

Hochauflösende Spektroskopie an isolierten Molekülen im Überschall-Düsenstrahl

Untersuchung von Pyrromethen-Farbstoffen

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



vorgelegt von
Anja Stromeck-Faderl
aus Regensburg
2009

Diese Arbeit wurde angeleitet von:	Prof. Dr. B. Dick
Promotionsgesuch eingereicht am:	24.11.2009
Tag der mündlichen Prüfung:	11.12.2009
Prüfungsausschuss:	Prof. Dr. H.-A. Wagenknecht, Vorsitzender Prof. Dr. B. Dick PD Dr. A. Slenczka Prof. Dr. J. Daub

Für Christian

S

meine Familie

“Ein Gelehrter in seinem Laboratorium ist nicht nur ein Techniker;
er steht auch vor den Naturgesetzen wie ein Kind vor der Märchenwelt.”

-Marie Curie-

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Bernhard Dick, für die interessante Themenstellung, die ausgezeichneten Arbeitsbedingungen und seine engagierte Förderung bei dieser Arbeit.

Herrn Dr. Uwe Kensy danke ich insgesamt für die große Unterstützung und für zahlreiche Erläuterungen rund um die Experimente und bei technischen Fragen.

Herrn PD Dr. Alkwin Slenczka danke ich für seinen Rat und seine Hilfe im Labor und für die vielen fruchtbaren Diskussionen.

Ein großes Dankeschön geht an Dominik Pentlehner für die spektroskopische Untersuchung der Pyrromethen-Farbstoffe in Helium-Tröpfchen, für die gute Zusammenarbeit und die zahlreichen fachlichen und persönlichen Gespräche.

Auch bei Roger-Jan Kutta bedanke ich mich herzlich für die schöne Zeit im und außerhalb des Labors, für seine große Hilfsbereitschaft und Unterstützung bei Problemen aller Art.

Meiner Zimmerkollegin Madlene von Sanden-Flohe gilt mein großer Dank für das tolle Arbeitsklima, die vielen schönen Gespräche und ihren Rat und ihre Hilfe in den verschiedensten Bereichen.

Ricarda Riechers, Andreas Schmaunz und Andreas Wenge danke ich für die gute Zusammenarbeit, für ihre stets große Hilfsbereitschaft und für die anregenden Diskussionen.

Für ihr großes Engagement während ihrer Forschungspraktika bedanke ich mich bei Christian Greil und Eva-Maria Wirths.

Herrn Prof. jr. Dr. Gregor Jung und seinem Mitarbeiter Dr. Alexander Schmitt von der Universität des Saarlandes danke für die Synthese und Bereitstellung der Farbstoffe BDP und 8-PhPM.

Den Mitarbeitern der Feinmechanischen und der Elektronischen Werkstatt der Fakultät für Chemie und Pharmazie danke ich für die stets schnelle und gewissenhafte Herstellung aller nötigen Bauteile und für die Durchführung von Reparaturen.

Bei allen weiteren Angehörigen des Lehrstuhls möchte ich mich für ihre Unterstützung und die sehr angenehme Arbeitsatmosphäre bedanken: Frau Gabriele Alder, Herrn PD Dr. Stephan Baeurle, Frau Ulrike Berg, Herrn Dr. Gerhard Herzog, Frau Birte Höing, Frau Martina Müller, Herrn Emanuel Peter, Herrn Klaus Ziereis sowie Herrn Prof. Dr. Hartmut Yersin und seinen Mitarbeitern.

Meinen Studienkollegen danke ich für ihre Freundschaft und alle gemeinsamen Unternehmungen und Erlebnisse während der gesamten Studienzeit in Regensburg.

Mein persönlicher Dank gilt meinem Mann Christian für seine Liebe, seine Unterstützung und sein Verständnis zu jeder Zeit. Ebenso danke ich seiner Familie, die mir ein zweites Zuhause bietet.

Zuletzt, aber vor allem, danke ich meiner Familie, insbesondere meiner Mutter, meinem Vater und meinem Bruder, für ihre großartige Unterstützung, ihre Aufmunterungen und den großen Rückhalt während meines gesamten Studiums.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
2 Spektroskopische Untersuchungen an isolierten Molekülen	5
2.1 Spektroskopie an Überschallstrahlen	5
2.1.1 Erzeugung von Überschall-Düsenstrahlen	5
2.1.2 Kühlung großer organischer Moleküle	9
2.2 Spektroskopie von organischen Molekülen in Helium-Tröpfchen	13
2.3 Laserspektroskopische Techniken	16
2.3.1 Fluoreszenz-Anregungsspektroskopie	16
2.3.2 Optische/Optische Doppelresonanzspektroskopie	19
2.3.3 Single vibronic level-Fluoreszenzspektroskopie	24
2.3.4 Vergleich der molekularen Spektroskopie in Düsenstrahl und Helium-Tröpfchen	26
3 Niederfrequente Schwingungsmoden mit großen Amplituden	28
3.1 Theoretische Grundlagen niederfrequenter Schwingungen	29
3.2 Intramolekulare Kräfte	37
4 Grundlagen der angewendeten Auswerteverfahren	38
4.1 Quantenchemische Berechnung von Moleküleigenschaften	38
4.2 Maximum-Entropie-Methode	41
5 Experimenteller Aufbau und Messwerterfassung	45
5.1 Versuchsaufbau	45
5.2 Steuerung der Messung und Datenaufnahme	52
5.3 Verwendete Chemikalien	59
6 Spektroskopie an Pyromethen-Farbstoffen	60
6.1 Photophysikalische Eigenschaften	61
6.2 BDP im Überschall-Düsenstrahl	67
6.2.1 Fluoreszenz-Anregungs- und Doppelresonanzspektren	67
6.2.2 Dispergierte Emission	79
6.2.3 Entfaltung der 0_0^0 -Bande von BDP	87

6.3	8-Phenylpyrromethen im Überschall-Düsenstrahl	93
6.3.1	Fluoreszenz-Anregungs- und Doppelresonanzspektren	93
6.3.2	Dispergierte Emission	102
6.3.3	Quantenmechanische Rechnungen an 8-PhPM	107
6.3.4	Entfaltung von Schwingungsbanden von 8-PhPM	113
6.4	PM546 im Überschall-Düsenstrahl	115
6.4.1	Fluoreszenz-Anregungs- und Doppelresonanzspektren	115
6.4.2	Dispergierte Emission	126
6.4.3	Quantenmechanische Rechnungen an PM546	133
6.5	PM567 im Überschall-Düsenstrahl	138
6.5.1	Fluoreszenz-Anregungs- und Doppelresonanzspektren	138
6.5.2	Dispergierte Emission	149
6.6	PM650 im Überschall-Düsenstrahl	153
6.6.1	Fluoreszenz-Anregungs- und Doppelresonanzspektren	153
6.6.2	Dispergierte Emission	166
6.7	Diskussion der Ergebnisse	174
7	Zusammenfassung	185
Literaturverzeichnis		188

1 Einleitung

Die Beziehung zwischen der Gestalt von Molekülen und ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften fasziniert viele Wissenschaftler [1].

So widmet sich auch diese Arbeit der Untersuchung von Fluoreszenzfarbstoffen hinsichtlich ihrer grundlegenden Eigenschaften und stabilen molekularen Konformationen. Die hier untersuchten Substanzen sind Vertreter der Klasse der Pyrromethen-(PM)-Farbstoffe, die auch unter dem Namen Borondipyrromethen, kurz Bodipy, bekannt sind. Der vollständige Name 4,4'-Difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacen leitet sich vom Indacen ab, so dass die Nummerierung der Atompositionen analog der des Indacens erfolgt [2]. In Abbildung 1.1 ist die allgemeine Strukturformel für PM-Farbstoffe dargestellt. Die ersten Vertreter dieser Farbstoffklasse wurden 1968 von Treibs und Kreuzer [3] beschrieben, fanden aber bis Ende der 1980er Jahre wenig Beachtung. Danach begann langsam die Verwendung im Bereich der Biochemie und Biologie als Lumineszenzmarker, oftmals als Ersatz für das Fluorescein. Die Anzahl der Patente und Veröffentlichungen stieg Mitte der 90er Jahre stark an, da die Pyrromethene allmählich auch Einsatz als aktives Medium in abstimmbaren Farbstofflasern fanden. Im Hinblick darauf wurden sie von Boyer et al. [4, 5] durch Fluoroboration von zwei Pyrrol-Einheiten, die durch Methylen verbunden sind, synthetisiert. Seit Beginn des 21. Jahrhunderts existieren zahlreiche Patente, in denen die Farbstoffe in Biomarkierungsverfahren, Farb- oder Tintenformulierungen und auch in elektrolumineszenten Bauteilen eingesetzt werden. Darüber hinaus sind sie seitdem auch Gegenstand zahlreicher grundlegender Untersuchungen hinsichtlich ihrer chemischen Reaktivität und ihrer photophysikalischen Eigenschaften. So entstanden allein im Jahr 2006 729 Patente und 1074 Veröffentlichungen über die Verwendung der

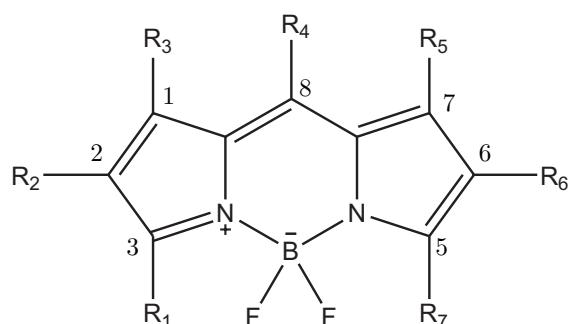


Abb. 1.1: Allgemeine Strukturformel der Pyrromethen-Farbstoffe.

Pyrromethen-Farbstoffe [2]. Damit stellt Bodipy unter den Fluoreszenzfarbstoffen eines der am vielseitigsten Reagenzien dar und ist sehr populär bei Chemikern, Physikern und Biologen [6]. Zahlreiche Derivate der Farbstoffe sind auch kommerziell erhältlich.

Die Synthese der PM-Farbstoffe basiert auf der Komplexierung einer Dipyrromethen-Einheit mit einem Bortrifluorid-Reagens, so dass eine Dipyrromethenbor trifluorid-Struktur entsteht, die man mit einem “versteiften” Monomethincyanin-Farbstoff vergleichen kann [2, 4, 5]. Die BF_2 -Gruppe wirkt dabei als Brücke. Das konjugierte System kann anschließend durch Anellierung geeigneter Gruppen oder durch das Anfügen konjugationsfähiger Einheiten erweitert werden. Die absorptions- und fluoreszenzspektroskopischen Eigenschaften sind durch den Grad der Elektronendelokalisation um das zentrale Cyanin-Gerüst und zusätzlich durch Donor- und Akzeptoreigenschaften von Substituenten an den Pyrrolringen bestimmt. Eine Abstimmung der optischen Eigenschaften wird durch Modifikation der Molekülstruktur erreicht [2]. Derivatisierungen sind durch das Anbringen von Substituenten an den Pyrrol-Ringen, an der *meso*-Position (Pos. 8), an den N-*ortho*-Positionen und am Boratom möglich (vergleiche Abb. 1.1) [6].

PM-Farbstoffe finden auf den unterschiedlichsten Gebieten Verwendung aufgrund ihrer interessanten und abstimmbaren spektroskopischen, elektrochemischen und chemischen Eigenschaften. Sie absorbieren und fluoreszieren intensiv im grünen bis roten Bereich des sichtbaren Spektrums und besitzen hohe Fluoreszenzquantenausbeuten. Weiterhin sind sie gut löslich in vielen Lösungsmitteln und weisen eine große chemische, photochemische und thermische Beständigkeit auf [2]. Sie sind außerdem gut zugänglich für strukturelle Modifikationen, was ihren Einsatz äußerst vielfältig macht.

Die Verwendung von PM-Farbstoffen als Laserfarbstoffe setzt weitere wichtige Eigenschaften voraus. So decken die Fluorophore eine breite spektrale Region ab und können mit verschiedenen Anregungsquellen gepumpt werden. Die Bildung des Triplet-Zustandes ist vernachlässigbar, was für eine hohe Effizienz der Laser wichtig ist. Sie ermöglichen die Verwendung in gepulsten und kontinuierlichen Lasersystemen. Im Fall gepulster Systeme können ultrakurze Laserpulse bis hin zum fs-Bereich generiert werden [7].

Eine weitere Eigenschaft, die die Bodipy-Farbstoffe sehr beliebt macht, ist die Möglichkeit der Energieübertragung, da darauf viele Anwendungen basieren. Wird ein Lichtsam melsystem, zum Beispiel ein polzyklisches Aren, kovalent an das PM-Molekül gebunden, kann der angebrachte Chromophor absorbierte Energie weiter zum PM-Emitter leiten, woraus sich ein großer Unterschied zwischen Anregungs- und Emissionswellenlängen ergibt. Damit kann der spektrale Bereich der Anregungswellenlänge erweitert werden. Diese neuen Farbstoffe bestehend aus zwei Chromophoren zeichnen sich durch eine sehr schnelle intramolekulare Energieübertragung vom Polzyklus zum Bodipy-Rest aus [2].

PM-Farbstoffe werden als aktive Medien in Farbstofflasern, als fluoreszente Sonden und Schalter, molekulare Sensoren und in verschiedenen photoelektronischen Elementen als

Lichtsammelkomplexe, Informationsspeicher und elektrolumineszente Filme eingesetzt [7, 6, 8, 2]. Bei ihrer Anwendung als chemische Fluoreszenzsensoren ändern die Farbstoffe ihre Fluoreszenzeigenschaften mit den äußeren Bedingungen, wenn ein Analyt an einer bestimmten Position des Chromophors an- oder eingelagert wird. So gibt es zum Beispiel pH-Sensoren und Sensoren auf Kronenether-Basis, die bestimmte Kationen nachweisen können. Es existieren Systeme mit Anilinen als Erkennungsstellen, die zur biomedizinischen Detektion von NO *in situ* eingesetzt werden, und Sensoren auf Pyridin-Basis. Die Kombination mit einem kovalent gebundenem Radikal ergibt Sensoren, die mittels ESR-, NMR- und Fluoreszenzspektroskopie nachweisbar sind. Die wichtigste Anwendung dieser Systeme ist der In-situ-Nachweis von Sauerstoffradikalen. Insgesamt spielt hier die Wirkung der Bodipy-Farbstoffe als gute Elektronenakzeptoren und Fluorophore eine bedeutende Rolle. Sie zeigen eine hohe Elektronenaffinität, so dass ein schneller und effizienter Ladungstransfer erfolgen kann [2].

Verschiedenartige Substituenten am Chromophor können an elektrochemischen Reaktionen teilnehmen, so dass auch ein Einsatz in organischen Leuchtdioden (OLEDs) möglich ist. PM-Farbstoffe werden ebenfalls als Markierungsreagentien für Biomaterialen verwendet (biomolekulare Marker). Der Chromophor wird dabei über eine Ankergruppe an den biologischen Wirt, zum Beispiel einen DNA-Strang, gebunden [2].

Um bestehende Anwendungen verstehen und verbessern zu können und auch um neue Anwendungen zu erschließen, ist es ein wichtiges Ziel, die photophysikalischen Eigenschaften dieser Farbstoffklasse zu kennen und zu untersuchen [7].

Im Rahmen dieser Arbeit werden grundlegende spektroskopische Eigenschaften einiger Pyrromethen-Farbstoffe untersucht. Gegenstand des Interesses sind vor allem Schwingungsmoden mit kleinen Potentialbarrieren und großen reduzierten Massen, was zu niedrigen Schwingungsfrequenzen und großen Amplituden führt. Derartige Schwingungen beeinflussen die molekulare Konformation und reflektieren das Zusammenspiel chemischer Kräfte. Sie fungieren auch als empfindliche Indikatoren für Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und zu lösender Substanz in kondensierten Phasen. Insgesamt wirken sie sich in vielfacher Hinsicht auf die photophysikalischen und photochemischen Eigenschaften der Farbstoffe aus.

Die Untersuchung ungestörter Schwingungsmoden ist nur in der Gasphase möglich. Solche Messungen erfordern gewöhnlich hohe Temperaturen, so dass viele Schwingungszustände und Rotationsmoden der Moleküle besetzt sind. Von all diesen Zuständen können Übergänge ausgehen. Die Spektren großer Moleküle weisen aus diesem Grund eine hohe Liniendichte und stark überlappende Banden vor allem im niederfrequenten Bereich auf. Deshalb wird hier Spektroskopie an Molekülen im Überschall-Düsenstrahl betrieben. In einer adiabatischen Expansion erzeugt man isolierte und sehr kalte Moleküle, in denen nur die untersten Schwingungs- und Rotationsniveaus besetzt sind. Dadurch kann die Liniendichte stark reduziert werden und die Spektren sind besser

interpretierbar. Aus Fluoreszenz-Anregungsspektren, optischen/optischen Doppelresonanzspektren und dispergierter Emission erhält man Informationen über die Schwingungsmoden im Grundzustand und im ersten elektronisch angeregten Zustand.

Zusätzlich zeigt diese Arbeit spektroskopische Experimente an Pyromethen-Farbstoffen, die in superfluide Helium-Tröpfchen eingebettet sind. Auf diese Weise wird der Einfluss der Helium-Umgebung auf die Moleküle im Vergleich zu den freien Teilchen ermittelt. Da niederfrequente Schwingungsmoden empfindlich auf ihre Umgebung reagieren, können sie in diesem Fall als Sonden eingesetzt werden.

2 Spektroskopische Untersuchungen an isolierten Molekülen

2.1 Spektroskopie an Überschallstrahlen

In Überschall-Düsenstrahlen bewegen sich Moleküle frei und wechselwirken nicht untereinander, da idealerweise stoßfreie Bedingungen vorherrschen. Durch adiabatische Expansion eines Gases vom Stagnationsbereich ins Vakuum wird ein Düsenstrahl erzeugt, in dem die Moleküle bis auf wenige Kelvin abkühlen. Damit ist die thermische Besetzung nur auf die tiefsten Energieniveaus beschränkt, wodurch die Anzahl der Übergänge stark abnimmt. Somit bietet die Spektroskopie in Molekularstrahlen Vorteile durch vereinfachte Spektren.

2.1.1 Erzeugung von Überschall-Düsenstrahlen

Ein freier Überschallstrahl wird durch adiabatische Expansion ins Vakuum erzeugt. Man betrachtet ein Reservoir, in dem sich ein Gas mit relativ hohem Stagnationsdruck p_0 , der Temperatur T_0 und der inneren Energie pro Mol U_0 befindet (Abb. 2.1). Durch eine kleine Öffnung, eine Düse, mit dem Durchmesser D expandiert das Gas in die Vakuumkammer, in der ein niedriger Hintergrunddruck p herrscht [9]. Die mittlere freie Weglänge λ der Teilchen wird über den Druck des Gases eingestellt. Ist sie klein gegenüber D , finden während der Expansion viele Stöße statt, und die thermische Energie des Gases im Reservoir wird in die Translationsenergie einer gerichteten Molekularströmung umgewandelt [10]. Dabei findet eine Abkühlung der Teilchen statt. Blendet man den Gasfluss mit Hilfe von Aperturen ab, spricht man von einem Überschall-Molekularstrahl (engl. *supersonic molecular beam*). Erfolgt keine Kollimation, erhält man einen Überschall-Düsenstrahl (engl. *supersonic free jet*) [9].

Die thermodynamischen Verhältnisse werden hier zur Vereinfachung für das Modell eines einatomigen idealen Gases und für einen kontinuierlichen Gasfluss beschrieben [10]. Gerade dabei werden die grundsätzlichen Aspekte und Eigenschaften eines Düsenstrahls deutlich.

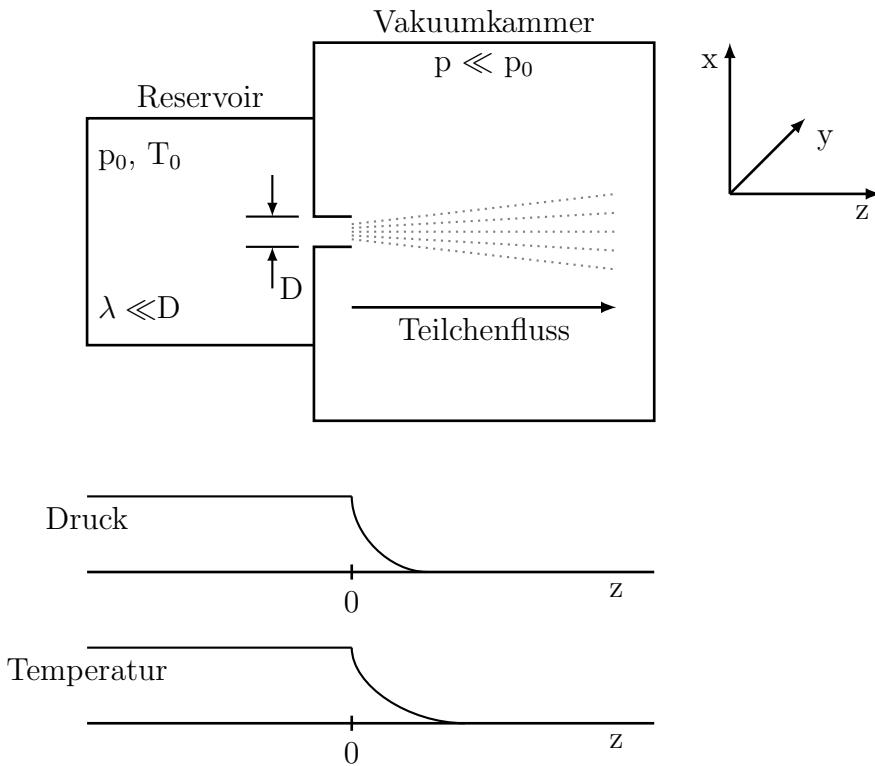


Abb. 2.1: Erzeugung eines Überschall-Düsenstrahls durch Expansion eines Gases aus einem Reservoir durch eine kleine Öffnung ins Vakuum. Druck und Temperatur des Gases nehmen während dieses Prozesses stark ab (teilweise übernommen aus [11]).

Im atomaren Modell wird die Abnahme der Relativgeschwindigkeit des Gases durch Stöße während der Expansion erklärt. Translationsenergie wird von schnelleren Atomen auf langsamere übertragen bis die Relativgeschwindigkeit so gering ist, dass wegen der abnehmenden Dichte des Gases keine weiteren Stöße vorkommen. Die Verteilung der Relativgeschwindigkeit wird dabei stark eingeengt. Die Verteilungsfunktion in Flussrichtung z folgt dabei einer Gaussverteilung, deren Standardabweichung gemäß $\sigma = \sqrt{(kT)/(m)}$ mit der Temperatur T verknüpft ist [10]:

$$p(z) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k T_0}} \cdot e^{-\frac{m}{2k T_0} \cdot v_z^2} \quad (2.1)$$

$$p(z) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k T_{\text{trans}}}} \cdot e^{-\frac{m}{2k T_{\text{trans}}} \cdot (v_z - u)^2} \quad (2.2)$$

Gleichung 2.1 beschreibt die thermische Maxwell-Boltzmann-Geschwindigkeitsverteilung der Atome im Reservoir. Nach der Expansion dient Gleichung 2.2 der Beschreibung der Einengung der Geschwindigkeitsverteilung um die Strömungsgeschwindigkeit u . Zur Veranschaulichung sind die zugehörigen Graphen in Abbildung 2.2 dargestellt. Die Breite der Geschwindigkeitsverteilung um die Flussgeschwindigkeit ist ein Maß für die Temperatur und zeigt somit deutlich die Abkühlung des Gases im Überschall-Düsenstrahl im Laufe der Expansion.

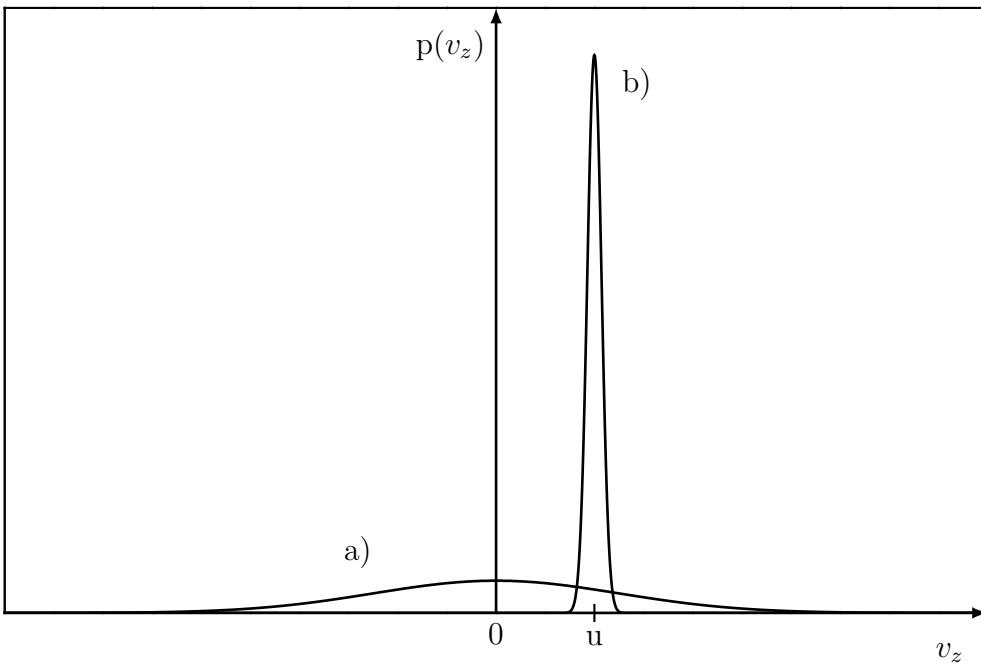


Abb. 2.2: Geschwindigkeitsverteilung der Teilchen a) vor und b) nach der Expansion.

Da die Expansion adiabatisch abläuft, findet kein Wärmeaustausch mit Umgebung und Düse statt und die Gesamtenergie von einem Mol Gas (Molmasse M) bleibt erhalten:

$$U_0 + p_0 V_0 + \frac{1}{2} M u_0^2 = U + p V + \frac{1}{2} M u^2 \quad (2.3)$$

Dabei ist die Gesamtenergie jeweils die Summe aus innerer Energie U_0 bzw. U , Kompressionsenergie $p_0 V_0$ bzw. $p V$ und kinetischer Energie $\frac{1}{2} M u_0^2$ bzw. $\frac{1}{2} M u^2$. Der Index 0 bezeichnet die Größen im Reservoir vor der Expansion. Im Reservoir liegt ein thermisches Gleichgewicht vor, wenn die durch die Öffnung abfließende Gasmenge klein gegenüber der Gesamtmenge ist. Die Teilchen bewegen sich regellos, so dass die mittlere Geschwindigkeit $u_0 = 0$ gesetzt werden. Nach der Expansion ins Vakuum geht der Gasdruck p gegen Null. Mit diesen Näherungen vereinfacht sich Gleichung 2.3 zu:

$$U_0 + p_0 V_0 = U + \frac{1}{2} M u^2 \quad (2.4)$$

Aus Gleichung 2.4 ist ersichtlich, dass für eine hohe kinetische Energie der expandierenden Strömung $\frac{1}{2} M u^2$ die innere Energie U stark abnimmt und idealerweise gegen Null geht, ebenso wie die Temperatur T . Dies resultiert in einem kalten Überschallstrahl. Nahezu die gesamte Energie $U_0 + p_0 V_0$ des Gases im Reservoir wird während der Expansion in einen gerichteten Massenfluss umgewandelt. Die Translationstemperatur fällt, während die Geschwindigkeit des Massenfluxes u zunimmt. Dies ist anhand der Gleichung für die

Geschwindigkeit ersichtlich [12]:

$$u(z) = \sqrt{2 \cdot \hat{C}_p \cdot (T_0 - T_{\text{trans}}(z))} = \sqrt{2 \cdot \frac{\gamma}{\gamma-1} \cdot \frac{R}{M} \cdot (T_0 - T_{\text{trans}}(z))} \quad (2.5)$$

$\hat{C}_p = \frac{c_p}{M}$ mittlere spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck

$\hat{C}_p = \frac{\gamma}{\gamma-1} \cdot \frac{R}{M}$ mittlere spezifische Wärmekapazität für ein ideales Gas

$\gamma = \frac{C_p}{C_v}$ Poisson-Koeffizient

T_{trans} bezeichnet die Translationstemperatur des Gases im Düsenstrahl in z -Richtung. Da im Laufe der Expansion $T_{\text{trans}} \ll T_0$ wird, kann T_{trans} in Gleichung 2.5 vernachlässigt werden und man erhält eine im Düsenstrahl maximal erreichbare Geschwindigkeit u_{\max} :

$$u_{\max} = \sqrt{2 \cdot \frac{\gamma}{\gamma-1} \cdot \frac{R \cdot T_0}{M}} \quad (2.6)$$

Die lokale Schallgeschwindigkeit a ist proportional zu $T^{1/2}$ und fällt somit flussabwärts ab, so dass die Machzahl $Ma \equiv u/a$ groß wird. Bei einer idealen Expansion gilt $Ma = 1$ am engsten Punkt der Düse. Während der Expansion steigt $Ma > 1$ an und die Teilchen bewegen sich mit Überschallgeschwindigkeit [13]. Für einen kontinuierlichen Gasfluss kann die Machzahl als Funktion des Abstandes z von der Düsenöffnung berechnet werden:

$$Ma(z) = A \frac{z^{\gamma-1}}{D} \quad (2.7)$$

D bezeichnet den Durchmesser der Düse und A ist eine Konstante, die von γ abhängt und für ein ideales einatomiges Gas 3.26 beträgt. Auch die Temperatur-, Druck- und Dichte-verhältnisse im Düsenstrahl können mit Hilfe der isentropischen Zustandsgleichung als eine Funktion der Ausdehnung der Expansion beschrieben werden [9]:

$$\frac{T_{\text{trans}}(z)}{T_0} = \left(\frac{p(z)}{p_0} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = \left(\frac{\rho(z)}{\rho_0} \right)^{\gamma-1} = \frac{1}{1 + \frac{\gamma-1}{2} \cdot Ma^2(z)} \quad (2.8)$$

T_0 , p_0 , und ρ_0 sind Temperatur, Druck und Dichte des Gases im Reservoir. $T_{\text{trans}}(z)$, $p(z)$, und $\rho(z)$ sind die gleichen Größen im Düsenstrahl. Eine Betrachtung der Bedingungen flussabwärts zeigt, dass die Machzahl ansteigt, während Temperatur, Druck und Dichte abnehmen. Da jedoch mit geringer werdender Dichte immer weniger und schließlich keine Stöße mehr stattfinden, ist der Prozess der Energieumverteilung begrenzt. Die Zahl der Kollisionen ist endlich und damit auch die Machzahl und die Abkühlung des Gases [13]. Die terminale Machzahl kann mit folgender Gleichung angenähert werden:

$$Ma_T = \varepsilon(p_0 D)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \quad (2.9)$$

ε ist eine Konstante, die charakteristisch für ein bestimmtes Gas ist. Diese Berechnung von Ma_T geht davon aus, dass der Stoßquerschnitt unabhängig von der Translationstemperatur ist. Aufgrund der Abhängigkeit der terminalen Machzahl von γ werden die niedrigsten Temperaturen im Düsenstrahl bei der Verwendung von inerten einatomigen Gasen erreicht [14].

In der vorliegenden Arbeit wurde an gepulsten Überschallstrahlen experimentiert, nicht an kontinuierlichen Strahlen, wie hier zur Vereinfachung beschrieben. Das Ergebnis ist jedoch für gepulste Strahlen das gleiche: man erhält kalte, isolierte Teilchen in der Gasphase. Ein entscheidender Vorteil der Verwendung gepulster Düsenstrahlen ist ein verminderter Gasfluss. Dadurch benötigt man einerseits eine geringere Gas- und Substanzmenge, andererseits kann bei gleicher Pumpenleistung mit höheren Stagnationsdrücken gearbeitet werden, was eine effektivere Kühlung nach sich zieht. Eine ausführliche Diskussion zu gepulsten Düsenstrahlen übersteigt den Rahmen dieser Arbeit und kann in [15] nachgelesen werden.

2.1.2 Kühlung großer organischer Moleküle

Zur Kühlung von großen organischen Molekülen im Überschall-Düsenstrahl mischt man die Substanz zu einem kleinen Prozentsatz (0.01 - 1%) über ihren Dampfdruck einem einatomigen Trägergas, zum Beispiel einem Edelgas, bei. Diese Mischung wird expandiert und dabei translatorisch abgekühlt. Die Moleküle stoßen elastisch mit den Atomen des Trägergases zusammen. Zunächst werden dadurch die schweren Moleküle auf die Geschwindigkeit des leichteren einatomigen Gases beschleunigt, dann wird die Energie der inneren Freiheitsgrade an das kalte Bad des Trägergases abgegeben. Die Kühlung ist somit das Resultat von Zwei-Teilchen-Stößen [16]. Diese Methode ist unter dem Namen “seeded beam”-Technik bekannt [10]. Die in einer geringen Menge dem Edelgas beigemischten organischen Moleküle beeinflussen die gasdynamischen Eigenschaften des Düsenstrahls nur geringfügig. Diese hängen vor allem vom Trägergas ab. Für eine Gasmischung gilt Folgendes [17]:

$$\overline{C_p} = \sum_i x_i \cdot C_{pi} \quad (2.10)$$

$$\overline{M} = \sum_i x_i \cdot M_i \quad (2.11)$$

$$\hat{C}_p = \frac{\overline{C_p}}{\overline{M}} \quad (2.12)$$

Die spezifische Wärmekapazität \hat{C}_p wird bei einer Gasmischung durch den Quotienten aus molarer gemittelte Wärmekapazität $\overline{C_p}$ und gemitteltem Molekulargewicht \overline{M} beider Komponenten ersetzt. x_i steht für den Molenbruch. Damit ergibt sich die Ge-

schwindigkeit des Gasgemisches im Überschall-Düsenstrahl analog Gleichung 2.5 zu:

$$u(z) = \sqrt{2 \cdot \frac{\overline{C_p}}{\overline{M}} \cdot (T_0 - T_{\text{trans}}(z))} \quad (2.13)$$

$$u(z) \sim \frac{1}{\sqrt{\overline{M}}} \quad (2.14)$$

Aus der Abhängigkeit der Flussgeschwindigkeit vom gemittelten Molekulargewicht der Mischung wird deutlich, dass es möglich ist, schwere Spezies mit Hilfe eines leichten Trägergases zu beschleunigen [12].

Neben der Translationsenergie werden auch Rotations- und Schwingungsenergie während der Expansion verringert. Das kalte Translationsbad fungiert also als Kühlmittel für die anderen Freiheitsgrade. Die Effizienz der Abkühlung nimmt in der Reihenfolge Translation > Rotation > Schwingung ab und hängt von der Effizienz des Energietransfers zwischen diesen ab. Da die Rotations-, Vibrations- und die elektronischen Energiezustände fast unabhängig voneinander sind, kann die Abkühlung für jede dieser Energiearten getrennt betrachtet werden. Der Energieaustausch zwischen der molekularen Rotationsbewegung und der atomaren Translationsbewegung ist sehr schnell, weshalb sich die molekularen Rotationen auf Temperaturen abkühlen lassen, die nahe bei den Translationstemperaturen liegen. Die Energieübertragung zwischen den Schwingungen und der Translationsbewegung verläuft dagegen nicht so schnell. Somit werden Schwingungen auf Temperaturen abgekühlt, die zwar deutlich unter ihrer ursprünglichen Temperatur liegen, aber dennoch über der Translationstemperatur des Strahls [18]. Für große organische Moleküle betragen die Translationstemperaturen typischerweise einige wenige Kelvin, die Rotationstemperatur liegt meist unter 10 K, während die Vibrationstemperatur von Molekül zu Molekül variiert. Im Allgemeinen ist die Kühlung der Moleküle aber so effizient, dass nur der Schwingungsgrundzustand oder höchstens sehr wenige der niedrigsten Schwingungsniveaus besetzt sind [19]. Bei der Stärke der Abkühlung spielt auch die Schwingungsfrequenz der einzelnen Moden eines mehratomigen Moleküls eine entscheidende Rolle. Moden mit niedriger Frequenz erfahren eine stärkere Kühlung als solche mit höherer Frequenz, da mit geringer werdenden Energieabständen ΔE die Stoßrelaxation zunimmt [17]. Aufgrund der unterschiedlichen Kühlung der inneren Freiheitsgrade befinden sich die Moleküle im Überschall-Düsenstrahl nicht im thermischen Gleichgewicht und die Besetzung der Zustände wird nicht zwingend durch eine Boltzmann-Statistik beschrieben [11].

Im Verlauf der Expansion erniedrigt sich die Dichte des Gases. Sie wird ab einem gewissen Abstand zur Düse so gering, dass keine Kollisionen zwischen den Teilchen mehr stattfinden können. Der Abkühlung der inneren Freiheitsgrade durch das Translationsbad ist somit eine Grenze gesetzt (vgl. auch Gl. 2.8 und 2.9). Ab dem Erreichen der

stossfreien Region des Überschallstrahls ist das System eingefroren und befindet sich damit in einem Ungleichgewichtszustand. Aufgrund dieser Tatsache ist es möglich, isolierte Teilchen bei sehr niedrigen Temperaturen zu generieren. Der Prozess der Rotations- und auch der Schwingungsrelaxation läuft viel schneller ab als eine Kondensation der Teilchen, so dass diese effizient gekühlt werden können, bevor die Probe kondensiert. Die Verdünnung des Gases stromabwärts verhindert also die Kondensation, begrenzt jedoch auch die Abkühlung [9].

Die Stärke der Abkühlung der molekularen Freiheitsgrade im Düsenstrahl ist abhängig von γ , dem Verhältnis der Wärmekapazitäten ($\gamma = C_p/C_V$). Ein einatomiges Gas wirkt daher als bestes Kühlmittel. Doch auch die Masse des Trägergases spielt bei der Kühlung der Rotationen und Schwingungen des zu untersuchenden großen Moleküls eine bedeutende Rolle. Die Kühleffizienz erhöht sich in der Reihenfolge $\text{He} < \text{Ne} < \text{Ar} < \text{Kr} < \text{Xe}$ [20]. Bei den leichteren Edelgasen bleibt die Geschwindigkeit der Moleküle hinter der des Gases zurück (engl. *velocity slip* [21]). Verwendet man die schwereren Edelgase erhöht sich jedoch wegen ihrer stärkeren Polarisierbarkeit die Bildung von van der Waals-Komplexen des Moleküls mit dem Trägergas im Düsenstrahl. Um dies zu vermeiden, muss hier mit relativ niedrigen Stagnationsdrücken gearbeitet werden. In dieser Arbeit wurde entweder reines Helium oder eine Neon/Helium-(70%/30%)-Mischung mit Stagnationsdrücken zwischen 0.5 und 3.0 bar verwendet. Mit diesen Versuchsbedingungen konnte eine ausreichende Abkühlung erreicht und eine Bildung von Komplexen verhindert werden.

Spektren von vielatomigen Molekülen in der Gasphase weisen bei Raumtemperatur sehr viele breite und sich überlappende Banden auf. Verantwortlich dafür sind das Auftreten von heißen Banden und die Verbreiterung durch Stöße. Diese beiden Faktoren werden im Düsenstrahl eliminiert. Die zu untersuchenden Moleküle befinden sich hier zum einen in einem kollisions- und wechselwirkungsfreien Zustand. Zum anderen komprimiert sich die Besetzungsverteilung $N(v'', J'')$ durch die Abkühlung auf die energetisch tiefsten Schwingungsniveaus v'' und Rotationszustände J'' . Komplexe Spektren reduzieren sich auf weniger Linien und selbst große Moleküle weisen scharfe spektrale Banden auf. Damit vereinfacht sich eine Analyse der Spektren erheblich. Ein weiterer Vorteil der Spektroskopie an Überschallstrahlen ist eine große Zustandsselektivität. Damit ist es möglich, die Moleküle in einem bestimmten Zustand zu präparieren [19]. Bei großen organischen Molekülen erreicht man in Düsenstrahlen eine hohe Schwingungsauflösung, eine Rotationsauflösung kann jedoch nicht realisiert werden. Die kleinen Rotationskonstanten sorgen dafür, dass zumindest einige Rotationszustände trotz der Abkühlung besetzt sind. Die von diesen Zuständen ausgehenden spektralen Linien können mit den für diese Arbeit verwendeten Lasern nicht aufgelöst werden. So sind Schwingungsbanden beobachtbar, die in zwei (P und R-Zweig für $\Delta J = \pm 1$) oder drei Zweige (P, Q und R-Zweig für $\Delta J = 0, \pm 1$) je nach Art der Übergänge aufgespalten sind. Die beobachtete Halbwerts-

breite der Linien wird durch die Anzahl der angeregten Rotationsübergänge bestimmt, was von der Temperatur des Düsenstrahls abhängt [11].

Die Spektroskopie an Molekülen im Überschall-Düsenstrahl bietet viele Vorteile. Sie erweist gute Dienste bei der Auflösung und der Analyse der Schwingungsstruktur von vielatomigen Molekülen ebenso wie bei der Untersuchung von intramolekularen Dynamiken und strahlungslosen Prozessen [9].

2.2 Spektroskopie von organischen Molekülen in Helium-Tröpfchen

Eine weitere Methode vielatomige Moleküle zu isolieren und abzukühlen ist die Verwendung von superfluidem Helium (^4He) als Tieftemperaturmatrix, in die die interessierenden Moleküle oder Molekülkomplexe eingelagert werden. An diesen ^4He -Tröpfchen, die eine extrem kalte und schwach wechselwirkende Matrix darstellen, kann Spektroskopie betrieben werden. Durch die Abfrage der besetzten Zustände der eingebetteten Moleküle mit hochauflösenden Lasern gewinnt man sowohl Erkenntnisse über die photophysikalischen Eigenschaften der Moleküle, als auch über die physikalischen Eigenschaften der Tröpfchen anhand ihrer Wechselwirkung mit den Molekülen. Die Fremdteilchen spielen in diesem Fall die Rolle einer Sonde. Die Spektren der eingebetteten Moleküle ähneln eher denen aus der Gasphase (Düsenstrahl), als denen aus anderen Tieftemperaturelgasmatrizen. Bei der Spektroskopie an Helium-Tröpfchen vereint man Eigenschaften dieser beiden Methoden: ^4He -Tröpfchen dissipieren die Energie der eingelagerten Teilchen wie die festen Matrizen, aber man erhält dennoch scharfe Banden wie in Düsenstrahlspektren.

