit einer absoluten Genauigkeit von 0,7 cm⁻¹ bestimmt werden. Für das Phthalocyanin-Ar₁ sind jeweils die Frequenzen der blauesten Linien aller Drei-fachstrukturen des Emissionsspektrums angegeben (erstes Emissionsspektrum). Auch für das Phthalocyanin sind die Übergangsgenergien des ersten Emissions-spektrums aufgeführt. Relativ zum jeweiligen Ursprung bei $\tilde{\nu}_0 = 15073$ cm⁻¹ bzw. $\tilde{\nu}_0 = 15089$ cm⁻¹ ergeben sich die mit $\tilde{\nu}_{\text{rel.}}$ bezeichneten Frequenzen ($\tilde{\nu}_{\text{rel.}} = \tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}$). Diese entsprechen den Schwingungsfrequenzen des elektronischen Grundzustandes S_0 . $\Delta\tilde{\nu}$ gibt die Differenz zwischen den absoluten Frequenzen des Phthalocyanin-Ar₁ und des Phthalocyanins an.

tröpfchen als *erstes*, *zweites* und *drittes* Emissionsspektrum bezeichnet werden. Im untersten Spektrum der Abbildung 6.8 ist die Zuordnung einiger Linien zu diesen drei Emissionsspektren durch Kämme verdeutlicht. Der Ursprung des gesamten Emissionsspektrums des Phthalocyanin-Ar₁ und damit der Ursprung des ersten Emissionsspektrums besitzt,

wie bereits festgestellt wurde, dieselbe Frequenz wie die Anregung. Das bedeutet, daß das erste Emissionsspektrum von dem durch Anregung besetzten Zustand ausgeht. Die jeweils blauesten Linien aller Dreifachstrukturen, die das sogenannte erste Emissionsspektrum bilden, werden Schwingungsübergänge aus diesem durch die Anregung besetzten Zustand in die verschiedenen Schwingungszustände des elektronischen Grundzustandes zugeordnet. Die sich somit ergebenden Schwingungsfrequenzen des elektronischen Grundzustandes sind in der Tabelle 6.7 aufgeführt zusammen mit den Schwingungsfrequenzen des reinen Phthalocyanins in Heliumtröpfchen. Die verschiedenen vibronischen Übergänge dieser beiden Emissionsspektren besitzen, wie es in der Abbildung 6.8 durch die gestrichelten Linien angedeutet wird, im Rahmen der Meßgenauigkeit von $0,7\text{ cm}^{-1}$ dieselben relativen Übergangsfrequenzen und damit dieselben Schwingungsfrequenzen. Die Anlagerung eines Argonatoms an das Phthalocyaninmolekül ändert also die Schwingungsenergien nicht. Auch die relativen Intensitäten der Schwingungsübergänge des Phthalocyanins und des Phthalocyanin- Ar_1 sind identisch, wie es in der Abbildung 6.8 zu erkennen ist.

6.3.2 Emissionsspektren bei Anregung auf Schwingungsübergängen

In der Abbildung 6.10 sind die Emissionsspektren des Phthalocyanin- Ar_1 in Heliumtröpfchen dargestellt bei Anregung auf der intensivsten Linie im Ursprung bei der Frequenz von $15073,7\text{ cm}^{-1}$ sowie auf sechs verschiedenen vibronischen Übergängen des Fluoreszenz-anregungsspektrums. Insbesondere wurde auf den Frequenzen der in der Abbildung 6.4 dargestellten Linien des Phthalocyanin- Ar_1 in Heliumtröpfchen angeregt. Die Signale in den verschiedenen Emissionsspektren des Phthalocyanin- Ar_1 nach Anregung auf verschiedenen Frequenzen wurden bei unveränderter Gitterstellung stets auf denselben Spalten des CCD-chips beobachtet. Das heißt, daß unabhängig von der Anregungsenergie Emissions-signale immer bei denselben Frequenzen beobachtet werden. Eine Sonderstellung nimmt ein Signal bei 15089 cm^{-1} ein, das ausschließlich nach vibronischer Anregung zu sehen ist, hingegen nicht nach Anregung auf dem Ursprung. Das Erscheinen aller übrigen Emissionssignale ist unabhängig von der jeweiligen Anregungsfrequenz. Damit werden also auch nach vibronischer Anregung die nach Anregung auf dem Ursprung des Phthalocyanin- Ar_1 bereits eingeführten drei Emissionsspektren sichtbar. In der Abbildung 6.10 ist nicht der gesamte gemessene Spektralbereich der Emissionsspektren zu sehen, sondern nur drei Teilbereiche, und zwar von $15115,5$ bis 15030 cm^{-1} , von $14524,5$ bis 14250 cm^{-1} und von $13803,5$ bis 13700 cm^{-1} , damit die Dreierstruktur, die alle Signale der Emissionsspektren zeigen, beispielhaft an sechs prominenten Linientripeln deutlich zu sehen ist. Die Linien in den beiden letztgenannten Frequenzbereichen sind in allen Spektren gegenüber dem ersten Bereich um den Faktor 35 vergrößert.

Schwingungsprädissoziation des Phthalocyanin- Ar_1

Die Anregungsfrequenzen nach Anregung auf einem vibronischen Übergang (alle Spektren außer dem obersten in der Abbildung 6.10) liegen weit außerhalb der in der Abbildung 6.10 gezeigten Frequenzbereiche. Die blaueste Linie der Emissionsspektren nach

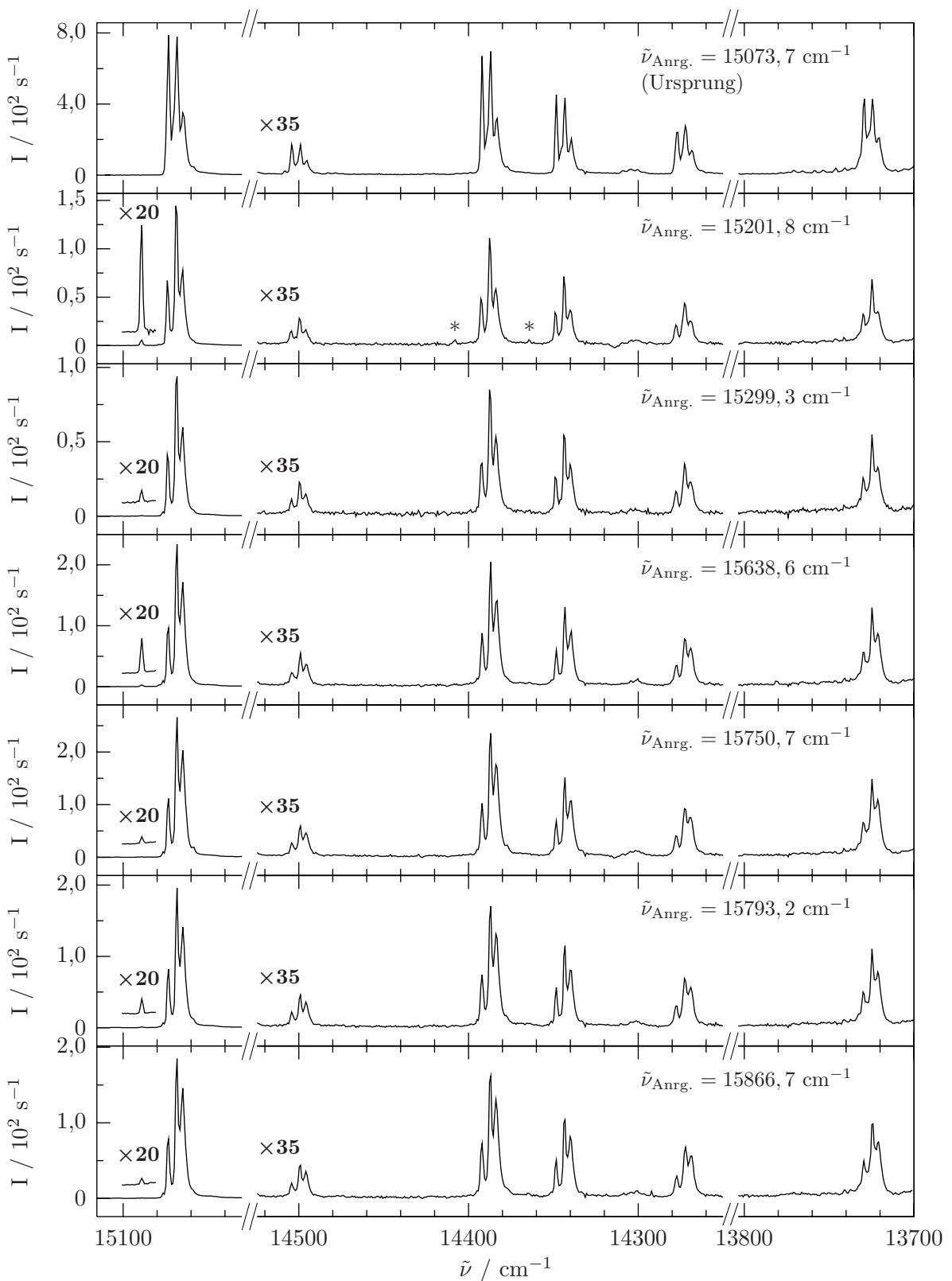


Abb. 6.10: Emissionsspektren von Phthalocyanin-Ar₁ in Heliumtröpfchen ($\bar{N} \approx 20000$)

Anregung auf einem vibronischen Übergang ist in allen Fällen die bereits erwähnte schwache Linie bei 15089 cm^{-1} . In der Abbildung 6.10 ist diese zusätzlich um den Faktor 20 gegenüber den drei Linien bei 15073 , 15068 und 15064 cm^{-1} vergrößert dargestellt. Die Linie bei 15089 cm^{-1} besitzt eine größere Frequenz als die intensivste Linie im Ursprung des Anregungsspektrums des Phthalocyanin- Ar_1 bei $15073,7 \text{ cm}^{-1}$ und wird deshalb nach Anregung bei dieser Frequenz auch nicht beobachtet (siehe oberstes Spektrum in der Abbildung 6.10). Nach Anregung auf einem vibronischen Übergang wurde zwischen der Linie bei 15089 cm^{-1} und der jeweiligen Anregungsfrequenz kein weiteres Signal gefunden, das dem Phthalocyanin- Ar_1 hätte zugeordnet werden können. Die relative Intensität des Signals bei 15089 cm^{-1} im Vergleich zu den übrigen Signalen der jeweiligen Emissionsspektren lässt keine Abhängigkeit von den unterschiedlichen Anregungsfrequenzen erkennen. Die Linie bei 15089 cm^{-1} besitzt dieselbe Frequenz wie der Ursprung des ersten Emissionsspektrums des reinen Phthalocyanins in Heliumtröpfchen (siehe Abschnitt 5.3). Offensichtlich ermöglicht die vibronische Anregung des Phthalocyanin- Ar_1 -Komplexes eine Dissoziation der van-der-Waals Bindung des Argonatoms an das Phthalocyanin, gefolgt von einem Strahlungszerfall des angeregten, reinen Phthalocyaninmoleküls. Bei der Frequenz des Ursprungs des Emissionsspektrums des freien, nicht eingelagerten Phthalocyaninmoleküls bei 15132 cm^{-1} [FHL81] wurde kein Signal gefunden. Damit zeigt die Übergangsfrequenz von 15089 cm^{-1} den Verbleib des Phthalocyaninmoleküls im Heliumtröpfchen auch nach Loslösung des Argonatoms aus dem Phthalocyanin- Ar_1 -Komplex an. Bereits bei einer Anregungsenergie von $15201,8 \text{ cm}^{-1}$ zeigt das Emissionsspektrum das Signal des ungebundenen Phthalocyanins in Heliumtröpfchen. In diesem Emissionsspektrum ist das bei weitem intensivste Signal des Phthalocyanins zu erkennen. Daher sind neben dem Ursprung auch vibronische Übergänge des reinen Phthalocyanins zu erkennen, die in der Abbildung 6.10 mit einem Stern gekennzeichnet sind. In den weiteren Emissionsspektren in der Abbildung 6.10 reicht die Intensität des Spektrums des reinen Phthalocyanins für einen Nachweis vibronischer Übergänge nicht aus. Eine Überschußenergie von $15202 \text{ cm}^{-1} - 15089 \text{ cm}^{-1} = 113 \text{ cm}^{-1}$ reicht also bereits aus, um den Komplex aus Phthalocyanin und Argon im elektronisch angeregten Zustand zu spalten. Dieser Wert stellt damit eine obere Grenze der Dissoziationsenergie von Phthalocyanin und Argon im Heliumtröpfchen dar. Solch eine Schwingungsprädissoziation nach Anregung des Phthalocyanin- Ar_1 -Komplexes wurde bereits in der Gasphase beobachtet, jedoch erst ab einer Überschußenergie von 677 cm^{-1} [CYK00]. Offensichtlich senkt die Heliumumgebung die zur Spaltung des Phthalocyanin- Ar_1 benötigte Energiemenge deutlich herab.

Energieniveauschema der Emissionsübergänge des Phthalocyanin- Ar_1

In der Abbildung 6.11 sind für das Phthalocyanin- Ar_1 in Heliumtröpfchen die relative Intensität des zweiten und dritten Emissionsspektrums bezüglich der Gesamtintensität aller drei Emissionsspektren in Abhängigkeit von der Überschußenergie aufgetragen. Die zugehörigen Fehlerbalken, die sich bei der Bestimmung der Intensitätsanteile aus fünf verschiedenen Dreierstrukturen ergeben, sind in der Größenordnung des Durchmessers der eingezeichneten Punkte. Es wird deutlich wie sich die relativen Intensitäten der einzelnen

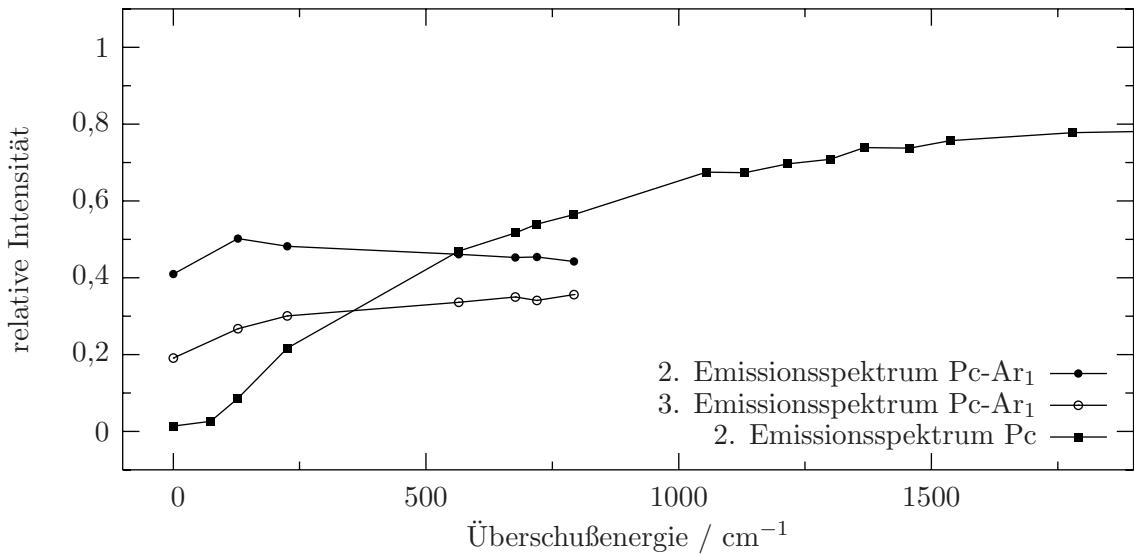


Abb. 6.11: Relative Intensitäten des zweiten und dritten Emissionsspektrums von Phthalocyanin- Ar_1 ($\text{Pc-}\text{Ar}_1$) in Heliumtröpfchen bezüglich der Intensität aller drei Emissionsspektren zusammen ($I(k)/(I(1)+I(2)+I(3))$, mit $k = 2, 3$) aufgetragen gegen die Überschußenergie. Zum Vergleich ist auch die relative Intensität des zweiten Emissionsspektrums von reinem Phthalocyanin (Pc) in Heliumtröpfchen bezüglich der Gesamtintensität aus erstem und zweitem Emissionsspektrum eingezeichnet (vergleiche Abbildung 5.17).

Emissionsspektren zueinander verändern. Während das zweite Emissionsspektrum im untersuchten Bereich der Anregungsenergie ein Maximum durchläuft und wieder abnimmt, zeigt das dritte Emissionsspektrum einen monotonen Anstieg der Intensität mit steigender Anregungsenergie. Zum Vergleich ist in denselben Graphen auch die relative Intensität des zweiten Emissionsspektrums des reinen Phthalocyanins in Heliumtröpfchen eingezeichnet.

Mit denselben Argumenten und ähnlichen Schlußfolgerungen wie für das reine Phthalocyanin in Heliumtröpfchen läßt sich auch für das Phthalocyanin- Ar_1 in Heliumtröpfchen ein Energieniveauschema aller an den Emissionsübergängen beteiligten Zustände herleiten. Aus der Rotverschiebung der Emissionsspektren des freien Phthalocyanin- Ar_1 im Düsenstrahl mit zunehmender Anregungsenergie wurde wie beim reinen Phthalocyanin im Düsenstrahl gefolgert, daß Emission immer aus den durch die Anregung besetzten Zuständen erfolgt [CYK00] (vergleiche Abbildung 5.13). Eine Verdreifachung der Emissionsspektren wie in Heliumtröpfchen ist aus dem Düsenstrahl nicht bekannt, jedoch sind die relativen Linienpositionen und die relativen Signalintensitäten innerhalb der Düsenstrahlemissionsspektren nahezu identisch mit den relativen Frequenzen und Intensitäten der Linien einer der drei Emissionsspektren in Heliumtröpfchen. Nach Anregung auf dem jeweiligen Ursprung weist das Emissionsspektrum in Heliumtröpfchen gegenüber dem im Düsenstrahl eine integrale Verschiebung von 43 cm^{-1} ins Rote auf. Eine weitere

Rotverschiebung der Emissionsübergänge bei größer werdender Anregungsenergie wird in Heliumtröpfchen nicht beobachtet. Die Frequenzen der Emissionslinien bleiben hingegen unverändert. Daraus wird geschlossen, daß in Heliumtröpfchen anders als beim freien Komplex Emission unabhängig von der Anregungsfrequenz stets aus denselben Zuständen erfolgt. Die relativen Positionen sowie die relativen Intensitäten der einzelnen Signale innerhalb der drei Emissionsspektren sind identisch. Deshalb werden das zweite und dritte Emissionsspektrum denselben molekularen Übergängen des Phthalocyanin- Ar_1 zugeordnet wie das erste Emissionsspektrum. Danach stellen alle drei Emissionsspektren ausgehend vom Schwingungsgrundzustand des elektronisch angeregten Zustandes Übergänge in die verschiedenen Schwingungszustände des elektronischen Grundzustandes dar. Jegliche durch die Anregung vorhandene Schwingungsenergie dissipiert also in das Heliumtröpfchen bevor Emission stattfindet.

Der Ursprung des ersten Emissionsspektrums wird auch in Anregung beobachtet und ist identisch mit der Anregungslinie bei $15073,7 \text{ cm}^{-1}$. Die Ursprünge des zweiten und dritten Emissionsspektrums bei 15068 und 15064 cm^{-1} sind hingegen in Anregung nicht zu sehen. Deshalb gilt, daß der Ursprung des ersten Emissionsspektrums in dem Zustand endet, in dem sich das Phthalocyanin- Ar_1 -Molekül vor der Anregung befunden hat, die Ursprünge der beiden anderen Emissionsspektren hingegen in Zuständen, die vor der Anregung nicht besetzt waren. Unter der Annahme identischer molekularer Übergänge in den drei Emissionsspektren enden somit auch die vibronischen Übergänge der drei Emissionsspektren jeweils in unterschiedlichen Niveaus.

Die Beobachtung, daß die Emissionsfrequenzen bei unterschiedlichen Anregungsenergien gleich bleiben, die integralen relativen Intensitäten der drei Emissionsspektren zueinander sich hingegen verändern, läßt nur den Schluß zu, daß die drei Emissionsspektren von unterschiedlichen Zuständen ausgehen. Wie bereits diskutiert wurde, geht das erste Emissionsspektrum von dem durch Anregung bei $15073,7 \text{ cm}^{-1}$ besetzbaren Zustand aus. Da das zweite und dritte Emissionsspektrum bereits bei einer Anregung auf dem Ursprung sichtbar werden, also bei Anregung in den Ausgangszustand des ersten Emissionsspektrums, müssen die Ausgangszustände des zweiten und dritten Emissionsspektrums energetisch tiefer liegen als der des ersten Emissionsspektrums. Damit erhält man allein aus der Analyse der gemessenen Spektren das in der Abbildung 6.12 dargestellte Energieniveauschema der an den Emissionsübergängen beteiligten Zustände. Welche relative Energie die Ausgangs- und Endzustände des zweiten und dritten Emissionsspektrums zueinander haben, kann aus den Emissionsspektren nicht geschlossen werden.

Das umgebende Helium hat, wie der Vergleich mit dem isolierten Phthalocyanin- Ar_1 -Komplex ergibt, offenbar nur auf die elektronische Übergangsenergie, nicht aber auf die Schwingungsenergien des eingelagerten Teilchens einen Einfluß. Deshalb werden die drei Emissionsspektren des Phthalocyanin- Ar_1 denselben molekularen Übergängen zugeordnet, die bei unterschiedlichen Heliumumgebungen erfolgen. Danach kann die Heliumumgebung nach elektronischer Anregung des Phthalocyanin- Ar_1 in zwei weitere Konfigurationen relaxieren, die für die Ausbildung des zweiten und dritten Emissionsspektrums verantwortlich sind. Die Emissionsspektren des Phthalocyanin- Ar_1 in Heliumtröpfchen können somit

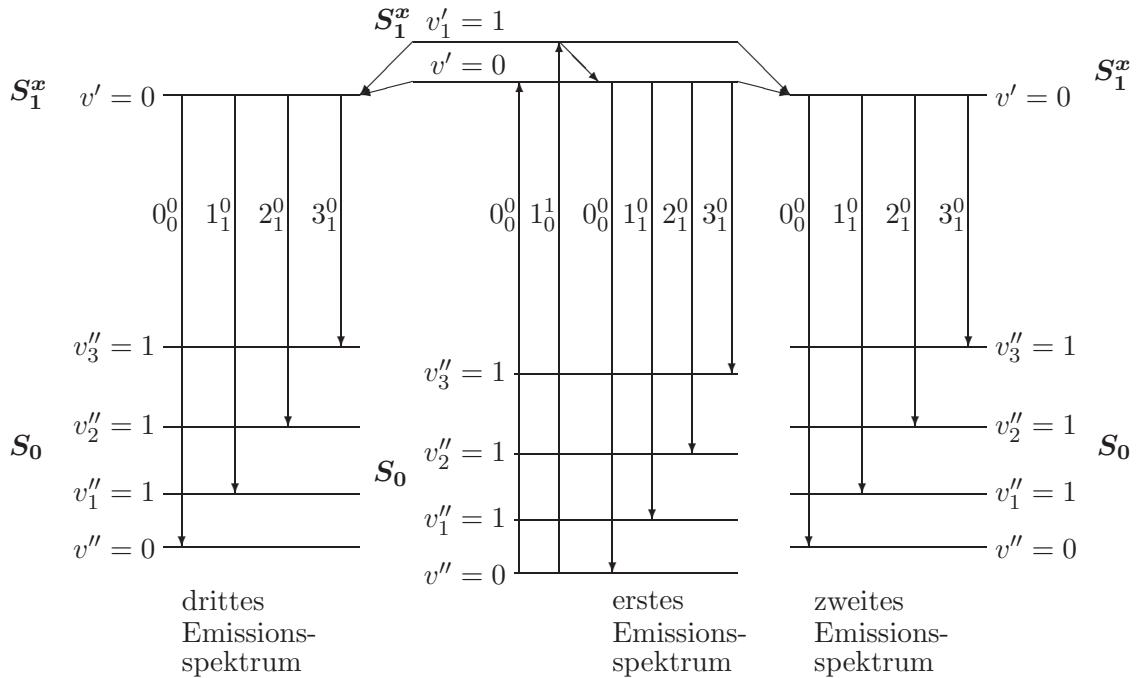


Abb. 6.12: Aus den Emissionsspektren folgendes Energieschema der an den Emissionsübergängen beteiligten Zustände des Phthalocyanin-Ar₁ in Heliumtröpfchen. Die vertikalen Pfeile stehen für Anregung beziehungsweise Emission, die schrägen Pfeile für Relaxation, die nicht als Emission beobachtet wird. Fluoreszenz findet ausschließlich aus dem Schwingungsgrundzustand von S₁^x in die verschiedenen Schwingungszustände von S₀ statt. Das erste Emissionsspektrum geht von demjenigen Zustand aus, der durch Anregung auf dem Ursprung direkt besetzt werden kann. Die Ausgangszustände des zweiten und dritten Emissionsspektrums können durch Anregung nicht direkt populiert werden, sondern nur durch Relaxation aus den jeweiligen Endzuständen der Anregungsübergänge. Die Verzweigungsverhältnisse der Relaxation und damit die relativen Intensitäten der drei Emissionsspektren hängen von der Überschüßenergie ab.

mit einer kleinen Erweiterung mit demselben Modell erklärt werden wie die Emissionsspektren des reinen Phthalocyanins in Heliumtröpfchen (vergleiche Abbildungen 5.20 und 6.13). Mit der elektronischen Anregung des eingelagerten Phthalocyanin-Ar₁ bleibt die Heliumumgebung unverändert. Dieser Übergang stellt somit einen senkrechten Übergang bezüglich der Heliumkonfigurationskoordinate dar ($|2\rangle \leftarrow |1\rangle$ im Schaubild in der Abbildung 6.13). Nach elektronischer Anregung kann eine Relaxation des Systems aus dem eingelagerten Phthalocyanin-Ar₁ und dem umgebenden Helium in die beiden verschiedenen Zustände $|3\rangle$ und $|3'\rangle$ stattfinden. Von den Zuständen $|2\rangle$, $|3\rangle$ und $|3'\rangle$ gehen das erste, zweite und dritte Emissionsspektrum aus. Die Möglichkeit der Relaxation in zwei statt in

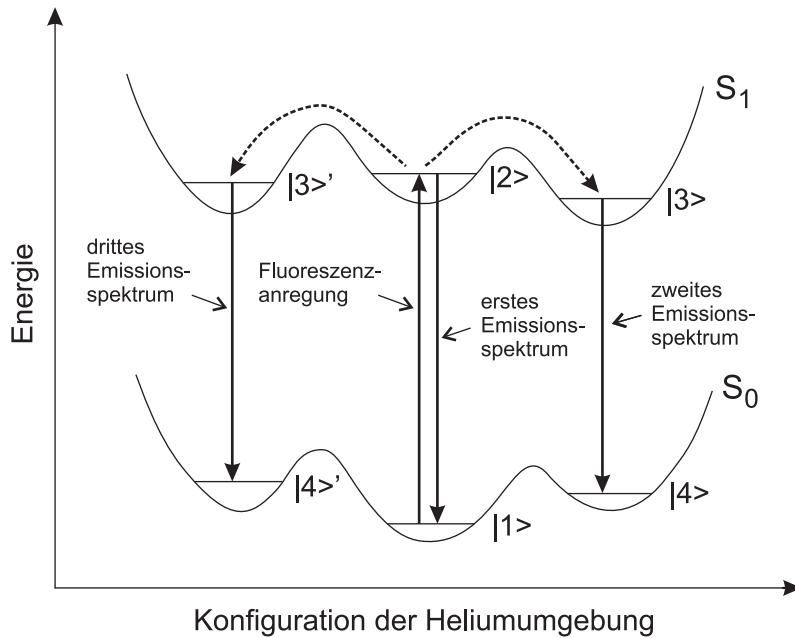


Abb. 6.13: Aus den experimentellen Ergebnissen abgeleitetes empirisches Potentialbild.

Die beiden mit S_0 und S_1 bezeichneten Kurven stellen die potentielle Energie des Systems dar, das vom Phthalocyanin- Ar_1 -Molekül im S_0 oder S_1 -Zustand und seiner direkten Heliumumgebung gebildet wird, in Abhängigkeit von einer vieldimensionalen Koordinate, die die Anordnung dieser direkten Heliumumgebung um das eingelagerte Molekül herum beschreibt. Die sechs Niveaus $|1\rangle$ bis $|4\rangle'$ sind quantenmechanische Zustände in dem Phthalocyanin- Ar_1 -Heliumumgebung-Potential. Sie stehen für die Gesamtheit aller Molekülzustände, beispielsweise der verschiedenen Schwingungszustände in S_0 und S_1 . Das Anregungsspektrum und das erste Emissionsspektrum stellen Übergänge zwischen den Zuständen $|1\rangle$ und $|2\rangle$ dar, das zweite und dritte Emissionsspektrum werden von Übergängen zwischen den Zuständen $|3\rangle$ und $|4\rangle$ beziehungsweise $|3\rangle'$ und $|4\rangle'$ gebildet. Emission findet ausschließlich aus dem Schwingungsgrundzustand von S_1 statt. Eventuell vorhandene Überschußenergie dissipiert in den Heliumtröpfchen. Die gestrichelten Pfeile stehen für die Relaxation der Heliumumgebung beim elektronisch angeregten Phthalocyanin. Das System Molekül-Heliumumgebung geht dabei vom Zustand $|2\rangle$ in die Zustände $|3\rangle$ beziehungsweise $|3\rangle'$ über.

einen Zustand ist die Erweiterung, die gegenüber dem Modell, das zur Erklärung der Emissionsspektren von Phthalocyanin in Heliumtröpfchen entwickelt worden ist, vorgenommen werden muß, um die Emissionsspektren von Phthalocyanin- Ar_1 in Heliumtröpfchen interpretieren zu können. Über die Barrieren, die bei der Relaxation von $|2\rangle$ nach $|3\rangle$ beziehungsweise $|3\rangle'$ überwunden werden müssen, können keine Aussagen gemacht werden.

Auch über die relative energetische Anordnung der Niveaus $|3\rangle$ und $|3\rangle'$ beziehungsweise $|4\rangle$ und $|4\rangle'$ kann aus den Emissionsspektren keine Information gewonnen werden. Es ist allerdings unwahrscheinlich, daß die beiden Zustände $|3\rangle$ und $|3\rangle'$ zwei Niveaus innerhalb einer Potentialmulde darstellen, da auf Grund der exzellenten Kühleigenschaften des Heliumtröpfchens innerhalb eines Potentialtopfes eine Boltzmann-Verteilung über die vorhandenen Zustände vorliegen sollte. Die Besetzung der beiden Zustände $|3\rangle$ und $|3\rangle'$ entspricht nicht einer Boltzmann-Verteilung, denn sonst wären die Besetzung und damit die Intensitätsverhältnisse des zweiten und dritten Emissionsspektrums unabhängig von der Anregungsenergie.

6.3.3 Emissionsspektren bei Anregung auf der Phononenseitenbande und weiteren Linien nahe dem Ursprung

In der Abbildung 6.14 (a) ist das Anregungsspektrum der Phthalocyanin- Ar_k -Komplexe in Heliumtröpfchen im Wellenzahlbereich von 15091 bis 15059 cm^{-1} dargestellt. In den Teilen (b) bis (f) derselben Abbildung werden fünf Emissionsspektren des Phthalocyanin- Ar_1 in Heliumtröpfchen bei Anregung auf den jeweils angegebenen Frequenzen $\tilde{\nu}_{\text{Anrg}}$ gezeigt. In der linken Hälfte der Emissionsspektren in den Abbildungen 6.14 (b) bis (f) ist derselbe Spektralbereich zu sehen wie im Anregungsspektrum im Teil (a) der Abbildung. In diesem Spektralbereich befinden sich die Ursprünge der fünf Emissionsspektren. Dieser Bereich der Emissionsspektren wurde nicht mit der Ar/Ne -Lampe geeicht, sondern mit den Streulichtsignalen des Lasers bei den fünf Anregungsfrequenzen, deren Positionen mit den grob gestrichelten Linien markiert sind. Die fünf Emissionsspektren sind streulichtkorrigiert. In der rechten Hälfte der Emissionsspektren in den Abbildungen 6.14 (b) bis (f) ist der Bereich von $14411,5$ bis $14379,5 \text{ cm}^{-1}$ zu sehen, in dem ein Schwingungsübergang mit einer Schwingungsfrequenz von 681 cm^{-1} beobachtet wurde. Dieser Spektralbereich der Emissionsspektren wurde mit der Ar/Ne -Lampe geeicht.

Das Emissionsspektrum nach Anregung auf der intensiven Linie im Ursprung bei $15073,7 \text{ cm}^{-1}$ ist bereits ausführlich diskutiert worden (siehe Abschnitt 6.3.1). Der Ursprung des Emissionsspektrums nach Anregung auf der schwachen Linie im Ursprung bei $15073,2 \text{ cm}^{-1}$ ist ein schwaches Signal, das mit der Anregungsfrequenz übereinstimmt. 5 cm^{-1} rotverschoben dazu wird eine starke Linie beobachtet, die dieselbe Frequenz besitzt wie der Ursprung des zweiten Emissionsspektrums bei 15068 cm^{-1} nach Anregung bei $15073,7 \text{ cm}^{-1}$ (siehe Abbildung 6.14 (c)). Auch alle Schwingungsübergänge des Emissionsspektrums nach Anregung auf $15073,2 \text{ cm}^{-1}$ zeigen diese Aufspaltung in eine schwache Linie und eine starke Linie. Die starke Linie zeigt jedesmal dieselbe Frequenz wie die verschiedenen Schwingungsübergänge des zweiten Emissionsspektrums des Phthalocyanin- Ar_1 in Heliumtröpfchen. Dies ist beispielhaft an dem Schwingungsübergang in der rechten Hälfte der Abbildung 6.14 (b) zu sehen. Offensichtlich bewirkt eine Anregung bei $15073,2 \text{ cm}^{-1}$ eine effektive Relaxation der Heliumumgebung in diejenige Konfiguration, die zur Beobachtung des zweiten Emissionsspektrums führt. Aus dem durch die Laseranregung bei $15073,2 \text{ cm}^{-1}$ erreichbaren Zustand findet nur eine geringe Fluoreszenz statt. Das dritte Emissionsspektrum ist als schwache Schulter zu erkennen, nicht jedoch als deutliche

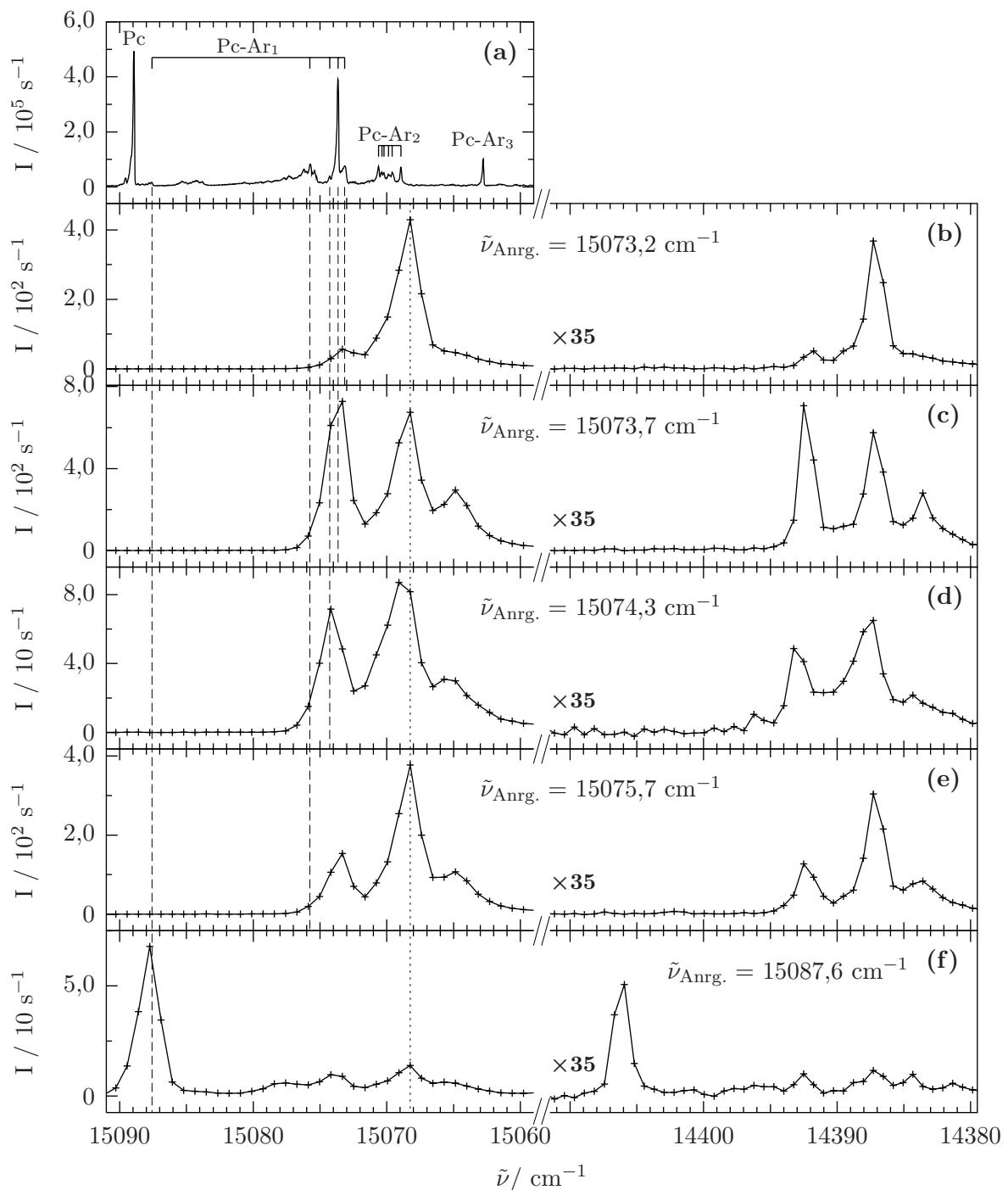


Abb. 6.14: (a) Anregungsspektrum der Phthalocyanin- Ar_k -Komplexe in Heliumtröpfchen ($\bar{N} \approx 20000$). (b) bis (f) Emissionsspektren des Phthalocyanin- Ar_1 bei Anregung auf den jeweils angegebenen Frequenzen. Die grob gestrichelten Linien verdeutlichen die verschiedenen Anregungsfrequenzen. Die einzelnen Kreuze in den Emissionsspektren entsprechen den einzelnen Spalten der CCD-Kamera

Linien.

Die Linie bei $15074,3 \text{ cm}^{-1}$, auf der zur Messung des Emissionsspektrums in der Abbildung 6.14 (d) angeregt wurde, wurde dem Ursprung eines Phthalocyanin- Ar_1 Komplexes zugeschrieben, bei dem eines der C-Atome ein ^{13}C -Isotop ist. Das Emissionsspektrum ähnelt demjenigen bei Anregung auf $15073,7 \text{ cm}^{-1}$ (siehe Abbildung 6.14 (c)). In beiden Spektren zeigen alle Übergänge eine Dreifachaufspaltung. Der Unterschied zwischen den beiden Spektren besteht darin, daß sie um ungefähr eine Spalte des CCD-chips gegeneinander in der Frequenz verschoben sind. In dem vorliegenden Wellenlängenbereich haben die einzelnen Spalten der Kamera einen Abstand von $0,8 \text{ cm}^{-1}$. Diese Frequenzdifferenz entspricht in etwa der Differenz zwischen den beiden Anregungsfrequenzen bei $15074,3$ und $15073,7 \text{ cm}^{-1}$. Die Tatsache, daß nach Anregung auf $15074,3$ und $15073,7 \text{ cm}^{-1}$ verschiedene Emissionsspektren sichtbar werden, bestätigt die oben angeführte Interpretation der Linie bei $15074,3 \text{ cm}^{-1}$ als eine Isotopenlinie, die zu einem Komplex gehört, bei dem eines der C-Atome ein ^{13}C -Isotop ist. Der Austausch eines C-Atoms beeinflußt nicht die Umlagerungen der Heliumumgebung, die zur Ausbildung des zweiten und dritten Emissionsspektrums führen. Identische Beobachtungen liegen für das freie Phthalocyanin und dessen Isotopensignal vor (siehe Abschnitt 5.5).

Die Linie bei $15075,7 \text{ cm}^{-1}$ wurde der Phononenseitenbande des Phthalocyanin- Ar_1 in Heliumtröpfchen zugeordnet. Das Emissionsspektrum nach Anregung auf diesem Übergang ist in der Abbildung 6.14 (e) zu sehen. Die Frequenzen sind deckungsgleich zu denen des Emissionsspektrums nach Anregung auf dem Ursprung, der Nullphononenlinie bei $15073,7 \text{ cm}^{-1}$ (siehe Abbildung 6.14 (c)). Auf der Anregungsfrequenz selber bei $15075,7 \text{ cm}^{-1}$ wurde keine Fluoreszenz beobachtet. Das Emissionsspektrum nach Anregung auf der Phononenseitenbande besteht damit wie die Emissionsspektren nach Anregung auf dem Ursprung und nach Anregung auf Schwingungsübergängen des Phthalocyanin- Ar_1 in Heliumtröpfchen aus dem ersten, zweiten und dritten Emissionsspektrum. Nach Anregung auf dem Ursprung weist das zweite Emissionsspektrum eine Intensität auf, die 0,9 Mal so groß ist wie die Intensität des ersten Emissionsspektrums (Abbildung 6.14 (c)). Nach Anregung auf der Phononenseitenbande dagegen (Abbildung 6.14 (e)) zeigt das zweite Emissionsspektrum 2,5 Mal soviel Intensität wie das erste Emissionsspektrum. Wie beim Phthalocyanin in Heliumtröpfchen (siehe Abschnitt 5.5) bieten sich zwei Interpretationen des Emissionsspektrums nach Anregung auf der Phononenseitenbande an: (1) Dissipation der Phononenenergie in das Heliumtröpfchen und Emission aus den Nullphonenzuständen oder (2) Emission aus dem durch die Anregung besetzten Phononenzustand unter Erhaltung der Phononenenergie. Die Tatsache, daß auf der Anregungsfrequenz selber keine Fluoreszenz beobachtet wird, macht es unwahrscheinlich, daß aus dem durch die Anregung populierten Zustand Emission erfolgt. Deshalb wird das erste der beiden oben angeführten Modelle zur Erklärung des Emissionsspektrums nach Anregung auf der Phononenseitenbande dem zweiten Modell vorgezogen.

Der Anregungsübergang bei $15087,6 \text{ cm}^{-1}$ stellt entweder den Ursprung eines weiteren Isomers des Phthalocyanin- Ar_1 -Komplexes in Heliumtröpfchen dar oder einen niedrfrequenten Schwingungsübergang zum Ursprung bei $15073,7 \text{ cm}^{-1}$. Dies könnte zum

Beispiel einer van-der-Waals Schwingung des Komplexes sein. Nach Anregung auf dem schwachen Übergang bei $15087,6\text{ cm}^{-1}$ (siehe Abbildung 6.14 (f)) wird ein Emissionsspektrum sichtbar, das aufbauend auf einem Ursprung bei der Anregungsfrequenz Schwingungsübergänge mit den vom Phthalocyanin oder Phthalocyanin- Ar_1 bekannten Schwingungsfrequenzen aufweist. Der Ursprung bei 15087 cm^{-1} sowie einer der Schwingungsübergänge bei 14406 cm^{-1} sind in der Abbildung 6.14 (f) dargestellt. Außerdem werden schwache Emissionsübergänge bei den Frequenzen der zuvor diskutierten ersten, zweiten und dritten Emissionsspektren des Phthalocyanin- Ar_1 nach Anregung bei $15073,7\text{ cm}^{-1}$ beobachtet. Dies kann als partielle Relaxation in die Ausgangszustände dieser ersten, zweiten und dritten Emissionsspektren interpretiert werden. Die meiste Emission geht allerdings von dem durch die Anregung besetzten Zustand aus und endet im Schwingungsgrundzustand sowie den verschiedenen Schwingungszuständen des Systems, das zuvor angeregt wurde. Diese Beobachtung könnte damit erklärt werden, daß bei der Frequenz von $15087,6\text{ cm}^{-1}$ ein Isomer des Phthalocyanin- Ar_1 angeregt wird, das vornehmlich direkt emittiert. Die elektronische Anregung ermöglicht jedoch zusätzlich eine Relaxation dieser metastabilen Konfiguration des Phthalocyanin- Ar_1 in die globale Minimumsstruktur, deren Emission als erstes, zweites und drittes Emissionsspektrum sichtbar wird. Diese Isomerenumlagerung geschieht nur zu einem geringen Anteil, deshalb wird die meiste Emission direkt aus dem durch die Anregung bevölkerten Zustand des nicht umgelagerten Isomers beobachtet. Es ist hingegen nahezu auszuschließen, daß es sich bei dem Anregungsübergang bei $15087,6\text{ cm}^{-1}$ um einen vibronischen Übergang bezüglich des Ursprungs bei $15073,7\text{ cm}^{-1}$ handelt. In solch einem Falle sollte nämlich durch Dissipation eine vollständige Relaxation in den Schwingungsgrundzustand im elektronisch angeregten Zustand erfolgen wie es auch nach Anregung in die höheren Schwingungszustände beobachtet wurde. Dann dürfte kein Emissionsspektrum sichtbar sein, dessen Schwingungsübergänge sich auf einem Ursprung bei der Anregungsfrequenz aufbauen, sondern es müßten ausschließlich dieselben drei Emissionsspektren wie nach Anregung auf der Linie bei $15073,7\text{ cm}^{-1}$ registriert werden (vergleiche Abbildung 6.14 (c)). Ähnliche Beobachtungen wurden für die Anregungssignale um 15085 cm^{-1} gemacht, so daß auch diese Linien isomeren Komplexen zugeordnet werden können. Die Relaxationswahrscheinlichkeit in die stabilste Konfiguration des Phthalocyanin- Ar_1 war allerdings größer als bei dem Komplex mit einer Anregungsenergie bei $15087,6\text{ cm}^{-1}$.

6.4 Emissionsspektren der Phthalocyanin- Ar_2 und Phthalocyanin- Ar_3 -Komplexe in Heliumtröpfchen

Die Abbildung 6.15 (a) zeigt das Fluoreszenzanregungsspektrum der Phthalocyanin- Ar_k -Komplexe in Heliumtröpfchen im Frequenzbereich von 15078 bis 15040 cm^{-1} . Darunter sind drei Emissionsspektren nach Anregung auf den angegebenen Frequenzen $\tilde{\nu}_{\text{Anrg.}}$ angeordnet. Die linke Hälfte dieser Spektren deckt denselben Frequenzbereich ab wie das zuoberst gezeigte Anregungsspektrum (Abbildung 6.15 (a)). Dieser Frequenzbereich der Emissionsspektren wurde mit den Streulichtsignalen der drei Anregungsfrequenzen ge-

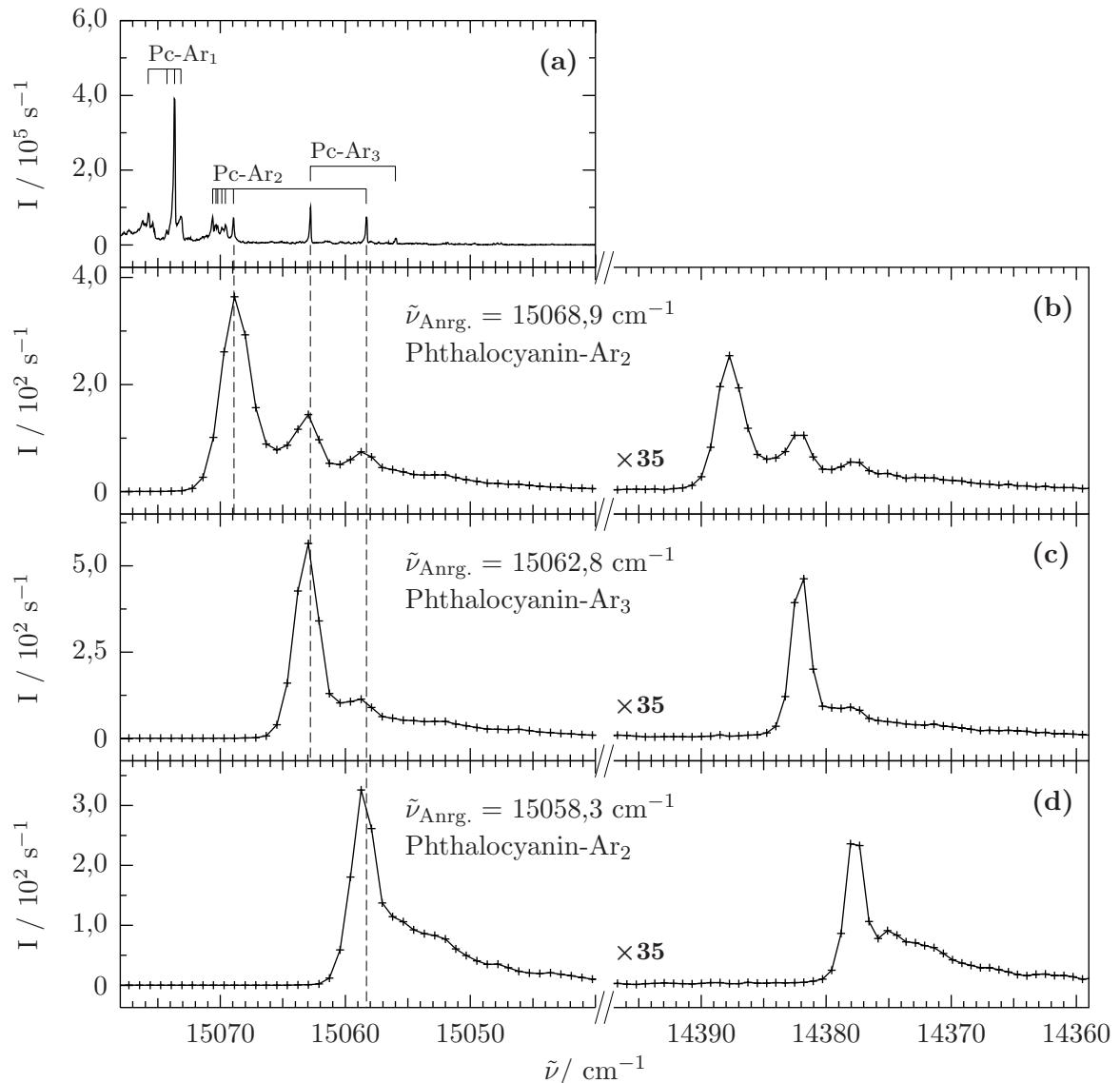


Abb. 6.15: (a) Fluoreszenzanregungsspektrum der Phthalocyanin-Ar_k-Komplexe in Heliumtröpfchen ($\bar{N} \approx 20000$) (b)-(d) Emissionsspektren nach Anregung auf den jeweils angegebenen Frequenzen.

eicht, die durch die gestrichelten Linien gekennzeichnet sind. Die rechte Hälfte zeigt das Frequenzintervall von 14397 bis 14359 cm^{-1} , in dem ein Schwingungsübergang mit einer Schwingungsenergie von 681 cm^{-1} beobachtet wird. Dieser Frequenzbereich wurde mit der Ar/Ne-Lampe geeicht. Die Abbildung 6.15 (b) zeigt das Emissionsspektrum nach Anregung auf dem Übergang bei $15068,9 \text{ cm}^{-1}$, der dem Phthalocyanin-Ar₂-Komplex zugeordnet wurde. Im Teil (c) der Abbildung ist ein Emissionsspektrum nach Anregung auf dem Signal bei $15062,8 \text{ cm}^{-1}$ dargestellt. Diese Anregungslinie wurde dem Phthalocyanin-Ar₃

in Heliumtröpfchen zugeschrieben. Das unterste Emissionsspektrum in der Abbildung 6.15 (d) ist nach Anregung auf der Linie bei $15058,3\text{ cm}^{-1}$ entstanden, die dem Phthalocyanin- Ar_2 zugeordnet wurde. Der Argoneinlagerungsdruck wurde jeweils auf maximales Fluoreszenzsignal in den Emissionsspektren eingestellt. Bei der Messung der Emissionsspektren des Phthalocyanin- Ar_2 wurde im Massenspektrometer auf der Masse 40 ein Signal von $4,3 \cdot 10^{-8}\text{ A}$ gemessen. Das Emissionsspektrum des Phthalocyanin- Ar_3 wurde bei einem Argoneinlagerungsdruck aufgenommen, der einem Massenspektrometersignal auf der Masse 40 von $5,8 \cdot 10^{-8}\text{ A}$ entspricht.

In allen drei Spektren wird das Streulicht des Anregungslasers und die jeweils blaueste Emissionslinie auf denselben Spalten des CCD-chips beobachtet. Die Anregungsfrequenz und die Frequenz des blauesten Emissionssignals sind also identisch. Die in der Abbildung 6.15 gezeigten Emissionsspektren sind nicht streulichtkorrigiert. Circa 10 % der Signalintensität der jeweils blauesten Emissionslinie sind Streulicht, der Rest kommt durch Fluoreszenz zustande. Alle Linien des Emissionsspektrums in der Abbildung 6.15 (b) nach Anregung bei $15068,9\text{ cm}^{-1}$ sind dreifach aufgespalten. Die Abstände betragen $5,6(\pm 0,3)\text{ cm}^{-1}$ von der blauesten zur mittleren sowie $10,1(\pm 0,6)\text{ cm}^{-1}$ zwischen den beiden äußersten Linien. Diese Werte bezeichnen den Mittelwert mit Standardabweichung aus sechs verschiedenen Linientripeln. Sowohl der Frequenzabstand als auch die relativen Intensitäten innerhalb der Dreifachstrukturen sind für alle Signale über den beobachteten Spektralbereich des Emissionsspektrums hinweg konstant. Das Spektrum kann also in ein *erstes*, *zweites* und *drittes* Emissionsspektrum aufgeteilt werden. Das erste Emissionsspektrum wird aus den blauesten Anteilen aller Dreierstrukturen gebildet, das zweite und dritte aus den mittleren beziehungsweise den rötesten Anteilen. Die drei Spektren besitzen eine unterschiedliche Rotverschiebung und eine unterschiedliche integrale Intensität. Die Signale des Emissionsspektrums in der Abbildung 6.15 (c) nach Anregung bei $15062,8\text{ cm}^{-1}$ bestehen aus zwei Anteilen, die einen Frequenzabstand von $3,9(\pm 0,2)\text{ cm}^{-1}$ aufweisen. Wiederum ist ein Mittelwert mit der dazugehörigen Standardabweichung aus fünf Linienpaaren angegeben. Auch in diesem Falle sind die Frequenzabstände sowie die relativen Intensitäten der beiden Linien in allen Signalen im untersuchten Frequenzbereich des Emissionsspektrums konstant, so daß das Spektrum in ein *erstes* und *zweites* Emissionsspektrum zerlegt werden kann. Das erste Emissionsspektrum umfaßt wiederum die blaueren Komponenten der doppelt aufgespaltenen Linien, das zweite Emissionsspektrum entsprechend die röteren Komponenten.