In dieser Arbeit dienen die Spektren der Pyrromethen-Farbstoffe in Helium-Tröpfchen als Ergänzung zu spektroskopischen Experimenten in Überschallstrahlen. Weiterhin wird der Einfluss der inerten, superfluiden Helium-Umgebung im Vergleich zu den isolierten, wechselwirkungsfreien Teilchen aufgezeigt. Dieses Kapitel soll nur einen Überblick über die Eigenschaften von superfluidem Helium-Tröpfchen geben, um die Unterschiede zur Düsenstrahltechnik darzustellen. Umfassende und detaillierte Erläuterungen zur Spektroskopie in Helium-Tröpfchen sind in [22, 23, 24, 25] gegeben.

Aufgrund sehr schwacher van der Waals-Wechselwirkungen und einer hohen Nullpunktsenergie ist Helium die einzige bekannte Substanz, die bei Normaldruck bis zu Temperaturen nahe dem absoluten Nullpunkt flüssig bleibt [25]. Der Siedepunkt von Helium liegt bei 4.2 K (bei Normaldruck), bei weiterer Abkühlung erfolgt aufgrund der bosonischen Natur von ^4He eine einzigartige Phasenumwandlung (2.18 K) in den superfluiden Zustand. ^3He (Fermion) geht bei Normaldruck erst bei $T = 2.6 \text{ mK}$ in die superfluide Phase über. Die Temperatur von ^3He -Tröpfchen wurde zu 0.15 K bestimmt und ist damit zu hoch, als dass die Tröpfchen bereits superfluide Eigenschaften zeigen können. In dieser Arbeit wurde bei den Messungen an Helium-Tröpfchen mit ^4He gearbeitet.

Superfluides Helium besitzt eine sehr hohe Wärmeleitfähigkeit und eine nahezu verschwindend geringe Viskosität, so dass sich unterhalb einer kritischen Geschwindigkeit makroskopische Objekte fast reibungsfrei bewegen können. Cluster aus superfluidem Helium mit einer Größe vom mehr als $N \geq 10^3$ Atomen werden als Helium-Tröpfchen bezeichnet. Sie stellen eine homogene und ultrakalte Matrix zur hochauflösenden spektroskopischen Untersuchung verschiedenster Spezies dar. Superfluides Helium weist eine

geringe optische Dichte auf, so dass Spektroskopie vom fernen IR bis zum Vakuum-UV betrieben werden kann [22].

Experimentell werden Helium-Tröpfchen durch adiabatische Expansion von hochreinem Helium-Gas durch eine Düse ins Vakuum erzeugt. Der Unterschied zur Erzeugung von Düsenstrahlen liegt darin, dass hier eine gekühlte Düse (5 - 25 K) und ein höherer Stagnationsdruck (5 - 80 bar) verwendet werden. Die Expansion ist begleitet von einer sehr schnellen und starken Abkühlung, wobei sich ein Strahl mit Tröpfchen aus kondensiertem Helium bildet. Abhängig von den Versuchsbedingungen entstehen Tröpfchen, die sich in ihrer mittleren Größe, ihrer Größenverteilung und ihrer Geschwindigkeitsverteilung unterscheiden. Allgemein nimmt bei konstantem Expansionsdruck die mittlere Tröpfchengröße mit abnehmender Düsentemperatur zu. Die Tröpfchen können aus einigen Tausend bis zu 10 Millionen Heliumatomen bestehen [22]. Wie auch bei der Düsenstrahltechnik ist es möglich, gepulste Strahlen zu erzeugen, die deutlich höhere Signalintensitäten als kontinuierliche Strahlen aufweisen [26]. Nach ihrer Bildung gelangen die Tröpfchen in die kollisionsfreie Region des Strahls und werden durch Verdampfung von Helium-Atomen an der Oberfläche der Teilchen weiter abgekühlt, bis eine Temperatur von 0.38 K erreicht ist.

Die im Düsenstrahl angewandte “seeded beam”-Technik eignet sich nicht für die Einbettung von Fremdspezies in die Tröpfchen. Aufgrund der Notwendigkeit einer gekühlten Düse zur Erzeugung von Helium-Tröpfchen würde die Substanz ausfrieren und die Düsenöffnung verstopfen. Der Einfang von Teilchen erfolgt hier, wenn die Tröpfchen eine mit dem Dampf der entsprechenden Substanz gefüllte Pick-Up-Zelle passieren. Nach der Einlagerung in die Tröpfchen geben die Moleküle ihre Translations-, Rotations- und Schwingungsenergie an die Tröpfchen ab. Dies führt zu einem Aufheizen der Tröpfchen und damit zu einem Abdampfen von weiteren He-Atomen, bis wieder $T = 0.38 \text{ K}$ erreicht ist. Die Moleküle erfahren hier eine bessere Kühlung der molekularen Freiheitsgrade als im Düsenstrahl oder in Feststoffmatrizen. Nur die tiefsten Quantenzustände der eingebetteten Spezies sind besetzt.

Die Wahrscheinlichkeit für den Einfang von k Teilchen kann mit der Poisson-Verteilung beschrieben werden [22]:

$$P_k(z) = \frac{z^k}{k!} \exp(-z) \quad (2.15)$$

Dabei stellt z die mittlere Zahl von Stößen dar, die dazu führen, dass Fremdteilchen eingefangen werden. Gleichung 2.15 stellt eine Näherung dar, da sie einen konstanten Einfangsquerschnitt voraussetzt. Die Abnahme der Tröpfchengröße wird somit vernachlässigt. Atome und Moleküle mit abgeschlossener Elektronenschale sind heliophil und dringen nach dem Einfang ins Innere der Tröpfchen ein, während sich zum Beispiel die heliophoben Alkalimetallatome an der Oberfläche anlagern.

IR-Spektroskopische Untersuchungen zeigen, dass im superfluiden Helium eine fast un-

gestörte Rotation der eingebetteten Teilchen möglich ist. Die Rotationsstruktur lässt sich in vielen Fällen durch den Hamiltonoperator des isolierten Teilchens beschreiben. Experimentell konnte die Temperatur in den Tröpfchen aus den Linienintensitäten in Rotationsspektren zu 0.38 K bestimmt werden, unter der Annahme, dass die inneren Freiheitsgrade eines Moleküls trotz der schwachen Wechselwirkungen vollständig im Gleichgewicht mit dem Helium-Bad sind.

In theoretischen Arbeiten über mit SF₆ dotierte He-Tröpfchen wurde die Superfluidität des Heliums bestätigt. In der ersten Helium-Schale direkt um das Molekül befindet sich jedoch auch ein nicht-superflüider Anteil, der durch van der Waals-Wechselwirkungen des SF₆ mit der Heliumhülle hervorgerufen wird. Aus dem rotationsaufgelösten IR-Spektrum wird daher auch ein größeres effektives Trägheitsmoment bestimmt. Auch bei aromatischen Molekülen sind wegen stark anziehender Wechselwirkungen einige Heliumatome fast vollständig auf der Moleküloberfläche lokalisiert, was durch die Simulation der Adsorption einer He-Schicht ermittelt wurde. Zum Beispiel können beim Benzol zwei direkt anliegende He-Atome nicht mehr der superfluiden Phase zugerechnet werden. Das superfluide Verhalten wird somit stark beeinträchtigt. Ein Teil des Heliums in unmittelbarer Umgebung eines Moleküls folgt adiabatisch der Rotationsbewegung desselben, was sich in spektralen Veränderungen zeigt. So erzeugen unterschiedliche Konfigurationen der Solvathülle Strukturisomere, was im Spektrum an der Aufspaltung des elektronischen Ursprungs und der Schwingungsbanden erkennbar ist. Dies wurde zum Beispiel bei Tetracen oder Indol (Aufspaltung von 1-2 cm⁻¹) beobachtet. Helium-Tröpfchen sind somit doch keine komplett homogene und wechselwirkungsfreie Matrix [23].

Alle spektroskopischen Experimente an Helium-Tröpfchen, die in dieser Arbeit gezeigt werden, wurden von Dominik Pentlehner durchgeführt. Weitere technische Details über die Erzeugung der gepulsten Helium-Tröpfchen, über den experimentellen Aufbau und die Versuchsbedingungen können in [27] nachgelesen werden.

2.3 Laserspektroskopische Techniken

Alle spektroskopischen Methoden, die man in der Gasphase anwendet, können im Prinzip auch für Spektroskopie an Überschall-Düsenstrahlen und ebenso an Helium-Tröpfchen genutzt werden [18].

Die Teilchenzahldichte in Düsenstrahlen ist mit etwa $10^{13} - 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ relativ gering. Nimmt man eine Beimischung der zu untersuchenden Substanz zum Trägergas von 0.1 % an, erniedrigt sich die Dichte auf $10^{10} - 10^{12} \text{ cm}^{-3}$. Dies führt neben einem kurzen Absorptionsweg von etwa 1 mm bei der Aufnahme von Absorptionsspektren zu sehr kleinen Intensitäten und starkem Rauschen, da eine frequenzabhängige Änderung der Lichtintensität gemessen wird. Im Überschall-Düsenstrahl sind aus diesem Grund auf Fluoreszenz basierende Methoden eine bessere Wahl. Ihre Empfindlichkeit liegt um einige Zehnerpotenzen höher, da die detektierte Fluoreszenzintensität direkt proportional zur Teilchenzahldichte ist. Hohe Fluoreszenzquantenausbeuten sind jedoch Voraussetzung. Die in dieser Arbeit verwendeten Methoden sind Fluoreszenz-Anregung (light induced fluorescence, LIF), optische/optische Doppelresonanz (OODR) und dispersierte Emission beziehungsweise speziell im Düsenstrahl Single-vibronic-level(SVL)-Fluoreszenzspektroskopie. Sie werden in diesem Kapitel näher erläutert.

Die Pyrromethen-Farbstoffe wurden mit diesen Methoden sowohl im Überschall-Düsenstrahl als auch in Helium-Tröpfchen untersucht. Schwingungsfrequenzen des Grundzustands und ersten angeregten Zustands konnten so ermittelt werden. Sie liefern Informationen über intramolekulare Potentiale, aus denen wiederum Aussagen über Bindungskräfte und geometrische Strukturen in den elektronischen Zuständen abgeleitet werden können.

2.3.1 Fluoreszenz-Anregungsspektroskopie

Das Prinzip der Fluoreszenz-Anregungsspektroskopie wird anhand des Energieniveaudiagramms in Abbildung 2.3 verdeutlicht. Dargestellt sind der elektronische Grundzustand S_0 und ein elektronisch angeregter Zustand S_n mit jeweils den Niveaus zweier verschiedener Schwingungsmoden (die Niveaus der zweiten Schwingung sind mit ' gekennzeichnet). Im Überschall-Düsenstrahl befinden sich die Moleküle idealerweise im Schwingungsgrundzustand $|a\rangle$ des elektronischen Grundzustandes. Von dort aus erfolgt die Anregung mittels eines durchstimmbaren Lasers mit der Frequenz ν_L in die angeregten Vibrationszustände $|k\rangle$, $|l\rangle$, $|l'\rangle$, $|m\rangle$ und $|m'\rangle$, falls diese mit $|a\rangle$ durch einen erlaubten Übergang verbunden sind. Wird die Energie strahlend abgebaut, emittieren diese heißen Zustände nach etwa 10^{-9} bis 10^{-6} Sekunden mit der Frequenz ν_F .

Die gesamte Fluoreszenzintensität I_F wird integral mit einem Photomultiplier detektiert. Daneben nimmt man auch die Laserintensität I_L auf, da sie in den meisten Fällen

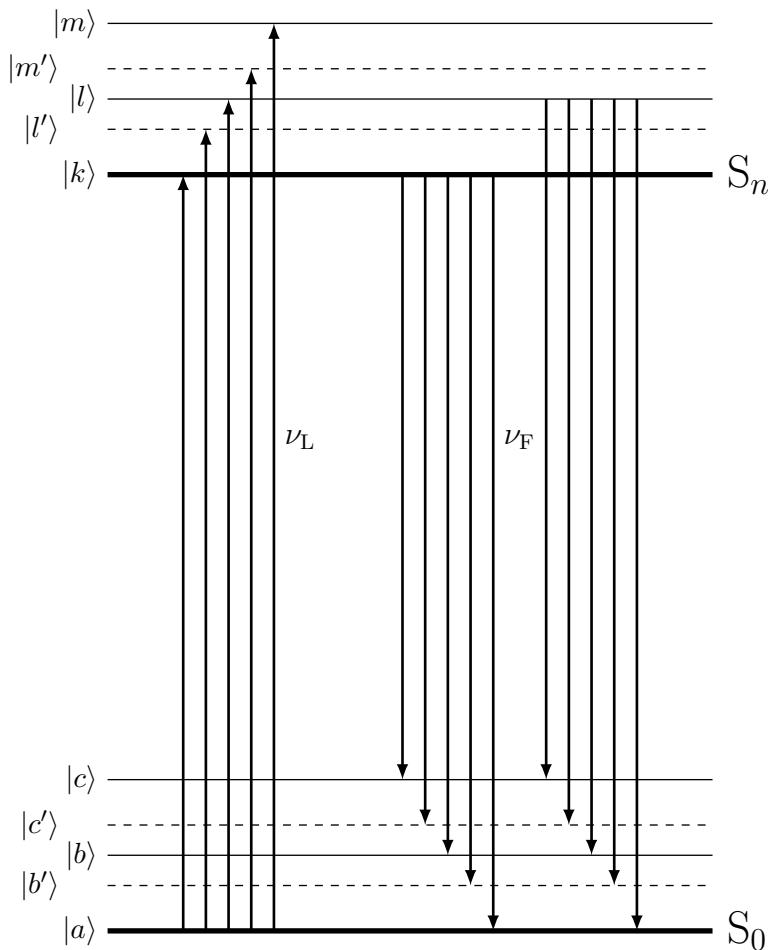


Abb. 2.3: Energieniveaudiagramm zur Fluoreszenz-Anregungsspektroskopie: Anregung der Moleküle mit ν_L aus dem Grundzustand $|a\rangle$ in die angeregten Zustände $|k\rangle$, $|l\rangle$, $|l'\rangle$, $|m\rangle$, $|m'\rangle$, aus denen Fluoreszenz mit ν_F erfolgt.

frequenzabhängig ist. Bildet man das Verhältnis aus Fluoreszenz- und Laserintensität $I_F/I_L = \tilde{I}(\nu_L)$ und trägt es gegen die Anregungsfrequenz ν_L auf, erhält man das Fluoreszenz-Anregungsspektrum. Hängt die Fluoreszenzausbeute nicht von der Anregungsfrequenz ab und sind die Übergänge ungesättigt, entsprechen die relativen Intensitäten der Spektrallinien denen eines Absorptionsspektrums. Aus den Energiedifferenzen der Übergänge sind Informationen über die Schwingungs- und Rotationszustände im elektronisch angeregten Zustand S_n zugänglich.

Das Fluoreszenz-Anregungsspektrum von Stickstoffmonoxid ist in Abbildung 2.4 dargestellt. NO wurde dem Trägergas Helium im Verhältnis 1/1000 beigemischt und mit einem Stagnationsdruck von 2.0 bar bei Raumtemperatur ins Vakuum expandiert. Das Spektrum ist durch die Kühlung in der Düsenexpansion im Vergleich zum Gasphänspektrum stark vereinfacht. Nur der Schwingungsgrundzustand und die ersten vier Rotationszustände sind besetzt. Anhand der Intensitäten der Linien kann die Rotationstemperatur zu ca. 5 K bestimmt werden. Reicht die Kühlung im Düsenstrahl nicht dafür aus, dass sich alle Moleküle im Schwingungsgrundzustand befinden, können auch

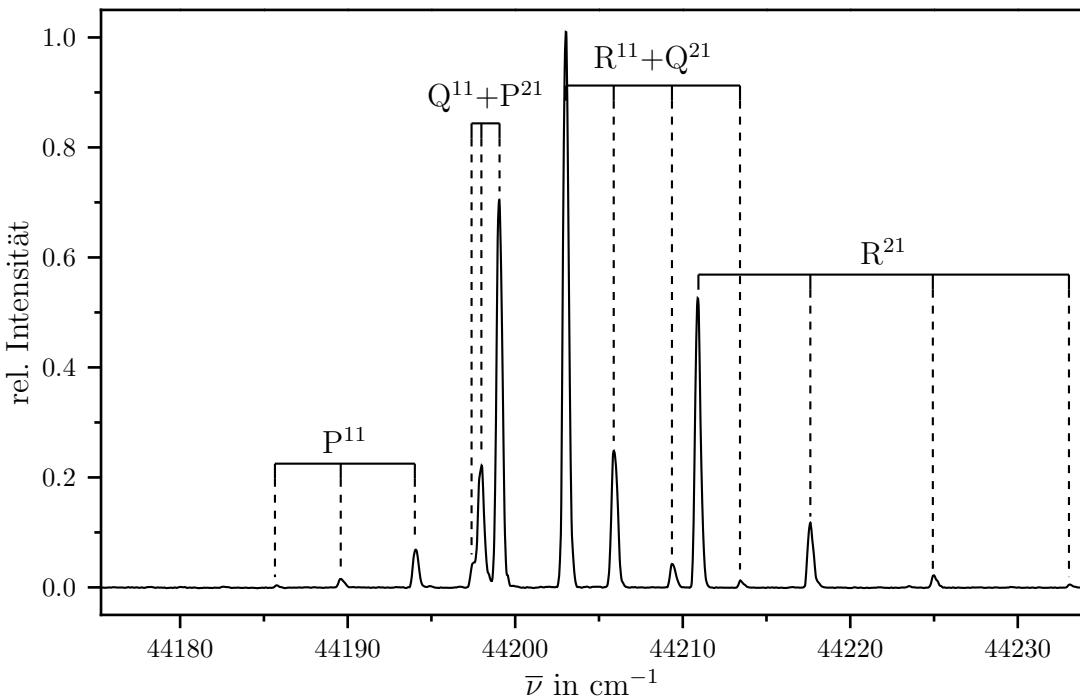


Abb. 2.4: Fluoreszenz-Anregungsspektrum von NO im Überschall-Düsenträhl.
Expansionsbedingungen: $p_0 = 2.0 \text{ bar}$ NO/He (Mischungsverhältnis 1/1000).
Photomultiplier: R1894 von Hamamatsu, kein Kantenfilter. Die Rotationstemperatur beträgt etwa 5 K.

Übergänge von den Niveaus $|b\rangle$, $|b'\rangle$, $|c\rangle$ und $|c'\rangle$ (siehe Abb. 2.3) ausgehen. Diese sind dann als heiße Banden im Anregungsspektrum sichtbar.

Die Anzahl der Photonen n_a , die ein Molekül pro Zeiteinheit absorbiert, hängt von der Teilchendichte N im Grundzustand $|a\rangle$, vom Fluss der Laserphotonen $n_L(\nu_L)$, vom Wirkungsquerschnitt des Übergangs $\sigma_L(\nu_L)$ sowie von der Länge des Absorptionsweges L ab [10]:

$$n_a = N \cdot \sigma_L(\nu_L) \cdot n_L(\nu_L) \cdot L \quad (2.16)$$

ν_L ist die Frequenz des Lasers. Nach der Anregung des Moleküls erfolgt die Emission eines Fluoreszenzphotons mit der Frequenz ν_F . Für die Zahl der vom Photomultiplier registrierten Fluoreszenzphotonen gilt:

$$n_P = n_a \cdot \delta \cdot \eta_{\text{Fl}} \cdot \eta_{\text{PM}} = \alpha(\nu_L) \cdot n_L(\nu_L) \cdot L \cdot \delta \cdot \eta_{\text{Fl}} \cdot \eta_{\text{PM}} \quad (2.17)$$

Dabei bezeichnet δ die Effizienz des Lichteinfangs der verwendeten Optik, η_{Fl} die Quantenausbeute der Fluoreszenz und η_{PM} die Quanteneffizienz des Photomultipliers. Der Absorptionskoeffizient $\alpha(\nu_L)$ ist hierbei definiert als das Produkt aus Teilchendichte N und dem Wirkungsquerschnitt des Übergangs $\sigma_L(\nu_L)$. Das Verhältnis der detektierten Photonen zur Anzahl der ausgesandten Laserphotonen entspricht genau der normierten

Signalintensität $\tilde{I}(\nu_L)$ eines Übergangs mit der Frequenz ν_L :

$$\tilde{I}(\nu_L) = \frac{n_P(\nu_L)}{n_L(\nu_L)} = \alpha(\nu_L) \cdot L \cdot \delta \cdot \eta_{\text{Fl}} \cdot \eta_{\text{PM}} \quad (2.18)$$

Aus dieser Gleichung ist eine Proportionalität der normierten Signalintensität $\tilde{I}(\nu_L)$ zum Absorptionskoeffizienten $\alpha(\nu_L)$ ersichtlich. Sind L , δ , η_{Fl} und η_{PM} frequenzunabhängig, entsprechen somit die Intensitätsverhältnisse des Anregungsspektrum denen des Absorptionsspektrums. Für apparaturbedingte Größen, wie die Länge des Absorptionsweges L und die Lichteinfangeffizienz δ , ist dies gegeben. Die Abhängigkeit der Quanteneffizienz des Photomultipliers η_{PM} von der Frequenz ist für den schmalen Spektralbereich der Fluoreszenz zu vernachlässigen. Meist sind im Düsenstrahl auch die Fluoreszenzquantenausbeuten η_{Fl} für die angeregten Zustände gleich und somit unabhängig von der Frequenz. Ausnahmen sind jedoch bekannt [28]. Eine Sättigung der Übergänge muss ebenfalls ausgeschlossen werden. An Gleichung 2.18 sieht man deutlich, dass eine hohe Quantenausbeute der Moleküle Voraussetzung für diese Methode ist und Übergänge in Zustände, die strahlungslos relaxieren, nicht detektiert werden können. In diesem Fall ist $\eta_{\text{Fl}} \approx 0$, und somit natürlich auch n_P .

Experimentell muss bei der Aufnahme von Fluoreszenz-Anregungsspektren berücksichtigt werden, dass die Anzahl der Laserphotonen die der Fluoreszenzphotonen deutlich übersteigt. Laserstreulicht muss somit im Probenraum möglichst effektiv minimiert werden. Eine räumliche Trennung erfolgt durch Laser "baffles", die den Laserstrahl bei Eintritt in die Apparatur stark begrenzen, eine spektrale Trennung ist durch den Einsatz von Langpassfiltern mit steiler Absorptionskante möglich.

2.3.2 Optische/Optische Doppelresonanzspektroskopie

Ist die Kühlung im Überschall-Düsenstrahl nicht ausreichend, sind im elektronischen Grundzustand höhere Schwingungszustände besetzt. Von diesen können ebenfalls Übergänge ausgehen, die dann im Fluoreszenz-Anregungsspektrum als heiße Banden zu sehen sind. Weiterhin ist es möglich, dass im Düsenstrahl mehrere Spezies vorliegen. Dies können verschiedene Konformere des Moleküls sein, Verunreinigungen und auch homonukleare und heteronukleare Cluster. Das Anregungsspektrum stellt dann eine Überlagerung der Spektren der einzelnen Spezies dar. Fluoreszenz-Anregungsspektren können somit gerade bei großen Molekülen beliebig komplex werden, da keine eindeutige Unterscheidung der Übergänge hinsichtlich ihrer Herkunft möglich ist. Um derartige Probleme zu lösen, werden die Vorteile der optischen/optischen Doppelresonanzspektroskopie (ODDR) genutzt, die eine gute Ergänzung zur Anregungsspektroskopie darstellt.

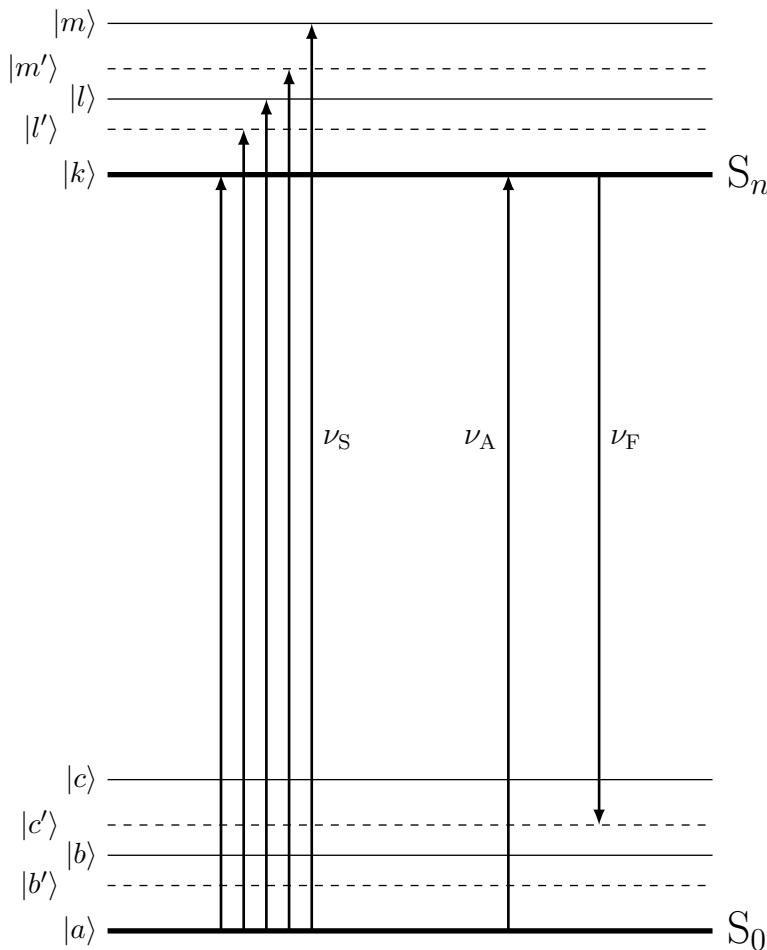


Abb. 2.5: Energieniveaudiagramm zur Doppelresonanzspektroskopie (Methode 1): Anregung der Moleküle mit dem Abfragelaser mit ν_A vom Grundzustand $|a\rangle$ in einen bestimmten Zustand $|k\rangle$. Detektiert wird die integrale Fluoreszenz ν_F aus $|k\rangle$. Wird nun mit dem durchstimmbaren Sättigungslaser mit ν_S ein von $|a\rangle$ aus erlaubter Übergang resonant getroffen, wird $|a\rangle$ entvölkert und die Fluoreszenz ν_F nimmt ab.

Doppelresonanztechniken basieren auf der Wechselwirkung eines Moleküls mit zwei optischen Wellen, deren Frequenzen auf zwei Übergängen des Moleküls mit einem gemeinsamen Niveau abgestimmt sind. Bei der hier angewandten V-Typ-OODR wird durch die Pumpe das untere Niveau $|a\rangle$ selektiv entvölkert (vergleiche Abbildungen 2.5 und 2.6). Absorptionsübergänge von $|a\rangle$ zu allen angeregten Zuständen $|k\rangle$, $|l\rangle$, $|l'\rangle$, $|m\rangle$ oder $|m'\rangle$, die mit $|a\rangle$ durch erlaubte Übergänge verbunden sind, werden nachgewiesen [10]. Da im resultierenden Spektrum nur Übergänge zu sehen sind, die einen gemeinsamen Grundzustand haben, helfen OODR-Spektren dabei, komplexe Anregungsspektren besser zu interpretieren. Zur Doppelresonanzspektroskopie werden zwei Laser benötigt, ein Sättigungs- oder Brennlaser mit einer hohen Intensität und ein Abfragelaser. Die Frequenzen stimmt man so ab, dass zwei Niveaus eines Moleküls miteinander koppeln. In dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Aufnahmemethoden verwendet:

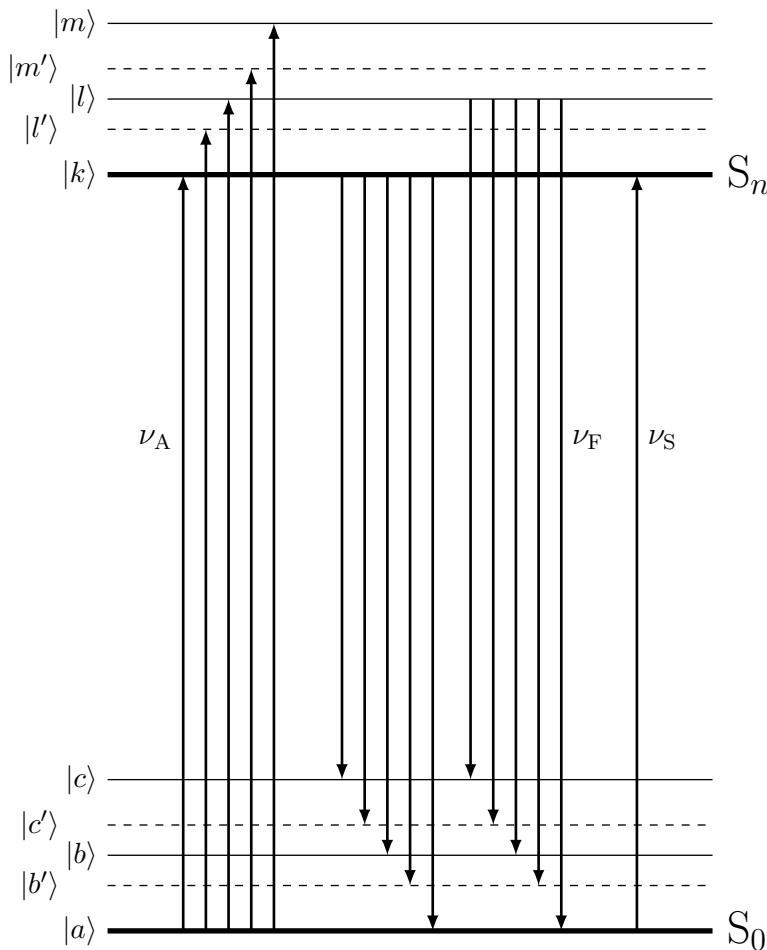


Abb. 2.6: Energieniveaudiagramm zur Doppelresonanzspektroskopie (Methode 2): Der Sättigungslaser mit ν_S wird auf einem bestimmten Übergang $|k\rangle \leftarrow |a\rangle$ festgehalten, $|a\rangle$ wird dadurch entvölkert. Erfolgt nun Anregung der Moleküle mit dem Abfragelaser mit ν_A aus dem Grundzustand $|a\rangle$ in die angeregten Zustände $|k\rangle$, $|l\rangle$, $|l'\rangle$, $|m\rangle$ oder $|m'\rangle$, ist die Fluoreszenz ν_F aus diesen Zuständen verringert, im Vergleich zur Fluoreszenz ν_{F0} , die ohne vorherige Sättigung detektiert wird.

Methode 1 Wie in Abbildung 2.5 dargestellt, wird die Frequenz ν_A des Abfragelasers auf einen bestimmten Übergang $|k\rangle \leftarrow |a\rangle$ abgestimmt. Der angeregte Zustand $|k\rangle$ wird dadurch populiert, und die Gesamtfluoreszenz ν_F aus $|k\rangle$ aufgezeichnet. Vor der Abfrage werden mit dem durchstimmbaren Sättigungslaser mit der Frequenz ν_S alle angeregten Zustände des Moleküls resonant getroffen, die mit $|a\rangle$ durch erlaubte Übergänge verbunden sind (hier: $|k\rangle$, $|l\rangle$, $|l'\rangle$, $|m\rangle$, $|m'\rangle$). Dadurch wird $|a\rangle$ entvölkert, der Abfragelaser regt weniger Moleküle in $|k\rangle$ an und die Fluoreszenz ν_F aus $|k\rangle$ wird verringert. Dies ist durch einen Dip im Spektrum erkennbar. Das Signal/Rausch-Verhältnis ist bei dieser Methode relativ schlecht, da die Grundlinie (100 % Signal) durch das Signalrauschen der Abfragefluoreszenz geprägt ist.

Methode 2 Hier wird die Frequenz des Sättigungslasers ν_S auf einem bestimmten Übergang $|k\rangle \leftarrow |a\rangle$ festgehalten und somit $|a\rangle$ depopuliert. Dies ist in Abbildung 2.6 gezeigt. Der Abfragelaser mit der Frequenz ν_A wird nun durchgestimmt. Wird ein Zustand resonant getroffen, der mit $|a\rangle$ durch einen erlaubten Übergang verbunden ist, ist die Fluoreszenzintensität ν_F aus diesem Zustand verringert. Es können nun Anregungsspektren aufgenommen werden, einmal mit, einmal ohne vorheriges Brennen mit dem Sättigungslaser. Die Differenz dieser Spektren ergibt das Doppelresonanz- oder Dipspektrum. Im Allgemeinen liefert diese Methode das bessere Signal/Rausch-Verhältnis, da aufgrund der Differenzbildung von Anregungsspektren in der Grundlinie nur Dunkelauschen detektiert wird, das schwächer als das Signalrauschen ist. Alle in dieser Arbeit gezeigten OODR-Spektren sind dementsprechend mit Methode 2 aufgenommen.

Im Doppelresonanzspektrum sind alle Übergänge mit einem gemeinsamen Ausgangszustand $|a\rangle$ durch verringerte Fluoreszenzintensität, einem Dip, gekennzeichnet. Heiße Banden, die von einem höheren Schwingungszustand im elektronischen Grundzustand ausgehen, können so im Anregungsspektrum identifiziert werden. Dadurch erhält man auch Informationen darüber, ob die Kühlung im Düsenstrahl ausreichend ist. Weiterhin sind Spektren verschiedener Spezies unterscheidbar.

Die OODR-Spektroskopie erfordert einen fluoreszenten Zustand, der bei Methode 1 mit dem Abfragelaser angeregt wird, um ν_F zu detektieren. Die vom Pumplaser getroffenen Zustände müssen jedoch nicht unbedingt fluoreszent sein. Somit ist mit Methode 1 auch der Nachweis von sogenannten “dark states” (z. B. Absorption in höher angelegte Schwingungszustände, von denen aus strahlungslose Relaxation überwiegen kann) möglich.

Bei der Durchführung der Experimente ist eine räumliche und zeitliche Trennung der Fluoreszenzbereiche von Sättigung und Abfrage von Nöten. Der Brennlaser hat zur Sättigung der Übergänge und damit maximalen Entvölkerung des Ausgangszustandes eine viel höhere Intensität als der Abfragelaser. Daher ist die Fluoreszenz der durch den Brennlaser angeregten Moleküle viel intensiver als die Abfragefluoreszenz, die jedoch detektiert werden soll.

Zeitliche Trennung Die Abfrage findet nach einem Zeitintervall Δt nach der Sättigung statt, so dass die Brennfluoreszenz schon größtenteils abgeklungen ist. Dies ist im Düsenstrahl gut realisierbar, da der Ausgangszustand $|a\rangle$ nicht sofort wieder durch Stoßdesaktivierung bevölkert wird. Die Detektion erfolgt mit einem Boxcarintegrator, der jeweils nur die Fluoreszenz im relevanten Zeitintervall aufnimmt. Es ist eine gleichzeitige Messung von Anregungs- und Doppelresonanzspektrum möglich.

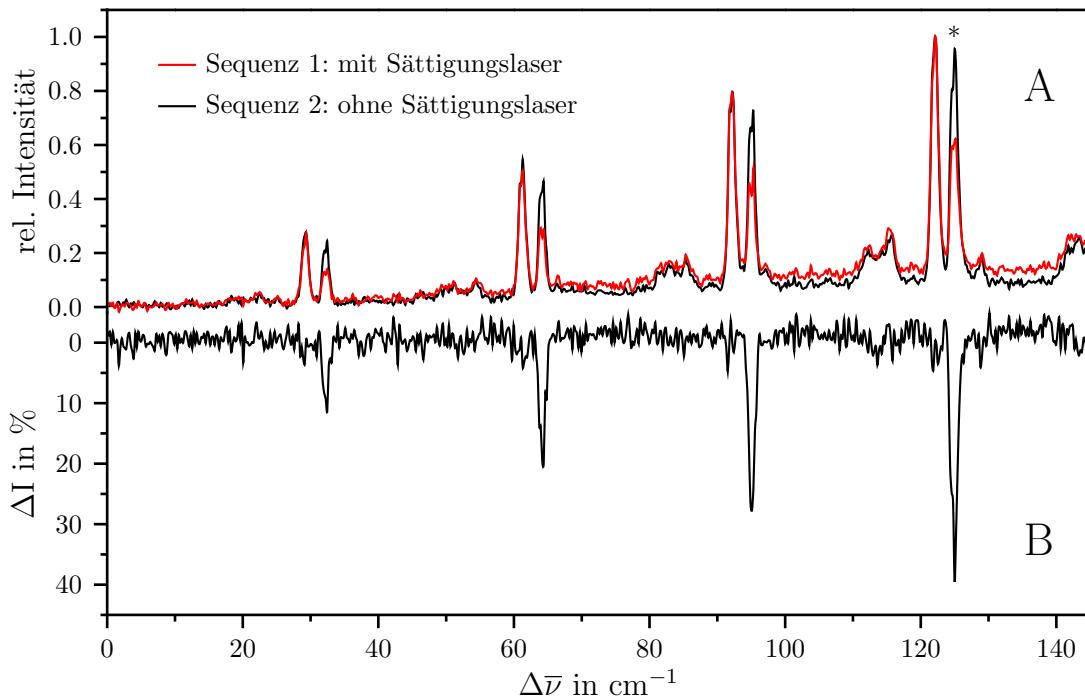


Abb. 2.7: A: Fluoreszenz-Anregungsspektrum von PM546 im Überschall-Düsenstrahl. Aufnahme mit (Sequenz 1) und ohne (Sequenz 2) Sättigung des Übergangs bei 20607 cm^{-1} (gekennzeichnet mit *).
B: Differenz der beiden Anregungsspektren aus A ergibt das Doppelresonanzspektrum.

Räumliche Trennung Durch eine abbildende Optik gelingt die geometrische Trennung zweier fluoreszierender Düsenstrahlbereiche, da nach der Zeit Δt die Teilchen um Δx weitergeflogen sind. Genauer wird dieser Aufbau in Kapitel 5.1 erläutert.

Bei einer Doppelresonanzmessung mit Aufnahmemethode 2 wird bei jedem Wellenlängeninkrement die Abfragefluoreszenz einmal mit (Sequenz 1) und einmal ohne (Sequenz 2) vorherige Sättigung eines bestimmten Übergangs detektiert. Man erhält zwei Anregungsspektren, wobei im ersten die Übergänge verringerte Intensitäten aufweisen, deren Ausgangszustand durch den Brennlaser depopuliert wurde. In Abbildung 2.7 sind Ausschnitte dieser beiden Anregungsspektren (A; Sequenz 1 und 2) für PM546 im Düsenstrahl gezeigt. Durch Differenzbildung der beiden Spektren erhält man das Dip- oder Doppelresonanzspektrum (B). Die Frequenz des Sättigungslasers betrug 20607 cm^{-1} , der gesättigte Übergang ist im Spektrum mit einem * gekennzeichnet. Im OODR-Spektrum sind nur ein Teil der Schwingungsbanden aus dem Anregungsspektrum als Dip zu sehen, was darauf hinweist, dass nicht alle Übergänge vom gleichen Grundzustand ausgehen. Details zum genauen zeitlichen Ablauf der Aufnahme sind in Kapitel 5.2 zu finden.

2.3.3 Single vibronic level-Fluoreszenzspektroskopie

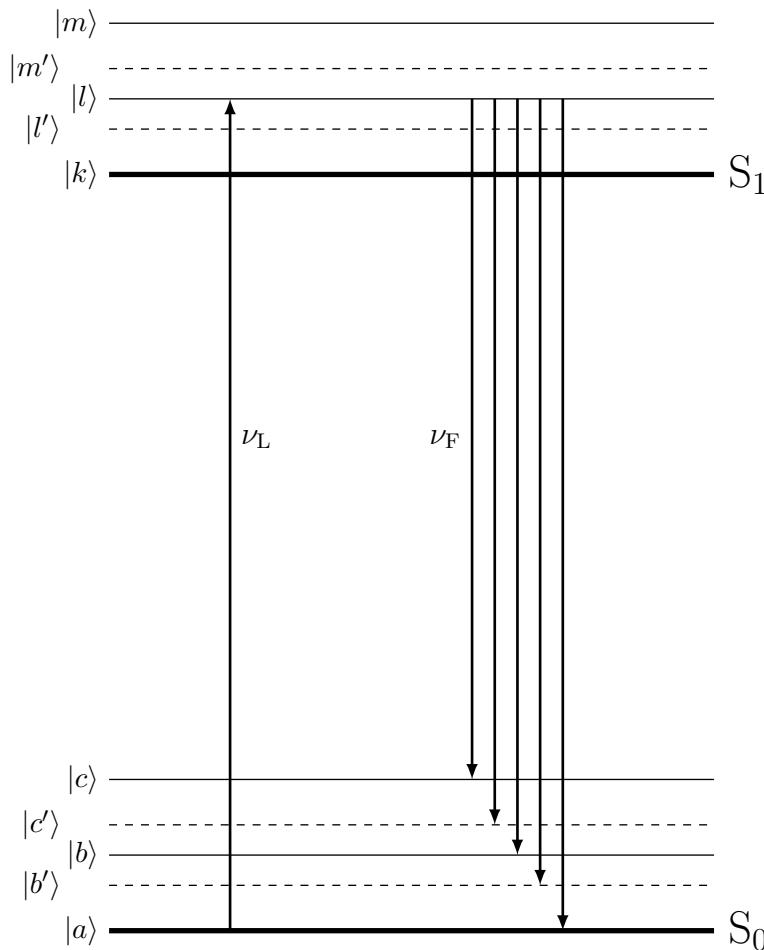


Abb. 2.8: Energieniveaudiagramm zur Single vibronic level-Fluoreszenzspektroskopie. Der Übergang $|l\rangle \leftarrow |a\rangle$ wird mit der Frequenz ν_L angeregt. Daraufhin folgt die Detektion der dispergierten Fluoreszenz ausschließlich aus dem Zustand $|l\rangle$.

Eine weitere laserspektroskopische Methode stellt die Single vibronic level(SVL)-Fluoreszenzspektroskopie dar. Das entsprechende Energieniveaudiagramm ist in Abbildung 2.8 zu sehen. Hier erfolgt die Anregung eines bestimmten Übergangs $|l\rangle \leftarrow |a\rangle$ mit der Frequenz ν_L . Im Überschall-Düsenstrahl besteht keine Möglichkeit zur Dissipation der Energie des Moleküls, so dass das Molekül direkt von diesem angeregten heißen Schwingungszustand $|l\rangle$ aus emittiert (\Rightarrow *single vibronic level*). Damit kann gezielt die Fluoreszenz aus dem Schwingungsniveau $|l\rangle$ detektiert werden. Dies hat zur Folge, dass verschiedene Anregungsfrequenzen auch unterschiedliche dispergierte Emissionsspektren liefern. Die Aufnahme der Fluoreszenz erfolgt spektral aufgelöst und liefert anhand der Energiedifferenzen der Linien Informationen über die Schwingungs- und Rotationsniveaus im elektronischen Grundzustand. Die SVL-Fluoreszenzspektroskopie stellt eine gute Ergänzung zur Anregungsspektroskopie dar. Wird in einem Bereich eines elektrisch angeregten Zustands angeregt, in dem die Dichte der Schwingungsniveaus relativ hoch ist, kann eine stoßfreie Umverteilung der Energie durch intramolekulare Kopplung

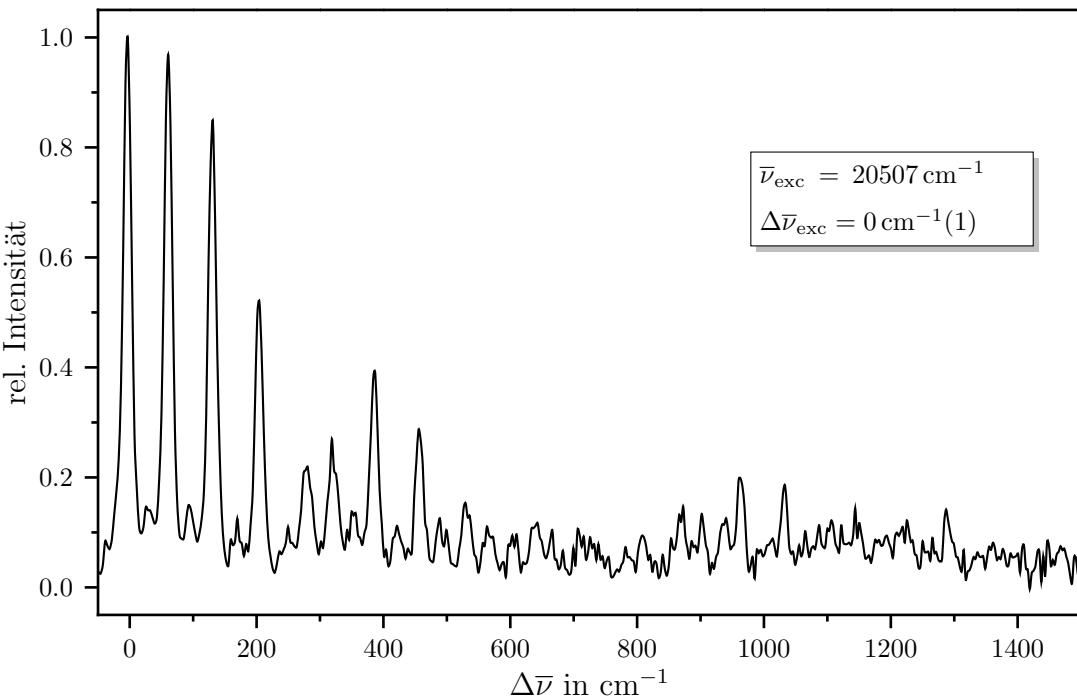


Abb. 2.9: SVL-Fluoreszenzspektrum von BDP im Überschall-Düsenstrahl nach Anregung des 0_0^0 -Übergangs bei $\bar{\nu}_{exc} = 20507 \text{ cm}^{-1}$ und einer Überschussenergie von $\Delta\bar{\nu}_{exc} = 0 \text{ cm}^{-1}(1)$.

zwischen rovibronischen Zuständen erfolgen. Dieses Phänomen ist unter dem Namen intramolekulare Schwingungsrelaxation (engl. *intramolecular vibration relaxation*, IVR) bekannt [29]. Sie tritt meist bei hoher Überschussenergie auf und resultiert in einer Verbreiterung der Spektren.

Ein Beispiel für ein SVL-Fluoreszenzspektrum ist in Abbildung 2.9 dargestellt. Es zeigt die dispergierte Emission von BDP im Düsenstrahl nach Anregung des elektronischen Ursprungs bei $\bar{\nu}_{exc} = 20507 \text{ cm}^{-1}$.

Die Informationen, die aus dispergierten Emissionsspektren gewonnen werden, entsprechen denen aus Raman- oder IR-Spektren. Bei der Spektroskopie an Düsenstrahlen können jedoch durch die Anregung verschiedener Schwingungszustände im S_1 mehrere SVL-Fluoreszenzspektrum aufgenommen werden, von denen jedes eine charakteristische Intensitätsverteilung der Banden aufweist. Diese Verteilung hängt von den Franck-Condon-Faktoren zwischen den Schwingungsniveaus im S_1 und denen im S_0 ab, die durch den elektronischen Übergang erreicht werden. Aus der Analyse der Intensitätsverteilung können Beziehungen zwischen den Grundzustandsmoden und denen im angeregten Zustand hergestellt und geometrische Veränderungen zwischen den elektronischen Zuständen ermittelt werden [30].

2.3.4 Vergleich der molekularen Spektroskopie in Düsenstrahl und Helium-Tröpfchen

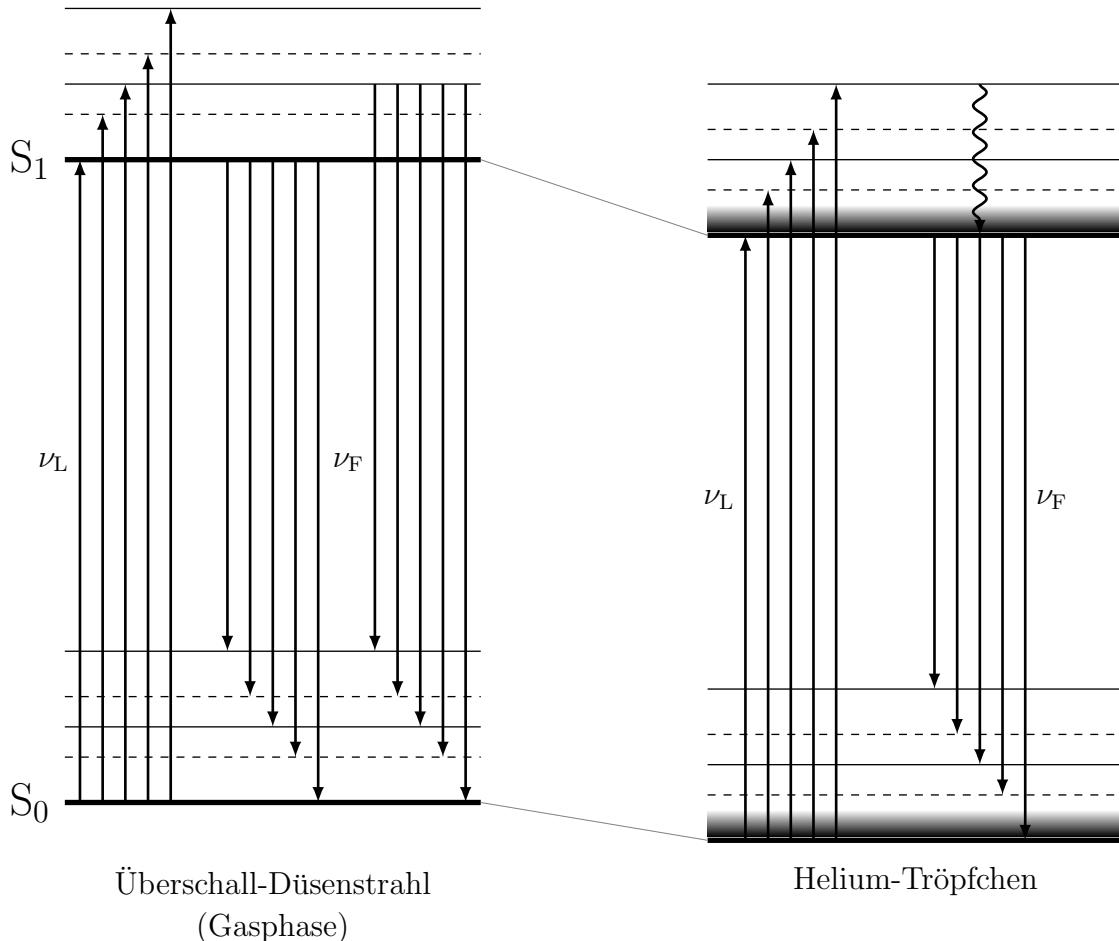


Abb. 2.10: Das Energieniveaudiagramm zeigt die Unterschiede auf, die in elektronischen Spektren beim Wechsel von der Gasphase zu Helium-Tröpfchen zu beobachten sind. Es sind jeweils die beiden Singulettzustände S_0 und S_1 mit den ersten Niveaus zweier Schwingungsmoden dargestellt. ν_L ist die Frequenz des Anregungslasers, ν_F die der emittierten Fluoreszenz.

Bettet man Moleküle in eine Matrix, wie hier die Helium-Tröpfchen, ein, ergeben sich einige Unterschiede zur Spektroskopie isolierter Teilchen im Düsenstrahl. Der Übergang von der Gasphase zum Helium-Tröpfchen ist in einem Energieniveaudiagramm in Abbildung 2.10 veranschaulicht. Dargestellt sind der Grundzustand S_0 und der erste elektronisch angeregte Zustand S_1 mit jeweils den ersten Zuständen zweier verschiedener Schwingungsmoden.

Die Matrix-Umgebung senkt die absoluten Energien von S_0 und S_1 unterschiedlich stark ab, so dass das Spektrum einen Solvensshift erfährt. Der 0^0_0 -Übergang weist somit eine zur Gasphase verschobene Übergangsfrequenz von etwa 10 bis 100 cm^{-1} auf [23]. Bei den meisten molekularen Schwingungsübergängen findet kaum eine Frequenzverschiebung gegenüber der Gasphase statt ($\pm 2\text{ cm}^{-1}$). Diese kleine Verschiebung ist das

Resultat anziehender elektrostatischer und dispersiver Wechselwirkungen. Schwingungen mit großer Amplitude (z. B. Torsion von Glyoxal, butterfly-Mode von Pentacen) werden dagegen durch die Helium-Umgebung oft stärker beeinflusst, was sich oftmals in einer höheren Blauverschiebung von mehreren cm^{-1} zeigt. Der Grund dafür ist ein Anstieg der repulsiven Wechselwirkung im angeregten Zustand, was eine Erhöhung der Potentialbarriere mit sich führt. Auf die Symmetrie der Schwingungen wirkt sich die Helium-Umgebung jedoch nicht aus [25].

Helium-Tröpfchen haben die Eigenschaft, Energie der eingelagerten Teilchen zu dissipieren. Nach der Dotierung werden die Moleküle durch die Helium-Tröpfchen so effektiv gekühlt (0.38 K), dass nur der Schwingungsgrundzustand des S_0 -Zustandes besetzt ist und Übergänge ausschließlich von diesem Zustand aus erfolgen. Folglich sind in Anregungsspektren keine heißen Banden zu sehen. Bei Anregung in einen höheren Schwingungszustand des S_1 -Zustands gibt das Molekül wiederum Exzessenergie an die Helium-Umgebung ab, bis sich das Molekül im Schwingungsgrundzustand des ersten elektronisch angeregten Zustands befindet (markiert durch \rightsquigarrow in Abb. 2.10). Da Emission nur von diesem Zustand aus möglich ist, sind dispergierte Emissionsspektren von Molekülen in Helium-Tröpfchen unabhängig von der Anregungsfrequenz. Trotz der Relaxation sind Spektrallinien scharf ausgeprägt wie in Gasphasenspektren und zeigen keine Verbreiterung wie in kondensierten Phasen, die auch die Fähigkeit zur Relaxation besitzen [22]. An die rein molekularen Zustände der Teilchen in Helium-Tröpfchen sind kollektive Anregungszustände der Helium-Matrix (=Phononen) gekoppelt. Sie sind in der Abbildung schattiert dargestellt. Neben dem molekularen Übergang (Nullphononenübergang, engl. *zero phonon line ZPL*) sind auch Übergänge in diese Matrixzustände (Phononenseitenbande, engl. *phonon wing PW*) zu beobachten. Die Phononenseitenbanden befinden sich in den elektronischen Anregungsspektren blauverschoben zum Nullphononenübergang. Die kollektiven elementaren Anregungen von superfluidem Helium können zwar nicht direkt spektroskopisch untersucht werden, mit Hilfe von Spektren in He-Tröpfchen dotierter Moleküle ist es jedoch möglich, sie indirekt zu messen [31]. Phononenseitenbanden haben einen typischen Abstand von mehreren cm^{-1} zum Nullphononenübergang, jedoch eine wesentlich geringere Übergangswahrscheinlichkeit. Einen spektroskopischen Beweis für die Superfluidität stellt die Phononenseitenbande im Anregungsspektrum von in He-Tröpfchen eingebettetem Glyoxal dar. Sie weist eine etwa 5 cm^{-1} breite Lücke zum Nullphononenübergang auf und konnte mit der für superfluides Helium typischen Dispersionskurve simuliert werden [23].

Einige Moleküle, wie zum Beispiel Tetracen oder Phthalocyanin [32], weisen eine Aufspaltung des Nullphononenübergangs von einigen cm^{-1} auf. Eine Erklärung dafür ist, dass sich die He-Atome lokal unterschiedlich an den Chromophor anlagern und damit die erste Solvationshülle keine superfluiden Eigenschaften mehr aufweist. Es entstehen verschiedene Lösungsmittelkonfigurationen, was in leicht unterschiedlichen elektronischen Übergangsfrequenzen resultiert.

3 Niederfrequente Schwingungsmoden mit großen Amplituden

Die Flexibilität von Molekülen spielt eine bedeutende Rolle bei der molekularen Konformation, intra- und intermolekularen Dynamiken, Relaxationsprozessen (Intersystem Crossing, intramolekulare Schwingungsrelaxation [33]) und bei der Kinetik chemischer Reaktionen. Deshalb besteht großes Interesse, sie mit Hilfe von spektroskopischen Experimenten und theoretischen Berechnungen zu charakterisieren. Die Flexibilität entsteht durch Schwingungen bestimmter Molekülteile, die kleine Barrieren und große reduzierte Massen mit sich bringen. Diese Schwingungen weisen niedrige Frequenzen und große Amplituden auf [34], was spektral oft in langen Progressionen und einer großen Anharmonizität resultiert [30]. Beispiele für niederfrequente Schwingungen sind Torsionen von Methyl- und Phenyl-Gruppen, die innere Rotation der C-C-Bindung im Ethan und weitere out-of-plane Moden wie Schmetterlings-(“butterfly”)-Schwingungen und die Inversion von Aminogruppen. Die Ermittlung der Potentialkurven entlang einer derartigen Schwingung stellt eine wichtige Aufgabe im Bereich der Rotations- und Schwingungsspektroskopie dar.

Die Konformation flexibler Moleküle reagiert häufig entlang der Koordinate einer niederfrequenten Schwingung sensibel auf eine Änderung der Umgebung oder des elektronischen Zustandes. Die Schwingung bewirkt eine signifikante Veränderung der molekularen und elektronischen Struktur, was empfindlich anhand der Veränderung des Potentials zu erkennen ist [35]. So sind zum Beispiel die beiden aromatischen Ringe im Biphenyl [36] im festen Zustand coplanar angeordnet, während das Molekül in Lösung und in der Gasphase im elektronischen Grundzustand verdrillt ist. Hier wird es erst bei Anregung in den S_1 -Zustand planar. Eine ähnliche Flexibilität hinsichtlich der Konformation weisen auch andere Moleküle, wie 1,1'-Binaphthyl [37], 9-Phenylanthracen [38] und weitere substituierte Anthracene [34] auf. Moleküle mit niederfrequenten Moden können in solchen Fällen als Sonden für ihre Umgebung oder den elektronischen Zustand verwendet werden [39].

Diese Moden werden zum Beispiel mittels IR-, Raman- und Mikrowellenspektroskopie untersucht. Als weitere physikalische Methoden setzt man auch Diffraktion (inelastische Neutronenstreuung), Relaxationsprozesse (NMR) oder die Messung von Dipolmomenten

ten ein [1]. Die laserspektroskopische Untersuchung im Überschall-Düsenstrahl oder in Helium-Tröpfchen auf Basis einer elektronischen Anregung bietet jedoch entscheidende Vorteile im Gegensatz zur Schwingungs- oder Rotationsspektroskopie [19]. Schwingungen mit großen Amplituden und kleinen Frequenzen führen meist zu einem Spektrum mit sehr vielen Banden vor allem im niederfrequenten Bereich, da zum Beispiel in der Gasphase bei Raumtemperatur viele heiße Zustände besetzt sind. Deshalb ist es sehr wichtig, die zu untersuchenden Moleküle in einem genau definierten Ausgangszustand präparieren zu können, was im Düsenstrahl und auch in Helium-Tröpfchen möglich ist [30].

In der Literatur finden sich viele Beispiele für experimentelle Daten und theoretische Berechnungen zu niederfrequenten Moden. So wurde zum Beispiel die innere Rotation von Methyl-Gruppen [40] für Toluol-Derivate [41, 42] und für Anthracen-Derivate [39, 43, 44, 45] analysiert. Auch Inversionsbewegungen pseudo-planarer Moleküle (z. B. butterfly-Moden [46, 47, 48, 49, 50]) und Torsionsschwingungen in vielen Molekülen, bei denen zwei Aromaten durch eine Einfach- oder Dreifachbindung verbunden sind [35, 38, 51, 52, 53, 54, 55, 56], sind Gegenstand der Forschung.

3.1 Theoretische Grundlagen niederfrequenter Schwingungen

Die Beziehung zwischen der Struktur eines Moleküls und seinen Schwingungen soll kurz anhand der Stretschwiegung eines zweiatomigen Moleküls beschrieben werden [1]. Trägt man die chemische Bindungsenergie in Abhängigkeit vom Kernabstand der beiden Atome auf, erhält man eine Kurve, die die Potentialenergiefunktion für die Schwingung der Kerne repräsentiert. Die Form dieser Funktion bestimmt die Entfernung der Schwingungsniveaus und die klassische Amplitude der Schwingung. Das Minimum der Kurve entspricht dem Gleichgewichtsabstand r_e der Atomkerne, während die Stärke der chemischen Bindung durch die Höhe der Dissoziationsenergie festgelegt ist. Die Kraftkonstante k der Bindung ist ein Maß dafür, wie schwer es ist, das Molekül aus seiner Gleichgewichtskonfiguration zu lenken. Sie ist definiert als die zweite Ableitung des Potentials V nach der Abstandsvariable r :

$$k = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial r^2} \right)_{r=r_e} \quad (3.1)$$

Die Analyse vielatomiger Moleküle gestaltet sich schwieriger, da die chemische Bindungsenergie von mehreren zwischennuklearen Abständen und von der relativen Geometrie der Atome abhängt. Man erhält eine multidimensionale Potentialfläche, deren Minima den

stabilen Anordnungen der Atome entsprechen. Sind die Potentialbarrieren hoch, können verschiedene Isomere isoliert werden. Die Höhe von Potentialbarrieren reicht von wenigen J/mol bis zu mehreren kJ/mol. Die untere Grenze beschreibt die fast freie Rotation um eine Einfachbindung, die obere Grenze zum Beispiel die Verdrillung einer normalerweise starren Doppelbindung. Wird die Potentialenergie als Funktion einer Schwingungskoordinate des Moleküls ausgedrückt, zeigt der resultierende Graph eine Serie von Maxima und Minima. Die Rotation einer Methyl-Gruppe um 360° weist zum Beispiel drei stabile äquivalente Konformere bei 120°, 240° und 360° auf, so dass die entsprechende Potentialfunktion eine dreizählige Symmetrie besitzt. Die Torsion einer Phenyl-Gruppe zeigt während ihrer kompletten Rotation zwei äquivalente stabile Konformere bei 90° und 270°. Toluol weist aufgrund der lokalen C₂-Symmetrie der Phenyl-Gruppe und der C₃-Symmetrie der Methyl-Gruppe dementsprechend eine sechsfache Barriere auf [57]. Ein wichtiger Parameter bei der Charakterisierung innerer Rotationen und anderer niederfrequenter Schwingungsmoden ist die Anzahl der verschiedenen stabilen Isomere, die miteinander im Gleichgewicht stehen, und die Höhe der Barriere zwischen diesen. Weiterhin möchte man die bevorzugte Konformation und, wenn möglich, die Molekülgeometrie der stabilen Isomere ermitteln. Zuletzt ist auch die Form der Potentialkurven von Interesse. Molekühlbewegungen mit kleinen Frequenzen und großen Amplituden können in vielen Fällen näherungsweise von anderen Schwingungen getrennt und als ein eindimensionales Problem behandelt werden [1]. Die Energieniveaus werden durch das Lösen der eindimensionalen Schrödinger-Gleichung mit geeigneten reduzierten Massen und Potentialfunktionen ermittelt. Es existieren zwei Arten von Potentialfunktionen. Die periodischen beschreiben gehinderte innere Rotationen, während Inversionen und verschiedene Gerüstschwingungen von nicht periodischen Funktionen beschrieben werden.

Periodische Potentialfunktionen zur Beschreibung von Torsionen

Jede periodische Potentialfunktion $V(\phi)$, die von einer einzelnen Variablen, in diesem Fall vom Torsionswinkel ϕ abhängt, kann durch eine Fourier-Reihe ausgedrückt werden [1]:

$$V(\phi) = b_0 + \sum_{k=1}^{\infty} b_k \cos(k\phi) + \sum_{k=1}^{\infty} c_k \sin(k\phi) \quad (3.2)$$

Die meisten Moleküle mit Torsionsschwingungen haben eine symmetrische Potentialfunktion, für die $V(\phi) = V(\phi + \pi)$ gilt. Damit kann Gleichung 3.2 vereinfacht und die Potentialkurven der elektronischen Zustände S_n nur in einer Kosinus-Fourier-Reihe entwickelt werden:

$$V(\phi) = \sum_{k=1}^{\infty} V_k \cos(k\phi) \quad (3.3)$$

V_k werden als Potentialparameter bezeichnet und besitzen die Dimension einer Wellenzahl. In der Literatur wird das Potential häufig in einer anderen, aber völlig äquivalenten Schreibweise eingesetzt:

$$V(\phi) = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{V_k}{2} (1 - \cos(k\phi)) \quad (3.4)$$

Für V_k wird dabei eine andere Vorzeichenkonvention verwendet, und außerdem eine Konstante hinzugefügt.

Gleichungen 3.3 bzw. 3.4 beschreiben das Potential, das die freie Rotation einer bestimmten Gruppe in einem Molekül behindert [57]. Um die Potentialfunktion zu ermitteln, muss eine genügend große Anzahl der Koeffizienten V_k bekannt sein. Um zu entscheiden, welche Potentialparameter zu berücksichtigen sind, betrachtet man die Symmetrie des rotierenden Molekülrests und des Chromophors [58]. Symmetrische Kreisel bringt eine Drehung um $2\pi/k$ (k ganzzahlig) wieder in eine zur ursprünglichen Konformation symmetrische oder äquivalente Position. So beschreibt $k = 2$ zweifache Rotoren wie Phenylreste, NO_2 oder BF_2 . Bei den Potentialparametern V_k kann k dann nur geradzahlige Werte annehmen. Bei einem dreifachen Kreisel, wie zum Beispiel einem Methyl-Rest, muss k somit ein Vielfaches von drei sein. Je symmetrischer das Potential ist, desto weniger V_k werden benötigt. Der erste Term bestimmt die Anzahl der Minima im Potential, die weiteren Terme formen es. Meist sind nur wenige Parameter nötig um eine gute Entsprechung zum Experiment zu erhalten [40]. Symmetrische Rotoren besitzen äquivalente Potentialmulden, die sich jeweils in einem Abstand von $2\pi/k$ befinden. Die Energieniveaus in jeder Mulde sind k -fach entartet, wenn die Barrieren im Potential hoch sind.

Durch das Lösen der eindimensionalen Schrödinger-Gleichung können die Energiezustände E_n und die Wellenfunktionen ψ_n für die Torsionsbewegung ermittelt werden:

$$\left[-\frac{d}{d\phi} B \frac{d}{d\phi} + V(\phi) \right] \psi_n(\phi) = E_n \psi_n(\phi) \quad (3.5)$$

$$B(\phi) = \frac{\hbar}{8\pi c I(\phi)} \quad (3.6)$$

$V(\phi)$ ist dabei das Potential aus Gleichung 3.3 und $B(\phi)$ die effektive innere Rotationskonstante, die vom reduzierten Trägheitsmoment $I(\phi)$ der Torsion abhängt. Das Trägheitsmoment ist als eine Funktion des Torsionswinkels ϕ ausgedrückt. Wenn die Torsion als eine Bewegung eines starren Kreisels gegenüber einem starren Gerüst angesehen wird, kann die Abhängigkeit als sehr gering eingeschätzt werden [39]. Die Schrödinger-Gleichung wird durch Entwicklung in einem Satz von Basisfunktionen gelöst. Für Torsi-

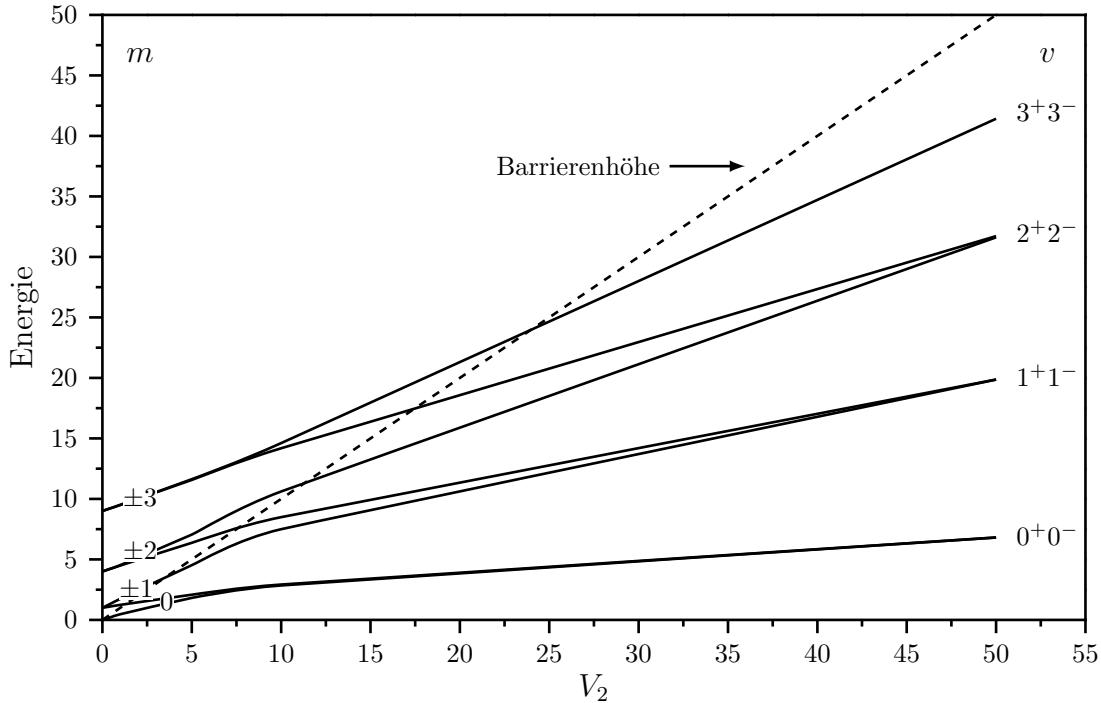


Abb. 3.1: Korrelation der untersten Energieniveaus, die der Potentialfunktion $V(\phi) = V_2/2(1 - \cos(2\phi))$ entsprechen. Die Einheiten der Energie und des Parameters V_2 sind beliebig gewählt. m bezeichnet die Quantenzahl des freien Rotators, v die des harmonischen Oszillators (nach [1]).

onsschwingungen setzt man hier die Wellenfunktionen des freien Rotators ein:

$$\psi_n = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot \exp(im\phi) \quad \text{mit } m = 0, \pm 1, \pm 2 \dots \quad (3.7)$$

Zur Berechnung der Energieniveaus wird die Matrix des Hamiltonoperators in der Basis der Wellenfunktionen aufgestellt und diagonalisiert. Dadurch bestimmt man die Eigenwerte und Eigenfunktionen. Durch Variation der Potentialparameter können die berechneten Werte an experimentell beobachtete Energieniveaus gefittet und damit die Potentialkurve ermittelt werden, die dem Experiment am besten entspricht.

Die Energiezustände hängen stark von der Rotationskonstante und der Barrierenhöhe des Potentials ab [57]. Sind die Barrieren niedrig, ähneln die Energieniveaus denen des freien Rotators, da die Torsion eher als innere Rotation, denn als eine oszillierende Schwingung gesehen wird. Die Quantenzahl kann somit mit $m = 0, 1, 2 \dots$ bezeichnet werden. Bei hohen Barrieren werden die Energieniveaus jedoch besser durch die des harmonischen Oszillators beschrieben. Hier wird $v = 0, 1, 2 \dots$ als Quantenzahl gewählt. Eine Korrelation zwischen den beiden Grenzfällen eines freien Rotators und einer unendlichen Barriere ist für eine Potentialfunktion nach Gleichung 3.4 mit $k = 2$ in Abbildung 3.1 gezeigt [1].

Die Potentialenergiefunktion für die Torsion in verschiedenen elektronischen Zuständen eines Moleküls muss nicht gleich sein. Es sind Unterschiede in der Barrierenform, der Barrierenhöhe und auch in der Position und Anzahl der Minima möglich. Die Lage der Minima hat hierbei den größten Einfluss und entspricht einer Veränderung der Gleichgewichtskonformation bei elektronischer Anregung. Für jeden elektronischen Zustand können die Eigenfunktionen von Gleichung 3.5 als Linearkombinationen der freien Rotator-Funktionen geschrieben werden:

$$\Psi_k = \sum_m a_{mk} \psi_m \quad (3.8)$$

Dabei sind a_{mk} die Koeffizienten der Basisfunktionen, die durch die Diagonalisierung des Hamiltonoperators ermittelt werden. Die Franck-Condon-Faktoren $|\langle k|l \rangle|^2$, die die relativen Intensitäten im Absorptionsspektrum bestimmen, werden nach folgender Gleichung berechnet,

$$\langle k|l \rangle = \sum_m a_{mk} a_{ml}, \quad (3.9)$$

da die Basissätze orthonormal sind. k und l sind die Torsionsniveaus in zwei verschiedenen elektronischen Zuständen.

Betrachtet man beispielsweise ein Molekül mit identischen Barrieren und keiner Veränderung der Konformation bei elektronischer Anregung, erscheint die gesamte Franck-Condon-Aktivität im elektronischen Ursprung. Verändert sich jedoch die molekulare Konformation bei Anregung resultiert dies in einer Progression. Dies kann berechnet werden, indem ein Phasenfaktor θ in die Potentialfunktion (nach Gleichung 3.3) des angeregten Zustands eingeführt wird:

$$V(\phi, \theta) = \sum_k V_k \cos(k(\phi - \theta)) \quad (3.10)$$

Weitere theoretische Betrachtungen hinsichtlich Torsionsschwingungen sollen nun am konkreten Beispiel der inneren Rotation einer Methyl-Gruppe gegenüber einem starren Grundgerüst erfolgen [1]. Die entsprechende Potentialfunktion weist eine dreifache Symmetrie mit drei identischen Minima im Laufe einer Rotation um 360° auf. Ist die Barriere zwischen den stabilen Konfigurationen unendlich hoch, sind alle Zustände in den Minima dreifach entartet. Man kann sie durch drei lokalisierte Wellenfunktionen ψ_I , ψ_{II} und ψ_{III} beschreiben. Wenn die Barriere dagegen niedriger ist, erhöht sich die Wahrscheinlichkeit von quantenmechanischem Tunneln und die Entartung wird teilweise aufgehoben. Man erhält einen nicht entarteten A-Zustand und einen zweifach entarteten E-Zustand, da für die Methyltorsion die Symmetriegruppe C_3 gilt. Erlaubte Wellenfunktionen für ein

derartiges System mit drei Minima sind

$$\begin{aligned}\psi_A &= \frac{1}{\sqrt{3}}(\psi_I + \psi_{II} + \psi_{III}) \\ \psi_{E1} &= \frac{1}{\sqrt{3}}(\psi_I - \psi_{II} + \psi_{III}) \\ \psi_{E2} &= \frac{1}{\sqrt{3}}(\psi_I + \psi_{II} - \psi_{III}).\end{aligned}$$

Stellt man Symmetriebetrachtungen bezüglich der inneren Rotation einer Methyl-Gruppe an, genügt es, nur die Symmetrieeigenschaften des internen Kreisels in Betracht zu ziehen. In allen Molekülen mit einem asymmetrischen Gerüst, die einen dreifachen Rotor aufweisen, ist C_3 eine Untergruppe der molekularen Symmetriegruppe. Für die Punktgruppe C_3 gelten die drei irreduziblen Darstellungen A, E₁ und E₂. Das Übergangsmoment μ muss für alle erlaubten Schwingungsübergänge größer Null und damit symmetrisch bezüglich der Operationen innerhalb der C_3 -Gruppe sein. Aufgrund dessen verbinden alle erlaubten Übergänge Energiezustände der gleichen Symmetrie: A \leftrightarrow A; E \leftrightarrow E; A \leftrightarrow E. Diese Auswahlregeln gelten für alle Moleküle mit innerer Rotation. Sie werden noch präzisiert, wenn das Molekül insgesamt eine höhere Symmetrie aufweist. Die Torsionswellenfunktionen können nun anhand der Rotationsquantenzahl m des freien Rotators und der Symmetrie des Torsionszustandes σ ($\sigma = 0$ für A, $\sigma = +1$ für E₁, $\sigma = -1$ für E₂) bezeichnet werden: $\psi_{m,\sigma}$.

Das quantenmechanische Tunneln durch die Potentialbarriere äußert sich in einer Aufspaltung der zunächst dreifach entarteten Zustände in zwei Niveaus A und E. Die Aufspaltung nimmt zu, wenn die Zustände die obere Grenze der Barriere erreichen und die Wahrscheinlichkeit des Tunnelns größer wird. In Absorptions- oder Anregungsspektren kann die Tunnelaufspaltung, beziehungsweise die Differenz in der 0A-1E Tunnelaufspaltung der beiden elektronischen Zustände S₀ und S₁ in vielen Fällen beobachtet und gemessen werden [57]. Aufgrund verschiedener Kernspinwellenfunktionen können A- und E-Zustände nicht auf einander abgekühlt werden, so dass sogar bei starker Abkühlung im Düsenstrahl beide Zustände 0A und 1E bevölkert sind [40]. Weiterhin ist die Aufspaltung oft dafür verantwortlich, dass die Schwingungsbanden in Spektren zum Beispiel als Dubletts auftreten. Dabei entspricht jede Komponente einem Übergang zu Unterniveaus der gleichen Symmetrie.

Sind in einem Molekül zwei oder mehrere Gruppen vorhanden, die eine Torsionsschwingung eingehen können, wird die Beschreibung der Bewegungen komplizierter. Die verschiedenen Rotoren können untereinander und auch mit dem Rest des Molekülgerüstes wechselwirken. Einen Extremfall stellen Rotoren dar, die sich in komplett verschiedenen molekularen Umgebungen befinden und somit stark unterschiedliche Barrierenhöhen aufweisen. Hier kann angenommen werden, dass sich die Rotoren nahezu unabhängig vonein-

ander verhalten. In den meisten Fällen sind die rotierenden Gruppen jedoch äquivalent und koppeln miteinander. Für zwei Rotoren kann der Hamiltonoperator für die gesamte und innere Rotation wie folgt aufgestellt werden:

$$H = H_R + H_T + H_{TT} + H_{RT} \quad (3.11)$$

H_R ist der Hamiltonoperator für die Rotation des gesamten Moleküls und H_T der für die Torsion. Die Wechselwirkung zwischen den beiden Rotoren wird durch H_{TT} beschrieben, während H_{RT} die Wechselwirkung zwischen interner und gesamter Rotation ausdrückt [1].

Spektren von Molekülen mit mehreren Rotoren können aufgrund der Kopplung zwischen diesen sehr komplex werden. So sind im niederfrequenten Bereich des Anregungsspektrums von 9,10-Dimethylanthracen viele Schwingungsbanden zu erkennen, die mit einer Kopplung der Torsionsbewegungen der beiden Methylgruppen zusammenhängen [44].

Nicht periodische Potentialfunktionen

Zur Beschreibung von Inversionen pseudoplanarer Moleküle oder Biegeschwingungen von Ringmolekülen verwendet man nicht periodische Potentialfunktionen. Entsprechende Potentiale können ein oder zwei Minima aufweisen und symmetrisch oder auch antisymmetrisch sein. Ein Beispiel für eine einfache Darstellungsweise besteht in der Entwicklung einer Potenzreihe in Abhängigkeit von der Koordinate x :

$$V(x) = \sum_{n=1}^{\infty} a_n x^n \quad (3.12)$$

Für symmetrische Potentiale werden nur geradzahlige Potenzen n für x verwendet. Wie bei periodischen Potentialfunktionen ist es auch in diesem Fall meist nur möglich, eine begrenzte Anzahl an Koeffizienten a aus den experimentellen Daten zu bestimmen. Gleichung 3.12 geht meist nicht über Terme mit x^4 hinaus. Diese gekürzten Funktionen geben jedoch für große Werte von x nicht die exakten Werte für die Potentialenergie wieder.

Ein Beispiel für eine symmetrische Potentialfunktion ist $V(x) = x^4 - ax^2$. Das Potential weist für $a < 0$ ein einfaches Minimum auf. Ist $a > 0$ liegen die entsprechenden Minima bei $x = \pm\sqrt{a/2}$ und die Barrierenhöhe beträgt $a^2/4$. Um für diese Potentialfunktion die entsprechenden Energieniveaus zu ermitteln, ist es üblich den Hamilton-Operator folgendermaßen zu schreiben:

$$H = \nu_0(P^2 + X^4 - AX^2) \quad (3.13)$$

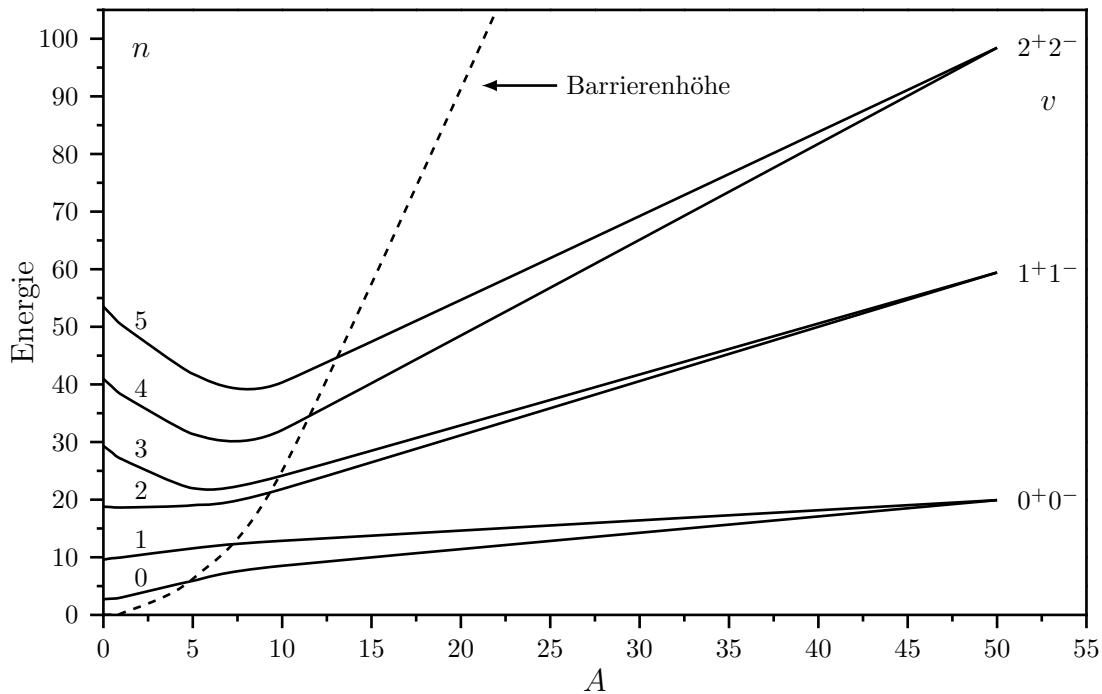


Abb. 3.2: Korrelationsdiagramm der untersten Energieniveaus in Einheiten der Frequenz des einfachen harmonischen Oszillators ν_0 , die zu dem Hamiltonoperator $H = \nu_0(P^2 + X^4 - AX^2)$ gehören. Für große A entsprechen die Energiezustände denen des einfachen harmonischen Oszillators, mit dem Unterschied, dass sie aufgrund der Symmetrie der Wellenfunktionen bezüglich der Operation $X \rightarrow -X$ zweifach entartet sind (nach [1]).