Alle in der Abbildung 6.15 gezeigten Emissionsspektren wurden direkt hintereinander bei gleicher Gitterstellung des Spektrographen gemessen. Dabei stellte sich heraus, daß das zweite und dritte Emissionsspektrum nach Anregung auf $15068,9\text{ cm}^{-1}$ (Abbildung 6.15 (b)) auf denselben Spalten der CCD-Kamera registriert wurden und damit dieselben Frequenzen aufweisen wie das erste und zweite Emissionsspektrum nach Anregung auf $15062,8\text{ cm}^{-1}$ (Abbildung 6.15 (c)). Das zweite Emissionsspektrum nach Anregung auf $15062,8\text{ cm}^{-1}$ (Abbildung 6.15 (c)) wurde auf denselben Spalten nachgewiesen und besitzt deshalb dieselben Übergangsfrequenzen wie die Linien nach Anregung auf $15058,3\text{ cm}^{-1}$ (Abbildung 6.15 (d)). In der Abbildung 6.15 ist diese Beobachtung beispielhaft am Ur-

sprung der Emissionsspektren sowie an einem der Schwingungsübergänge zu sehen.

Die Ursprünge der jeweils ersten Emissionsspektren nach Anregung bei $15068,9\text{ cm}^{-1}$ beziehungsweise bei $15062,8\text{ cm}^{-1}$ sowie der Ursprung des Emissionsspektrums nach Anregung bei $15058,3\text{ cm}^{-1}$ besitzen dieselben Frequenzen wie die jeweilige Anregungsfrequenz. Deshalb werden diese Emissionsspektren Übergängen aus den jeweils durch die Anregung besetzten Zuständen in die verschiedenen Schwingungsniveaus des elektronischen Grundzustandes zugeordnet. Die beiden Anregungsübergänge bei $15068,9$ und $15058,3\text{ cm}^{-1}$ wurden im Abschnitt 6.2.1 auf Grund ihrer Intensitätsabhängigkeit vom Argoneinlagerungsdruck dem Phthalocyanin- Ar_2 -Komplex zugeordnet, der Übergang bei $15062,8\text{ cm}^{-1}$ dem Phthalocyanin- Ar_3 . Dementsprechend müssen auch die ersten Emissionsspektren nach Anregung auf $15068,9$ und $15062,8\text{ cm}^{-1}$ dem Phthalocyanin- Ar_2 beziehungsweise dem Phthalocyanin- Ar_3 zugeschrieben werden, da diese Übergänge aus den bei der Anregung populierten Zuständen starten. Die Schwingungsenergien des elektronischen Grundzustandes des Phthalocyanin- Ar_2 und Phthalocyanin- Ar_3 , die aus diesen Spektren abgelesen werden können, unterscheiden sich nicht von denen des reinen Phthalocyanins in Heliumtröpfchen. Dies verdeutlicht, daß die Anlagerung zweier oder dreier Argonatome an das Phthalocyanin dessen Schwingungsenergien im elektronischen Grundzustand nicht beeinflußt. Dieses Ergebnis konnte bereits aus den Anregungsspektren für den elektronisch angeregten Zustand gefolgert werden. Es bleibt also die Frage zu beantworten, ob möglicherweise das zweite Emissionsspektrum nach Anregung bei $15068,9\text{ cm}^{-1}$ dem Phthalocyanin- Ar_3 zuzuordnen ist, weil dessen Signale dieselben Frequenzen zeigen wie das erste Emissionsspektrum nach Anregung auf der Linie des Phthalocyanin- Ar_3 -Komplexes bei $15062,8\text{ cm}^{-1}$. Entsprechend soll beim Emissionspektrum nach Anregung bei $15062,8\text{ cm}^{-1}$ geklärt werden, ob das zweite Emissionspektrum dem Phthalocyanin- Ar_2 zugeschrieben werden muß, da diese Linien dieselben Frequenzen aufweisen wie die Emissionssignale nach Anregung auf dem Übergang des Phthalocyanin- Ar_2 bei $15058,3\text{ cm}^{-1}$. In einem weiteren Experiment wurde deshalb die Intensitätsabhängigkeit der Emissionssignale vom Argoneinlagerungsdruck nach Anregung auf den beiden Frequenzen $15062,8$ und $15068,9\text{ cm}^{-1}$ analysiert.

6.4.1 Emissionsspektrum nach Anregung bei $15062,8\text{ cm}^{-1}$

Zunächst wird die Intensitätsabhängigkeit des Emissionsspektrums von der Argoneinlagerungsdichte nach Anregung auf dem Übergang bei $15062,8\text{ cm}^{-1}$ untersucht (siehe Abbildung 6.15 (c)). Für jedes Linienpaar des Emissionsspektrums sind die relativen Intensitäten identisch und unabhängig vom Argondruck. Die Intensitätsabhängigkeit wird stellvertretend für die verschiedenen Übergänge an der Doppellinie, bestehend aus den Signalen bei 14382 und 14378 cm^{-1} (siehe Abbildung 6.15 (c)), untersucht, da diese Signale intensiv und frei von Streulicht des Anregungslasers sind. In der Abbildung 6.16 sind die Intensitäten dieser beiden Linien in Abhängigkeit von der Argoneinlagerungsdichte aufgetragen. Im Teil (a) dieser Abbildung ist die Intensität der blauer Komponente der beiden Linien bei 14382 cm^{-1} zu sehen. Diese Linie ist ein Schwingungsübergang des ersten Emissionsspektrums. Die Intensitätsabhängigkeit von der Argoneinlagerungsdichte

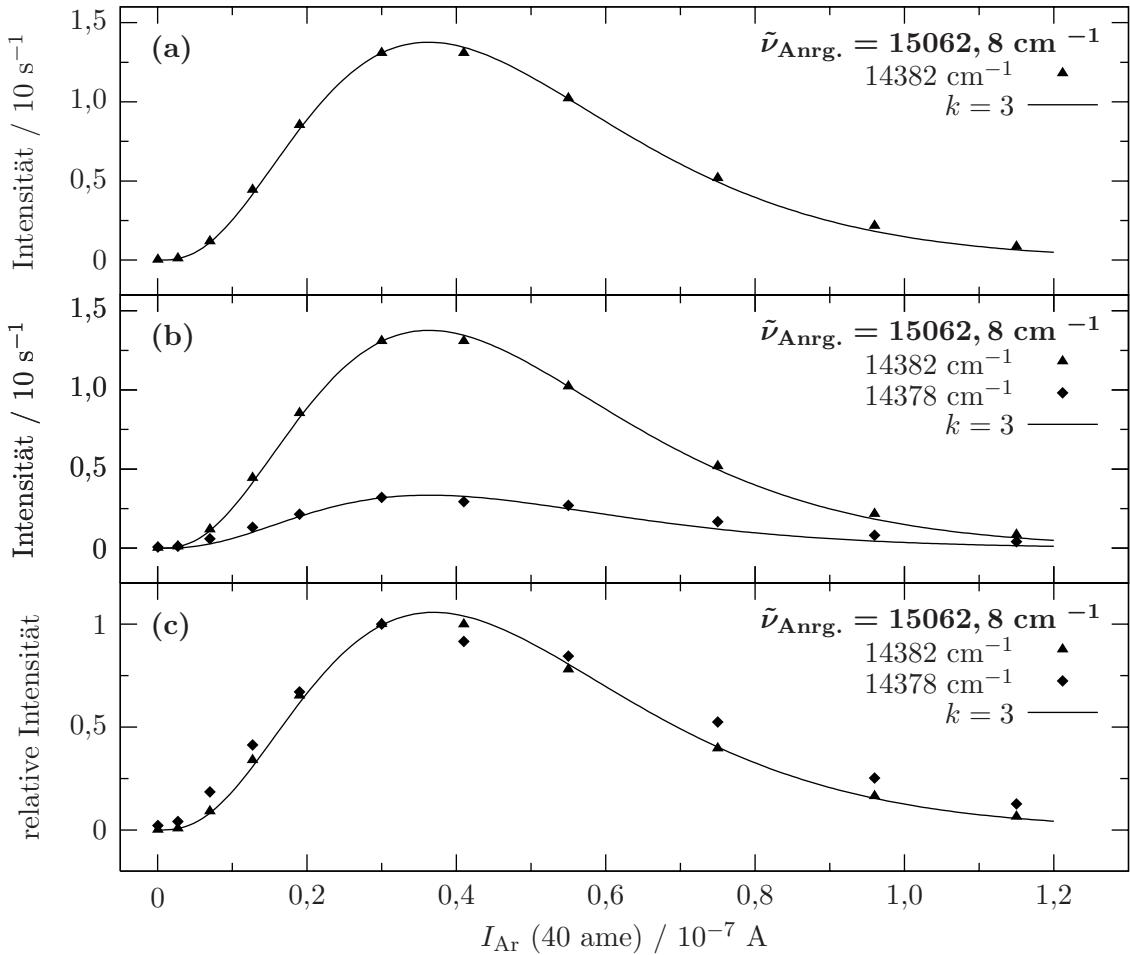


Abb. 6.16: (a) Intensität des Emissionssignals bei 14382 cm^{-1} nach Anregung bei $15062,8 \text{ cm}^{-1}$ aufgetragen gegen den Argoneinlagerungsdruck. Als Maß für den Argondruck dient das Massenspektrometersignal I_{Ar} . Die durchgezogene Linie ist eine Funktion nach Gleichung 3.6 für $k = 3$, die an die gemessenen Werte angepaßt wurde. (b) absolute und (c) relative Intensität der Emissionssignale bei 14382 und 14378 cm^{-1} nach Anregung auf $15062,8 \text{ cm}^{-1}$ in Abhängigkeit vom Argondruck. Die durchgezogenen Linien sind Auftragungen der Gleichung 3.6 für $k = 3$, die an die Meßwerte angepaßt wurde. Die relativen Intensitäten sind auf die jeweils maximale gemessene Intensität bei $I_{\text{Ar}} = 3 \cdot 10^{-8} \text{ A}$ bezogenen.

kann mit der Gleichung 3.6 für $k = 3$ am besten angepaßt werden. Die dabei erhaltene Kurve ist in der Abbildung 6.16 (a) aufgetragen. Die zugehörigen Konstanten sind in der Tabelle 6.8 zusammengefaßt. Damit ist gezeigt, daß das erste Emissionsspektrum dem Phthalocyanin- Ar_3 -Komplex zugeschrieben werden muß. Dieses Ergebnis ist im Einklang mit der Zuordnung der Anregungslinie bei $15062,8 \text{ cm}^{-1}$ zu einem Phthalocyanin- Ar_3 -Komplex und war zu erwarten, weil das erste Emissionsspektrum aus dem durch die

$\tilde{\nu}$ / cm^{-1}	k	I_{Spek}^{0k} / s^{-1}	α / A^{-1}	Bemerkung
14382	3	61,449	$8,274 \cdot 10^7$	Abb. 6.16 (a)
14382	3	61,426	$8,257 \cdot 10^7$	Abb. 6.16 (b)
14378	3	14,951		
14382	3	4,720	$8,117 \cdot 10^7$	Abb. 6.16 (c)
14378	3			

Tab. 6.8: Bei der Anpassung der Gleichung 3.6 ermittelte Konstanten. Die zugehörigen Kurven sind in der Abbildung 6.16 aufgetragen.

Anregung populierten Zustand startet. Auf Grund des bereits erwähnten Langzeitdriftes des Massenspektrometers weicht die Argoneinlagerungsdichte von $3,6 \cdot 10^{-8}$ A, an dem das Intensitätsmaximum der Linie bei 14382 cm^{-1} gemessen wurde, von der Argoneinlagerungsdichte von $6,1 \cdot 10^{-8}$ A ab, an dem das Maximum der Anregungslinie bei $15062,8 \text{ cm}^{-1}$ beobachtet wurde (vergleiche Abschnitt 6.2.1)

Das Signal bei 14378 cm^{-1} , das einem Schwingungsübergang des zweiten Emissionspektrums zugeordnet wurde, weist beim selben Argondruck eine maximale Intensität auf wie der Emissionsübergang bei 14382 cm^{-1} (siehe Abbildung 6.16 (b) und (c)). Deshalb muß auch die Emissionslinie bei 14378 cm^{-1} und damit das zweite Emissionsspektrum einem Phthalocyanin-Ar₃-Komplex zugeordnet werden. In der Abbildung 6.16 (b) sind die absoluten Intensitäten der beiden Emissionsübergänge bei 14382 und 14378 cm^{-1} gegen die Argoneinlagerungsdichte aufgetragen. Die durchgezogenen Linien stellen die Ergebnisse einer Anpassung der Gleichung 3.6 für $k = 3$ an die Meßwerte dar. In der Abbildung 6.16 (c) sind die relativen Intensitäten der beiden Emissionsübergänge bei 14382 und 14378 cm^{-1} abgebildet. Die aufgetragenen Werte sind auf die gemessenen maximalen Intensitäten bei $I_{\text{Ar}} = 3 \cdot 10^{-8}$ A normiert. Die durchgezogene Linie ist wiederum aus einer gemeinsamen Anpassung der Intensitäten der beiden Signale hervorgegangen.

Sowohl das erste wie auch das zweite Emissionsspektrum nach Anregung bei einer Frequenz von $15062,8 \text{ cm}^{-1}$ konnten somit einem Phthalocyanin-Ar₃-Komplex zugeordnet werden. Damit wurde die Hypothese widerlegt, daß bei der Anregungsfrequenz von $15062,8 \text{ cm}^{-1}$ Phthalocyanin-Ar₂-Komplexe angeregt werden. Beide Teile des Emissionsspektrums sind somit eindeutig dem Phthalocyanin-Ar₃-Komplex zuzuordnen. Es könnte allerdings sein, daß der bei $15062,8 \text{ cm}^{-1}$ angeregte Phthalocyanin-Ar₃-Komplex nach der Anregung ein Argonatom abspaltet, so daß Phthalocyanin-Ar₂-Übergänge im Emissionsspektrum sichtbar werden. Im Abschnitt 6.2.3 wurde der Phthalocyanin-Ar₂-Komplex mit einer Anregungsenergie von $15058,3 \text{ cm}^{-1}$ einem (1|1)-Komplex zugeordnet. Der Phthalocyanin-Ar₃-Komplex mit der Übergangsenergie bei $15062,8 \text{ cm}^{-1}$ gehört nach der Zuordnung im Abschnitt 6.2.4 zu einem (3|0)-Komplex. Wenn diese Hypothese über die geometrische Anordnung der Argonatome im Phthalocyanin-Ar₃-Komplex richtig ist, müßte, damit nach einer Abspaltung eines Argonatoms die Emissionssignale des

Phthalocyanin- Ar_2 -Komplexes mit einer Übergangsenergie von $15058,3\text{ cm}^{-1}$ sichtbar werden, eines der Argonatome von einer Seite des Phthalocyanins auf die andere wechseln. Solch ein Prozeß ist unwahrscheinlich. Plausibler ist es, daß analog zum reinen Phthalocyanin die beobachtete Aufspaltung beim Phthalocyanin- Ar_3 in zwei Emissionsspektren ihre Ursache in einer Relaxation der Heliumumgebung hat. Die Koinzidenz des zweiten Emissionsspektrums mit den Übergängen nach Anregung auf $15058,3\text{ cm}^{-1}$ wäre damit zufällig.

6.4.2 Emissionsspektrum nach Anregung bei $15068,9\text{ cm}^{-1}$

Wie beim Emissionsspektrum nach Anregung bei $15062,8\text{ cm}^{-1}$ wurde auch beim Emissionsspektrum nach Anregung bei $15068,9\text{ cm}^{-1}$ das Intensitätsverhalten mit Veränderung des Argondruckes am Beispiel eines Schwingungstüberganges untersucht, der in diesem Falle aus den drei Signalen bei 14388 , 14382 und 14378 cm^{-1} besteht (siehe Abbildung 6.15 (b)). Die relativen Intensitäten innerhalb der drei Komponenten aller Emissionslinien verändern sich bei unterschiedlichem Argondruck gleichermaßen für alle Emissionssignale, deshalb ist das Intensitätsverhalten der drei Signale bei 14388 , 14382 und 14378 cm^{-1} charakteristisch für alle Dreifachstrukturen des Emissionsspektrums. In der Abbildung 6.17 (a) ist die Intensität des Emissionssignals bei 14388 cm^{-1} gegen den Argoneinlagerungsdruck aufgetragen. Die Linie bei 14388 cm^{-1} ist die blaueste und intensivste Komponente des untersuchten Linientripels und wurde dem ersten Emissionsspektrum zugeordnet, das aus dem durch die Anregung besetzten Zustand startet. Die beste Anpassung der Meßwerte mit der Gleichung 3.6 wurde für $k = 2$ erhalten. Das Ergebnis der Anpassung ist in der Abbildung 6.17 (a) als gestrichelte Linie eingezeichnet. Die bei der Anpassung ermittelten Konstanten sind in der Tabelle 6.9 aufgeführt. Damit konnte gezeigt werden, daß das erste Emissionsspektrum dem Phthalocyanin- Ar_2 -Komplex zugeordnet werden muß. Diese Ergebnis war zu erwarten, weil schließlich auch die Anregungslinie bei $15068,9\text{ cm}^{-1}$ dem Phthalocyanin- Ar_2 -Komplex zugeschrieben wurde und das erste Emissionsspektrum Übergängen aus dem durch die Anregung besetzten Zustand entspricht. Das Emissionssignal bei 14388 cm^{-1} weist bei einem Argoneinlagerungsdruck von $2,6 \cdot 10^{-8}\text{ A}$ ein Intensitätsmaximum auf. Aus der Anpassung des Intensitätsverhaltens der Anregungslinie bei $15068,9\text{ cm}^{-1}$ folgt ein Argondruck von $4,1 \cdot 10^{-8}\text{ A}$, bei dem das Anregungssignal ein Intensitätsmaximum zeigt (siehe Abschnitt 6.2.1). Diese Abweichung ist wiederum eine Folge des bereits diskutierten Langzeitdriftes des Massenspektrometers.

Die beiden Emissionslinien bei 14382 und 14378 cm^{-1} zeigen ihre maximale gemessene Intensität bei einem Argondruck, dem ein Massenspektrometersignal von $4,1 \cdot 10^{-8}\text{ A}$ entspricht. Die Intensitätsmaxima dieser beiden Linien liegen damit bei einem deutlich größeren Argondruck als das Intensitätsmaximum der Linie bei 14388 cm^{-1} (siehe Abbildung 6.17 (b) und (c)). Eine gemeinsame Anpassung des Intensitätsverhaltens der drei Linien bei 14388 , 14382 und 14378 cm^{-1} war für denjenigen Fall am besten, in dem für die Linie bei 14388 cm^{-1} ein Wert von $k = 2$ angenommen wurde und für die anderen beiden Linien bei 14382 und 14378 cm^{-1} ein Wert von $k = 3$. Das zweite und dritte Emissionsspektrum werden damit dem Phthalocyanin- Ar_3 zugeordnet. Es hat sich also die

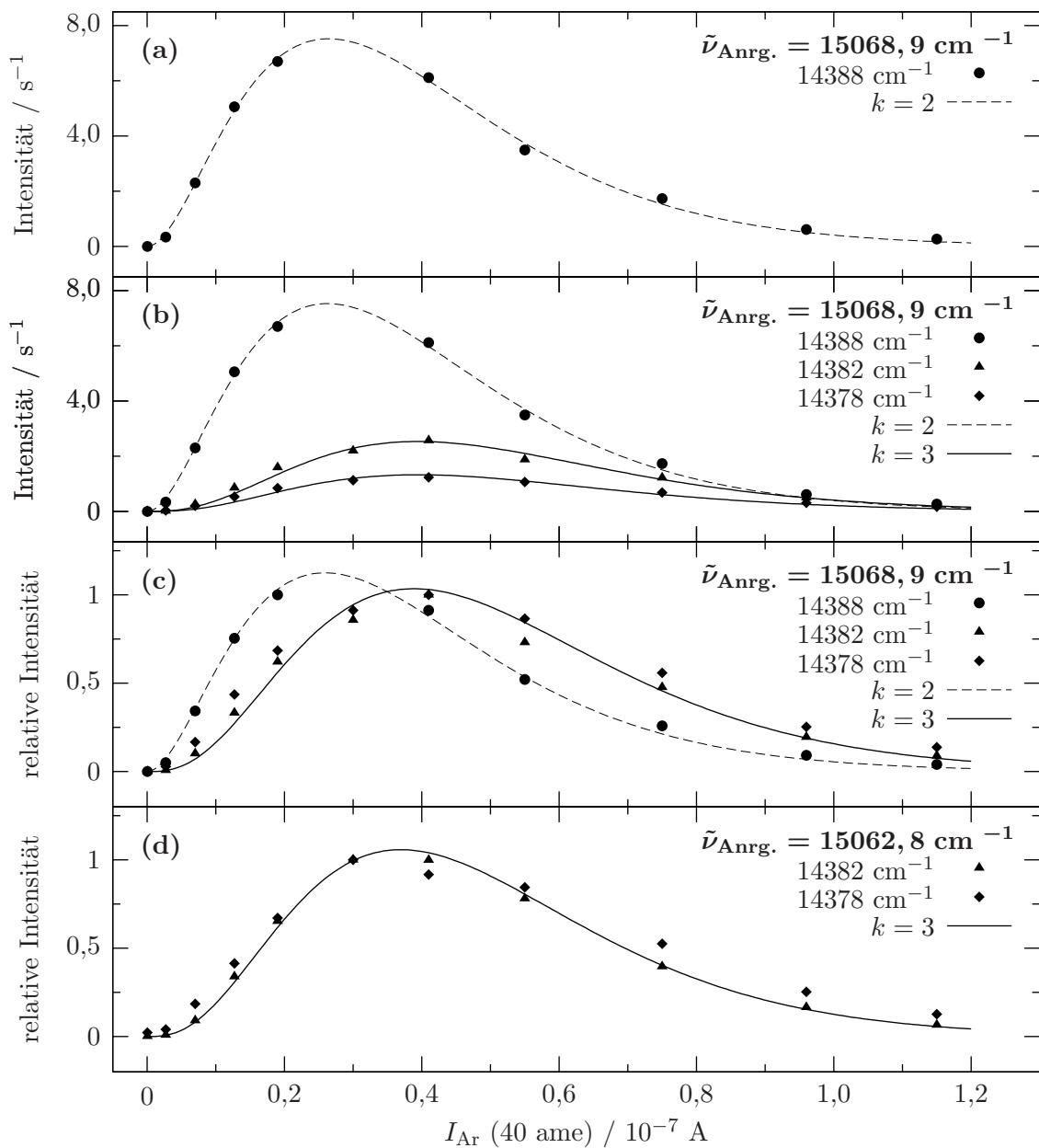


Abb. 6.17: (a) Intensität des Emissionssignals bei 14388 cm^{-1} nach Anregung bei $15068,9 \text{ cm}^{-1}$ aufgetragen gegen die Argoneinlagerungsdichte. Die gestrichelte Linie ist eine an die Meßwerte angepaßte Funktion nach Gleichung 3.6 für $k = 2$. (b) und (c) Absolute und relative Intensitäten der Emissionssignale bei 14388 , 14382 und 14378 cm^{-1} nach Anregung bei $15068,9 \text{ cm}^{-1}$ abhängig vom Argondruck. Die gestrichelten und durchgezogenen Linien sind Auftragungen nach Gleichung 3.6 für $k = 2$ beziehungsweise $k = 3$, die an die Meßwerte angepaßt wurden. (d) Relative Intensitäten der Emissionssignale bei 14382 und 14378 cm^{-1} abhängig vom Argondruck nach Anregung auf $15062,8 \text{ cm}^{-1}$ (siehe Abbildung 6.16 (c)).

$\tilde{\nu}$ / cm^{-1}	k	I_{Spek}^{0k} / s^{-1}	α / A^{-1}	Bemerkung
14388	2	27,791	$7,571 \cdot 10^7$	Abb. 6.17 (a)
14388	2	27,815		
14382	3	11,309	$7,613 \cdot 10^7$	Abb. 6.17 (b)
14378	3	5,937		
14388	2	4,154		
14382	3	} 4,618	$7,622 \cdot 10^7$	Abb. 6.17 (c)
14378	3			

Tab. 6.9: Bei der Anpassung der Gleichung 3.6 ermittelte Konstanten. Die zugehörigen Kurven sind in der Abbildung 6.17 aufgetragen.

Hypothese bestätigt, daß nach Anregung bei $15068,9\text{ cm}^{-1}$ sowohl Phthalocyanin- Ar_2 also auch Phthalocyanin- Ar_3 -Komplexe im Emissionsspektrum sichtbar werden. Das Ergebnis der Anpassungen, sowohl für die absoluten Intensitäten als auch für die relativen Intensitäten, die auf die gemessenen maximalen Intensitäten bei $1,9 \cdot 10^{-8}\text{ A}$ (14388 cm^{-1}) und $4,1 \cdot 10^{-8}\text{ A}$ (14382 und 14378 cm^{-1}) bezogen sind, sind in den beiden Abbildungen 6.17 (b) und (c) als gestrichelte beziehungsweise durchgezogene Linien aufgetragen. Zum Vergleich ist in der Abbildung 6.17 (d) das Intensitätsverhalten der beiden Emissionslinien bei 14382 und 14378 cm^{-1} nach Anregung bei $15062,8\text{ cm}^{-1}$ dargestellt (vergleiche Abbildung 6.16 (c)). Es wird deutlich, daß die beiden Emissionssignale bei 14382 und 14378 cm^{-1} unabhängig von der Anregungsenergie ungefähr beim selben Argoneinlagerungsdruck ihr Intensitätsmaximum aufweisen: $3,7 \cdot 10^{-8}\text{ A}$ ($\tilde{\nu}_{\text{Anrg.}} = 15062,8\text{ cm}^{-1}$) und $3,9 \cdot 10^{-8}\text{ A}$ ($\tilde{\nu}_{\text{Anrg.}} = 15068,9\text{ cm}^{-1}$). Die Intensitätsabhängigkeit der Emissionssignale nach Anregung bei $15062,8$ und $15068,9\text{ cm}^{-1}$ wurde während einer gemeinsamen Meßreihe bestimmt. Deshalb sollte der Langzeitdrift des Massenspektrometers hier keine Rolle spielen und die absoluten Werte für den Argondruck miteinander vergleichbar sein. Die Tatsache, daß die beiden Emissionssignale bei 14382 und 14378 cm^{-1} ungefähr beim selben Argondruck ihr jeweiliges Intensitätsmaximum zeigen, unterstützt die Zuordnung dieser Emissionssignale zu einem Phthalocyanin- Ar_3 -Komplex für beide Anregungsenergien.

Die Beobachtung, daß nach Anregung auf einer Linie, die im Anregungsspektrum dem Phthalocyanin- Ar_2 zugeordnet wurde, Emissionssignale beobachtet werden, die dem Phthalocyanin- Ar_3 -Komplex zugeschrieben werden müssen, läßt darauf schließen, daß bei der Übergangsfrequenz von $15068,9\text{ cm}^{-1}$ zwar hauptsächlich Phthalocyanin- Ar_2 angeregt wird, aber zu einem kleinen Teil auch Phthalocyanin- Ar_3 . Die Signale, die nach Anregung bei $15068,9\text{ cm}^{-1}$ dem Phthalocyanin- Ar_3 zugeordnet wurden, besitzen dieselben Übergangsfrequenzen wie die Linien, die nach Anregung auf dem Phthalocyanin- Ar_3 -Übergang bei $15062,8\text{ cm}^{-1}$ sichtbar werden. Daraus ergibt sich folgendes Bild: Es scheint Isomere des Phthalocyanin- Ar_3 -Komplexes zu geben, die bei der Energie von $15068,9\text{ cm}^{-1}$ in den elektronisch angeregten Zustand gebracht werden können und sich dort in diejenigen

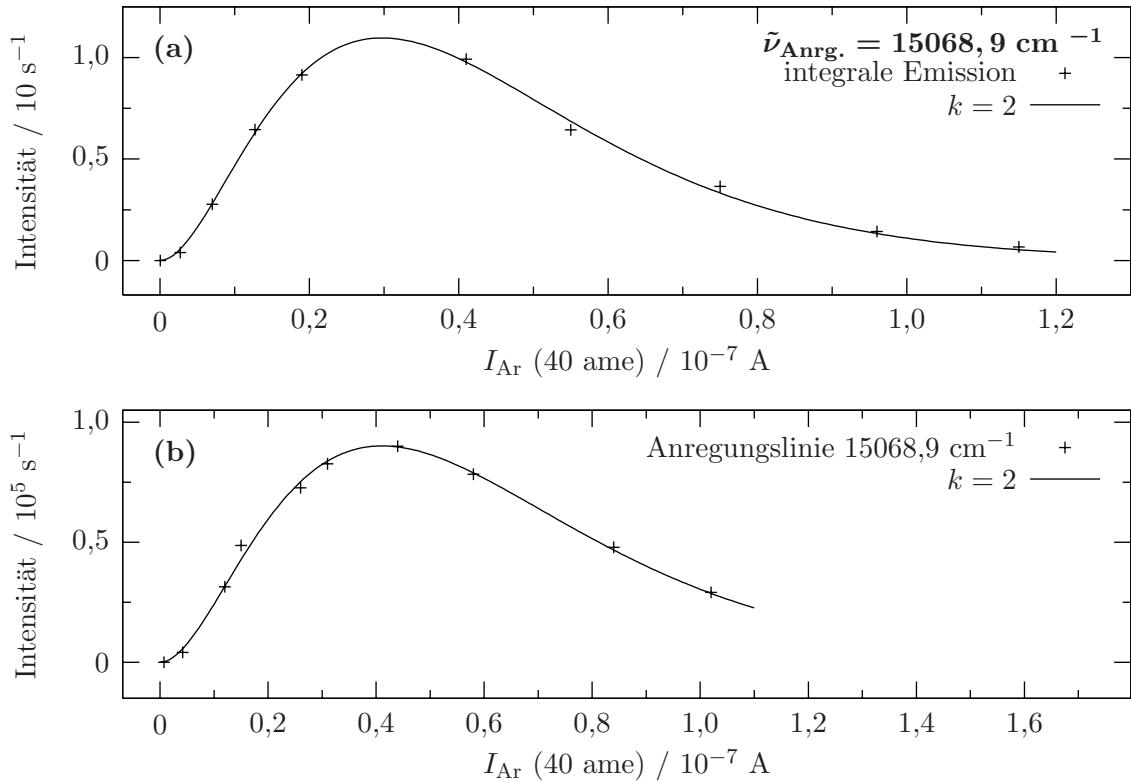


Abb. 6.18: (a) Summe der Intensitäten der drei Emissionssignale bei 14388 , 14382 und 14378 cm^{-1} (integrale Emission) nach Anregung bei $15068,9 \text{ cm}^{-1}$ aufgetragen gegen den Argoneinlagerungsdruck. (b) Intensität der Anregungslinie bei $15068,9 \text{ cm}^{-1}$ dargestellt gegen den Argondruck. Die Abszisse ist gegenüber dem oberen Spektrum so gestaucht, daß die beiden Maxima übereinander zu liegen kommen. Die durchgezogenen Linien in (a) und (b) sind das Ergebnis einer Anpassung der jeweiligen Meßwerte mit der Gleichung 3.6 für $k = 2$.

Isomere umwandeln, die auch bei $15062,8 \text{ cm}^{-1}$ angeregt werden können.

Es stellt sich die Frage, ob aus dem Intensitätsverhalten der Anregungslinien bei Veränderung des Argoneinlagerungsdruckes bereits erkennbar ist, daß bei der Übergangsfrequenz von $15068,9 \text{ cm}^{-1}$ außer dem Phthalocyanin- Ar_2 auch Phthalocyanin- Ar_3 -Komplexe angeregt werden. In der Abbildung 6.18 (a) ist die Summe der Intensitäten der drei Emissionslinien bei 14388 , 14382 und 14378 cm^{-1} nach Anregung bei $15068,9 \text{ cm}^{-1}$ gegen den Argoneinlagerungsdruck aufgetragen. Im Teil (b) derselben Abbildung ist die Intensität der Anregungslinie bei $15068,9 \text{ cm}^{-1}$ selbst gegen den Argondruck aufgetragen (vergleiche Abbildung 6.2). Beide Auftragungen lassen sich mit der Gleichung 3.6 am besten für $k = 2$ anpassen, obwohl Phthalocyanin- Ar_3 -Komplexe zur Intensität beitragen. Das Ergebnis der jeweiligen Anpassung ist in der Abbildung 6.18 eingezeichnet. Die angepaßten Konstanten sind in der Tabelle 6.10 aufgelistet. In der Abbildung 6.18 wird deutlich, daß das

	k	$I_{\text{Spek}}^{0k} / \text{s}^{-1}$	α / A^{-1}	Bemerkung
integrale Emission	2	40,521	$6,724 \cdot 10^7$	Abb. 6.18 (a)
Anregungslinie	2	$3,330 \cdot 10^5$	$4,864 \cdot 10^7$	Abb. 6.18 (b)

Tab. 6.10: Bei der Anpassung der Gleichung 3.6 ermittelte Konstanten. Die zugehörigen Kurven sind in der Abbildung 6.18 aufgetragen.

Massenspektrometer bei der Messung des Anregungsspektrums Werte angezeigt hat, die 1,4 Mal größer waren als bei der Messung des Emissionsspektrums. Die Skala des unteren Spektrums ist um genau diesen Faktor gestaucht, so daß die Maxima der beiden in (a) und (b) gezeigten Kurven genau untereinander zu liegen kommen. Die Konstante α ist bei der Anpassung der Summe der Intensitäten der drei Emissionslinien um 11 % kleiner als bei der Anpassung der Intensität der Emissionslinie bei 14388 cm^{-1} alleine (siehe Tabelle 6.9 und 6.10). Die daraus folgende Verschiebung des Intensitätsmaximums zu höheren Argoneinlagerungsdrücken liegt offensichtlich an den in der Summe enthaltenen Intensitäten von Emissionsübergängen des Phthalocyanin- Ar_3 -Komplexes. Diese Tatsache ist jedoch aus der alleinigen Anpassung der in der Abbildung 6.18 (a) und (b) gezeigten Meßwerte nicht zu erkennen.

6.4.3 Intensitätsverhältnisse der Anregungslinien

Wie im Abschnitt 3.4 erläutert wurde, erlaubt die Auftragung der gemessenen Intensitäten der Anregungslinien der verschiedenen Phthalocyanin- Ar_k -Komplexe gegen die Argoneinlagerungsdichte Rückschlüsse auf die Anzahl k der in dem jeweiligen Komplex enthaltenen Argonatome. Daneben liefern auch die Verhältnisse der Intensitäten dieser Anregungssignale zueinander Informationen über die Zusammensetzung der an den einzelnen Übergängen beteiligten Molekülkomplexe. Aus der Gleichung 3.6 folgt für das Verhältnis $I_{\text{Spek}}^{k+1}/I_{\text{Spek}}^k$ der Intensitäten zweier Anregungssignale, zu denen jeweils ausschließlich Phthalocyanin- Ar_{k+1} beziehungsweise Phthalocyanin- Ar_k -Komplexe beitragen:

$$\frac{I_{\text{Spek}}^{k+1}}{I_{\text{Spek}}^k} = \frac{I_{\text{Spek}}^{0k+1}}{I_{\text{Spek}}^{0k}} \cdot \frac{\alpha}{k+1} \cdot I_{\text{Ar}} . \quad (6.3)$$

Es sei daran erinnert, daß bereits bei der Herleitung der Gleichung 3.6 vorausgesetzt wurde, daß der Koagulationsquerschnitt σ_{koag} und damit die Konstante α für verschiedene k identisch ist (siehe Abschnitt 2.2). Deshalb kürzt sich der Exponentialterm in der Gleichung 3.6 bei der Bildung des Verhältnisses $I_{\text{Spek}}^{k+1}/I_{\text{Spek}}^k$ heraus

In der Abbildung 6.19 (a) ist das Intensitätsverhältnis der beiden Anregungslinien bei $15073,7$ und $15088,9 \text{ cm}^{-1}$ gegen die Argoneinlagerungsdichte I_{Ar} aufgetragen. Die Linien wurden dem Phthalocyanin- Ar_1 -Komplex beziehungsweise dem reinen Phthalocyanin in Heliumtröpfchen zugeordnet. Das Intensitätsverhältnis dieser beiden Anregungslinien sollte nach der Gleichung 6.3 eine Gerade ergeben. Tatsächlich konnte an die Meßwerte

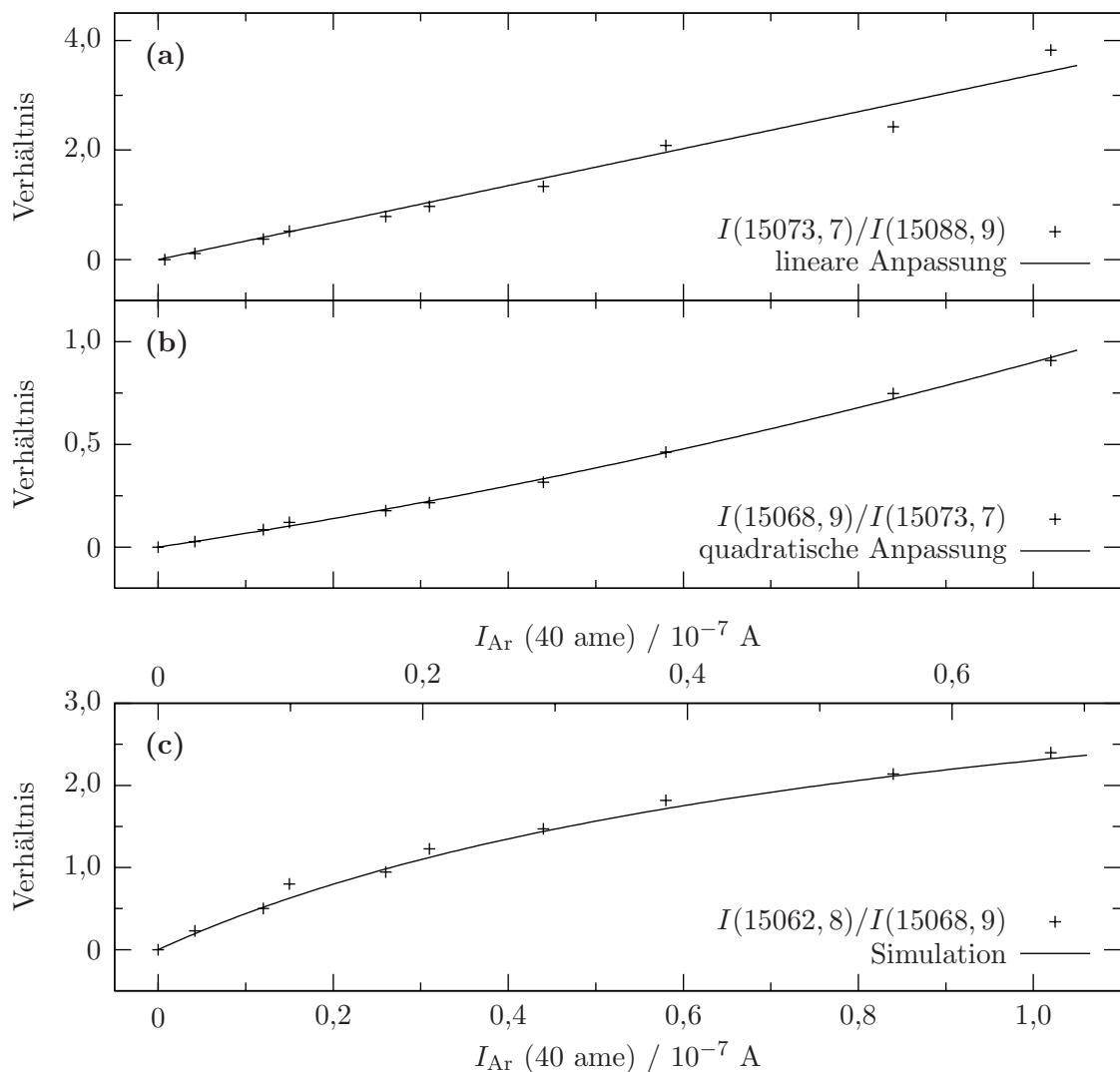


Abb. 6.19: (a) Verhältnis der Intensitäten der beiden Anregungslinien bei $15073,7$ und $15088,9 \text{ cm}^{-1}$ aufgetragen gegen den Argondruck. Die durchgezogene Linie ist eine an die Meßwerte angepaßt Gerade. (b) Verhältnis der Intensitäten der beiden Anregungssignale bei $15068,9$ und $15073,7 \text{ cm}^{-1}$ zusammen mit einer an die Werte angepaßten Parabel. (c) Intensitätsverhältnis der Anregungsübergänge bei $15062,8$ und $15068,9 \text{ cm}^{-1}$ aufgetragen gegen den Argondruck auf der unteren Skala. Die durchgezogene Linie stellt eine Simulation der gemessenen Werte nach Gleichung 6.5 dar mit Konstanten, die aus den Emissionsspektren nach Anregung auf den Übergängen bei $15062,8$ und $15068,9 \text{ cm}^{-1}$ stammen. Die Simulation ist gegen die obere Skala aufgetragen, die gegenüber der unteren gestreckt ist, um die Unterschiede in der Anzeige des Massenspektrometers an verschiedenen Meßtagen auszugleichen.

eine Gerade mit einer Steigung von $3,37 \cdot 10^7 \text{ A}^{-1}$ angepaßt werden. Aus einer gemeinsamen Anpassung der absoluten Intensitäten dieser beiden Anregungslinien in Abhängigkeit vom Argoneinlagerungsdruck nach der Gleichung 3.6 ergeben sich folgende Konstanten: $I_{\text{Spek}}^{00}(15088,9) = 1,701 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$, $I_{\text{Spek}}^{01}(15073,7) = 1,120 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ und $\alpha = 4,810 \cdot 10^7 \text{ A}^{-1}$. Daraus folgt für den Ausdruck $\frac{I_{\text{Spek}}^{01}}{I_{\text{Spek}}^{00}} \cdot \alpha$, der nach der Gleichung 6.3 die Steigung der in der Abbildung 6.19 (a) gezeigten Geraden darstellen sollte, ein Wert von $3,17 \cdot 10^7 \text{ A}^{-1}$. Dieser Wert weicht um 6 % von der aus der Geradenanpassung ermittelten Steigung ab. Die beiden Anregungslinien bei $15073,7$ und $15088,9 \text{ cm}^{-1}$ sind damit ein Beispiel für zwei Linien, deren Intensitätsverhältnis in Abhängigkeit vom Argoneinlagerungsdruck I_{Ar} das lineare Verhalten nach der Gleichung 6.3 tatsächlich zeigt. Die Annahme eines konstanten Koagulationsquerschnittes σ_{koag} für die Bildung von Phthalocyanin- Ar_k -Komplexen in Heliumtröpfchen erweist sich damit als gerechtfertigt.

In der Abbildung 6.19 (b) ist das Intensitätsverhältnis der beiden Anregungslinien bei $15068,9$ und $15073,7 \text{ cm}^{-1}$ in Abhängigkeit vom Argoneinlagerungsdruck I_{Ar} dargestellt. Die beiden Linien wurden einem Phthalocyanin- Ar_2 beziehungsweise einem Phthalocyanin- Ar_1 -Komplex zugeschrieben. Entgegen dem zu erwartenden linearen Verlauf des Intensitätsverhältnisses dieser beiden Linien, wird für größere Argondrücke eine deutliche Abweichung davon sichtbar. In der Tat lassen sich die Meßwerte mit einer Parabel besser anpassen als mit einer Geraden. Das Ergebnis der Parabelanpassung ist in der Abbildung 6.19 (b) zu sehen. Durch Messung des Emissionsspektrums abhängig von der Argoneinlagerungsdichte nach Anregung bei $15073,7 \text{ cm}^{-1}$ wurde festgestellt, daß sämtliche Emissionssignale dem Phthalocyanin- Ar_1 -Komplex zugeordnet werden müssen. Nach Anregung bei $15068,9 \text{ cm}^{-1}$ hingegen werden neben Emissionsübergängen des Phthalocyanin- Ar_2 auch solche des Phthalocyanin- Ar_3 beobachtet. Für den Quotienten $I_{\text{Spek}}^{k+2}/I_{\text{Spek}}^k$ der Intensitäten zweier Anregungslinien, zu denen Phthalocyanin- Ar_k -Komplexe beitragen, deren Anzahl k von Argonatomen sich um 2 unterscheidet, folgt aus der Gleichung 3.6:

$$\frac{I_{\text{Spek}}^{k+2}}{I_{\text{Spek}}^k} = \frac{I_{\text{Spek}}^{0k+2}}{I_{\text{Spek}}^{0k}} \cdot \frac{\alpha^2}{(k+2)(k+1)} \cdot I_{\text{Ar}}^2. \quad (6.4)$$

Die Tatsache, daß das Intensitätsverhältnis der beiden Anregungslinien bei $15068,9$ und $15073,7 \text{ cm}^{-1}$ bei Auftragung gegen den Argondruck I_{Ar} von der Linearität abweicht und mit einer Parabel angepaßt werden kann, hat seine Ursache folglich darin, daß bei Anregung bei $15068,9 \text{ cm}^{-1}$ neben dem Phthalocyanin- Ar_2 -Komplex auch Phthalocyanin- Ar_3 -Komplexe angeregt werden.

In der Abbildung 6.19 (c) schließlich ist das Verhältnis der Anregungsintensitäten der beiden Signale bei $15062,8$ und $15068,9 \text{ cm}^{-1}$ gegen den Argoneinlagerungsdruck I_{Ar} aufgetragen, der auf der unteren Skala zu sehen ist. Die Meßwerte weichen deutlich vom linearen Verhalten ab, woraus geschlossen werden kann, daß die Zuordnung der Anregungslinien bei $15062,8$ und $15068,9 \text{ cm}^{-1}$ ausschließlich zu Komplexen, deren Anzahl an Argonatomen sich um 1 unterscheidet, nicht völlig richtig sein kann. Aus den Emissionsspektren nach Anregung auf diesen beiden Frequenzen ist bekannt, daß nach Anregung auf dem

Übergang bei $15062,8 \text{ cm}^{-1}$ ausschließlich Signale des Phthalocyanin- Ar_3 sichtbar werden, nach Anregung auf $15068,9 \text{ cm}^{-1}$ sowohl Übergänge des Phthalocyanin- Ar_2 als auch des Phthalocyanin- Ar_3 . Für das Verhältnis der Intensitäten zweier Anregungssignale, die zum einen ausschließlich von einem Phthalocyanin- Ar_3 -Komplex (I_{Spek}^3) und zum anderen sowohl von einem Phthalocyanin- Ar_2 als auch von einem Phthalocyanin- Ar_3 -Komplex herrühren ($I_{\text{Spek}}^2 + I_{\text{Spek}}^3$), gilt nach der Gleichung 3.6:

$$\frac{I_{\text{Spek}}^3}{I_{\text{Spek}}^2 + I_{\text{Spek}}^3} = \frac{\frac{I_{\text{Spek}}^{03}}{I_{\text{Spek}}^{03}} \cdot I_{\text{Ar}}}{\frac{I_{\text{Spek}}^{02}}{I_{\text{Spek}}^{03}} \cdot \frac{3}{\alpha} + I_{\text{Ar}}} \quad (6.5)$$

Um den Verlauf der in der Abbildung 6.19 (c) aufgetragenen Meßwerte mit der Gleichung 6.5 zu simulieren, müssen diejenigen Anteile bekannt sein, die die Phthalocyanin- Ar_2 -beziehungsweise die Phthalocyanin- Ar_3 -Komplexe zu dem Übergang bei $15068,9 \text{ cm}^{-1}$ beitragen. Diese Information kann aus den Emissionsspektren entnommen werden. Dazu wurden in einer gemeinsamen Anpassung aller Emissionssignale nach Anregung auf den beiden Frequenzen bei $15062,8$ und $15068,9 \text{ cm}^{-1}$ mit der Gleichung 3.6 die zur Simulation mit der Gleichung 6.5 notwendigen Konstanten bestimmt: $I_{\text{Spek}}^{03} = 76,134 \text{ s}^{-1}$ für die Summe der Intensitäten der beiden Linien bei 14378 und 14382 cm^{-1} nach Anregung bei $15062,8 \text{ cm}^{-1}$, $I_{\text{Spek}}^{03}' = 17,440 \text{ s}^{-1}$ für die Summe der Intensitäten der beiden Linien bei 14378 und 14382 cm^{-1} nach Anregung bei $15068,9 \text{ cm}^{-1}$, $I_{\text{Spek}}^{02}' = 27,942 \text{ s}^{-1}$ für die Intensität der Linie bei 14388 cm^{-1} nach Anregung bei $15068,9 \text{ cm}^{-1}$ und $\alpha = 8,119 \cdot 10^7 \text{ A}^{-1}$. Eine gemeinsame Anpassung der Anregungslinien bei $15062,8$ und $15068,9 \text{ cm}^{-1}$ mit der Gleichung 3.6 lieferte unter der Annahme von $k = 3$ für $15062,8 \text{ cm}^{-1}$ und $k = 2$ für $15068,9 \text{ cm}^{-1}$ einen Wert für α von $5,370 \cdot 10^7 \text{ A}^{-1}$. Wie bereits diskutiert wurde, zeigte das Massenspektrometer an verschiedenen Meßtagen unterschiedliche absolute Werte für I_{Ar} an. Die Intensitätsabhängigkeit der Anregungssignale bei $15062,8$ und $15068,9 \text{ cm}^{-1}$ wurde an einem anderen Tag gemessen als die Intensitätsabhängigkeit der Emissionsspektren nach Anregung auf diesen beiden Frequenzen. Deshalb wird die Simulation der Intensitätsverhältnisse der Anregungslinien mit der Gleichung 6.5, deren Konstanten aus den Emissionsspektren entnommen wurden, gegen eine andere Skala aufgetragen als die Meßwerte selbst. Diese Skala ist um den Faktor 1,5 gegenüber der zu den Meßwerten gehörigen Skala gestreckt, wie es dem Verhältnis der beiden Werte für α entspricht, die einmal aus der Anpassung der Emissionsübergänge ($8,119 \cdot 10^7 \text{ A}^{-1}$) und zum anderen aus der Anpassung der Anregungssignale ($5,370 \cdot 10^7 \text{ A}^{-1}$) ermittelt worden sind. Die durchgezogene Linie in der Abbildung 6.19 (c) stellt solch eine Simulation der gemessenen Intensitätsverhältnisse mit der Gleichung 6.5 dar. Es wird deutlich, daß der gemessene Verlauf mit dem Modell sehr gut reproduziert werden kann.

Die Auftragungen in der Abbildung 6.19 zeigen, daß aus den Intensitätsverhältnissen der Anregungssignale der Phthalocyanin- Ar_k -Komplexe aufgetragen gegen den Argondruck erkennbar ist, ob zu den ins Verhältnis gesetzten Intensitäten ausschließlich solche Komplexe beitragen, die sich in der Anzahl der Argonatome um 1 unterscheiden. Falls Signale verschiedener Phthalocyanin- Ar_k -Komplexe spektral überlappen, macht sich dies

in einer Abweichung von einem linearen Verlauf der Intensitätsverhältnisse nach der Gleichung 6.3 bemerkbar. Dies konnte an den beiden Beispielen in den Abbildungen 6.19 (b) und (c) demonstriert und die jeweils erhaltene Kurvenform interpretiert werden.

6.4.4 Emissionsspektren auf verschiedenen Phthalocyanin- Ar_2 -Übergängen

In der Abbildung 6.20 (a) ist das Fluoreszenzanregungsspektrum der Phthalocyanin- Ar_k -Komplexe im Frequenzbereich von 15078 bis 15040 cm^{-1} dargestellt. Es handelt sich um dasselbe Spektrum wie in der Abbildung 6.1. In den Teilen (b) bis (e) derselben Abbildung sind vier Emissionsspektren des Phthalocyanin- Ar_2 in Heliumtröpfchen bei Anregung auf den angegebenen Frequenzen zu sehen. Es sind zwei Frequenzbereiche, einmal der Bereich um den Ursprung der Spektren von 15078 bis 15040 cm^{-1} und zum anderen der Bereich um eine prominente Schwingungsschwingungslinie von 14397 bis 14359 cm^{-1} abgebildet. Der letztgenannte Bereich ist gegenüber dem erstgenannten um den Faktor 35 vergrößert. Der Frequenzbereich um den Ursprung der Emissionsspektren ist nach den Streulichtsignalen der Anregungsfrequenzen kalibriert worden. Die vier gestrichelten Linien markieren die Positionen dieser Frequenzen. Alle Emissionsspektren in der Abbildung 6.20 sind streulichtkorrigiert. Der Frequenzbereich in der rechten Hälfte der Abbildungen 6.20 (b) bis (e) ist mit Hilfe der Ar/Ne-Lampe geeicht worden. Die Argoneinlagerungsdichte wurde etwas niedriger eingestellt als bei der Aufnahme der Phthalocyanin- Ar_2 Emissionsspektren in den Abbildungen 6.15 (b) und (d). Deshalb besitzt in der Abbildung 6.20 (b) das erste Emissionsspektrum nach Anregung bei 15068,9 cm^{-1} , das dem Phthalocyanin- Ar_2 zugeordnet werden konnte, verhältnismäßig mehr Intensität als das zweite und dritte Emissionsspektrum, die dem Phthalocyanin- Ar_3 zugeschrieben wurden, verglichen mit den Verhältnissen in der Abbildung 6.15 (b).

Es fällt auf, daß nach Anregung auf den beiden Übergängen bei 15069,6 cm^{-1} (Abbildung 6.20 (d)) und 15070,6 cm^{-1} (Abbildung 6.20 (e)) Fluoreszenz auch bei denjenigen Frequenzen auftritt, die nach Anregung auf 15068,9 cm^{-1} (Abbildung 6.20 (c)) beobachtet werden. Das gilt sowohl für den Ursprung als auch für alle gemessenen Schwingungsübergänge, wie es beispielhaft bei der in der rechten Hälfte der Abbildung 6.20 gezeigten Schwingungsschwingungslinie zu sehen ist. Ob bei Anregung auf 15069,6 cm^{-1} überhaupt Fluoreszenz auf der Anregungsfrequenz auftritt, ist nach dem Emissionsspektrum in der Abbildung 6.20 (d) schwer zu entscheiden. Es scheint so zu sein, daß der Schwerpunkt aller Linien nach Anregung bei 15069,6 cm^{-1} gegenüber den Linien nach Anregung bei 15068,9 cm^{-1} zu höheren Frequenzen verschoben ist und zwar in demselben Maße, wie sich das Gewicht des Streulichtes bei diesen beiden Anregungsfrequenzen verschiebt. Das spricht dafür, daß Fluoreszenz auch von dem durch die Anregung bei 15069,6 cm^{-1} populierten Zustand erfolgt und nicht nur von dem Zustand, der durch Anregung auf 15068,9 cm^{-1} besetzt werden kann. Daß es sich bei den Übergängen zwischen 15069,6 und 15070,6 cm^{-1} um eine Phononenseitenbande zu dem Übergang bei 15068,9 cm^{-1} handelt, ist insofern unwahrscheinlich, weil bei Anregung auf den Phononenseitenbanden im elektronischen Ursprung sowohl beim reinen Phthalocyanin als auch beim Phthalocyanin- Ar_1 keine Fluoreszenz auf der Anregungsfrequenz selber beobachtet wurde. Bei einer Interpretation der verschiedenen Linien

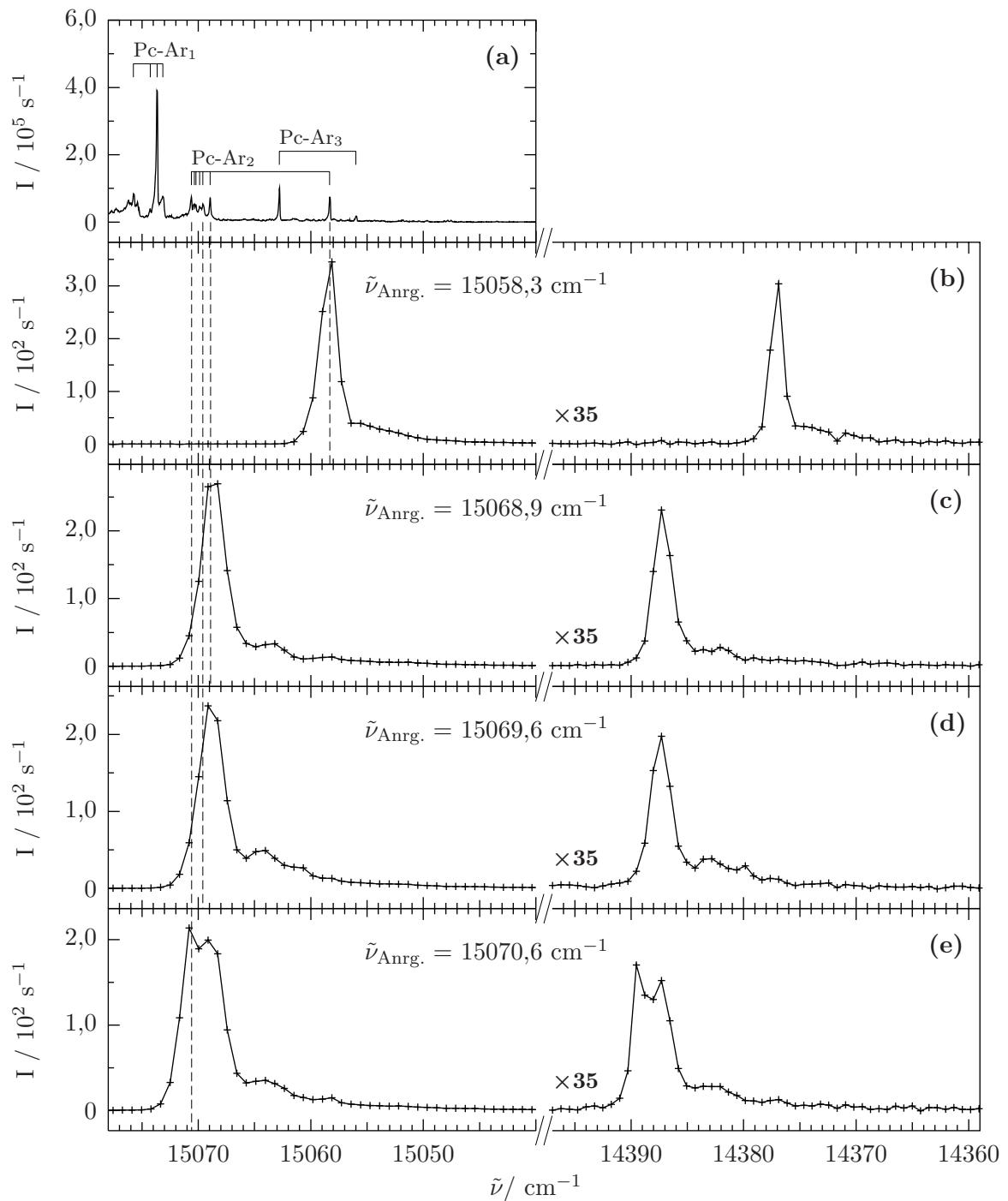


Abb. 6.20: (a) Fluoreszenzanregungsspektrum der Phthalocyanin- Ar_k -Komplexe in Heliumtröpfchen ($\bar{N} \approx 20000$). (b) bis (e) Emissionsspektren des Phthalocyanin- Ar_2 in Heliumtröpfchen bei Anregung auf den angegebenen Frequenzen. Die gestrichelten Linien befinden sich an den Positionen der Anregungsfrequenzen.

zwischen 15068,9 und 15070,6 cm^{-1} als verschiedene Isomere des (2|0)-Komplexes, könnte die Beobachtung einer Emission nach Anregung auf den beiden Linien bei 15069,6 und 15070,6 cm^{-1} auch bei denjenigen Frequenzen, die nach einer Anregung auf 15068,9 cm^{-1} auftreten, als eine Umlagerung der beiden Argonatome an diejenigen Positionen gedeutet werden, die vorliegen, wenn der Übergang bei 15068,9 cm^{-1} beobachtet wird.

6.4.5 Emissionsspektren bei Anregung auf Schwingungsübergängen des Phthalocyanin- Ar_2

In der Abbildung 6.21 sind die Ursprünge der Emissionsspektren verschiedener Phthalocyanin- Ar_2 -Komplexe in Heliumtröpfchen nach Anregung auf den jeweils angegebenen Übergängen des Fluoreszenzanregungsspektrums dargestellt. Die zugehörigen Anregungslinien sind in der Abbildung 6.7 zu sehen. Die Emissionssignale in den Abbildungen 6.21 (a), (e) und (i) sind identisch zu denen in der linken Hälfte der Abbildungen 6.20 (c), (b) und (e). Bei diesen Spektren befinden sich die jeweilige Anregungsfrequenz und die gezeigte Emissionslinie bei identischen Frequenzen. Die dargestellten Intensitäten der Signale in den Abbildungen 6.21 (a), (e) und (i) sind streulichtkorrigiert. Der Argoneinlagerungsdruck wurde zur Aufnahme der in der Abbildung 6.21 dargestellten Spektren auf einen ähnlichen Wert eingestellt wie zur Messung der in der Abbildung 6.20 gezeigten Emissionsspektren. Das wird am ähnlichen Intensitätsverhältnis der drei Komponenten der Emissionslinien nach Anregung bei 15068,9 cm^{-1} deutlich. Die blaueste Komponente gehört zu Phthalocyanin- Ar_2 , die um 6 beziehungsweise 10 cm^{-1} dazu rotverschobenen zu Phthalocyanin- Ar_3 -Komplexen (siehe Abschnitt 6.4.2). Deshalb ist das Intensitätsverhältnis dieser Komponenten vom Argoneinlagerungsdruck abhängig. Die Anregungsenergien der Emissionsspektren in den Abbildungen (b), (f) und (j) weisen jeweils eine Überschussenergie von 564,9 cm^{-1} gegenüber den Anregungsenergien der Emissionsspektren in den Abbildungen (a), (e) und (i) auf. Die Überschussenergie der Anregungsfrequenzen der Spektren (c), (g) und (k) im Vergleich zu denen der Spektren (a), (e) und (i) beträgt jeweils 719,5 cm^{-1} , die entsprechende Überschussenergie der Anregungsfrequenzen der Emissionsspektren (d), (h) und (l) beläuft sich auf jeweils 793,0 cm^{-1} . Die Anregungsübergänge der unteren neun Spektren in der Abbildung 6.21 liegen also weit außerhalb des gezeigten Frequenzbereiches.

Ähnlich wie beim reinen Phthalocyanin und beim Phthalocyanin- Ar_1 in Heliumtröpfchen werden auch bei den verschiedenen Phthalocyanin- Ar_2 -Komplexen (Spektren (a) bis (d), (e) bis (h) und (i) bis (l)) unabhängig von der Anregungsenergie Emissionssignale stets bei denselben Frequenzen beobachtet. Dies gilt nicht nur für die in der Abbildung 6.21 gezeigten Ursprünge der Emissionsspektren sondern auch für alle gemessenen Schwingungsübergänge. Die Beobachtung identischer Übergangsfrequenzen in den Spektren (a) bis (d), (e) bis (h) und (i) bis (l) wird auf die Dissipation der Überschussenergie des elektronisch angeregten Molekülkomplexes in das Heliumtröpfchen vor der Emission zurückgeführt.

Bei Anregung auf den Frequenzen bei 15633,8; 15788,5 und 15861,9 cm^{-1} (Spektren (b) bis (d)) werden ähnlich wie bei Anregung bei 15068,9 cm^{-1} dreifach aufgespaltene Emissi-

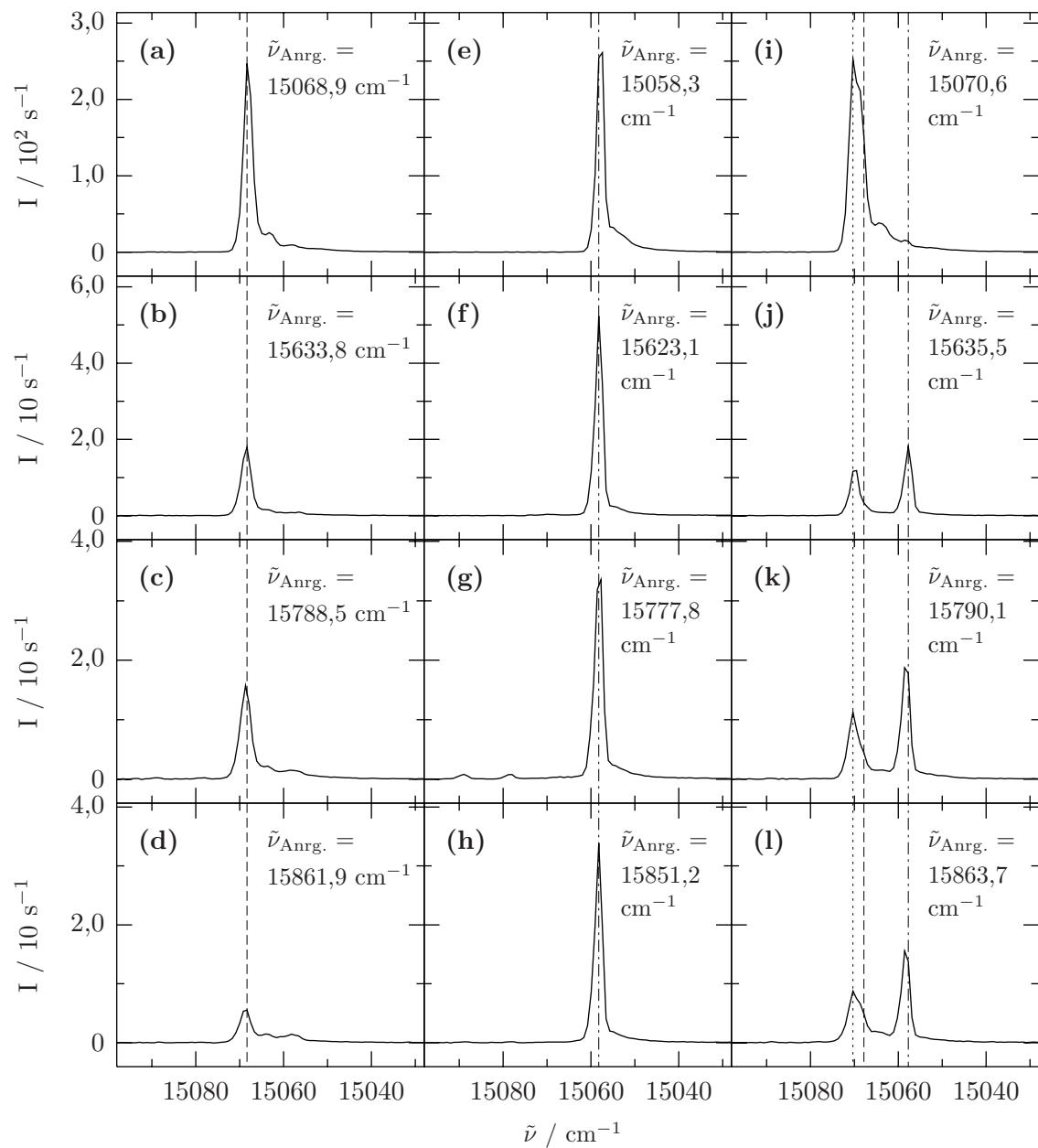


Abb. 6.21: Ursprünge der Emissionsspektren des Phthalocyanin- Ar_2 in Heliumtröpfchen ($\bar{N} \approx 20000$) bei Anregung auf den angegebenen Frequenzen. Die Anregungsenergien der Spektren (b), (f) und (j) besitzen jeweils eine Überschußenergie von $564,9 \text{ cm}^{-1}$ gegenüber den Anregungsenergien der Spektren (a), (e) und (i). Die Anregungsfrequenzen der Spektren (c), (g) und (k) sind jeweils $719,5 \text{ cm}^{-1}$ größer als diejenigen der Spektren (a), (e) und (i) und die Anregungsfrequenzen der Spektren (d), (h) und (l) jeweils $793,0 \text{ cm}^{-1}$.

onsübergänge sichtbar. Die blaueste Komponente dieser Dreierstrukturen, zu denen auch das in den Spektren (a) bis (d) gezeigte Emissionssignal bei 15069 cm^{-1} gehört, wird unabhängig von der Anregungsenergie einem Phthalocyanin- Ar_2 zugeordnet, wie es für die Anregung bei $15068,9\text{ cm}^{-1}$ gezeigt werden konnte (siehe Abschnitt 6.4.2). Diese Linien starten aus demjenigen Zustand, der durch Anregung auf $15068,9\text{ cm}^{-1}$ direkt besetzt werden kann (Spektrum (a)) und in den nach Anregung auf einem Schwingungsübergang das System nach der Dissipation der Überschußenergie übergeht (Spektren (b) bis (d)). Die beiden roten Komponenten der Dreierstrukturen, die um 6 und 10 cm^{-1} gegenüber der blauesten Komponente verschoben sind, wurden nach Anregung bei $15068,9\text{ cm}^{-1}$ einem Phthalocyanin- Ar_3 -Komplex zugeordnet, der bei dieser Anregungsfrequenz eine gewisse Übergangswahrscheinlichkeit besitzt (siehe Abschnitt 6.4.2). Es ist anzunehmen, daß auch bei Anregung auf Schwingungsübergängen (Spektren (b) bis (d)) Phthalocyanin- Ar_3 angeregt werden kann, das bei denselben Frequenzen sichtbar wird wie nach Anregung bei $15068,9\text{ cm}^{-1}$ (Spektrum (a)). Deshalb werden auch die schwachen Linien, die in den Spektren (b) bis (d) 6 beziehungsweise 10 cm^{-1} rotverschoben zur Emissionslinie bei 15069 cm^{-1} sichtbar werden, einem Phthalocyanin- Ar_3 -Komplex zugeordnet.

Bei Anregung auf den Anregungsübergängen bei $15623,1$; $15777,8$ und $15851,2\text{ cm}^{-1}$ (Spektren (f) bis (h)) werden dieselben Frequenzen beobachtet wie nach Anregung bei $15058,3\text{ cm}^{-1}$ (Spektrum (e)). Daraus wird geschlossen, daß in diesen Spektren Emission stets aus dem durch Anregung bei $15058,3\text{ cm}^{-1}$ besetzbaren Zustand stattfindet. Das Intensitätsverhältnis der Linien in den Spektren (a) und (e), (b) und (f), (c) und (g) sowie (d) und (h) entspricht ungefähr den Intensitätsverhältnissen der zugehörigen Anregungslinien (vergleiche Abbildung 6.7). Bei keinem der beiden Phthalocyanin- Ar_2 -Komplexe, die auf $15068,9$ und $15058,3\text{ cm}^{-1}$ sowie den dazugehörigen Schwingungsübergängen angeregt werden können (Spektren (a) bis (d) und (e) bis (h)), wurde ein Aufspaltungseffekt gefunden ähnlich dem beim reinen Phthalocyanin (siehe Abschnitt 5.4) oder Phthalocyanin- Ar_1 (siehe Abschnitt 6.3.2) in Heliumtröpfchen. Die zwei Argonatome, die an das Phthalocyanin gebunden sind, verhindern offenbar eine Relaxation der direkten Heliumumgebung des Molekülkomplexes nach dessen elektronischer Anregung, so daß keine Aufspaltung des Emissionsspektrums beobachtet wird.

Nach Anregung auf dem Übergang bei $15070,6\text{ cm}^{-1}$ (Abbildung 6.21 (i)) findet Fluoreszenz nicht nur aus dem durch die Anregung populierten Zustand statt sondern auch aus demjenigen Niveau, das nach Anregung auf $15068,9\text{ cm}^{-1}$ besetzt wird (siehe Abschnitt 6.4.4). Nach Anregung auf den Linien bei $15635,5$; $15790,1$ und $15863,7\text{ cm}^{-1}$ (Spektren 6.21 (j) bis (l)) wird Fluoreszenz auf denselben Frequenzen gemessen wie (I) nach Anregung bei $15070,6\text{ cm}^{-1}$ (dünn gestrichelte Linie) (II) nach Anregung auf $15068,9\text{ cm}^{-1}$ (dick gestrichelte Linie) und (III) nach Anregung bei $15058,3\text{ cm}^{-1}$ (Strich-Punkt Linie). Im Gegensatz zum Spektrum 6.21 (i) tritt also zusätzliche Emission bei den Frequenzen auf, die auch nach Anregung bei $15058,3\text{ cm}^{-1}$ zu beobachten sind. Dies gilt nicht nur für den in den Abbildungen 6.21 (j) bis (l) dargestellten Emissionsübergang der Spektren sondern auch für alle gemessenen Schwingungslinien des Emissionsspektrums. Es liegt nahe, diese zusätzlichen Emissionen solchen Phthalocyanin- Ar_2 -Komplexen zuzuordnen,

die dieselbe Gestalt besitzen wie diejenigen, die einen Übergang bei $15058,3\text{ cm}^{-1}$ aufweisen. Der Phthalocyanin- Ar_2 -Komplex mit einer Anregungsenergie von $15058,3\text{ cm}^{-1}$ wurde einem Molekülkomplex zugeordnet, bei dem die beiden Argonatome auf den beiden verschiedenen Seiten des Moleküls zu finden sind ((1|1)-Komplex). Die Komplexe, die bei den Frequenzen zwischen $15070,6$ und $15068,9\text{ cm}^{-1}$ angeregt werden können, wurden entsprechend Phthalocyanin- Ar_2 -Komplexen zugeschrieben, deren Argonatome nur auf einer Seite des Phthalocyaninmoleküls gebunden sind ((2|0)-Komplex). Das Auftreten von Übergängen des (1|1)-Komplexes nach Anregung auf Schwingungsübergängen einer der (2|0)-Komplexe, zeigt, daß das Argonatom von der einen Seite des Moleküls auf die andere wandern muß. Diese Umlagerung kann, da sie nicht bei Anregung direkt auf der Linie bei $15070,6\text{ cm}^{-1}$ beobachtet wird (Spektrum (i)), nur dann auftreten, wenn das Phthalocyaninmolekül zu Schwingungen angeregt wird.

6.5 Zusammenfassung

Durch sukzessives Einlagern von Phthalocyanin und Argon in die Heliumtröpfchen konnten Phthalocyanin- Ar_k -Komplexe mit $k = 1, 2, 3$ hergestellt werden. Die gemessenen Anregungsspektren bestehen aus scharfen Linien mit Linienbreiten, die denen des reinen Phthalocyanins in Heliumtröpfchen identisch sind (siehe Abbildung 6.1).

Die Emissionsspektren des Phthalocyanin- Ar_1 -Komplexes in Heliumtröpfchen zeigen eine Aufspaltung aller Übergänge in drei Komponenten. Das Spektrum konnte in drei Teilspektren aufgeteilt werden mit jeweils identischen relativen Linienpositionen und Linienintensitäten (siehe Abbildungen 6.8 und 6.10). Die integralen relativen Intensitäten der drei Emissionsspektren sind von der Anregungsenergie abhängig (siehe Abbildungen 6.10 und 6.11). Die beobachteten Effekte sind qualitativ identisch zu dem in den Emissionsspektren des reinen Phthalocyanins beobachteten Aufspaltungseffekt. Mit einer kleinen Erweiterung des für das Phthalocyanin vorgeschlagenen Relaxationsmodells der direkten Heliumumgebung können auch die beim Phthalocyanin- Ar_1 gefundenen Aufspaltungen interpretiert werden (siehe Abbildung 6.13). Danach kann sich das System aus direkter Heliumumgebung und eingebettetem Phthalocyanin- Ar_1 nach dessen elektronischer Anregung in zwei energetisch tiefer liegende Zustände umlagern, von denen das zweite und dritte Emissionsspektrum ausgehen. Das erste Emissionsspektrum geht von einem Zustand mit nicht relaxierter Heliumumgebung aus. Die Relaxationswahrscheinlichkeit der Heliumumgebung zeigt sich in den relativen integralen Intensitäten der drei Emissionsspektren. Der Unterschied zum reinen Phthalocyanin in Heliumtröpfchen besteht darin, daß die Heliumumgebung beim Phthalocyanin- Ar_1 in zwei und nicht nur in eine weitere Konfigurationen relaxieren kann. Offenbar handelt es sich also bei der Ausbildung diskreter Zustände des Systems aus eingelagertem Molekül und seiner Heliumumgebung um ein allgemeines Phänomen bei der Solvatation von Molekülen in Heliumtröpfchen. Die Änderung des Aufspaltungseffektes in den Emissionsspektren eingelagerter Moleküle bei Manipulation des Molekül-Helium-Wechselwirkungspotentials bestätigt die Annahme, daß eine Relaxation der direkten Heliumumgebung des eingelagerten Teilchens, deren Struktur

von diesem Wechselwirkungspotential bestimmt wird [HWW04], für die Aufspaltung aller Emissionsübergänge verantwortlich ist.

Nach Anregung auf Schwingungsübergängen konnte die Dissoziation der van-der-Waals Bindung im Phthalocyanin-Ar₁-Komplex beobachtet werden (siehe Abbildung 6.10). Der Nachweis des Emissionsspektrums von nicht mit Argon gebundenem, aber immer noch im Heliumtröpfchen eingelagertem Phthalocyanin erlaubt den eindeutigen Schluß, daß das Phthalocyanin nach der Spaltung des Komplexes im Heliumtröpfchen verbleibt. Die Bindungsenergie des Phthalocyanin-Ar₁-Komplexes im Heliumtröpfchen beträgt höchstens 113 cm⁻¹ im Vergleich zu maximal 677 cm⁻¹ des isolierten, nicht eingelagerten Komplexes. Bei diesem Experiment wird deutlich, daß sich die Emissionsspektroskopie eignet, um photochemische Prozesse von Molekülen zu untersuchen, die in Heliumtröpfchen eingelagert sind.

Bei der Untersuchung der Emissionsspektren der Phthalocyanin-Ar₂-Komplexe konnte festgestellt werden, daß bei ein und derselben Frequenz sowohl Phthalocyanin-Ar₂ als auch Phthalocyanin-Ar₃-Komplexe angeregt werden (siehe Abbildung 6.17). Dieser Schluß hätte aus den Anregungsspektren alleine nicht sicher gezogen werden können. In den Emissionsspektren jedoch sind die Übergänge dieser beiden Komplexe deutlich voneinander getrennt, deshalb konnte aus der Intensitätsabhängigkeit der Emissionssignale vom Argoneinlagerungsdruck eine Zuordnung zu Komplexen unterschiedlicher Stöchiometrie getroffen werden. Die Emissionsspektroskopie erlaubt damit eine genauere Analyse der beobachteten Anregungssignale.

7 Das Emissionsspektrum von Magnesium-Phthalocyanin in Heliumtröpfchen

7.1 Einleitung

Die Emissionsspektren des Phthalocyanins und des Phthalocyanin- Ar_1 -Komplexes in Heliumtröpfchen zeigen eine Verdopplung beziehungsweise Verdreifachung aller darin beobachteten Signale. Dieser Effekt wurde mit dem durch die elektronische Anregung des eingelagerten Moleküls hervorgerufenen Umlagerung der direkten Heliumumgebung erklärt, die zu einer Veränderung der elektronischen Übergangsfrequenz des eingebetteten Teilchens ohne Beeinflussung von dessen Schwingungsfrequenzen führt. Die Tatsache, daß das Emissionsspektrum des Phthalocyanin- Ar_1 im Gegensatz zum Emissionsspektrum des reinen Phthalocyanins in Heliumtröpfchen verdreifacht und nicht verdoppelt erscheint, zeigt, daß die Energiezustände des Systems aus der Heliumumgebung und dem eingelagerten Teilchen sehr stark von der Struktur des Gastmoleküls abhängen. Deshalb wurde Magnesium-Phthalocyanin in Heliumtröpfchen untersucht, ein Molekül, das sich vom Phthalocyanin darin unterscheidet, daß die beiden inneren Wasserstoffatome des Phthalocyanins durch ein Magnesiumatom ersetzt sind (siehe Strukturformel des Magnesium-Phthalocyanins in der Abbildung 7.1). Die Frage ist, inwieweit sich diese chemische Änderung im Vergleich zum Phthalocyanin in den Emissionsspektren in Heliumtröpfchen niederschlägt.

7.2 Fluoreszenzanregungsspektrum von Mg-Phthalocyanin in Heliumtröpfchen

In der Abbildung 7.1 ist das Fluoreszenzanregungsspektrum des Mg-Phthalocyanins in Heliumtröpfchen über einen Frequenzbereich von 15470 bis 16790 cm^{-1} dargestellt. Das Spektrum ist aus [LSK⁺04] entnommen und wurde mit einem gepulsten Laser in einem gepulsten Heliumtröpfchenstrahl gemessen. Der Ursprung des Spektrums befindet sich bei 15555,7 cm^{-1} und ist damit um 57 cm^{-1} gegenüber dem Ursprung des isolierten Mg-Phthalocyanins ins Rote verschoben [PJ99]. In der Abbildung 7.2 sind der Ursprung sowie eine vibronische Linie bei 15734,3 cm^{-1} des Anregungsspektrums von Mg-Phthalocyanin in Heliumtröpfchen zu sehen. Beide Spektren in der Abbildung 7.2 wurden in einem kon-

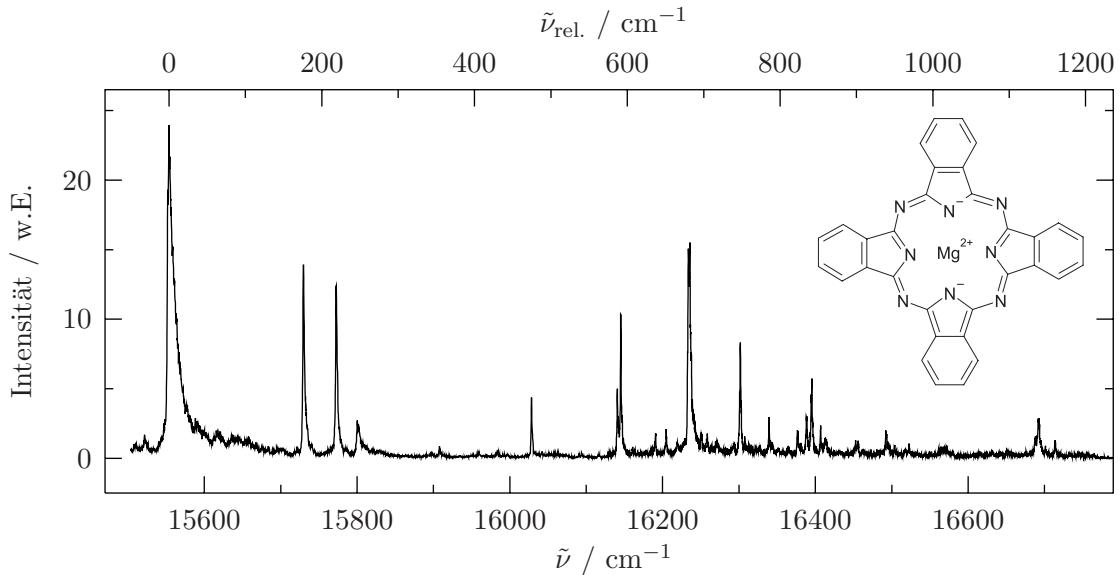


Abb. 7.1: Fluoreszenzanregungsspektrum von Magnesium-Phthalocyanin (Mg-Phthalocyanin) in Heliumtröpfchen entnommen aus [LSK⁺04]. Außerdem ist die Strukturformel des Mg-Phthalocyanins abgebildet.

tinuierlichen Heliumtröpfchenstrahl mit dem hochauflösenden Dauerstrichfarbstofflaser in Regensburg gemessen. Die Spektren in der Abbildung 7.2 sowie alle weiteren Emissionsspektren wurden in Tröpfchen der mittleren Größe \bar{N} von 20000 Atomen gemessen (Düsentemperatur $T_0 = 10,3$ K und Stagnationsdruck $P_0 = 20$ bar). Bei dieser mittleren Tröpfchengröße zeigten die Fluoreszenzsignale die größte Intensität bei gleichzeitig hoher spektraler Auflösung. Die spektrale Auflösung der Spektren in der Abbildung 7.2 ist höher als die des Spektrums in der Abbildung 7.1. Es wird deutlich, daß der Ursprung eine komplizierte Aufspaltung zeigt [LSK⁺04]. Die drei prominenten Linien bei 15555,7; 15556,1 und 15556,3 cm^{-1} wurden den rein molekularen Übergängen zugeordnet (Nullphononenübergänge), alle weiteren dazu blauverschobenen Signale in der Abbildung 7.2 (a) der Phononenseitenbande [LSK⁺04]. Die vibronische Linie in der Abbildung 7.2 (b) zeigt, anders als der Ursprung, keine Unterstruktur und keine Phononenseitenbande.

Mg-Phthalocyanin besitzt D_{4h} -Symmetrie. Die Übergänge des Anregungsspektrums in der Abbildung 7.1 wurden dem $S_1 \leftarrow S_0$ elektronischen Übergang zugeordnet [LSK⁺04]. Der elektronisch angeregte Zustand S_1 gehört zur Darstellung e_u [IMHG96] und ist damit zweifach entartet. Neben den 1-0-Übergängen der totalsymmetrischen Schwingungen (Darstellung a_{1g}), die nach der Franck-Condon Näherung (siehe Gleichung 5.1) im Spektrum sichtbar werden, werden in dem in der Abbildung 7.1 gezeigten Anregungsspektrum auch 1-0-Übergänge der nicht totalsymmetrischen b_{1g} und b_{2g} Schwingungen beobachtet [LSK⁺04] (siehe auch Tabelle 7.1). Das ist eine Folge des sogenannten dynamischen Jahn-Teller Effekts [Her66, Bal65]. Ähnlich wie die bereits besprochene Herzberg-Teller-Kopplung (siehe Abschnitt 5.2) ist der dynamische Jahn-Teller Effekt ein Beispiel für die

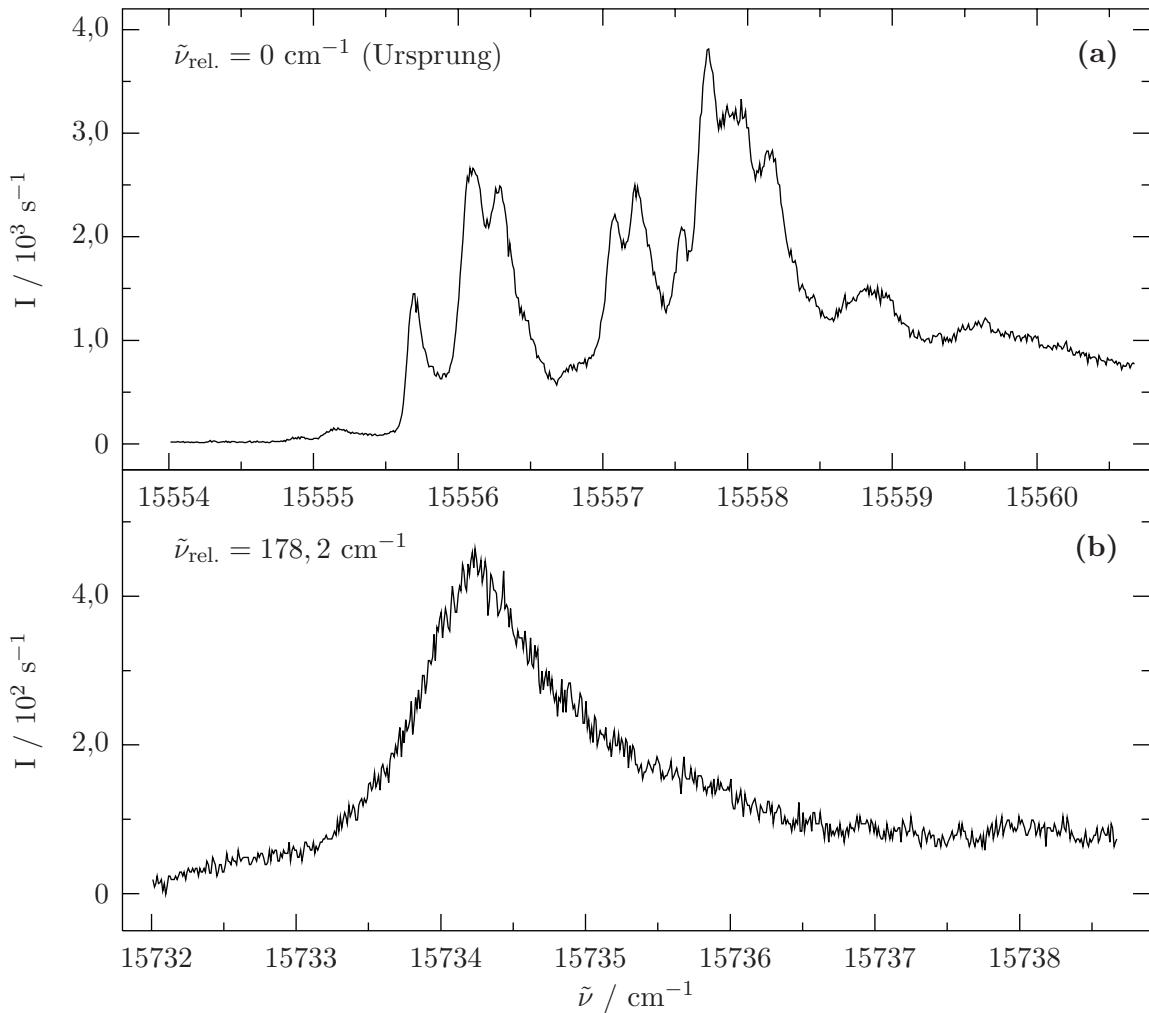


Abb. 7.2: (a) Ursprung und (b) vibronische Linie des Fluoreszenzanregungsspektrums von Mg-Phthalocyanin in Heliumtröpfchen ($\bar{N} \approx 20000$). Der vibronische Übergang im Teil (b) der Abbildung zeigt sein Maximum bei $15734,3 \text{ cm}^{-1}$. Die Überschüßenergie $\tilde{\nu}_{\text{rel.}}$ beträgt damit $178,2 \text{ cm}^{-1}$.

Kopplung der Kernbewegung mit der Elektronenbewegung.

7.3 Emissionsspektren nach Anregung auf verschiedenen Linien des Anregungsspektrums

In der Abbildung 7.3 sind zwei Emissionsspektren des Mg-Phthalocyanins in Heliumtröpfchen nach Anregung auf dem Ursprung sowie dem in der Abbildung 7.2 (b) dargestellten vibronischen Übergang zu sehen. Die Spektren umfassen einen Spektralbereich von 15800 bis 13935 cm^{-1} . Weiter rotverschoben wurden keine zusätzlichen Linien ge-

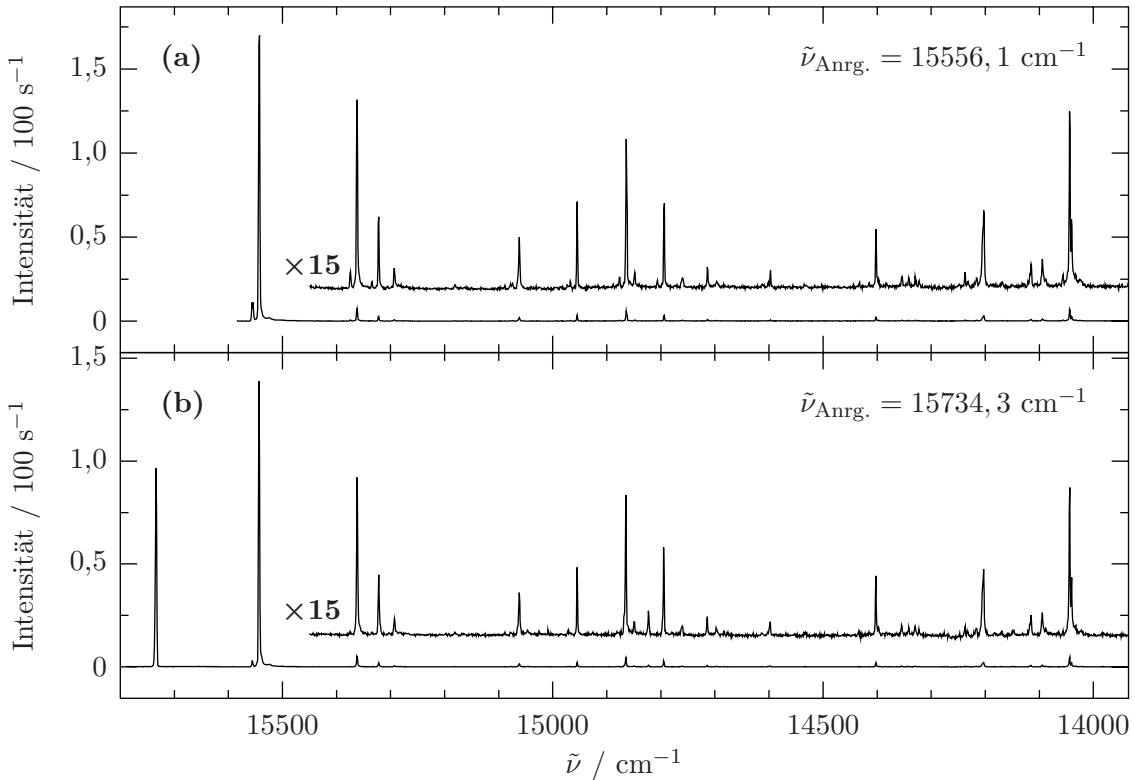


Abb. 7.3: Emissionsspektren nach Anregung auf dem Ursprung (Teil (a) der Abbildung) und auf einem vibronischen Übergang (Teil (b) der Abbildung) des Fluoreszenzanregungsspektrums von Mg-Phthalocyanin in Heliumtröpfchen ($\bar{N} \approx 20000$). Die Anregungsenergien sind angegeben. Die Linie bei 15734 cm^{-1} im Spektrum (b) kommt ausschließlich durch Streulicht zustande und markiert damit die Anregungsfrequenz.

funden. Es wurde das Gitter mit 1200 Strichen/mm im Spektrographen eingesetzt. Die absolute Genauigkeit, mit der die Frequenzen der einzelnen Emissionssignale bestimmt werden konnten, beträgt 1 cm^{-1} .

Das Spektrum in der Abbildung 7.3 (a) wurde nach Anregung auf der intensitätsreichsten Linie des Nullphononenüberganges des Ursprungs bei $15556,1\text{ cm}^{-1}$ gemessen (siehe Abbildung 7.2 (a)). Auf denselben Spalten der CCD-Kamera, auf denen das Streulicht vom Anregungslaser zu sehen war, wurde auch Emission beobachtet. Diese Emissionslinie besitzt damit dieselbe Frequenz wie die Anregung und stellt die blaueste Linie des Emissionsspektrums dar. Die gezeigte Intensität bei dieser Frequenz kommt ausschließlich durch Emission zustande, da das abgebildete Spektrum streulichtkorrigiert wurde. 12 cm^{-1} rotverschoben zu dieser Emissionslinie befindet sich eine weitere Linie mit 9-facher Intensität. Eine genaue Analyse des Emissionsspektrums ergibt, daß das gesamte Spektrum aus Linienpaaren besteht mit über den gesamten Spektralbereich hinweg kon-

stantem Abstand von $12,5(\pm 0,4)$ cm $^{-1}$ und konstantem Intensitätsverhältnis von 1:9. Der Frequenzabstand zwischen den verschiedenen Linienpaaren kann wegen des begrenzten Auflösungsvermögens des Spektrographen nicht genauer als mit einer Standardabweichung von 0,4 cm $^{-1}$ ermittelt werden. Das Emissionsspektrum des Mg-Phthalocyanins in Heliumtröpfchen kann in zwei Spektren, das sogenannte *erste* und *zweite* Emissionsspektrum aufgeteilt werden. Das erste Emissionsspektrum wird aus den blauen Anteilen aller Linienpaare gebildet, und der Ursprung fällt mit dem Ursprung des Anregungsspektrums zusammen. Das zweite Emissionsspektrum setzt sich aus den roten Komponenten aller Linienpaare zusammen. Es zeigt identische Schwingungsenergien und identische relative Linienintensitäten wie das erste Emissionsspektrum, besitzt jedoch die 9-fache integrale Intensität und eine Rotverschiebung von $12,5(\pm 0,4)$ cm $^{-1}$ im Vergleich zum ersten Emissionsspektrum. Der Unterschied zum Phthalocyanin besteht darin, daß das zweite Emissionsspektrum des Mg-Phthalocyanins bereits nach Anregung auf dem Ursprung das erste Emissionsspektrum an Intensität weit übertrifft.

Die Linie bei 15734 cm $^{-1}$ im Emissionsspektrum in der Abbildung 7.3 (b) kommt ausschließlich durch Streulicht zustande und kennzeichnet damit die Frequenz der Anregung. Emission wird bei gleicher Gitterstellung des Spektrographen auf denselben Spalten der CCD-Kamera beobachtet wie nach Anregung auf dem Ursprung des Anregungsspektrums bei 15556,1 cm $^{-1}$. Damit konnte gezeigt werden, daß unabhängig von der Anregungsenergie, Emission stets bei denselben Frequenzen zu beobachten ist. Dies gilt nicht nur für die in der Abbildung 7.3 dargestellten Spektren, sondern auch für solche, zu deren Messung auf weiteren vibronischen Übergängen angeregt wurde und die hier nicht gezeigt werden.

Anders als beim Phthalocyanin oder beim Phthalocyanin-Ar₁ ist beim Mg-Phthalocyanin kein Vergleich mit Emissionsspektren möglich, die vom isolierten Mg-Phthalocyanin in einem Düsenstrahl gemessen worden sind. Trotzdem erlaubt die Beobachtung identischer Emissionsfrequenzen des Mg-Phthalocyanins in Heliumtröpfchen unabhängig von der Anregungsenergie in Analogie zum Phthalocyanin in Heliumtröpfchen den Schluß, daß Emission stets aus denselben Zuständen erfolgt und nicht aus denjenigen, die durch die jeweilige Anregung besetzt werden. Folglich dissipiert jegliche vorhandene Schwingungsenergie vor der Emission von Fluoreszenzlicht in die Heliumtröpfchen. Da der Ursprung des ersten Emissionsspektrums des Mg-Phthalocyanins in Heliumtröpfchen mit dem Ursprung des Anregungsspektrums zusammenfällt, wird der Schwingungsgrundzustand des elektronischen *S*₁-Zustandes, der durch Anregung direkt besetzt werden kann, als der Ausgangszustand des ersten Emissionsspektrums unabhängig von der Anregungsenergie identifiziert. Das zweite Emissionsspektrum gewinnt mit zunehmender Anregungsenergie gegenüber dem ersten Emissionsspektrum an Intensität hinzu (siehe Abbildung 7.4). Deshalb müssen das erste und zweite Emissionsspektrum von verschiedenen Niveaus ausgehen. Anders ist nicht zu erklären, wieso einerseits die Übergangsfrequenzen in den Emissionsspektren unabhängig von der Anregungsenergie sind und somit stets dieselben Anfangs- und Endzustände besitzen, andererseits aber die Intensität des ersten gegenüber dem zweiten Emissionsspektrum sich mit unterschiedlicher Anregungsenergie verändert. Das zweite Emissionsspektrum wird nach Anregung auf dem Ursprung, die in den Ausgangszustand

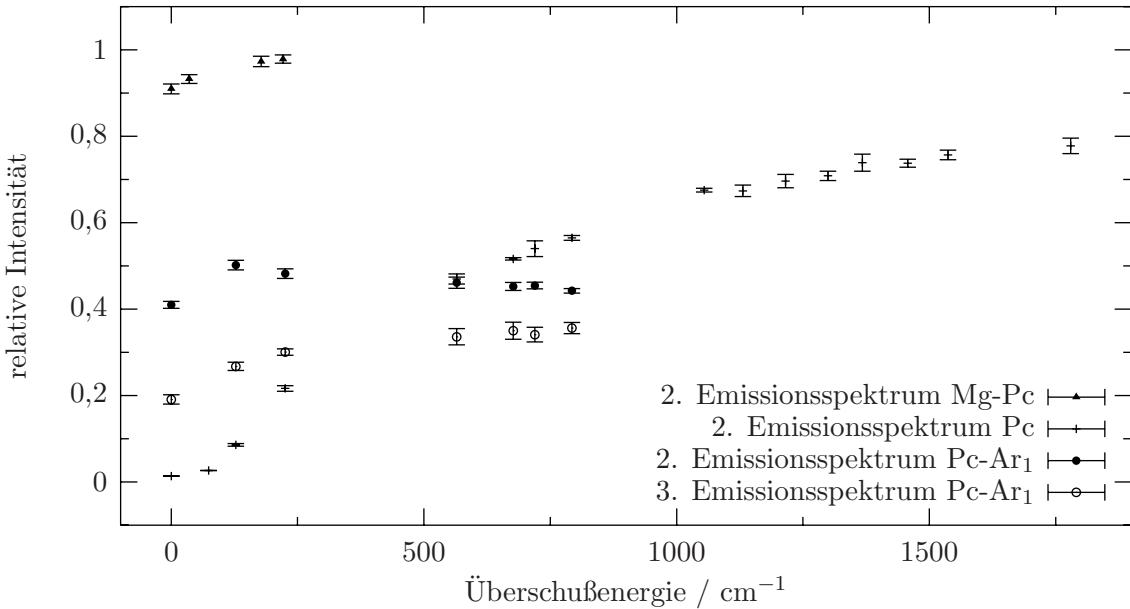


Abb. 7.4: Relative Intensität des zweiten Emissionsspektrums des Mg-Phthalocyanins (Mg-Pc) in Heliumtröpfchen bezüglich der Summe der Intensitäten des ersten und zweiten Emissionsspektrums ($I(2)/(I(1) + I(2))$) in Abhängigkeit von der Überschußenergie. Die Fehlerbalken entsprechen den Standardabweichungen, die sich bei der Bestimmung der Intensitätsverhältnisse aus mehreren Linienpaaren ergeben. Zum Vergleich sind die entsprechenden Verhältnisse des Phthalocyanins (Pc) und des Phthalocyanin-Ar₁ (Pc-Ar₁) in Heliumtröpfchen aufgetragen, die in den zugehörigen Emissionsspektren beobachtet wurden (vergleiche Abbildungen 5.17 und 6.11).

des ersten Emissionsspektrums führt, beobachtet. Deshalb muß der Ausgangszustand des zweiten Emissionsspektrums energetisch unter dem Ausgangszustand des ersten Emissionsspektrums liegen. Da der Ursprung des ersten Emissionsspektrums mit dem Ursprung des Anregungsspektrum zusammenfällt, endet der Ursprung des ersten Emissionsspektrums in demjenigen Zustand, von dem das Anregungsspektrum ausgeht. Der Ursprung des zweiten Emissionsspektrums dagegen ist nicht im Anregungsspektrum zu sehen. Deshalb muß das zweite Emissionsspektrum des Mg-Phthalocyanins in Heliumtröpfchen in anderen Zuständen enden als das erste Emissionsspektrum. Für das Mg-Phthalocyanin ergibt sich damit aus der Analyse der Emissionsspektren dasselbe Energieniveauschema der beteiligten Zustände wie beim Phthalocyanin (siehe Abbildung 5.19).

Aus dem Anregungsspektrum des Mg-Phthalocyanins ist bekannt, daß die Heliumumgebung lediglich die elektronische Übergangsfrequenz beeinflußt, nicht aber die Schwingungsfrequenzen [LSK⁺04]. Dies wurde beim Phthalocyanin auch in den Emissionspektren gefunden. Die Beobachtung identischer relativer Linienpositionen und relativer Intensitäten der einzelnen Signale im ersten und zweiten Emissionsspektrum des

Mg-Phthalocyanins in Heliumtröpfchen zeigt, daß in beiden Emissionsspektren dieselben Schwingungsfrequenzen und identische Franck-Condon-Faktoren gemessen werden. Der Frequenzunterschied von $12,5(\pm 0,4)$ cm $^{-1}$ zwischen den beiden Emissionsspektren wird einer unterschiedlichen Heliumumgebung zugeschrieben, die nur die elektronischen Übergangsfrequenzen beeinflußt, nicht aber die Schwingungsenergien. Bei der elektronischen Anregung des Mg-Phthalocyanins in Heliumtröpfchen ändert sich die Heliumumgebung zunächst nicht. Nach der Anregung findet in jedem Fall eine Dissipation jeglicher Schwingungsenergie des Mg-Phthalocyanins in das Heliumtröpfchen statt bevor das Molekül aus dem Schwingungsgrundzustand von S_1 fluoresziert. Außerdem kann die direkte Heliumumgebung um das Mg-Phthalocyanin zu einem von der Anregungsenergie abhängigen Teil relaxieren, so daß das Gesamtsystem aus dem eingelagerten Gastteilchen und der direkten Heliumumgebung in zwei verschiedenen Zuständen vorliegt, von denen Emission ausgeht. Das erste Emissionsspektrum gehört zum System mit unveränderten Heliumumgebung, das zweite Emissionsspektrum zum System mit der relaxierten Heliumumgebung.

Zur Interpretation der Emissionsspektren des Mg-Phthalocyanins in Heliumtröpfchen dient also dasselbe Heliumrelaxationsmodell wie zur Deutung der Emissionsspektren des Phthalocyanins (siehe Abbildung 5.20). Qualitativ sind die Effekte in den Emissionsspektren der drei untersuchten Phthalocyanine in Heliumtröpfchen (Phthalocyanin, Phthalocyanin-Ar₁ und Mg-Phthalocyanin) identisch: (1) Alle Emissionssignale sind aufgespalten, beim Phthalocyanin und Mg-Phthalocyanin in zwei Komponenten und beim Phthalocyanin-Ar₁-Komplex in drei Komponenten. (2) Die relative Intensität der einzelnen Komponenten zueinander verändert sich mit unterschiedlicher Anregungsfrequenz. Diese qualitative Übereinstimmung deutet darauf hin, daß es sich bei dem Aufspaltungseffekt der Emissionsspektren um einen generellen Effekt der Solvatation organischer Moleküle in Heliumtröpfchen handelt. Quantitativ sind Unterschiede zwischen den Emissionsspektren der drei Phthalocyanine festzustellen. So ist der Frequenzabstand zwischen den verschiedenen Komponenten der Emissionsspektren von Molekül zu Molekül verschieden. Auch die Intensitätsverhältnisse zwischen den verschiedenen Komponenten der Emissionsspektren zeigen bei den drei untersuchten Molekülen eine unterschiedliche Abhängigkeit von der Anregungsenergie. Diese Unterschiede sind auf das molekülspezifische Wechselwirkungspotential zum Helium zurückzuführen. Das erklärt sowohl die unterschiedliche Energie der verschiedenen Konfigurationen der Heliumumgebung als auch dessen unterschiedliche Relaxationswahrscheinlichkeit. Damit ordnen die quantitativen Unterschiede den Aufspaltungseffekt der durch das Wechselwirkungspotential zum Helium beeinflußten direkten Heliumumgebung zu.

7.4 Schwingungsenergien des elektronischen Grundzustandes von Mg-Phthalocyanin

In der Abbildung 7.5 sind das Anregungsspektrum [LSK⁺04] und das Emissionsspektrum nach Anregung auf 15556,1 cm $^{-1}$ des Mg-Phthalocyanins in Heliumtröpfchen ein-

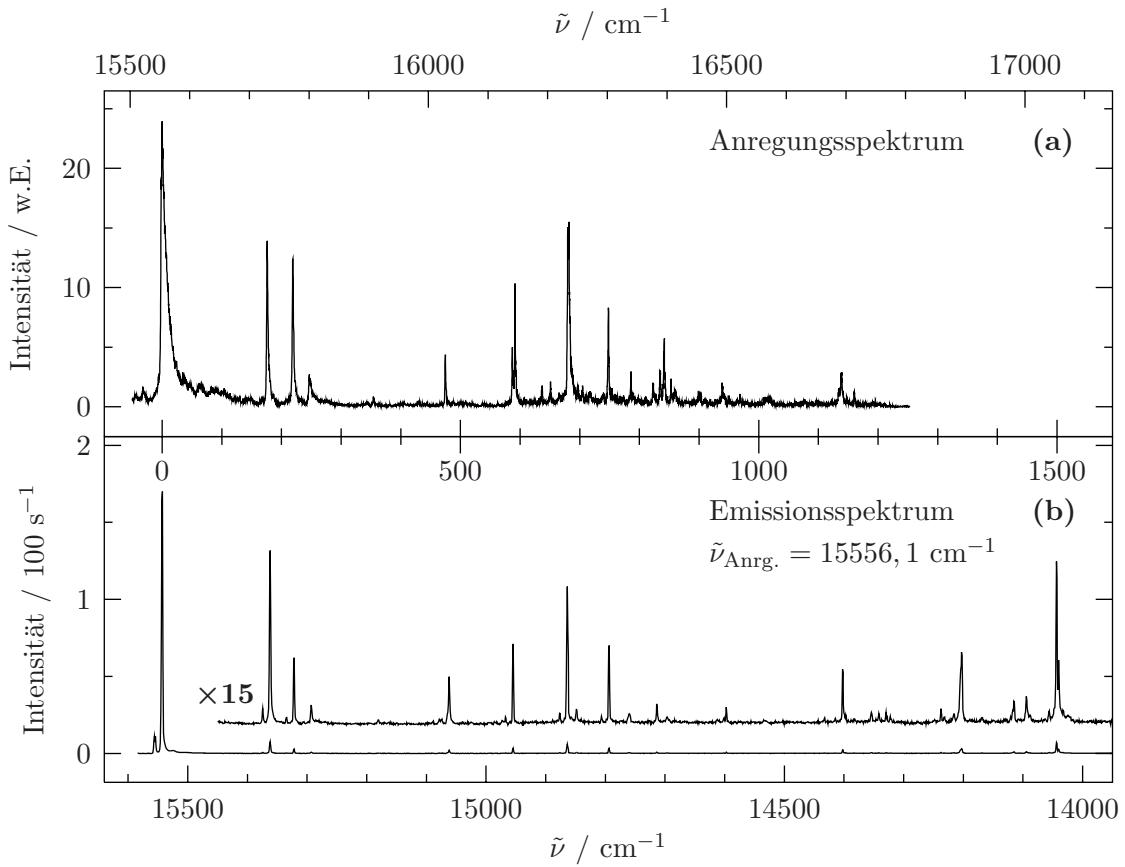


Abb. 7.5: (a) Fluoreszenzanregungsspektrum [LSK⁺04] und (b) Emissionsspektrum nach Anregung bei $15556,1 \text{ cm}^{-1}$ von Mg-Phthalocyanin in Heliumtröpfchen (vergleiche Abbildungen 7.1 und 7.3). Die Skalen sind so gegeneinander verschoben, daß der Ursprung des Anregungsspektrums und der Ursprung des *zweiten* Emissionsspektrums übereinander zu liegen kommen. Auf der Achse zwischen den beiden Spektren sind die auf die Ursprünge bezogenen relativen Wellenzahlen angegeben.

ander gegenübergestellt. Die Skalen der beiden Spektren in der Abbildung 7.5 (a) und (b) sind so gegeneinander verschoben, daß die Ursprünge des Anregungsspektrums und des *zweiten* Emissionsspektrums übereinander liegen. Es wird deutlich, daß die Schwingungsübergänge in beiden Spektren nahezu identische relative Abstände bezüglich des jeweiligen Ursprungs aufweisen. Diese relativen Frequenzen entsprechen den Schwingungsfrequenzen des elektronisch angeregten Zustandes (Anregungsspektrum) und des elektronischen Grundzustandes (Emissionsspektrum). Die Ähnlichkeit in den Schwingungsfrequenzen bedeutet, daß die Potentialflächen des elektronischen Grundzustandes und des elektronisch angeregten Zustandes kaum voneinander verschieden sind. Dies ist eine für große organische Moleküle wie Mg-Phthalocyanin bekannte Beobachtung.