Dabei ist ν_0 ein Skalierungsfaktor und P ein dimensionsloser Impulsoperator. Die dimensionslose Koordinate X und die Konstante A stehen mit x und a durch ν_0 und die reduzierte Masse für die Schwingung in Beziehung. Verwendet man die Wellenfunktionen des einfachen harmonischen Oszillators als Basissatz, setzt man im Allgemeinen ν_0 gleich der Frequenz des einfachen harmonischen Oszillators. Auch hier wird zur Berechnung der Energieniveaus die Matrix des Hamiltonoperators in der Basis der Wellenfunktionen aufgestellt und diagonalisiert. Die untersten mit Hilfe von Gleichung 3.13 berechneten Energieniveaus sind im Korrelationsdiagramm in Abbildung 3.2 zu sehen. Im Grenzfall einer hohen Barriere gleichen die Energiezustände denen des harmonischen Oszillators, sie sind jedoch zweifach entartet. Bei Barrieren mit mittlerer Höhe können die Zustände nach einem der beiden Grenzfälle bezeichnet werden.

3.2 Intramolekulare Kräfte

Potentialkurven von Schwingungen mit großer Amplitude spiegeln das Zusammenspiel verschiedener chemischer Kräfte im Molekül wider [1, 40, 53]. So werden sie von intramolekularen Kräften wie sterischer Hinderung, elektronischer Konjugation und Ladungstransferprozessen beeinflusst. Auch intermolekulare anziehende Kräfte, die durch van der Waals-Kräfte oder Wasserstoff-Brücken induziert werden, spielen eine große Rolle. Elektronische Anregung kann diese Kräfte verändern, und das Potential nimmt im angeregten Zustand eine andere Form an. Hat man aus experimentellen Daten Potenzialfunktionen ermittelt, können daraus Informationen über diese intramolekularen Kräfte gewonnen werden.

So wirkt zum Beispiel die Barriere der Methyltorsion als eine sehr empfindliche Sonde für die π -Elektronendichte im entsprechenden Molekül, beziehungsweise für den Unterschied in der Elektronendichte zwischen den beiden Seiten neben dem Methyl-Substituenten. Auch die Position der Methyl-Gruppe und weiterer Substituenten an größeren Systemen ist entscheidend [1, 40, 45]. Hier müssen zusätzlich sterische Effekte bei der Ermittlung von Rotationsisomeren und Rotationsbarrieren berücksichtigt werden, wenn sich große Atome oder Atomgruppen neben einer rotierenden Bindung befinden. Ist eine CH₃-Gruppe an ein aromatisches Molekül gebunden, verursachen benachbarte Ringatome Potentialenergiebarrieren für die innere Rotation der CH₃-Gruppe, sowohl im Grundzustand als auch im ersten elektronisch angeregten Zustand.

Durch Delokalisation von π -Elektronen kann eine Einfachbindung Doppelbindungscharakter annehmen, wenn sie sich zum Beispiel zwischen zwei Doppelbindungen befindet. Folglich erhöht sich die Barriere der Rotation um diese Bindung.

Bei Phenylpyrrol [53] werden die Gleichgewichtskonformation und die Flexibilität bezüglich der Torsionsbewegung des Phenylrings sowohl durch die sterische Abstoßung der ortho-Wasserstoffe als auch durch die Stärke der Konjugation der π -Elektronen der beiden aromatischen Gruppen bestimmt. Überwiegt die π -Konjugation richtet sich das Molekül planar aus, überwiegen die repulsiven Kräfte der Wasserstoffatome erhält man eine senkrechte Anordnung.

Für methylsubstituierte Toluole, Naphthaline und Anthracene wurde die Barriere des Potentials auch durch $\pi^* \cdot \sigma^*$ -Hyperkonjugations-(HC)-Effekte erklärt [43]. Ein Beitrag der sterischen Hinderung wurde hier als unbedeutend eingestuft.

4 Grundlagen der angewendeten Auswerteverfahren

4.1 Quantenchemische Berechnung von Moleküleigenschaften

Quantenchemische Berechnungen der Eigenschaften von Molekülen spielen eine immer größere Rolle in der Chemie und Physik. Mit ihrer Hilfe können zum Beispiel Bindungslängen, Bindungswinkel, Schwingungsfrequenzen und elektronische Energien ermittelt werden [59]. Die Rechnungen werden benutzt, um experimentelle Ergebnisse zu untermauern und zu interpretieren, doch auch um Daten zu erlangen, die experimentell nicht zugänglich sind. Im Rahmen dieser Arbeit dienen Berechnungen der Ergänzung von spektroskopischen Experimenten. Die wichtigsten Grundlagen werden deshalb kurz erläutert.

Ab initio-Methoden basieren vollständig auf theoretischen Betrachtungen, während empirische oder semi-empirische Methoden experimentell ermittelte Daten verwenden. Die einfachste *ab initio*-Methode stellt die Hartree-Fock-(HF)-Methode, eine Erweiterung der MO-(engl. *molecular orbital*)-Theorie, dar. Entscheidend dabei ist, dass eine Coulomb-Abstoßung der Elektronen untereinander nicht berücksichtigt wird. Viele Methoden beginnen mit der Hartree-Fock-Theorie und fügen anschließend eine Korrektur hinsichtlich der elektronischen Korrelation an.

Die Hartree-Fock-Methode bedient sich einiger Näherungen, unter anderem der Born-Oppenheimer-Näherung, um die Grundzustandswellenfunktion Ψ zu ermitteln. Diese beschreibt den stationären Zustand eines molekularen Systems aus Atomkernen und Elektronen, so dass daraus die Eigenschaften des System hergeleitet werden können. Die Wellenfunktion ist eine Eigenfunktion des Hamiltonoperators \mathbf{H} und somit eine Lösung der zeitunabhängigen Schrödingergleichung $\mathbf{H}\Psi = E\Psi$. E ist der zugehörige Energien eigenwert. Der Hamiltonoperator für ein molekulares System setzt sich zusammen aus Operatoren der kinetischen Energie der Elektronen $\mathbf{T}(r)$ und der Kerne $\mathbf{T}(R)$ und aus

der potentielle Energie $\mathbf{V}(r, R)$:

$$\mathbf{H} = \mathbf{T}(r) + \mathbf{T}(R) + \mathbf{V}(r, R) \quad (4.1)$$

Nach der Born-Oppenheimer-Näherung werden Atomkerne und Elektronen getrennt behandelt. Die Kerne spüren effektiv nur das gemittelte Feld der Elektronen, während aus deren Sicht der Kernabstand konstant bleibt. Damit erhält man die elektronische Schrödinger-Gleichung für festgehaltene Kernkoordinaten R

$$\{\mathbf{T}(r) + \mathbf{V}(r, R)\}\psi_n(r, R) = \varepsilon_n(R)\psi_n(r, R). \quad (4.2)$$

Die Eigenfunktionen $\psi_n(r, R)$ und Energieniveaus $\varepsilon_n(R)$ hängen dabei parametrisch von den Kernkoordinaten ab. Die Gesamtenergie als Funktion der Koordinaten aller Kerne repräsentiert die Potentialfläche des Systems. Die Minima dieser Fläche entsprechen den stabilen Konfigurationen eines Moleküls. Das Auffinden dieser Minima ist die Aufgabe der Geometrieoptimierung, indem die erste Ableitung der Energie bezüglich aller Atomkoordinaten gebildet wird. Aus der zweiten Ableitung der Energie können Schwingungsfrequenzen vorhergesagt werden.

Das Lösen der elektronischen Schrödinger-Gleichung erfolgt nach dem Variationsprinzip. Dieses besagt, dass für den zeitunabhängigen Hamiltonoperator jede Probewellenfunktion einen Energieerwartungswert haben wird, der größer oder gleich der wahren Grundzustandsenergie eines Moleküls ist. Die Hartree-Fock-Energie stellt somit eine obere Grenze dieser Energie dar. Das Hartree-Fock-Verfahren basiert auf der SCF-(self-consistent field)-Methode, da das Lösen des Problems ein iterativer Vorgang ist.

Hartree-Fock-SCF-Rechnungen liefern oft schlechte Ergebnisse, da sie Elektronenkorrelationen nur sehr eingeschränkt berücksichtigen. Die exakte Energie des Systems liegt damit tiefer als die mittels der Hartree-Fock-Theorie berechnete. Das HF-Modell kann jedoch als Startpunkt für weitere Berechnungen verwendet werden. Führt man zusätzliche Näherungen ein, gelangt man in Richtung der semi-empirischen Methoden [60].

Eine alternatives Verfahren zur Berechnung molekularer Eigenschaften liefert die Dichtefunktionaltheorie (DFT). Hier wird die Gesamtelektronendichte ρ_r eines Moleküls berechnet und daraus dessen Energie bestimmt. Die Basis der DFT stellen die Hohenberg-Kohn-Theoreme dar [61]. Das erste begründet die Existenz eines direkten Zusammenhangs zwischen der Elektronendichte und der Wellenfunktion des Grundzustands eines Mehr-Teilchen-Systems. Das zweite Theorem besagt, dass die Grundzustandsdichte die elektronische Gesamtenergie eines Systems minimiert. Im Gegensatz zu HF-Methoden wird an Stelle der Gesamtwellenfunktion die Elektronendichte eines Moleküls als Bezugswert eingesetzt. Die Wellenfunktion hängt von $3N$ Variablen ab, während die Elektronendichte nur von drei Variablen abhängig ist, egal wie groß das zu behandelnde System

ist. Dies bedeutet vor allem für große Moleküle einen geringeren rechnerischen Aufwand, außerdem liefert die DFT im Allgemeinen genauere Ergebnisse.

Die Energie ist ein eindeutiges Funktional der Elektronendichte. Wird ρ als Parameter eingesetzt, kann analog zur Wellenmechanik das Variationsprinzip angewendet werden. Nimmt man eine ungefähre Dichte ρ' an, stellt die Energie, die durch diese Dichte bestimmt ist, eine obere Grenze zur exakten Grundzustandsenergie dar: $E_0[\rho'] \geq E_0[\rho]$. Das Energiefunktional spaltet sich in mehrere Terme auf, wobei zusätzlich zum Term des kinetischen Energiefunktional $T_S[\rho]$, das für ein System ohne Coulombabstoßung genau berechnet werden kann, ein Korrekturterm $E_{xc}[\rho]$ eingeführt wird. Dieser Term beschreibt die Wechselwirkungen der Elektronen untereinander und wird als Austausch-Korrelationsenergie bezeichnet. Die Implementierung dieses Korrekturterms stellt einen wichtigen Unterschied zum Hartree-Fock-Verfahren dar. Die Unterschiede der einzelnen DFT-Methoden resultieren aus der Wahl des Funktional für die Austausch-Korrelationsenergie. In dieser Arbeit wurde das populäre B3LYP-Funktional verwendet, das oft zur Berechnung der Eigenschaften großer organischer Moleküle genutzt wird. Es ist ein Hybrid-Funktional, in dem die Austauschenergie nach der DFT mit der exakten Energie der Hartree-Fock-Theorie kombiniert wird. Zusätzlich wird es durch drei empirisch bestimmte Parameter näher beschrieben [60].

Die Hohenberg-Kohn-Theoreme können auch auf den zeitabhängigen Bereich ausgeweitet werden. Daraus wird die Time dependent-(TD)-DFT abgeleitet, die benutzt werden kann, um angeregte Zustände eines Systems zu beschreiben. Die Gleichungen der TDDFT beruhen auf dem Runge-Gross-Theorem, das das zeitabhängige Analogon zum Hohenberg-Kohn-Theorem darstellt [62].

Für alle Berechnungen, die die vorliegende Arbeit beinhaltet, fand das Programmpaket PCGamess [63] Verwendung. Um Startgeometrien für einige Pyromethen-Farbstoffe zu ermitteln, wurde zunächst das Hartree-Fock-Verfahren genutzt. Diese Startwerte dienten dazu, die Grundzustandsgeometrien und zum Teil auch die Schwingungsfrequenzen mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie genauer zu bestimmen. Dabei wurden das Hybrid-Funktional B3LYP und der Basissatz 6-31G** verwendet. Für die Farbstoffe PhPM und PM546 sollten zusätzlich Potentialkurven für die innere Rotation der Phenyl- und Methyl-Substituenten durch relaxierte Scans ermittelt werden. Dazu stimmte man bei PM546 für jede der sich in unterschiedlicher Umgebung befindlichen Methyl-Gruppen den Torsionswinkel in einem Bereich von 0° bis 120° in 3.75° -Schritten durch. An jedem Punkt fand eine Geometrieeoptimierung des restlichen Moleküls statt. Bei PhPM wurde der Torsionswinkel der Phenylgruppe zwischen 0° und 180° in 3° -Schritten variiert. Trägt man die elektronische Energie des Moleküls in Abhängigkeit dieses Parameters auf, erhält man die Potentialkurve für die Torsionsbewegung. Zusätzlich erfolgte unter Anwendung der TDDFT für jeden Torsionswinkel eine Berechnung der elektronischen Energie im ersten angeregten Zustand. Für jeden berechneten Punkt des Grundzustands-

potentials wurde hier von einem senkrechten Übergang ausgegangen. Eine Relaxation des angeregten Zustands konnte dabei nicht durchgeführt werden, da diese Option im verwendeten Programm Paket nicht verfügbar ist.

4.2 Maximum-Entropie-Methode

Die Maximum-Entropie-Methode (MEM) wird in dieser Arbeit zur Entfaltung einzelner Schwingungsbanden in den Anregungsspektren ausgewählter PM-Farbstoffe verwendet. In diesem Kapitel sollen die grundlegenden Ideen dieser Methode vorgestellt werden. Die Ergebnisse werden bei der Besprechung der jeweiligen Farbstoffe gezeigt und diskutiert.

Das Maximum-Entropie-Prinzip wurde 1957 von Jaynes eingeführt [64]. Die Grundidee ist, dass in einer Situation, in der man unvollständige Informationen hat, von allen Wahrscheinlichkeitsverteilungen diejenige ausgewählt werden soll, deren Entropie maximal ist [65]. Eine Begründung der MEM kann auf verschiedenen Wegen erfolgen. So wurden von Skilling [66] Axiome der MEM aufgestellt und von Jaynes [67] das Affen-Argument erläutert. Eine Anwendung der MEM stellt zum Beispiel die Lösung von Entfaltungsproblemen dar. In der Realität sind experimentelle Daten häufig fehlerbehaftet, so dass das Entfaltungsproblem nicht eindeutig lösbar ist.

Bei der Analyse von Daten werden experimentelle Messwerte $D = \{d_1, d_2, \dots, d_K\}$ ausgewertet und daraus bestimmte Schlussfolgerungen oder Hypothesen $F = \{f_1, f_2, \dots, f_N\}$ gezogen. Umgekehrt können aus einer Hypothese neue Theorien aufgestellt werden, um die Experimente zu erklären. Allgemein kann Datenverarbeitung als die Ermittlung von N Hypothesen aus K Beobachtungen gesehen werden. Dabei ist K endlich, während N klein aber auch sehr groß sein kann [68]. Für viele Fälle gilt $N \geq K$, was bedeutet, dass das Problem unlösbar ist, da viele Lösungen F mit den unzureichenden Daten D kompatibel sind. Man benötigt also ein Kriterium, anhand dessen man die passendste Lösung auswählt.

Die Situation kann mit Hilfe des Bayes-Theorem der Wahrscheinlichkeitstheorie beschrieben werden:

$$p(F|D) = p(F) \cdot p(D|F) \cdot \frac{1}{p(D)}. \quad (4.3)$$

$p(F|D)$ ist die Wahrscheinlichkeit dafür, dass bestimmte Hypothesen F eintreffen, wenn experimentelle Daten D bekannt sind. Es wird nun die Lösung gesucht, für die $p(F|D) = \text{Max}$ gilt, was damit gleichbedeutend ist, welche Hypothese die höchste Glaubwürdigkeit bei bekannten Daten aufweist. $p(F)$ und $p(D)$ sind dabei die a-priori Wahrscheinlichkeiten, die ersten Annahmen für das Zutreffen von Hypothesen und für die Messwerte, die aufgrund von Vorwissen gewonnen werden. Die Wahrscheinlichkeit, dass man bestimmte Daten unter der Vorgabe einer Hypothese erhält, wird durch $p(D|F)$ ("Likelihood")

ausgedrückt.

Ist die Anzahl N der möglichen Schlussfolgerungen viel kleiner als die Zahl K der Daten, spielt für die Berechnung von $p(F|D)$ nur die Wahrscheinlichkeitsverteilung $p(D|F)$ eine Rolle, die Verteilung $p(F)$ der ersten Schätzung ist hier irrelevant. Damit kann der Ansatz $p(F|D) \sim p(D|F) = \text{Max}$ verwendet werden. Diese Prozedur ist unter dem Namen Maximum-Likelihood bekannt, und stellt eine einfache Methode dar, aus gemessenen Daten Schlussfolgerungen zu ziehen. Sie ist jedoch nur bedingt anwendbar, wenn die Daten mit Fehlern behaftet sind, was in der Realität meist zutreffend ist. Im Fall $N \geq K$ wird die Zahl der Schlussfolgerungen durch die Daten nicht ausreichend eingeschränkt. Es gibt somit viele Ergebnisse, für die $p(F|D)$ groß ist, so dass hier die a-priori-Wahrscheinlichkeit $p(F)$ wichtig wird. Anhand dieser soll entschieden werden, welcher der möglichen Hypothesen der Vorzug gegeben wird. Damit gilt für die Hypothese, die den gegebenen Daten am besten entspricht:

$$p(F|D) = p(F) \cdot p(D|F) = \text{Max} \quad (4.4)$$

Als Kriterium der Entscheidung soll eine Maximierung der Entropie verwendet werden. Die Wahrscheinlichkeit $p(F)$ hängt von der Entropie S einer diskreten Verteilung $\{p_1, p_2, \dots, p_n\}$ ab, die bestimmten Hypothesen zugeteilt ist:

$$p(F) \propto \exp(\alpha S) \quad \text{mit} \quad S = - \sum_i p_i \log(p_i) \quad (4.5)$$

Nun fehlt ein Ausdruck, der die Verteilung $p(D|F)$ beschreibt. Aufgrund der Hypothesen F können Vorhersagen über die Messdaten getroffen und somit Residuen r_i festgelegt werden, die der Differenz aus experimentellem Messwert und vorhergesagtem Ergebnis entsprechen. Werden die Messwerte anhand einer Gaussverteilung mit der Varianz σ beschrieben, ergibt sich mit $\chi^2 = \sum_i (r_i^2)/(\sigma^2)$

$$p(D|F) = \prod_i \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{r_i^2}{2\sigma^2}\right) = A \cdot \exp\left(-\frac{1}{2}\chi^2\right). \quad (4.6)$$

Die gesuchte Wahrscheinlichkeit $p(F|D)$ kann mit Hilfe der Gleichungen 4.4, 4.5 und 4.6 berechnet und maximiert werden:

$$p(F|D) \propto \exp\left(\alpha S - \frac{1}{2}\chi^2\right) = \text{Max} \quad (4.7)$$

$$\ln(p(F|D)) = \text{const.} + \alpha S - \frac{1}{2}\chi^2 = \text{Max} \quad (4.8)$$

Die Konstante α wird meist so gewählt, dass χ^2 gleich der Anzahl der Messwerte K wird, da dies den erwarteten Wert für die χ^2 -Verteilung darstellt. Bei der praktischen

Umsetzung der Maximum-Entropie-Methode wird mit Startwerten für die Menge der Schlussfolgerungen $F = \{f_1 = f_2 = f_3 = \dots = f_N = 1/N\}$ begonnen. F wird daraufhin mit der Nebenbedingung $\chi^2 = K$ variiert, bis man die optimierte Menge der Hypothesen erhält, für die die Entropie maximal ist. Bei dieser Methode werden alle Lösungen im Hypothesenraum berücksichtigt, die zu den Daten führen. Da das “forward problem” gelöst wird, ist es immer möglich zu überprüfen, ob eine Lösung konsistent ist, wobei auch Fehler in den Daten mit eingerechnet werden. Eine dieser Lösungen wird aufgrund eines bestimmten Kriteriums ausgewählt, was in diesem Fall die maximale Entropie ist. Die MEM stellt das numerische Problem dar, das Maximum einer Funktion mit einer großen Anzahl an Variablen zu finden. Algorithmen dafür wurden zum Beispiel von Skilling und Bryan entwickelt [69].

Zusammenfassend ist das Maximum-Entropie-Prinzip eine Methode um Verteilungsfunktionen zu ermitteln. Sie ist eine von mehreren möglichen Regularisierungsmethoden für inverse Transformationen wie Entfaltungen oder Fourier- und Laplace-Transformationen. Die Lösung der MEM ist eindeutig, es ist die beste Lösung gemäß der Wahrscheinlichkeitstheorie und die Lösung mit dem kleinsten Informationsgehalt, die noch mit den experimentellen Daten kompatibel ist. Alle anderen Lösungen “erfinden” Informationen, für die im Datensatz kein Beweis existiert. Die Anwendung der MEM basiert auf klaren Axiomen und ist frei von Artefakten [70]. Die Maximum-Entropie-Methode wird zur optimalen Extraktion von Informationen aus verrauschten Signalen in Abhängigkeit vom Signal/Rausch-Verhältnis verwendet. Sie produziert nachweislich gute Rekonstruktionen von Bildern und Spektren von ungenauen Daten und hat demnach weite Anwendungsfelder.

In dieser Arbeit wird die Maximum-Entropie-Methode zur Entfaltung von Schwingungsbanden im Anregungsspektrum ausgewählter Pyromethen-Farbstoffe verwendet. Die Moleküle enthalten ein Bor-Atom, das in den beiden natürlichen Isotopen ^{10}B (20 % Häufigkeit) und ^{11}B (80 % Häufigkeit) vorliegt. Somit liegen auch die Farbstoffe jeweils als Isotopomere vor. Es wird die Hypothese aufgestellt, dass sich die absoluten Schwingungsfrequenzen ν der Isotopomere aufgrund ihrer Abhängigkeit von der Kraftkonstante k und der reduzierten Masse μ der Schwingung unterscheiden:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (4.9)$$

Das schwere Isotopomer sollte damit eine kleinere absolute Schwingungsfrequenz aufweisen, so dass schließlich die Banden der Schwingungsübergänge in den Spektren Überlagerungen der jeweiligen Banden der beiden Isotopomere darstellen. Dabei müssten die Intensitäten der Banden in einem Verhältnis von 0.2:0.8 ($^{10}\text{B}:\text{ }^{11}\text{B}$) stehen.

Mit Hilfe des von B. Dick entwickelten Fortran-Programmes MaxEntDeco.exe [71] wur-

den bestimmte Schwingungsbanden unter der Bedingung entfaltet, dass die Banden der Isotopomere ein Intensitätsverhältnis von 0.2:0.8 aufweisen sollen. Als Faltungsfunktion, die der Hypothese F entspricht, wurde eine Deltafunktion mit zwei Maxima mit den Intensitäten 0.8 und 0.2 verwendet. Die Differenz der Schwingungsfrequenz, also der Abstand der Maxima der Deltafunktion, stellte den freien Parameter dar. Als Ergebnis der Entfaltung erhält man mehrere Lösungen, die den Kriterien entsprechen und deren Überlagerung exakt die experimentelle Bandenform widerspiegeln. Das nach eigenem Empfinden und Wissen beste Ergebnis wurde schließlich ausgewählt.

5 Experimenteller Aufbau und Messwerterfassung

5.1 Versuchsaufbau

Ein Überschall-Düsenstrahl wird durch Expansion der zu untersuchenden Substanz in einem Trägergas erzeugt und mit einem oder zwei Lasern bestrahlt. Das emittierte Fluoreszenzlicht wird detektiert. Die Aufnahme der Messdaten erfolgt computergesteuert. Alle Messungen wurden an einer bestehenden Düsenstrahl-Apparatur durchgeführt, die in früheren Arbeiten entwickelt und beschrieben wurde [72, 73, 74, 75]. Deshalb soll der Versuchsaufbau (Abb. 5.1) hier nur kurz erläutert werden.

Der Aufbau wird in vier Bereiche unterteilt, in die Düsenstrahl-Apparatur selbst, das Lasersystem, die optische Strahlführung und das Detektionssystem.

Düsenstrahl-Apparatur

Das Kernstück der Düsenstrahl-Apparatur ist der Vakuumrezipient, eine Kammer aus Edelstahl, in der der Düsenstrahl in z-Richtung generiert wird. Das dazu benötigte Vakuum wird durch einen Pumpstand aufrecht erhalten, der aus drei Vakuumpumpen besteht. Ein Vorvakuum von etwa $1 \cdot 10^{-4}$ mbar erzeugen eine Drehschieberpumpe (TRIVAC B, D40B, Leybold; Saugvermögen 11 l/s) und eine Rootspumpe (RUVAC, WAU 251, Leybold; Saugvermögen 70 l/s). Das Hochvakuum von weniger als $1 \cdot 10^{-6}$ mbar wird mit einer wassergekühlten Öldiffusionspumpe (DI 3000, DN ISO-K, Leybold) mit einem Saugvermögen von 3000 l/s erreicht. Ein maximaler Druck von $1 \cdot 10^{-4}$ mbar wurde während des Betriebs der Düse nicht überschritten. Die Messung des Vordruckes erfolgt mit einer Pirani-Messröhre (APG-L-NW16, Active Gauge Edwards), die Drücke im Bereich von 100 bis 10^{-4} mbar detektieren kann. Den Enddruck nimmt eine Penning-Messröhre (AIM-S-NW25, Active Gauge Edwards) mit einem Messbereich von 10^{-2} bis 10^{-8} mbar direkt in der Vakuumkammer auf. Für eine Abtrennung der Vorpumpen von der Diffusionspumpe sorgt ein druckluftgesteuertes Eckventil (KF-Ventil DN40, Leybold). Die Vakuumkammer kann vom Pumpstand durch ein pneumatisches Schieberventil (Rei-

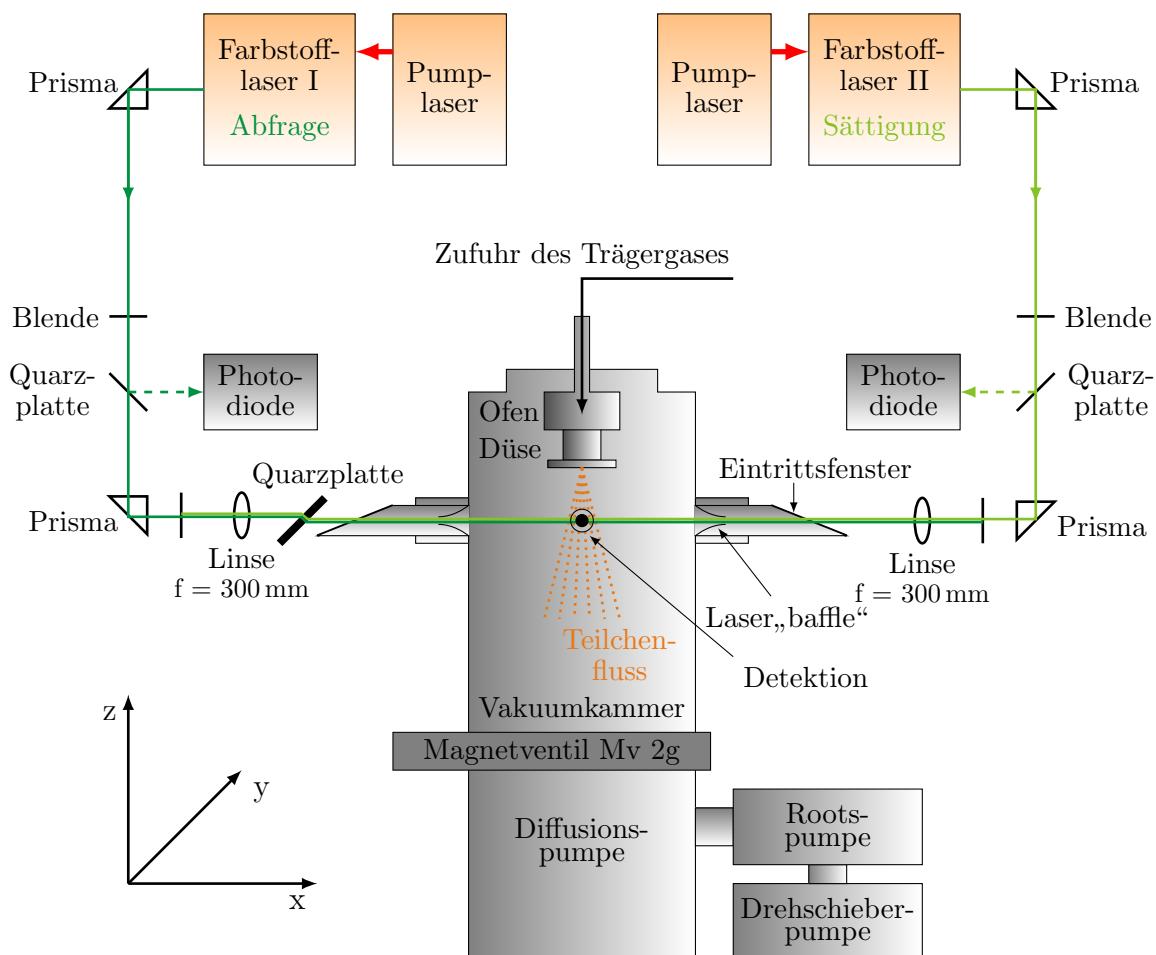


Abb. 5.1: Gesamtaufbau für laserspektroskopische Messungen an Überschall-Düsenstrahlen.

he 12, DN 250, VAT) getrennt werden. Es ist so möglich, die Vakuumkammer bei laufenden Pumpen zu öffnen. Die Druckmessköpfe sind mit einer Kontrolleinheit (Active Gauge Controller, RS232, Edwards) verbunden, diese wiederum mit der elektrischen Pumpensteuerung (Elektronikwerkstatt, Universität Regensburg). Bei Über- oder Unterschreiten von Grenzwerten werden die Ventile und Pumpen automatisch gesteuert. Ein Sicherheitskreislauf gewährleistet eine kontinuierliche Wasserkühlung der Diffusionspumpe.

Im Rezipienten befindet sich die Düseneinheit. Sie ist in z-Richtung angeordnet, so dass der Düsenstrahl in einem Winkel von 90° von den Laserstrahlen gekreuzt wird. Die Düse, eine gepulste Solenoiddüse (Series 9 High Speed Soleonid Valve, General Valve Corporation) mit einer maximalen Betriebstemperatur von 250°C, ist über eine Edelstahlleitung mit dem zylindrischen Ofen verbunden, in den man den zu untersuchenden Feststoff einbringt. Ofen und Düse sind in einem Messingblock eingebettet, der mit einem Mantelheizleiter umwickelt ist. Temperaturkontroller (PYZ4, Fuji Electric) regeln die jeweils voreingestellte Temperatur. Um eine Kondensation der Substanz in der Düse zu verhindern, sollte die Düsentemperatur um mindestens 5°C höher als die Ofentemperatur gewählt werden. Der Düsenkopf wurde von der Feinmechanik-Werkstatt, Universität Regensburg hergestellt, die Öffnung hat einen Durchmesser von 200 µm. Die Düseneinheit ist an einer Basisplatte mit Vakuumdurchführung befestigt, so dass die Düse auch bei evakuierter Rezipienten in alle drei Raumrichtungen verschiebbar ist. Das Trägergas wird der Düse über eine Kupferleitung zugeführt. In dieser Arbeit wurden sowohl Helium (Reinheit 4.6, Linde) als auch eine Neon-Helium-Mischung (70 % Neon, Reinheit 4.5; 30 % Helium, Reinheit 5.3; Linde) verwendet. Der Stagnationsdruck (zwischen 0.5 und 3.5 bar) kann direkt über ein Reduzierventil an der Gasflasche eingestellt werden. Zu Referenzzwecken wurden auch Spektren von NO (Reinheit 2.5, Linde) gemessen. Dieses wird, wie auch andere gasförmige Proben, in einem externen Behälter mit dem Inertgas gemischt und direkt der Düse zugeführt.

Lasersystem

Für die Aufnahme von Fluoreszenz-Anregungsspektren und SVL-Fluoreszenzspektren wurde der Farbstofflaser Scanmate 2E von Lambda Physik eingesetzt. Gepumpt wurde dieser durch einen gepulsten Nd:YAG-Laser (Modell SL803, Spectron Laser Systems; Pumpwellenlänge 355 nm bzw. 532 nm). Der Nd:YAG muss mit einer festen Repetitionsrate von 20 Hz betrieben werden und hat eine Pulsdauer von 10 ns. Da jedoch die Datenaufnahme mit maximal 15 Hz betrieben werden kann, wird mit Hilfe eines elektromagnetischen Verschlusses nur jeder zweite Laserpuls verwendet, so dass die Messfrequenz letztlich 10 Hz beträgt.

Als Anregungslichtquelle für die Doppelresonanzspektren dienten zwei zeitlich gegenein-

ander variierbare Laserstrahlen. Sie wurden von zwei Farbstofflasern (LPD 3002 bzw. FL 3002 Lambda Physik; Bandbreite von $\Delta\bar{\nu} \leq 0.2 \text{ cm}^{-1}$ (Angabe von Lambda Physik)) erzeugt, die jeweils durch einen XeCl* Excimerlaser (LEXtra 100 bzw. 200, Lambda Physik) mit einer Pumpwellenlänge von 308 nm (XeCl) gepumpt wurden. Zur Sättigung der Übergänge in den Doppelresonanzexperimenten wurde ausschließlich die Kombination FL 3002/LEXtra 200 eingesetzt.

Die für die jeweiligen Experimente benötigten Wellenlängenbereiche, die dafür eingesetzten Laserfarbstoffe (Radiant Dyes) und ihre vom Hersteller empfohlenen Lösungsmittel (p.a.-Qualität, Merck) sind in der Tabelle 5.1 zusammengefasst. Für die Fluoreszenzanzregungsspektren wurden die Farbstofflaser in den meisten Fällen ohne Verstärker betrieben, um die Übergänge nicht zu sättigen. Die Pulsennergie betrug dabei je nach Molekül, Farbstoff und Laserkonfiguration zwischen 50 und 400 μJ . Der Sättigungslaser für die Aufnahme der Doppelresonanzexperimente musste eine höhere Pulsennergie von mehreren mJ liefern, wozu eine Verstärkerküvette vonnöten war.

Substanz	Wellenlängen-Bereich in nm	Laserfarbstoff	Lösungsmittel
BDP	462-497	Coumarin 102	Methanol
8-PhPM	472-494	Coumarin 102	Methanol
PM546	470-490	Coumarin 102	Methanol
PM567	490-515	Coumarin 307	Methanol
PM650	550-562	Coumarin 153	Methanol
	562-571	Rhodamin 6G	Methanol

Tab. 5.1: Übersicht der untersuchten Substanzen und ihrer spektralen Bereiche mit den dafür eingesetzten Laserfarbstoffen und Lösungsmitteln.

Optische Strahlführung

Die von den Farbstofflasern ausgehenden Strahlen werden über mehrere 90°-Quarzprismen in Richtung der Eintrittsfenster der Apparatur gelenkt. Mit einer oder mehreren Lochblenden können die Laserstrahlen begrenzt und die Strahlachse festgelegt werden. In einigen Fällen erfolgte hier eine zusätzliche Abschwächung des Lasers. Quarzplättchen koppeln einen Teil der Laserstrahlen aus, deren Intensität mit einer Photodiode detektiert werden kann. Falls nötig kann damit eine Normierung des Fluoreszenzsignals auf die Laserintensität erfolgen, da diese abhängig von der Anregungswellenlänge ist. Weiter werden die Laserstrahlen durch Sammellinsen mit einer Brennweite von 300 mm gelenkt, um sie schließlich in die Apparatur zu fokussieren. Der Durchmesser der Laserstrahlen beträgt am Ort des Düsenstrahls idealerweise 1 bis 2 mm. Eine zu starke Fokussierung sollte vermieden werden, da sie zu einer Sättigung der Übergänge führen kann. Die vakuundicht abschließenden Eintrittsfenster aus Quarz sind im Brewster-Winkel (55.8°)

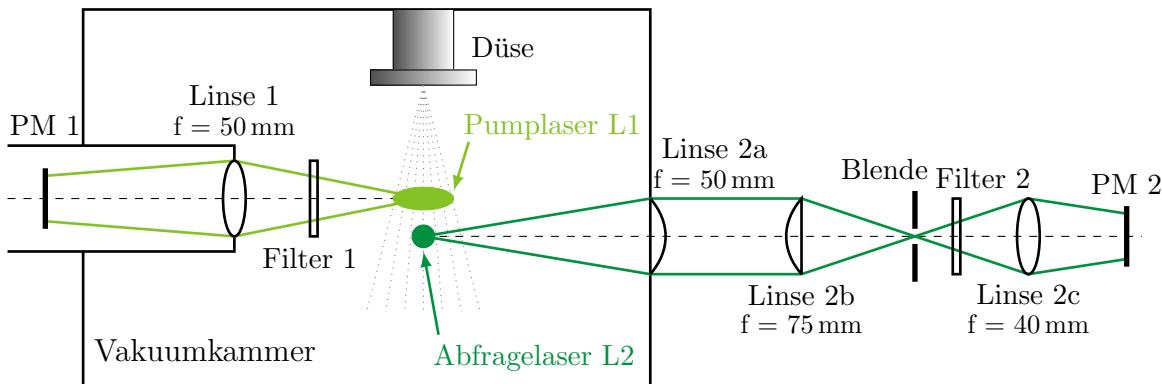


Abb. 5.2: Detektionsoptik zur Aufnahme von Fluoreszenzanregungs- und Doppelresonanzspektren.

gegen die optische Achse geneigt um Reflexionen zu vermindern.

Für Doppelresonanz-Experimente werden die beiden Laserstrahlen zunächst kollinear ausgerichtet und in einem Abstand von 5 mm zur Düse einjustiert. Der Abfragestrahl kann mit Hilfe einer 1 cm dicken, planparallelen Quarzplatte parallel nach unten verschoben werden, um eine geometrische Trennung der beiden Laser zu erzeugen. Ein relativer Versatz von bis zu 1.5 mm (bei einer Zeitverzögerung der Laser von bis zu $1.5 \mu\text{s}$) ist damit möglich. Die Quarzplatte befindet sich direkt vor dem Eintrittsfenster in die Apparatur. Für die Aufnahme von Fluoreszenzanregungsspektren und dispergiertem Emission sind nur ein Lasersystem und ein Strahlengang vonnöten.

Die in der Abbildung des Gesamtaufbaus 5.1 dargestellten Laser "baffles" befinden sich innerhalb des Rezipienten und sind trichterförmig und entgegen der Richtung der Laserstrahlen ausgerichtet. Sie wurden am Arbeitskreis selbst elektrolytisch angefertigt [72] und dienen der Verminderung von Streulicht und Reflexen des Lasers [76]. Das Signal/Rausch-Verhältnis profitiert davon stark.

Detection system

The detection of fluorescence occurs both perpendicular to the nozzle beam and perpendicular to the excitation. This also reduces laser scattered light. Figure 5.2 shows the detection optics for the acquisition of excitation fluorescence and double-resonance spectra.

For the acquisition of excitation spectra, the integral fluorescence is imaged by a quartz lens (focal length $f_1 = 50 \text{ mm}$) onto the photocathode of the photomultiplier PM 1 (R1894, Hamamatsu). This is located in an stainless steel tube and is movable in the y-direction. The stop tube is fixed to a carrier plate, which allows movement in the x- and z-directions. Before the lens, which also serves as a vacuum window, a edge filter with a steep absorption-

kante (siehe Tabelle 5.2) zur Abtrennung von Laserstreulicht angebracht werden, da dieses um einige Größenordnungen intensiver als die zu detektierende längerwellige Molekülfluoreszenz ist.

Substanz	Wellenlängenbereich in nm	Filter 1	Filter 2
DPA	370-380	GG400 (2 mm)	
BDP	462-497	GG505 bzw. OG515 (3 mm)	GG495 (3 mm)
8-PhPM	472-494	GG505 bzw. GG495 (3 mm)	GG495 (3 mm)
PM546	470-490	GG505 (3 mm)	GG495 (3 mm)
PM567	490-515	OG530 (2 mm)	OG515 (3 mm)
PM650	550-562	OG570 (5 mm)	
	562-571	OG590 (2 mm)	OG590 (2 mm)

Tab. 5.2: Übersicht der vermessenen Wellenlängenbereiche der einzelnen Moleküle mit den dafür geeigneten Langpassfiltern für die beiden Detektionssysteme. Die Filterdicke ist in Klammern angegeben.

Die zweite Detektionseinheit mit abbildender Optik (konzipiert in [74]) wurde wahlweise für die Doppelresonanzexperimente eingesetzt. Mit ihr ist eine räumliche Trennung zweier fluoreszierender Düsenstrahlbereiche möglich. Außerhalb der Vakuumkammer wird mit zwei plankonvexen Quarzlinsen (Brennweiten $f_{2a} = 50 \text{ mm}$, $f_{2b} = 75 \text{ mm}$) ein Zwischenbild der Fluoreszenz erzeugt. Linse 2a präpariert einen kollimierten Strahl, der von der Linse 2b, die in y-Richtung verschiebbar ist, in die Bildebene fokussiert wird. Mit Hilfe einer variablen Blende (OWIS SP40, max. 7 x 7 mm) mit rechteckigem Schlitz kann daraus ein bestimmter Bildbereich selektiert werden. Dieser wird über eine dritte Quarzlinse mit einer Brennweite von $f_{2c} = 40 \text{ mm}$ auf den Photomultiplier PM 2 (9893/350QB, Electron Tubes Ltd) abgebildet. Der auf -36°C gekühlte (Liquid Cooled Thermoelectric Housing LCT 50, Electron Tubes Limited) Photomultiplier wird mittels eines Compur-Verschlusses lichtdicht zur Vakuumkammer abgeschlossen. Auch hier kann ein Kantenfilter zur Verringerung von Streulicht angebracht werden (siehe Tabelle 5.2). Die beiden Linsen befinden sich in einem Edelstahltubus. Linse 2a ist fest eingebaut und fungiert als vakuumdichtes Fenster, Linse 2b kann in y-Richtung verschoben werden. Der Tubus ist über eine Stopfbuchse an die Vakuumkammer montiert und somit in allen drei Raumrichtungen verschiebbar.

Mit dieser Anordnung ist es möglich, mit dem Photomultiplier PM 1 Fluoreszenzanregungsspektren aufzunehmen, wobei die gesamte Fluoreszenz detektiert wird, die aus der Anregung von Sättigungs- und Abfragelaser erzeugt wird. Gleichzeitig kann mit dem Detektionssystem 2, gute Justage vorausgesetzt, nur das Fluoreszenzsignal des Abfrage-lasers aufgenommen werden. Für die Doppelresonanzexperimente ist diese räumliche wie auch die zeitliche Trennung entscheidend, da ansonsten das Signal/Rausch-Verhältnis zur Detektion oftmals nicht ausreichend ist.