$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}_{\text{rel.}}/\text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}_{\text{rel.}}(S_1)/\text{cm}^{-1}$	Zuordnung
15544	0	0	0_0^0
15363	181	178	b_{1g}
15323	221	221	b_{2g}
15294	250	248	a_{1g}
15182	362	356	2×181
15063	481	476	b_{2g}
14956	588	593	a_{1g}
14865	679	684	a_{1g}
14850	694		
14795	749	750	b_{1g}
14761	783	786	
14715	829	843	a_{1g}
14598	946	941	
		1019	
14404	1140	1141	
14238	1306		
14204	1340		
14116	1428		
14096	1448		
14045	1499		

Tab. 7.1: Absolute Übergangsfrequenzen $\tilde{\nu}$ des zweiten Emissionsspektrums von Mg-Phthalocyanin in Heliumtröpfchen. $\tilde{\nu}_{\text{rel.}}$ stellen die auf den Ursprung bei 15544 cm^{-1} bezogenen relativen Frequenzen und somit die Schwingungsfrequenzen des elektronischen Grundzustandes S_0 dar. Diese werden mit den Schwingungsfrequenzen des elektronisch angeregten Zustandes $\tilde{\nu}_{\text{rel.}}(S_1)$ verglichen [LSK⁺04]. In der letzten Spalte werden die verschiedenen Schwingungslinien den unterschiedlichen irreduziblen Darstellungen zugeordnet [LSK⁺04].

In der Tabelle 7.1 sind die Übergangsfrequenzen des zweiten Emissionsspektrums und die sich daraus ergebenden Schwingungsfrequenzen des elektronischen Grundzustandes aufgeführt. Zum Vergleich sind auch die Schwingungsfrequenzen des elektronisch angeregten Zustandes angegeben [LSK⁺04]. Die Zuordnung der verschiedenen Schwingungen zu den unterschiedlichen irreduziblen Darstellungen der Punktgruppe D_{4h} des Mg-Phthalocyanins stammt aus [LSK⁺04] und wurde wegen der Ähnlichkeit des Anregungs- und Emissionsspektrums vom Anregungsspektrum auf das Emissionsspektrum übertragen. Wie bereits im Kapitel 7.2 erwähnt wurde, werden neben den totalsymmetrischen a_{1g} -Moden auch Jahn-Teller-aktive b_{1g} und b_{2g} -Moden sowohl im Anregungs- wie auch im Emissionsspektrum sichtbar.

7.5 Emissionsspektren nach Anregung auf der Phononenseitenbande

In der Abbildung 7.6 sind die Ursprünge der Emissionsspektren von Mg-Phthalocyanin in Heliumtröpfchen nach Anregung bei $15556,1\text{ cm}^{-1}$ und bei $15557,7\text{ cm}^{-1}$ zu sehen. Bei der Frequenz von $15556,1\text{ cm}^{-1}$ befindet sich die intensitätsreichste Linie des Nullphononenüberganges des Ursprungs vom Fluoreszenzanregungsspektrum von Mg-Phthalocyanin in Heliumtröpfchen und bei $15557,7\text{ cm}^{-1}$ das stärkste Signal der zugehörigen Phononenseitenbande (vergleiche das Anregungsspektrum in der Abbildung 7.2 (a)). Die beiden Anregungsfrequenzen ($15556,1$ und $15557,7\text{ cm}^{-1}$) sind in der Abbildung 7.6 (a) und (b) mit einem Pfeil markiert. Die Frequenzen der Ursprünge des ersten und zweiten Emissionsspektrums bei 15556 und 15544 cm^{-1} sind durch gestrichelte Linien gekennzeichnet. Zur Aufnahme der beiden Spektren in der Abbildung 7.6 wurde ein Gitter mit 2400 Strichen pro mm im Spektrographen eingesetzt. Der Frequenzabstand zwischen zwei Zeilen der CCD-Kamera beträgt dabei circa $0,2\text{ cm}^{-1}$ in dem in der Abbildung 7.6 gezeigten Frequenzbereich. Beide in dieser Abbildung gezeigten Emissionsspektren sind streulichtkorrigiert.

Wie in der Abbildung 7.6 (b) zu erkennen ist, wird nach Anregung auf der Phononenseitenbande keine Fluoreszenz auf der Anregungsfrequenz selber beobachtet, sondern ausschließlich bei denselben Frequenzen wie nach Anregung auf dem Nullphononenübergang bei $15556,1\text{ cm}^{-1}$. Nach Anregung auf der Phononenseitenbande werden also das bereits bekannte erste und zweite Emissionsspektrum sichtbar. Das gilt auch nach Anregung auf anderen Übergängen der Phononenseitenbande. Außer dem in der Abbildung 7.6 (a) gezeigten Spektrum nach Anregung auf der intensitätsreichsten Linie des Nullphononenüberganges bei $15556,1\text{ cm}^{-1}$ wurden auch Emissionsspektren nach Anregung auf den zwei anderen prominenten Linien des Nullphononenüberganges des elektronischen Ursprungs bei $15555,7$ und $15556,3\text{ cm}^{-1}$ gemessen. Dabei zeigte sich, daß Emission stets auf den Anregungsfrequenzen beobachtet wird und auf der Linie bei 15544 cm^{-1} sowie auf den sich auf diesen beiden Signalen jeweils aufbauenden vibronischen Übergängen. Alle drei Linien des Nullphononenüberganges besitzen also ein eigenes *erstes* Emissionsspektrum, aber ein gemeinsames *zweites*. Emission findet also stets aus dem durch die Anregung besetzten Zustand statt sowie aus dem durch Relaxation der Heliumumgebung nach der elektronischen Anregung des eingelagerten Mg-Phthalocyanins entstandenen. Die Linienbreiten der Signale des ersten Emissionsspektrums nach Anregung auf der Phononenseitenbande (Abbildung 7.6 (b)) sind so groß, daß nicht entschieden werden kann, ob sie mit einem bestimmten der drei ersten Emissionsspektren nach Anregung auf den drei Frequenzen des Nullphononenüberganges übereinstimmen. Die Beobachtung, daß nach Anregung auf Übergangsfrequenzen der Phononenseitenbande dieselben Emissionssignale sichtbar werden wie nach Anregung auf molekularen Übergängen des Mg-Phthalocyanins in Heliumtröpfchen deckt sich mit den Beobachtungen am Phthalocyanin und Phthalocyanin- Ar_1 in Heliumtröpfchen (siehe Abschnitt 5.5 und 6.3.3). Wie bei diesen beiden Molekülen ergeben sich damit auch beim Mg-Phthalocyanin in Helium-

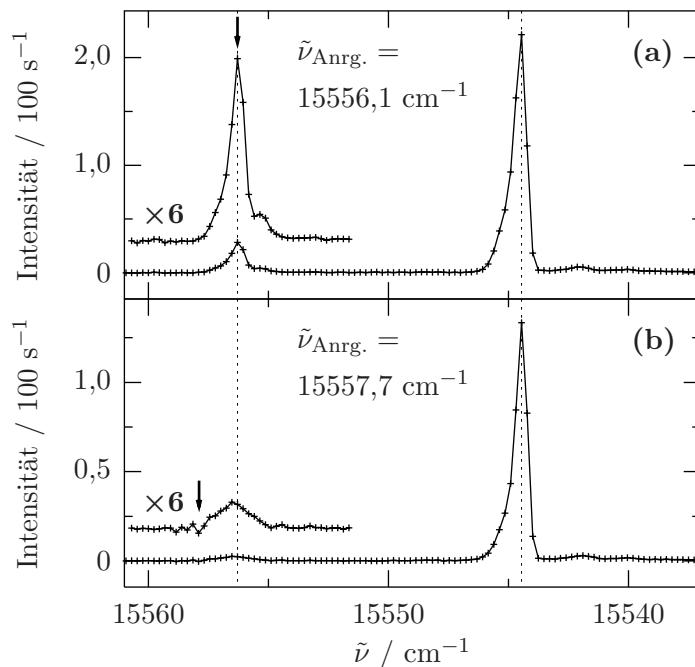


Abb. 7.6: Ursprung der Emissionsspektren des Mg-Phthalocyanins in Heliumtröpfchen ($\bar{N} = 20000$) nach Anregung auf (a) der stärksten Linie des Nullphononenüberganges des Ursprungs vom Fluoreszenzanregungsspektrum und (b) dem intensitätsreichsten Signal der zugehörigen Phononenseitenbande. Beide Spektren wurden mit dem Gitter mit 2400 Strichen pro mm im Spektrographen gemessen.

tröpfchen zwei Interpretationsmöglichkeiten: (1) Die Energie der angeregten Phononen dissipiert in die Heliumtröpfchen und Emission erfolgt aus denselben Zuständen wie nach Anregung auf einem rein molekularen Übergang. (2) Die Energie der Phononen dissipiert nicht und Emission erfolgt aus dem durch die Anregung besetzten Zustand. Die Emissionsfrequenzen stimmen deshalb mit denjenigen überein, die nach Anregung auf einem molekularen Übergang sichtbar werden, weil die angeregten Phononen die Energien der molekularen Zustände nicht beeinflussen. Beim Mg-Phthalocyanin wurde auf der Anregungsfrequenz keine Emission beobachtet. Deshalb gilt genauso wie beim Phthalocyanin oder Phthalocyanin- Ar_1 , daß das erste der beiden vorgeschlagenen Modelle dem zweiten vorzuziehen ist, denn bei Emission aus dem durch die Anregung besetzten Zustand wäre zu erwarten, daß auch der Anregungsübergang selber im Emissionsspektrum sichtbar werden sollte.

7.6 Zusammenfassung

Die Emissionsspektren des Mg-Phthalocyanins in Heliumtröpfchen nach elektronischer Anregung zeigen eine Aufspaltung aller Übergänge (siehe Abbildung 7.3). Dieser Effekt stimmt qualitativ mit den Aufspaltungseffekten überein, die bereits in den Emissionsspektren des Phthalocyanins und Phthalocyanin-Ar₁-Komplexes in Heliumtröpfchen beobachtet worden sind. Die Vervielfachung der Emissionsspektren stellt somit einen Effekt der Emissionsspektroskopie organischer Moleküle in Heliumtröpfchen dar, der nicht nur singulär beim Phthalocyanin anzutreffen ist. Quantitativ unterscheiden sich die Aufspaltungen, die bei den drei verschiedenen Phthalocyaninen in Heliumtröpfchen beobachtet worden sind, im Hinblick auf den Frequenzabstand und die relativen Intensitäten der einzelnen Komponenten der Emissionsspektren. Diese quantitativen Unterschiede werden den Unterschieden in den molekülspezifischen Wechselwirkungspotentialen zum Helium zugeschrieben und unterstützen somit die Zuordnung des Aufspaltungseffektes zu einer Umlagerung der direkt benachbarten Heliumumgebung, deren Struktur durch das Wechselwirkungspotential des eingelagerten Teilchens zum Helium bestimmt wird [HWW04].

8 Emissionsspektren von Tetracen in Heliumtröpfchen

8.1 Einleitung

Die Verdoppelung beziehungsweise Verdreifachung der Emissionsspektren von Phthalocyanin, Mg-Phthalocyanin sowie von Phthalocyanin-Ar₁-Komplexen in Heliumtröpfchen wurde mit einer Umlagerung der direkten Heliumumgebung nach elektronischer Anregung der eingelagerten Spezies erklärt. Ohne solch eine Umlagerung erfolgt Emission nach Dissipation eventuell vorhandener molekularer Überschußenergie stets aus demjenigen Zustand, der durch Anregung auf dem jeweiligen elektronischen Ursprung direkt besetzt werden kann. Mit der Umlagerung verändert sich die elektronische Übergangsenergie, nicht aber die Schwingungsenergien, so daß im Falle des Phthalocyanins und des Mg-Phthalocyanins ein zweites und im Falle des Phthalocyanin-Ar₁ zwei weitere Emissionsspektren sichtbar werden, die die gleichen relativen Positionen und relativen Intensitäten der einzelnen Linien aufweisen wie dasjenige Emissionsspektrum, das ohne Umlagerung der Heliumumgebung gemessen wird.

Die Emissionsspektroskopie von Molekülen in Heliumtröpfchen eignet sich offenbar dazu, eventuell vorhandene quantisierte Zustände des Systems aus eingelagertem Molekül und direkter Heliumumgebung zu untersuchen und somit zu einem genaueren Verständnis der Solvatation von einzelnen Molekülen in superfluidem Helium beizutragen. In diesem Kapitel soll es um die Erkenntnisse gehen, die aus den Emissionsspektren von Tetracen in Heliumtröpfchen gewonnen werden können. Die Frage ist, ob ähnlich wie bei den bisher untersuchten Phthalocyaninmolekülen eine Vervielfachung der Emissionsspektren beobachtet wird, die mit dem Heliumrelaxationsmodell erklärt werden kann. Tetracen in Heliumtröpfchen wurde bisher schon eingehend studiert [HTLV98, HTLV01, LTV01, HTLV02]. Die bekannten und für die Emissionsspektroskopie relevanten Ergebnisse werden im Folgenden kurz zusammengefaßt. Dabei wird ein besonderes Augenmerk auf die sogenannten Pump-Probe-Experimente gerichtet, die am Tetracen durchgeführt wurden [LTV01]. Die Resultate dieser Messungen helfen bei der Interpretation der Emissionsspektren.

8.2 Anregungsspektrum von Tetracen in Heliumtröpfchen

In der Abbildung 8.1 ist das Fluoreszenzanregungsspektrum von Tetracen in Heliumtröpfchen in dem Spektralbereich von 22250 bis 23100 cm⁻¹ dargestellt. Das Spektrum

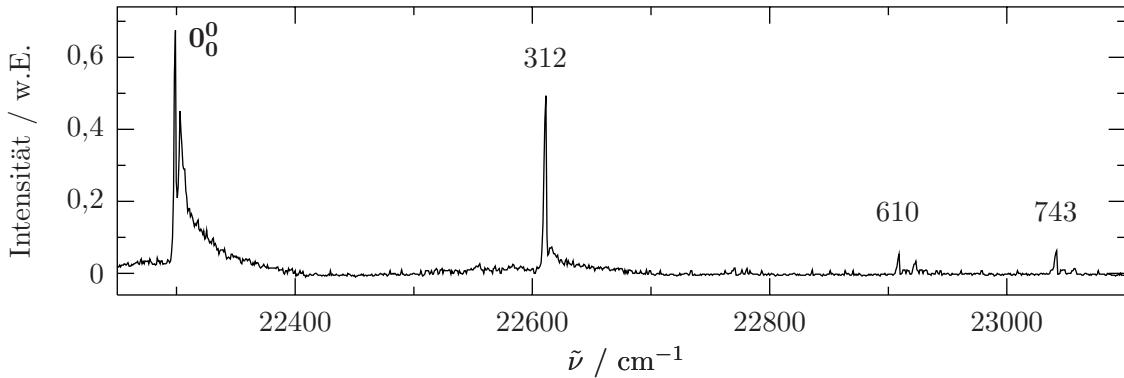


Abb. 8.1: Fluoreszenzanregungsspektrum von Tetracen in Heliumtröpfchen übernommen aus [HTLV01]. Das Spektrum wurde mit einem gepulsten Laser in Tröpfchen der mittleren Größe von $\bar{N} = 15000$ Atomen gemessen. Die 0_0^0 -Bande ist bezeichnet. Die Zahlen über den anderen Linien des Spektrums geben die zugehörigen Schwingungsenergien an [HTLV01].

stammt aus [HTLV01] und wurde mit einem gepulsten Laser in Tröpfchen der mittleren Größe von 15000 Atomen aufgenommen. Außer der 0_0^0 -Bande sind 3 weitere vibronische Linien des elektronischen Überganges $S_1 \leftarrow S_0$ sichtbar. Die Schwingungsenergien der vibronischen Übergänge sind in der Abbildung 8.1 angegeben. Tetracen besitzt D_{2h} -Symmetrie (siehe Abbildung 8.2). Der elektronische Grundzustand S_0 gehört zur Darstellung a_g , der S_1 -Zustand ist bezüglich der kurzen Trägheitsachse (z -Achse in Abbildung 8.2) polarisiert und wird der irreduziblen Darstellung b_{2u} zugeordnet [KS72, AEJ81]. Das Anregungsspektrum von Tetracen in Heliumtröpfchen ist um 104 cm^{-1} gegenüber dem Spektrum im Düsenstrahl ins Rote verschoben, die beobachteten Schwingungsenergien sind nahezu unverändert [HTLV01]. Die einzelnen in der Abbildung 8.1 zu sehenden Übergänge sind bei genauerer Betrachtung alle in zwei Anteile aufgespalten, die als α beziehungsweise β Linie bezeichnet werden [HTLV01]. Der Abstand zwischen diesen beiden Komponenten beträgt jeweils $1,1 \text{ cm}^{-1}$. In der Abbildung 8.3 sind der Ursprung des Anregungsspektrums sowie die drei in der Abbildung 8.1 erkennbaren vibronischen Übergänge in höherer spektraler Auflösung dargestellt. Diese Spektren wurden in Regensburg gemessen und bestätigen die bereits bekannte Aufspaltung aller Anregungsübergänge. Diese Spektren wurden bei einer Düsentemperatur von $11,0 \text{ K}$ (Spektrum (a)) beziehungsweise $11,5 \text{ K}$ (Spektren (b) bis (d)) und einem Stagnationsdruck von 20 bar aufgenommen. Bei diesen Bedingungen war die Linienbreite der Signale am geringsten bei verhältnismäßig großer Intensität.

Aus Lochbrenn-Untersuchungen sowie aus Messungen der Lebensdauer der angeregten Zustände konnte gefolgert werden, daß die α - und β -Linien aus verschiedenen Zuständen starten und in verschiedenen Zuständen enden [HTLV01]. Außerdem wurde festgestellt, daß nach vorhergehender Anregung der β -Linie eine Umwandlung zwischen dem α - und dem β -System zugunsten des α -Systems stattfindet. Dies äußerte sich darin, daß die Intensität der α -Linie nach unmittelbar vorangegangener Anregung der β -Linie (200-1000

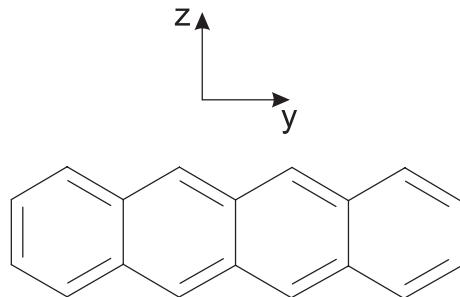


Abb. 8.2: Struktur des Tetracens.

ns vorher) um bis zu 25 % zunahm [HTLV01].

Die Linien mit einer Überschußenergie von $312,2 \text{ cm}^{-1}$ (siehe Abbildung 8.3 (b)) sind deutlich breiter als die anderen untersuchten Übergänge und konnten mit zwei Lorentzfunktionen angepaßt werden. Aus den sich dabei ergebenden Linienbreiten folgen Lebensdauern der angeregten Zustände von $12,0(\pm 0,3) \text{ ps}$ für den angeregten Zustand der α -Linie und $12,6(\pm 0,3) \text{ ps}$ für den angeregten Zustand der β -Linie.

In [HTLV01] werden für das Auftreten des α - und β -Systems des Tetracens in Heliumtröpfchen drei verschiedenen Modelle diskutiert. Das erste schreibt die Aufspaltung zwei verschiedenen Lösungsmittelumgebungen des eingelagerten Moleküls zu. Ähnlich wie beim Phthalocyanin, Mg-Phthalocyanin oder Phthalocyanin-Ar₁, deren verdoppelte beziehungsweise verdreifachte Emissionsspektren mit dem Einfluß verschiedener Heliumumgebungen interpretiert werden, wird beim Tetracen davon ausgegangen, daß im S_0 und S_1 -Zustand zwei unterschiedliche Heliumumgebungen vorliegen, die verschiedene absolute Übergangsfrequenzen des eingelagerten Teilchens hervorrufen. Im zweiten Modell wird ein Tunnelprozeß eines Heliumatoms auf der Moleküloberfläche des Tetracens für die Aufspaltung in das α - und β -System verantwortlich gemacht. Das dritte vorgeschlagene Modell schließlich verknüpft die beiden Effekte der unterschiedlichen Lösungsmittelumgebung mit einer Tunnelbewegung von Heliumatomen.

8.3 Pump-Probe-Untersuchungen am Tetracen

In der Abbildung 8.4 sind drei Entvölkeringsspektren des Tetracens in Heliumtröpfchen zu sehen, die aus [HTV01] entnommen worden sind. Die Entvölkeringsspektroskopie nutzt aus, daß in Heliumtröpfchen eingelagerte Fremdteilchen nach resonanter Anregung mit einem Laser die aufgenommene Energie zumindest teilweise an das Tröpfchen abgeben [TV98]. Vom Tröpfchen dampfen daraufhin einzelne Heliumatome ab, so daß das Tröpfchen kleiner wird. Diese Verkleinerung der Heliumtröpfchen führt zu einer Verringerung ihres Ionisationsquerschnittes. Dies hat wiederum eine Signalabnahme in einem Quadrupolmassenspektrometer zur Folge, das auf der Tröpfchenstrahlachse angebracht ist und in dem die nachgewiesenen Ionen zuvor durch Elektronenstoß produziert worden sind. Diese Signalabnahme ist auf allen Massen zu beobachten, weil das Tröpfchen nach der Ionisati-

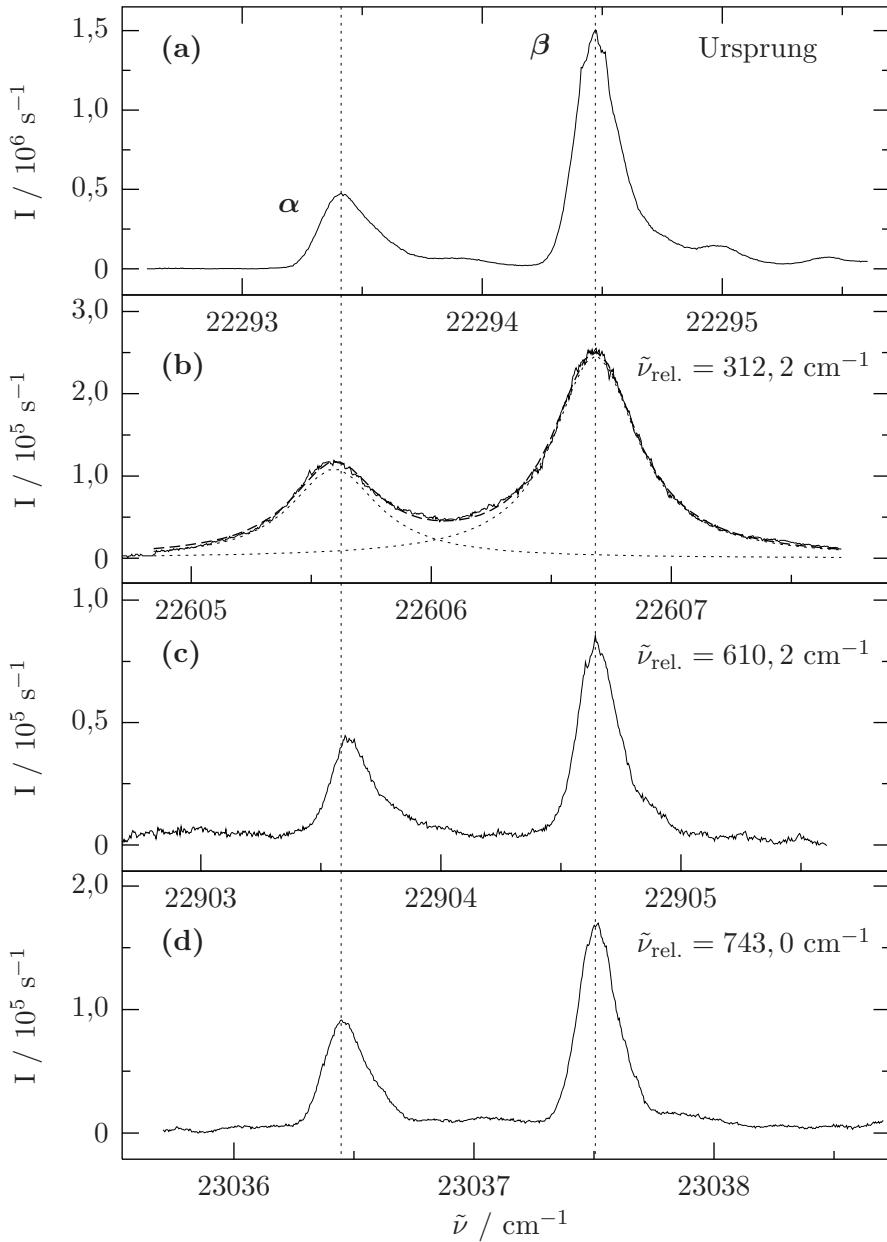


Abb. 8.3: Teile des Fluoreszenzanregungsspektrums von Tetracen in Heliumtröpfchen ($\bar{N} = 15400$ für Spektrum (a) und $\bar{N} = 13700$ für die Spektren (b) bis (d)). Die vier Spektren zeigen hochauflöste Messungen des Ursprungs und dreier Schwingungslinien aus der Abbildung 8.1. Alle Anregungsübergänge sind in zwei Komponenten (α und β) aufgespalten, die einen identischen Abstand von $1,1 \text{ cm}^{-1}$ aufweisen. Die α -Linie des Ursprungs liegt bei $22293,4 \text{ cm}^{-1}$, die β -Linie bei $22294,5 \text{ cm}^{-1}$. Die darauf bezogenen Schwingungsenergien $\tilde{\nu}_{\text{rel.}}$ sind angegeben. Die Anregungssignale in (b) konnten mit zwei Lorentzfunktionen angepaßt werden. Dabei ergaben sich Linienbreiten von $\Delta\tilde{\nu}(\alpha) = 0,44(\pm 0,01) \text{ cm}^{-1}$ und $\Delta\tilde{\nu}(\beta) = 0,42(\pm 0,01) \text{ cm}^{-1}$.

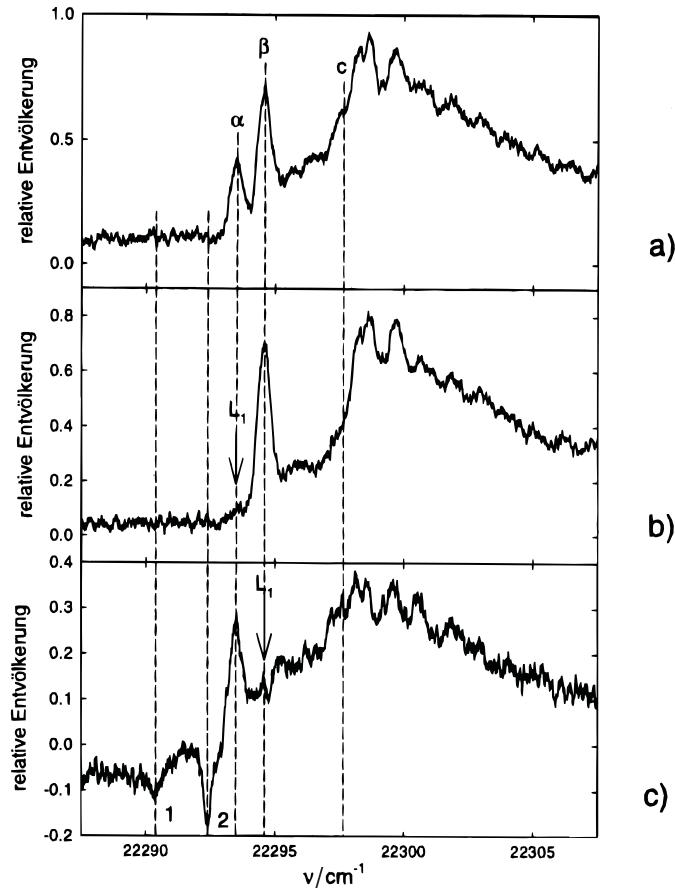


Abb. 8.4: Aus [LTV01] entnommene Spektren. (a) Entvölkerungsspektrum von Tetracen in Heliumtröpfchen ($\bar{N} = 8000$). (b) und (c) Lochbrenn-Entvölkerungsspektrum von Tetracen in Heliumtröpfchen ($\bar{N} = 8000$). Im Spektrum (b) steht der Pumplaser auf der Frequenz der α -Linie, im Spektrum (c) auf der Frequenz der β -Linie. Pumplaser und Abfragelaser werden gleichzeitig ($\Delta t = 0$) eingestrahlt.

on in viele verschiedene Fragmente zerfällt. In der Abbildung 8.4 (a) ist die Signalabnahme des Massenspektrometers als positives Signal gegen die Anregungsenergie des Lasers aufgetragen. Der gepulste Anregungslaser wurde dabei antiparallel zum Tröpfchenstrahl in die Apparatur eingekoppelt. Das Spektrum deckt einen Frequenzbereich von ca. 20 cm^{-1} um den elektronischen Ursprung ab. Das starke Signal blauverschoben zur α - und β -Linie des Ursprungs ist die Phononenseitenbande des Tetracens in Heliumtröpfchen. Die α - und β -Linie in der Abbildung 8.4 (a) sind im Vergleich zu den Signalen des Fluoreszenzanregungsspektrums in der Abbildung 8.3 (a) durch Sättigung der Übergänge stark verbreitert. Es sei jedoch betont, daß die Signale in der Abbildung 8.4 (a) nicht durch das Abstrahlen von Licht des zuvor angeregten Tetracens zustande kommen, sondern durch

strahlungslosen Übertrag von Energie vom Tetracen an das Heliumtröpfchen. Die Spektren in der Abbildung 8.4 (b) und (c) sind Lochbrenn-Entvölkerungsspektren von Tetracen in Heliumtröpfchen. Dabei wird mit zwei zeitlich überlappenden Laserpulsen ($\Delta t = 0$) eingestrahlt. Der eine Laser, der sogenannte Pumplaser, steht auf einer festen Frequenz, der zweite Laser, der sogenannte Abfragelaser, wird über den in den Abbildungen 8.4 (b) und (c) gezeigten Frequenzbereich durchgestimmt. In den Abbildungen 8.4 (b) und (c) steht der Pumplaser auf der Frequenz der α -Linie beziehungsweise der β -Linie. Die in den Abbildungen 8.4 (b) und (c) zu sehenden Signale kommen folgendermaßen zustande: Der Pumplaser verursacht durch die Anregung auf der jeweiligen Frequenz ein konstantes Entvölkerungssignal. Dieses Signal wurde in den Abbildungen 8.4 (b) und (c) jeweils auf Null gesetzt. Durch den Abfragelaser findet entweder zusätzliche Entvölkerung statt oder weniger. Diese beiden Möglichkeiten sind als positives oder negatives Signal in den Abbildungen 8.4 (b) und (c) zu sehen. Eine Signalabnahme bedeutet damit, daß weniger Energie vom Tetracen in das Tröpfchen übertragen wird. Dies wird durch stimulierte Emission des Tetracens durch den Abfragelaser hervorgerufen. Folglich dissipiert weniger Energie in das Heliumtröpfchen. In beiden Lochbrennspktren (Abbildung 8.4 (b) und (c)) wird keine zusätzliche Entvölkerung auf der jeweiligen Pumpfrequenz registriert. Dies ist eine Folge der Sättigung dieses Überganges durch den Pumplaser. Die β -Linie bei Pumpen auf der α -Linie (Abbildung 8.4 (b)) und die α -Linie bei Pumpen auf β (Abbildung 8.4 (c)) sind identisch zum entsprechenden Signal im reinen Entvölkerungsspektrum (Abbildung 8.4 (a)). Stimulierte Emission nach Pumpen auf der α -Linie wird nicht beobachtet (Abbildung 8.4 (b)). Ausschließlich bei Pumpen auf der β -Linie wird stimulierte Emission auf zwei Frequenzen gemessen (siehe Abbildung 8.4 (c)), die 1,9 beziehungsweise $3,8 \text{ cm}^{-1}$ rotverschoben zur β -Linie sind (Signale „2“ und „1“). Auf der Frequenz der β -Linie selber wird ein schwaches positives Signal registriert. Nach Pumpen auf verschiedenen Frequenzen der Phononenseitenbande findet stimulierte Emission bei denselben Frequenzen des Abfragelasers statt wie nach Anregung mit dem Pumplaser auf der Frequenz der β -Linie [LTV01]. Die in stimulierter Emission gesehenen Übergänge müssen auch in spontaner Emission beobachtet werden können. Deshalb wurden Emissionsspektren nach Anregung auf den verschiedenen Übergängen des Fluoreszenzanregungsspektrums gemessen.

8.4 Emissionsspektren nach Anregung auf dem Ursprung

In der Abbildung 8.5 sind zwei Ausschnitte aus den Emissionsspektren des Tetracens in Heliumtröpfchen dargestellt, die nach Anregung auf der β - und α -Linie des Ursprungs bei $22294,5 \text{ cm}^{-1}$ (a) und bei $22293,4 \text{ cm}^{-1}$ (b) gemessen worden sind. Die Heliumtröpfchen wurden bei einem Stagnationsdruck von 20 bar und einer Düsentemperatur von 11,5 K erzeugt. Die mittlere Tröpfchengröße betrug damit 13700 Heliumatome [LST95]. In der Abbildung 8.5 sind zwei Frequenzbereiche zu sehen, einmal von 22300 bis 22275 cm^{-1} und zum anderen von 21992 bis 21967 cm^{-1} . Im ersten Bereich befinden sich die Ursprünge der beiden Emissionsspektren, die jeweils mit den Anregungsfrequenzen bei $22294,5$ und $22293,4 \text{ cm}^{-1}$ zusammenfallen. Die Spektren in der Abbildung 8.5 sind streulichtkorri-

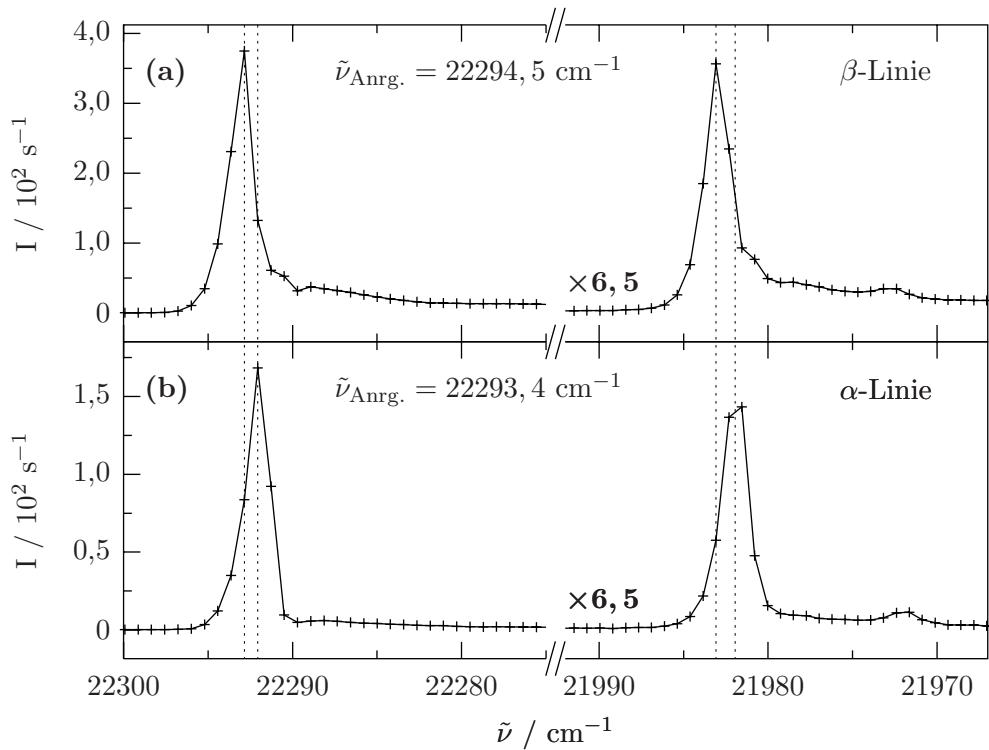


Abb. 8.5: Vergleich der Emissionsspektren von Tetracen in Heliumtröpfchen ($\bar{N} = 13700$) nach Anregung auf der β - und α -Linie des Ursprungs bei (a) $22294,5\text{ cm}^{-1}$ und bei (b) $22293,4\text{ cm}^{-1}$. Die Linien in der rechten Hälfte der Spektren sind jeweils um den Faktor 6,5 gegenüber den Signalen in der linken Hälfte der Abbildung vergrößert. Die gestrichelten Linien verdeutlichen die Verschiebung der beiden Spektren gegeneinander.

giert. In der rechten Hälfte der Abbildung befindet sich eine prominente Schwingungslinie der beiden Emissionsspektren mit einer Schwingungsfrequenz von 310 cm^{-1} . Gemessen wurde mit dem Gitter mit 2400 Strichen/mm und bei identischer Gitterstellung des Spektrographen. Die Verschiebung der beiden Emissionsspektren nach Anregung auf der β beziehungsweise α -Linie ist deutlich zu erkennen und beträgt ca. 1 bis 1,5 Spalten des CCD-chips ($0,8$ bis $1,2\text{ cm}^{-1}$). Diese Frequenzdifferenz entspricht der Differenz zwischen den Anregungsübergängen bei $22294,5$ und $22293,4\text{ cm}^{-1}$. Die Emissionsspektren nach Anregung auf der α - oder auf der β -Linie zeigen keine Koinzidenz in den Übergangsfrequenzen. Folglich findet keine Relaxation in das jeweils andere System statt. Die relativen Linienpositionen und Linienintensitäten der einzelnen Signale der Emissionsspektren nach Anregung auf der β - und α -Linie des Ursprungs des Fluoreszenzanregungsspektrums sind identisch. Dieser Befund zweier gegeneinander verschobener, sonst aber identischer Emissionspektren nach Anregung auf der α - oder β -Linie des Ursprungs des Anregungsspektrums

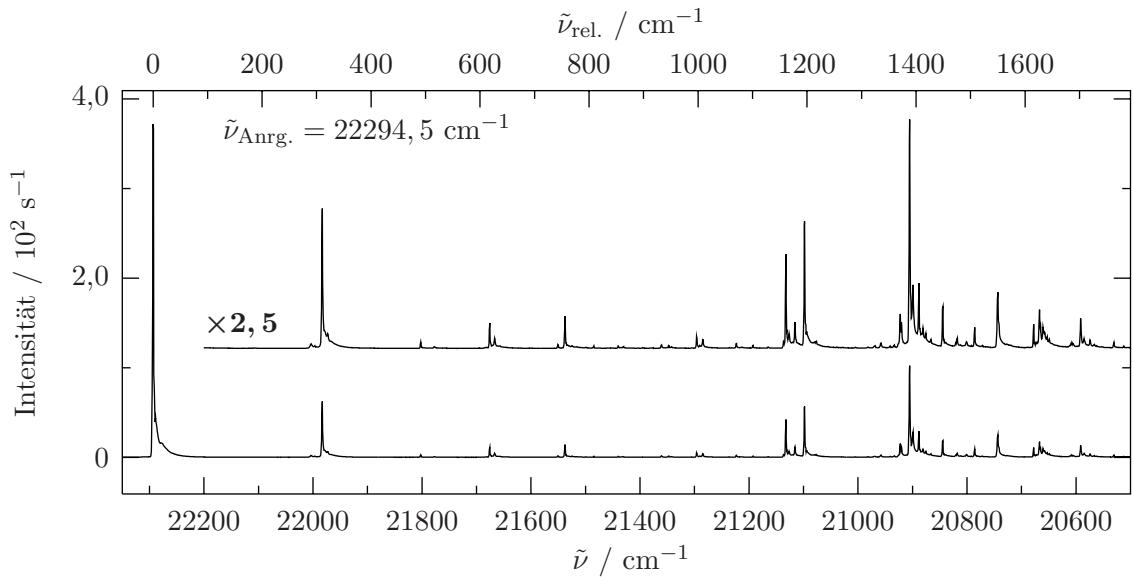


Abb. 8.6: Emissionsspektrum von Tetracen in Heliumtröpfchen ($\bar{N} = 13700$) nach Anregung auf der β -Linie des Ursprungs bei $22294,5 \text{ cm}^{-1}$. Das obere Spektrum ist gegenüber dem unteren um den Faktor 2,5 vergrößert.

bestätigt das bereits bekannte Ergebnis [HTLV01], daß die α und β -Linie des Anregungsspektrums Übergängen zweier unterschiedlicher Systeme des Tetracens in Heliumtröpfchen entsprechen.

8.5 Emissionsspektren nach Anregung auf den β -Linien

8.5.1 Übersichtsspektrum nach Anregung auf der β -Linie des Ursprungs

Bevor die Emissionsspektren auf Signale untersucht werden, die den zuvor in stimulierter Emission gemessenen entsprechen, soll das gesamte Emissionsspektrum kurz diskutiert werden und mit den Emissionsspektren verglichen werden, die im Düsenstrahl und in einer para-Terphenyl-Matrix gemessen worden sind. In der Abbildung 8.6 ist das Emissionsspektrum von Tetracen in Heliumtröpfchen ($\bar{N} = 13700$) nach Anregung auf der β -Bande des Ursprungs bei $22294,5 \text{ cm}^{-1}$ dargestellt. Das Spektrum wurde mit einem Gitter mit 2400 Strichen/mm aufgenommen und umfaßt einen Frequenzbereich von 22350 bis 20500 cm^{-1} . Die Frequenzen der Emissionslinien konnten mit einer absoluten Genauigkeit von 1 cm^{-1} bestimmt werden. Wie bereits erwähnt, wird der Ursprung des Emissionsspektrums auf denselben Spalten des CCD-chips beobachtet wie die Anregungslinie. Beide Linien besitzen also dieselbe Frequenz. Der Ursprung des Emissionsspektrums ergibt sich nach der Eichung mit der Ar/Ne-Lampe zu 22293 cm^{-1} (siehe Tabelle 8.1), was im Rahmen der Meßgenauigkeit mit der auf anderem Wege bestimmten Frequenz der Anregungslinie bei $22294,5 \text{ cm}^{-1}$ übereinstimmt. Die obere Skala in der Abbildung 8.6 gibt die relative

$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}_{\text{rel.}}/\text{cm}^{-1}$	rel. Int.	$\tilde{\nu}_G/\text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}_{\text{p-T}}/\text{cm}^{-1}$	Zuordnung
22293	0	1.000	0	0	0_0^0
22004	290	0.005	278(± 10)	-	b_{3g}
21983	310	0.159	307	311	a_g
21802	491	0.007	-	-	b_{3g}
21676	617	0.029	612	616	a_g
21667	626	0.011	-	-	
21537	756	0.036	738	758	a_g
21296	997	0.013	986	996	a_g
21285	1008	0.010	-	1013	a_g
21132	1161	0.103	1149	1154	a_g
21115	1178	0.029	1177	1178	b_{3g}
21098	1195	0.138	-	1198	a_g
20923	1371	0.038	-	-	
20921	1373	0.029	-	-	
20905	1388	0.253	1381	1385	a_g
20899	1394	0.070	-	-	
20888	1405	0.072	-	-	
20844	1449	0.046	1431	1446	a_g
20786	1507	0.023	-	-	
20743	1550	0.061	1536	1546	a_g
20678	1615	0.026	1615	1615	b_{3g}
20667	1626	0.042	-	-	
20660	1633	0.023	-	-	
20592	1702	0.032	-	-	

Tab. 8.1: Frequenzen $\tilde{\nu}$ der stärksten Linien des Emissionsspektrums von Tetracen in Heliumtröpfchen nach Anregung auf der β -Linie des Ursprungs des Anregungsspektrums bei $22294,5 \text{ cm}^{-1}$. Die einzelnen Frequenzen konnten mit einer Genauigkeit von 1 cm^{-1} bestimmt werden. $\tilde{\nu}_{\text{rel.}}$ gibt die relativen Frequenzen bezogen auf den Ursprung bei 22293 cm^{-1} an. Zur Bestimmung der relativen Intensitäten (rel. Int.) wurde die Intensität des Ursprungs auf 1 gesetzt. Zum Vergleich sind die relativen Frequenzen der Emissionsübergänge angegeben, die im Düsenstrahl ($\tilde{\nu}_G$) [AEJ81] und in einer para-Terphenyl-Matrix ($\tilde{\nu}_{\text{p-T}}$) [KS72] gemessen worden sind. Die Zuordnung der einzelnen Schwingungen zu den irreduziblen Darstellungen a_g und b_{3g} stammt aus den Polarisationsmessungen in [KS72].

Frequenz bezüglich des Ursprunges an.

In der Tabelle 8.1 sind die Übergangsfrequenzen der stärksten Emissionslinien des Spektrums aus der Abbildung 8.6 aufgeführt. Außerdem sind die relativen Frequenzen und

Intensitäten der einzelnen Linien bezüglich der Ursprungslinie angegeben. Zum Vergleich sind auch die relativen Frequenzen der Emissionssignale angeführt, die im Düsenstrahl [AEJ81] und in kristallinem para-Terphenyl [KS72] gemessen worden sind. Es wird deutlich, daß sich die Schwingungsfrequenzen des elektronischen Grundzustandes von Tetracen in Heliumtröpfchen kaum von denen aus der Gasphase oder aus der para-Terphenyl-Matrix unterscheiden.

Die Zuordnung der einzelnen Linien zur totalsymmetrischen a_g Darstellung und zur Darstellung b_{3g} ist aus [KS72] übernommen worden. In dieser Arbeit wurde Tetracen in kristallinem para-Terphenyl eingelagert. Die Tetracenmoleküle besaßen dabei eine feste Ausrichtung bezüglich der Kristallstruktur des para-Terphenyls. Wie im Abschnitt 5.2 diskutiert wurde, gehört das Übergangsdiopolmoment aller Übergänge, die in totalsymmetrischen a_g Schwingungen enden, zur selben irreduziblen Darstellung wie der elektronische S_1 -Zustand, im Falle des Tetracens also zu b_{2u} . Deshalb ist das Fluoreszenzlicht all dieser Übergänge bezüglich derselben Achse des Moleküls polarisiert, hier bezüglich der z -Achse (siehe Abbildung 8.2). Da alle Moleküle auf Grund ihrer Einbindung in den para-Terphenyl-Kristall gleich ausgerichtet sind, ist das insgesamt ausgesandte Fluoreszenzlicht aller Moleküle polarisiert. Dies wurde in [KS72] gemessen und auf diese Art konnten die totalsymmetrischen a_g -Schwingungen identifiziert werden. Daneben wurden Schwingungsübergänge gefunden, deren Polarisation parallel zur langen Molekülachse (y -Achse in der Abbildung 8.2) steht und deren Übergangsdiopolmoment daher der Darstellung b_{1u} angehört. Diese Beobachtung wurde in [KS72] mit einer Herzberg-Teller-Kopplung (siehe Gleichung 5.4) des elektronisch angeregten S_1 Zustandes mit einem anderen elektronisch angeregten Zustand, der zur Darstellung b_{1u} gehört, erklärt. Die Herzberg-Teller aktiven Moden gehören zur Darstellung b_{3g} (denn $b_{2u} \times b_{1u} = b_{3g}$). In [KS72] wurden nur die beiden Schwingungen mit einer Schwingungsenergie von 1178 und 1615 cm^{-1} als b_{3g} -Schwingungen identifiziert. Die Zuordnung der beiden Linien bei 290 und 491 cm^{-1} zur b_{3g} -Darstellung beruht auf folgender Überlegung: Im Anregungsspektrum konnten in [KS72] auch auf Grund von Polarisationsmessungen zwei Linien mit einer Überschußenergie von 289 und 479 cm^{-1} der Darstellung b_{3g} zugeschrieben werden. Wegen der Ähnlichkeit der Anregungs- und Emissionsspektren wurden die Emissionslinien bei 290 und 491 cm^{-1} auch der Darstellung b_{3g} zugeordnet. Progressionen einzelner Schwingungen konnten nicht beobachtet werden.

8.5.2 Anregung auf den β -Linien der Schwingungsübergänge

Im Folgenden werden die Emissionsspektren nach Anregung auf den verschiedenen β -Linien des Anregungsspektrums auf Übergänge untersucht, die den stimulierten Emissionen in der Abbildung 8.4 (c) entsprechen. In der Abbildung 8.7 sind die Ursprünge von vier Emissionsspektren des Tetracens in Heliumtröpfchen zu sehen. Diese Spektren wurden nach Anregung auf der β -Linie des Ursprungs ($\tilde{\nu}_{\text{Anrg.}} = 22294,5\text{ cm}^{-1}$) sowie nach Anregung auf drei weiteren β -Linien von vibronischen Übergängen des Anregungsspektrums gemessen ($\tilde{\nu}_{\text{Anrg.}} = 22606,7 ; 22904,7$ und $23037,5\text{ cm}^{-1}$). Die Emissionsspektren besitzen unabhängig von der Anregungsenergie stets dieselben Übergangsfrequenzen. Dar-

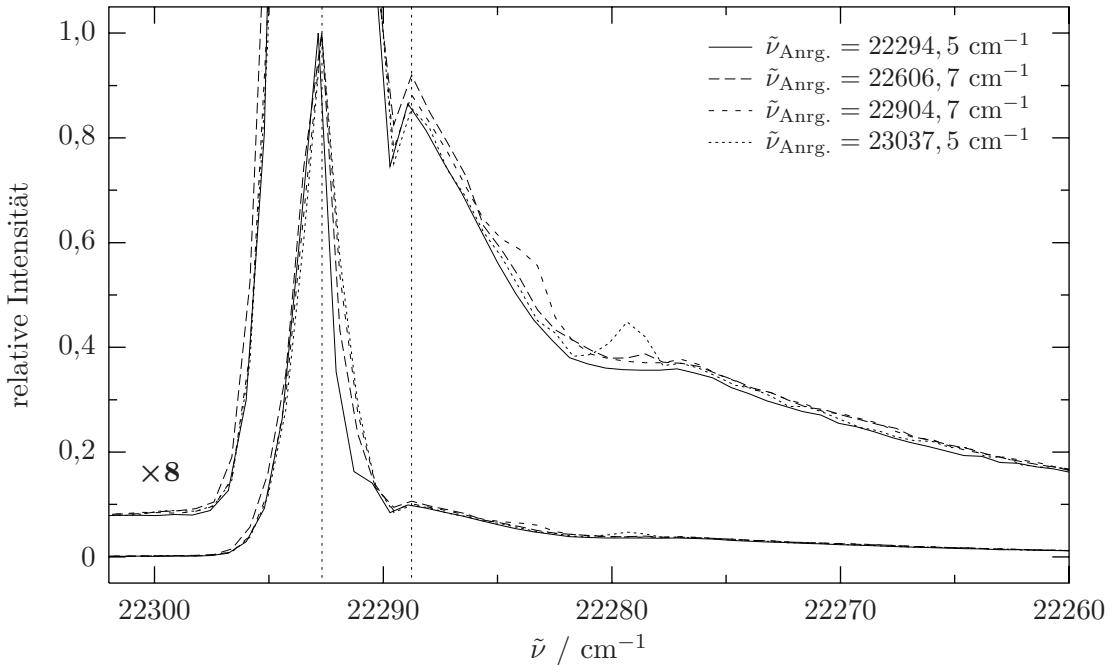


Abb. 8.7: Frequenzbereich um den Ursprung der Emissionsspektren nach Anregung auf den β -Linien des Ursprungs sowie dreier vibronischer Übergänge des Anregungsspektrums. Die Frequenzen der Anregungsübergänge $\tilde{\nu}_{\text{Anrg.}}$ sind angegeben. Speziell wurde auf den in der Abbildung 8.3 dargestellten Übergängen angeregt. Die Intensität der Spektren ist in einer relativen Skala aufgetragen, wobei die Intensität des Ursprungs jeweils auf 1 gesetzt wurde.

in unterscheiden sich die Emissionsspektren von Tetracen in Heliumtröpfchen von denen des isolierten Moleküls im Düsenstrahl [AEJ81]. Wie beim Phthalocyanin im Düsenstrahl (vergleiche Abschnitt 5.4) verschiebt sich auch beim Tetracen im Düsenstrahl das gesamte Emissionsspektrum nach Anregung auf Schwingungsübergängen des Anregungsspektrums ins Rote, weil Emission immer aus dem durch die Anregung besetzten Zustand erfolgt, wie es in der Abbildung 5.13 veranschaulicht wird. Die Tatsache, daß in Heliumtröpfchen keine Verschiebung der Emissionsspektren bei Anregung auf verschiedenen vibronischen Übergängen des Anregungsspektrums beobachtet wird, läßt darauf schließen, daß beim Tetracen genauso wie beim Phthalocyanin in Heliumtröpfchen die Schwingungsenergie in das Heliumtröpfchen dissipiert und Emission nur aus dem Schwingungsgrundzustand von S_1 stattfindet, der durch Anregung auf der β -Bande des Ursprungs bei $22294,5 \text{ cm}^{-1}$ direkt besetzt werden kann.