Für eine spektrale Zerlegung der Fluoreszenz wird das Detektionssystem 2 dahingehend modifiziert, dass im Anschluss an die Quarzlinse 2b ein Spektrograph (MS257, L.O.T.-Oriel, F-Nr. = 3.9) und eine wassergekühlte (-80°C) CCD-Kamera (DU420A-BU2, Andor iDus) plaziert werden. Der zwischen $4\ \mu\text{m}$ und $3\ \text{mm}$ kontinuierlich einstellbare Eintrittsspalt des Spektrographen wird im Bild der Linse 2b positioniert. Zur Dispersion des Fluoreszenzlichtes können drei verschiedene Gitter verwendet werden, hier wurde für alle Experimente ein Plan-Gitter mit 1200 Linien/mm für den Wellenlängenbereich von 200 bis 1400 nm gewählt. Der Chip des CCD-Detektors besteht aus einem Feld von Pixeln (Pixelgröße $26 \times 26\ \mu\text{m}^2$) mit 1024 Spalten und 255 Zeilen. Ein Spektralbereich von 180 bis 1080 nm wird damit abgedeckt.

Eine grobe Grundjustage der Komponenten erfolgt bei geöffneter Apparatur. Ein Laserstrahl durchläuft die Vakuumkammer und legt die optische Achse in x-Richtung fest. Mit Hilfe einer in [75] konstruierten Justierhilfe, die an der Düse befestigt wird, kann diese so ausgerichtet werden, dass der Laserstrahl den Düsenstrahl exakt 5 mm unterhalb der Düse (kalter Bereich des Düsenstrahls) kreuzt. Der Abstand wird auf 3 mm verkürzt, um heißere Bereiche des Düsenstrahls anzuregen. Nun wird eine weitere Justierhilfe angebracht. Sie besitzt eine Leuchtdiode an der Stelle, an der die Fluoreszenz erzeugt wird. Die Trägerplatte von Photomultiplier PM 1 kann nach Entnahme des Photomultipliers so verschoben werden, dass die LED durch die Linse an den Ort der Photokathode abgebildet wird.

Auch Detektionseinheit 2 kann mit Hilfe dieser Diode grob justiert werden. Der Tubus mit den beiden Linsen wird so verschoben, dass sich das Zwischenbild der LED gut fokussiert auf der optischen Achse befindet. An der Stelle des Fokus plazierte man die Blende, oder für die Aufnahme von Emissionsspektren den Spektrographen. Die Linse 2c wird schließlich anhand ihrer Bild- und Gegenstandsebene positioniert.

Die Feinjustage erfolgt bei laufender Apparatur. Der Laser (oder beide Laser für die Doppelresonanzexperimente) werden dazu auf einer bestimmten Resonanz festgehalten und die Intensität des Fluoreszenzsignals verfolgt. Die beiden Detektionssysteme können jeweils in x- und z-Richtung verschoben werden, um das Fluoreszenzsignal eines selektierten Übergangs noch zu maximieren. Es hat sich jedoch herausgestellt, dass die Grundjustage in den meisten Fällen schon ein nahezu optimales Ergebnis liefert. Für die Doppelresonanzspektren kann durch Verschieben der Detektionsoptik in z-Richtung mit einer nur sehr wenig geöffneten Blende die Justage zur Abfragefluoreszenz hin erfolgen.

5.2 Steuerung der Messung und Datenaufnahme

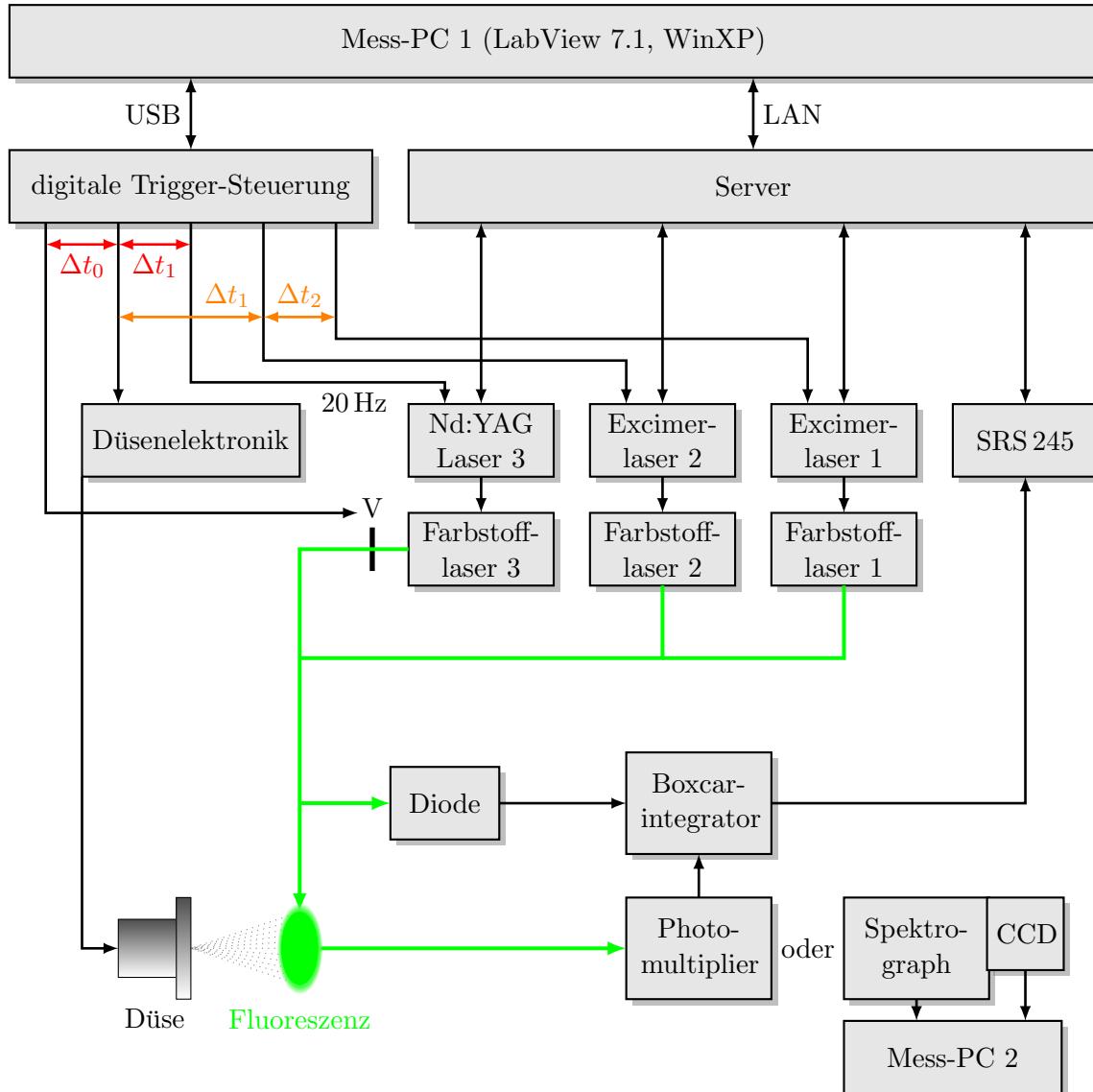


Abb. 5.3: Schematischer Ablauf der Messung und Datenerfassung.

Der Messablauf und die Datenaufnahme erfolgen computergesteuert unter Verwendung zweier verschiedener Programme. Eine Software steuert alle Laser und einen Analog-/Digital-Wandler (SRS 245), sie befindet sich auf einem separaten Server. Das zweite Programm ist das eigentliche Messprogramm. Es wurde von Andreas Schmaunz für die Aufnahme von Ion-Imaging-Spektren geschrieben und von mir zur Verwendung für Düsenstrahlexperimente modifiziert. Die Messwerterfassung wird zunächst anhand des in 5.3 dargestellten schematischen Ablaufs im Überblick erläutert.

Alle relevanten Daten und Parameter werden in das Messprogramm, das sich auf einem Personal Computer (LabView 7.1, WinXP) befindet, eingegeben. Der Messcomputer leitet die die Laser betreffenden Befehle über eine LAN-(TCP/IP)-Verbindung an den Server weiter, der die Laser letztendlich steuert und Daten über eine IEEE-Schnittstelle auf

den 12-Bit-Analog/Digital-Wandler (SRS 245, Stanford Research Systems) übermittelt. Über eine serielle Schnittstelle ist der Computer mit der Kontrolleinheit (Active Gauge Controller, RS232, Edwards) zur Steuerung der beiden Druckmessköpfe verbunden, um die Druckverhältnisse in der Apparatur zu überwachen. Weiterhin gibt der Messcomputer mittels einer USB-Verbindung Informationen über die Abfolge des Experiments an die digitale Trigger-Steuerung (Elektronische Werkstatt, Universität Regensburg, nach Enwurf von Dr. Uwe Kensy) weiter. Mit dieser Delay-Steuerung wird eine festgelegte Abfolge von Pulsen mit einer bestimmten Periode an die angeschlossenen Geräte übergeben. Das ist zum einen die Düsenelektronik, die einen Hochspannungspuls (Düsenöffnungspuls = $200\ \mu\text{s}$, Düsenhaltepuls = $100\ \mu\text{s}$) zum Öffnen der Düse generiert, zum anderen werden externe Triggerpulse an einen oder mehrere Pumplaser (Excimerlaser, Nd:YAG-Laser) geschickt. Diese pumpen die zugehörigen Farbstofflaser, die daraufhin Laserpulse erzeugen. Durch richtiges Abstimmen der Delayzeiten zwischen Düsen- und Laserpulsen trifft der Laser den kalten Bereich des Überschalldüsenstrahl, die Moleküle werden angeregt und geben ihre Energie durch Fluoreszenz wieder ab. Der Photomultiplier nimmt den zeitlichen Verlauf der Fluoreszenzintensität auf und leitet ihn als analoges Signal weiter in einen Gated Integrator and Boxcar Averager (SRS 250, Stanford Research Systems). Am Boxcar müssen verschiedene Einstellungen je nach untersuchter Substanz vorgenommen werden. Das Messintervall ($2\ \text{ns} - 15\ \mu\text{s}$), das Delay, also die Verzögerung des Messintervalls gegenüber dem Laserpuls ($1\ \text{ns} - 100\ \text{ms}$) und der Signalbereich ($0.005\ \text{V} - 1\ \text{V}$) können gewählt werden. Getriggert wird der Boxcar Integrator extern entweder über einen von der Photodiode erfassten Laserpuls oder über einen Synchronpuls eines der Excimerlaser. Weiterhin ist eine Mittelung von mehreren Datenpunkten (1-10000) zur Verbesserung des Signal/Rausch-Verhältnisses möglich, dies wurde hier jedoch über die Software gesteuert. Das Messsignal wird über das vorgegebene Zeitfenster integriert, mit der Breite desselben normiert und dann entsprechend der Einstellung des Signalbereichs verstärkt. Schließlich erfolgt eine Digitalisierung des Signals durch den Analog/Digital-Wandler SRS 245 und die Übergabe an den Server und den Mess-PC. Dort wird es gespeichert und weiterverarbeitet. Synchron zur Fluoreszenzintensität nimmt eine Photodiode die Laserintensität auf, die wie oben erläutert von einem zweiten Boxcar-Integrator verarbeitet wird.

In der Software müssen zu Beginn der Messung verschiedene Parameter gesetzt werden. Aus den drei verschiedenen Lasersystemen (Lextra 100/LPD 3002, Lextra 200/FL 3002, Nd:YAG/Scanmate 2E) werden die benötigten initialisiert. Nun wird entweder eine feste Wellenlänge eingegeben, die dann vom Farbstofflaser angefahren wird, oder ein Wellenlängenbereich mit Ober- und Untergrenze und Inkrement. Der Farbstofflaser stellt daraufhin sofort die als Obergrenze angegebene Wellenlänge ein. Wenn mit den Excimerlasern als Pumplasern gearbeitet wird, besteht die Möglichkeit, auch diese zu initialisieren und automatisch über das Messprogramm an- und abzuschalten. Für die Da-

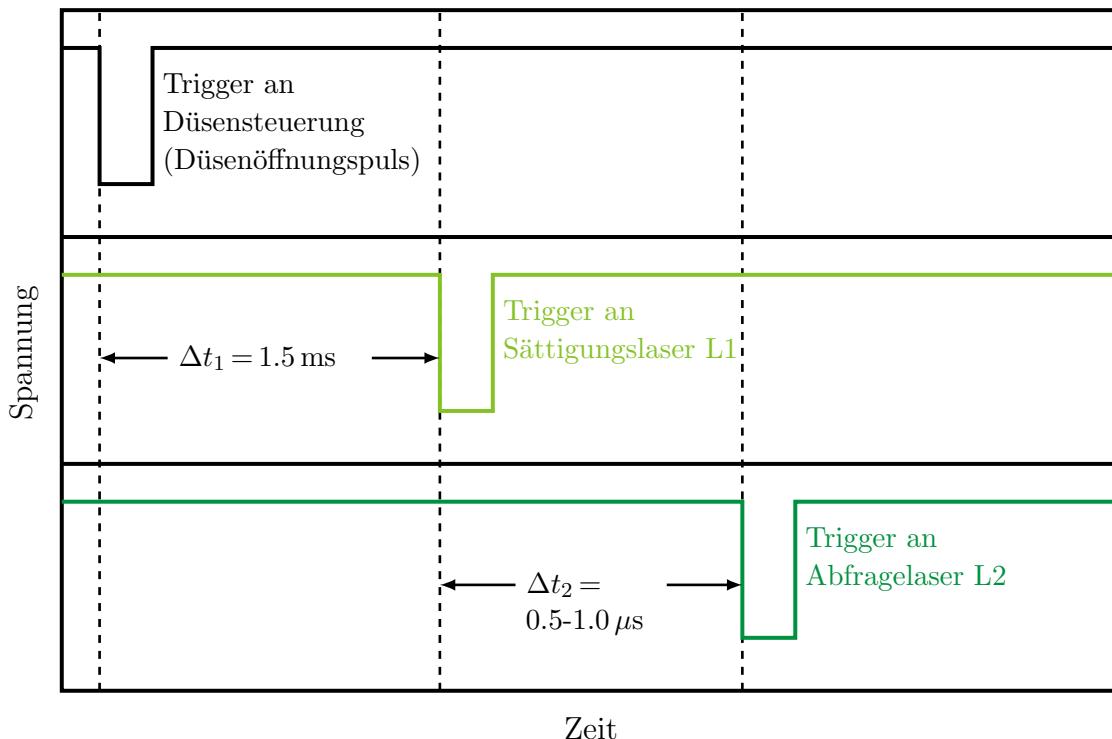


Abb. 5.4: Zeitlicher Ablauf eines Fluoreszenzanregungs-Experiments. Für die Aufnahme von Doppelresonanzspektren wird eine zweite Sequenz nachgeschalten, bei der im Unterschied zur ersten nur der Triggerpuls an den Sättigungslaser L1 fehlt.

tenaufnahme über den Analog/Digital-Wandler werden der Kanal, über den das Signal eingelesen wird, und der Signalbereich (0.005 bis 1 V), der auch am Boxcar Integrator selbst eingestellt wurde, eingegeben. Um den zeitlichen Messablauf vorzugeben erstellt man in der Software ein Bytemuster und legt so fest, zu welchen Zeiten Triggerpulse gesendet werden. Dies ist in Abb. 5.4 schematisch dargestellt. Zu Beginn einer Pulsssequenz wird der Düsenöffnungspuls an die Düsensteuerung gesendet, nach $\Delta t_1 = 1.5 \text{ ms}$ der Triggerpuls an den Pumplaser. Die Düse besitzt eine gewisse Trägheit, so dass durch diese Zeitverzögerung sichergestellt wird, dass der Laserstrahl genau den kalten Bereich des Düsenstrahls trifft. Werden Doppelresonanzspektren aufgenommen, erfolgt ca. 0.5 bis $1.0 \mu\text{s}$ (Δt_2) nach Triggerung des Sättigungslasers die des Abfragelasers. Diese Sequenz an Pulsen wird mit einer bestimmten vorgegebenen Periode (hier 5-10 Hz) wiederholt. Es ist auch möglich verschiedene hintereinander ablaufende Sequenzen einzuprogrammieren, was ebenfalls bei Doppelresonanzexperimenten vonnöten ist. Die erste Sequenz wird wie oben beschrieben durchlaufen, die zweite darauffolgende Sequenz unterscheidet sich von der ersten nur durch den fehlenden Triggerpuls an den Sättigungslaser.

Bei Verwendung des Nd:YAG-Lasers als Pumplaser muss der Messablauf etwas modifiziert werden. Der Laser emittiert Pulse mit einer vorgegebenen Frequenz von 20 Hz, die Datenübertragung an das SRS 245 kann jedoch maximal mit einer Frequenz von 15 Hz erfolgen. Zur Lösung dieses Problems ist ein zweiter Triggermodus (Continuous Mode) verfügbar. Den Laser triggert man permanent mit einer Frequenz von 20 Hz (Sequenz 1),

blockiert ihn jedoch durch einen elektromagnetischen Verschluss im Strahlengang. Mit der im Messprogramm eingegebenen Periode (Teiler von 20 Hz, meist 10 Hz) läuft nun die eigentliche Mess-Sequenz (Sequenz 2) sychron dazu ab: zusätzlich zum Laserpuls wird 1.5 ms vorher der Düsenpuls und 25 ms vorher ein Öffnungspuls an den Verschluss generiert. Das in der Software festgelegte Bytemuster wird über eine USB-Verbindung an die digitale Triggersteuerung übergeben, von der aus während einer Messung die Pulse über BNC-Kabel an die einzelnen Geräte gesendet werden.

Es stehen vier verschiedene Messmethoden zur Auswahl: die Aufnahme eines normalen Anregungsspektrums im Scan- oder im Timedrivemode, ein Delay-Scan, eine Druckaufnahme oder der Justiermodus. Bei allen vier Methoden besteht die Möglichkeit die Daten als ASCII-Dateien abzuspeichern und auch schon aufgenommene Spektren erneut zu laden. Außerdem können in eine Tabelle unterschiedliche Messparameter geschrieben werden, die zusammen mit den Daten gespeichert bzw. geladen werden.

Scan/Timedrive Für die Aufnahme eines Anregungsspektrums gibt man zusätzlich zu den schon eingegebenen Messparametern für Laser und Triggersteuerung die Periode (5-10 Hz) für die Pulssequenzen und die Anzahl N der gewünschten Datenpunkte (meist 10-30) an, die durch Mittelung einen Messpunkt ergeben. Die Anzahl der Messpunkte ist durch die eingegebene Ober- und Untergrenze und das Inkrement des Farbstofflasers festgelegt. Bei einer Messung im Timedrive-Modus wird die Wellenlänge festgehalten und die Fluoreszenzintensität mit der Zeit aufgenommen wird. Hier ist die Anzahl der Messpunkte frei wählbar. Zu Beginn der Messung fährt der Laser auf eine bestimmte Wellenlänge (eingestellte Obergrenze). Die eingespeicherte Pulssequenz wird gestartet und läuft sooft ab, wie Datenpunkte gewünscht sind. Die jeweilige Fluoreszenzintensität $I_F(\lambda)$ wird vom Photomultiplier gemessen, vom Boxcar integriert und über den A/D-Wandler ans Messprogramm geschickt. Darauf folgt die Berechnung des Messwertes unter Bildung des Mittelwertes \bar{x} und der Standardabweichung σ der Datenpunkte. Entscheidet man sich für eine Extremwerteliminierung, wird ein vorgegebener Parameter a mit der Standardabweichung multipliziert. Weicht ein Intensitätswert um mehr als $a \cdot \sigma$ vom Mittelwert \bar{x} ab, wird er eliminiert. Nach Aufnahme eines Messpunktes berechnet der Computer die nächste Wellenlänge, der Farbstofflaser fährt diese an und es erfolgt die Aufnahme der nächsten Datenpunkte. Diese Prozedur wird so lange wiederholt bis die Endwellenlänge erreicht ist. Bei einem Timedrive entfällt die Veränderung der Wellenlänge des Farbstofflasers. Für jeden Messpunkt werden die Wellenlänge λ , die Fluoreszenzintensität $I_F(\lambda)$ und die Laserintensität $I_L(\lambda)$ in eine ASCII-Datei gespeichert.

Delay-Scan Eine weitere Messmethode stellt der sogenannte Delay-Scan dar. Hier wird die Fluoreszenzintensität eines bestimmten Übergangs bei festgehaltener Wellen-

länge aufgezeichnet, während man im Lauf der Messung ein Zeitintervall zwischen zwei Triggerpulsen variiert. Das ist z.B. das Intervall zwischen Düse und Laser, oder bei Doppelresonanzexperimenten das zwischen Sättigungs- und Abfragelaser. Anhand des Scans kann die optimale Einstellung für einen kalten Strahl und maximale Signalhöhe ermittelt werden. Angegeben werden das Anfangs- und Enddelay, die Pulsbreite und die Schrittweite, ebenso wieder die Anzahl der Mess- und Datenpunkte sowie die Periode, mit der das Experiment ablaufen soll. Die Aufnahme der Daten erfolgt auf die gleiche Weise wie oben erläutert. In Abbildung 5.5 ist ein Delay-Scan einer NO/Helium-Mischung (1/1000, Stagnationsdruck 2.0 bar) bei einer Anregungswellenlänge von 226.16 nm dargestellt. Der Triggerpuls für die Düse (Öffnungspuls 210 μ s, Haltpuls 90 μ s) wurde bei einem bestimmten Zeitpunkt festgehalten, der Puls für den Pumplaser variiert in einem Bereich von 0 bis 24 μ s (Pulsbreite jeweils 200 μ s, Schrittweite zwischen 30 und 200 μ s). Ein Messpunkt wurde aus 10 Datenpunkten gemittelt, die Aufnahmeperiode betrug 250 ms. Aus dem Spektrum ist ersichtlich, dass bei einem Delay von 0 ms, was einem gleichzeitigen Starten von Düse und Laser entspricht, noch keine Fluoreszenz detektiert werden kann. Bei einem Zeitintervall von 0.6 ms ist ein steiler Anstieg, bei etwa 19 ms ein steiler Abfall der Intensität zu erkennen. Dies ist ein Merkmal dafür, dass der Laser bei Delayzeiten zwischen diesen Grenzen auf kalte Bereiche des Düsenstrahls trifft. Für alle weitere Messungen wurde ein Delay von 1.5 ms zwischen Düsen- und Laserpuls gewählt.

Druckmessung Wie schon erwähnt liest die Messsoftware die Anzeige zweier Druckmessköpfe aus. Mittels einer weiteren Messmethode kann der in der Apparatur bei einer Messung vorherrschende Druck verfolgt werden. Das Öffnen der Düse geschieht unter den gleichen Bedingungen wie bei einer Aufnahme von Spektren (gleiche Periode, gleicher Stagnationsdruck), abhängig von der Zeit wird der Druck detektiert. Somit kann überprüft werden, ob der Druck gewisse Grenzwerte für die Erzeugung einen kalten Düsenstrahl nicht überschreitet. Ein typischer Druckverlauf im Rezipienten (Penning-Messröhre) während einer Messung ist in Abbildung 5.6 gezeigt. Der Düsenöffnungspuls betrug wie bei fast allen in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten, 200 μ s, der Haltpuls 100 μ s. Als Trägergas diente Neon/Helium (70 % / 30 %) mit einem Stagnationsdruck von 1.5 bar. Pro Messpunkt wurden 10 Datenpunkte mit einer Periode von 10 Hz aufgenommen. Wie anhand des Spektrums zu erkennen ist, übersteigt der Druck in der Vakuumkammer einen Wert von $2 \cdot 10^{-5}$ mbar nicht, was einem kalten Düsenstrahl dienlich ist.

Justiermodus Zum Justieren der Laser wählt man den Justiermodus. Nur die Laser werden mit einer bestimmten Frequenz getriggert. Es erfolgt keine Datenaufnahme.

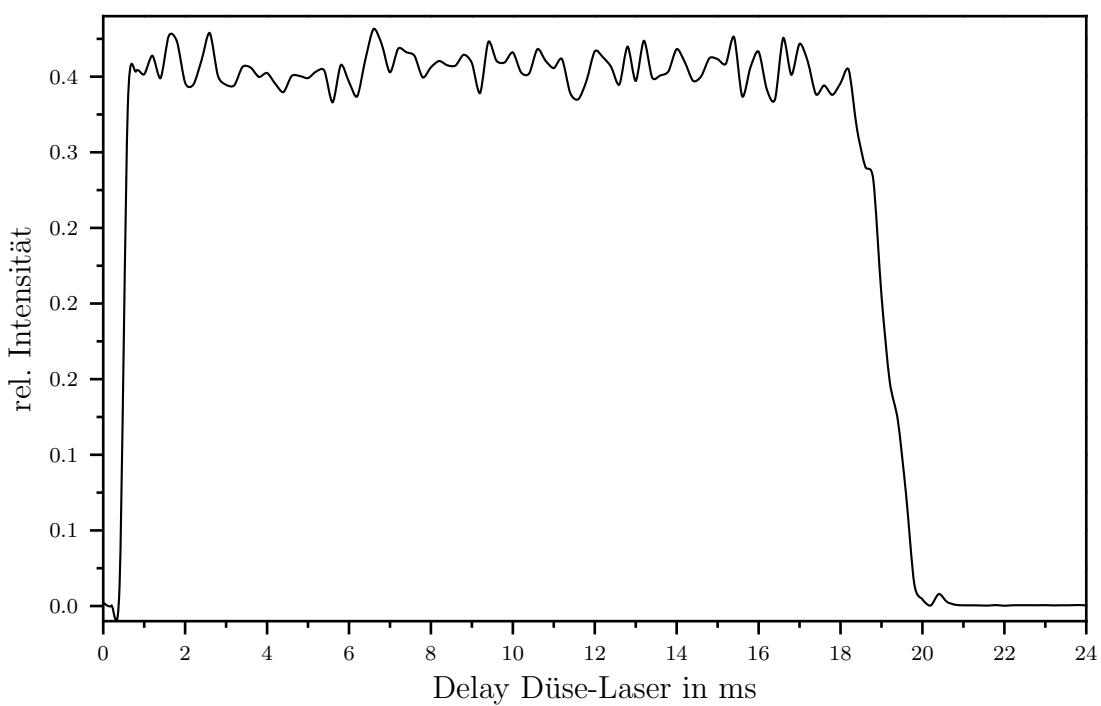


Abb. 5.5: Delay-Scan einer NO/He-Mischung (1/1000, Stagnationsdruck 2.0 bar) bei einer Anregungswellenlänge von 226.16 nm.

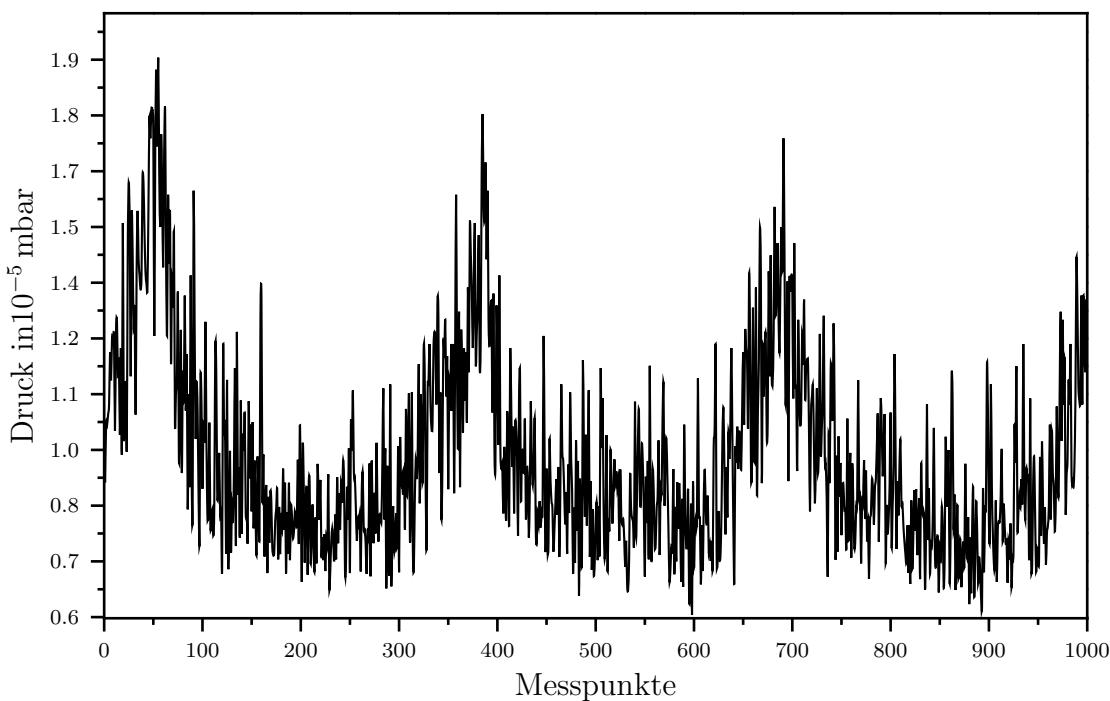


Abb. 5.6: Druckverlauf im Rezipienten bei laufender Düse. Die Messbedingungen entsprechen denen eines typischen Düsenstrahlexperiments: Datenpunkte 10, Düsenpuls 200 μ s, Düsenhaltepuls 100 μ s, Periode 10 Hz, Stagnationsdruck 1.5 bar He/Ne.

Die Aufnahme von dispergierten Emissionsspektren erfolgt auf einem separatem Personal Computer (Betriebssystem WinXP) mit einer von Andor bereitgestellten Software (Andor Solis). Der PC steuert den Spektrographen (MS257, L.O.T-Oriel) über eine serielle Schnittstelle, die CCD-Kamera (DU 420A-BU2, Andor iDus) über eine USB-Verbindung. Per Software wählt man für den Spektrographen Gitter und Wellenlängenbereich aus, ebenso weitere kamerarelevanten Parameter wie die Akkumulationszeit. Die Spaltbreite wird direkt am Spektrographen von Hand eingestellt.

Für die Aufnahme eines Emissionsspektrum wird mit der Messsoftware (LabView 7.1) ein Timedrive bei fester Anregungswellenlänge gestartet. Somit wird eine konstante Fluoreszenzintensität eines bestimmten Übergangs erzeugt, die daraufhin spektral zerlegt wird. Die Triggerung der Kamera erfolgt intern, sie startet zu einer bestimmten Zeit mit der Aufnahme und detektiert die Fluoreszenz so lange, wie durch die Akkumulationszeit (gesamt meist zwischen 5 und 30 min) festgelegt wird. Während dieser Zeit werden alle durch die Anregung mit dem Laser erzeugten Fluoreszenzsignale detektiert.

Alle Spektren wurden im Full-Vertikal-Binning-(FVB)-Modus aufgenommen, was bedeutet, dass die in jedem der 256 Pixel einer Spalte erzeugten elektrischen Ladungen aufaddiert und dann ausgelesen werden. Man erhält eine Datei, in der jeder Spalte (Wellenlängenintervall) eine bestimmte Intensitätinformation (Counts) zugeordnet ist. Spektrograph und Kamera werden mit Hilfe der bekannten Spektrallinien einer Argon-Neon-Lampe kalibriert, um eine exakte Wellenlängenskalierung zu erhalten. Bei der Umrechnung der Wellenlängen in Wellenzahlen muss folgendes beachtet werden: Der Spektrograph bildet das Fluoreszenzlicht in fast gleich großen Wellenlängenintervallen $\Delta\lambda$ auf den Chip der CCD-Kamera ab. Es wird also eine Intensität pro $\Delta\lambda$ aufgenommen. Bei der Umrechnung der λ -Skala in die ν -Skala muss eine Jakobitransformation der Intensität durchgeführt werden, da die ν -Skala sich nicht linear zur λ -Skala verhält. Für jedes $\Delta\lambda$ müssen somit $\Delta\nu$ und Int./ ν , die Intensität pro ν -Intervall von 1 cm^{-1} , berechnet werden. Eine Kühlung des CCD-Chips (auf -80°C) ist nötig um Dunkelrauschen zu minimieren, es bleibt dennoch ein apparativ bedingtes Untergrundsignal, das für jede Spalte einen unterschiedlichen Wert annimmt. Deshalb führt man bei jedem Emissionsspektrum eine Hintergrundkorrektur durch, bei der ein Spektrum bei geschlossenem Eintrittsspalt aufgenommen wird (engl. *background*), das dann abgezogen wird.

5.3 Verwendete Chemikalien

In Tabelle 5.3 sind die in dieser Arbeit untersuchten Moleküle aufgeführt. Zu besonderem Dank verpflichtet bin ich hier Herrn Prof. jr. Dr. Gregor Jung und seinem Mitarbeiter Dr. Alexander Schmitt (Biophysikalische Chemie, Universität des Saarlandes) für die Synthese und Bereitstellung der Proben von BDP und 8-PhPM. PM546, PM567 und PM650 sind kommerziell erhältliche Laserfarbstoffe.

Substanz	Firma/Hersteller	Reinheit
DPA	Merck	≥ 98%
BDP	AG Prof. Jung	≥ 95%
8-PhPM	AG Prof. Jung	≥ 95%
PM546	Radiant Dyes	≥ 99%
PM567	Radiant Dyes	≥ 99%
PM650	Radiant Dyes	≥ 99%

Tab. 5.3: Verwendete Substanzen.

6 Spektroskopie an Pyrromethen-Farbstoffen

In diesem Kapitel werden zunächst die photophysikalischen Eigenschaften der Pyrromethen-Farbstoffe erläutert und danach Fluoreszenz-Anregungsspektren, Doppelresonanzspektren und SVL-Fluoreszenzspektren von fünf ausgewählten PM-Farbstoffen im Düsenstrahl vorgestellt. Die Spektren geben Aufschluss über niederfrequente Schwingungsmoden sowohl im Grundzustand als auch im ersten angeregten Zustand. Daraus können Informationen über Potentialflächen und intramolekulare Eigenschaften der Moleküle gewonnen werden. Zum Vergleich werden auch die jeweiligen Spektren der Farbstoffe in Helium-Tröpfchen gezeigt.

Die in dieser Arbeit untersuchten Pyrromethen-Farbstoffe sind in Abbildung 6.1 zu sehen. PM546 (1,3,5,7,8-Pentamethylpyrromethen-difluoroborat, **4**), PM567 (1,3,5,7,8-Pentamethyl-2,6-diethylpyrromethen-difluoroborat, **5**) und PM650 (1,2,3,5,6,7-Hexamethyl-8-cyanopyrromethen-difluoroborat, **6**) sind Laserfarbstoffe und kommerziell erhältlich. Die Zahl in ihrem Trivialnamen bezeichnet das Maximum ihrer Laserintensität in Einheiten der Wellenlänge. Diese drei Farbstoffe besitzen unter anderem einige Methyl-Substituenten, die zur thermischen Stabilität beitragen, aber auch die Schwingungseigenschaften der Moleküle beeinflussen. Die an das starre Molekülgerüst gebundenen Methyl-Gruppen führen relativ zum Gerüst Torsionsbewegungen mit niedrigen Schwingungsfrequenzen aus. 8-PhPM (8-Phenylpyrromethen-difluoroborat, **2**) und der unsubstituierte Farbstoff BDP (Borondipyrromethen, **1**) wurden von Schmitt et al. [77] synthetisiert und für die spektroskopischen Untersuchungen zur Verfügung gestellt. In 8-PhPM sind zwei elektronisch delokalisierte Systeme durch eine Einfachbindung miteinander verbunden, so dass sie gegeneinander rotieren können. Typische Schwingungsfrequenzen dieser Torsion liegen in der Größenordnung $\leq 80 \text{ cm}^{-1}$ [34]. Laserspektroskopische Untersuchungen des unsubstituierten Farbstoffes liefern wichtige Informationen hinsichtlich der grundlegenden Eigenschaften des Chromophors an sich.

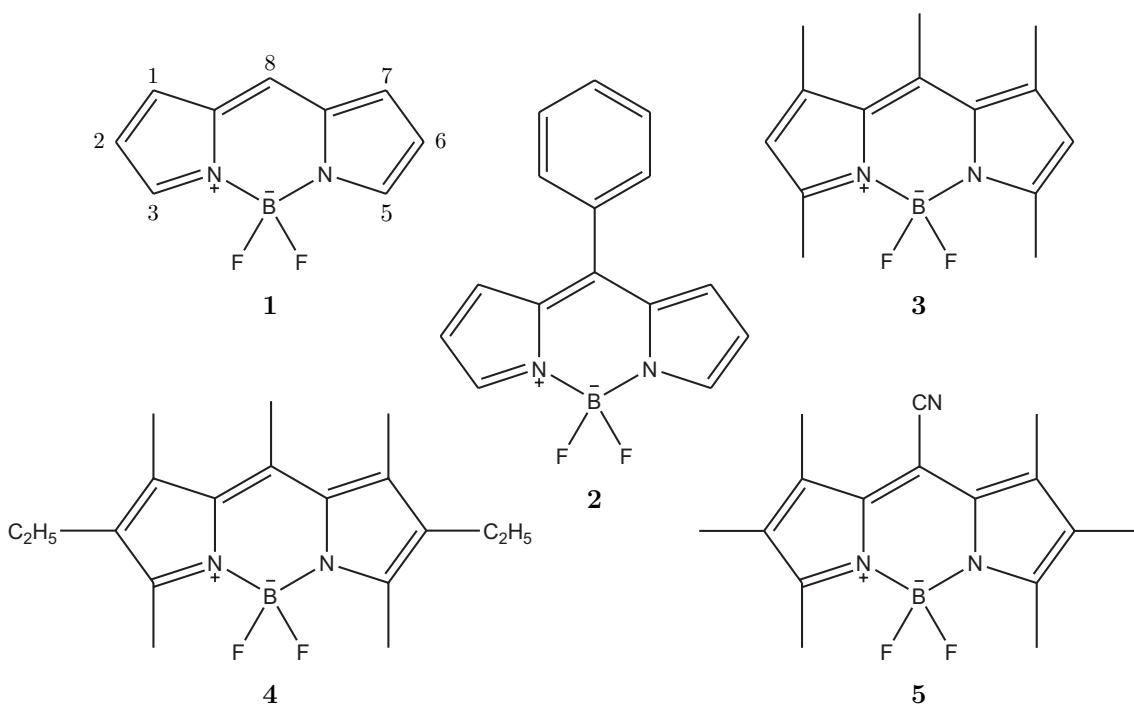


Abb. 6.1: Strukturformeln der in dieser Arbeit untersuchten Pyrromethen-Farbstoffe: **1** BDP, **2** 8-PhPM, **3** PM546, **4** PM567 und **5** PM650.

6.1 Photophysikalische Eigenschaften

Pyrromethen-Farbstoffe wurden bereits ausführlich in Lösung untersucht. Dabei konzentrierte man sich vor allem auf die photophysikalischen Eigenschaften der Laserfarbstoffe [78, 79], betrachtete aber auch den intramolekularen Ladungstransfer (ICT, engl. *intramolecular charge transfer*) in PM650 [79], ebenso wie elektrochemische Eigenschaften und Fluoreszenz-Quenching [80]. Darüber hinaus wurden quantenmechanische Berechnungen zum Absorptions- und Emissionsverhalten von PM567 in Lösung durchgeführt [81].

Die molekulare Struktur beeinflusst die photophysikalischen Eigenschaften eines Moleküls wesentlich. Die Grundstruktur der PM-Farbstoffe besteht aus zwei Pyrrol-Einheiten, die durch eine Methylen-(CH₂)-Gruppe und eine BF₂-Gruppe verbunden sind. Man erhält ein planares und relativ starres Chromophor, was zu hohen Fluoreszenzquantenausbeuten führt. Für BDP, den Farbstoff ohne Substituenten, kann als Molekülsymmetrie C_{2v} angenommen werden [7].

Pyrromethen-Farbstoffe sind neutrale Moleküle mit einer zwitterionischen Struktur, bei der die positive Ladung durch das elektronische π-System delokalisiert wird. Das Chromophor kann durch die in Abbildung 6.2 dargestellten Resonanzstrukturen beschrieben werden. Aus quantenmechanischen Berechnungen erhält man eine negative Elektronendichte vor allem an den Fluor-Atomen und in geringerem Maße an den Stickstoff-Atomen. Eine positive Nettoladung ist am Bor lokalisiert, obwohl hier eine vierfache Koordina-

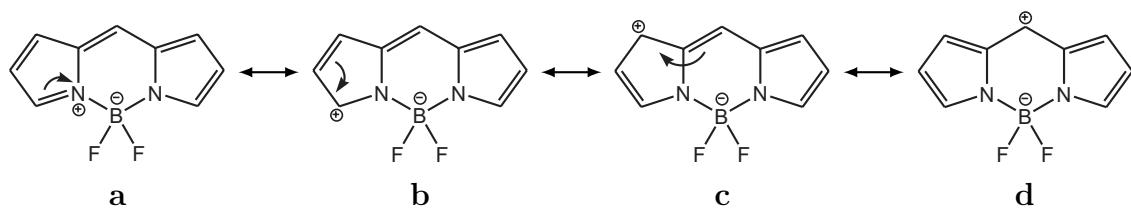


Abb. 6.2: Delokalisierung des π -Systems von BDP, Resonanzstrukturen.

tion vorliegt. Der Grund für die positive Ladung sind die hohen Elektronegativitäten von Fluor und Stickstoff. Wegen der elektronischen Delokalisation durch das konjugierte π -System können diese Farbstoffe als zyklische polymethin- oder cyanin-ähnliche Strukturen aufgefasst werden. Man erkennt eine sich abwechselnde Ladungsverteilung und eine Angleichung der C=C- und C-C-Bindungslängen innerhalb des π -Systems. Aus Abbildung 6.2 ist ersichtlich, dass von den verschiedenen möglichen Resonanzstrukturen von BDP Struktur **d** die höchste Ladungstrennung entlang der kurzen Molekülachse aufweist. Das mit Hilfe von quantenchemischen Rechnungen ermittelte elektronische Dipolmoment des Chromophors (ohne elektronenziehende oder -schiebende Substituenten) ist entlang der kurzen Molekülachse orientiert. Für PM546 beträgt das Dipolmoment $\mu = 3.7 \text{ D}$ für das HOMO (engl. *highest occupied molecular orbital*) und $\mu = 2.8 \text{ D}$ für das LUMO (engl. *lowest unoccupied molecular orbital*) [7]. Das Dipolmoment ist aufgrund der wechselnden Ladungsverteilung entlang der kurzen Achse relativ klein im Gegensatz zu anderen Farbstoffen. Es ist im HOMO größer als im LUMO, was damit zusammenhängt, dass Resonanzstruktur **a** mit der geringeren Ladungstrennung mehr Gewicht im LUMO hat. Struktur **d** ist sowohl im HOMO als auch im LUMO dominant. Die BF_2 -Gruppe fungiert als Verbindungsbrücke und nimmt nicht an der Delokalisation teil. Dies führt zu einer verstärkten Starrheit des Moleküls und reduziert den Elektronenfluss im Ring. Die Pyrromethen-Farbstoffe werden aus diesem Grund als quasiaromatisch bezeichnet [82].