In dem Übersichtsspektrum in der Abbildung 8.6 nach Anregung auf der β -Linie des Ursprungs wird deutlich, daß alle Signale des Emissionsspektrums auf der rotverschobenen Seite einen Fuß besitzen, der sich bei den intensitätsreichen Linien über einen Frequenzbereich von bis zu 30 cm^{-1} erstreckt. Beim Ursprung des Emissionsspektrums ist es möglich, in diesem breiten Fuß ein Signal aufzulösen, das sich in einem Frequenzabstand

von 4 cm^{-1} (entspricht 5 Spalten des CCD-chips) zum Ursprung befindet (siehe Abbildung 8.7). Auch nach Anregung auf den β -Linien der vibronischen Übergänge wird im Abstand von 4 cm^{-1} rotverschoben zum Ursprung des Emissionsspektrums dieses Signal sichtbar mit derselben relativen Intensität von ca. 10 % zum jeweiligen Ursprung (siehe Abbildung 8.7). Eine Abhängigkeit der relativen Intensität dieses rotverschobenen Signals von der jeweiligen Anregungsfrequenz wird nicht beobachtet. In dieser Hinsicht unterscheidet sich dieses Signal von den rotverschobenen Emissionsübergängen des Phthalocyanins, Mg-Phthalocyanins und Phthalocyanin-Ar₁-Komplexes, die den zweiten beziehungsweise zweiten und dritten Emissionsspektren zugeordnet wurden. Die verschiedenen Anteile der Emissionsspektren dieser Moleküle zeigen eine Abhängigkeit der relativen Intensitäten von der Anregungsenergie (siehe Abbildung 7.4). Dieser Befund war hinreichend für die Annahme unterschiedlicher emittierender Zustände der rotverschobenen Spektren im Vergleich zu den blauverschobenen (siehe Abbildungen 5.19 und 6.12). Für das um 4 cm^{-1} zum Ursprung rotverschobene Signal in den Emissionsspektren des Tetracens in Heliumtröpfchen ist es folglich nicht zwingend, einen anderen Ausgangszustand anzunehmen als für den Ursprung des Emissionsspektrums.

In den Pump-Probe Experimenten, die im Kapitel 8.3 vorgestellt wurden [LTV01], wurden im Abstand von $1,9$ und $3,8 \text{ cm}^{-1}$ zur β -Linie des Ursprungs des Anregungsspektrums zwei Übergänge in stimulierter Emission beobachtet (siehe Abbildung 8.4 (c)). Das um 4 cm^{-1} rotverschoben zum Ursprung in spontaner Emission gefundene Signal besitzt im Rahmen der Meßgenauigkeit dieselbe Frequenz wie das in stimulierter Emission mit einer Rotverschiebung von $3,8 \text{ cm}^{-1}$ beobachtete. Das zweite nur um $1,9 \text{ cm}^{-1}$ rotverschobene in stimulierter Emission gesehene Signal kann in spontaner Emission nicht beobachtet werden, da die Auflösung des Emissionsspektrometers nicht ausreicht. Die Linienbreite der in der Abbildung 8.7 dargestellten Linien von 2 cm^{-1} ist vollständig durch die Apparatur bestimmt.

Das um 4 cm^{-1} rotverschoben zur β -Bande des Ursprungs in spontaner Emission beobachtete Signal stellt das Maximum des breiten Fußes des Ursprungs des Emissionsspektrums dar. Wegen der spektralen Breite dieses Fußes, der schwachen Intensität und der Tatsache, daß dasselbe Emissionsniveau wie für den Ursprung des Emissionsspektrums angenommen werden kann, wird das rotverschobene Signal einer Phononenseitenbande des elektronischen Grundzustandes des Tetracens zugeordnet. Anders also als bei den verschiedenen Phthalocyaninen, bei denen die rotverschobenen Anteile der Emissionsspektren als molekulare Übergänge des eingelagerten Teilchens in einer veränderten Heliumumgebung gedeutet wurden, wird das beim Tetracen in Emission sichtbare rotverschobene Signal als ein Matrixübergang interpretiert, der an den molekularen Übergang gekoppelt ist. Ähnlich wie im Anregungsspektrum, in dem blauverschoben zur Null-Phononen-Linie eine Phononenseitenbande sichtbar wird, wird im Emissionsspektrum des Tetracens rotverschoben zum Null-Phononen-Übergang eine Phononenseitenbande beobachtet. Im Gegensatz zu den Anregungssübergängen können Übergänge im Emissionsspektrum nicht gesättigt werden. Deshalb spiegelt das Intensitätsverhältnis der Phononenseitenbande zur Null-Phononen-Linie im Emissionsspektrum das Verhältnis der Übergangswahrscheinlichkeiten

wieder. Auch die breiten Banden rotverschoben zu Schwingungsübergängen des Emissionsspektrums werden Phononenseitenbanden zugeschrieben.

Diese Interpretation steht im Widerspruch zur Deutung der Pump-Probe-Experimente in [LTV01]. Dort wurde angenommen, daß die zusätzlich in stimulierter Emission auftretenden Signale ähnlich wie die rotverschobenen Emissionsspektren der verschiedenen Phthalocyanine von Zuständen ausgehen, die durch die Umlagerung der Heliumumgebung erzeugt werden. Mit den hier gezeigten Emissionsspektren kann diese Deutung der Pump-Probe-Ergebnisse zwar nicht widerlegt werden, jedoch haben die Emissionsspektren gezeigt, daß das in spontaner Emission um 4 cm^{-1} rotverschobene Signal nicht zwingend von einem anderen Zustand ausgeht als Emission auf dem Ursprung. Die hier erfolgte Zuordnung zur Phononenseitenbande in Emission basiert auf der maximal notwendigen Zahl an Zuständen für die beobachteten Übergänge. Dieselbe Anzahl von Zuständen kann auch zur Erklärung der Pump-Probe-Experimente herangezogen werden. Im Abschnitt 10.5 werden die Phononenseitenbanden des Tetracens im Vergleich zu den Phononenseitenbanden diskutiert, die bei anderen Molekülen in den Emissionsspektren in Heliumtröpfchen gemessen worden sind.

8.6 Emissionsspektren nach Anregung auf den α -Linien des Anregungsspektrums

Neben den Emissionsspektren nach Anregung auf den β -Linien des Anregungsspektrums wurden auch Emissionsspektren nach Anregung auf den entsprechenden α -Linien gemessen. Das Emissionsspektrum nach Anregung auf der α -Linie des Ursprungs bei $22293,4 \text{ cm}^{-1}$ geht direkt von dem durch die Anregung besetzten Zustand aus. In der Abbildung 8.8 sind die Ursprünge von vier Emissionsspektren nach Anregung auf den α -Linien des Ursprungs und der vibronischen Übergänge des Anregungsspektrums bei $22293,4$; $22605,6$; 22903 und $23036,5 \text{ cm}^{-1}$ zu sehen. Fluoreszenz wird dabei stets bei denselben Frequenzen beobachtet. Emission findet also nach Dissipation jeglicher vorhandener Schwingungsenergie in die Heliumtröpfchen aus dem durch Anregung auf $22293,4 \text{ cm}^{-1}$ besetzbaren Zustand statt. Dieser Zustand ist der Schwingungsgrundzustand von S_1 des α -Systems von Tetracen in Heliumtröpfchen.

Ähnlich wie in den Emissionsspektren nach Anregung auf den verschiedenen β -Linien der Anregungsübergänge existiert auch in den Emissionsspektren nach Anregung auf den entsprechenden α -Linien rotverschoben zum Ursprung ein breiter Fuß mit einem schwachen Signal in ca. 4 cm^{-1} Abstand zum Ursprung selbst. Relativ zum Ursprung besitzt dieses Signal ca. 5 % von dessen Intensität. Wie in der Abbildung 8.8 zu erkennen ist, erhöht sich die relative Intensität mit steigender Anregungsfrequenz von 4 auf 6 %. Im Rahmen der Meßgenauigkeit und systematischer Fehler ist diese Intensitätsstreuung jedoch nicht signifikant. In den Pump-Probe-Experimenten [LTV01] wurde nach Anregung auf der α -Linie des Ursprungs kein Signal in stimulierter Emission beobachtet (siehe Abbildung 8.4), was mit begrenzter Intensitätsempfindlichkeit erklärt wurde.

Der breite Fuß rotverschoben zum Ursprung des Emissionsspektrums zusammen mit

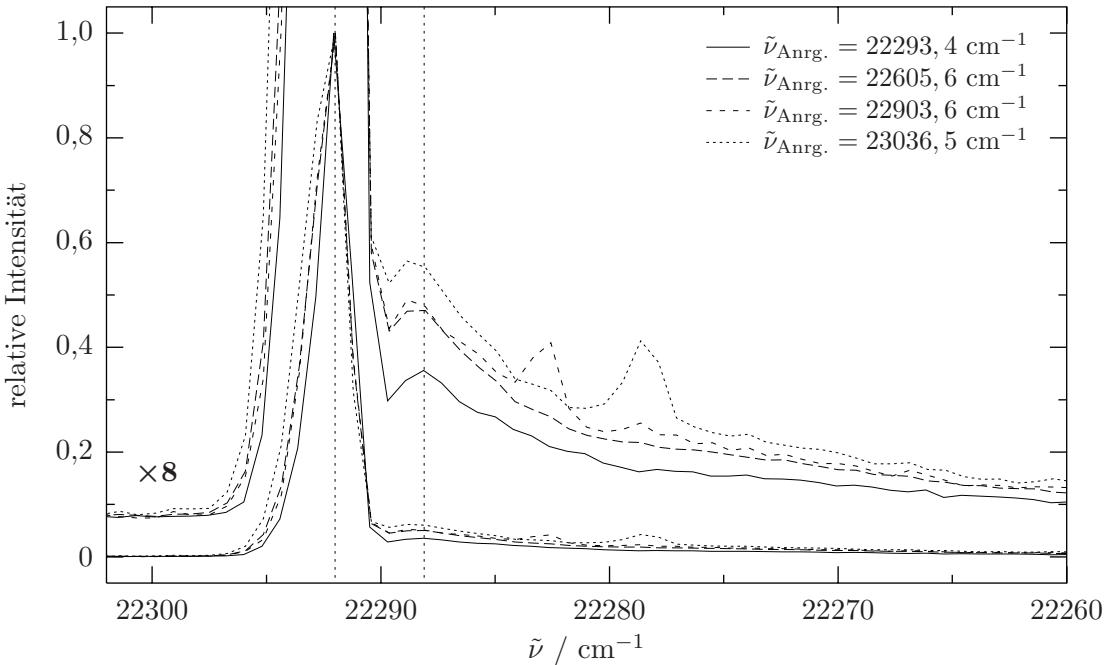


Abb. 8.8: Frequenzbereich um den Ursprung der Emissionsspektren nach Anregung auf den α -Linien des Ursprungs sowie dreier vibronischer Übergänge des Anregungsspektrums. Die Frequenzen der Anregungsübergänge $\tilde{\nu}_{\text{Anrg.}}$ sind angegeben. Speziell wurde auf den in der Abbildung 8.3 dargestellten Übergängen angeregt. Die Intensität der Spektren ist in einer relativen Skala aufgetragen, wobei die Intensität des Ursprungs jeweils auf 1 gesetzt wurde.

dem Signal im Abstand von 4 cm^{-1} zum Ursprung nach Anregung auf den verschiedenen α -Linien der Anregungsübergänge werden wie bei den Emissionsspektren nach Anregung auf den unterschiedlichen β -Linien einer Phononenseitenbande zugeordnet.

8.7 Zusammenfassung

Die Emissionsspektren des Tetracens in Heliumtröpfchen bestätigen die bereits bekannte Beobachtung zweier Systeme (α und β), die das Tetracen in Heliumtröpfchen ausbildet. Dies spiegelt sich in unterschiedlichen Emissionsfrequenzen nach Anregung auf β und α -Übergängen des Anregungsspektrums wieder (siehe Abbildung 8.5). In den hier vorgestellten Experimenten gibt es keine Anzeichen für eine photochemische Umwandlung zwischen den beiden Systemen. In solch einem Falle hätten beispielsweise Emissionsübergänge des einen Systems nach Anregung auf einem Übergang des anderen Systems gefunden werden müssen. Dies war nicht der Fall.

Weiterhin wird wie bei den bisher untersuchten Molekülen in Heliumtröpfchen auch beim Tetracen eine Dissipation der Schwingungsenergie vor Emission aus dem Grund-

niveau des elektronisch angeregten S_1 -Zustandes beobachtet. Eine Vervielfachung der Emissionsspektren in einer Form wie bei den verschiedenen Phthalocyaninen wird nicht gefunden. Eine Relaxation der Heliumumgebung in einen Zustand, der für den elektronisch angeregten Zustand des Tetracens energetisch günstiger ist, findet offenbar nicht statt. Eine breite Bande rotverschoben zum Ursprung des Emissionsspektrums nach Anregung auf den β und α -Linien der Anregungsübergänge zusammen mit einem Signalmaximum im Abstand von 4 cm^{-1} zum Ursprung werden der Phononenseitenbande des elektronischen Grundzustandes zugeordnet (siehe Abbildungen 8.7 und 8.8). Die Befunde in den Emissionsspektren zeigen, daß die Annahme einer Heliumrelaxation für das rotverschobene Signal, wie es in [LTV01] getroffen wurde, nicht gerechtfertigt ist.

9 Emissionsspektren von Pentacen in Heliumtröpfchen

9.1 Einleitung

Im Zuge der Untersuchungen der Emissionsspektren eingelagerter Moleküle in Heliumtröpfchen sollen in diesem Kapitel die Emissionsspektren des Pentacens vorgestellt werden. Die Struktur des Pentacens ist in der Abbildung 9.2 zu sehen. Pentacen besitzt D_{2h} Symmetrie. Der untersuchte elektronische $S_1(B_{1u}) \leftarrow S_0(A_g)$ Übergang ist entlang der y -Achse, der kurzen Moleküllachse, polarisiert [HHMH98]. Das Anregungsspektrum des Pentacens in Heliumtröpfchen wurde bereits gemessen [HTLV01]. Der Ursprung des Spektrums liegt bei $18545,0(\pm 0,5) \text{ cm}^{-1}$ und ist damit um 104 cm^{-1} gegenüber dem Ursprung des isolierten Moleküls ins Rote verschoben. Vibronische Übergänge wurden bei 85, 207, 256 sowie 340 cm^{-1} Überschußenergie beobachtet. Die drei vibronischen Linien mit einer Schwingungsenergie von 85, 207 und 340 cm^{-1} wurden den 0-2, 0-4 und 0-6 Übergängen einer niederfrequenten, nicht totalsymmetrischen „Schmetterlings“-Mode zugeordnet. Der Ursprung und die totalsymmetrische Mode mit einer Schwingungsfrequenz von 256 cm^{-1} besitzen eine Linienbreite von $0,2 \text{ cm}^{-1}$. Im Gegensatz dazu weisen die drei Linien bei 85, 207 und 340 cm^{-1} eine Linienbreite von ca. 7 cm^{-1} auf. Im Düsenstrahl zeigen die Schmetterlings-Moden dieselbe Linienbreite wie der Ursprung oder die erste totalsymmetrische Schwingung [AEJ80]. Dieser Unterschied demonstriert, daß Schwingungen aus der Molekülebene heraus anders als Schwingungen in der Molekülebene durch die Heliumumgebung gestört werden. In Feststoffmatrizen sind die Schmetterlings-Moden nicht zu beobachten [AEJ80]. Dies veranschaulicht, daß die Heliumumgebung die Freiheitsgrade des eingebetteten Moleküls zwar beeinflußt, jedoch schwächer als Feststoffmatrizen dies tun.

In dem Frequenzbereich um 18500 cm^{-1} , in dem der Ursprung der Emissionsspektren des Pentacens beobachtet wurde, kann sowohl mit dem Gitter mit 1200 als auch mit dem mit 2400 Strichen pro mm gemessen werden. In der Abbildung 9.1 ist das Laserstreuulicht mit einer Frequenz von $18630,5 \text{ cm}^{-1}$ bei einer Messung mit beiden Gittern dargestellt (vergleiche Abbildung 3.3). Die einzelnen Punkte entsprechen den Spalten des CCD-chips. Bei Verwendung des 1200/mm Gitters weisen die einzelnen Spalten einen Abstand von $1,4 \text{ cm}^{-1}$ auf, im Falle des 2400/mm Gitters beträgt der entsprechende Abstand $0,5 \text{ cm}^{-1}$. Der Laser besaß eine Linienbreite von $3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$. Die apparativ bedingte Linienbreite beträgt also in dem Frequenzbereich um 18500 cm^{-1} 3,6 beziehungsweise

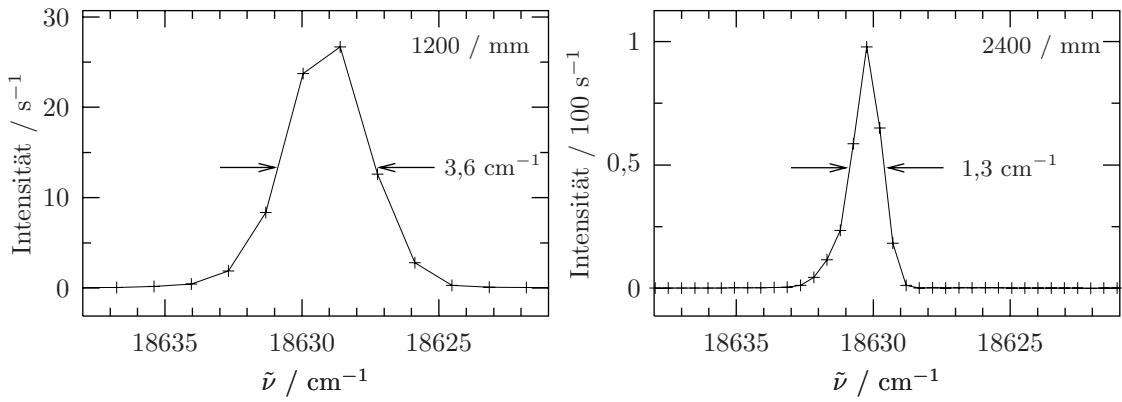


Abb. 9.1: Linienform des Laserstreuulichtes mit einer Frequenz von $18630,5\text{ cm}^{-1}$ aufgenommen sowohl mit dem Gitter mit 1200 Strichen pro mm als auch mit dem Gitter mit 2400 Strichen pro mm. Die Halbwertsbreiten sind angegeben.

$1,3\text{ cm}^{-1}$, je nachdem, ob das Gitter mit 1200 oder 2400 Strichen pro mm eingesetzt wird. Bei Benutzung des 1200/mm Gitters wurde das Maximum des Streulichtsignals bei einer Frequenz von $18628,6\text{ cm}^{-1}$ gemessen, bei Benutzung des 2400/mm Gitters bei einer Frequenz von $18630,2\text{ cm}^{-1}$. Die Frequenz des Laserlichtes von $18630,5\text{ cm}^{-1}$ wurde an der Steuereinheit des Lasers abgelesen, und der Wert besitzt eine Genauigkeit von $0,0017\text{ cm}^{-1}$. Die Abweichung der mit dem Spektrographen bestimmten Frequenzen des Maximums des Streulichtsignals von $1,9\text{ cm}^{-1}$ beim 1200/mm Gitter und $0,3\text{ cm}^{-1}$ beim 2400/mm Gitter von dem an der Steuereinheit abgelesenen Wert verdeutlicht die absolute Genauigkeit, die mit der Frequenzzeichnung mit der Ar/Ne-Lampe erreicht werden kann.

9.2 Emissionsspektrum bei Anregung auf dem Ursprung

In der Abbildung 9.2 ist das Emissionsspektrum des Pentacens in Heliumtröpfchen bei Anregung auf dem Ursprung des Anregungsspektrums bei $18545,2\text{ cm}^{-1}$ dargestellt. Dieses Spektrum sowie alle im Folgenden gezeigten wurden in Heliumtröpfchen der mittleren Größe von 20000 Atomen aufgenommen. Das Spektrum in der Abbildung 9.2 wurde mit dem 1200/mm-Gitter gemessen. Streulicht vom Anregungslaser sowie der Ursprung des Emissionsspektrums wurden auf denselben Spalten des CCD-chips nachgewiesen und besitzen demnach dieselbe Frequenz. Damit wurde gezeigt, daß Emission aus dem durch die Anregung besetzten Schwingungsgrundzustand von S_1 erfolgt. Das Spektrum in der Abbildung 9.2 ist nicht streulichtkorrigiert. Circa 7 % der Signalintensität im Ursprung sind Streulicht zuzuordnen.

Das Spektrum wird durch die Progressionen der Schwingungsmoden mit Frequenzen von $240, 261$ und 1376 cm^{-1} dominiert. In der Abbildung 9.3 sind im Spektralbereich bis zu 2000 cm^{-1} rotverschoben zum Ursprung die Progressionen der beiden Schwingungen mit 240 und 261 cm^{-1} Schwingungsenergie eingezeichnet. Die Wellenzahlen der Linien,

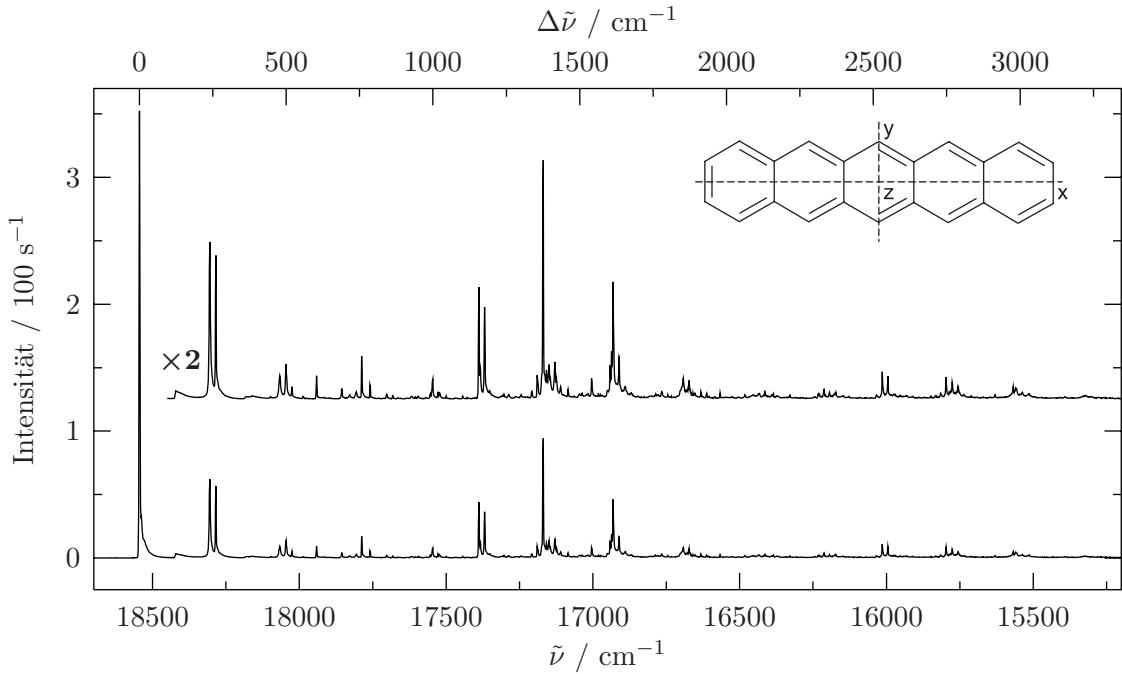


Abb. 9.2: Emissionsspektrum des Pentacens in Heliumtröpfchen ($\bar{N} \approx 20000$) nach Anregung auf dem Ursprung bei $18545,2 \text{ cm}^{-1}$. Im Spektrographen wurde das Gitter mit $1200/\text{mm}$ eingesetzt. Die Struktur des Pentacens ist zu sehen. Die Hauptträgheitsachsen x , y und z sind eingezeichnet.

auf denen sich die Progressionen aufbauen, sind angegeben. In der Tabelle 9.1 sind die Frequenzen der stärksten Emissionsübergänge zusammengestellt. Die Frequenzen konnten mit einer absoluten Genauigkeit von $1,5 \text{ cm}^{-1}$ ermittelt werden. Zum Vergleich sind die Schwingungsfrequenzen der Emissionsspektren des Pentacens aus einem Düsenstrahl ($\tilde{\nu}_G$) [AEJ80, GF82] und aus einer para-Terphenyl-Matrix ($\tilde{\nu}_{p-T}$) [OZ79] aufgeführt. In [BDK03] wurden die totalsymmetrischen a_g Schwingungen berechnet. Durch den Vergleich der hier gemessenen Schwingungsfrequenzen mit den berechneten konnten einige der Schwingungen der a_g -Darstellung zugeordnet werden.

9.2.1 Schwingungsmodus β

In der Abbildung 9.4 (a) sind die beiden Schwingungsübergänge β und γ zu sehen. Das Spektrum wurde nach Anregung auf dem Ursprung bei $18545,2 \text{ cm}^{-1}$ mit dem Gitter mit 2400 Strichen pro mm aufgenommen. Es ist deutlich zu erkennen, daß der Übergang β eine größere Linienbreite besitzt als der Übergang γ . Die Übergänge β und γ gehen beide von dem durch die Anregung populierten Schwingungsgrundzustand von S_1 aus. Eine unterschiedliche inhomogene Verbreiterung dieser beiden Linien auf Grund der Wechselwirkung mit der Heliumumgebung ist nicht zu erwarten. Es muß deshalb eine unterschiedliche homogene Verbreiterung vorliegen hervorgerufen durch unterschiedliche Lebensdauern der

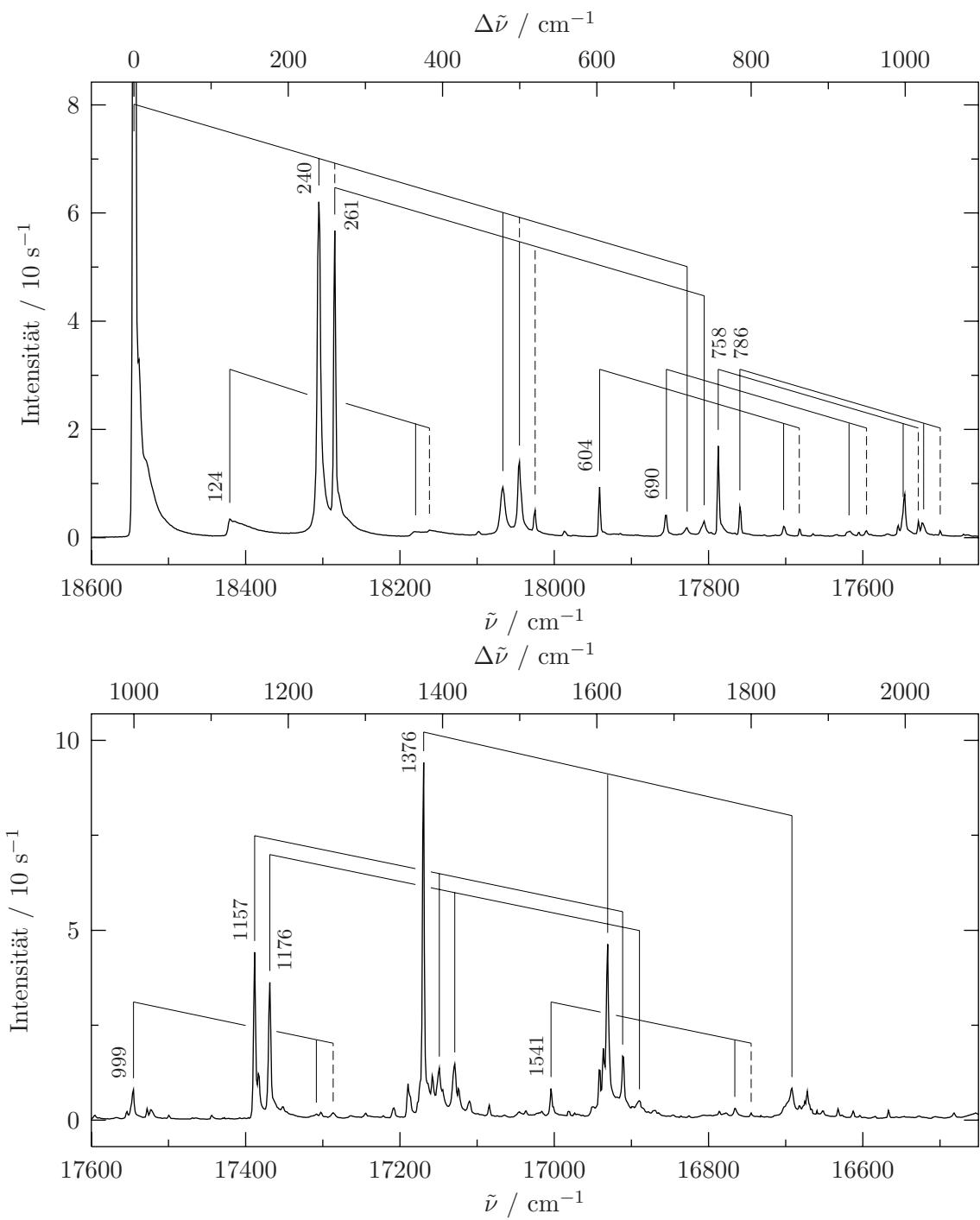


Abb. 9.3: Zwei Ausschnitte des Emissionsspektrums von Pentacen in Heliumtröpfchen gemessen mit dem 1200/mm-Gitter. Die Kämme verdeutlichen die Progressionen der beiden Schwingungen mit Frequenzen von 240 cm^{-1} (durchgezogene Linien) und 261 cm^{-1} (gestrichelte Linien).

$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}_{\text{rel.}}/\text{cm}^{-1}$	rel. Int.	$\tilde{\nu}_{\text{G}}/\text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}_{\text{p-T}}/\text{cm}^{-1}$	Zuordnung	Darstellung
18545	0	1	0	0	0_0^0	
18421	124	0.010	-	-	α	
18305	240	0.190	226 ^a	241 ^c	β	
18284	261	0.174	249 ^a	267 ^c	γ	a_g
18182	363	0.003	-	-	$\alpha + \beta - 1$	
18162	383	0.004	-	-	$\alpha + \gamma - 2$	
18066	479	0.028	453 ^a	-	$2\beta - 1$	
18045	500	0.043	481 ^a	-	$\gamma + \beta - 1$	
18025	520	0.015	-	-	$2\gamma - 2$	
17941	604	0.029	605 ^b	597 ^c	δ	a_g
17855	690	0.013	-	-	ϵ	
17828	717	0.006	-	-	$3\beta - 3$	
17806	739	0.009	-	-	$2\beta + \gamma - 2$	
17787	758	0.052	740 ^b	755 ^c	ζ	a_g
17759	786	0.017	-	783 ^c	η	a_g
17703	842	0.006	-	-	$\delta + \beta - 2$	
17682	863	0.005	-	-	$\delta + \gamma - 2$	
17618	927	0.003	-	-	$\epsilon + \beta - 3$	
17595	950	0.004	-	-	$\epsilon + \gamma - 1$	
17548	997	Schulter	-	-	$\zeta + \beta - 1$	
17546	999	0.024	990 ^b	996 ^c	θ	a_g
17528	1017	0.009	-	-	$\zeta + \gamma - 2$	
17522	1023	0.007	-	-	$\eta + \beta - 3$	
17500	1045	0.004	-	-	$\eta + \gamma - 2$	
17388	1157	0.135	1160 ^b	1153 ^c	ι	a_g
17369	1176	0.111	-	1176 ^c	κ	a_g
17308	1237	0.005	-	-	$\theta + \beta - 2$	
17287	1258	0.006	-	-	$\theta + \gamma - 2$	
17169	1376	0.288	1360 ^b	1385 ^c	λ	a_g
17149	1396	0.042	-	-	$\iota + \beta - 1$	
17129	1416	0.045	-	-	$\kappa + \beta$	
17004	1541	0.025	-	1541 ^c	μ	a_g
16931	1614	0.142	-	-	$\lambda + \beta - 2$	
16911	1634	0.052	-	-	$\iota + 2\beta - 3$	
16889	1656	0.016	-	-	$\kappa + 2\beta$	
16766	1779	0.009	-	-	$\mu + \beta - 2$	
16745	1800	0.006	-	-	$\mu + \gamma - 2$	
16692	1853	0.025	-	-	$\lambda + 2\beta - 3$	
16014	2531	0.033	-	-	$\iota + \lambda - 2$	
15995	2550	0.028	-	-	$\kappa + \lambda - 2$	
15797	2748	0.027	-	-	$2\lambda - 4$	
15776	2769	0.021	-	-	$\iota + \lambda + \beta - 4$	
15756	2789	0.016	-	-	$\kappa + \lambda + \beta - 3$	
15630	2915	0.006	-	-	$\mu + \lambda - 2$	

 Tab. 9.1: Einige Emissionsübergänge des Pentacens. ^a [GF82] ^b [AEJ80] ^c [OZ79]

Endzustände der beiden Übergänge. In solch einem Falle sollten die Linien eine unterschiedliche Lorentzbreite aufweisen. Die Linienform des Überganges γ entspricht der Apparatefunktion (vergleiche Abbildung 9.1), deshalb kann daraus nicht die vorhandene Lorentzbreite des Überganges γ ermittelt werden. Die Linienform des Überganges β hingegen ist deutlich breiter als die Apparatefunktion. Deshalb ist es möglich, durch eine Simulation der Linienform den enthaltenen homogenen Beitrag zu ermitteln. Die Apparatefunktion wird durch eine Gaußfunktion einer konstanten Breite von $1,3 \text{ cm}^{-1}$ angenähert (vergleiche Abbildung 9.1), und an die experimentell bestimmte Linienform des Überganges β wird eine mit dieser Gaußfunktion gefaltete Lorentzfunktion angepaßt. Es wird also eine Voigtfunktion zur Anpassung verwendet mit einem konstantem Gaußanteil zur Berücksichtigung der Apparatefunktion und der enthaltenen Lorentzlinienbreite als Parameter. Die Anpassung an die Meßdaten wurde von 18355 cm^{-1} bis zu der mit einem Kreuz in der Abbildung 9.4 (a) markierten Frequenz von 18305 cm^{-1} durchgeführt. Das Resultat der angepaßten Funktion wurde bis zu einer Wellenzahl von 18290 cm^{-1} extrapoliert. Bei der Anpassung wurde eine Lorentzbreite $\Delta\tilde{\nu}_L$ von $2,4 \text{ cm}^{-1}$ ermittelt. Die Position der Linie ergab sich zu $18306,5 \text{ cm}^{-1}$. Dieser Wert weicht von dem in der Tabelle 9.1 angegebenen, der bei Benutzung des 1200/mm-Gitter bestimmt wurde, um $1,5 \text{ cm}^{-1}$ ab. Der Unterschied liegt im Rahmen der absoluten Genauigkeit der Frequenzeichnung bei Verwendung der beiden verschiedenen Gitter.

Der Unterschied in der Linienform der beiden Übergänge β und γ wird auch in den Kombinationsmoden beobachtet, in denen diese beiden Moden enthalten sind. In der Abbildung 9.4 (b) sind die Moden 2β , $\beta + \gamma$ und 2γ zu sehen. Die beiden Übergänge 2β und $\beta + \gamma$ konnten in dem Frequenzbereich von 18086 bis 18045 cm^{-1} , dessen Grenzen durch die beiden Kreuze in der Abbildung 9.4 (b) gekennzeichnet sind, mit zwei Voigtfunktionen gemeinsam angepaßt werden. Der jeweilige Gaußanteil von $1,3 \text{ cm}^{-1}$ wurde festgehalten und diente wiederum zur Berücksichtigung der Apparatefunktion. Die beiden Lorentzbreiten ergaben sich zu $6,3$ und $3,0 \text{ cm}^{-1}$. Der Übergang 2β weist damit eine mehr als doppelt so große Lorentzbreite auf als der Übergang β , die Lorentzbreite der Kombinationsmode $\beta + \gamma$ ist etwas größer als die des Überganges β . Der Übergang 2γ zeigt eine Linienform, die der Apparatefunktion entspricht (vergleiche Abbildung 9.1). Aus dem Spektrum wird eine Halbwertsbreite von $1,6 \text{ cm}^{-1}$ abgelesen. Der Unterschied zu der Halbwertsbreite des Überganges γ von $1,3 \text{ cm}^{-1}$ ist nicht signifikant. In der Abbildung 9.4 (c) sind die Kombinationsmoden $\delta + \beta$ und $\delta + \gamma$ zu sehen. Die reine Schwingungslinie δ besitzt eine der Apparatefunktion entsprechenden Linienform mit einer Halbwertsbreite von $1,2 \text{ cm}^{-1}$ (siehe Abbildung 9.5). Die Linie $\delta + \beta$ wurde in dem durch die beiden Kreuze begrenzten Intervall mit einer Voigtfunktion mit konstantem Gaußanteil zur Berücksichtigung der Apparatefunktion angepaßt. Die Lorentzbreite ergab sich zu $2,4 \text{ cm}^{-1}$. Dieser Wert ist identisch zu der Breite des in der reinen β -Linie enthaltenen Lorentzanteils. Die Kombinationsmode $\delta + \gamma$ zeigt eine apparativ bedingte Linienform mit einer Halbwertsbreite von $1,4 \text{ cm}^{-1}$.

Der Schwingungsübergang β sowie Kombinationsbanden, die β enthalten, weisen offensichtlich eine deutlich meßbare homogene Verbreiterung auf. Die homogene Linienbreite

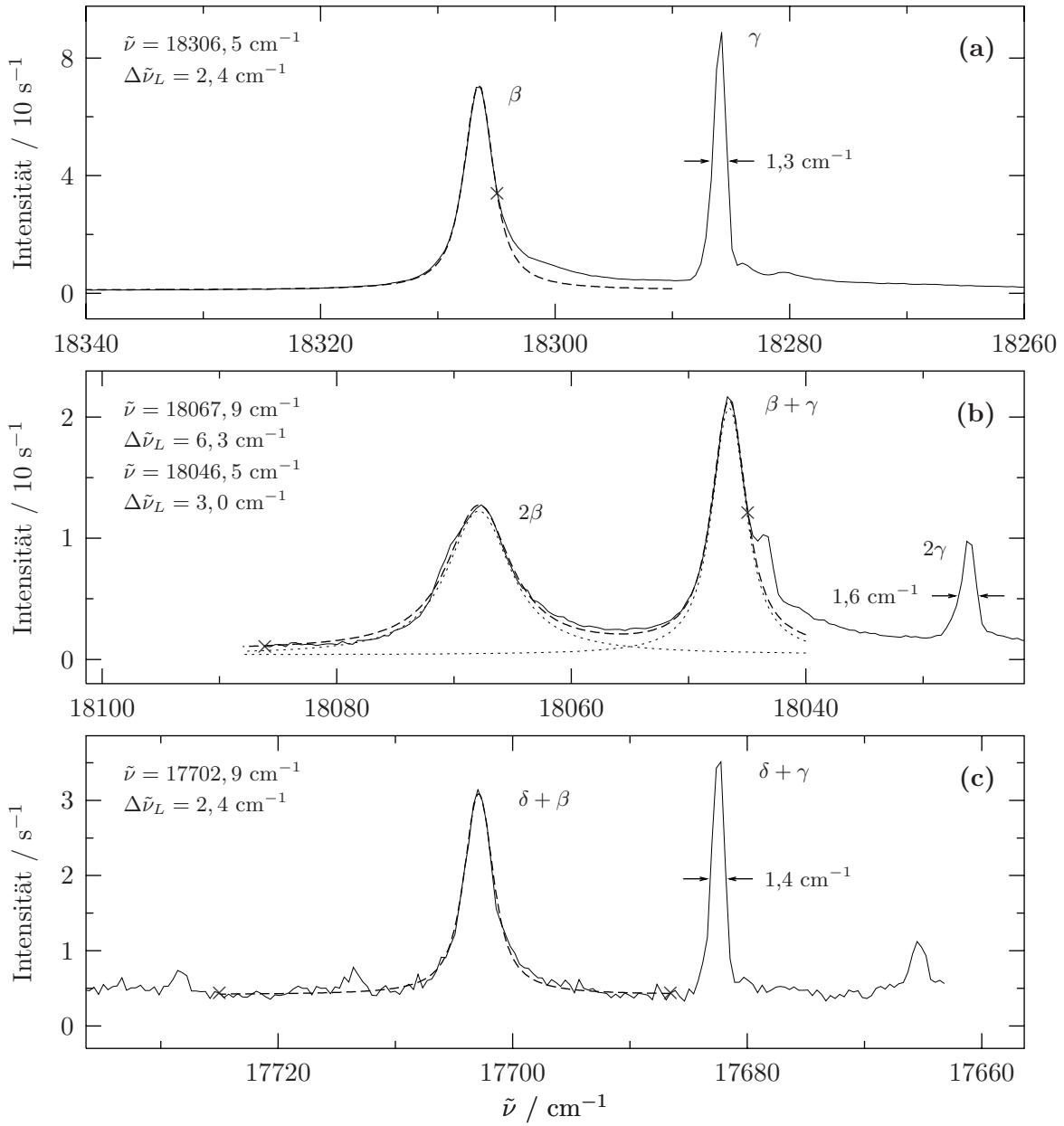


Abb. 9.4: Voigtanpassungen an einige Schwingungsübergänge des Emissionsspektrums. Die gestrichelten Kurven wurden bei den Anpassungen erhalten. Die Gaußbreite $\Delta\tilde{\nu}_G$ wurde für alle Anpassungen bei $1,3 \text{ cm}^{-1}$ festgehalten. Die jeweils ermittelten Lorentzbreiten sind angegeben. (a) Schwingungsübergänge β und γ . (b) Schwingungsübergänge 2β , $\beta + \gamma$ und 2γ . (c) Übergänge $\delta + \beta$ und $\delta + \gamma$.

aller anderen Schwingungsübergänge einschließlich der Mode γ sowie des Ursprunges des Emissionsspektrums sind kleiner als die apparativ bedingte Linienbreite von $1,3 \text{ cm}^{-1}$.

Unter der Annahme, daß die aus Düsenstrahlexperimenten ermittelte Lebensdauer des S_1 -Schwingungsgrundzustandes von 21 ns [AEJ80] auch in Heliumtröpfchen gilt, kann aus der Lorentzbreite der β -Linie eine Lebensdauer der zugehörigen Schwingungsmoden von 2,2 ps bestimmt werden. Eine Lebensdauer aller übrigen Schwingungsmoden kann nicht angegeben werden.

In Feststoffmatrizen ist bei der Frequenz der Schwingungsmoden β entweder nur ein sehr schwaches oder überhaupt kein Signal meßbar. Beispielsweise besitzt in einer para-Terphenyl-Matrix eine Mode des Pentacens bei 241 cm^{-1} nur 7 % der Intensität der benachbarten totalsymmetrischen a_g -Schwingung bei 267 cm^{-1} [OZ79]. Bei Einlagerung von Pentacen in einer Anthracen-Matrix [BC75] oder in einer Schpolskimatrix [BDK03] ist die Schwingungsmoden β nicht zu beobachten. Im Düsenstrahl dagegen weist der Übergang β mit einer Schwingungsenergie von 226 cm^{-1} eine größere Intensität auf die leicht rotverschobene erste a_g -Schwingung mit einer Schwingungsfrequenz von 249 cm^{-1} [GF82]. In dieser Veröffentlichung wurde der Übergang β dem zweiten Oberton einer b_{1g} -Wippschwingung zugeordnet, bei der das Molekül aus der Ebene herausschwingt.

Es wird eine Analogie deutlich zwischen dem nicht totalsymmetrischen Übergang β im Emissionsspektrum und den nicht totalsymmetrischen, niederfrequenten Moden bei 85, 207 und 340 cm^{-1} im Anregungsspektrum [HTLV01] des Pentacens in Heliumtröpfchen. In beiden Fällen wird eine größere Linienbreite beobachtet als bei den totalsymmetrischen Schwingungen oder beim Ursprung. Außerdem wurden diese nicht totalsymmetrischen Moden nur im Düsenstrahl beobachtet, nicht aber in Feststoffmatrizen beziehungsweise dort in einem Falle nur als schwaches Signal. Die Schwingungen bei 85, 207 und 340 cm^{-1} im Anregungsspektrum wurden Schmetterlings-Moden zugeordnet. Die größere Linienbreite in Heliumtröpfchen verglichen mit der einer totalsymmetrischen Schwingung wurde auf eine stärkere Ankopplung dieser Moden an die Heliumumgebung zurückgeführt. Diese Interpretation kann auf die Emissionsspektren übertragen werden, wobei es sich hier um eine andere nicht totalsymmetrische Schwingung handelt als im Anregungsspektrum wie es an den unterschiedlichen Frequenzen der jeweiligen Moden deutlich wird. Die β -Bande wird also wie im Düsenstrahl [GF82] dem 0-2-Übergang einer Wippschwingung zugeordnet, die Bande 2β entsprechend dem 0-4-Übergang. Die gegenüber den totalsymmetrischen Schwingungen größere homogene Linienbreite weist darauf hin, daß solch eine Wippschwingung in Heliumtröpfchen stärker gedämpft wird als totalsymmetrische Schwingungen. In Feststoffmatrizen ist die Dämpfung dieser Wippschwingung so stark, daß die Übergänge nur schwach oder überhaupt nicht beobachtet werden.

9.2.2 Aufspaltung der Übergänge

In der Abbildung 9.5 sind sechs Ausschnitte des Emissionsspektrums von Pentacen in Heliumtröpfchen nach Anregung auf dem Ursprung des Anregungsspektrums bei einer Frequenz von $18545,2\text{ cm}^{-1}$ zu sehen. Die Spektren wurden mit dem 2400/mm-Gitter gemessen. In den gezeigten Frequenzbereichen befinden sich scharfe Übergänge, deren Linienform der Apparatefunktion entspricht. Diese Übergänge besitzen im mittleren Abstand von $1,9(\pm 0,2)\text{ cm}^{-1}$ rotverschoben einen intensitätsschwachen Begleiter, im Mittel

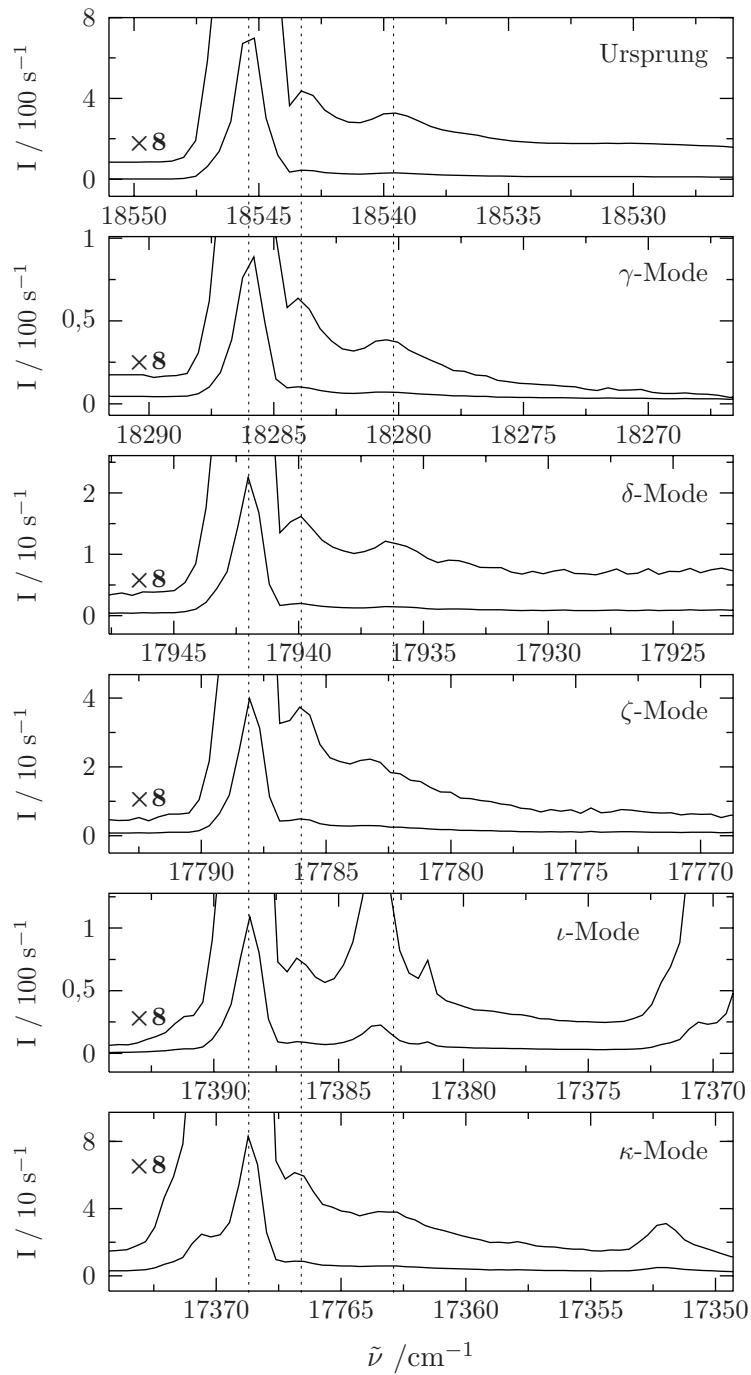


Abb. 9.5: Ausschnitte des Emissionsspektrums von Pentacen in Heliumtröpfchen.

mit einer relativen Intensität von $7,5(\pm 1,5)\%$. Einige der Übergänge besitzen zusätzlich im Abstand von $5,4(\pm 0,4)\text{ cm}^{-1}$ im Roten ein weiteres schwaches Signal, das eine mittlere Intensität von $5(\pm 1)\%$ im Vergleich zum Ursprung aufweist. Wegen der geringen Inten-

sität dieser Signale und ihrer Nähe zu den intensiven Übergängen des Emissionsspektrums konnten solche Begleiter nur bei den Übergängen des Emissionsspektrums mit geringer Linienbreite ausgemacht werden. Trotzdem kann auf Grund eines deutlichen Fußes in der roten Flanke der breiten Linien (siehe Abbildung 9.4) davon ausgegangen werden, daß es sich um einen generellen Effekt aller Übergänge im Emissionsspektrum handelt. Bei Anregung auf dem Schwingungsübergang des Anregungsspektrums bei $18630,5\text{ cm}^{-1}$ veränderte sich die relative Intensität der beiden rotverschobenen Begleiter des Ursprungs des Emissionsspektrums im Vergleich zu der Intensität dieser Ursprungslinie nicht. Diese Beobachtung sowie die spektrale Form dieser beiden Begleiter erinnern an das rotverschobene Signal, das der Ursprung des Emissionsspektrums von Tetracen in Heliumtröpfchen im Abstand von 4 cm^{-1} aufwies (siehe Abbildung 8.7). Genau so wie beim Tetracen werden die schwachen Signale rotverschoben zu den scharfen Linien im Emissionsspektrum von Pentacen in Heliumtröpfchen der Phononenseitenbande des elektronischen Grundzustandes des Pentacens zugeordnet. Die scharfen intensiven Übergänge selber entsprechen damit den zugehörigen Nullphononenlinien. Im Abschnitt 10.5 werden die Phononenseitenbanden in den Emissionsspektren des Pentacens mit denen des Tetracens, des Perylens und des Phthalocyanins verglichen.

9.3 Zusammenfassung

Es wurden die Emissionsspektren des Pentacens in Heliumtröpfchen nach Anregung auf dem Ursprung sowie einem Schwingungsübergang des Anregungsspektrums untersucht (siehe Abbildung 9.2). Wie bei den untersuchten Phthalocyaninen und beim Tetracen findet Emission ausschließlich nach Dissipation jeglicher Schwingungsenergie in das Heliumtröpfchen aus dem Schwingungsgrundzustand von S_1 statt. Bei einigen Emissionslinien konnte durch eine Simulation der Linienform eine deutliche homogene Verbreiterung festgestellt werden (siehe Abbildung 9.4). Die übrigen Linien wiesen demgegenüber eine schmälere, der Apparatefunktion identische Linienform auf. Die homogen verbreiterten Linien wurden 0-2 oder 0-4-Übergänge einer nicht totalsymmetrischen Wippschwingung oder Kombinationsmoden, die diese Schwingung enthalten, zugeschrieben. Da alle Emissionslinien vom selben Zustand ausgehen, müssen die Endzustände der homogen verbreiterten Übergänge eine kürzere Lebensdauer aufweisen als die der schmaleren Linien. Die asymmetrische Wippschwingung wird offenbar durch die Heliumumgebung merklich gedämpft. Eine ähnliche Beobachtung wurde auch im Anregungsspektrum des Pentacens in Heliumtröpfchen für eine nicht totalsymmetrische Schmetterlingsmode gemacht, deren Übergänge eine deutliche Verbreiterung gegenüber dem Ursprung oder einer totalsymmetrischen Schwingung aufwiesen [HTLV01].

Eine Vervielfachung der Emissionsspektren des Pentacens wie es bei Phthalocyanin, Mg-Phthalocyanin und Phthalocyanin-Ar₁ beobachtet wurde, wurde nicht gefunden. Signale, die rotverschoben zu den scharfen Linien im Emissionsspektrum des Pentacens gemessen wurden, wurden wegen ihrer spektralen Form Phononenübergängen der Heliummatrix zugeordnet, die an die molekularen Übergänge gekoppelt sind (siehe Abbil-

dung 9.5). Um diese Zuordnung zu verifizieren, können weitere Emissionsspektren des Pentacens in Heliumtröpfchen nach Anregung auf höheren Schwingungsübergängen des Anregungsspektrums aufgenommen werden. In solchen Experimenten könnte insbesondere die Unabhängigkeit der relativen Intensitäten dieser rotverschobenen Übergänge von der Anregungsfrequenz überprüft werden, die für Phononenseitenbanden zu erwarten ist.

10 Perylen in Heliumtröpfchen

10.1 Einleitung

Im folgenden Kapitel werden die Anregungs- und Emissionsspektren des Perylens in Heliumtröpfchen diskutiert. Die Strukturformel des Perylens ist in der Abbildung 10.1 zu sehen. Perylen gehört zur Punktgruppe D_{2h} . Der untersuchte $S_1(B_{3u}) \leftarrow S_0(A_g)$ -Übergang ist entlang der langen Molekülachse, der x -Achse, polarisiert [TYH78, HWR⁰³]. Das Anregungs- und Emissionsspektrum sind in festen Matrizen (Schpoliskimatrix [SP60] und Neon-, Argon- und Stickstoffmatrix [JSA99]) sowie im Düsenstrahl [BJL⁸³, ST84, Leu84, FJT⁸⁵] bereits gemessen worden. Das Anregungsspektrum zeigt im Düsenstrahl eine Reihe niederfrequenter Moden, von denen eine bei 98 cm^{-1} Überschußenergie dem 0-2-Übergang einer „Schmetterlings“-Mode zugeordnet wurde, bei der das planare Molekül aus der Ebene herausschwingt [FJT⁸⁵, Fil85]. In festen Matrizen sind diese niederfrequenten Moden nicht zu beobachten [SP60, JSA99]. Aus Heliumtröpfchen existieren Anregungs- und Emissionsspektren von geringem Signal zu Rausch Verhältnis [Hig98, CSLS04]. Die Linienbreite der Emissionsübergänge, die in [Hig98] gezeigt werden, beträgt ca. 75 cm^{-1} , und ist offensichtlich apparativ bedingt.

Bei den Messungen im Spektralbereich um 24000 cm^{-1} war die Frequenzanzeige des Dauerstrichfarbstofflasers um einen konstanten Betrag fehlgeeicht. Die relative Genauigkeit der angezeigten Frequenzen von $0,0017 \text{ cm}^{-1}$ war dadurch jedoch nicht beeinflußt. Die absolute Eichung wurde mit Hilfe des Spektrographen durchgeführt und besitzt deshalb eine reduzierte Genauigkeit von $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$.