In den Abbildungen 6.3 und 6.4 sind die Absorptionsspektren (aufgenommen mit Lambda 9, Perkin-Elmer) und Fluoreszenzspektren (aufgenommen mit Fluorolog FL3-22, Horiba Jobin Yvon) der untersuchten PM-Farbstoffe in Lösung zu sehen. Tabelle 6.1 fasst die spektroskopischen Daten zusammen. In den Absorptionsspektren weist der Übergang vom elektronischen Grundzustand S_0 zum ersten elektronisch angeregten Zustand S_1 eine intensive Bande auf. Diese Bande befindet sich bei den Farbstoffen BDP, PhPM, PM546 und PM567 im grünen Bereich des Spektrums und ist weitgehend unabhängig vom Lösungsmittel. Bei PM650 wirkt sich der elektronenziehende Cyano-Substituent auf das delokalisierte π -System aus und verschiebt die Absorptionsbande in den orangen Bereich. Die typischen Halbwertsbreiten betragen etwa 25 bis 35 nm. Die Extinktionskoeffizienten liegen für alle PM-Farbstoffe zwischen 40 000 und 90 000 $1/(\text{mol} \cdot \text{cm})^{-1}$ und sind damit recht hoch.

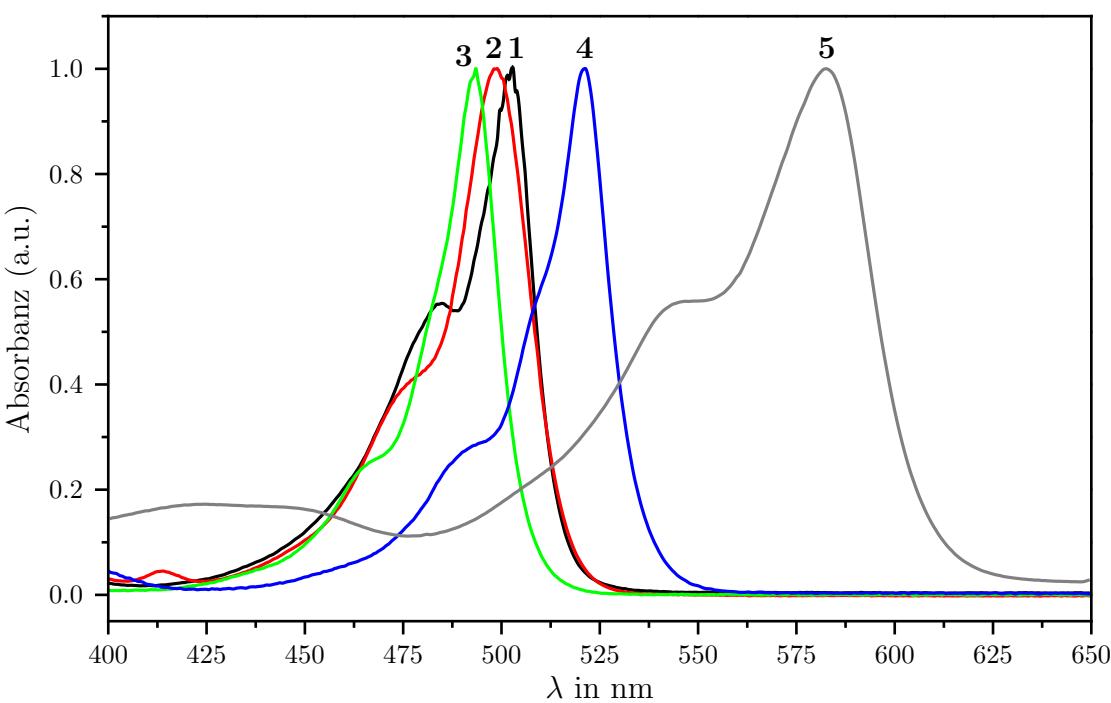


Abb. 6.3: Absorptionsspektren von **1** BDP, **2** 8-PhPM, **3** PM546, **4** PM567 und **5** PM650 in verdünnten Lösungen.

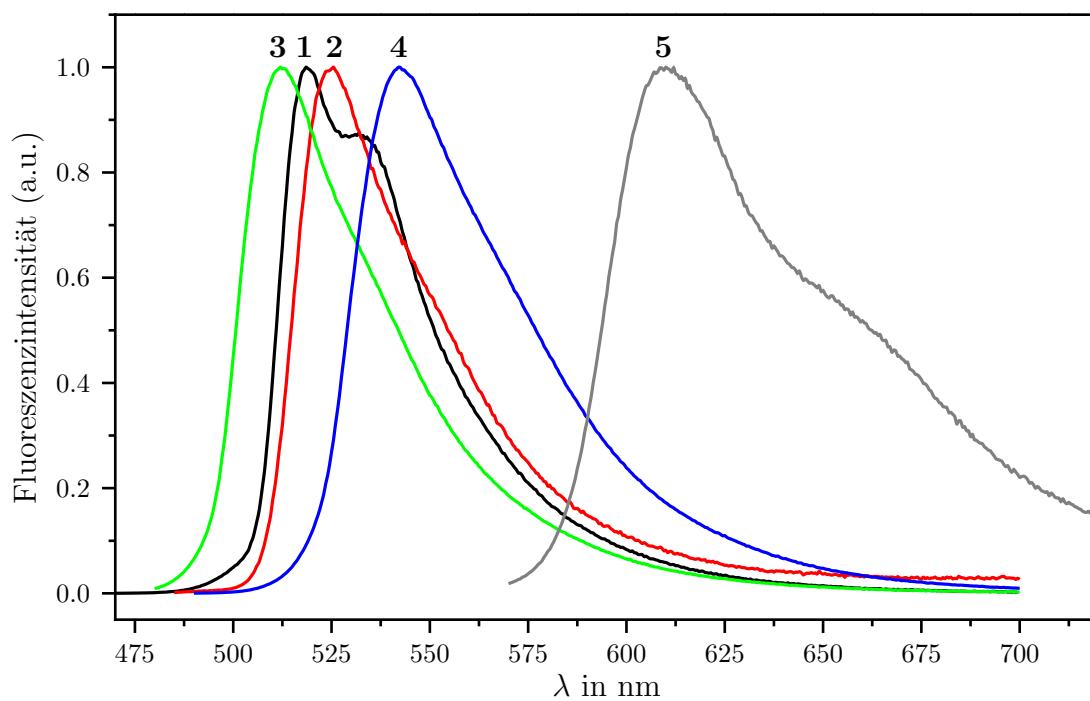


Abb. 6.4: Emissionsspektren von **1** BDP, **2** 8-PhPM, **3** PM546, **4** PM567 und **5** PM650 in verdünnten Lösungen.

Substanz	Lösungsmittel	λ_{abs} in nm	ε in $\frac{\text{l}\cdot\text{mol}}{\text{cm}^{-1}}$	λ_{fl} in nm	λ_{exc} in nm	$\Delta\nu_{\text{St}}$ in cm^{-1}
BDP	Dichlormethan p.a.	502	$4 \cdot 10^4$	519	458	652
8-PhPM	Ethanol (uvasol)	498	$5 \cdot 10^4$	525	475	1032
PM546	Methanol p.a.	493	$9 \cdot 10^4$	512	470	753
PM567	n-Hexan (uvasol)	521	$8 \cdot 10^4$	542	480	744
PM650	Ethanol (uvasol)	588	$4 \cdot 10^4$	611	560	640

Tab. 6.1: Photophysikalische Eigenschaften der PM-Farbstoffe in verdünnten Lösungen: Wellenlängen der Absorptions- und Fluoreszenzmaxima (λ_{abs} und λ_{fl}), molarer Absorptionskoeffizient (ε), Anregungswellenlänge zur Aufnahme der Fluoreszenzspektren (λ_{exc}) und Stokes Shift ($\Delta\nu_{\text{St}}$).

Für den $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang sind Schwingungsfeinstrukturen zwischen 1000 und 1500 cm^{-1} erkennbar, die Schwingungen des C-C-Gerütes zu zuordnen sind [2]. Übergänge zu höheren angeregten elektronischen Zuständen (S_2 , S_3 , ...) sind viel weniger intensiv und liegen im UV-Bereich.

Nach einer Anregung in den S_1 - oder S_2 -Zustand erfolgt starke Fluoreszenz aus dem S_1 . Die Emissionsbande befindet sich spiegelverkehrt zur Absorptionsbande bei niedrigerer Energie. Die Spiegelbildlichkeit weist auf eine Ähnlichkeit der Schwingungszustände von S_0 und S_1 in Lösung hin. Die Emissionsbanden liegen zwischen 510 und 550 nm für BDP, PhPM, PM546 und PM567. PM650 emittiert im orangen Bereich des Spektrums bei etwa 610 nm. Der Stokes-Shift ist mit Werten zwischen 600 und 1000 cm^{-1} nicht besonders groß. Diese Tatsache und auch quantenmechanische Berechnungen [7] weisen darauf hin, dass sich die Molekülgeometrie bei elektronischer Anregung nur wenig verändert. Im Allgemeinen weisen die Farbstoffe hohe Fluoreszenzquantenausbeuten (60 bis 90%) auf, die abhängig von den Substituenten und auch vom Lösungsmittel sind. Höher angeregte elektronische Zustände scheinen ausschließlich durch innere Konversion zu relaxieren, da die Form der Emissionsbande und die Quantenausbeute unabhängig von der Anregungswellenlänge sind. Die Farbstoffe emittieren daher in Lösung vom untersten Schwingungsniveau des S_1 aus. Die angeregten Singulettzustände sind relativ langlebig mit 1 bis 10 ns und unter den meisten experimentellen Bedingungen folgt das Abklingen der Fluoreszenz einem monoexponentiellem Verlauf [2].

Die Lage der Absorptions- und Emissionsbanden hängt nur wenig von den Substituenten der Farbstoffe ab, außer es handelt sich um starke Elektronenakzeptoren (Cyano-Gruppe in PM650, vgl. Abb. 6.3 und 6.4) oder -donoren. Die Substituenten beeinflussen die Photophysik der Farbstoffe durch induktive Effekte (+I, -I), durch resonante Wechselwirkungen bzw. mesomere Effekte (+M, -M) und durch Hyperkonjugation. Bei Alkyl-Substituenten ist vor allem der I-Effekt entscheidend, bei aromatischen Substituenten der M-Effekt. So destabilisieren zum Beispiel Elektronen-Donor-Substituenten in Position 2 und 6 das HOMO in stärkerem Maße als das LUMO, weshalb sich die

S_0 - S_1 -Energielücke verkleinert. Damit tritt eine Verschiebung der Banden zu niedrigerer Energie, also höherer Wellenlänge auf (bathochromer Shift) [7]. Dies ist am Beispiel der Spektren von PM567 in Abb. 6.3 und 6.4 gut zu erkennen. Hier wirken die Ethyl-Gruppen als Donor.

Pyrromethen-Farbstoffe wie 8-PhPM, die an Position 8 einen Phenyl-Substituenten besitzen, weisen in Lösung nur eine geringe Fluoreszenzquantenausbeute auf, da strahlungslose Prozesse zunehmen. Das kann vermutlich der Torsionsmode des Aryl-Restes zugeschrieben werden, die mit Schwingungen des Chromophors koppelt (engl. *vibrational coupling*). Dadurch wird der Zugang zu einem Konformer im angeregten Zustand ermöglicht, das eine niedrigere Strahlungswahrscheinlichkeit besitzt und leicht in den Grundzustand relaxieren kann. Der Übergang in den Grundzustand geschieht also durch eine schnelle interne Konversion, die durch eine Konformationsänderung induziert wird. Dieser Prozess vermindert die Quantenausbeute und verkürzt die Lebensdauer des angeregten Zustands S_1 [83, 84]. Dies kann auch auf intermolekularem Wege erfolgen, wenn Alkyl-PM-Farbstoffe in aromatischen Lösungsmitteln, wie Benzol oder Toluol gelöst sind [7]. Substituenten an den Pyrrolringen schränken die Rotation eines aromatischen Substituenten in Position 8 ein und die Quantenausbeute nimmt wieder zu. Außerdem führt eine sterische Hinderung dazu, dass sich die Aryl-Gruppe orthogonal zum Chromophor anordnet und damit die elektronische Kopplung minimiert ist [2]. Aus Geometrieoptimierungen ist bekannt, dass sich ein dihedraler Winkel von 88° ergibt, wenn sich zusätzlich zu einer Phenyl-Gruppe an Position 8 Methyl-Substituenten an den benachbarten Positionen 1 und 7 befinden [7]. Bei 8-PhPM dagegen beträgt der dihedrale Winkel zwischen Phenyl-Gruppe und Chromophor 52° , so dass hier eine stärkere Delokalisierung des π -Systems möglich ist.

Befindet sich, wie bei PM650, an Position 8 eine Cyano-Gruppe, die ein starker Elektronenakzeptor ist, erfahren die photophysikalischen Eigenschaften deutliche Veränderungen. Zum einen verschieben sich Absorptions- und Fluoreszenzbanden zu höheren Wellenlängen im Vergleich zu den anderen Farbstoffen. Die Cyano-Gruppe stabilisiert das LUMO stärker als das HOMO und verkleinert dadurch die Energielücke zwischen S_0 und S_1 . Zum anderen ist eine Abnahme der Fluoreszenzintensität in polar/protischen Lösungsmitteln zu beobachten. Dies liegt sowohl an einer Verringerung der Übergangswahrscheinlichkeit als auch an der Zunahme von nichtstrahlenden Deaktivierungsprozessen, was in polaren Lösungsmitteln einem Transfer eines Elektrons vom π -System des Chromophors zur Cyano-Gruppe zugeschrieben wird. Der ICT-Zustand wird durch den fluoreszenten lokal angeregten (LE, engl. *locally excited*) S_1 -Zustand bevölkert und verursacht das Quenching der Fluoreszenz aus diesem. Die Formation des neuen ICT-Zustands führt wiederum nicht zu einer Fluoreszenz, da dieser Weg entweder verboten ist oder da das Molekül durch eine schnelle nicht-strahlende Relaxation zum S_0 zurückkehrt. Der ICT-Zustand ist durch ein großes Dipolmoment charakterisiert

und wird somit durch polare Lösungsmittel stabilisiert. Das Quenchen der LE-Emission ist in dieser Umgebung effizienter. Die Veränderungen der Fluoreszenzeigenschaften von PM650 sind somit stark abhängig vom Lösungsmittel. Dies kann bei der Verwendung von PM650 als fluoreszente Sonde bei der Charakterisierung von physikochemischen Eigenschaften in verschiedenen Systemen in der Biologie oder der Katalyse ausgenutzt werden [7]. Aus DFT-Berechnungen konnte das Dipolmoment von PM650 zu $\mu = 0.4 \text{ D}$ für den S_0 -Zustand (vgl. PM546 $\mu = 5.1 \text{ D}$ für S_0) bestimmt werden. Ein Elektronenakzeptor an Position 8 neigt anscheinend dazu, die Orientierung des Dipolmomentvektors im Grundzustand zu ändern, was sich hier in der Reduzierung des μ -Wertes auswirkt. Im ersten elektronisch angeregten Zustand ist der Elektronentransfer begünstigt, so dass das Dipolmoment hier höher ist ($\mu = 1.3 \text{ D}$ für S_1). Bei elektronischer Anregung nimmt hier im Gegensatz zu den Farbstoffen, die ausschließlich Alkyl-Substituenten besitzen, das Dipolmoment zu [7].

Ein ähnlicher, aber genau umgekehrter Ladungstransfer findet statt, wenn sich an Position 8 ein starker Elektronendonator, zum Beispiel eine Amino-Gruppe befindet [85, 86]. Hier führt eine elektronische Anregung zum Transfer eines Elektrons von der Amino-Gruppe zum Chromophor. Die photophysikalischen Eigenschaften dieses ICT-Zustands sind ebenfalls sehr empfindlich gegenüber der Natur der Umgebung, zum Beispiel des Lösungsmittels. In polaren Lösungsmitteln wird der ICT-Zustand stabilisiert und vom LE-Zustand bevölkert. Emittiert der ICT-Zustand, ist die Fluoreszenz im Gegensatz zu der vom LE-Zustand zu niedrigerer Energie verschoben. Ein solches Molekül kann aufgrund dieser Eigenschaften gleichfalls Verwendung als Fluoreszenz-Sensor finden.

6.2 BDP im Überschall-Düsenstrahl

6.2.1 Fluoreszenz-Anregungs- und Doppelresonanzspektren

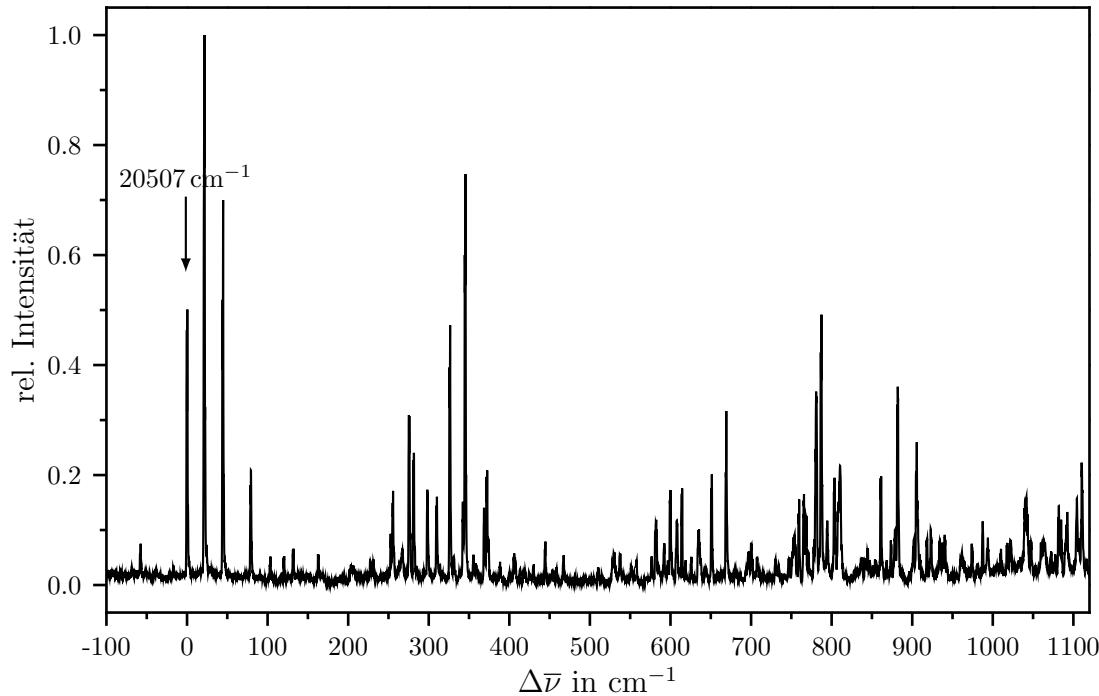


Abb. 6.5: Fluoreszenz-Anregungsspektrum von BDP im Überschall-Düsenstrahl. Expansionsbedingungen: $p_0=2.2 \text{ bar}$ Helium. Ofentemperatur: 75°C , Düsentemperatur 80°C . Photomultiplier: R1894 von Hamamatsu, Kantenfilter: GG495.

BDP wurde mittels Fluoreszenz-Anregungsspektroskopie im Überschall-Düsenstrahl untersucht. Als Inertgas diente Helium mit einem Stagnationsdruck von 2.2 bar. Die Substanz wurde im Ofen auf 75°C erhitzt, die Düsentemperatur etwas höher auf 80°C eingestellt. Als Laserfarbstoff wurde Coumarin 102 mit einem durchstimmbaren Wellenlängenbereich von 497 bis 462 nm verwendet, die Pumpwellenlänge betrug 355 nm (Nd:YAG). Der Farbstofflaser wurde ohne Verstärkerküvette betrieben, um die Übergänge nicht zu sättigen. Vor dem Photomultiplier befand sich ein Kantenfilter GG495, um kürzerwelliges Laserstreulicht abzutrennen.

Das Fluoreszenz-Anregungsspektrum von BDP ist in Abbildung 6.5 dargestellt. Es wurde in einem Wellenlängenbereich von 492 bis 462 nm (20325 bis 21645 cm^{-1}) mit einer Auflösung von 0.005 nm aufgenommen. Die Anzahl der Datenpunkte betrug 10, die Aufnahmefrequenz 10 Hz. Die Abszisse des Spektrums ist in Wellenzahlen relativ zur Ursprungsbande skaliert, die Intensitäten der Übergänge sind auf den intensivsten normiert. Die Bande bei 20507 cm^{-1} (487.64 nm) wird als 0^0_0 -Übergang interpretiert (Absorptionssmaximum von BDP gelöst in Dichlormethan bei 502 nm). Langwellig zum Ursprung tritt ein Übergang bei -58 cm^{-1} auf, dessen Intensität jedoch nur 7 % der des

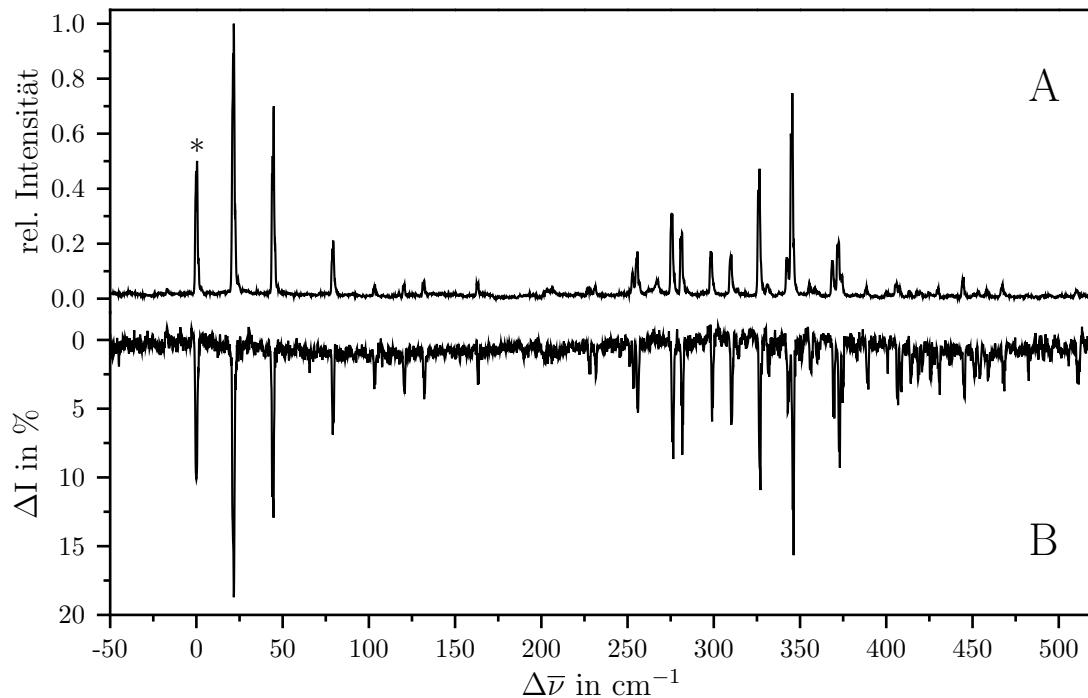


Abb. 6.6: Fluoreszenz-Anregungs- (A) und Doppelresonanzspektrum (B) von BDP im Überschall-Düsenträgerstrahl. Alle Linien erscheinen auch im OODR-Spektrum als Dip. Frequenz des Sättigungslasers: 20507 cm^{-1} (0_0^0 -Übergang; gekennzeichnet mit *). Durchstimbereich des Abfragelasers: 20471 bis 21053 cm^{-1} .

Ursprungs beträgt. Auf die Zuordnung dieses Übergangs wird noch eingegangen. Die Auflösung der Schwingungsbanden ist gut, ihre Halbwertsbreite beträgt etwa 1.6 cm^{-1} . Das Signal/Rausch-Verhältnis liegt bei ca. 60.

Das Anregungsspektrum ist recht komplex, es weist viele niederfrequente Schwingungsmoden auf, die jedoch aufgrund der Molekülstruktur (keine Substituenten) nicht zu erwarten wären. Es liegt die Vermutung nahe, dass entweder die Kühlung der Moleküle im Überschall-Düsenträgerstrahl nicht ausreicht oder mehrere Spezies vorliegen. Zur Aufklärung dieses Sachverhalts wurde Doppelresonanzspektroskopie an BDP betrieben. Sie dient der Vereinfachung der Spektren, da im OODR-Spektrum nur Übergänge als Dips erscheinen, die von der gleichen Grundzustandspezies ausgehen. Das Doppelresonanzspektrum (B) von BDP ist in Abbildung 6.6 zusammen mit dem Anregungsspektrum (A) dargestellt. Hier wurde als Trägergas eine Neon/He-Mischung (70 %/30 %) mit einem Stagnationsdruck von 1.8 bar verwendet. Die Ofen- und Düsentemperatur wurde um jeweils 5°C auf 80 bzw. 90°C erhöht. Als Laserfarbstoff diente Coumarin 102 für beide Farbstofflaser, die von Excimerlasern (Pumpwellenlänge 308 nm) gepumpt wurden. Der geometrische Abstand der beiden Laser am Ort des Düsenstrahls betrug 1 mm, das Zeitintervall $1\text{ }\mu\text{s}$. Der Abfragelaser wurde ohne, der Sättigungslaser mit Verstärkerküvette betrieben, um für die Sättigung der Übergänge eine möglichst hohe Laserintensität zu erzielen. Die Aufnahme des OODR-Spektrums erfolgte mit Methode 2. Der Sättigungslaser wurde

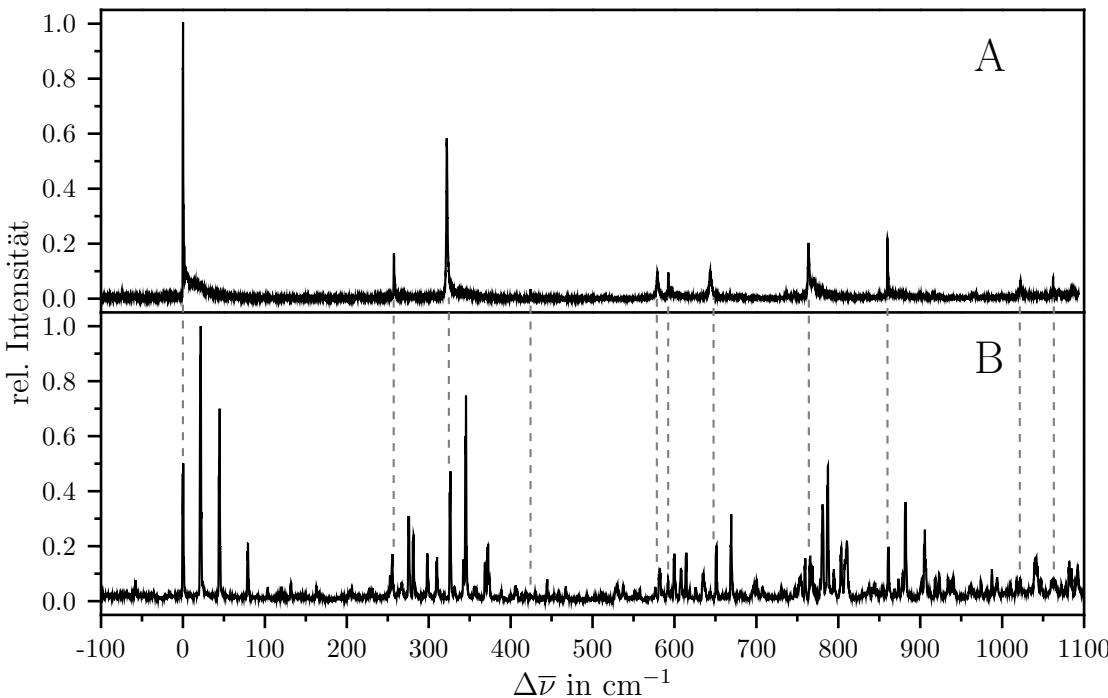


Abb. 6.7: Vergleich der Fluoreszenz-Anregungsspektren von BDP in Helium-Tröpfchen (A) und Düsenstrahl (B). Jeder Linie im Helium-Tröpfchen-Spektrum kann eine im Jet-Spektrum zugeordnet werden.

auf der Frequenz des 0_0^0 -Übergangs (20507 cm^{-1}) festgehalten, der Abfragelaser in einem Bereich von 488.5 bis 475 nm (20471 bis 21053 cm^{-1}) durchgestimmt. Die Messung lief in zwei Sequenzen mit einer Frequenz von 10 Hz ab. Bei der ersten Sequenz erfolgte vor der Abfrage eine Sättigung des 0_0^0 -Übergangs, bei der zweiten nicht. Mit dem Photomultiplier 1 (R1894, Hamamatsu; ohne abbildende Optik; Kantenfilter GG505) wurde die jeweilige Fluoreszenzintensität detektiert. Man erhält somit zwei Anregungsspektren, deren Differenz das Dip-Spektrum ergibt. Mit dieser Aufnahmemethode konnte ein für Doppelresonanzspektren gutes Signal/Rausch-Verhältnis von 13 erreicht werden. Die Halbwertsbreite der Übergänge beträgt wie im Anregungsspektrum etwa 1.6 cm^{-1} . In der Darstellung ist auf der y-Achse die Dip-Intensität in % angegeben.

Alle zur 0_0^0 -Bande kurzwelligeren Schwingungsübergänge aus dem Fluoreszenz-Anregungsspektrum sind auch als Dips im OODR-Spektrum zu sehen. Demnach besitzen sie alle den gleichen Ausgangszustand und es existiert nur eine Grundzustandsspezies. Alle Banden im Spektrum sind somit Schwingungsmoden im angeregten Zustand zuzuordnen. Die zum Ursprung um -58 cm^{-1} rotverschobene Bande ist als einzige nicht im OODR sichtbar. Sie könnte der Schwingungsmodus eines Komplexes zugeordnet werden.

Zusätzlich zur Spektroskopie im Düsenstrahl wurde BDP eingebettet in Helium-Tröpfchen untersucht. Die Temperatur der Düse betrug 22 K, gasförmiges Helium wurde mit einem Druck von $p_0=80$ bar expandiert. Coumarin 102 diente als Laserfarbstoff und wur-

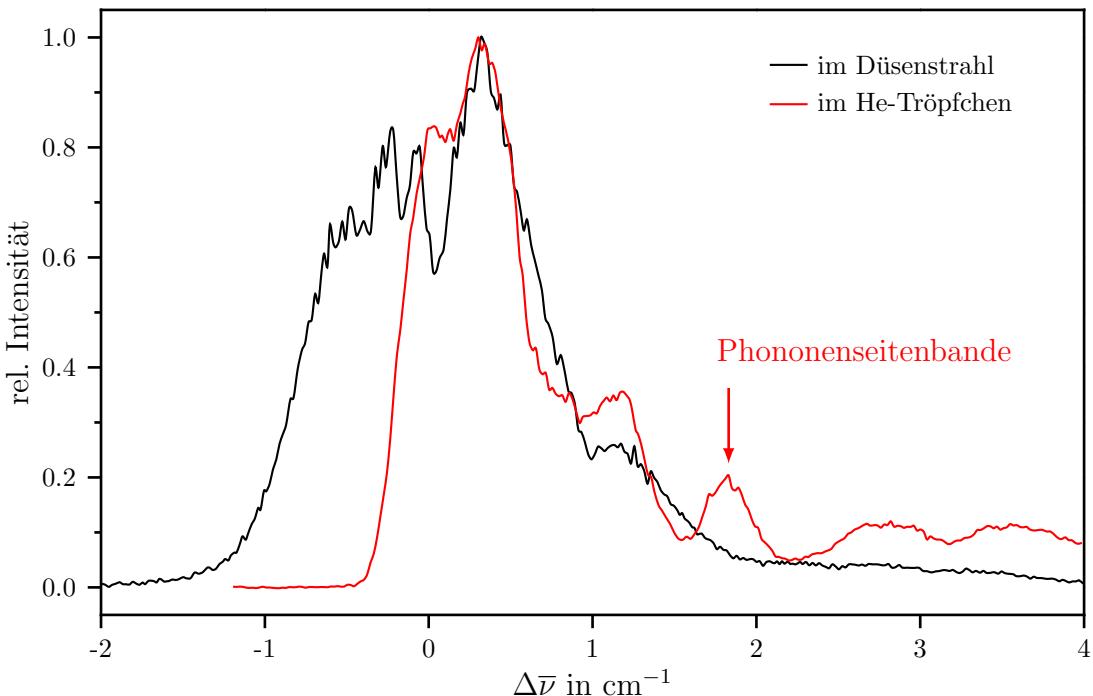


Abb. 6.8: Vergleich der hochauflösten 0_0^0 -Banden im Fluoreszenz-Anregungsspektrum von BDP in Düsenstrahl und Helium-Tröpfchen.

de mit einer Wellenlänge von 355 nm (Nd:YAG) gepumpt. Der Farbstofflaser wurde ohne Verstärkerküvette betrieben und zusätzlich stark abgeschwächt, um die Übergänge nicht zu sättigen. Vor dem gekühlten Photomultiplier (R943-02, Hamamatsu) mit Verstärker (SR 445, Stanford Research Systems) war ein Kantenfilter OG515 angebracht. Als optimale Ofentemperatur erwies sich 30°C. Das Anregungsspektrum wurde im Bereich 490.8 nm bis 471.6 nm (20375 bis 21204 cm^{-1}) mit einer Auflösung von 0.002 nm und einer Mittelung über 30 Datenpunkte aufgenommen. Dem Ursprung wird die Bande bei 20482.9 cm^{-1} (488.19 nm) zugeordnet. Sie stellt gleichzeitig den intensivsten Übergang dar. Der 0_0^0 -Übergang von BDP in Helium-Tröpfchen ist im Vergleich zum freien Molekül im Düsenstrahl um 24 cm^{-1} ins Blaue verschoben. Rotverschoben (-74 cm^{-1}) zum Ursprung ist ein Vorläufer mit geringer Intensität (3 % der Intensität des Ursprung) zu erkennen, der möglicherweise einem BDP-Wasser-Komplex zugeordnet werden kann. Für diese Interpretation spricht das Verschwinden dieses Peaks, wenn sich die Probe über eine längere Zeit und bei erhöhter Temperatur in der Apparatur befindet. Der 0_0^0 -Übergang, wie auch viele prominente Schwingungsübergänge, zeigen eine Feinstruktur (oftmals Doppelstruktur mit einem Abstand der Peaks von $1 - 2 \text{ cm}^{-1}$) und weisen Phononenseitenbanden auf. Das Signal/Rausch-Verhältnis beträgt ca. 200, die Halbwertsbreite der Übergänge 1.5 cm^{-1} . Die Peaks sind somit etwas schmäler als im Düsenstrahlspektrum. Fluoreszenz-Anregungsspektren von BDP in Helium-Tröpfchen (A) und Düsenstrahl (B) sind zusammen in Abbildung 6.7 dargestellt. Im Jet-Spektrum ist eine viel höhere Anzahl

an Schwingungssatelliten zu erkennen. Von vier prominenten Peaks im niederfrequenten Bereich bleibt im Helium-Tröpfchen-Spektrum nur der Ursprung bestehen. Jeder Schwingungsübergang in He-Tröpfchen kann jedoch einem entsprechenden im Düsenstrahl zugeordnet werden. Dies ist nur im höherfrequenten Bereich nicht mehr deutlich zu sehen, da hier die Intensitäten stark abnehmen und sich viele Banden überlagern. Eine mögliche Erklärung für das Fehlen von Übergängen in Helium-Tröpfchen wäre das Vorliegen mehrerer Spezies im Düsenstrahl und nur einer im Helium-Tröpfchen aufgrund einer effektiveren Kühlung der Moleküle. Diese These kann jedoch anhand der Doppelresonanzspektren widerlegt werden.

Abbildung 6.8 zeigt einen Vergleich der jeweiligen 0_0^0 -Übergänge in hoher Auflösung. Man erkennt deutlich die Abnahme der Halbwertsbreite des Peaks im Helium-Tröpfchen aufgrund der besseren Kühleigenschaften. Die Linienformen weisen große Ähnlichkeit auf, bei beiden 0_0^0 -Banden tritt bei etwa 1 cm^{-1} eine Schulter auf, auf deren Interpretation im nächsten Kapitel näher eingegangen wird. Die Bande bei 1.8 cm^{-1} im He-Tröpfchen-Spektrum ist wohl der Phononenseitenbande zu zuordnen, die vermutlich auf eine nicht-superfluide Hülle direkt um das Molekül zurückzuführen ist.

Das schwingungsaufgelöste Anregungsspektrum von BDP im Düsenstrahl zeigen Abbildungen 6.9 und 6.10 im Detail. Einige Übergänge sind nummeriert, weiterhin sind Progressionen eingezeichnet. Im Bereich von 0 bis 200 cm^{-1} sind neben dem 0_0^0 -Übergang deutlich drei weitere intensive Banden bei 21.5 , 44.5 und 79.2 cm^{-1} erkennbar (Peaks 1 bis 4). Diese Vierer-Struktur wiederholt sich in Kombination mit höherfrequenten Schwingungen, wie in der Abbildung des Spektrums durch die Progressionen angedeutet ist. Rotverschoben (-58 cm^{-1}) zum Ursprung ist eine weitere, schwache Bande sichtbar, die vermutlich einer Komplexschwingung zugeordnet werden kann.

Alle Übergänge sind in Tabelle 6.2 mit ihrer Peaknummer, der absoluten Position $\bar{\nu}$, ihrer Schwingungsfrequenz bezogen auf den Ursprung $\Delta\bar{\nu}$, der relativen Intensität und einem Zuordnungsvorschlag aufgelistet. Die erste Schwingungsbande der Viererstruktur wird als niederfrequente Mode L_0^1 bezeichnet. Die restlichen Banden der Viererstruktur wären demnach die zugehörigen Obertöne. Drei auffällige Grundschwingungen sind mit A, B, C markiert. Die Viererstruktur taucht in Kombination mit der Schwingung bei 255.5 cm^{-1} (B_0^1) und ihrer verdoppelten bei 510 cm^{-1} (B_0^2) auf. Weiterhin existiert eine Kombination mit der Schwingung bei 326.3 cm^{-1} (C_0^1) und ebenfalls mit der verdoppelten (651.1 cm^{-1} , C_0^2) und verdreifachten (974.2 cm^{-1} , C_0^3). Die Schwingungsfrequenzen des freien BDP im Düsenstrahl werden mit denen des in Helium-Tröpfchen eingebetteten Moleküls verglichen. Alle Schwingungen, die im Helium-Tröpfchen-Spektrum bis zu einer Frequenz von etwa 700 cm^{-1} zu sehen sind, weisen eine entsprechende Linie im Jet-Spektrum auf. Bei höherfrequenten Übergängen gestaltet sich die Zuordnung aufgrund der geringeren Intensität und der zunehmenden Überlappung schwieriger. Bei den intensiveren Banden sieht man die Entsprechung jedoch deutlich. Auffällig ist die

Tatsache, dass im niederfrequenteren Bereich alle Übergänge im He-Tröpfchen den Progressionsköpfen im Düsenstrahl entsprechen. Die Progression selbst fehlt jedoch im He-Tröpfchen, da sie vermutlich durch die Helium-Umgebung sehr stark beeinflusst und vollständig gedämpft wird. Einige Linien besitzen eine Doppelstruktur (Aufspaltung 1 bis 2 cm^{-1}). Dies ist in der Tabelle durch einen Schrägstrich bei den entsprechenden Übergängen angegeben.