10.2 Fluoreszenzanregungsspektrum des Perylens in Heliumtröpfchen

In der Abbildung 10.1 sind der Ursprung des Anregungsspektrums sowie ein vibronischer Übergang mit einer Überschußenergie von $351,88(\pm 0,02) \text{ cm}^{-1}$ von Perylen in Heliumtröpfchen zu sehen. Die Temperatur der Einlagerungszelle wurde so eingestellt, daß das Fluoreszenzsignal des Ursprunges des Anregungsspektrums maximal wurde, so daß die Anzahl der Heliumtröpfchen, die mit einem Perylenmolekül dotiert sind, am größten ist. Die beiden in der Abbildung 10.1 gezeigten Ausschnitte des Anregungsspektrums sowie alle weiteren Emissionsspektren des Perylens sind bei einem Stagnationsdruck von 20 bar und einer Düsentemperatur von 11,0 K gemessen worden. Die Heliumtröpfchen hatten demnach eine mittlere Größe von $\bar{N} \approx 15400$ Atomen [LST95]. Unter diesen Be-

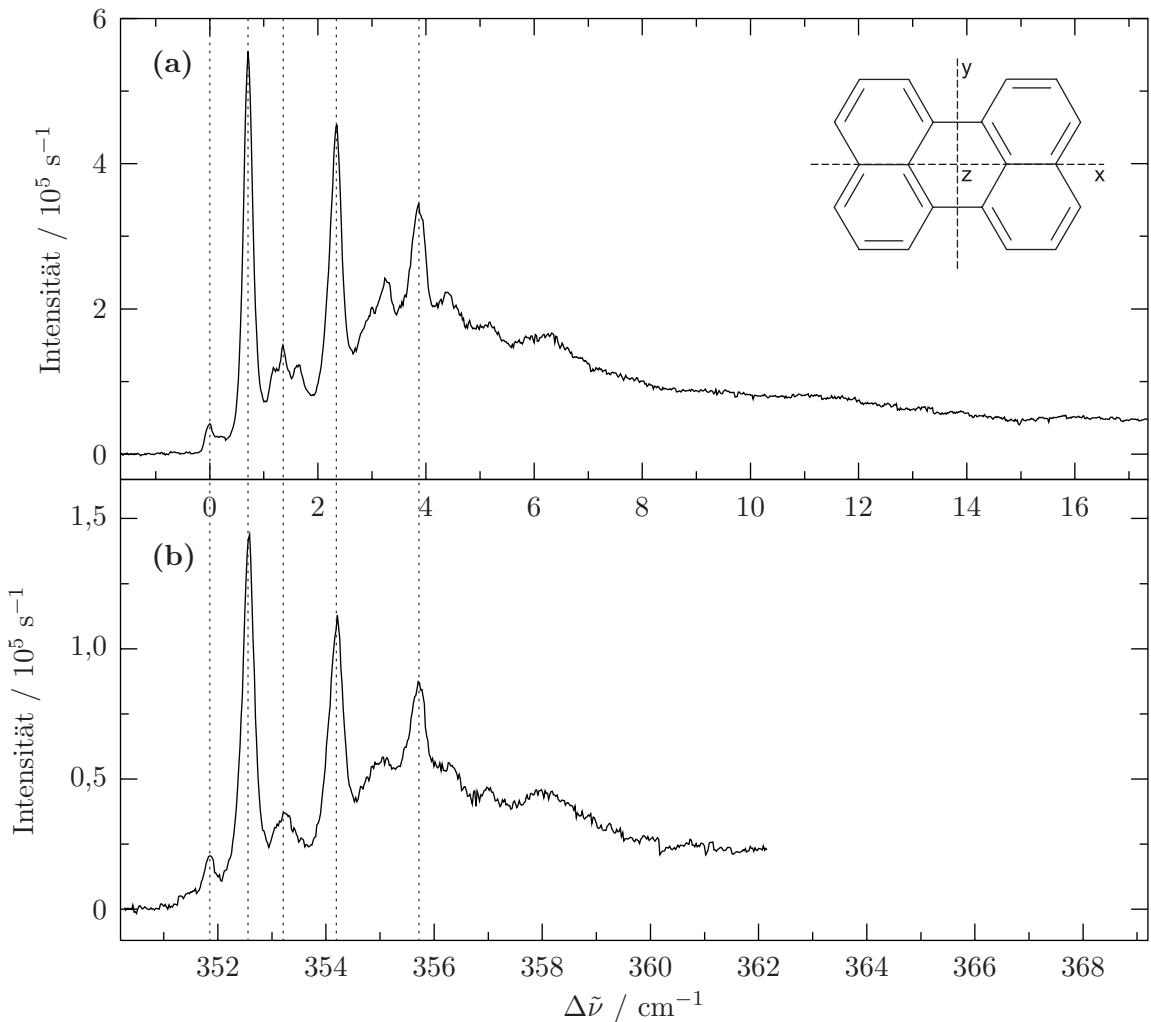


Abb. 10.1: (a) Ursprung und (b) ein Schwingungsübergang des Anregungsspektrums von Perylen in Heliumtröpfchen ($\bar{N} \approx 15400$). Die Spektren sind gegen eine relative Skala aufgetragen, die auf die Frequenz des Ursprungs bei $24027(\pm 1) \text{ cm}^{-1}$ bezogen ist. Außerdem ist die Strukturformel des Perylens angegeben.

dingungen wies das Anregungsspektrum die größte Intensität auf bei gleichzeitig höchster spektraler Auflösung.

Der Ursprung besitzt eine Frequenz von $24027(\pm 1) \text{ cm}^{-1}$ und ist damit um 33 cm^{-1} gegenüber der Frequenz des 0_0^0 -Überganges des isolierten Moleküls im Düsenstrahl ins Rote verschoben [Leu84]. Die relative Frequenz des Schwingungsüberganges in Heliumtröpfchen von $351,88(\pm 0,02) \text{ cm}^{-1}$ unterscheidet sich kaum von dem Wert aus dem Düsenstrahl von $350,1(\pm 0,7) \text{ cm}^{-1}$ [Leu84]. In Neon-, Argon- und Stickstoffmatrizen wurde dieser Schwingungsübergang bei Überschüßenergien zwischen 346 und 360 cm^{-1} [JSA99] beobachtet und in einer Schpolskimatrizi bei einer Überschüßenergie von 356 cm^{-1} [SP60]. Die Schwin-

Ursprung		$\tilde{\nu}_{\text{rel.}} = 351,88(\pm 0,02) \text{ cm}^{-1}$	
$\Delta\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	rel. Int.	$\Delta\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	rel. Int.
0	0,076	0	0,143
0,71	1,000	0,74	1,000
1,18	0,214		
1,36	0,270	1,38	0,258
1,65	0,222		
2,36	0,816	2,36	0,785
3,24	0,437	3,21	0,406
3,85	0,617	3,86	0,608
4,40	0,402	4,41	0,391
5,18	0,328	5,12	0,326
6,24	0,297	6,09	0,316

Tab. 10.1: Relative Frequenzen und Intensitäten der Feinstruktur des Ursprungs und des vibronischen Übergangs mit einer Überschußenergie von $351,88 \text{ cm}^{-1}$ des Anregungsspektrums von Perylen in Heliumtröpfchen. Die relative Genauigkeit der Übergangsfrequenzen beträgt $0,02 \text{ cm}^{-1}$.

gungsenergie wird also von der umgebenden Matrix kaum beeinflußt. Dieser Übergang wurde der tiefsten totalsymmetrischen Schwingung der Darstellung a_g zugeordnet [Leu84]. Zwischen dem Ursprung und diesem Schwingungsübergang wurden im Düsenstrahl eine Reihe von vibronischen Übergängen beobachtet. Die beiden niederfrequentesten weisen eine Überschußenergie von $95,5$ und $165,0 \text{ cm}^{-1}$ auf [Leu84], von denen die niederenergetischere, die in einer weiteren Publikation über Düsenstrahlspektren [FJT⁺85] bei 98 cm^{-1} beobachtet wurde, einer Schmetterlingsmode zugeordnet wurde [FJT⁺85, Fil85]. In Heliumtröpfchen konnten bei diesen Energien keine Signale gefunden werden. Offenbar unterdrückt die Heliumumgebung diese Schwingungen. Die Messungen in Heliumtröpfchen konzentrierten sich auf den Ursprung des Anregungsspektrums und die Schwingungsmoden bei $351,88 \text{ cm}^{-1}$ Überschußenergie.

Sowohl der Ursprung als auch der vibronische Übergang mit einer Schwingungsenergie von $351,88 \text{ cm}^{-1}$ zeigen eine identische, markante Feinstruktur. Mit der zur Verfügung stehenden Laserleistung war es möglich, das stärkste Signal im Ursprung bei $\Delta\tilde{\nu} = 0,71 \text{ cm}^{-1}$ zu sättigen. Bei der gleichen Leistung zeigten die übrigen Signale ein lineares Intensitätsverhalten. In der Abbildung 10.1 (a) ist keines der Signale in Sättigung. Selbst bei einer Leistung des Lasers, die 150 Mal geringer ist als die, bei der das in der Abbildung 10.1 (a) gezeigte Spektrum aufgenommen wurde, sind alle Linien noch im selben Intensitätsverhältnis zu sehen. Lediglich der breite Untergrund, der sich vom Ursprung aus ins Blaue erstreckt, verliert relativ gesehen an Intensität. In der Tabelle 10.1 sind die relativen Frequenzen und Intensitäten der einzelnen Signale der Feinstruktur zusammengefaßt.

In [Hig98] und [CSLS04] war das Signal zu Rausch Verhältnis der Entvölkerungsspektren wesentlich geringer, so daß die schwache Linie, auf die in der Abbildung 10.1 (a) die Frequenzskala bezogen wurde, nicht beobachtet werden konnte. Im Abschnitt 10.4 werden die Ursachen für die Aufspaltung der Anregungsübergänge unter Berücksichtigung der Ergebnisse, die aus den Emissionsspektren gewonnen werden konnten, diskutiert. Zunächst werden also die Emissionsspektren des Perylens in Heliumtröpfchen vorgestellt.

10.3 Emissionsspektren des Perylens in Heliumtröpfchen

10.3.1 Anregung auf den verschiedenen Linien der Feinstruktur der Anregungsübergänge

In der Abbildung 10.2 (a) ist der Ursprung des Fluoreszenzanregungsspektrums von Perylen in Heliumtröpfchen im Frequenzbereich von 24044 bis 24010 cm^{-1} zu sehen. In den Teilen (b) bis (g) derselben Abbildung sind zwei Ausschnitte aus sechs Emissionsspektren nach Anregung auf den unterschiedlichen Linien der Feinstruktur des Ursprungs dargestellt. Das in der linken Hälfte der Emissionsspektren gezeigte Frequenzintervall ist identisch mit dem des Anregungsspektrums im Teil (a) der Abbildung. Die gestrichelten Linien markieren die jeweilige Anregungsfrequenz. Die Anregungsenergie $\Delta\tilde{\nu}_{\text{Anrg.}}$ bezogen auf die röteste Linie des Anregungsspektrums ist angegeben. Alle Emissionsspektren sind streulichtkorrigiert. In der rechten Hälfte der Emissionsspektren ist ein Schwingungsübergang der Emissionsspektren mit einer Schwingungsfrequenz von 352 cm^{-1} abgebildet. Alle Emissionsspektren sind direkt hintereinander ohne Änderung der Gitterstellung des Spektrographen gemessen worden. Die einzelnen Punkte in den Emissionsspektren in der Abbildung 10.2 (b) bis (g) stehen für die einzelnen Spalten des CCD-chips. Es wird deutlich, daß unabhängig von der Anregungsfrequenz der Ursprung der Emissionsspektren stets auf denselben Spalten des CCD-chips gemessen wird und damit in allen Fällen dieselbe Übergangsfrequenz aufweist. Auch das Laserstreulicht bei Anregung auf der rötesten Linie des Anregungsspektrums ($\Delta\tilde{\nu}_{\text{Anrg.}} = 0\text{ cm}^{-1}$) wird auf denselben Spalten des CCD-chips beobachtet wie die Ursprünge aller Emissionsspektren. Die Ursprünge der Emissionsspektren besitzen also unabhängig von der Anregungsenergie dieselbe Frequenz wie die röteste Linie im Ursprung des Anregungsspektrums. Bei den Frequenzen der übrigen Anregungslinien wird keine Emission beobachtet. Neben dem Ursprung der Emissionsspektren besitzen auch die darin beobachteten vibronischen Übergänge unabhängig von der Anregungsenergie identische Übergangsfrequenzen. Als Beispiel dafür ist der Schwingungsübergang mit einer Schwingungsenergie von 352 cm^{-1} in der rechten Hälfte der Emissionsspektren in der Abbildung 10.2 (b) bis (g) gezeigt. Auch nach Anregung auf den verschiedenen Linien der Feinstruktur des vibronischen Überganges mit einer Überschußenergie von $351,88\text{ cm}^{-1}$ wird jedesmal ein Emissionsspektrum mit identischen Übergangsfrequenzen und identischen relativen Intensitäten gemessen wie nach Anregung auf den unterschiedlichen Linien der Feinstruktur des Ursprungs des Anregungsspektrums (siehe Abbildung 10.3). Daraus wird geschlossen, daß die Schwingungsenergie des Perylens genau so wie die aller anderen bislang untersuchten Moleküle in die Heliumtröpfchen dis-

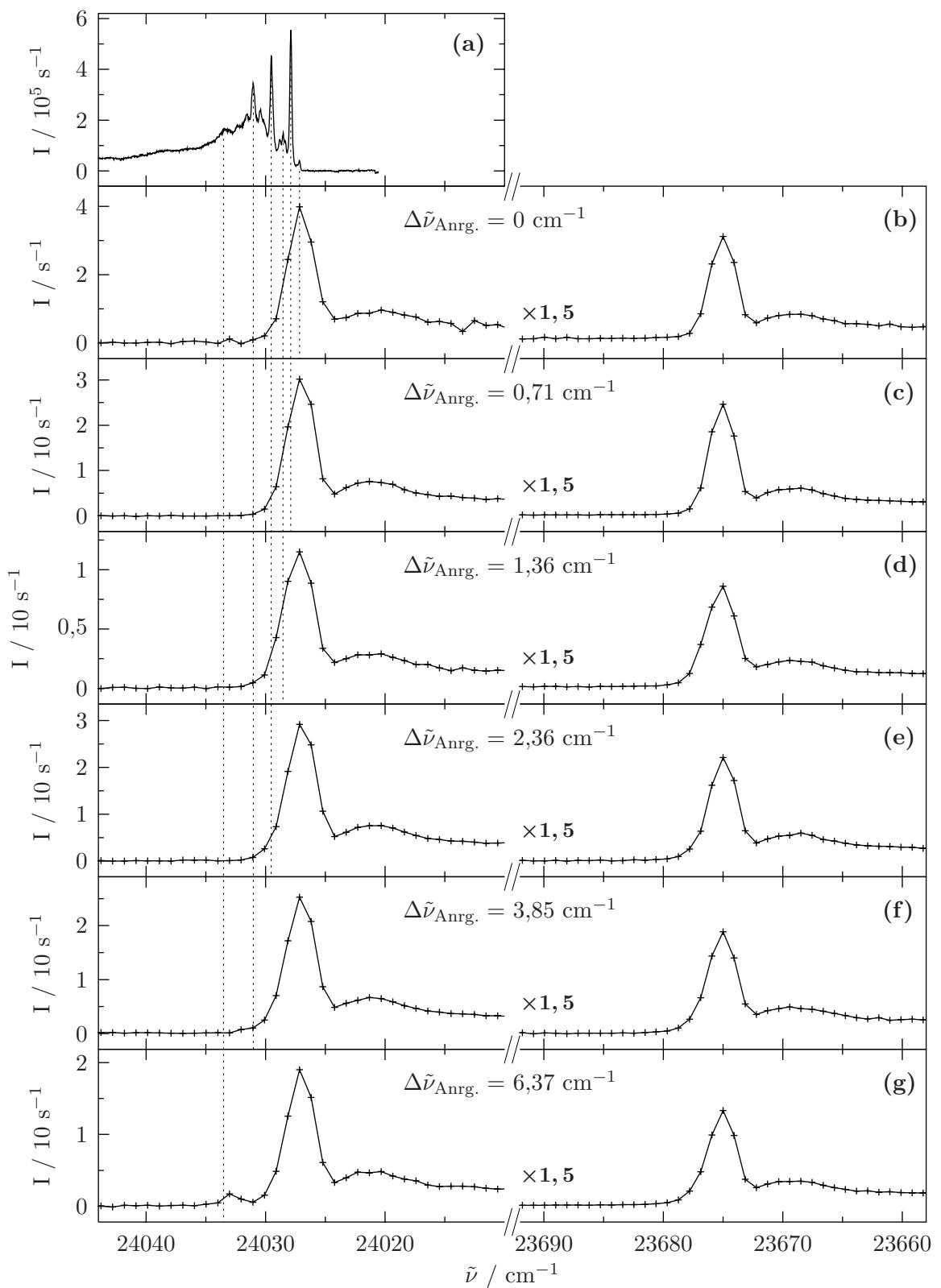


Abb. 10.2: Anregungsspektrum (a) und Emissionsspektren (b)-(g).

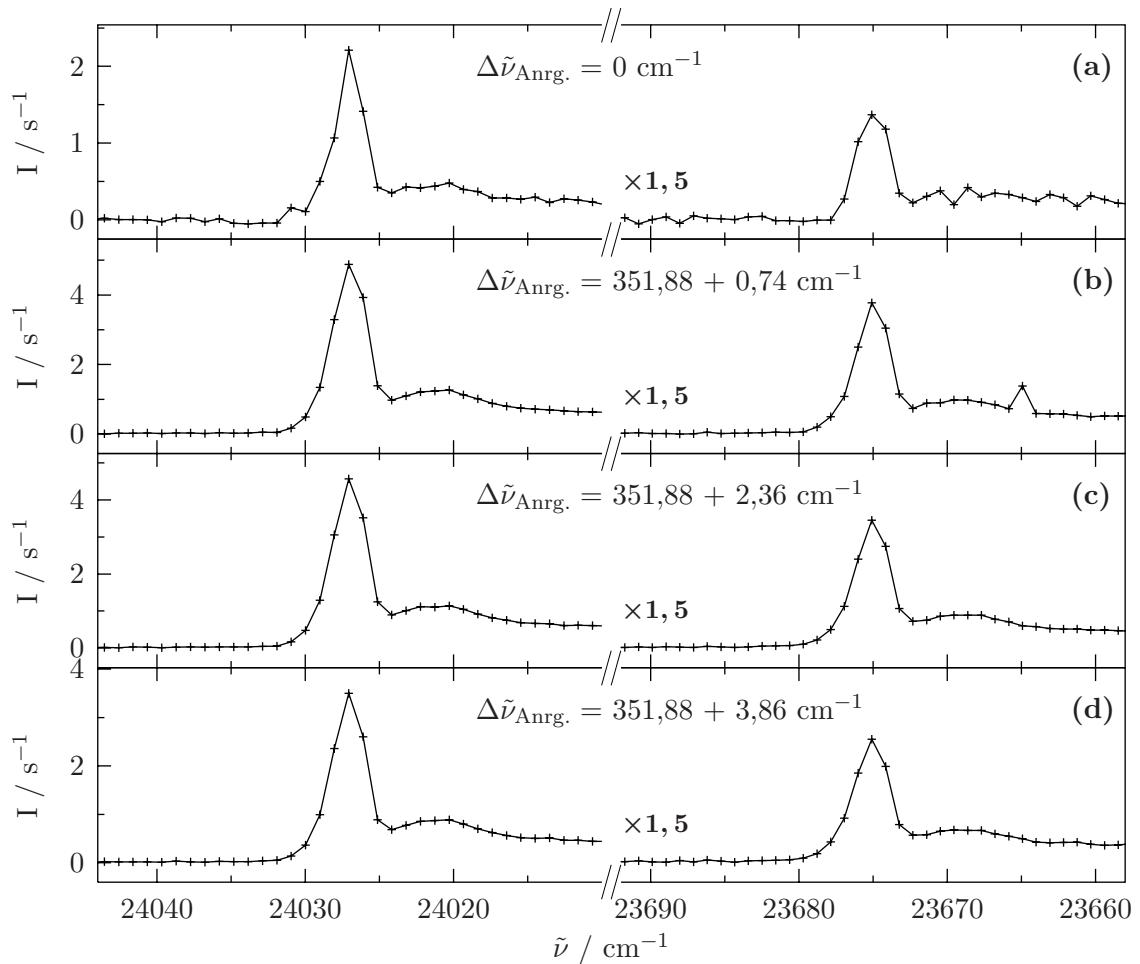


Abb. 10.3: (a) Emissionsspektrum nach Anregung auf dem Ursprung und (b) bis (d) nach Anregung auf den verschiedenen Linien der Feinstruktur des Schwingungsüberganges mit einer Überschußenergie von $351,88 \text{ cm}^{-1}$.

sipiert, so daß Fluoreszenz ausschließlich vom Schwingungsgrundzustand von S_1 ausgeht.

10.3.2 Übersichtsemissionsspektrum

In der Abbildung 10.4 ist das Emissionsspektrum nach Anregung auf der intensitätsreichsten Linie im Ursprung des Anregungsspektrums mit einer Überschußenergie von $0,71 \text{ cm}^{-1}$ zu sehen. Das Spektrum wird durch eine starke Progression der Schwingung mit der geringsten beobachteten Schwingungsenergie von 352 cm^{-1} dominiert. Die eingezeichneten Kämme verdeutlichen diese Progressionen. Diese Beobachtung ist aus der Gasphase [BJL⁺83, ST84, FJT⁺85] oder aus einer Schpolskimatrix [SP60] bekannt. In der Tabelle 10.2 sind die stärksten Emissionsübergänge aufgeführt. Die im Heliumtröpfchen ermittelten Schwingungsfrequenzen unterscheiden sich nicht signifikant von denen aus der Gasphase oder aus einer Schpolskimatrix.

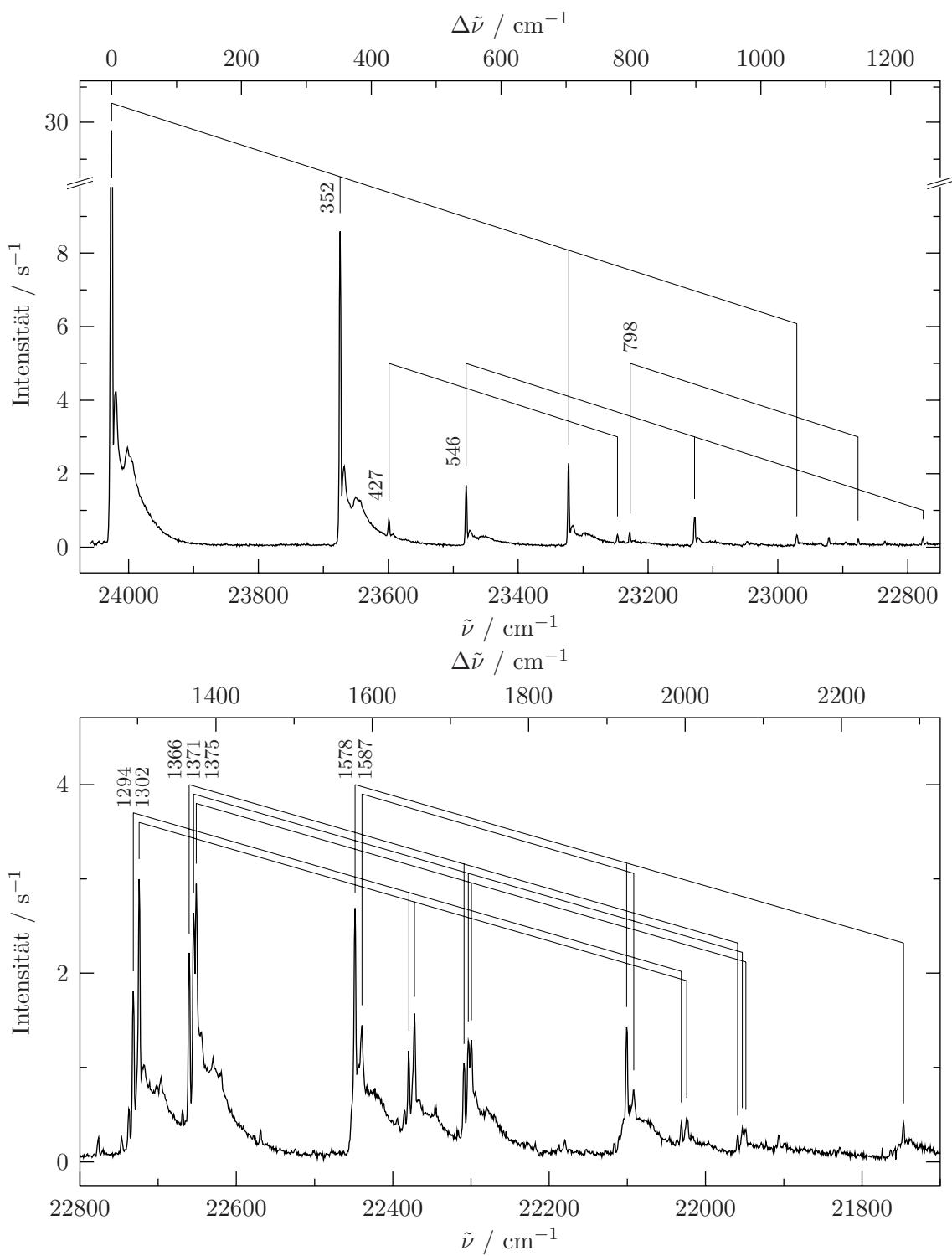


Abb. 10.4: Zwei Ausschnitte des Emissionsspektrums von Perylen in Heliumtröpfchen. Die Kämme verdeutlichen die Progressionen der Schwingung mit einer Frequenz von 352 cm^{-1} .

$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}_{\text{rel.}}/\text{cm}^{-1}$	rel. Int.	$\tilde{\nu}_G/\text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}_{n-\text{H}}/\text{cm}^{-1}$	Zuordnung
24027	0	1.000	0	0	0_0^0
23675	352	0.303	353 ^a	357 ^b	α
23600	427	0.027	427 ^a	-	β
23481	546	0.060	547 ^a	550 ^b	γ
23323	704	0.080			2α
23248	779	0.012			$\beta + \alpha$
23229	798	0.015	801 ^a	-	δ
23129	898	0.029			$\gamma + \alpha$
22972	1055	0.012			$3\alpha - 1$
22922	1105	0.009	1102 ^a	-	ϵ
22878	1149	0.008			$\delta + \alpha - 1$
22777	1250	0.009			$\gamma + 2\alpha$
22733	1294	0.064	1300 ^a	1298 ^b	ζ_1
22725	1302	0.106			ζ_2
22661	1366	0.078			η_1
22656	1371	0.093	1372 ^a	1374 ^b	η_2
22652	1375	0.104			η_3
22449	1578	0.095	1580 ^a	1578 ^b	θ_1
22440	1587	0.051			θ_2
22381	1646	0.041			$\zeta_1 + \alpha$
22373	1654	0.055			$\zeta_2 + \alpha$
22310	1717	0.037			$\eta_1 + \alpha - 1$
22304	1723	0.045			$\eta_2 + \alpha$
22300	1727	0.045			$\eta_3 + \alpha$
22102	1925	0.050			$\theta_1 + \alpha - 5$
22093	1934	0.027			$\theta_2 + \alpha - 5$
22032	1995	0.015			$\zeta_1 + 2\alpha - 3$
22025	2002	0.016			$\zeta_2 + 2\alpha - 4$
21960	2067	0.010			$\eta_1 + 2\alpha - 3$
21954	2073	0.013			$\eta_2 + 2\alpha - 2$
21949	2078	0.012			$\eta_3 + 2\alpha - 1$
21748	2279	0.015			$\theta_1 + 2\alpha - 3$

Tab. 10.2: Einige Emissionsübergänge des Perylens in Heliumtröpfchen. Zum Vergleich sind Werte aus dem Düsenstrahl $\tilde{\nu}_G$ und aus einer n-Hexan Matrix $\tilde{\nu}_{n-\text{H}}$ angegeben. ^a[FJT⁺85] ^b[SP60]

10.3.3 Aufspaltung der Emissionsübergänge

In der Abbildung 10.4 wird bereits deutlich, daß alle Übergänge des Emissionsspektrums von einem rotverschobenen Fuß begleitet werden, der ausgeprägte Maxima im Abstand von 6 und 24 cm^{-1} und mit relativen Intensitäten von 25 und 16 % bezüglich des dazugehörigen Emissionsüberganges aufweist. In der Abbildung 10.5 sind 6 Linien aus dem Emissionsspektrum aus der Abbildung 10.4 vergrößert dargestellt, um die rotverschobenen schwachen Signale besser sichtbar zu machen. Nach Anregung auf den verschiedenen Linien des vibronischen Überganges des Anregungsspektrums mit einer Überschußenergie von $351,88\text{ cm}^{-1}$ werden die rotverschobenen Begleiter der Emissionsübergänge an denselben Positionen und mit denselben relativen Intensitäten beobachtet wie nach Anregung auf dem Ursprung des Anregungsspektrums. Die Beobachtungen sind also ähnlich wie beim Tetracen oder beim Pentacen, bei denen auch alle Emissionsübergänge einen rotverschobenen Fuß aufwiesen. Im Falle des Tetracens konnte beim Ursprung des Emissionsspektrums ein Signalmaximum auf diesem Fuß bei $\Delta\tilde{\nu} = 4\text{ cm}^{-1}$ aufgelöst werden. Beim Pentacen waren bei allen scharfen Linien im Emissionsspektrum zwei Signalmaxima bei $\Delta\tilde{\nu} = 1,9\text{ cm}^{-1}$ und $5,4\text{ cm}^{-1}$ mit konstanten relativen Intensitäten in dem rotverschobenen Fuß zu sehen. Wie bei diesen beiden Molekülen wird auch beim Perylen der Fuß zusammen mit den darauf befindlichen Signalmaxima einer Phononenseitenbande des elektronischen Grundzustandes zugeschrieben. Im Abschnitt 10.5 wird die Phononenseitenbande im Emissionsspektrum des Perylens eingehender diskutiert und mit den Phononenseitenbanden verglichen, die beim Tetracen und Pentacen beobachtet worden sind.

10.4 Diskussion der Feinstruktur in den Anregungsübergängen

Die Feinstruktur in den beiden untersuchten Anregungsübergängen (vergleiche Abbildung 10.1) kommt auf jeden Fall durch den Einfluß der Heliumumgebung zustande, da eine entsprechende Aufspaltung in Gasphase nicht beobachtet wurde [BJL⁺83, Leu84, FJT⁺85]. Somit fügt sich das Perylen in die Reihe der Moleküle Tetracen [HTLV01], Indol, 3-Methylindol, Tryptamin and N-Acetyltryptophanamid [LLTV01] sowie Mg-Phthalocyanin und Zn-Phthalocyanin [LSK⁺04] ein, die alle aufgespaltene Anregungsübergänge in Heliumtröpfchen zeigen. Beim Tetracen gehen die α - und β -Komponente des Anregungsspektrums von verschiedenen Zuständen aus und enden in unterschiedlichen Niveaus [HTLV01]. Nach Anregung auf den α - und β -Linien des Tetracens in Heliumtröpfchen wurden jeweils Emissionsspektren gemessen, die unabhängig von der Anregungsenergie immer dieselben Übergangsfrequenzen aufwiesen und die insgesamt um denselben Betrag gegeneinander verschoben sind wie die α - und β -Linien im Anregungsspektrum (siehe Abschnitt 8.4). Emission findet also innerhalb des α und β -Systems statt und eine Umwandlung zwischen beiden Systemen wurde nicht beobachtet. Ähnlich verhält es sich beim Mg-Phthalocyanin in Heliumtröpfchen. Nach Anregung auf den drei Signalen, die dem Nullphononenübergang des Ursprungs zugeordnet wurden, wurde Emission jedesmal direkt auf der Anregungsfrequenz nachgewiesen (siehe Abschnitt 7.5). Wie beim Te-

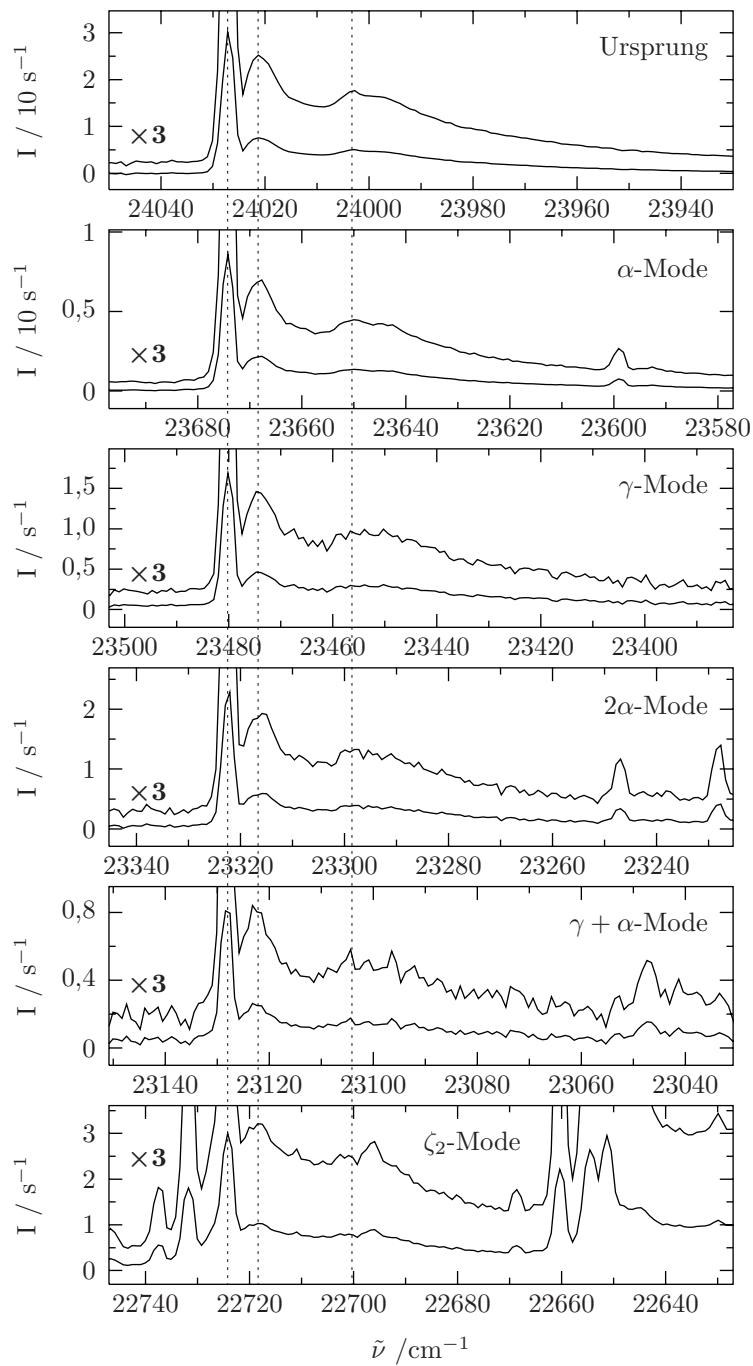


Abb. 10.5: Aufspaltung einiger Emissionsübergänge des Perylens in Heliumtröpfchen nach Anregung auf der intensitätsreichsten Linie im Ursprungs des Anregungsspektrums ($\Delta\tilde{\nu}_{\text{Anrg.}} = 0,71 \text{ cm}^{-1}$).

tracen waren diese Emissionssignale um denselben Betrag gegeneinander verschoben wie die jeweiligen Anregungsübergänge. In dieser Hinsicht unterscheiden sich die Emissionsspektren des Perylens in Heliumtröpfchen von denen des Tetracens oder des Magnesium-Phthalocyanins. Beim Perylen in Heliumtröpfchen wurde nach Anregung auf den verschiedenen Komponenten der Feinstruktur Emission stets bei denselben Frequenzen beobachtet wie nach Anregung auf der rötesten Linie bei $\Delta\tilde{\nu} = 0 \text{ cm}^{-1}$. Dieser Befund ist identisch zu der Beobachtung, die nach Anregung auf den Phononenseitenbanden des Phthalocyanins, Phthalocyanin-Ar₁ und Mg-Phthalocyanins gemacht wurde (vergleiche Abschnitte 5.5, 7.5 und 6.3.3). Wegen dieser Analogie liegt es nahe, die Feinstruktur der Anregungsübergänge des Perylens einer Phononenseitenbande, also Elementaranregungen der umgebenden Heliumschale zuzuordnen. Die Feinstruktur beim Perylen besitzt ähnlich scharfe Übergänge, wie sie die Phononenseitenbanden des Tetracens, Pentacens, Porphins und Phthalocyanins in Heliumtröpfchen zeigen [HTLV02]. In dieser Hinsicht unterscheidet sich die Feinstruktur beim Perylen deutlich von der Phononenseitenbande, die beim Glyoxal gemessen wurde und die dort den Elementaranregungen der superfluiden Heliumumgebung zugeschrieben wurde [HMT⁺96]. Deshalb wird die Feinstruktur beim Perylen nicht den Elementaranregungen des superfluiden Heliumtröpfchens zugeordnet, sondern wie bei den Molekülen Tetracen, Pentacen, Porphin und Phthalocyanin [HTLV02] Anregungen der direkten, nicht-superfluiden Heliumumgebung, deren Struktur und deren Energiespektrum durch die van-der-Waals Wechselwirkung mit dem eingelagerten Perylen bestimmt ist.

Die röteste Linie der Feinstruktur im Ursprung des Anregungsspektrums besitzt nur 7,6 % der Intensität der um $0,71 \text{ cm}^{-1}$ dazu blauverschoben intensitätsreichsten Linie. Auf Grund dieses Intensitätsverhältnisses könnte angenommen werden, daß die intensitätsreichste Linie bei $\Delta\tilde{\nu} = 0,71 \text{ cm}^{-1}$ dem Übergang vom tiefsten Niveau des S_0 ins tiefste Niveau von S_1 entspricht und die röteste Linie bei $\Delta\tilde{\nu} = 0 \text{ cm}^{-1}$ eine sogenannten heißen Bande darstellt, die von einem höher liegenden Zustand von S_0 ausgeht, der bei der Temperatur von 0,38 K thermisch besetzt ist. Diese Interpretation ist insofern unwahrscheinlich, da der Ursprung der Emissionsspektren dieselbe Frequenz aufweist wie der röteste Übergang des Anregungsspektrums und daß somit Emission unabhängig von der Anregungsenergie nie im tiefsten Zustand von S_0 enden würde, sondern in einem darüber liegenden Niveau. Deshalb wird die röteste Linie im Ursprung bei $\Delta\tilde{\nu} = 0 \text{ cm}^{-1}$ dem Übergang vom tiefsten Zustand in S_0 in den tiefsten Zustand von S_1 zugeordnet. Alle weiteren dazu blauverschobenen Signale entsprechen damit Übergängen aus demselben tiefsten Niveau von S_0 in verschiedene angeregte Zustände in S_1 . Mit Hilfe von Doppelresonanzmessungen könnte sicher entschieden werden, ob tatsächlich die verschiedenen Linien der Feinstruktur von einem Zustand in S_0 ausgehen.

In der Abbildung 10.6 werden die Ursprünge des Anregungsspektrums sowie des Emissionsspektrums nach Anregung auf der rötesten Linie im Ursprung mit $\Delta\tilde{\nu}_{\text{Anrg.}} = 0 \text{ cm}^{-1}$ (vergleiche Abbildung 10.2 (b)) miteinander verglichen. Beide Spektren sind gegen eine relative Wellenzahlenskala aufgetragen. Der Nullpunkt wurde auf die röteste Linie im Ursprung des Anregungsspektrums gelegt, auf der die Anregung zur Messung des im

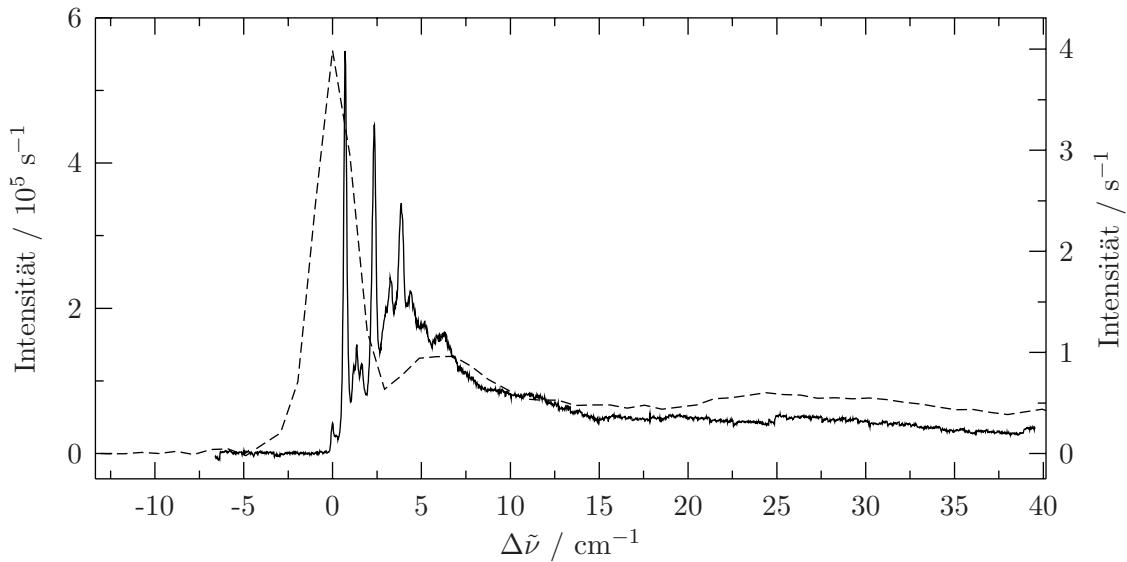


Abb. 10.6: Vergleich der Ursprünge des Anregungsspektrums (durchgezogene Linie) und des Emissionsspektrums nach Anregung auf dem Ursprung ($\Delta\tilde{\nu}_{\text{Anrg.}} = 0 \text{ cm}^{-1}$) (gestrichelte Linie) von Perylen in Heliumtröpfchen. Beide Spektren sind gegen eine relative Skala aufgetragen. Die Intensitäten des Anregungsspektrums sind auf der linken Seite angegeben, die des Emissionsspektrums auf der rechten.

selben Graphen dargestellten Emissionsspektrums stattfand. Der Ursprung dieses Emissionsspektrums besitzt dieselbe Frequenz wie die Anregung. Somit weist der Nullpunkt der relativen Skala in der Abbildung 10.6 sowohl für das Anregungs- als auch das Emissionsspektrum dieselbe absolute Frequenz auf. Im Falle des Anregungsspektrums nehmen die Wellenzahlen nach rechts hin absolut gesehen zu, im Falle des Emissionsspektrums hingegen ab. Das Emissionsspektrum besitzt eine geringere spektrale Auflösung als das Anregungsspektrum. Die Linienform der intensivsten Emissionslinie bei $\Delta\tilde{\nu} = 0 \text{ cm}^{-1}$ entspricht der Apparatefunktion. Trotzdem wird deutlich, daß eine Feinstruktur, wie sie der Ursprung im Anregungsspektrum aufweist, im Emissionsspektrum nicht unter der breiten Linie des Ursprungs verborgen sein kann. Auch der rotverschobene Fuß im Emissionsspektrum mit Signalmaxima bei $\Delta\tilde{\nu} = 6$ und 24 cm^{-1} unterscheidet sich deutlich von der Struktur bei denselben relativen Wellenzahlen im Anregungsspektrum. Die Nullphononenlinie und die Phononenseitenbande im Ursprung des Anregungs- und Emissionsspektrums weisen also keine Spiegelsymmetrie auf.

Die Beobachtung identischer Emissionsfrequenzen nach Anregung auf den verschiedenen Übergängen der Feinstruktur des Ursprungs (siehe Abbildung 10.2) läßt zwei verschiedene Interpretationen zu: (1) Emission geht ausschließlich vom tiefsten Niveau von S_1 aus. Dieses Niveau kann durch Anregung auf der rötesten Linie im Ursprung direkt besetzt werden. Nach Anregung auf einer anderen Linie der Feinstruktur dissipiert die Überschußenergie in das Heliumtröpfchen und das System geht in das tiefste Niveau von S_1

über. (2) Die Abfolge von Niveaus, die im S_1 -Zustand für die Ausbildung der Feinstruktur in den Anregungsübergängen verantwortlich ist und die Phononenzuständen der direkten Heliumumgebung zugeordnet wurde, existiert mit denselben Energieabständen auch im S_0 -Zustand. Emission erfolgt jeweils direkt aus dem durch die Anregung bevölkerten Zustand und die Emissionsfrequenzen sind deshalb identisch, weil aus dem durch die Anregung jeweils besetzten Zustand im S_1 ein Übergang in das entsprechende Niveau im S_0 stattfindet. Beim Phthalocyanin konnte durch den Vergleich mit den Beobachtungen beim freien Molekül im Düsenstrahl gefolgert werden, daß in Heliumtröpfchen Emission stets aus dem Schwingungsgrundzustand von S_1 stattfindet nach Dissipation jeglicher Schwingungsenergie und nicht direkt aus dem durch die Anregung bevölkerten Schwingungszustand. Das isolierte Perylen im Düsenstrahl zeigt keine Feinstruktur in den einzelnen Übergängen des Anregungsspektrums [BJL⁺83, Leu84, FJT⁺85]. Deshalb kann kein Vergleich der Emissionsspektren in Heliumtröpfchen nach Anregung auf den verschiedenen Linien der Feinstruktur mit entsprechenden Emissionsspektren des isolierten Moleküls angestellt werden und auf diese Art kann nicht zwischen den beiden angeführten Deutungsvarianten der Emissionsspektren des Perylens in Heliumtröpfchen unterschieden werden.

Falls das zweite Szenario zur Erklärung identischer Emissionsfrequenzen unabhängig von der Anregungsenergie zuträfe und Emission aus dem jeweils populierten Zustand erfolgt, wäre unklar, wieso auf der Anregungsfrequenz selber keinerlei Emission beobachtet wird. Der Vergleich des Anregungs- und Emissionsspektrums (siehe Abbildung 10.6) weist ferner darauf hin, daß der Ursprung des Emissionsspektrums anders als der Ursprung des Anregungsspektrums keine Feinstruktur besitzt. Es gibt also keine Anzeichen dafür, daß im S_0 -Zustand dieselbe Abfolge von Niveaus existiert wie im S_1 -Zustand, wie es in dem zweiten vorgeschlagenen Szenario vorausgesetzt wurde. Der dritte Punkt, der gegen das zweite oben angeführte Modell spricht, ist, daß nicht nur der Ursprung der Emissionsspektren unabhängig von der Anregungsenergie dieselbe Frequenz aufweist, sondern auch der dazugehörige rotverschobene Fuß, der einer Phononenseitenbande zugeschrieben wurde, die an den molekularen Übergang des Perylens gekoppelt ist. Die Feinstruktur in den Anregungsübergängen wurde ebenso einer Phononenseitenbande zugeordnet. Es ist unwahrscheinlich, daß unabhängig von dem durch die Anregung des Perylens angeregten Phononenzustand die spektrale Form der Phononenseitenbande im Emissionsspektrum unverändert bleibt. Folglich deutet die Beobachtung identischer Emissionsfrequenzen unabhängig von der Anregungsenergie darauf hin, daß Emission nur aus dem Zustand erfolgt, der durch Anregung auf der rötesten Linie im Ursprung des Anregungsspektrums ($\Delta\nu_{\text{Anreg.}} = 0 \text{ cm}^{-1}$) direkt bevölkert werden kann. Nach Anregung auf einem anderen Übergang im Ursprung des Anregungsspektrums findet also jedesmal eine Dissipation der Energie der angeregten Elementaranregungen statt.

10.5 Phononenseitenbanden in Emissionsspektren

In der Abbildung 10.7 wird die Phononenseitenbande im Anregungsspektrum von Glyoxal in Heliumtröpfchen [HMT⁺96] mit den Phononenseitenbanden verglichen, die in den

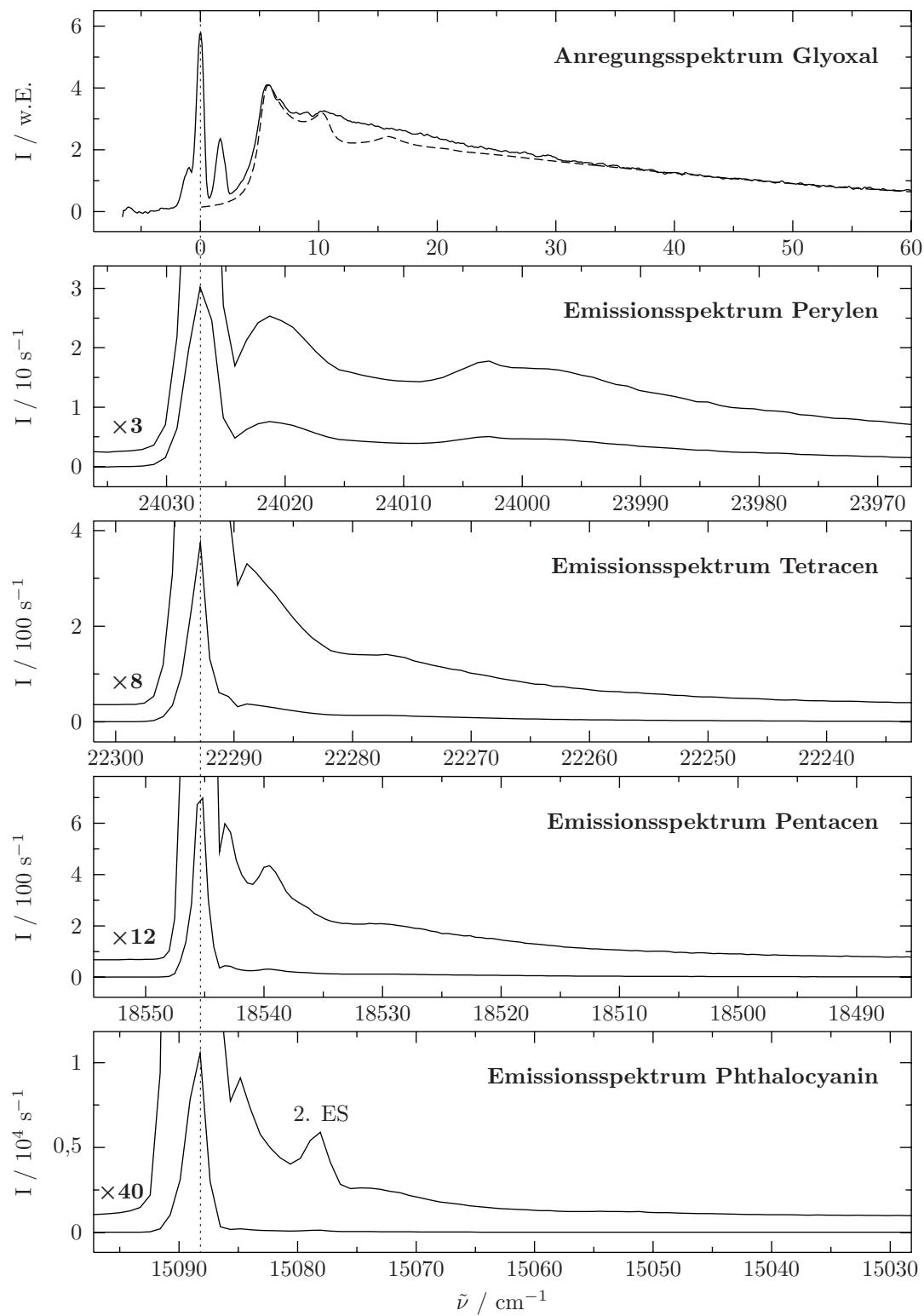


Abb. 10.7: Vergleich der Phononenseitenbanden im Anregungsspektrum von Glyoxal [HMT⁺96] und den Emissionsspektren der angegebenen Moleküle.

Emissionsspektren des Perylens, des β -Systems vom Tetracen, des Pentacens und des Phthalocyanins in Heliumtröpfchen beobachtet worden sind. Das Anregungsspektrum von Glyoxal ist aus [HMT⁺96] übernommen worden. In allen Fällen sind jeweils die Ursprünge der Spektren dargestellt. Das gezeigte Frequenzintervall ist bei allen fünf Spektren gleich groß. Das Anregungsspektrum von Glyoxal ist gegen eine relative Skala aufgetragen. Der Nullpunkt befindet sich bei der Nullphononenlinie. Die Nullphononenlinien der Emissionsspektren sind direkt unter der Nullphononenlinie im Anregungsspektrum angeordnet. Beim Anregungsspektrum nimmt die Frequenz nach rechts hin absolut gesehen zu, bei den Emissionsspektren dagegen ab. Zur Aufnahme der Emissionsspektren wurde auf dem jeweiligen Ursprung der Anregungsspektren angeregt. Die Emissionsspektren sind streulichtkorrigiert. Das gemessene Anregungsspektrum von Glyoxal [HMT⁺96] ist als durchgezogene Kurve dargestellt, die gestrichelte Kurve ist die Simulation der beobachteten Phononenseitenbande (vergleiche Abschnitt 4.3). Die für die Simulation benötigte Zustandsdichte der Phononen wurde aus der bekannten Dispersionskurve des superfluiden Heliums abgeleitet. Charakteristisch für das superfluide Helium ist der Frequenzabstand von $5,6\text{ cm}^{-1}$ zwischen der Nullphononenlinie und der Phononenseitenbande [HMT⁺96]. Durch die Veränderung der räumlichen Ausdehnung des Glyoxals bei dessen elektronischer Anregung werden Phononen im Heliumtröpfchen angeregt [HMT⁺96]. Derselbe Effekt ist auch für die Ausbildung der Phononenseitenbanden in den Emissionsspektren verantwortlich. Die Phononenseitenbande im Emissionsspektrum des Phthalocyanins (unterstes Spektrum in der Abbildung 10.7) wurde bislang noch nicht diskutiert, weil deren Intensität im Vergleich zur dazugehörigen Nullphononenlinie sehr viel geringer ist als bei den Molekülen Perylen, Tetracen und Pentacen. Dies ist an dem im Vergleich zu den anderen Molekülen größeren Vergrößerungsfaktor von 40 zu erkennen, der notwendig ist, um die Phononenseitenbande des Phthalocyanins deutlich sichtbar zu machen. Die mit „2. ES“ gekennzeichnete Linie im Emissionsspektrum des Phthalocyanins ist der Ursprung des zweiten Emissionsspektrums (vergleiche Abschnitt 5.4), das mit zunehmender Anregungsenergie im Vergleich zum ersten Emissionsspektrum immer weiter an Intensität hinzugewinnt. Der Fuß, auf dem sich der Ursprung dieses zweiten Emissionsspektrums befindet, zusammen mit dem Signalmaximum im Abstand von $3,5\text{ cm}^{-1}$ zum Ursprung des ersten Emissionsspektrums bei 15089 cm^{-1} stehen mit steigender Anregungsenergie bezüglich des ersten Emissionsspektrums in konstantem Intensitätsverhältnis. Deshalb ist es anders als beim zweiten Emissionsspektrum nicht notwendig anzunehmen, daß diese Signale von einem anderen Zustand ausgehen als der Ursprung des ersten Emissionsspektrums. Deshalb und wegen der spektralen Form werden der Fuß mit dem Signalmaximum einer Phononenseitenbande zugeordnet. Die Unabhängigkeit der relativen Intensität der zu den scharfen Linien rotverschobenen breiten Signale in den Emissionsspektren des Tetracens, des Pentacens und des Perylens stellt eine hinreichende Voraussetzung dar, diese Signale einer Phononenseitenbande zuzuordnen, die genau so wie die rein molekularen Übergänge vom tiefsten Zustand des jeweiligen S_1 -Zustandes ausgehen.