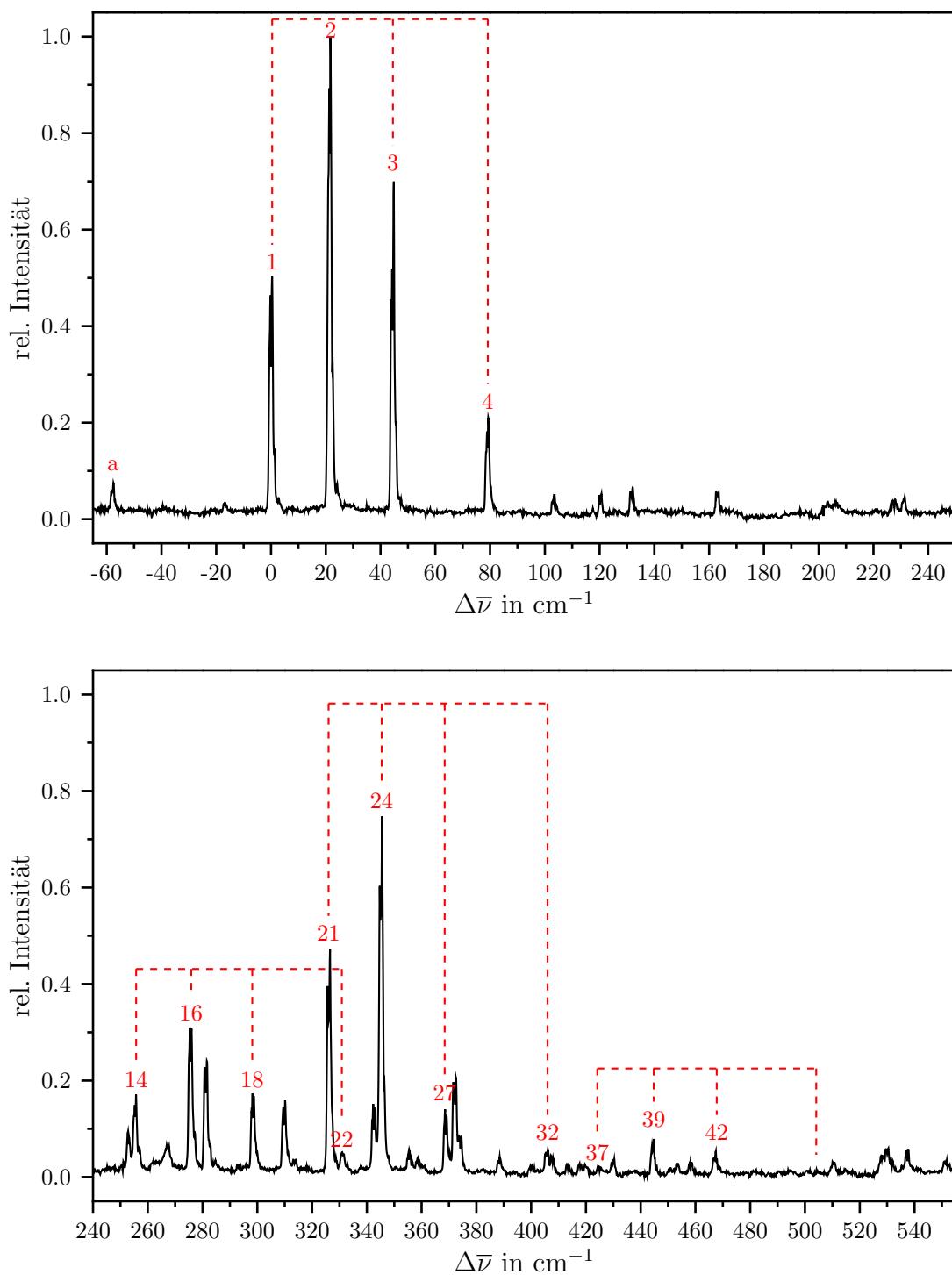


Abb. 6.9: Schwingungsaufgelöstes Fluoreszenz-Anregungsspektrum von BDP im Düsenstrahl im Detail (-65 bis 555 cm^{-1}).

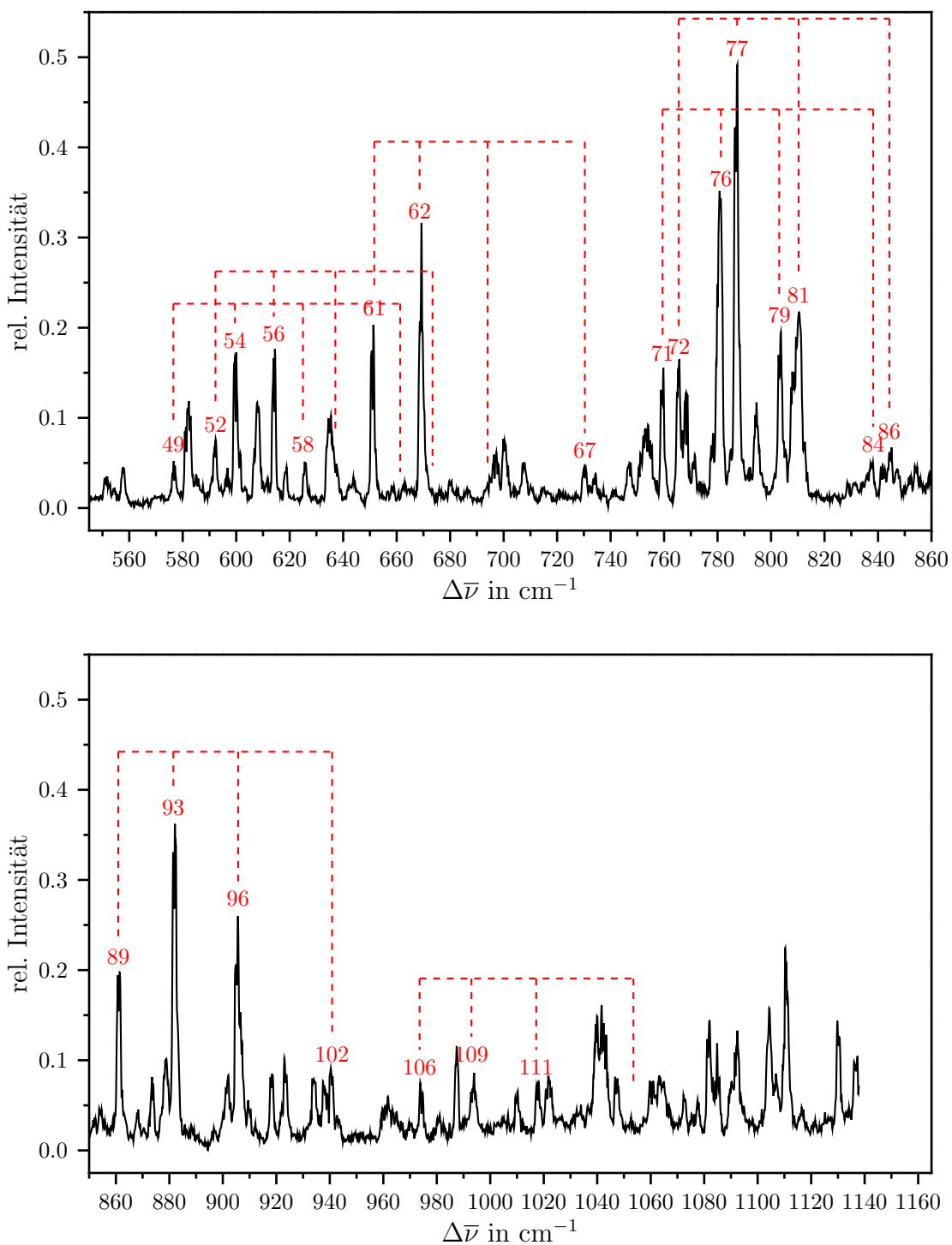


Abb. 6.10: Schwingungsaufgelöstes Fluoreszenz-Anregungsspektrum von BDP im Düsenstrahl im Detail (545 bis 1165 cm^{-1}).

Peaknr.	im Düsenstrahl			im He-Tr.	
	$\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$	$\Delta\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$	rel. Int.	Zuordnung	$\Delta\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$
a	20449.2	-57.7	0.07	heiße Bande?	
1	20506.9	0.0	0.50	$0_0^0, L_0^0$	0.0/0.9/1.6
2	20528.4	21.5	1.00	L_0^1	
3	20551.4	44.5	0.71	L_0^2	
4	20586.1	79.2	0.21	L_0^3	
5	20610.3	103.4	0.05	A_0^1	
6	20627.3	120.4	0.05		
7	20638.7	131.8	0.06		
8	20670.1	163.2	0.06		
9	20710.2	203.3	0.04		
10	20713.3	206.4	0.04	A_0^2	
11	20734.5	227.6	0.04		
12	20738.0	231.1	0.05		
13	20759.9	253.0	0.09		
14	20762.4	255.5	0.17	$B_0^1 L_0^0$	257.6/259.0
15	20774.1	267.2	0.07		
16	20782.6	275.7	0.32	$B_0^1 L_0^1$	
17	20788.2	281.3	0.23		
18	20805.4	298.5	0.17	$B_0^1 L_0^2$	
19	20816.8	309.9	0.16		
20	20820.5	313.6	0.04		
21	20833.2	326.3	0.47	$C_0^1 L_0^0$	322.2
22	20838.1	331.2	0.05	$B_0^1 L_0^3$	
23	20849.5	342.6	0.15		
24	20852.2	345.3	0.77	$C_0^1 L_0^1$	
25	20862.4	355.5	0.05		
26	20865.6	358.7	0.04		
27	20875.7	368.8	0.14	$C_0^1 L_0^2$	
28	20879.0	372.1	0.20		
29	20881.0	374.1	0.09		
30	20895.4	388.5	0.04		
31	20907.0	400.1	0.03		
32	20912.7	405.8	0.06	$C_0^1 L_0^3$	
33	20914.6	407.7	0.04		
34	20920.4	413.5	0.03		

Tab. 6.2: Schwingungsfrequenzen des BDP im angeregten Zustand. Vergleich der Frequenzen des freien Moleküls im Düsenstrahl mit denen in Helium-Tröpfchen.

Peaknr.	$\bar{\nu}$ / cm ⁻¹	im Düsenstrahl		Zuordnung	$\Delta\bar{\nu}$ / cm ⁻¹	im He-Tr.
		$\Delta\bar{\nu}$ / cm ⁻¹	rel. Int.			
35	20924.9	418.0	0.03			
36	20926.9	420.0	0.03			
37	20931.9	425.0	0.02	$D_0^1 L_0^0$	424.3/425.2	
38	20936.8	429.9	0.04			
39	20951.4	444.5	0.08	$D_0^1 L_0^1$		
40	20960.3	453.4	0.03			
41	20965.2	458.3	0.03			
42	20974.1	467.2	0.05	$D_0^1 L_0^2$		
43	21017.4	510.5	0.03	$B_0^2 L_0^0$	515.1/516.9	
44	21035.0	528.1	0.04			
45	21037.0	530.1	0.06	$B_0^2 L_0^1$		
46	21044.4	537.5	0.05			
47	21058.4	551.5	0.04	$B_0^2 L_0^2$		
48	21064.7	557.8	0.04			
49	21083.8	576.9	0.05	$E_0^1 L_0^0$	579.1/580.5	
50	21089.2	582.3	0.12			
51	21092.3	585.4	0.04	$B_0^2 L_0^3$		
52	21099.1	592.2	0.08	$F_0^1 L_0^0$	592.6	
53	21103.5	596.6	0.04	$G_0^1 L_0^0$	597.2	
54	21106.8	599.9	0.17	$E_0^1 L_0^1$		
55	21114.9	608.0	0.12			
56	21121.0	614.1	0.18	$F_0^1 L_0^1$		
57	21125.4	618.5	0.05	$G_0^1 L_0^1$		
58	21132.7	625.8	0.05	$E_0^1 L_0^2$		
59	21141.9	635.0	0.10			
60	21150.9	644.0	0.04	$G_0^1 L_0^2$		
61	21158.0	651.1	0.20	$C_0^2 L_0^0$	643.8	
62	21176.1	669.2	0.32	$C_0^2 L_0^1$		
63	21187.1	680.2	0.03			
64	21203.7	696.8	0.06	$C_0^2 L_0^2$		
65	21207.3	700.4	0.08			
66	21214.6	707.7	0.05			
67	21237.2	730.3	0.05	$C_0^2 L_0^3$		
68	21241.0	734.1	0.04		736.4	
69	21254.0	747.1	0.05		746.8	
70	21260.3	753.4	0.09			

Tab. 6.2: Schwingungsfrequenzen des BDP im angeregten Zustand. Vergleich der Frequenzen des freien Moleküls im Düsenstrahl mit denen in Helium-Tröpfchen.

Peaknr.	im Düsenstrahl			Zuordnung	im He-Tr.
	$\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$	$\Delta\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$	rel. Int.		$\Delta\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$
71	21266.3	759.4	0.16	$H_0^1 L_0^0$	757.4
72	21272.4	765.5	0.17	$I_0^1 L_0^0$	763.7
73	21275.1	768.2	0.12		
74	21278.1	771.2	0.06		770.1
75	21284.8	777.9	0.08		
76	21287.9	781.0	0.35	$H_0^1 L_0^1$	
77	21294.0	787.1	0.48	$I_0^1 L_0^1$	
78	21301.5	794.6	0.12		
79	21310.3	803.4	0.19	$H_0^1 L_0^2$	
80	21315.2	808.3	0.15		
81	21317.4	810.5	0.22	$I_0^1 L_0^2$	
82	21335.8	828.9	0.03		
83	21338.2	831.3	0.03		
84	21344.6	837.7	0.05	$H_0^1 L_0^3$	
85	21348.8	841.9	0.05		
86	21351.5	844.6	0.06	$I_0^1 L_0^3$	
87	21354.3	847.4	0.04		850.5
88	21361.1	854.2	0.05		
89	21368.1	861.2	0.20	$J_0^1 L_0^0$	860.0/861.1
90	21375.2	868.3	0.05		
91	21380.6	873.7	0.08		
92	21385.6	878.7	0.10		
93	21388.9	882.0	0.37	$J_0^0 L_0^1$	
94	21403.8	896.9	0.03		
95	21408.6	901.7	0.08		900.7
96	21412.4	905.5	0.26	$J_0^1 L_0^2$	
97	21416.9	910.0	0.06		
98	21425.1	918.2	0.08		915.2
99	21430.3	923.4	0.10		
100	21441.0	934.1	0.08		
101	21444.9	938.0	0.08		
102	21447.6	940.7	0.09	$J_0^1 L_0^3$	
103	21450.1	943.2	0.04		
104	21468.7	961.8	0.06		963.0
105	21476.8	969.9	0.03		965.5 (968.7)
106	21481.1	974.2	0.08	$C_0^3 L_0^0$	973.8

Tab. 6.2: Schwingungsfrequenzen des BDP im angeregten Zustand. Vergleich der Frequenzen des freien Moleküls im Düsenstrahl mit denen in Helium-Tröpfchen.

Peaknr.	$\bar{\nu}$ / cm ⁻¹	im Düsenstrahl		Zuordnung	im He-Tr.
		$\Delta\bar{\nu}$ / cm ⁻¹	rel. Int.		$\Delta\bar{\nu}$ / cm ⁻¹
107	21487.7	980.8	0.04		
108	21494.4	987.5	0.12		
109	21500.7	993.8	0.09	$C_0^3L_0^1$	
110	21517.0	1010.1	0.07		
111	21524.7	1017.8	0.08	$C_0^3L_0^2$	1019.2
112	21529.0	1022.1	0.08		1022.3
113	21546.6	1039.7	0.14		
114	21549.0	1042.1	0.16		
115	21554.0	1047.1	0.08		1052.9 ?
116	21567.4	1060.5	0.08		1059.3
117	21571.0	1064.1	0.08		1062.2
118	21579.5	1072.6	0.06		1069.1/1070.5
119	21584.6	1077.7	0.06		
120	21588.7	1081.8	0.14		
121	21592.1	1085.2	0.12		1085.6
122	21599.2	1092.3	0.13		
123	21611.2	1104.3	0.16		
124	21613.6	1106.7	0.09		
125	21617.6	1110.7	0.22		
126	21623.5	1116.6	0.05		
127	21637.2	1130.3	0.14		
128	21643.6	1136.7	0.10		

Tab. 6.2: Schwingungsfrequenzen des BDP im angeregten Zustand. Vergleich der Frequenzen des freien Moleküls im Düsenstrahl mit denen in Helium-Tröpfchen.

6.2.2 Dispergierte Emission

SVL-Fluoreszenzspektren von BDP im Überschall-Düsenstrahl wurden wie das Doppelresonanzspektrum mit Neon/Helium (70 %/30 %) als Trägergas mit einem Stagnationsdruck von 1.5 bar aufgenommen. Die Ofentemperatur betrug 80°C, die Düsentemperatur 85°C. Auch hier wurde Coumarin 102 als Laserfarbstoff verwendet, als Pumplaser funktionierte wieder der Nd:YAG-Laser (355 nm). Die Triggerung der Düse und des Lasers erfolgte mit 10 Hz. Der Eintrittsspalt des Spektrographen war auf eine Breite von 100 µm (50 µm bei Anregung des Ursprungs) eingestellt. Zur Dispersion des Fluoreszenzlichtes fand ein Gitter mit 1200 Linien/mm Verwendung. Die Aufnahme der Spektren erfolgte im Full-Vertical-Binning-Modus, die Akkumulationszeit betrug 20 x 60 s (20 x 120 s bei Anregung im Ursprung). Für jedes Spektrum wurde eine Hintergrundkorrektur durchgeführt.

Abbildungen 6.11 und 6.12 zeigen SVL-Fluoreszenzspektren für verschiedene Frequenzen des Anregungslaser $\bar{\nu}_{\text{exc}}$. Schwingungsfrequenzen von BDP im Grundzustand können daraus ermittelt werden. $\Delta\bar{\nu}_{\text{exc}}$ (Nummerierung vgl. Tabelle 6.2) ist die Frequenz der angeregten Schwingungsmoden, deren dispergierte Emission aufgenommen wurde. Linienpositionen und relative Intensitäten der Banden im Spektrum sind für die verschiedenen Überschussenergien $\Delta\bar{\nu}_{\text{exc}} = \bar{\nu}_{\text{exc}} - \bar{\nu}_{00}$ in den Tabellen 6.3 und 6.4 angegeben. Die Linienposition $\Delta\bar{\nu}$ ist auf die Frequenz des Anregungslasers bezogen: $\Delta\bar{\nu} = \bar{\nu}_{\text{exc}} - \bar{\nu}_F = -\bar{\nu}_F + \bar{\nu}_{00} + \Delta\bar{\nu}_{\text{exc}}$. Das intensive Signal bei $\Delta\bar{\nu} = 0 \text{ cm}^{-1}$ stellt Streulicht des Lasers dar und verdeckt somit möglicherweise eine Fluoreszenz der ν_0^1 -Bande, wobei ν die angeregte Schwingungsmodus ist. Eine Relaxation in den Schwingungsgrundzustand kann ausgeschlossen werden, da dann die relativen Übergangspositionen $\Delta\bar{\nu}$ um den Betrag der Überschussenergie verschoben sein müssten, was hier jedoch nicht der Fall ist. Bei Anregung höherfrequenter Schwingungen ist kein breiter Untergrund in den SVL-Spektren zu sehen, so dass eine intramolekulare Schwingungsrelaxation ebenfalls ausgeschlossen werden kann.

Die Linienpositionen der SVL-Spektren für verschiedene Überschussenergien stimmen im Rahmen der Messgenauigkeit gut überein. In der ersten Spalte der Tabellen ist ihr Mittelwert angegeben. Die relativen Peakintensitäten variieren jedoch deutlich. Betrachtet man das dispergierte Emissionsspektrum A nach Anregung des Ursprungs, ist eine Progression mit Linienabständen zwischen 60 und 75 cm^{-1} und einer leicht negativen Anharmonizität zu erkennen. Die Mode mit einer Frequenz von 60 cm^{-1} wird mit l_0^1 bezeichnet. Deren Schwingungsprogression findet man auch in Kombination mit der hier wenig ausgeprägten Grundzustandschwingung bei 322 cm^{-1} , die der Mode bei 326.2 cm^{-1} im S₁-Zustand entspricht. Ähnliche Strukturen weisen auch die Emissionsspektren C, D und E nach Anregung der Schwingungsmoden bei 44.5 cm^{-1} (3), 79.2 cm^{-1} (4) und 326.2 cm^{-1} (21) auf. Vor allem in Letzterem sind die Progressionen und auch die Grundschwingung bei 322 cm^{-1} (x2: 650 cm^{-1} , x3: 965 cm^{-1}) selbst stark ausgeprägt.

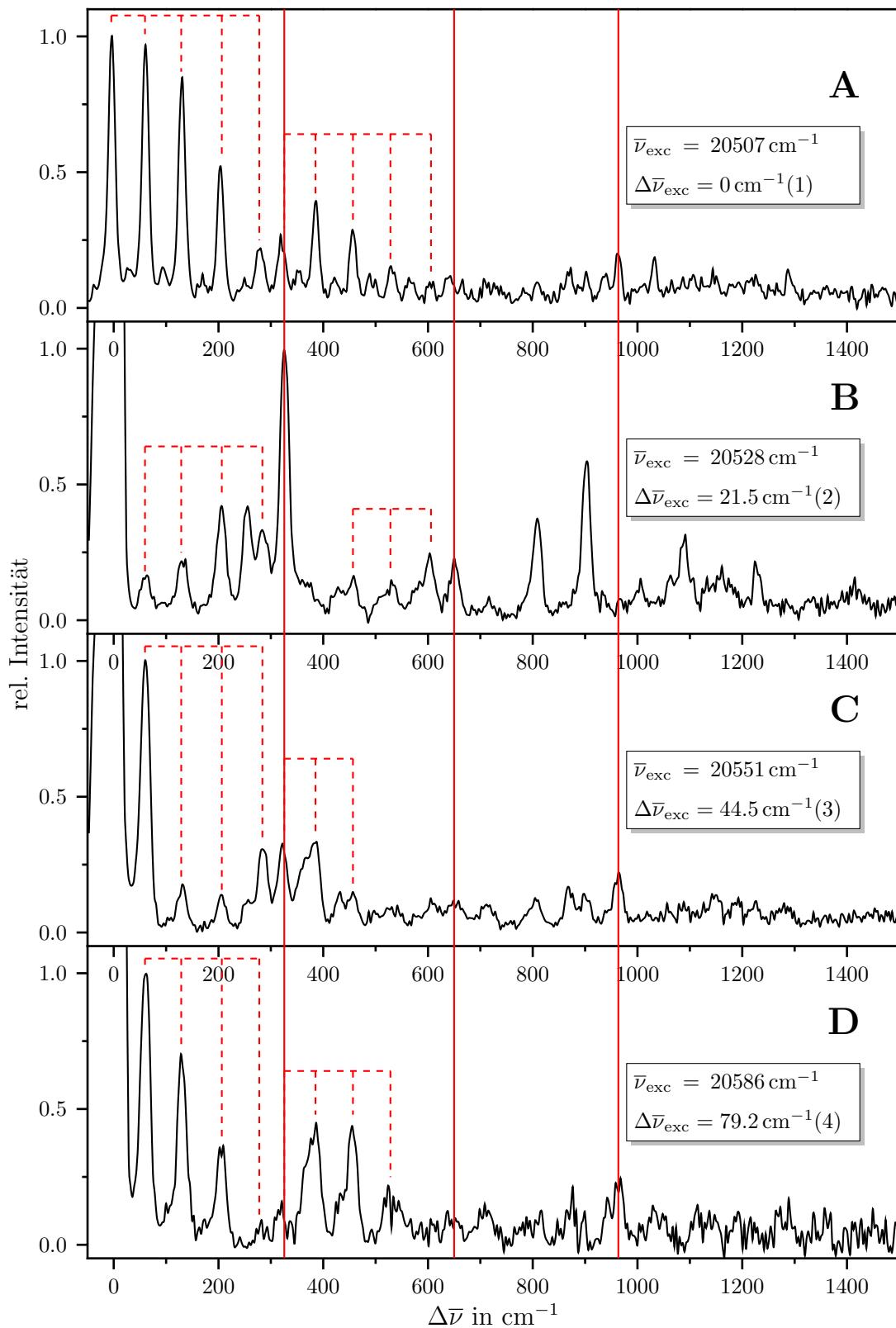


Abb. 6.11: SVL-Fluoreszenzspektren von BDP im Überschall-Düsenstrahl bei verschiedenen Anregungsfrequenzen $\bar{\nu}_{\text{exc}}$ und Überschussenergien $\Delta\bar{\nu}_{\text{exc}}$.

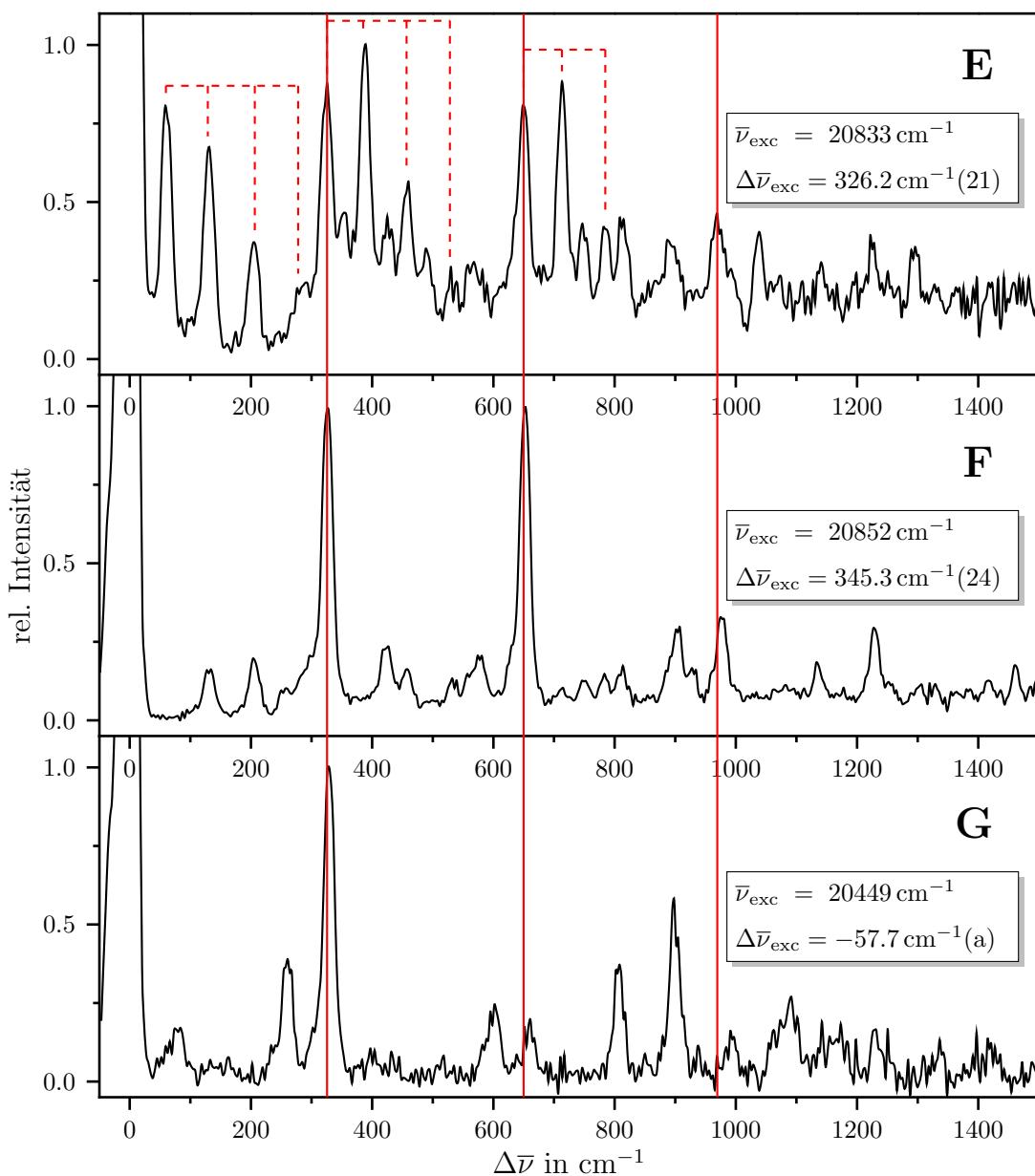


Abb. 6.12: SVL-Fluoreszenzspektren von BDP im Überschall-Düsenstrahl bei verschiedenen Anregungsfrequenzen $\bar{\nu}_{\text{exc}}$ und Überschussenergien $\Delta\bar{\nu}_{\text{exc}}$.

$\bar{\nu}_{\text{exc}}$	20507 cm $^{-1}$		20528 cm $^{-1}$		20551 cm $^{-1}$		20586 cm $^{-1}$	
$\Delta\bar{\nu}_{\text{exc}}$	0 cm $^{-1}$		21.5 cm $^{-1}$		44.5 cm $^{-1}$		79.2 cm $^{-1}$	
Peaknr.	1		2		3		4	
Mittelwert	$\Delta\bar{\nu}$	rel. Int.						
29	29	0.14						
60	60	0.97	60	0.17	60	1.00	60	1.00
94	94	0.15						
130	130	0.85	131	0.22	129	0.17	129	0.69
169	169	0.12						
205	204	0.52	206	0.42	205	0.14	205	0.36
253	249	0.11	254	0.43	254	0.12		
283	278	0.22	284	0.33	284	0.31	282	0.10
322	320	0.27	325	1.00	322	0.32	316	0.16
353	353	0.14						
384	385	0.39			383	0.33	380	0.45
426	421	0.11	427	0.12	431	0.15	431	0.19
457	456	0.29	457	0.16	457	0.15	455	0.44
489	488	0.13						
530	531	0.15	532	0.15			524	0.22
570	566	0.11						
605	605	0.10	604	0.24	605	0.13		
639	639	0.12						
650			650	0.23	651	0.13	648	0.12
712			716	0.09	711	0.11	709	0.15
749								
783								
810			808	0.38	805	0.12	812	0.12
871	869	0.15			869	0.17	875	0.20
900	902	0.14	901	0.59	901	0.14		
934	937	0.13						
967	963	0.19			962	0.22	961	0.24
1033	1031	0.19					1031	0.14
1088			1088	0.31				
1141					1148	0.14		
1227			1228	0.21	1224	0.11		
1287	1288	0.14			1279	0.11		

Tab. 6.3: Schwingungsfrequenzen des BDP im Düsenstrahl im Grundzustand.

	$\bar{\nu}_{\text{exc}}$	20833 cm $^{-1}$	20852 cm $^{-1}$	20449 cm $^{-1}$	
	$\Delta\bar{\nu}_{\text{exc}}$	326.2 cm $^{-1}$	345.3 cm $^{-1}$	-57.5 cm $^{-1}$	
Peaknr.		21	24	a	
Mittelwert		$\Delta\bar{\nu}$	rel. Int.	$\Delta\bar{\nu}$	rel. Int.
29					
60	60	0.81			
94					
130	130	0.67	131	0.17	133
169					0.17
205	204	0.37	205	0.20	
253			255	0.10	
283	285	0.24			
322	324	0.88	326	0.99	318
353	353	0.47			0.38
384	387	1.00			386
426	426	0.45	422	0.23	
457	457	0.57	457	0.16	
489	490	0.35			
530	531	0.29	533	0.13	517
570	568	0.31	575	0.21	0.08
605					
639					
650	650	0.80	651	1.00	658
713	713	0.89	711	0.10	715
749	748	0.43	749	0.13	
783	784	0.42	782	0.15	
810	814	0.44	812	0.17	
870					867
900	893	0.37	903	0.30	0.38
934			930	0.16	
965	970	0.47	977	0.33	959
1033	1037	0.40			0.58
1088					
1141	1140	0.31	1135	0.19	1142
1227	1225	0.38	1229	0.29	0.27
1287	1295	0.36			

Tab. 6.4: Schwingungsfrequenzen des BDP im Düsenstrahl im Grundzustand.

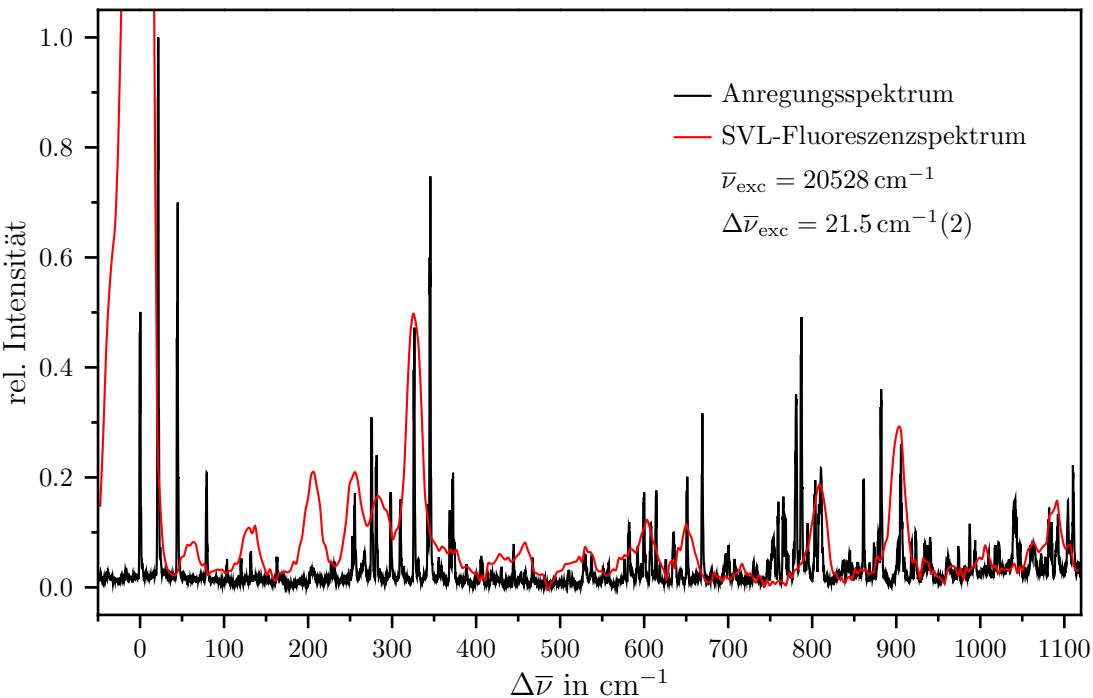


Abb. 6.13: Vergleich von Anregungsspektrum und SVL-Fluoreszenzspektrum unter Anregung der Schwingung bei $\Delta\bar{\nu}_{\text{exc}} = 21.5 \text{ cm}^{-1}(2)$ von BDP im Düsenstrahl.

Regt man den ersten und intensivsten Schwingungssatelliten bei 21.5 cm^{-1} (2) an, erhält man ein von den anderen völlig verschiedenes Spektrum B. Die Bande bei 322 cm^{-1} ist bei der hier noch niedrigen Überschussenergie sehr intensiv, die Progressionen dagegen sehr schwach. Auffällig sind zwei Peaks bei 810 und 900 cm^{-1} , die sonst nur noch im Emissionsspektrum G nach Anregung der Bande bei -57.7 cm^{-1} (a, Komplexschwingung) auftauchen. Spektrum G weist insgesamt starke Ähnlichkeit zu Spektrum B auf. Das SVL-Spektrum F (Anregung der Kombinationsschwingung bei 345.3 cm^{-1}) enthält keine Progressionen. Die Schwingungsmoden bei 322 cm^{-1} , ihre Verdoppelte und ihre Verdreifachte dominieren das Spektrum. Vergleicht man die dispergierten Emissionsspektren A, C, D und E mit dem Anregungsspektrum von BDP im Düsenstrahl sind keine Gemeinsamkeiten zu erkennen. Spektrum B dagegen ähnelt dem Anregungsspektrum viel stärker, wie in Abbildung 6.13 zu erkennen ist. Peakpositionen und auch die relativen Intensitäten stimmen recht gut überein.

Die dispergierte Emission von BDP in Helium-Tröpfchen wurde unter den gleichen Messbedingungen wie die Fluoreszenzanregung aufgenommen. Als dispergierendes Element diente ein Gitter mit 1200 Linien/mm. Die Datenaufnahme erfolgte mit Hintergrundkorrektur und im Full-Vertical-Binning-Modus. Die Akkumulationszeit betrug $3 \times 600 \text{ s}$, der Eintrittsspalt des Spektrographen war auf eine Breite von $100 \mu\text{m}$ eingestellt. Die Anregung von Ursprung und verschiedenen Schwingungssatelliten liefert immer dasselbe Emissionsspektrum, da in Helium-Tröpfchen nach der elektronischen Anre-

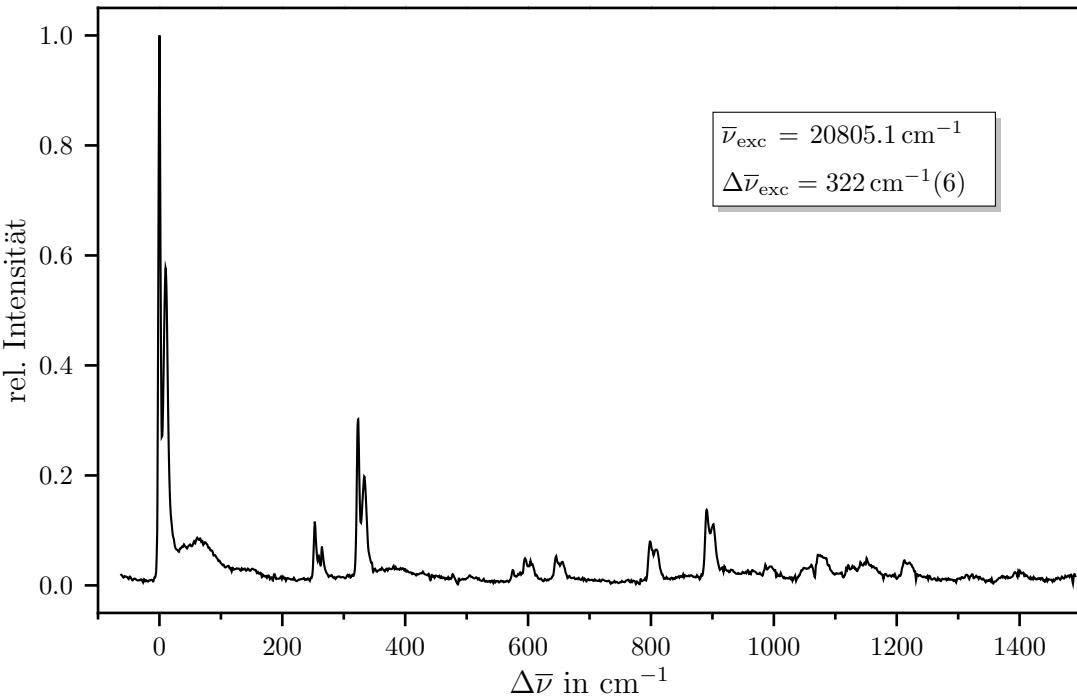


Abb. 6.14: Dispergierte Emission von BDP in Heliumtröpfchen unter Anregung des intensivsten Schwingungssatelliten bei $\Delta\bar{\nu}_{\text{exc}} = 322 \text{ cm}^{-1}(6)$. Gitter: 1200 Linien/mm.

gung eines Moleküls eine Relaxation in den Schwingungsgrundzustand des S_1 -Zustandes erfolgt. Somit emittiert das Molekül immer von diesem Zustand aus. In Abbildung 6.14 ist die dispergierte Emission nach Anregung der intensivsten Schwingungsmode mit einer Überschussenergie von $\Delta\bar{\nu}_{\text{exc}} = 322 \text{ cm}^{-1}$ dargestellt. Die Liniensposition $\Delta\bar{\nu}$ ist hier auf die Frequenz des 0^0 -Übergangs bezogen: $\Delta\bar{\nu} = \bar{\nu}_{0^0} - \bar{\nu}_F$. Rotverschoben zum Ursprung und zu weiteren intensiven Schwingungen sind deutlich die Phononenseitenbanden zu sehen. Im dispergierten Emissionsspektrum vom BDP in Helium-Tröpfchen fällt auf, dass der Ursprung und alle Schwingungsbanden in zwei Komponenten mit einem Abstand von etwa 10 cm^{-1} aufgespalten sind. Das gesamte Emissionsspektrum liegt verdoppelt vor. Die Schwingungsenergien der Banden und auch die Franck-Condon-Faktoren sind sehr ähnlich, während die elektronische Übergangsfrequenz und die Intensität verschieden sind. Eine derartige Aufspaltung der Banden ist ein bekanntes Phänomen in Helium-Tröpfchen. Ein Beispiel dafür ist das dispergierte Emissionsspektrum von Phthalocyanin [87]. Die Aufspaltung der Banden beträgt auch hier etwa 10 cm^{-1} und wurde dahingehend interpretiert, dass Phthalocyanin von zwei verschiedenen Konfigurationen der Helium-Solvathülle umgeben ist. Nach der Anregung kann das Molekül entweder sofort vom angeregten Zustand emittieren oder in das lokale Minimum der zweiten Konfiguration relaxieren und von dort fluoreszieren. Somit liegt es nahe, dass auch für BDP zwei unterschiedliche Konfigurationen der Helium-Umgebung im angeregten Zustand existieren, sogar die Größe der Aufspaltung ist nahezu identisch.

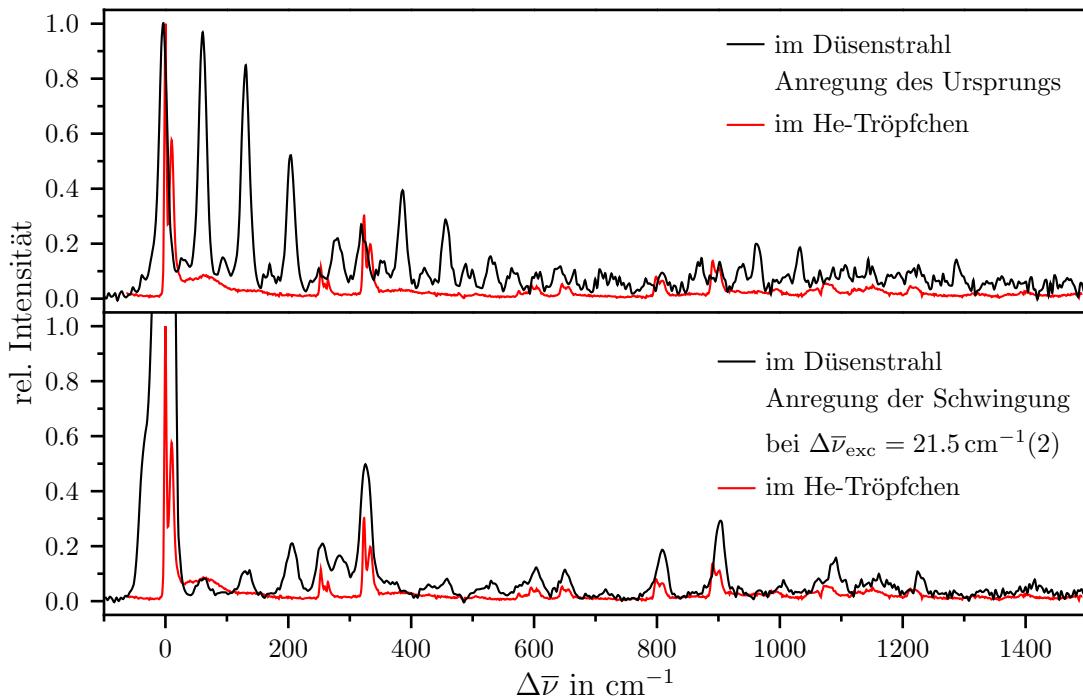


Abb. 6.15: Vergleich der dispergierten Emission von BDP in Düsenstrahl und Helium-Tröpfchen. Das Emissionsspektrum in Helium-Tröpfchen zeigt größeres Ähnlichkeit zum SVL-Spektrum im Düsenstrahl nach Anregung des Übergangs bei $\Delta\bar{\nu}_{\text{exc}} = 21.5 \text{ cm}^{-1}(2)$ als nach Anregung des Ursprung.