Das Auftreten einer Phononenseitenbande in den Emissionsspektren von in Heliumtröpfchen eingelagerten Molekülen ist offenbar ein generelles Phänomen. Die spektrale

Form nach Frequenz und Intensität von Signalmaxima bei den vier in der Abbildung 10.7 dargestellten Phononenseitenbanden in den Emissionsspektren ist bei jedem Molekül unterschiedlich. Dieselbe Beobachtung wurde auch bei den Phononenseitenbanden der Anregungsspektren gemacht [HTLV02]. Trotz der geringeren spektralen Auflösung der Emissionsspektren verglichen mit der der Anregungsspektren, kann eine gewisse Spiegelsymmetrie der Phononenseitenbanden des Tetracens, Pentacens und Phthalocyanins festgestellt werden. Die Phononenseitenbande im Anregungsspektrum des Tetracens zeigt im Abstand von ca. $4,3\text{ cm}^{-1}$ zur β -Linie des Ursprungs ein Maximum [HTLV02]. Im Emissionsspektrum ist im Abstand von 4 cm^{-1} zum Ursprung ein Signalmaximum auf dem breiten rotverschobenen Fuß zu erkennen. Beim Pentacen wird im Anregungsspektrum im Abstand von $2,5$ bis $3,1\text{ cm}^{-1}$ zur Nullphononenlinie ein markantes Signal in der Phononenseitenbande sichtbar [HTLV02]. Im Emissionsspektrum befindet sich im Abstand von $1,9\text{ cm}^{-1}$ zum Ursprung ein deutliches Signalmaximum. Beim Phthalocyanin schließlich befindet sich das Maximum der Phononenseitenbande im Anregungsspektrum im Abstand von $3,8\text{ cm}^{-1}$ zum rein molekularen Übergang [HTLV02] (siehe Abbildung 5.7). Im Emissionsspektrum beträgt der Abstand des Signalmaximums des breiten Fußes zum Ursprung $3,5\text{ cm}^{-1}$. Nur beim Perylen ist keine Spiegelsymmetrie der Phononenseitenbanden im Anregungs- und Emissionsspektrum festzustellen (siehe Abbildung 10.6). Bei den Emissionsspektren kann wegen des schwachen Auflösungsvermögens nicht mit Sicherheit entschieden werden, ob die beobachtete Phononenseitenbande und die dazugehörige Nullphononenlinie voneinander getrennt sind, wie es in den Anregungsspektren beim Tetracen, Pentacen und Phthalocyanin gefunden wurde [HTLV02]. Diese Lücke ist typisch für die Phononenseitenbande der Elementaranregungen rein superfluiden Heliums [HMT⁺96]. Allerdings weicht die spektrale Form der Phononenseitenbanden der Moleküle Tetracen, Pentacen und Phthalocyanin, die in den Anregungsspektren gemessen worden sind, trotz der für das superfluide Helium typischen Lücke zwischen Nullphononenlinie und Phononenseitenbande von der spektralen Form der Phononenseitenbande des Glyoxals in Heliumtröpfchen ab, die mit der für superfluides Helium gefundenen Dispersionskurve als Ausgangspunkt simuliert werden konnte. Deshalb werden in [HTLV02] die Phononenseitenbanden des Tetracens, Pentacens und Phthalocyanins nicht als Anregungen des superfluiden Heliums interpretiert, wie es beim Glyoxal gemacht wurde, sondern als Anregungszustände einer direkt um das eingelagerte Molekül befindlichen Heliumschale. Diese Zuordnung wird auf die Phononenseitenbanden, die in den Emissionsspektren beobachtet wurden, übertragen, weil auch hier deren spektrale Form deutlich von derjenigen der Phononenseitenbande im Anregungsspektrum des Glyoxals in Heliumtröpfchen abweicht. In den Emissionsspektren des Tetracens, Pentacens und Perylens werden auch bei Schwingungsübergängen Phononenseitenbanden mit derselben relativen Intensität und mit demselben relativen Abstand bezüglich des dazugehörigen rein molekularen Überganges sichtbar. Die Ankopplung der Übergänge der Heliumumgebung an die molekularen Übergänge ist offenbar unabhängig vom Schwingungszustand des eingelagerten Teilchens.

Es sei nochmals betont, daß die spektrale Form und das Intensitätsverhalten mit steigender Anregungsenergie derjenigen Übergänge, die in den Emissionsspektren des Te-

tracens, Pentacens, Perylens und Phthalocyanins als Phononenseitenbande interpretiert wurden, völlig verschieden ist von der spektralen Form und der relativen Intensität des zweiten Emissionsspektrums beim Phthalocyanin und Magnesium-Phthalocyanin sowie des zweiten und dritten Emissionsspektrums beim Phthalocyanin-Ar₁-Komplex in Heliumtröpfchen. Die vervielfachten Emissionsspektren der untersuchten Phthalocyanine in Heliumtröpfchen wurden molekularen Übergängen der eingebetteten Teilchen in einer veränderten Heliumumgebung zugeordnet. Die rotverschobenen Füße der Linien in den Emissionsspektren des Tetracens, Pentacens, Perylens und beim Ursprung des Emissionsspektrums des Phthalocyanins hingegen wurden Anregungen der Heliummatrix zugeschrieben, die an die molekularen Übergänge der eingelagerten Teilchen gekoppelt sind.

10.6 Zusammenfassung

Der Ursprung sowie der niederfrequenteste totalsymmetrische Schwingungsübergang des Anregungsspektrums von Perylen in Heliumtröpfchen wurden mit dem hochauflösenden Dauerstrichfarbstofflaser untersucht (siehe Abbildung 10.1). Der Ursprung wies eine Frequenz von $24027(\pm 1)$ cm⁻¹ auf und der vibronische Übergang besaß im Vergleich dazu eine Überschußenergie von $351,88(\pm 0,02)$ cm⁻¹. Gegenüber dem isolierten Molekül besitzen die beiden Übergänge eine Rotverschiebung von 33 beziehungsweise 32 cm⁻¹. Damit wird die bereits bekannte Beobachtung bestätigt, daß die Heliumumgebung hauptsächlich die elektronischen Übergangsfrequenzen eingelagelter Moleküle beeinflußt und weniger deren Schwingungsenergien. Im Gegensatz zum Düsenstrahlspektrum zeigen die beiden untersuchten Anregungsübergänge in Heliumtröpfchen jeweils dieselbe markante Feinstruktur, die sich über einen Frequenzbereich von ca. 8 cm⁻¹ erstreckt. Die jeweils röteste Linie der Feinstrukturen beider Übergänge wurde dem rein molekularen Übergang zugeordnet, die dazu blauverschobenen Signale wurden einer Phononenseitenbande zugeschrieben, die in diesem Falle von Übergängen der direkten, nicht-superfluiden Heliumschale gebildet wird, die an den molekularen Übergang gekoppelt sind.

Nach Anregung auf den verschiedenen Linien der Feinstruktur beider untersuchter Anregungsübergänge des Perylens in Heliumtröpfchen wurden Emissionsspektren gemessen. Dabei stellte sich heraus, daß unabhängig von der Anregungsenergie alle Emissionsübergänge stets dieselben Frequenzen aufweisen. Der Ursprung aller Emissionsspektren weist dieselbe Übergangsfrequenz auf wie die röteste Linie der Feinstruktur im Ursprung des Anregungsspektrums (siehe Abbildung 10.2). Die aus den Emissionsspektren ermittelten Schwingungsfrequenzen des elektronischen Grundzustandes von Perylen unterscheiden sich kaum von den bekannten Werten aus dem Düsenstrahl. Auch hier zeigt sich wieder der geringe Einfluß der Heliumumgebung auf die Schwingungsfrequenzen eingelagelter Teilchen. Alle Emissionssignale bestehen aus einer scharfen Linie, deren Form der Apparatefunktion entspricht und die dem rein molekularen Übergang zugeordnet wurde, und aus einem dazu rotverschobenen Fuß mit zwei Signalmaxima. Dieser rotverschobene Fuß wurde einer Phononenseitenbande zugeschrieben, die genauso wie bei den beiden Anregungsübergängen von Elementaranregungen der durch die van-der-Waals-Wechselwirkung

des eingelagerten Perylens mit dem Helium beeinflußten Heliumumgebung gebildet wird. In einem Vergleich der Phononenseitenbanden der Moleküle Perylen, Tetracen, Pentacen und Phthalocyanin zeigte sich, daß Phononenseitenbanden generell in Emissionsspektren beobachtet werden. Aus einer Gegenüberstellung der Ursprünge des Anregungs- und des Emissionsspektrums (siehe Abbildung 10.6) wurde geschlossen, daß unabhängig von der Anregungsenergie Emission stets aus dem tiefsten Zustand von S_1 erfolgt, der durch Anregung auf der rötesten Linie der Feinstruktur im Ursprung direkt besetzt werden kann, und daß deshalb die Emissionsspektren stets dieselben Übergangsfrequenzen aufweisen. Nach Anregung auf einer anderen Linie als der rötesten Linie des Ursprungs findet folglich zunächst eine Dissipation der Überschußenergie in das Heliumtröpfchen statt, bevor Emission sichtbar wird. Eine Vervielfachung der Emissionsspektren ähnlich der die in den Emissionsspektren der Moleküle Phthalocyanin, Phthalocyanin-Ar₁ und Mg-Phthalocyanin in Heliumtröpfchen gefunden wurde, wurde beim Perylen in Heliumtröpfchen nicht beobachtet.

11 3-Hydroxyflavon in Heliumtröpfchen

11.1 Einleitung

Die Photochemie des 3-Hydroxyflavons ist bereits seit 25 Jahren Gegenstand der Forschung [SK79]. Dieses Molekül gilt als Prototyp für solche Substanzen, die nach elektronischer Anregung tautomerisieren. In der vorliegenden Arbeit dient 3-Hydroxyflavon als Beispielsubstanz, an der die zu erwartenden Vorteile aufgezeigt werden sollen, die eine Untersuchung von dessen Photochemie in Heliumtröpfchen bietet. Zunächst werden die bisher bekannten photochemischen Eigenschaften des 3-Hydroxyflavons zusammengefaßt. Daran anschließend werden die Fragestellungen erläutert, die in Heliumtröpfchen geeigneterweise untersucht werden können.

3-Hydroxyflavon zeigt nach elektronischer Anregung in den S_1 -Zustand im Ultravioletten (um 350 nm) bei Abwesenheit von polaren Lösungsmitteln ausschließlich Emission im grünen Wellenlängenbereich um 500 nm. Diese Beobachtung wurde unter den verschiedensten Umständen gemacht: beim isolierten Molekül [IK82, ED89, IFI92], bei einer Lösung in 2-Methylbutan bei Raumtemperatur [SK79], bei Einlagerung in Methylcyclohexan-Glass bei 77 K [MK83, MK84a], bei Einbettung in einer Schpoliskmatrix bei 77 K und 10 K [MK84b, BAG02] sowie bei Einlagerung in festem Argon bei 10 K [BK87]. 3-Hydroxyflavon weist also in allen Fällen eine Stokes-Verschiebung von ca. 8000 cm^{-1} auf. Die Ursache für diesen Effekt liegt in einem intramolekularen Protonentransfer im elektronisch angeregten Zustand [SK79] (englisch: *excited state intramolecular proton transfer ESIPT*) (siehe Abbildung 11.1). Nach Anregung der Normalform des Moleküls im Ultravioletten in den elektronisch angeregten Zustand N^* bildet sich durch Protonentransfer die tautomere Form ebenfalls im elektronisch angeregten Zustand T^* . Dessen Emission in den elektronischen Grundzustand T ist um ca. 8000 cm^{-1} bezüglich der Anregung der Normalform rotverschoben. Im Zustand T lagert sich das Tautomere in einer Protonenrückübertragung wieder in die Normalform N um (englisch: *back proton transfer BPT*).

Es ist bereits lange bekannt, daß in Gegenwart von polaren Lösungsmitteln, wie zum Beispiel Wasser oder verschiedenen Alkoholen, nach Anregung im Ultravioletten eine duale Fluoreszenz des 3-Hydroxyflavons in den beiden Wellenlängenbereichen um 400 nm sowie um 500 nm beobachtet wird [MK83, MK84a]. Dieses Verhalten wurde unter den unterschiedlichsten Bedingungen gefunden: in einer Methylcyclohexan-Glass-Matrix bei 77 K mit Spuren von Wasser [MK83, MK84a], in protischen Lösungsmitteln bei Raumtemperatur [SB85] und in einer Argonmatrix mit geringen Mengen an Wasser, Methanol oder Ethanol bei 30 K [BK87]. Im Düsenstrahl zeigt der Komplex aus 3-Hydroxyflavon

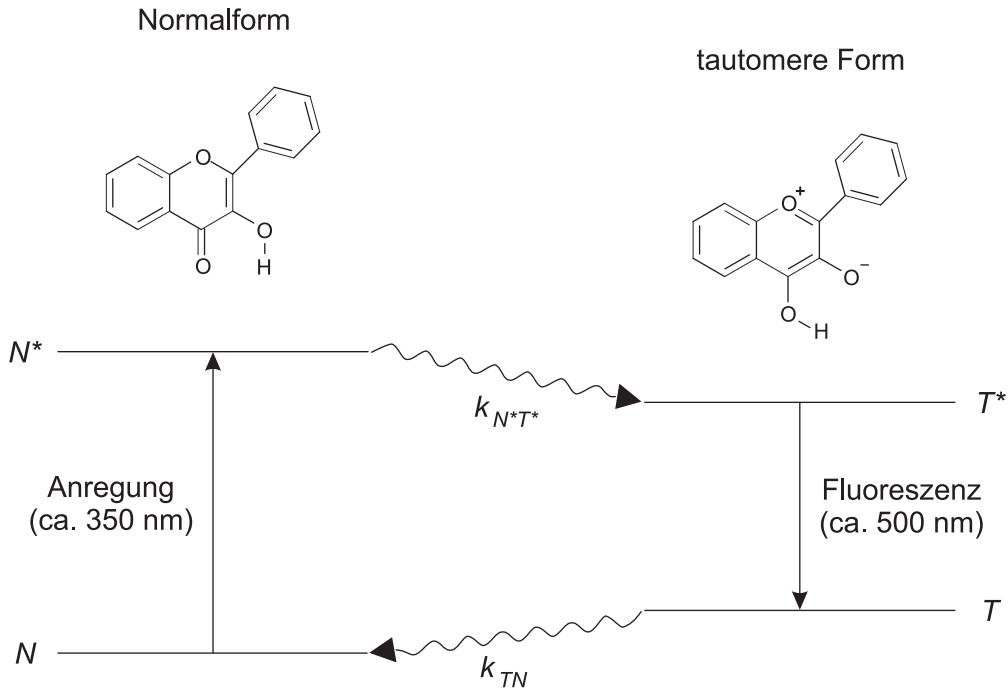


Abb. 11.1: Photochemie des 3-Hydroxyflavons.

mit einem oder mit zwei Wassermolekülen nach Anregung im Ultravioletten ausschließlich Emission um 400 nm und keinerlei Emission um 500 nm [IFI92]. Diese Beobachtungen werden damit erklärt, daß polare Lösungsmittel den Protonentransfer des 3-Hydroxyflavons im elektronisch angeregten Zustand teilweise oder vollständig unterbinden und daß deshalb neben der tautomeren Emission um 500 nm auch die dazu blauverschobene Emission der Normalform um 400 nm sichtbar wird.

Sehr viele Messungen wurden unternommen, um die Geschwindigkeitskonstante $k_{N^*T^*}$ (siehe Abbildung 11.1) des Protonentransfers im elektronisch angeregten Zustand zu bestimmen. Dazu wurden zwei verschiedene Ansätze verfolgt:

(1) In zeitaufgelösten Messungen wurde nach elektronischer Anregung der Normalform die Anstiegszeit der Fluoreszenz um 500 nm beziehungsweise die Anstiegszeit von transiente Absorption, die dem Zustand T^* zugeordnet wurde, beobachtet. Die transiente Absorption nach elektronischer Anregung von 3-Hydroxyflavon in Methylcyclohexan bei Raumtemperatur steigt biexponentiell an mit Zeitkonstanten von 210(± 30) fs und 9,3($\pm 0,5$) ps bei 620 nm [SPH92]; 160 fs und 10,5 ps bei 603 nm [MBED93]; sowie < 100 fs und 1,6 ps bei Nachweis auf 620 nm [ABOB⁺01]. Die offensichtlichen Abweichungen werden als apparativ bedingte Ungenauigkeiten interpretiert [ABOB⁺01]. Ein Wechsel des Lösungsmittels ändert nicht die generelle Beobachtung eines biexponentiellen Anstiegs, sondern wirkt sich lediglich geringfügig auf die absoluten Zeitkonstanten aus [ABOB⁺01].

(2) Unter der Annahme, daß der Protonentransfer in den Zustand T^* den mit Abstand schnellsten Entvölkerungsprozeß des Zustandes N^* darstellt, entspricht die Lebensdauer von N^* der Zeit, die für eben diesen Protonentransfer benötigt wird. Aus der Linienbreite des Anregungsspektrums der Normalform schließlich konnte die Lebensdauer des Zustandes N^* und damit die Geschwindigkeitskonstante $k_{N^*T^*}$ bestimmt werden. Sowohl im Düsenstrahl [ED89] als auch in einer Schpolskimatix [BAG02] wurden die Linienbreiten des Anregungsspektrums der Normalform des 3-Hydroxyflavons ermittelt. Im Düsenstrahl war es möglich, eine Lorentzfunktion an einige Übergänge des Anregungsspektrums anzupassen. Damit konnten die Lebensdauern der verschiedenen vibronischen Zustände von N^* zu 1,3 bis 2,0 ps bestimmt werden [ED89]. Der Schwingungsgrundzustand von N^* weist eine Lebensdauer von 1,4 ps auf [ED89]. In der Schpolskimatix war eine Anpassung mit einer Lorentzfunktion nicht möglich, da keine vollständig lagenselektiven Spektren aufgenommen werden konnten. Die Linien wiesen also neben der homogenen eine nicht zu vernachlässigende inhomogene Verbreiterung auf. Eine Abschätzung der homogenen Linienbreite lieferte eine Lebensdauer des Zustandes N^* von $39(\pm 10)$ fs [BAG02]. Dieser Wert ist ungefähr einen Faktor 10 größer als der im Düsenstrahl bestimmte [ED89], jedoch wird in [BAG02] nicht auf diese Diskrepanz eingegangen. Die auf diese Art bestimmten Lebensdauern im Düsenstrahl sowie in der Schpolskimatix können, wie oben erläutert wurde, als Zeitkonstante des Protonentransfers gedeutet werden.

Die Lebensdauer der Zustandes T^* konnte aus der Abklingzeit der tautomeren Fluoreszenz ermittelt werden. In verschiedenen Lösungsmitteln bei Raumtemperatur wurden Werte um ca. 4,0 ns gemessen (siehe Aufstellung in [Dic90]). Im Düsenstrahl wurden Abklingzeiten zwischen 8 [Dic90] und 14-15 ns [IFI92] beobachtet. Der elektronisch angeregte Zustand der tautomeren Form T^* lebt also mindestens 1000 Mal länger als der elektronisch angeregte Zustand der Normalform N^* .

Unter der Annahme, daß die Protonenrückübertragung, die vom elektronischen Grundzustand der tautomeren Form T in den elektronischen Grundzustand der Normalform N führt, den einzigen Zerfallsprozeß des Zustandes T darstellt, kann durch Messung der Lebensdauer von T indirekt die Geschwindigkeitskonstante k_{TN} dieser Protonenrückübertragung ermittelt werden. In [DSA86] wird ein Experiment beschrieben, bei dem durch stimulierte Emission versucht wurde, den Zustand T zu bevölkern. Es stellte sich heraus, daß dieser Zustand innerhalb der Dauer des Laserpulses von 30 ps zerfällt. Damit konnte eine obere Grenze von 30 ps für die Lebensdauer des Zustandes T und damit für die Zeitkonstante der Protonenrückübertragung angegeben werden. In anderen Experimenten wurde der Ansatz verfolgt, aus der homogenen Linienbreite des Emissionsspektrums, das im Zustand T^* startet und im Zustand T endet, bei Kenntnis der Lebensdauer von T^* die Lebensdauer des Grundzustandes T zu bestimmen [BK87, BAG02]. Solch eine Messung setzt voraus, daß es gelingt, Spektren aufzunehmen, die eine gegenüber der homogenen Linienbreite geringe inhomogene Verbreiterung aufweisen. Außerdem sollte Emission von einem definierten Zustand von T^* ausgehen, beispielsweise dem Schwingungsgrundzustand, damit die verschiedenen Linien des Emissionsspektrums spektral nicht überlappen und damit die Lebensdauer eines definierten Zustandes angegeben werden kann. In kalten

Matrizen ist zumindest die zweite Voraussetzung gewährleistet, da die Überschußenergie des Moleküls im Zustand T^* , die nach dem Protonentransfer aus dem Zustand N^* vorhanden ist, in die Umgebung dissipieren kann. Sowohl in einer Argonmatrix [BK87] als auch in einer Schpolskimatriz [BAG02] wurden Emissionsspektren des 3-Hydroxyflavons aufgenommen. Eine exakte Bestimmung der homogenen Linienbreite der Emissionsübergänge war in beiden Matrizen jedoch nicht möglich, da die Linien in beiden Fällen eine nicht zu vernachlässigende inhomogene Verbreiterung aufwiesen. Eine Abschätzung der homogenen Linienbreite des Emissionsspektrums lieferte eine Lebensdauer des Zustandes T und damit eine Zeitkonstante für die Protonenrückübertragung von 60 fs in einer Argonmatrix [BK87] und von 210(± 30) fs in einer Schpolskimatriz [BAG02].

Zur Beantwortung von zwei verschiedenen Fragestellungen der Photochemie des 3-Hydroxyflavons bietet die Spektroskopie in Heliumtröpfchen nach allen Erwartungen deutliche Vorteile gegenüber dem Düsenstrahl und klassischen Feststoffmatrizen:

(1) Genauso wie eine Schpolskimatriz oder eine Argonmatrix besitzen auch die Heliumtröpfchen die Eigenschaft, Überschußenergie von eingelagerten Teilchen aufzunehmen, wie es in dieser Arbeit an vielen Beispielen gezeigt wurde. Außerdem weisen die elektronischen Spektren in Heliumtröpfchen nur eine geringe inhomogene Verbreiterung auf. In den Anregungsspektren des Phthalocyanins in Heliumtröpfchen zeigten einzelne Linien Lorentzprofile mit Linienbreiten von $0,125 \text{ cm}^{-1}$ (siehe Abbildung 5.6). Unter der Annahme, daß der Zustand T eine Lebensdauer von 210 fs aufweist, wie es in einer Schpolskimatriz gemessen worden ist [BAG02], und der Zustand T^* eine Lebensdauer von wenigen Nanosekunden [Dic90], besitzen die Emissionslinien des Überganges von T^* nach T eine homogene Linienbreite von ca. 25 cm^{-1} . Alle zu erwartenden Inhomogenitäten in Molekülspektren in Heliumtröpfchen sind dagegen zu vernachlässigbar. Folglich ist insgesamt zu erwarten, daß in Heliumtröpfchen Emission nur vom Schwingungsgrundzustand des Zustandes T^* ausgeht und daß die Linien eine homogene Linienbreite besitzen, die groß ist im Vergleich zu den in Heliumtröpfchen bislang gefundenen inhomogenen Linienbreiten. Die Emission des Tautomeren ($T^* \rightarrow T$) wird auch in Heliumtröpfchen bei ca. 500 nm ($= 20000 \text{ cm}^{-1}$) erwartet, da die bislang in Heliumtröpfchen gefundenen Verschiebungen elektronischer Übergänge lediglich in der Größenordnung von maximal 100 cm^{-1} lagen [SV01]. Die apparativ bedingte Linienbreite des Spektrographen bei dieser Frequenz kann folgendermaßen abgeschätzt werden: Bei $15088,9 \text{ cm}^{-1}$ besitzt die Apparatefunktion des Spektrographen bei Benutzung des Gitters mit 1200 Strichen pro mm eine Linienbreite von $1,9 \text{ cm}^{-1}$ (siehe Abbildung 5.10), bei $18630,5 \text{ cm}^{-1}$ entsprechend eine Linienbreite von $3,6 \text{ cm}^{-1}$ (siehe Abbildung 9.1). Bei 20000 cm^{-1} sollte deshalb nach einer Extrapolation aus diesen beiden Wertepaaren eine apparativ bedingte Linienbreite von 4 bis 5 cm^{-1} erwartet werden. Solch eine Breite ist klein gegen die erwartete homogene Linienbreite von 25 cm^{-1} . Deshalb sollte mit der vorhandenen Apparatur die Bestimmung der homogenen Linienbreite im Emissionsspektrum und damit indirekt eine Messung der Ratenkonstanten k_{TN} mit einer höheren Genauigkeit möglich sein, als dies in Feststoffmatrizen erreicht werden konnte.

(2) Das zweite Experiment, das in Heliumtröpfchen durchgeführt werden soll, beleuch-

tet Lösungsmittelleffekte der Tautomerisierung. Insbesondere soll die Frage beantwortet werden, ob bei Komplexen aus 3-Hydroxyflavon und Wasser ein Protonentransfer im elektronisch angeregten Zustand stattfindet oder nicht. Diese Frage kann danach entschieden werden, ob tautomere Fluoreszenz (um 500 nm) oder Fluoreszenz der Normalform (um 400 nm) nach Anregung der Normalform im Ultravioletten registriert wird. Der Vorteil, den die Heliumtröpfchen bei der Untersuchung dieser Frage bieten, besteht darin, daß durch sukzessives Einlagern von Molekülen heteromolekulare Komplexe mit variabler Stöchiometrie bei 0,38 K gebildet werden können. In dieser Arbeit wurde dies an den Komplexen aus Phthalocyanin und Argon demonstriert (siehe Kapitel 6). Eine Analyse der Intensitätsabhängigkeit der Emissionssignale von der Teilchendichte in der Einlagerungszelle nach dem im Kapitel 3.4 beschriebenen Verfahren erlaubt eine definitive Aussage darüber, welche stöchiometrische Zusammensetzung der eingebettete Komplex besitzt. Damit ergibt sich in Heliumtröpfchen die Möglichkeit, den Einfluß einzelner Lösungsmittelmoleküle auf die Photochemie des 3-Hydroxyflavons zu untersuchen. Die Frage, bei welchen Komplexen aus 3-Hydroxyflavon und Wasser Protonentransfer im elektronisch angeregten Zustand vorkommt, ist insofern interessant, als daß im Düsenstrahl überhaupt kein Protonentransfer bei Komplexen aus 3-Hydroxyflavon und einem oder zwei Wassermolekülen stattfindet [IFI92]; in der Argonmatrix hingegen gibt es Hinweise darauf, daß Komplexe aus 3-Hydroxyflavon und einem Wassermolekül Protonentransfer zeigen, Komplexe aus 3-Hydroxyflavon und zwei Wassermolekülen dagegen nicht [BK87].

11.2 Emissionsspektrum des 3-Hydroxyflavons

In dem Wellenlängenbereich des elektronischen Ursprungs des 3-Hydroxyflavons um 350 nm ($\approx 28600 \text{ cm}^{-1}$) stand kein durchstimmbarer Laser zur Verfügung. Deshalb konnte nur mit den festen Frequenzen des Ar^+ -Lasers angeregt werden (27480, 28480, 29900, 29980 cm^{-1}). Nach Anregung bei 28480 cm^{-1} wird das in der Abbildung 11.2 gezeigte Emissionsspektrum des 3-Hydroxyflavons in Heliumtröpfchen beobachtet. Die Heliumtröpfchen wurden bei einem Stagnationsdruck von 20 bar und einer Düsentemperatur von 14,5 K produziert. Sie hatten damit eine mittlere Größe \bar{N} von circa 4500 Heliumatomen [Sch93]. Bei dieser Größe wiesen die Linien der einzelnen Übergänge im Emissionspektrum die geringste Breite auf. Das Signal bei der Anregungsfrequenz in der Abbildung 11.2 kann vollständig dem Streulicht der Lasers zugeordnet werden. Emission des 3-Hydroxyflavons in Heliumtröpfchen wird nach Anregung im Ultravioletten ausschließlich im Wellenlängenbereich $\geq 490 \text{ nm}$ beobachtet. Daraus wird geschlossen, daß ausschließlich die tautomere Form des Moleküls emittiert. Auch bei der tiefen Temperatur der Heliumtröpfchen von 0,38 K folgt auf elektronische Anregung ein vollständiger Protonentransfer des 3-Hydroxyflavons. Das weist darauf hin, daß für diese Umlagerung keine Barriere überwunden werden muß.

Bei einer Anregungsfrequenz von 27480 cm^{-1} wurde im Heliumtröpfchen keine Emission des 3-Hydroxyflavons mehr gemessen. Der Ursprung des Anregungsspektrums von 3-Hydroxyflavon in Heliumtröpfchen liegt also in dem Intervall von 27480 bis 28480 cm^{-1} .

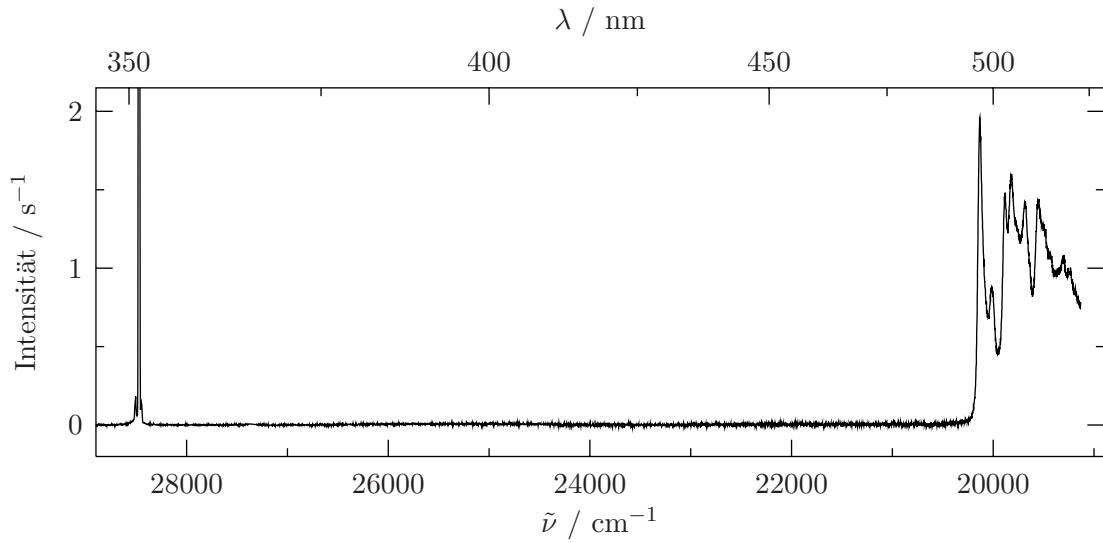


Abb. 11.2: Emissionsspektrum des 3-Hydroxyflavons in Heliumtröpfchen ($\bar{N} \approx 4500$) nach Anregung bei 28480 cm^{-1} . Das Signal bei dieser Frequenz ist Streulicht vom Laser.

Im Düsenstrahl liegt der Ursprung des Anregungsspektrums von 3-Hydroxyflavon bei einer Frequenz von $28080,3 \text{ cm}^{-1}$ [ED89]. Nach Anregung bei 29900 oder 29980 cm^{-1} wird dasselbe Emissionsspektrum gemessen wie nach Anregung bei 28480 cm^{-1} . Zusätzlich auf das eingelagerte Teilchen übertragene Energie wird also an das Tröpfchen abgegeben, bevor Emission erfolgt. Deshalb kann davon ausgegangen werden, daß das Emissionsspektrum unabhängig von der Anregungsenergie stets vom tiefsten Schwingungszustand des elektronisch angeregten tautomeren Zustandes T^* ausgeht. Der Ursprung des Emissionsspektrums bei 20132 cm^{-1} wird somit dem Übergang vom tiefsten Schwingungszustand von T^* in den tiefsten Schwingungszustand von T zugeordnet. Der Ursprung des Emissionsspektrums in Heliumtröpfchen ist um ca. 640 beziehungsweise 710 cm^{-1} gegenüber den Ursprüngen der beiden Einbaulagen in einer Schpolskimatix ins Blaue verschoben [BAG02]. Im Vergleich zum Ursprung des Emissionsspektrums in einer Argonmatrix beträgt die Verschiebung 380 cm^{-1} ins Blaue [BK87].

In der Abbildung 11.3 ist das Emissionsspektrum des 3-Hydroxyflavons in Heliumtröpfchen im Spektralbereich von 20800 bis 17000 cm^{-1} nach Anregung bei 28480 cm^{-1} dargestellt. Bei starker Erhöhung der Einlagerungsdichte verändern sich die Intensitäten der Linien über den gesamten Spektralbereich des Emissionsspektrums hinweg unterschiedlich stark. Offenbar wurden bei den verwendeten Anregungsenergien bei höherer Einlagerungsdichte auch 3-Hydroxyflavon-Dimere angeregt, die Emission im untersuchten Spektralbereich aufweisen. Die beiden Spektren in den Abbildungen 11.2 und 11.3 wurden bei niedriger Einlagerungsdichte gemessen, bei der die Intensität des gesamten Emissionsspektrums linear auf geringe Änderungen der Einlagerungsdichte reagiert. Deshalb werden alle Übergänge in den Abbildungen 11.2 und 11.3 dem 3-Hydroxyflavon-Monomer zugeord-

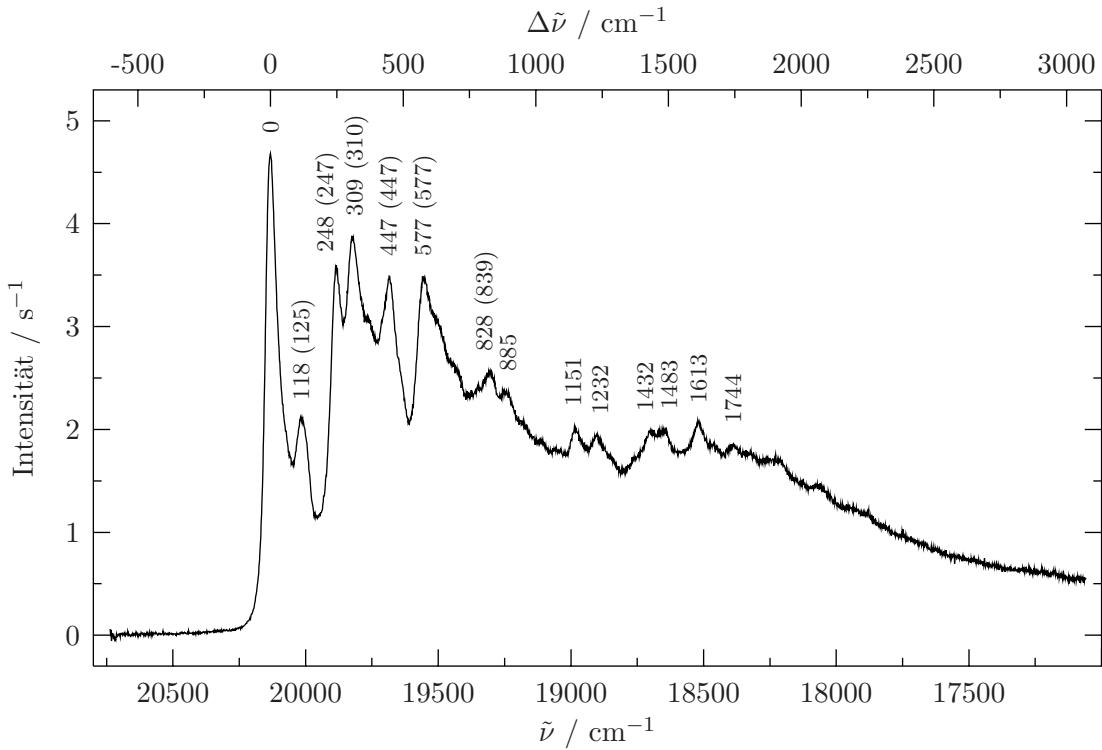


Abb. 11.3: Emissionsspektrum des 3-Hydroxyflavons in Heliumtröpfchen ($\bar{N} = 4500$) im Spektralbereich von 20800 bis 17000 cm^{-1} nach Anregung auf 28480 cm^{-1} . Die Zahlen geben die Schwingungsfrequenzen bezogen auf den Ursprung bei 20132 cm^{-1} an. Die Werte in Klammern sind die Schwingungsfrequenzen, die in einer Schpolskimatrix gemessen worden sind [BAG02].

net. Die Übergänge rotverschoben zum Ursprung bei 20132 cm^{-1} werden Übergängen aus dem Schwingungsgrundzustand von T^* in die verschiedenen Schwingungszustände des Zustandes T zugeschrieben. In der Abbildung 11.3 sind die Schwingungsfrequenzen einzelner Linien angegeben. Zum Vergleich sind in Klammern, soweit vorhanden, die entsprechenden Werte aus einer Schpolskimatrix aufgeführt [BAG02].

11.2.1 Ermittlung der homogenen Linienbreite

Eine Linienform, die ausschließlich durch die Lebensdauern der am Übergang beteiligten Zustände bestimmt wird, ist vollständig mit einer Lorentzfunktion beschreibbar. Wie es in der Abbildung 11.3 zu erkennen ist, sind die einzelnen Linien des Emissionsspektrums nicht völlig voneinander getrennt. Zur Bestimmung der homogenen Linienbreite wurde deshalb die blaue Flanke des Ursprungs des Emissionsspektrums bis zum Maximum bei 20132 cm^{-1} ausgewertet, da in diesem Bereich die Überlappung mehrerer Übergänge ausgeschlossen werden kann. In der Abbildung 11.4 (a) ist das Ergebnis einer Lorentzanpassung zu sehen. Die angepaßte Funktion ist über das Maximum des Ur-

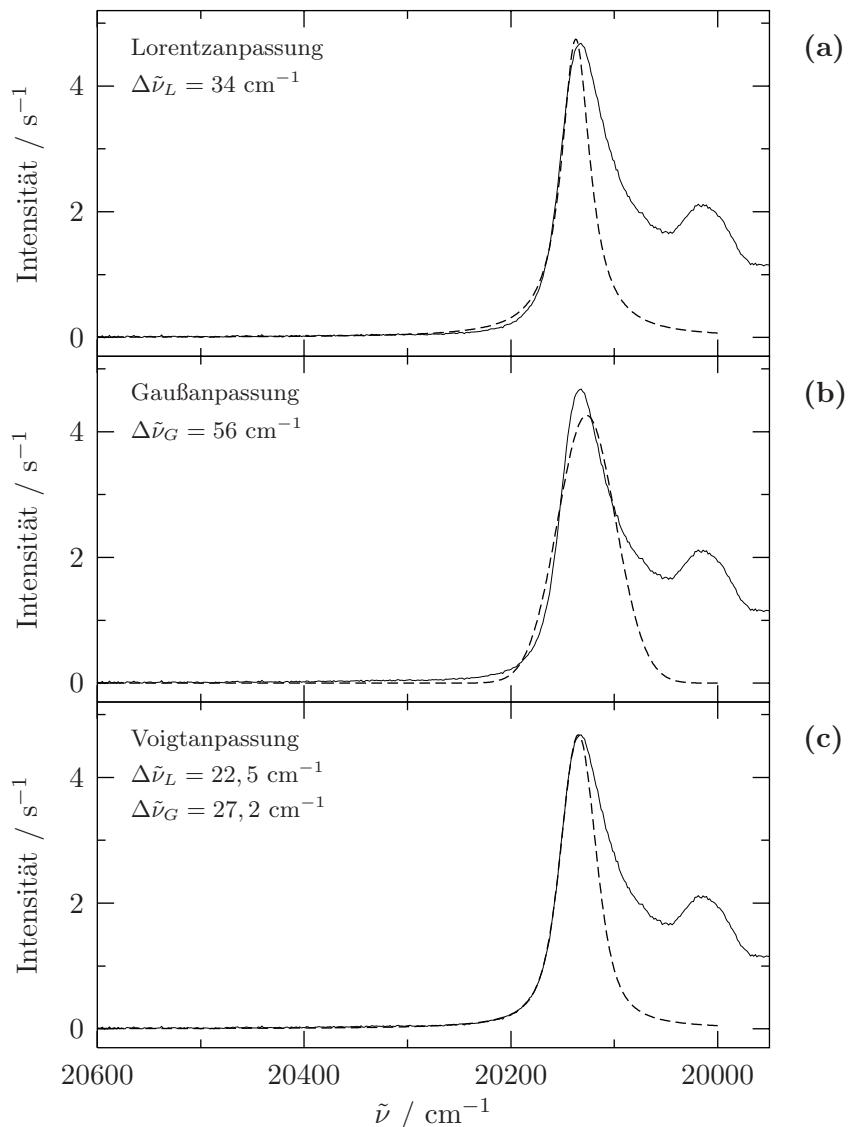


Abb. 11.4: (a) Anpassung einer Lorentzfunktion, (b) einer Gaußfunktion und (c) einer Voigtfunktion an die blaue Flanke des Ursprungs bis zum Maximum des Signals bei 20132 cm^{-1} . Die gestrichelten Kurven sind die Ergebnisse der Anpassungen an die gemessene Linienform (durchgezogene Linie). Die jeweils ermittelten Halbwertsbreiten sind angegeben.

sprungs hinaus bis zu einer Frequenz von 20000 cm^{-1} extrapoliert worden. Maximum und Fuß der gemessenen Linienform können durch die Lorentzfunktion nicht perfekt wiedergegeben werden. Die gleiche Anpassung der gemessenen Signalform mit einer Gaußfunktion (Abbildung 11.4 (b)) zeigt ein deutlich schlechteres Simulationsergebnis. Mit einer Voigtfunktion schließlich, die eine Faltung einer Lorentzfunktion und einer Gaußfunktion

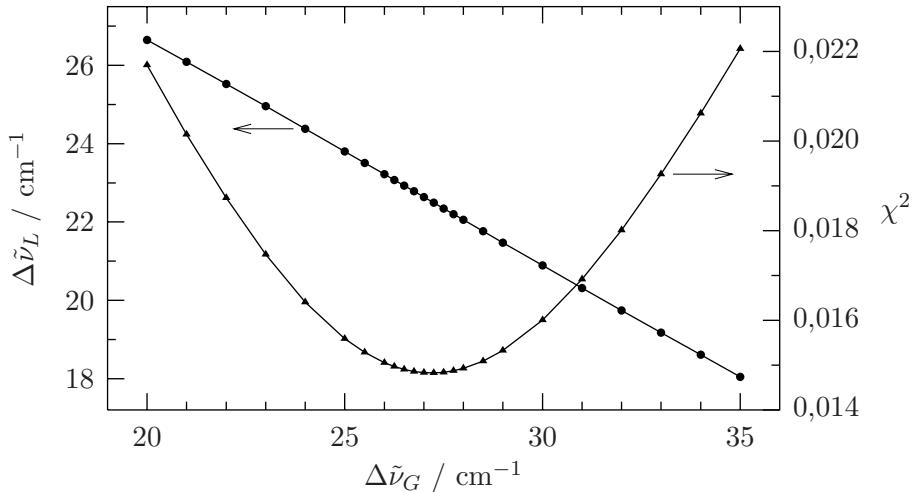


Abb. 11.5: Aufgetragen gegen die Gaußbreite $\Delta\tilde{\nu}_G$ sind χ^2 auf der rechten Skala und die Lorentzbreite $\Delta\tilde{\nu}_L$ auf der linken Skala, die sich bei der Anpassung einer Voigt-funktion an die gemessene Linienform ergeben (vergleiche Abbildung 11.4 (c)).

darstellt, lässt sich die gemessene Linienform sehr gut beschreiben (Abbildung 11.4 (c)). Bei der Anpassung einer Voigt-funktion müssen zwei Linienbreiten, die Lorentzbreite $\Delta\tilde{\nu}_L$ und die Gaußbreite $\Delta\tilde{\nu}_G$, in einer gemeinsamen Anpassung optimiert werden. Der Parameterraum ist zweidimensional. Bei Vorgabe der Gaußbreite wurde ausschließlich die Lorentzbreite bei der Simulation des Linienform optimiert. Die Größe χ^2 ist ein Maß für die Güte der Anpassung. χ^2 zeigt ein ausgeprägtes Minimum bei einer Gaußbreite von $\Delta\tilde{\nu}_G = 27,2(\pm 0,5) \text{ cm}^{-1}$ und einer Lorentzbreite von $\Delta\tilde{\nu}_L = 22,5(\pm 0,3) \text{ cm}^{-1}$ (siehe Abbildung 11.5). Mit den beiden Voraussetzungen, daß die Protonenrückübertragung der einzige Entvölkerungsprozeß des Zustandes T ist und daß die Lebensdauer des Zustandes T^* im Nanosekundenbereich liegt, kann aus der Lorentzbreite die Zeitkonstante $\tau = 236 \pm 6 \text{ fs}$ der Protonenrückübertragung ermittelt werden. Im Rahmen der Fehlergrenzen deckt sich das Ergebnis aus dem Schpolskimatrix-Spektrum von $210(\pm 30) \text{ fs}$ [BAG02] mit dem Resultat aus Heliumtröpfchen.

Es bleibt festzuhalten, daß die Linienformanalyse des Ursprungs der tautomeren Emission einen inhomogenen Beitrag aufweist, dessen Breite von $27,2(\pm 0,5) \text{ cm}^{-1}$ deutlich über der Breite der Apparatefunktion von 4 bis 5 cm^{-1} liegt. Zur Klärung der Ursachen sollte das Anregungsspektrum aufgenommen werden, um die inhomogene Verbreiterung der Linien zu untersuchen. Dies war mit den zur Verfügung stehenden Lasersystemen nicht möglich.

11.3 Komplexe aus 3-Hydroxyflavon und Wasser

Zur Untersuchung der Komplexe aus 3-Hydroxyflavon und Wasser wurden zusätzlich zum 3-Hydroxyflavon in der zweiten Einlagerungszelle Wassermoleküle in die Tröpfchen

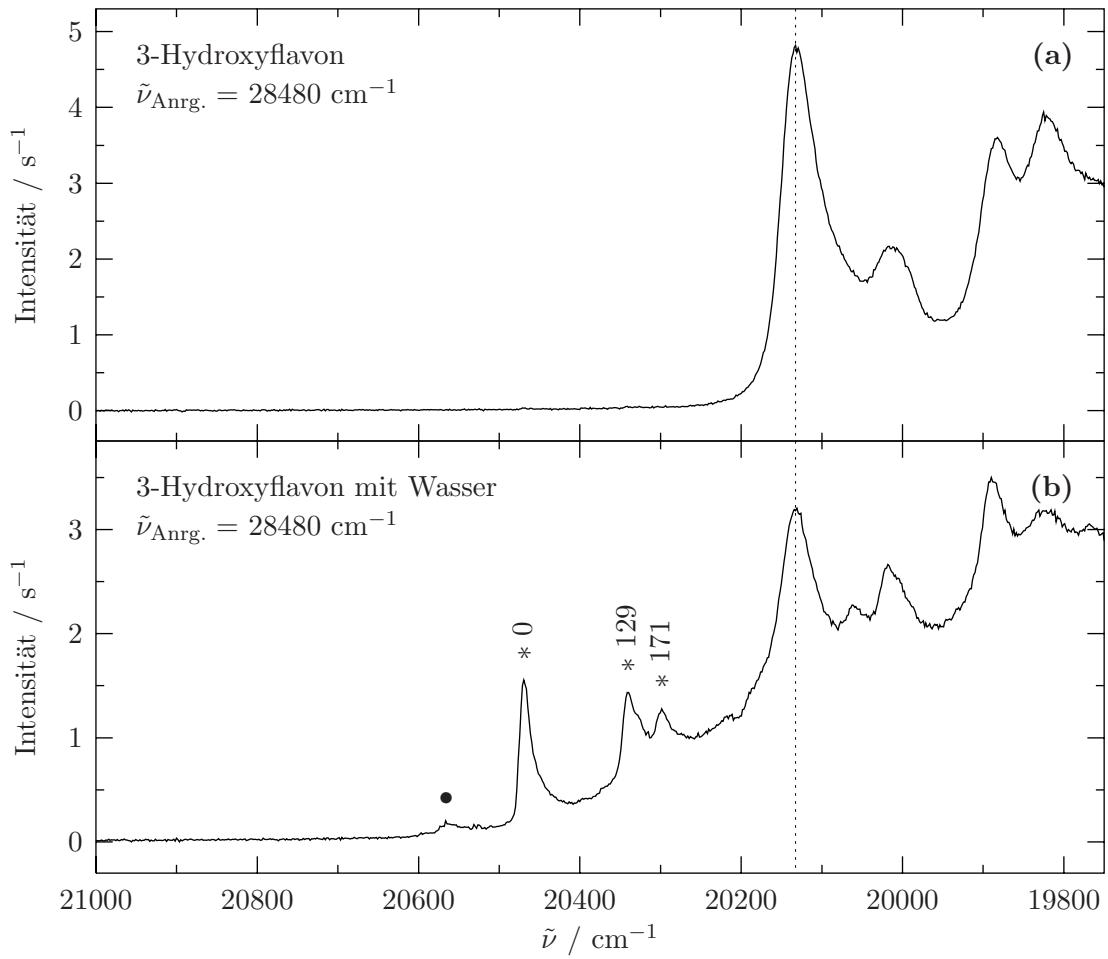


Abb. 11.6: (a) Emissionsspektrum des 3-Hydroxyflavons in Heliumtröpfchen ($\bar{N} \approx 4500$) nach Anregung bei 28480 cm^{-1} . (b) Emissionsspektrum der Komplexe aus 3-Hydroxyflavon und Wasser in Heliumtröpfchen ($\bar{N} \approx 4500$) nach Anregung bei 28480 cm^{-1} . Zusätzlich zu den Signalen des reinen 3-Hydroxyflavons (vergleiche (a)) werden Linien sichtbar, die dem Komplex aus 3-Hydroxyflavon mit *einem* Wassermolekül (*) und dem Komplex aus 3-Hydroxyflavon mit *zwei* Wassermolekülen (●) zugeordnet werden konnten. Die Zahlen bei den 3-HF- $(\text{H}_2\text{O})_1$ -Komplexen geben die Schwingungsenergien bezüglich des Ursprungs bei 20470 cm^{-1} an.

eingelagert. Die Einlagerungsdichte von 3-Hydroxyflavon wurde so eingestellt wie zur Aufnahme der in den Abbildungen 11.2 und 11.3 gezeigten Emissionsspektren, so daß die Tröpfchen im wesentlichen mit einem Molekül 3-Hydroxyflavon beladen wurden. Die Wassereinlagerungsdichte wurde mit einem Dosierventil variiert. Die Anregung erfolgte wiederum bei den konstanten Frequenzen des Argon-Ionen-Lasers bei 27480 , 28480 , 29900 und 29980 cm^{-1} . Nach Anregung bei 28480 cm^{-1} wurden mit zunehmender Wassereinlage-

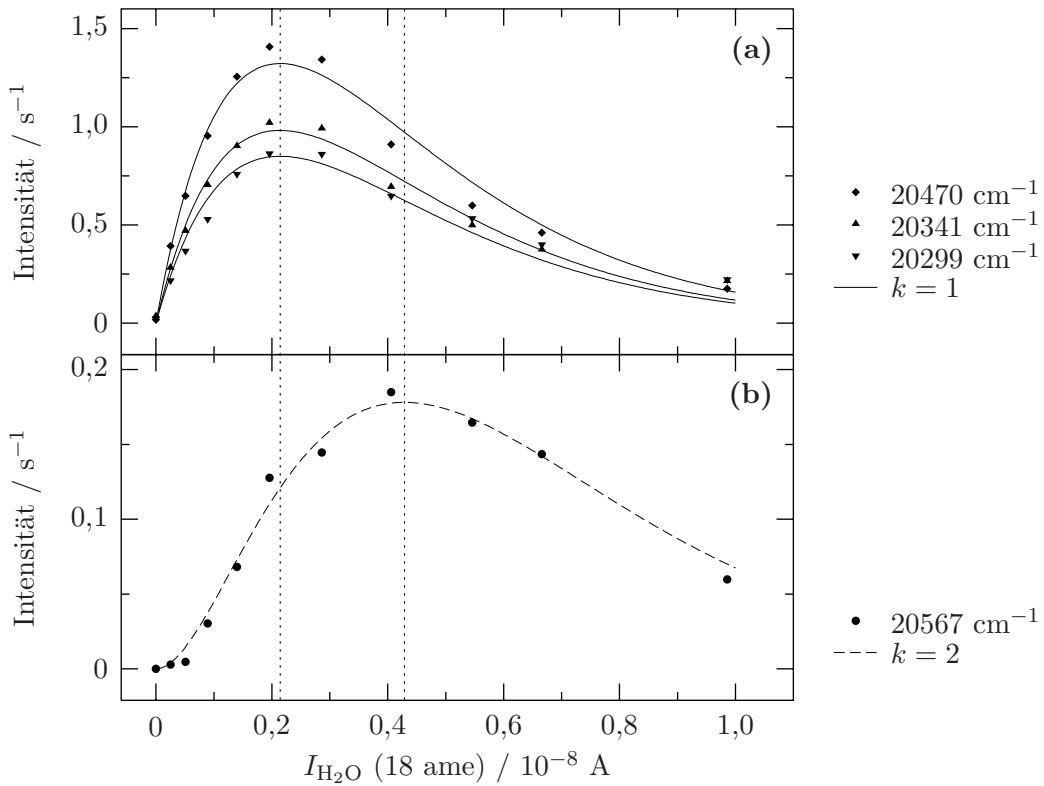


Abb. 11.7: (a) Intensitätsabhängigkeit der drei Signale bei 20470 , 20341 und 20299 cm^{-1} von der Wassereinlagerungsdichte. An die Meßwerte ist eine Funktion nach Gleichung 3.6 für $k = 1$ angepaßt. (b) Intensitätsabhängigkeit der Linie bei 20567 cm^{-1} mit einer Anpassung nach Gleichung 3.6 für $k = 2$.

rungsdichte blauverschoben zum Ursprung des reinen 3-Hydroxyflavons zusätzliche Signale im Emissionsspektrum sichtbar (siehe Abbildung 11.6). Aus der Intensitätsabhängigkeit dieser Signale von der Wassereinlagerungsdichte lassen sich diese Übergänge den Komplexen aus 3-Hydroxyflavon mit einer unterschiedlichen Anzahl von Wassermolekülen zuordnen. Bei der Anregungsfrequenz von 28480 cm^{-1} werden also gleichzeitig reines 3-Hydroxyflavon sowie Komplexe aus 3-Hydroxyflavon mit einer unterschiedlichen Anzahl von Wassermolekülen angeregt.

In der Abbildung 11.7 sind die Intensitäten der vier Übergänge des Emissionsspektrums in der Abbildung 11.6 bei 20470 , 20341 , 20299 und 20567 cm^{-1} gegen die Wassereinlagerungsdichte aufgetragen. Das jeweilige Intensitätsverhalten der drei Linien bei 20470 , 20341 und 20299 cm^{-1} konnte mit einer Poissonverteilung nach der Gleichung 3.6 für $k = 1$ und das des Signals bei 20567 cm^{-1} für $k = 2$ am besten angepaßt werden. Damit wurde gezeigt, daß die drei Übergänge bei 20470 , 20341 und 20299 cm^{-1} zu einem Komplex aus 3-Hydroxyflavon mit *einem* Wassermolekül ($3\text{-HF}\text{-(H}_2\text{O)}_1$) gehören und die Linie bei 20567 cm^{-1} zu einem Komplex aus 3-Hydroxyflavon mit *zwei* Wassermolekülen

$\tilde{\nu}$ / cm^{-1}	k	I_{Spek}^{0k} / s^{-1}	α / A^{-1}	Bemerkung
20470	1	3,593	$4,665 \cdot 10^8$	Abb. 11.7 (a)
20341	1	2,668		
20299	1	2,310		
20567	2	0,658		Abb. 11.7 (b)

Tab. 11.1: Bei der Anpassung der Gleichung 3.6 ermittelte Konstanten. Die zugehörigen Kurven sind in der Abbildung 11.7 aufgetragen.

(3-HF-(H_2O)₂). Die bei der Anpassung ermittelten Konstanten aus der Gleichung 3.6 sind in der Tabelle 11.1 zusammengefaßt. Die gestrichelten, senkrechten Linien in der Abbildung 11.7 markieren die Intensitätsmaxima der Linien des 3-Hydroxyflavon mit einem beziehungsweise mit zwei Wassermolekülen.

Die Beobachtung, daß nach Anregung im Ultravioletten bei 28480 cm^{-1} Emissionssignale von Komplexen aus 3-Hydroxyflavon mit einem oder mit zwei Wassermolekülen im Wellenlängenbereich um 500 nm sichtbar werden, wird als Indiz dafür gewertet, daß auch in diesen Komplexen genauso wie beim reinen 3-Hydroxyflavon ein Protonentransfer im elektronisch angeregten Zustand stattfindet. Bei Anregung mit einer Frequenz von 27480 cm^{-1} wurde bei gleichzeitiger Einlagerung von 3-Hydroxyflavon und Wasser keine Fluoreszenz mehr um 500 nm gemessen. Der Ursprung der Anregungsspektren der Komplexe 3-HF-(H_2O)₁ und 3-HF-(H_2O)₂, deren Emissionslinien in der Abbildung 11.6 (b) zu sehen sind, liegt also in dem Intervall von 27480 bis 28480 cm^{-1} . Bei Anregung auf den beiden Frequenzen bei 29900 oder 29980 cm^{-1} wurde dasselbe Emissionsspektrum beobachtet wie nach Anregung bei 28480 cm^{-1} . Daraus wird wie beim reinen 3-Hydroxyflavon geschlossen, daß die blaueste Emissionslinie des 3-HF-(H_2O)₁ bei 20470 cm^{-1} dem Übergang vom Schwingungsgrundzustand des elektronisch angeregten tautomeren Zustandes in den Schwingungsgrundzustand des elektronischen tautomeren Grundzustandes zugeordnet werden kann und die blaueste Emissionslinie des 3-HF-(H_2O)₂ bei 20567 cm^{-1} dem entsprechenden Übergang bei diesem Komplex. Die Anlagerung eines Wassermoleküls an das 3-Hydroxyflavon bewirkt eine Blauverschiebung des Ursprungs der tautomeren Emission um 338 cm^{-1} . Die Anlagerung von zwei Wassermolekülen an das 3-Hydroxyflavon führt zu einer weiteren Verschiebung des Ursprungs des Emissionsspektrums um 97 cm^{-1} in Blaue. Die Linien bei 20341 und 20299 cm^{-1} , die dieselben Intensitätsabhängigkeiten von der Wassereinlagerungsdichte zeigen wie das Signal bei 20470 cm^{-1} (siehe Abbildung 11.7 (a)), werden Schwingungsübergängen des 3-HF-(H_2O)₁ zugeordnet. In der Abbildung 11.6 (b) sind die Schwingungsfrequenzen dieser beiden Linien angegeben. Schwingungsübergänge des 3-HF-(H_2O)₂ wurden nicht beobachtet.

Vor der Analyse des gesamten Spektralbereiches des Emissionsspektrums der Komplexe aus 3-Hydroxyflavon und Wasser bis hin zur Anregungsfrequenz soll die Linienbreite des Ursprungs des 3-HF-(H_2O)₁-Komplexes bei 20470 cm^{-1} diskutiert werden. Aus dem Spektrum in der Abbildung 11.6 wird eine Halbwertsbreite dieses Überganges von

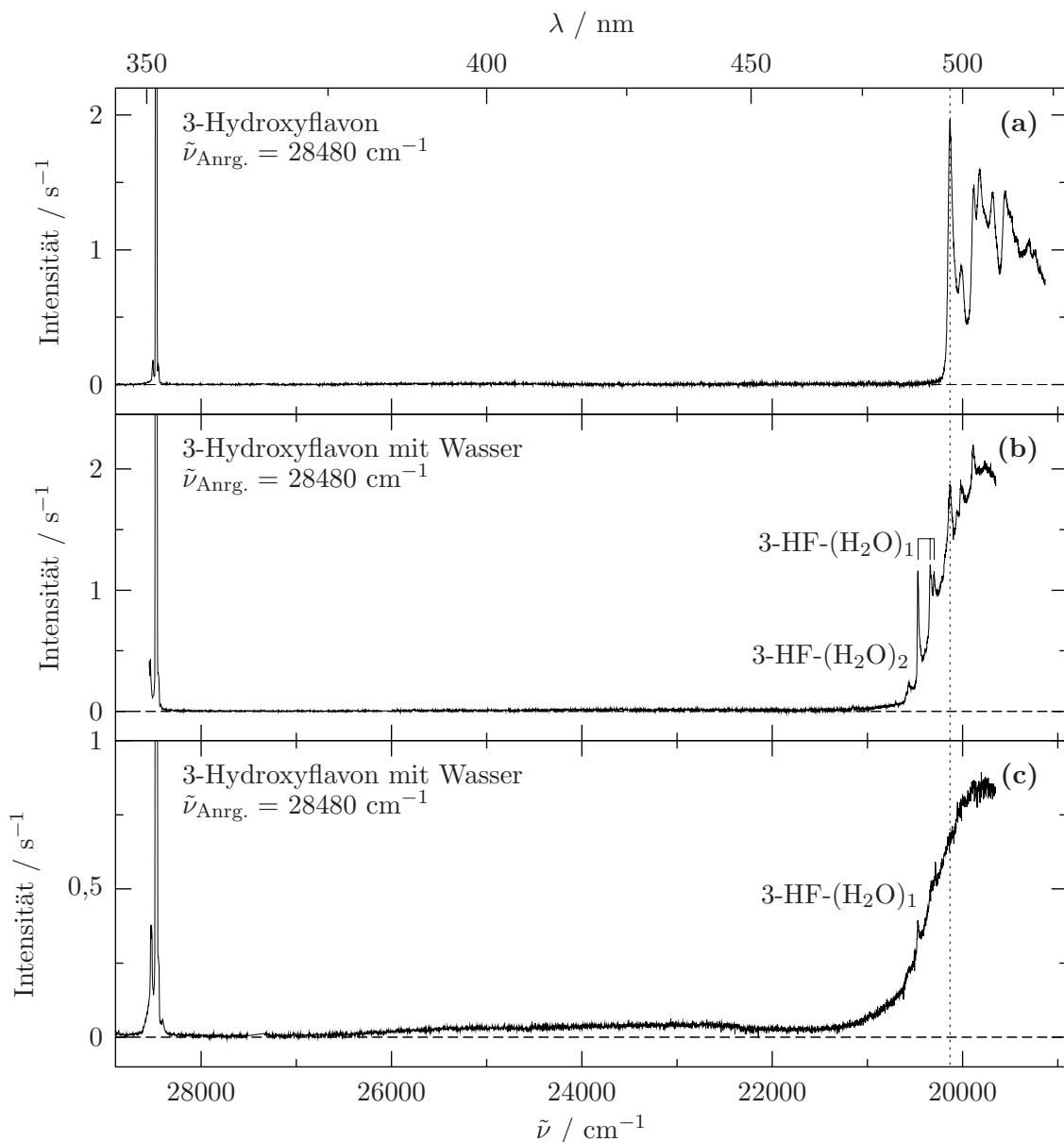


Abb. 11.8: (a) Emissionsspektrum von 3-Hydroxyflavon in Heliumtröpfchen. (b) Emissionsspektrum der Komplexe aus 3-Hydroxyflavon und Wasser in Heliumtröpfchen. Die Wassereinlagerungsdichte war auf die durchschnittliche Einlagerung *eines* Wassermoleküls optimiert. (c) Emissionsspektrum von 3-Hydroxyflavon-Wasser-Komplexen in Heliumtröpfchen mit einer Wassereinlagerungsdichte zur durchschnittlichen Einbettung von *vier* Wassermolekülen.

19 cm^{-1} abgelesen. Eine Simulation der Linienform wie es für den Ursprung des reinen 3-Hydroxyflavons durchgeführt wurde, ist für den Ursprung des 3-HF-(H₂O)₁ nicht möglich,

da blauverschoben zu dieser Linie Übergänge des $3\text{-HF}\text{-(H}_2\text{O)}_2$ beobachtet werden, die mit dem Fuß des Ursprungs des $3\text{-HF}\text{-(H}_2\text{O)}_1$ überlappen. Offensichtlich ist die homogene Linienbreite des Ursprungs des $3\text{-HF}\text{-(H}_2\text{O)}_1$, die in den 19 cm^{-1} Halbwertsbreite enthalten ist, geringer als die homogene Linienbreite des Ursprungs des reinen 3-Hydroxyflavons von $22,5(\pm 0,3)\text{ cm}^{-1}$. Eine Verringerung der Lebensdauer des elektronisch angeregten tautomeren Zustandes T^* des $3\text{-HF}\text{-(H}_2\text{O)}_1$ -Komplexes in Heliumtröpfchen gegenüber der nach aller Erwartung [Dic90] im Nanosekundenbereich liegenden Lebensdauer des T^* des reinen 3-Hydroxyflavons in Heliumtröpfchen, kann die um mindestens $3,5\text{ cm}^{-1}$ geringere homogene Linienbreite des Ursprungs des $3\text{-HF}\text{-(H}_2\text{O)}_1$ im Vergleich zu der homogenen Breite der entsprechenden Linie des reinen 3-Hydroxyflavons nicht vollständig erklären. Unter der Annahme, daß die Protonenrückübertragung den einzigen Entvölkerungsprozeß der tautomeren Grundzustände des reinen 3-Hydroxyflavons und des $3\text{-HF}\text{-(H}_2\text{O)}_1$ darstellt, bedeutet die geringere Linienbreite des Ursprungs des Emissionsspektrums von $3\text{-HF}\text{-(H}_2\text{O)}_1$ verglichen mit der des reinen 3-Hydroxyflavons somit, daß die Protonenrückübertragung beim $3\text{-HF}\text{-(H}_2\text{O)}_1$ langsamer abläuft als beim reinen 3-Hydroxyflavon.

In der Abbildung 11.8 werden das Emissionsspektrum des 3-Hydroxyflavons in Heliumtröpfchen (Teil (a)) und die der Komplexe aus 3-Hydroxyflavon mit Wasser bei unterschiedlichen Wassereinlagerungsdichten (Teil (b) und (c)) miteinander verglichen. Zur Aufnahme des Spektrums in 11.8 (b) wurde die Wassereinlagerungsdichte auf maximale Fluoreszenz des $3\text{-HF}\text{-(H}_2\text{O)}_1$ Komplexes gestellt. Mit Hilfe der Gleichung 2.7 kann ausgerechnet werden, daß unter diesen Einlagerungsbedingungen 36,8 % der in Heliumtröpfchen eingelagerten 3-Hydroxyflavon-Moleküle kein Wassermolekül besitzen, genauso viele besitzen genau eins, 18,4 % zwei, 6,1 % drei und 1,5 % vier Wassermoleküle. Bei der Messung des Emissionsspektrums in 11.8 (c) wurde bei einer viermal größeren Wassereinlagerungsdichte gearbeitet als bei der Messung des Spektrums in 11.8 (b). Es wurden folglich im Durchschnitt 4 Wassermoleküle in die Tröpfchen eingelagert. Der Anteil (in %) der 3-Hydroxyflavon-Moleküle, die zusammen mit einer bestimmten Anzahl von Wassermolekülen in die Heliumtröpfchen eingelagert worden sind, kann mit Hilfe der Gleichung 2.7 bestimmt werden: kein Wassermolekül: 1,8 %, ein Wassermolekül: 7,3 %; zwei: 14,7 %; drei: 19,5 %; vier: 19,5 %; fünf: 15,6 %; sechs: 10,4 % und sieben: 6,0 %. In allen drei Spektren in der Abbildung 11.8 wurde auf der Frequenz bei 28480 cm^{-1} angeregt und im Teil (b) und (c) werden die über alle vorliegenden Komplexe aus 3-Hydroxyflavon und Wasser gemittelten Emissionsspektren sichtbar.

Sowohl bei Anregung des reinen 3-Hydroxyflavons (Teil (a)) als auch bei Anregung von 3-Hydroxyflavon mit der für den Teil (b) der Abbildung angeführten Verteilung der Anzahl von Wassermolekülen wird Fluoreszenz ausschließlich um 500 nm beobachtet. Bei der Messung des Spektrums im Teil (b) lagen 92 % aller 3-Hydroxyflavon-Moleküle mit keinem, einem oder zwei Wassermolekülen in den Heliumtröpfchen vor. Unter der Annahme gleicher Übergangswahrscheinlichkeiten aller Komplexe bei der Anregungsfrequenz von 28480 cm^{-1} ist das beobachtete Spektrum deshalb im wesentlichen für reines 3-Hydroxyflavon, $3\text{-HF}\text{-(H}_2\text{O)}_1$ und $3\text{-HF}\text{-(H}_2\text{O)}_2$ repräsentativ. Damit wird geschlossen, daß die Komplexe aus 3-Hydroxyflavon mit einem oder mit zwei Wassermolekülen, die bei der Frequenz von

28480 cm⁻¹ angeregt werden, ausschließlich aus der tautomeren Form, die durch den Protonentransfer im elektronisch angeregten Zustand entsteht, emittieren. Die Anlagerung von einem oder von zwei Wassermolekülen unterbindet den Protonentransfer nicht. Der Anteil an Komplexen aus 3-Hydroxyflavon mit mehr als zwei Wassermolekülen war mit 8 % zu gering als daß über deren Emission und damit deren Tautomerisierungsverhalten aus dem Spektrum im Teil (b) eine Aussage getroffen werden kann.

Im Teil (c) der Abbildung 11.8 wird neben der Fluoreszenz um 500 nm sehr schwache Fluoreszenz auch im Wellenlängenbereich von 400 bis 450 nm sichtbar. Unter den Einlagerungsbedingungen, die bei der Messung des Emissionsspektrums im Teil (c) herrschten, waren 93 % aller 3-Hydroxyflavon-Moleküle zusammen mit einem bis sieben Wassermolekülen in die Tröpfchen eingelagert. Da für die Komplexe mit einem oder zwei Wassermolekülen keine Emission der Normalform gefunden wurde, wird die im Spektrum 11.8 (c) auftretende schwache Emission von 400 bis 450 nm den Komplexen aus 3-Hydroxyflavon mit drei bis sieben Wassermolekülen zugeordnet. Bei diesen Komplexen kann der Protonentransfer im elektronisch angeregten Zustand unterbunden werden, so daß Fluoreszenz der Normalform im blauen Wellenlängenbereich um 400 nm beobachtet wird [MK84a]. Die Fluoreszenz um 400 nm ist zu schwach, um die Intensität in Abhängigkeit von der Wassereinlagerungsdichte zu untersuchen. Deshalb kann kein bestimmter 3-Hydroxyflavon-Wasser-Komplex diesem Signal zugeordnet werden. Die hier gemachten Beobachtungen unterscheiden sich von denen, die im festen Argon bei 30 K gemacht wurden [BK87]. In Argon wurde abgeschätzt, daß ein Wassermolekül den Transfer nicht verhindert, zwei Wassermoleküle hingegen schon. In Heliumtröpfchen kann mit Sicherheit gesagt werden, daß auch Komplexe aus 3-Hydroxyflavon mit zwei Wassermolekülen Protonentransfer zeigen. Die Unterbindung des Protonentransfers setzt in Heliumtröpfchen erst bei Anlagerung von mehr als zwei Wassermolekülen ein.

Die konkrete Frage nach der Struktur der Komplexe 3-HF-(H₂O)₁ und 3-HF-(H₂O)₂, die in Heliumtröpfchen nach Anregung im Ultravioletten definitiv einen Protonentransfer im elektronisch angeregten Zustand zeigen, und die damit verbundene Frage nach dem Mechanismus des Protonentransfers bei diesen Komplexen, kann mit den vorliegenden Resultaten nicht vollständig geklärt werden. Bei Kenntnis des Anregungsspektrums sollte es möglich sein, wie am Beispiel der Komplexe aus Phthalocyanin und Argon in der vorliegenden Arbeit gezeigt wurde, selektiv einzelne Strukturisomere bestimmter Komplexe aus 3-Hydroxyflavon und Wasser anzuregen. Damit kann die Anregung auf eine intensive Linie des Anregungsspektrums abgestimmt werden und damit die experimentelle Empfindlichkeit erhöht werden. Mit einer abstimmbaren Laserquelle im Frequenzbereich des elektronischen Ursprungs von 3-Hydroxyflavon und dessen Komplexe mit Wasser können diese Messungen durchgeführt werden.

11.4 Zusammenfassung und Ausblick

Die Untersuchung der Photochemie des 3-Hydroxyflavons in Heliumtröpfchen demonstriert, daß die intramolekulare Protonenumlagerung dieses Moleküls auch im Helium-

tröpfchen völlig ungestört stattfindet. Heliumtröpfchen eignen sich also in der Tat als „ultrakaltes Nanolabor“ [TVW01], um chemische Reaktion zu studieren. Weiterhin wird deutlich, daß Schwingungsenergie, die nach dem Protonentransfer in der tautomeren Form des Moleküls enthalten ist, in das Heliumtröpfchen dissipiert. Es war also möglich, ein Emissionsspektrum ausgehend vom Schwingungsgrundzustand des elektronisch angeregten tautomeren Zustandes aufzunehmen (siehe Abbildungen 11.2 und 11.3). Einer Linienformanalyse des Ursprungs des Emissionsspektrums mit einer Voigtfunktion konnte eine homogene Linienbreite von $22,5(\pm 0,3) \text{ cm}^{-1}$ entnommen werden (siehe Abbildung 11.4). Daraus wurde eine Geschwindigkeitskonstante der Protonenrückübertragung im elektronischen Grundzustand von $k_{TN} = 4,2(\pm 0,1) \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$ ermittelt. Der inhomogene Beitrag zur Linienform von $27,2(\pm 0,5) \text{ cm}^{-1}$, der aus der Voigtanpassung erhalten wurde, ist deutlich größer als die Apparatefunktion und muß somit auf Inhomogenitäten des Moleküls in den Heliumtröpfchen zurückgeführt werden.

Bei der Untersuchung der Photochemie der Komplexe aus 3-Hydroxyflavon und Wassermolekülen erwies es sich von großem Vorteil, daß in Heliumtröpfchen die Stöchiometrie eingelagerter Komplexe bestimmt werden kann. Es ist deshalb die sichere Aussage möglich, daß Komplexe aus 3-Hydroxyflavon mit einem oder zwei Wassermolekülen Protonentransfer im elektronisch angeregten Zustand zeigen. Dieses Resultat gilt für alle Komplexisomere, die integral gemessen wurden. Außerdem wurde aus den Emissionsspektren der Hinweis gewonnen, daß bei Komplexen aus 3-Hydroxyflavon mit drei bis sieben Wassermolekülen der Protonentransfer im elektronisch angeregten Zustand teilweise unterbunden wird.

In zukünftigen Untersuchungen der Photochemie des 3-Hydroxyflavons und seiner Komplexe mit Wasser sollte auf jeden Fall das Anregungsspektrum in Heliumtröpfchen gemessen werden. Interessant wäre dabei, wie groß die inhomogene Verbreiterung der einzelnen Linien ist. Der größte Vorteil bestünde allerdings darin, daß zur Messung der Emissionsspektren gezielt auf einzelnen Übergängen des Anregungsspektrums angeregt werden könnte. Aus dem Düsenstrahl ist bekannt, daß die Anregungsübergänge der Komplexe aus 3-Hydroxyflavon und einem oder zwei Wassermolekülen rotverschoben sind gegenüber den Linien des reinen 3-Hydroxyflavons. Es böte sich damit in Heliumtröpfchen die Möglichkeit gezielt auf Übergängen der 3-Hydroxyflavon-Wasser-Komplexe anzuregen. Darauf hinzu können möglicherweise sogar Strukturisomere einzelner Komplexe vermessen werden. Vielleicht wären dann auch genaue Vergleiche der Linienbreiten der Emissionsspektren des 3-Hydroxyflavons und seiner Komplexe mit Wasser möglich.

12 Zusammenfassung und Ausblick

Mit der vorliegenden Arbeit werden die ersten umfassenden Untersuchungen von Emissionsspektren von Molekülen in Heliumtröpfchen präsentiert. Es wurden die Emissionsspektren der Moleküle Phthalocyanin, Phthalocyanin- Ar_k ($k = 1, 2, 3$), Magnesium-Phthalocyanin, Tetracen, Pentacen und Perylen aufgenommen. Die Emissionsspektren bestehen aus scharfen Linien, deren Breite von ca. 1 cm^{-1} fast durchweg durch die Auflösung des Spektrographen bestimmt war. Emission wurde in allen Fällen erst nach der Dissipation jeglicher Schwingungsenergie des eingelagerten Teilchens in das Heliumtröpfchen beobachtet. Dies verdeutlicht das exzellente Kühlvermögen der Heliumtröpfchen. Darüberhinaus wurden im wesentlichen zwei Effekte in den Emissionsspektren gefunden, die auf die Wechselwirkung des Gastteilchens mit dem Heliumtröpfchen zurückgeführt wurden, und somit detaillierte Einblicke in die Solvatation von Molekülen in Heliumtröpfchen zulassen: (1) Alle Emissionsspektren der drei untersuchten Phthalocyanine in Heliumtröpfchen zeigen eine Aufspaltung in zwei oder drei Komponenten. Aus den Spektren konnte abgeleitet werden, daß dabei Emission identischer Moleküle in unterschiedlichen Lösungsmittelumgebungen sichtbar wird. Dieser Effekt war bislang noch nicht bekannt und wurde mit einem Modell erklärt, nach dem die direkte Heliumumgebung des eingelagerten Moleküls oder Molekülkomplexes nach dessen elektronischer Anregung relaxieren kann, und sich somit die elektronische Übergangsfrequenz des Gastteilchens verändert, ohne daß dessen Schwingungsfrequenzen beeinflußt werden. (2) Die Emissionssignale bestehen aus einer scharfen Linie, an die sich rotverschoben dazu ein breites Signal anschließt. Das scharfe Signal wurde als rein molekularer Übergang des eingelagerten Teilchens identifiziert und der rotverschobene Fuß als Elementaranregungen der Heliumumgebung, die an den molekularen Übergang gekoppelt sind. Solche Phononenseitenbanden sind in Heliumtröpfchen bisher nur in Anregungsspektren beobachtet worden [HMT⁺96, HLT⁺02]. Der Vergleich der Meßdaten der Serie von untersuchten Molekülen erlaubt den Schluß, daß es sich bei beiden gefundenen Effekten in den Emissionsspektren um generelle Phänomene handelt.

Simulationen haben gezeigt, daß große organische Moleküle von der Art, wie sie hier untersucht worden sind, eine direkte Heliumumgebung aufweisen, die vom jeweiligen Wechselwirkungspotential des eingelagerten Teilchens zum Helium bestimmt wird und deshalb nicht superfluide ist [KW01, HWW04]. Der beobachtete Vervielfachungseffekt in den Emissionsspektren der untersuchten Phthalocyanine wird als Konsequenz einer Umlagerung dieser ersten Heliumschale interpretiert. Die Struktur der in den Emissionsspektren sichtbaren Phononenseitenbanden wird auf Anregungen dieser direkten Heliumumgebung zurückgeführt. Die beobachteten Effekte in den Emissionsspektren können also vollständig

auf die Eigenschaften der nicht superfluiden ersten Heliumschale um das eingelagerte Molekül zurückgeführt werden. Direkte Hinweise auf die Superfluidität der 4 Heliumtröpfchen, die aus der Phononenseitenbande des Glyoxals [HMT⁺96] und aus der Rotationsstruktur des OCS [GTV98] erhalten wurden, können aus den hier vorgestellten Emissionsspektren also nicht erlangt werden. Unter der Berücksichtigung der Beobachtung, daß das Anregungsspektrum des Tetracens in normalflüssigen 3 Heliumtröpfchen eine Linienbreite von ca. 5 bis 10 cm^{-1} zeigt [Pör00], was deutlich über dem Wert von $0,2\text{ cm}^{-1}$ liegt [HTLV01], der in 4 Heliumtröpfchen gefunden wurde, stellt sich die Frage, ob die Superfluidität des übrigen 4 Heliumtröpfchens abgesehen von der ersten Heliumschale um das eingelagerte Molekül eine Voraussetzung dafür darstellt, daß scharfe Emissionssignale überhaupt zu beobachten sind. Dies kann durch die Messung von Emissionsspektren in normalflüssigen 3 Heliumtröpfchen überprüft werden.

Mit Hilfe der Emissionsspektroskopie konnten in der Frequenzdomäne die Energiezustände der direkten Heliumumgebung um die eingelagerten Phthalocyanine untersucht werden. In weitergehenden Experimenten sollte die Dynamik der Relaxation dieser Heliumschale in der Zeitdomäne erforscht werden. Dazu würde sich die zeitkorrelierte Einzelphotonenspektroskopie eignen (siehe zum Beispiel [PDW97]). Aus der hier beobachteten Vervielfachung der Emissionslinien wurden Informationen über quantisierte Zustände der direkten Heliumumgebung um die eingebetteten Phthalocyanine abgeleitet. Zur Verifizierung der Zuordnung dieses Effektes können weitergehende Simulationen der ersten Heliumschale durchgeführt werden. Die Simulation der Heliumumgebung zusammen mit einem elektronischen Übergang eines eingelagerten Moleküls ist zur Zeit noch sehr schwierig [HW03]. Das Augenmerk sollte sich deshalb zunächst auf die Struktur der direkten Heliumumgebung um das eingelagerte Teilchen im elektronischen Grundzustand konzentrieren. Die Simulation verschiedener Strukturisomere der Heliumschale ergäbe Hinweise auf die Möglichkeiten, die sich der Heliumschale zur Relaxation und damit zur Ausbildung verschiedener Zustände bieten, deren Existenz zur Erklärung des Vervielfachungseffektes der Emissionsspektren postuliert wurde. Nach der hier getroffenen Zuordnung wird in den Phononenseitenbanden das Anregungsspektrum der Heliumumgebung sichtbar. Dies kann durch die Simulation von Anregungszuständen der Heliumschale, die an molekulare Übergänge gekoppelt sind, überprüft werden.

Im Vergleich zu festen Matrizen sind die Auswirkungen der Heliumtröpfchen auf Emissionsspektren eingelagerter Teilchen gering und lassen sich leicht isolieren. Somit bestätigen die hier vorgestellten Experimente, daß sich die Heliumtröpfchen als „ultrakaltes Nanolabor“ [TVW01] zur Untersuchung molekularer Prozesse in Chemie, Biologie und Physik eignen.

Die Untersuchung der Photochemie des 3-Hydroxyflavons in Heliumtröpfchen demonstrierte klar die Vorteile, die die Heliummatrix gegenüber anderen Matrizen und gegenüber dem Düsenstrahl aufweist. Die Eigenschaft des Heliums, eingelagerte Teilchen zu kühlen, erlaubte die Messung von relativ scharfen Emissionsspektren aus dem tiefsten Schwingungszustand der tautomeren Form des 3-Hydroxyflavons. Deshalb konnte aus der Linienbreite der Emissionslinien auf die Geschwindigkeit der Protonenrückübertragung im elek-

tronischen Grundzustand geschlossen werden. Die gezielte Dotierung der Heliumtröpfchen mit einer variablen Anzahl von Fremdteilchen eröffnete die Möglichkeit, den Einfluß einzelner Wassermoleküle auf die Tautomerisierungseigenschaften des 3-Hydroxyflavons zu untersuchen. Es konnte die definitive Aussage getroffen werden, daß die Anlagerung von bis zu zwei Wassermolekülen an das 3-Hydroxyflavon den Protonentransfer im elektronisch angeregten Zustand nicht unterbindet. Die Weiterführung der Untersuchungen zur Photochemie des 3-Hydroxyflavons in Heliumtröpfchen mit einem durchstimmbaren Laser in dem Bereich der elektronischen Anregung der Normalform des Moleküls sollte weitere interessante Ergebnisse liefern. Es könnte dann gezielt auf den einzelnen Übergängen der verschiedenen Komplexe aus 3-Hydroxyflavon und Wasser angeregt werden. Außerdem könnte die ungewöhnlich große inhomogene Verbreiterung weiter untersucht werden, die in den Emissionsspektren der tautomeren Form des Moleküls beobachtet worden ist.

Literaturverzeichnis

- [ABOB⁺01] S. Ameer-Beg, S.M. Ormson, R.G. Brown, P. Matousek, M. Towrie, E.T.J. Nibbering, P. Foggi und F.V.R. Neuwahl, *Ultrafast Measurements of Excited State Intramolecular Proton Transfer (ESIPT) in Room Temperature Solutions of 3-Hydroxyflavone and Derivatives*, J. Phys. Chem. A **105**, 3709 (2001).
- [AEJ80] A. Amirav, U. Even und J. Jortner, *Butterfly motion of the isolated pentacene molecule in its first-excited singlet state.*, Chem. Phys. Lett. **72**(1), 21 (1980).
- [AEJ81] A. Amirav, U. Even und J. Jortner, *Energetics and intramolecular dynamics of the isolated ultracold tetracene molecule in its first excited singlet state*, J. Chem. Phys. **75**(8), 3770 (1981).
- [BAG02] A.N. Bader, F. Ariese und C. Gooijer, *Proton Transfer in 3-Hydroxyflavone Studied by High-Resolution 10 K Laser-Excited Shpol'skii Spectroscopy*, J. Phys. Chem. A **106**, 2844 (2002).
- [Bal65] C.J. Ballhausen, *Jahn-Teller Configurational Instability in Square-Planar Complexes*, Theor. Chim. Acta (Berl.) **3**, 368 (1965).
- [BC75] A. Brillante und D.P. Craig, *Host and Guest Emission in Pentacene-Anthracene Mixed Crystals*, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2 **71**(8), 1457 (1975).
- [BDK03] M. Banasiewicz, I. Deperasińska und B. Kozankiewicz, *Spectroscopic Characteristics of Pentacene In Shpol'skii Matrixes*, J. Phys. Chem. A **107**, 662 (2003).
- [BE79] V.E. Bondybey und J.H. English, *Spectra of the H₂ Phthalocyanine in Low-Temperature Matrices*, J. Am. Chem. Soc. **101**(13), 3446 (1979).
- [BJL⁺83] C. Bouzou, C. Jouvet, J.B. Leblond, P. Millie, A. Tramer und M. Sulkes, *Vibrational redistribution in jet-cooled perylene. Intermediate coupling case*, Chem. Phys. Lett. **97**(2), 161 (1983).
- [BK87] G.A. Brucker und D.F. Kelley, *Proton Transfer in Matrix-Isolated 3-Hydroxyflavone and 3-Hydroxyflavone Complexes*, J. Phys. Chem. **91**, 2856 (1987).

- [BKN⁺90] H. Buchenau, E.L. Knuth, J. Northby, J.P. Toennies und C. Winkler, *Mass spectra and time-of-flight distributions of helium cluster beams*, J. Chem. Phys. **92**(11), 6875 (1990).
- [BLMS79] S.M. Beck, M.G. Liverman, D.L. Monts und R.E. Smalley, *Rotational analysis of the $^1B_{2u}(\pi\pi^*) \leftarrow ^1A_{1g}(6_0^1)$ band of benzene and helium-benzene van der Waals complexes in a supersonic jet*, J. Chem. Phys. **70**(1), 232 (1979).
- [BLNW97] D. Blume, M. Lewerenz, P. Niyaz und K.B. Whaley, *Excited states by quantum Monte Carlo methods: Imaginary time evolution with projection operators*, Phys. Rev. E **55**(3), 3664 (1997).
- [BS90] D.M. Brink und S. Stringari, *Density of states and evaporation rate of helium clusters*, Z. Phys. D **15**, 257 (1990).
- [BW93] R.N. Barnett und K.B. Whaley, *Molecules in helium clusters: SF_6He_N* , J. Chem. Phys. **99**(12), 9730 (1993).
- [CLSS01] C. Callegari, K.K. Lehmann, R. Schmied und G. Scoles, *Helium nanodroplet isolation rovibrational spectroscopy: Methods and recent results*, J. Chem. Phys. **115**(22), 10090 (2001).
- [CSLS04] P. Carcabal, R. Schmied, K.K. Lehmann und G. Scoles, *Helium nanodroplet isolation spectroscopy of perylene and its complexes with oxygen*, J. Chem. Phys. **120**(14), 6792 (2004).
- [CYK00] S.H. Cho, M. Yoon und S.K. Kim, *Spectroscopy and energy disposal dynamics of phthalocyanine- Ar_n ($n = 1, 2$) complexes generated by hyperthermal pulsed nozzle source*, Chem. Phys. Lett. **326**(1-2), 65 (2000).
- [Dal94] F. Dalfovo, *Atomic and molecular impurities in 4He clusters*, Z. Phys. D **29**, 61 (1994).
- [Dic90] B. Dick, *AM1 and INDO/S Calculations on Electronic Singlet and Triplet States Involved in Excited-State Intramolecular Proton Transfer of 3-Hydroxyflavone*, J. Phys. Chem. **94**, 5752 (1990).
- [DS01] B. Dick und A. Slenczka, *Inhomogeneous line shape theory of electronic transitions for molecules embedded in superfluid helium droplets*, J. Chem. Phys. **115**(22), 10206 (2001).
- [DSA86] T.P. Dzugan, J. Schmidt und T.J. Aartsma, *On the ground-state tautomerization of 3-hydroxyflavone*, Chem. Phys. Lett. **127**(4), 336 (1986).
- [ED89] N.P. Ernsting und B. Dick, *Fluorescence excitation of isolated, jet-cooled 3-hydroxyflavone: The rate of excited state intramolecular proton transfer from homogeneous linewidths*, Chem. Phys. **136**(2), 181 (1989).

- [EG70] L. Edwards und M. Gouterman, *Porphyrins XV. Vapor Absorption Spectra and Stability: Phthalocyanines*, J. Mol. Spectrosc. **33**, 292 (1970).
- [EJBY85] U. Even, J. Jortner und Z. Berkovitch-Yellin, *Electronic excitations of the free-base porphine-Ar van der Waals complex*, Can. J. Chem. **63**(7), 2073 (1985).
- [FHL80] P.S.H. Fitch, C.A. Haynam und D.H. Levy, *The fluorescence excitation spectrum of free base phthalocyanine cooled in a supersonic free jet*, J. Chem. Phys. **73**(3), 1064 (1980).
- [FHL81] P.S.H. Fitch, C.A. Haynam und D.H. Levy, *Intramolecular vibrational relaxation in jet-cooled phthalocyanine*, J. Chem. Phys. **74**(12), 6612 (1981).
- [Fil85] F. Filliaux, *Butterfly motion of isolated perylene in its ground and first excited singlet states*, Chem. Phys. Lett. **114**(4), 384 (1985).
- [Fis84] G. Fischer, *Vibronic Coupling*, Academic Press, London 1984.
- [FJT⁺85] B. Fourmann, C. Jouvet, A. Tramer, J.M. LeBars und P. Millie, *Fluorescence spectra and intramolecular vibrational redistribution in jet-cooled perylene*, Chem. Phys. **92**(1), 25 (1985).
- [FWL78] P.S.H. Fitch, L. Wharton und D.H. Levy, *The fluorescence excitation spectrum of free base phthalocyanine cooled in a supersonic expansion*, J. Chem. Phys. **69**(7), 3424 (1978).
- [FWL79] P.S.H. Fitch, L. Wharton und D.H. Levy, *The fluorescence spectrum of free base phthalocyanine cooled in a supersonic free jet*, J. Chem. Phys. **70**(4), 2018 (1979).
- [GF82] A.M. Griffiths und P.A. Freedman, *Out-of-plane Vibrations of Isolated Tetracene and Pentacene Molecules*, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2 **78**, 391 (1982).
- [GHH⁺00] S. Grebenev, M. Hartmann, M. Havenith, B. Sartakov, J.P. Toennies und A.F. Vilesov, *The rotational spectrum of single OCS molecules in liquid ⁴He droplets*, J. Chem. Phys. **112**(10), 4485 (2000).
- [GSS92] S. Goyal, D.L. Schutt und G. Scoles, *Vibrational Spectroscopy of Sulfur Hexafluoride Attached to Helium Clusters*, Phys. Rev. Lett. **69**(6), 933 (1992).
- [GTV98] S. Grebenev, J.P. Toennies und A.F. Vilesov, *Superfluidity Within a Small Helium-4 Cluster: The Microscopic Andronikashvili Experiment*, Science **279**, 2083 (1998).

- [GXT02] X.D. Gong, H.M. Xiao und H. Tian, *Comparative Studies on the Structures, Infrared Spectrum, and Thermodynamic Properties of Phthalocyanine Using Ab Initio Hartree-Fock and Density Functional Theory Methods*, Int. J. Quantum Chem. **86**(6), 531 (2002).
- [Har97a] J. Harms, unveröffentlichte Ergebnisse, 1997.
- [Har97b] M. Hartmann, *Hochauflösende Spektroskopie von Molekülen in 4 Helium- und 3 Helium-Clustern*, Dissertation, ISSN:0436-1199, Max-Planck-Institut für Strömungsforschung, Göttingen 1997.
- [Her66] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure, III. Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold Company, New York 1966.
- [HHMH98] E. Heinecke, D. Hartmann, R. Müller und A. Hese, *Laser spectroscopy of free pentacene molecules (I): The rotational structure of the vibrationless $S_1 \leftarrow S_0$ transition*, J. Chem. Phys. **109**(3), 906 (1998).
- [HHT⁺97] J. Harms, M. Hartmann, J.P. Toennies, A.F. Vilesov und B. Sartakov, *Rotational Structure of the IR Spectra of Single SF₆ Molecules in Liquid 4 He and 3 He Droplets*, J. Mol. Spectrosc. **185**, 204 (1997).
- [Hig98] J.P. Higgins, *Helium Cluster Isolation Spectroscopy*, Dissertation, Princeton University, Princeton 1998.
- [HTLV98] M. Hartmann, A. Lindinger, J.P. Toennies und A.F. Vilesov, *Laser-induced fluorescence spectroscopy of van der Waals complexes of tetracene-Ar_N ($N \leq 5$) and pentacene-Ar within ultracold liquid He droplets*, Chem. Phys. **239**(1-3), 139 (1998).
- [HTLV01] M. Hartmann, A. Lindinger, J.P. Toennies und A.F. Vilesov, *Hole-Burning Studies of the Splitting in the Ground and Excited Vibronic States of Tetracene in Helium Droplets*, J. Phys. Chem. A **105**, 6369 (2001).
- [HTLV02] M. Hartmann, A. Lindinger, J.P. Toennies und A.F. Vilesov, *The phonon wings in the ($S_1 \leftarrow S_0$) spectra of tetracene, pentacene, porphin and phthalocyanine in liquid helium droplets*, Phys. Chem. Chem. Phys. **4**, 4839 (2002).
- [HMT⁺96] M. Hartmann, F. Mielke, J.P. Toennies, A.F. Vilesov und G. Benedek, *Direct Spectroscopic Observation of Elementary Excitations in Superfluid He Droplets*, Phys. Rev. Lett. **76**(24), 4560 (1996).
- [HMTV95] M. Hartmann, R.E. Miller, J.P. Toennies und A. Vilesov, *Rotationally Resolved Spectroscopy of SF₆ in Liquid Helium Clusters: A Molecular Probe of Cluster Temperature*, Phys. Rev. Lett. **75**(8), 1566 (1995).

- [HMTV96] M. Hartmann, R.E. Miller, J.P. Toennies und A.F. Vilesov, *High-Resolution Molecular Spectroscopy of van der Waals Clusters in Liquid Helium Droplets*, Science **272**, 1631 (1996).
- [HMW69] B.F. Hoskins, S.A. Mason und J.C.B. White, *The Location of the Inner Hydrogen Atoms of Phthalocyanine: a Neutron Diffraction Study*, J. Chem. Soc. D: Chem. Commun. **10**, 554 (1969).
- [HPS⁺99] M. Hartmann, N. Pörtner, B. Sartakov, J.P. Toennies und A.F. Vilesov, *High resolution infrared spectroscopy of single SF₆ molecules in helium droplets. I. Size effects in ⁴He droplets*, J. Chem. Phys. **110**(11), 5109 (1999).
- [HRV82] T.-H. Huang, K.E. Rieckhoff und E.M. Voigt, *Shpol'skii effect and vibronic spectra of the phthalocyanines*, J. Chem. Phys. **77**(7), 3424 (1982).
- [HT33] G. Herzberg und E. Teller, *Schwingungsstruktur der Elektronenübergänge bei mehratomigen Molekülen.*, Z. Phys. Chem. B **21**(5/6), 410 (1933).
- [HTD98] J. Harms, J.P. Toennies und F. Dalfovo, *Density of superfluid helium droplets*, Phys. Rev. B **58**(6), 3341 (1998).
- [HTK97] J. Harms, J.P. Toennies und E.L. Knuth, *Droplets formed in helium free-jet expansions from states near the critical point*, J. Chem. Phys. **106**(8), 3348 (1997).
- [HW03] P. Huang und K.B. Whaley, *Localized helium excitations in ⁴He_N-benzene clusters*, Phys. Rev. B **67**, 155419–1 (2003).
- [HWR⁺03] T.M. Halasinski, J.L. Weisman, R. Ruiterkamp, T.J. Lee, F. Salama und M. Head-Gordon, *Electronic Absorption Spectra of Neutral Perylene (C₁₀H₁₂), Terrylene (C₃₀H₁₆), and Quaterrylene (C₄₀H₂₀) and Their Positive and Negative Ions: Ne Matrix-Isolation Spectroscopy and Time-Dependent Density Functional Theory Calculations*, J. Phys. Chem. A **107**, 3660 (2003).
- [HWW04] P. Huang, H.D. Whitley und K.B. Whaley, *Structure and Energetics of Helium Adsorption on Nanosurfaces*, J. Low Temp. Phys. **134**(1/2), 263 (2004).
- [IFI92] A. Ito, Y. Fujiwara und M. Itoh, *Intramolecular excited-state proton transfer in jet-cooled 2-sustituted 3-hydroxychromones and their water clusters*, J. Chem. Phys. **96**(10), 7474 (1992).
- [IK82] M. Itoh und H. Kurokawa, *Excitation energy dependence on the intramolecular excited-state proton transfer of 3-hydroxyflavone in the vapor phase*, Chem. Phys. Lett. **91**(6), 487 (1982).

- [IMHG96] N. Ishikawa, D. Maurice und M. Head-Gordon, *An ab initio study of excited states of the phthalocyanine magnesium complex and its cation radical*, Chem. Phys. Lett. **260**, 178 (1996).
- [JBH93] J. Jortner und N. Ben-Horin, *Spectroscopic cluster size effects*, J. Chem. Phys. **98**(12), 9346 (1993).
- [JN92] T. Jiang und J.A. Northby, *Fragmentation Clusters Formed in Supercritical Expansions of ^4He* , Phys. Rev. Lett. **68**(17), 2620 (1992).
- [Jor92] J. Jortner, *Cluster size effects*, Z. Phys. D **24**, 247 (1992).
- [JSA99] C. Joblin, F. Salama und L. Allamandola, *Absorption and emission spectroscopy of perylene ($\text{C}_{20}\text{H}_{12}$) isolated in Ne , Ar , and N_2 matrices*, J. Chem. Phys. **110**(15), 7287 (1999).
- [KCW96] Y. Kwon, D.M. Ceperley und K.B. Whaley, *Path integral Monte Carlo study of SF_6 -doped helium clusters*, J. Chem. Phys. **104**(6), 2341 (1996).
- [KH99] E.L. Knuth und U. Henne, *Average size and size distribution of large droplets produced in a free-jet expansion of a liquid*, J. Chem. Phys. **110**(5), 2664 (1999).
- [KHP⁺00] Y. Kwon, P. Huang, M.V. Patel, D. Blume und K.B. Whaley, *Quantum solvation and molecular rotations in superfluid helium clusters*, J. Chem. Phys. **113**(16), 6469 (2000).
- [KL73] G.W.C. Kaye und T.H. Laby, *Tables of Physical and Chemical Constants*, Longman, London 1973.
- [KLBB94] W. Klopper, H.P. Lüthi, T. Bruppacher und A. Bauder, *Ab initio computations close to the one-particle basis set limit on the weakly bound van der Waals complexes benzene-neon and benzene-argon*, J. Chem. Phys. **101**(11), 9747 (1994).
- [KS72] N.J. Kruse und G.J. Small, *Polarized Fluorescence and Absorption Spectra of Tetracene in *p*-Terphenyl*, J. Chem. Phys. **56**(6), 2985 (1972).
- [KW01] Y. Kwon und K.B. Whaley, *Localization of helium at an aromatic molecule in superfluid helium clusters*, J. Chem. Phys. **114**(7), 3163 (2001).
- [Leu84] S. Leutwyler, *Electronic spectroscopy of perylene-rare-gas van der Waals complexes*, J. Chem. Phys. **81**(12), 5480 (1984).
- [LLTV01] A. Lindinger, E. Lugovoj, J.P. Toennies und A.F. Vilesov, *Splitting of the Zero Phonon Lines of Indole, 3-Methyl Indole, Tryptamine and N-Acetyl Tryptophan Amide in Helium Droplets*, Z. Phys. Chem. **215**, 401 (2001).

- [LOB94] D. LeGourrierec, S.M. Ormson und R.G. Brown, *Excited state intramolecular proton transfer part 2: ESIPT to oxygen*, Prog. React. Kinet. **19**, 211 (1994).
- [LSK⁺04] R. Lehnig, M. Slipchenko, S. Kuma, T. Momose, B. Sartakov und A. Vilesov, in Vorbereitung (2004).
- [LST93] M. Lewerenz, B. Schilling und J.P. Toennies, *A new scattering deflection method for determining and selecting the sizes of large liquid clusters of 4He* , Chem. Phys. Lett. **206**(1-4), 381 (1993).
- [LST95] M. Lewerenz, B. Schilling und J.P. Toennies, *Successive capture and coagulation of atoms and molecules to small clusters in large liquid helium clusters*, J. Chem. Phys. **102**(20), 8191 (1995).
- [LTV00] E. Lugovoj, J.P. Toennies und A. Vilesov, *Manipulating and enhancing chemical reactions in helium droplets*, J. Chem. Phys. **112**(19), 8217 (2000).
- [LTV01] A. Lindinger, J.P. Toennies und A.F. Vilesov, *Pump-probe study of the reconstruction of helium surrounding a tetracene molecule inside a helium droplet*, Phys. Chem. Chem. Phys. **3**, 2581 (2001).
- [MB87] J.A. Menapace und E.R. Bernstein, *Spectroscopic studies of phthalocyanines and their clusters with small molecules*, J. Chem. Phys. **87**(12), 6877 (1987).
- [MBED93] A. Mühlfordt, T. Bultmann, N.P. Ernsting und B. Dick, *Excited-State Intramolecular Proton Transfer in 3-Hydroxyflavone: Comparison of Time- and Frequency-Domain Spectroscopy*, In D.A. Wiersma, editor, *Femtosecond Reaction Dynamics*, page 83, Koninklijke Nederlands Akademie van Wetenschappen, Verhandelingen, Afd. Natuurkunde, Eerste Reeks, deel 42, 1993.
- [MBW96] M.A. McMahon, R.N. Barnett und K.B. Whaley, *Dopant location in $SF_6He_{39,40}$* , J. Chem. Phys. **104**(13), 5080 (1996).
- [MK83] D. McMorrow und M. Kasha, *Proton-Transfer Spectroscopy of 3-Hydroxychromones. Extreme Sensitivity to Hydrogen-Bonding Perturbations*, J. Am. Chem. Soc. **105**, 5133 (1983).
- [MK84a] D. McMorrow und M. Kasha, *Intramolecular Excited-State Proton Transfer in 3-Hydroxyflavone. Hydrogen-Bonding Solvent Perturbations*, J. Phys. Chem. **88**, 2235 (1984).
- [MK84b] D. McMorrow und M. Kasha, *Proton-transfer spectroscopy of 3-hydroxyflavone in an isolated-site crystal matrix*, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **81**, 3375 (1984).
- [nis99] *NIST Atomic Spectra Database*, National Institut of Standards and Technology 1999, NIST Standard Reference Database # 78.

- [OBYJ81] M.J. Ondrechen, Z. Berkovitch-Yellin und J. Jortner, *Model Calculations of Potential Surfaces of van der Waals Complexes Containing Large Aromatic Molecules*, J. Am. Chem. Soc. **103**(22), 6586 (1981).
- [OZ79] T.E. Orlowski und A.H. Zewail, *Radiationless relaxation and optical dephasing of molecules excited by wide- and narrow-band lasers. II. Pentacene in low-temperature mixed crystals*, J. Chem. Phys. **70**(3), 1390 (1979).
- [PDW97] T. Plakhotnik, E.A. Donley und U.P. Wild, *Single-molecule spectroscopy*, Annu. Rev. Phys. Chem. **48**, 181 (1997).
- [PJ99] F.L. Plows und A.C. Jones, *Laser-Desorption Supersonic Jet Spectroscopy of Phthalocyanines*, J. Mol. Spectrosc. **194**, 163 (1999).
- [Pör00] N. Pörtner, *Hochauflösende elektronische Spektroskopie von Molekülen in ^4He - und ^3He -Tröpfchen*, Dissertation, ISSN:0436-1199, Max-Planck-Institut für Strömungsforschung, Göttingen 2000.
- [PTV02] N. Pörtner, J.P. Toennies und A.F. Vilesov, *The observation of large changes in the rotational constants of glyoxal in superfluid helium droplets upon electronic excitation*, J. Chem. Phys. **117**(13), 6054 (2002).
- [SB85] A.J.G. Strandjord und P.F. Barbara, *Proton-Transfer Kinetics of 3-Hydroxyflavone: Solvent Effects*, J. Phys. Chem. **89**, 2355 (1985).
- [Sch93] B. Schilling, *Molekularstrahlexperimente mit Helium-Clustern*, Dissertation, ISSN 0436-1199, Max-Planck-Institut für Strömungsforschung, Göttingen 1993.
- [SDHT01] A. Slenczka, B. Dick, M. Hartmann und J.P. Toennies, *Inhomogeneous broadening of the zero phonon line of phthalocyanine in superfluid helium droplets*, J. Chem. Phys. **115**(22), 10199 (2001).
- [SG69] P.G. Seybold und M. Gouterman, *Porphyrins XIII: Fluorescence Spectra and Quantum Yields*, J. Mol. Spectrosc. **31**, 1 (1969).
- [SHC⁺96] F. Stienkemeier, J. Higgins, C. Callegari, S.I. Kanorsky, W.E. Ernst und G. Scoles, *Spectroscopy of alkali atoms (Li , Na , K) attached to large helium clusters*, Z. Phys. D **38**, 253 (1996).
- [SK79] P.K. Sengupta und M. Kasha, *Excited state proton-transfer spectroscopy of 3-hydroxyflavone and quercetin*, Chem. Phys. Lett. **68**(2-3), 382 (1979).
- [SP60] E.V. Shpol'skii und R.I. Personov, *Emission and absorption spectra of perylene in solid solutions at 77°K*, Opt. Spectrosc. (USSR) **8**, 172 (1960).

- [SPH92] B.J. Schwartz, L.A. Peteanu und C.B. Harris, *Direct Observation of Fast Proton Transfer: Femtosecond Photophysics of 3-Hydroxyflavone*, J. Phys. Chem. **96**, 3591 (1992).
- [ST84] S.A. Schwartz und M.R. Topp, *Intramolecular relaxation of excess vibrational energy in jet-cooled perylene*, Chem. Phys. **86**(3), 245 (1984).
- [ST87] S. Stringari und J. Treiner, *Systematics of liquid helium clusters*, J. Chem. Phys. **87**(8), 5021 (1987).
- [SV01] F. Stienkemeier und A. Vilesov, *Electronic spectroscopy in He droplets*, J. Chem. Phys. **115**(22), 10119 (2001).
- [THN97] K. Toyota, J. Hasegawa und H. Nakatsuji, *Excited States of Free Base Phthalocyanine Studied by the SAC-CI Method*, J. Phys. Chem. A **101**, 446 (1997).
- [TV98] J.P. Toennies und A.F. Vilesov, *Spectroscopy of Atoms and Molecules in Liquid Helium*, Annu. Rev. Phys. Chem. **49**, 1 (1998).
- [TV04] J.P. Toennies und A.F. Vilesov, *Suprafluide Heliumtröpfchen: außergewöhnlich kalte Nanomatrizes für Moleküle und molekulare Komplexe*, Angew. Chem. **116**, 2674 (2004).
- [TVW01] J.P. Toennies, A.F. Vilesov und K.B. Whaley, *Superfluid Helium Droplets: An Ultracold Nanolaboratory*, Phys. Today **54**(2), 31 (2001).
- [TYH78] Y. Tanizaki, T. Yoshinaga und H. Hiratsuka, *Assignment of Electronic Spectrum of Perylene*, Spectrochim. Acta, Part A **34**, 205 (1978).
- [WB87] J. Wilks und D.S. Betts, *An Introduction to Liquid Helium*, Clarendon Press, Oxford, 2nd edition 1987.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Oktober 2001 bis Juni 2004 am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Regensburg unter der Anleitung von Herrn Privatdozent Dr. Alkwin Slenczka erstellt. Ich danke Herrn Slenczka für die interessante Themenstellung sowie die intensive Betreuung und vielen freundschaftlichen Diskussionen zur Auswertung und zum Fortlauf der Experimente.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die Finanzierung meiner Stelle gedankt.

Mein Dank gilt außerdem Herrn Professor Dr. Bernhard Dick für die Diskussionen und Anregungen, für die Bereitstellung der Programme zur Anpassung von Funktionen an Meßwerte sowie für die finanzielle Unterstützung.

Nicht zuletzt gilt mein Dank auch Herrn Professor Dr. Andrey F. Vilesov von der University of Southern California in Los Angeles. Mit viel Geduld hat er mir die Tricks der Spektroskopie in Heliumtröpfchen beigebracht.