Positionen und relative Intensitäten der Schwingungen von BDP im Grundzustand entsprechen sehr gut denen im ersten elektronisch angeregten Zustand. Dies lässt auf ein Beibehalten der Molekülsymmetrie bei Anregung schließen, wenn BDP in Helium-Tröpfchen eingebettet ist. Abbildung 6.15 zeigt einen Vergleich der dispergierten Emission in Helium-Tröpfchen und Düsenstrahl. Das SVL-Spektrum nach Anregung des Ursprungs im Düsenstrahl weist keinerlei Ähnlichkeit mit dem Helium-Tröpfchen-Spektrum auf, im Gegensatz zum SVL-Spektrum nach Anregung des Schwingungssatelliten bei 21.5 cm^{-1} . Dieses zeigt nahezu identische Linienpositionen und relative Intensitäten und bildet auch hier wieder eine Ausnahme zu den anderen SVL-Spektren. Eine Zusammenstellung der 0-1-Übergangsfrequenzen für die im Düsenstrahl und in Helium-Tröpfchen beobachteten Moden von BDP im Grundzustand und im ersten elektronisch angeregten Zustand zeigt Tabelle 6.5.

		$\Delta\bar{\nu} / \text{cm}^{-1}$	
	Mode	Düsenstrahl	He-Tröpfchen
S ₁	0 ₀ ⁰	0	0/1/2
	L ₀ ¹	22	
	A ₀ ¹	103	
	B ₀ ¹	255	258/259
	C ₀ ¹	326	322
	D ₀ ¹	425	424/425
	E ₀ ¹	577	579/581
	F ₀ ¹	592	593
	G ₀ ¹	597	597
	H ₀ ¹	759	757
	I ₀ ¹	765	764
	J ₀ ¹	861	860/861
S ₀	l ₀ ¹	60	
	b ₀ ¹	253	253
	c ₀ ¹	322	323
	d ₀ ¹	426	
	e ₀ ¹	570	577
	g ₀ ¹	605?	604?

Tab. 6.5: 0-1-Übergangsfrequenzen für jede der im Düsenstrahl und in Helium-Tröpfchen beobachteten Moden von BDP in einem Frequenzbereich von 20400 bis 21600 cm^{-1} .

6.2.3 Entfaltung der 0_0^0 -Bande von BDP

In Abbildung 6.16 (A) ist der hochauflöste 0_0^0 -Übergang im Fluoreszenz-Anregungsspektrum von BDP im Düsenstrahl dargestellt. Die Bande besitzt eine charakteristische Form, die man auch bei weiteren Banden im Spektrum findet. Es ist jedoch schwierig die Rotationszweige (P-, Q- und R-Zweig) eindeutig zu zuordnen. Vor allem die Schulter bei etwa 1 cm^{-1} ist störend.

Alle Pyromethen-Verbindungen enthalten ein Bor-Atom, das in den beiden natürlichen Isotopen ^{11}B (80 % Häufigkeit) und ^{10}B (20 % Häufigkeit) vorliegt. Es könnte nun sein, dass das Anregungsspektrum aus einer Überlagerung der Anregungsspektren der beiden Isotopomere besteht. Dabei müssten die Intensitäten der jeweiligen Banden in einem Verhältnis von 80 % zu 20 % stehen. Mit Hilfe der Maximum-Entropie-Methode, die in Kapitel 4.2 beschrieben wurde, konnte die experimentelle Ursprungsbande entfaltet werden. Als Faltungsfunktion verwendete man eine Deltafunktion mit zwei Maxima mit konstantem Intensitätsverhältnis von 0.8 zu 0.2. Die relative Verschiebung der Peaks zueinander wurde variiert. Aus den entfalteten Spektren wurde das plausibelste als Lösung des Faltungsproblems ausgewählt. Bedingung dabei war, dass die kurzwellige Flanke des Übergangs möglichst symmetrisch zur langwelligen verläuft. Die beste Lösung ist in

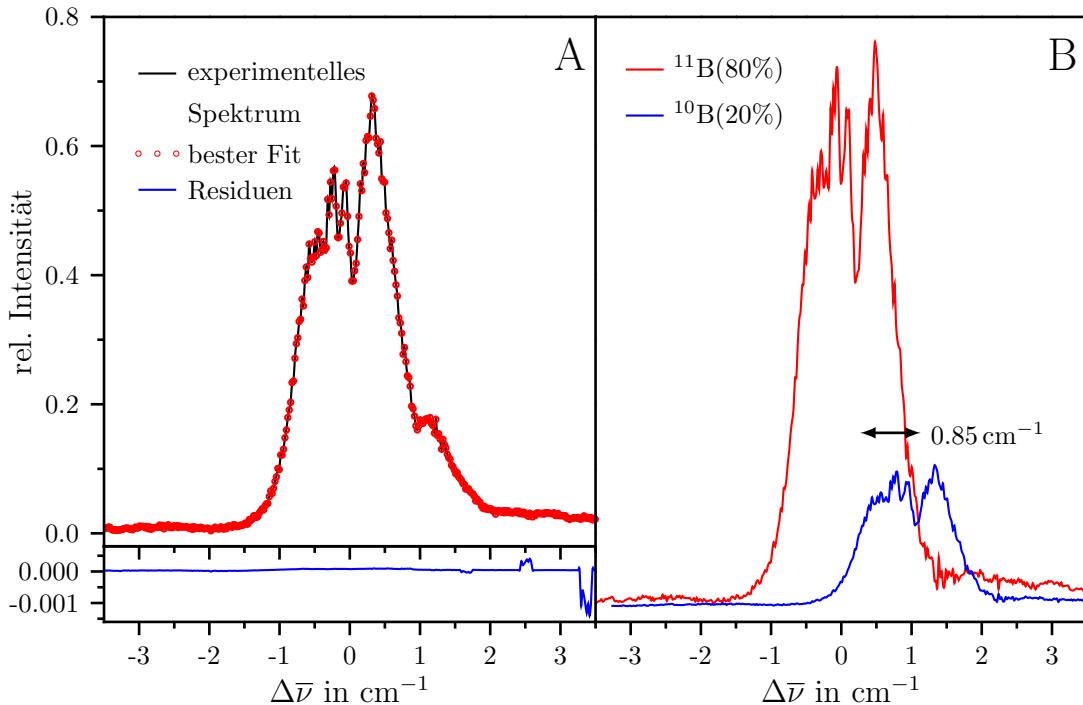


Abb. 6.16: Entfaltung der Ursprungsbande im Düsenstrahlspektrum von BDP mittels Maximum-Entropie-Methode. Gezeigt ist das experimentelle Spektrum mit seinem besten Fit und den Residuen, ebenso wie die plausibelste Lösung für den entfalteten Ursprung für beide Borisotopomere.

Abbildung 6.16 in (B) dargestellt. Die rote Kurve zeigt den entfalteten Ursprung des schwereren und häufigeren Isotopomers, die blaue Kurve den des leichteren. Dieser ist um 0.85 cm^{-1} zu höherer Energie verschoben. In (A) ist zusätzlich der beste Fit für die Faltung der Banden der beiden Isotopomere an das experimentelle Spektrum abgebildet. Die dazugehörigen Residuen betragen nur ca. 0.1 % der Intensität der Ursprungsbande. Der Fit kann somit als sehr gut beurteilt werden. Auch der niederfrequenteste Schwingungssatellit wurde auf entsprechende Weise analysiert, was hier jedoch nicht gezeigt wird. Die Entfaltung liefert eine Lösung, deren Bandenform der des entfalteten Ursprungs sehr ähnelt. Die relative Verschiebung der Übergangsfrequenz der Bor-Isotopomere beträgt hier 0.92 cm^{-1} , was in der gleichen Größenordnung liegt.

Betrachtet man das Profil der entfalteten Ursprungsbande kann man einen P-, Q- und R-Zweig erkennen. Nimmt man nun für BDP C_{2v} -Symmetrie an, weist dies darauf hin, dass das Übergangsmoment parallel zur langen Molekülachse orientiert ist. Dies kann auch durch quantenmechanische Rechnungen bekräftigt werden, da anhand dieser auf Basis der C_{2v} -Gruppe der $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang ein erlaubter $A_1 \rightarrow B_2$ -Übergang ist, der entlang der langen Molekülachse polarisiert ist. Auch die Übergangsdichte bestätigt für den $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang eine Polarisation entlang der langen Molekülachse [7].

Abbildung 6.17 zeigt die Entfaltung der 0^0_0 -Bande von BDP eingebettet in Helium-

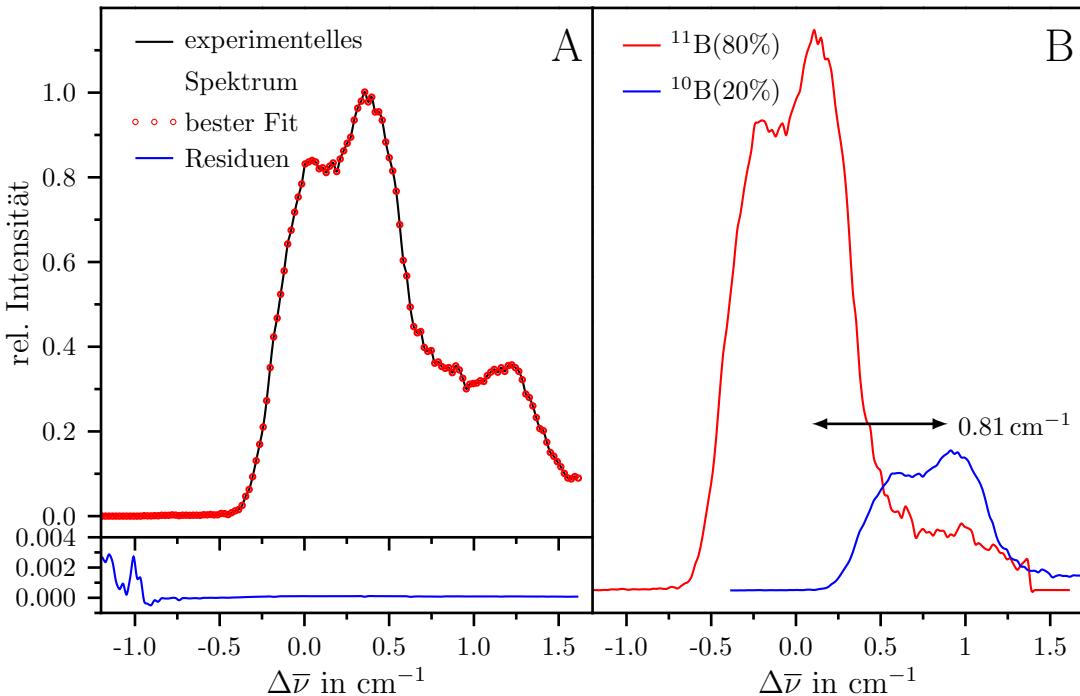


Abb. 6.17: Entfaltung der Ursprungsbände im Helium-Tröpfchenspektrum von BDP mittels Maximum-Entropie-Methode. Gezeigt ist das experimentelle Spektrum mit seinem besten Fit und den Residuen, ebenso wie die plausibelste Lösung für den entfalteten Ursprung für beide Borisotopomere.

Tröpfchen. Auch in Helium-Tröpfchen sollten beide Isotopomere von BDP vorliegen. Man kann im experimentellen Spektrum ebenfalls eine Schulter im Abstand von etwa 1 cm^{-1} zur Bandenmitte erkennen. Hier gestaltet sich die Entfaltung mit der MEM etwas schwieriger, da sich in Helium-Tröpfchen blauverschoben zu jeder Schwingungsbande die Phononenseitenbande befindet, die aber hier in die Entfaltung nicht mit einbezogen wurde. Das entfaltete Spektrum ist in Abbildung 6.17 (B) zu sehen. Das leichtere Isotopomer ist um 0.81 cm^{-1} kurzwellig verschoben, was sehr gut dem Wert im Düsenstrahl entspricht. Es ist somit keine Beeinflussung der Verschiebung der Schwingungsfrequenz durch die Helium-Umgebung zu erkennen. Der beste Fit an die experimentelle Bande ist zusammen mit den Residuen ($< 0.04\%$) in (A) dargestellt.

Die Entfaltung der Ursprungsbänder von BDP in Düsenstrahl und Helium-Tröpfchen ergeben eine Verschiebung der Bande des leichten Isotopomers um etwa 0.8 bis 0.9 cm^{-1} zu höheren Frequenzen. Wie in Kapitel 4.2 dargestellt, sollte jedoch das schwere Isotopomer eine kleinere absolute Schwingungsfrequenz aufweisen, da diese umgekehrt proportional zur reduzierten Masse der Schwingung ist. Somit erfordert die Blau-Verschiebung der Ursprungsbande des leichten Isotopomers eine größere Schwingungsenergie im angeregten Zustand. Ein schematisches Schwingungsdiagramm des Grundzustands S_0 und des ersten angeregten Zustands S_1 in Abbildung 6.18 fasst diese Ergebnisse zusammen.

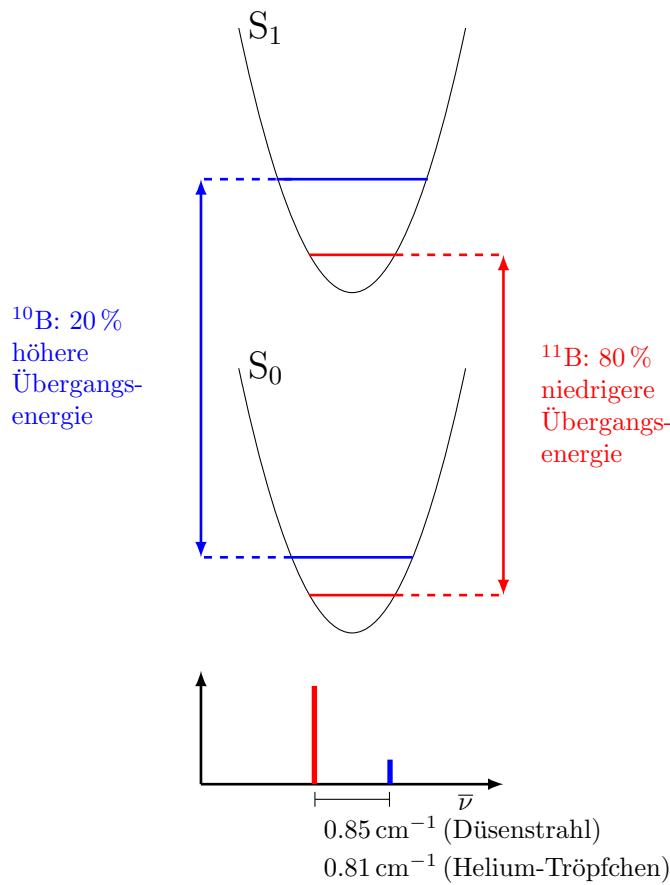


Abb. 6.18: Schematisches Schwingungsdiagramm des Grund- und ersten angeregten Zustands der zwei Bor-Isotopomere. Eine Blau-Verschiebung des leichteren Isotopes erfordert eine größere Schwingungsenergie im angeregten Zustand

Einen weiteren experimentellen Beweis für die Überlagerung der Banden der Isotopomere liefern Doppelresonanzexperimente. Dafür wurde der intensivste Übergang im Spektrum bei 21.5 cm^{-1} betrachtet, der in Abbildung 6.19 hochaufgelöst dargestellt ist. Mit dem Sättigungslaser wurde versucht, die beiden Isotopomere getrennt voneinander anzuregen. Eine weitgehend selektive Anregung des häufigeren Isotopomers erfolgte bei 20556.02 cm^{-1} , möglichst weit entfernt von der Bande des anderen Isotopomers.

Zur besseren Veranschaulichung wird hier ein Vergleich der Anregungsspektren der Sequenzen 1, mit Sättigung des Übergangs, und 2, ohne Sättigung, gezeigt. In Abbildung 6.20 sind die beiden Sequenzen der Anregungsspektren des Ursprungs (links) und des intensivsten Übergangs (rechts) zu sehen. Die Intensität wurde auf die Schulter bei $\Delta\bar{\nu} = 22.5 \text{ cm}^{-1}$ normiert, da dies die Bande des leichteren Isotopomers ist, deren Intensität nicht abnehmen soll. Man kann nun sowohl an der Ursprungsbande (links) als auch am Schwingungssatelliten (rechts) sehen, dass die Intensität des niederfrequenten Bereichs der überlagerten Banden, die dem schwereren Isotopomer entsprechen, abnimmt. Sättigt man dagegen den Übergang bei 20557.42 cm^{-1} , der dem leichten Isotopomer zugeordnet wird, erkennt man im Spektrum in Abbildung 6.21, dass die Intensität dieser Schulter abnimmt. Die Banden des schweren Isotopomers erfahren dagegen keine In-

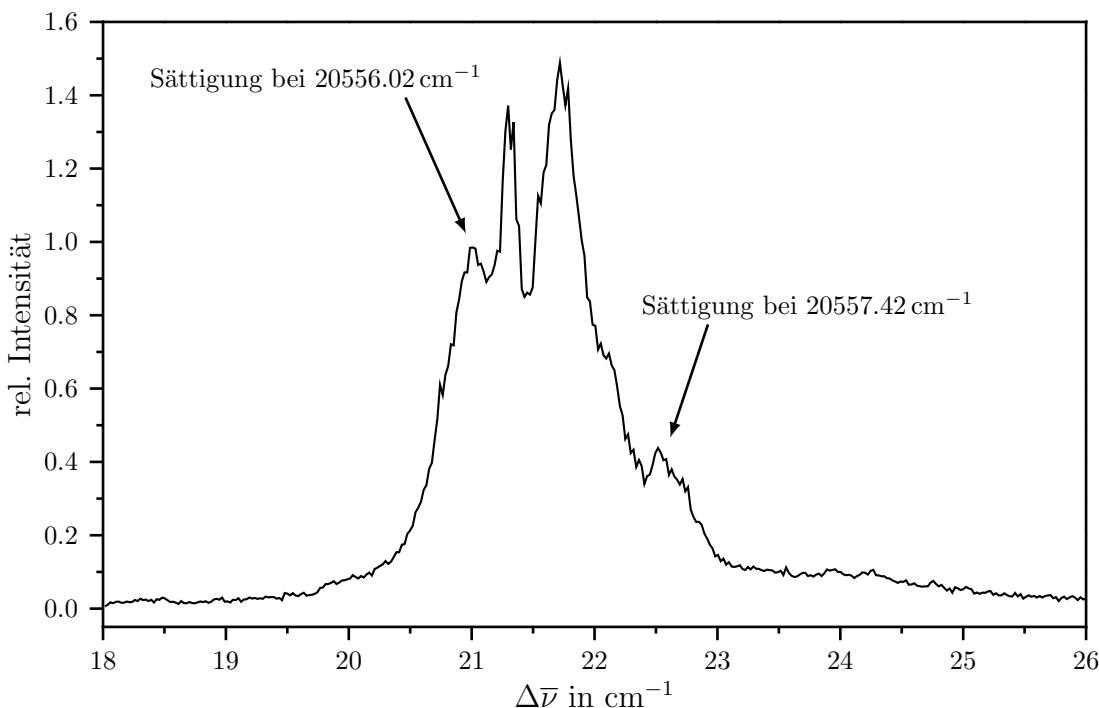


Abb. 6.19: Hochauflöste intensivste Schwingungsbande des BDP bei $\Delta\bar{\nu} = 21.5 \text{ cm}^{-1}$. Durch Anregung bei 20556.02 cm^{-1} kann der Übergang des schweren Isotopomers von BDP selektiv gesättigt werden, während durch Anregung bei 20557.42 cm^{-1} der Übergang des leichten Isotopomers gesättigt wird.

tensitätsabnahme. In diesen Spektren ist der Effekt der Intensitätsänderung leider nur schwach zu erkennen, da die Intensität der Übergänge des weniger oft vorkommenden Isotopomers insgesamt relativ gering und somit die Sättigung dieser Übergänge wenig effektiv ist.

Insgesamt bestätigen die Doppelresonanzexperimente die Ergebnisse der Entfaltung der Schwingungsbanden und unterstützen damit die These der Überlagerung der Banden der beiden Isotopomere des BDP.

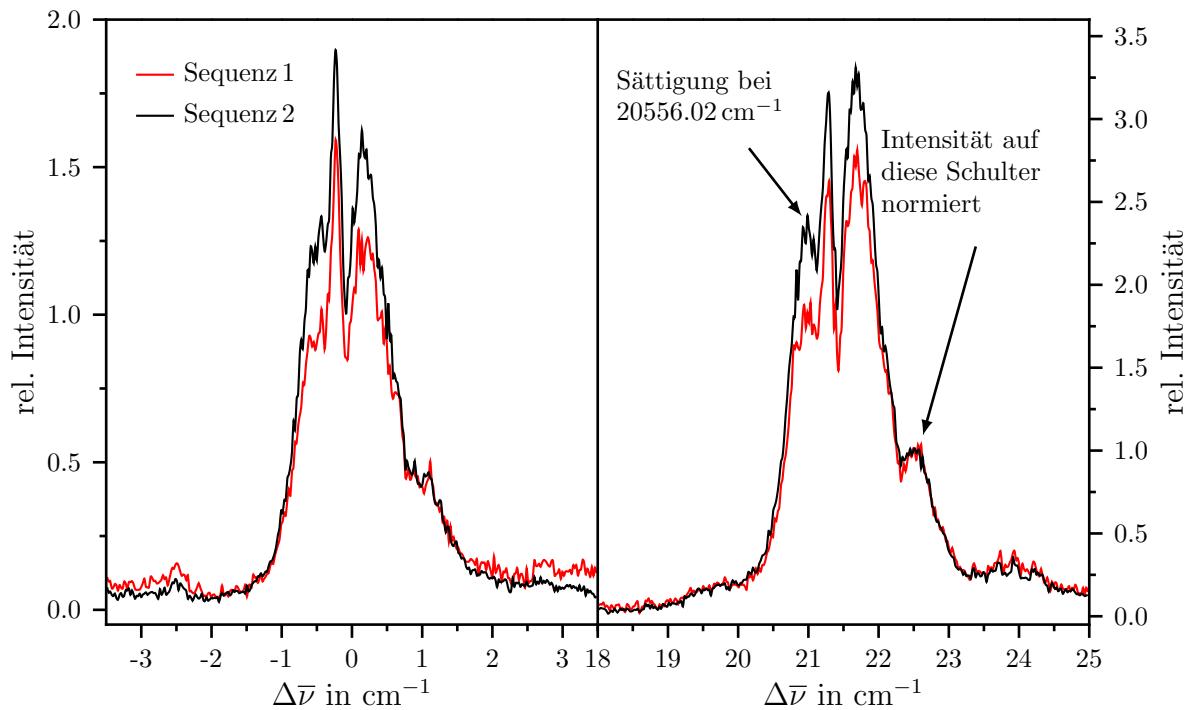


Abb. 6.20: Anregungsspektrum von BDP mit (Seq. 1) und ohne (Seq. 2) Sättigung des Übergangs des schweren Isotopomers bei 20556.02 cm^{-1} . Links: 0_0^0 -Übergang. Rechts: Schwingungsbande bei $\Delta\bar{\nu} = 21.5 \text{ cm}^{-1}$. Nur Intensitätsabnahme der Bande des schweren Isotopmers bei Sequenz 1.

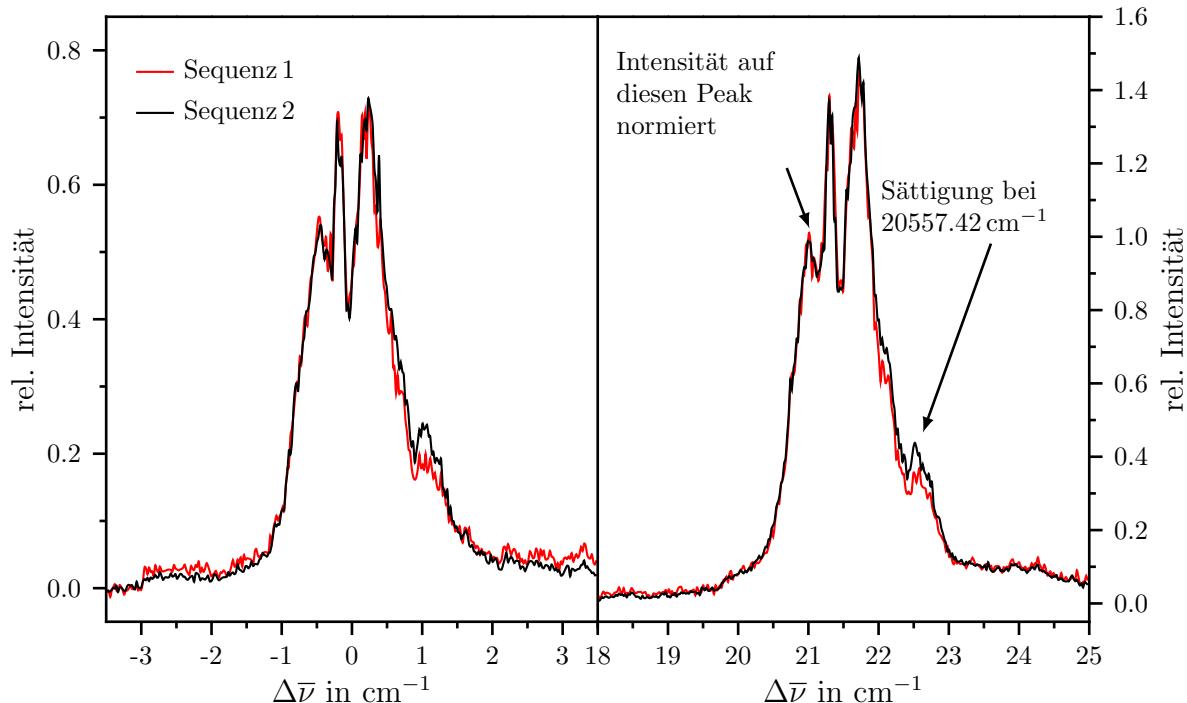


Abb. 6.21: Anregungsspektrum von BDP mit (Seq. 1) und ohne (Seq. 2) Sättigung des Übergangs des leichten Isotopomers bei 20557.42 cm^{-1} . Links: 0_0^0 -Übergang. Rechts: Schwingungsbande bei $\Delta\bar{\nu} = 21.5 \text{ cm}^{-1}$. Nur Intensitätsabnahme der Bande des leichten Isotopmers bei Sequenz 1.

6.3 8-Phenylpyrromethen im Überschall-Düsenstrahl

8-arylsesubstituierte Pyrromethen-Farbstoffe, wie 8-PhPM, weisen in Lösung nur eine geringe Fluoreszenzquantenausbeute und eine kurze Lebensdauer des S₁-Zustandes auf. Als Ursache dafür postulieren Kee et al. [83] eine niederenergetische Torsionsmode ($< 50 \text{ cm}^{-1}$), die mit einer nichtplanaren Verzerrung des Grundgerüstes gekoppelt ist. Durch die Torsion wird der Zugang zu einem Konformer im angeregten Zustand ermöglicht, das eine niedrige Strahlungswahrscheinlichkeit besitzt und leicht in den Grundzustand relaxieren kann. Es ist nun interessant zu überprüfen, wie sich das Molekül frei beweglich und stark abgekühlt im Düsenstrahl verhält und welche Schwingungsmoden zu sehen sind. Die strahlungslose Deaktivierung dürfte im Düsenstrahl kein Problem darstellen, da Energie nicht dissipieren kann.

6.3.1 Fluoreszenz-Anregungs- und Doppelresonanzspektren

8-PhPM im Überschall-Düsenstrahl wurde mit Fluoreszenz-Anregungsspektroskopie untersucht. Das Molekül wurde mit Helium als Trägergas, dessen Stagnationsdruck auf 2.5 bar eingestellt war, vermischt und ins Vakuum expandiert. Als optimale Ofentemperatur erwies sich 85°C, die Düsentemperatur wurde auf 95°C eingestellt. Als Anregungsquelle diente ein Farbstofflaser mit dem Farbstoff Coumarin 102, der von einem Nd:YAG-Laser (Pumpwellenlänge 355 nm) gepumpt wurde. Es wurde ohne Verstärker gearbeitet und der Laser zusätzlich noch abgeschwächt. Vor dem Photomultiplier war ein Langpassfilter GG495 angebracht um bei der Detektion der Fluoreszenz kürzerwelliges Laserlicht abzutrennen.

Das Fluoreszenz-Anregungsspektrum von 5-PhPM im Überschall-Düsenstrahl wurde im Bereich von 20243 bis 21186 cm⁻¹ (494 bis 472 nm) mit einer Auflösung von 0.005 nm, einer Frequenz von 10 Hz und einer Mittelung über 10 Datenpunkte pro Messpunkt aufgenommen. Es ist in Abbildung 6.22 dargestellt. Die Abszisse ist auf die Frequenz des Ursprungs skaliert, die Intensität auf den intensivsten Übergang normiert. Die Halbwertsbreite der Übergänge beträgt etwa 1.3 cm⁻¹, das Signal/Rausch-Verhältnis liegt bei ca. 125. Dem 0₀-Übergang wurde der wenig intensive Peak bei 20397.1 cm⁻¹ (490.27 nm; Absorptionsmaximum von PhPM in Ethanol bei 498 nm) zugeordnet. Langwellig davon befindet sich ein Übergang mit etwa 25% der Intensität des Ursprungs. Auf die Zuordnung dieser Bande wird nach weiteren spektroskopischen Experimenten eingegangen.

Das Anregungsspektrum weist vor allem im niederfrequenten Bereich zahlreiche Schwingungsbanden auf. Der 0₀-Übergang ist relativ schwach, seine Intensität beträgt nur etwa 15 % des intensivsten Peaks bei $\Delta\nu = 87 \text{ cm}^{-1}$. Es wurde ein Bereich von fast 1000 cm⁻¹ kurzwellig zum Ursprung aufgenommen, die meisten und intensivsten Übergänge sind jedoch zwischen 0 cm⁻¹ und 500 cm⁻¹ zu sehen. Um herauszufinden, ob hier mehrere

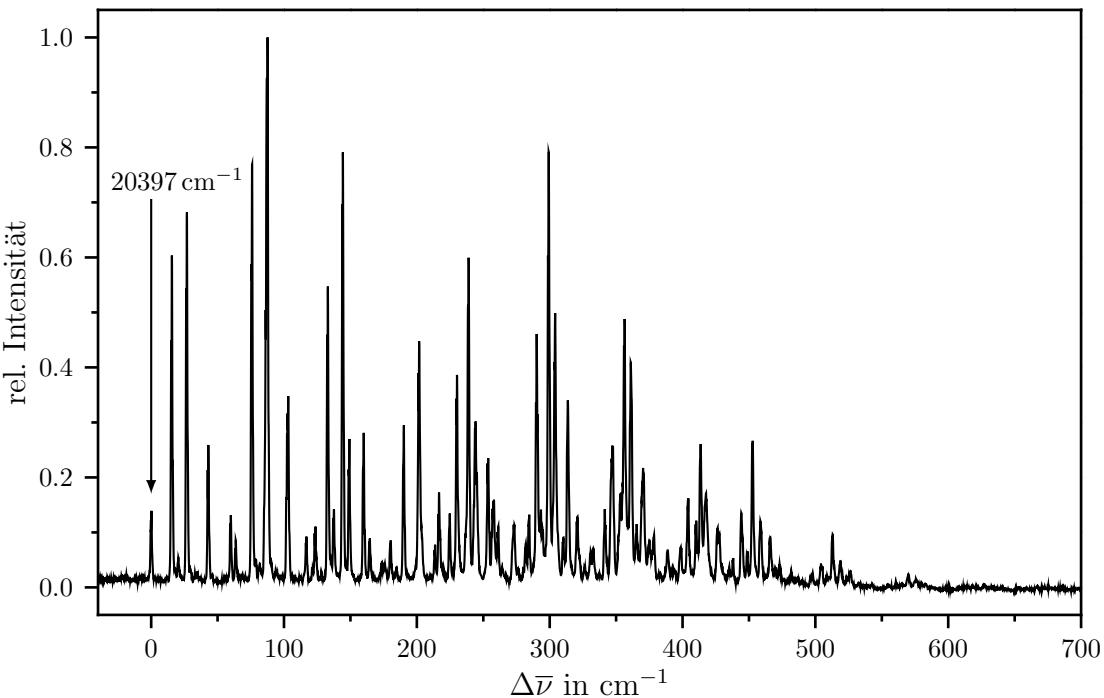


Abb. 6.22: Fluoreszenz-Anregungsspektrum von 8-PhPM im Überschall-Düsenstrahl. Expansionsbedingungen: $p_0=2.5$ bar Helium. Ofentemperatur: 85°C , Düsentemperatur 95°C . Photomultiplier: R1894 von Hamamatsu, Kantenfilter: GG495.

Grundzustandsspezies vorliegen oder ob alle Übergänge vom gleichen Zustand ausgehen, wie es beim unsubstituierten Farbstoff BDP der Fall ist, wurde auch an 8-PhPM optische/optische Doppelresonanz-Spektroskopie betrieben.

Als Trägergas für PhPM wurde bei der OODR-Spektroskopie eine Mischung aus Neon und Helium (70 %/30 %) mit einem Stagnationdruck von 1.5 bar verwendet. Ofen- und Düsentemperatur wurden auf 120 bzw. 130°C erhöht um ein optimales Ergebnis zu erzielen. Das Zeitintervall zwischen Sättigungs- und Abfragelaser betrug $1 \mu\text{s}$, der geometrische Abstand am Ort des Düsenstrahls 1 mm. Der Abfragelaser wurde ohne, der Sättigungslaser mit Verstärker betrieben, um genügend Laserenergie zur Sättigung der Übergänge bereitzustellen. Vor dem Photomultiplier (R1894, Hamamatsu) befand sich hier ein Kantenfilter GG505. Jeder Messpunkt stellt eine Mittelung aus 10 Datenpunkten dar, die Aufnahmefrequenz betrug 10 Hz.

Das OODR-Spektrum (B) von PhPM wurde mit Methode 2 aufgenommen und ist in Abbildung 6.23 zusammen mit dem Fluoreszenz-Anregungsspektrum (A) zu sehen. Der Sättigungslaser wurde auf dem Übergang bei 20541 cm^{-1} (gekennzeichnet mit *) festgehalten. Dies ist nicht der intensivste Übergang im Spektrum, aber es ist sichergestellt, dass er nicht aus einer Überlagerung mehrerer Banden besteht. OODR-Spektren nach Sättigung des Ursprungs aufzunehmen ist kaum möglich, da dieser nur wenig intensiv ist. Der Abfragelaser wurde in einem Bereich von 490.6 bis 480.5 nm (20384 bis 20810 cm^{-1})

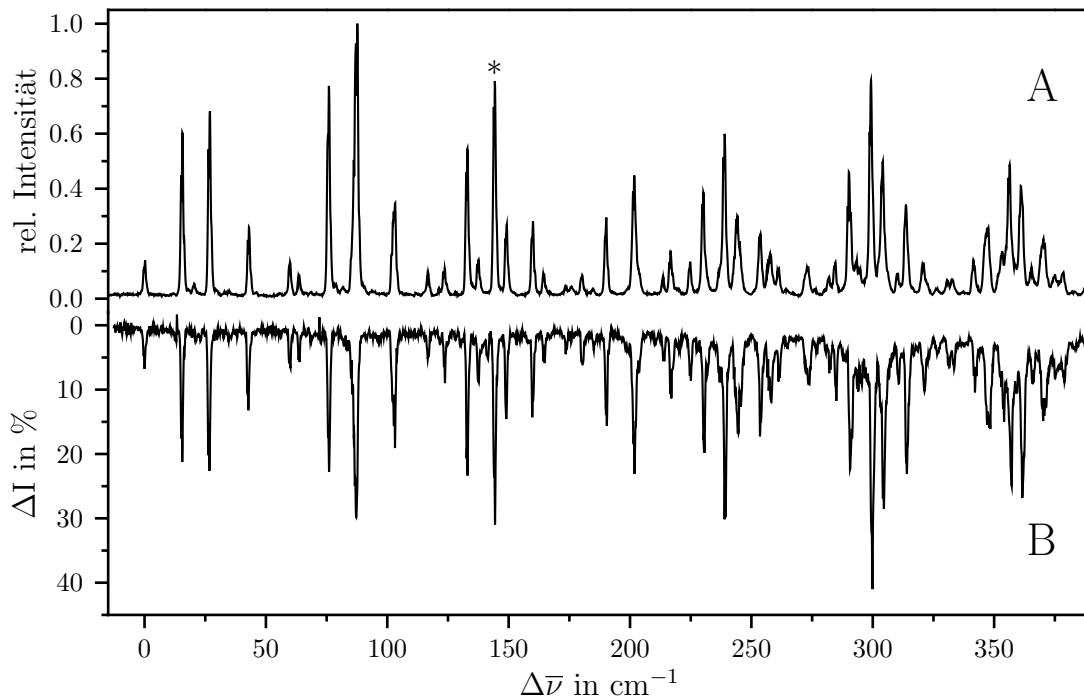


Abb. 6.23: Fluoreszenz-Anregungs- (A) und Doppelresonanzspektrum (B) von 8-PhPM im Überschall-Düsenstrahl. Alle Linien erscheinen auch im OODR-Spektrum als Dip. Frequenz des Sättigungslasers: 20541 cm^{-1} (gekennzeichnet mit *). Durchstimmbereich des Abfragelasers: 20384 bis 20810 cm^{-1} .

durchgestimmt. Gemessen wurden zwei Sequenzen, wobei während der ersten Sequenz eine Sättigung des Übergangs bei 20541 cm^{-1} stattfand, während der zweiten nicht. Die Differenz der beiden resultierenden Anregungsspektren liefert das Doppelresonanzspektrum. Auch hier konnte ein gutes Signal/Rausch-Verhältnis von 34 erreicht werden. Die Halbwertsbreite der Banden beträgt 1.2 cm^{-1} . In der Abbildung ist die Frequenzachse auf die Position des Ursprungs bezogen, die Ordinate im OODR-Spektrum gibt die relative Intensität der Dips an. Nahezu alle Schwingungsbanden aus dem Anregungsspektrum weisen Dips im Doppelresonanzspektrum auf. Einige wenige Linien in der Nähe des Ursprungs sind nur im Anregungsspektrum zu sehen, sie werden heißen Banden zugeordnet, was in Tabelle 6.6 vermerkt ist. Alle weiteren Übergänge gehen jedoch von einem gemeinsamen Grundzustand aus. Sie sind somit den Schwingungsmoden im angeregten Zustand einer einzigen Spezies zu ordnen.

Zusätzlich zur Spektroskopie im Düsenstrahl wurde PhPM in Helium-Tröpfchen eingebettet untersucht. Gasförmiges Helium wurde durch die auf 21.7 K gekühlte Düse mit einem Druck von $p_0=80\text{ bar}$ ins Vakuum expandiert. Als Laserfarbstoff diente Coumarin 102 und der Farbstofflaser wurde mit einer Wellenlänge von 355 nm (Nd:YAG) gepumpt. Er wurde ohne Verstärkerküvette betrieben und zusätzlich abgeschwächt, um die Übergänge nicht zu sättigen.

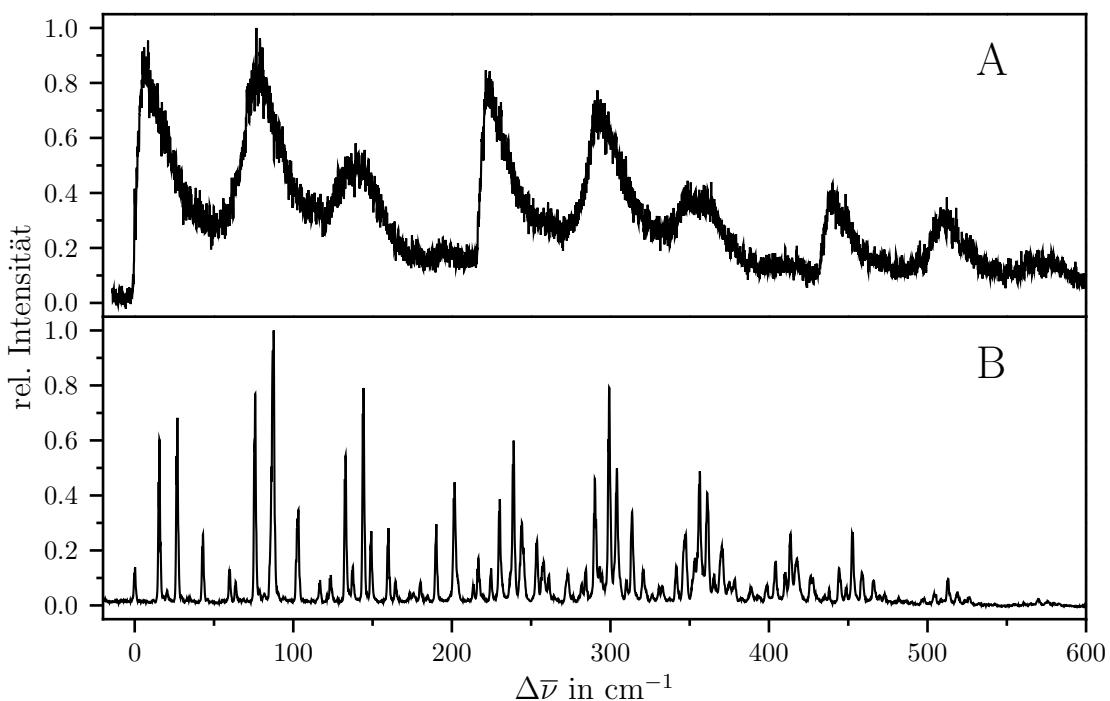


Abb. 6.24: Vergleich der Fluoreszenz-Anregungsspektren von 8-PhPM in Helium-Tröpfchen (A) und Düsenstrahl (B).

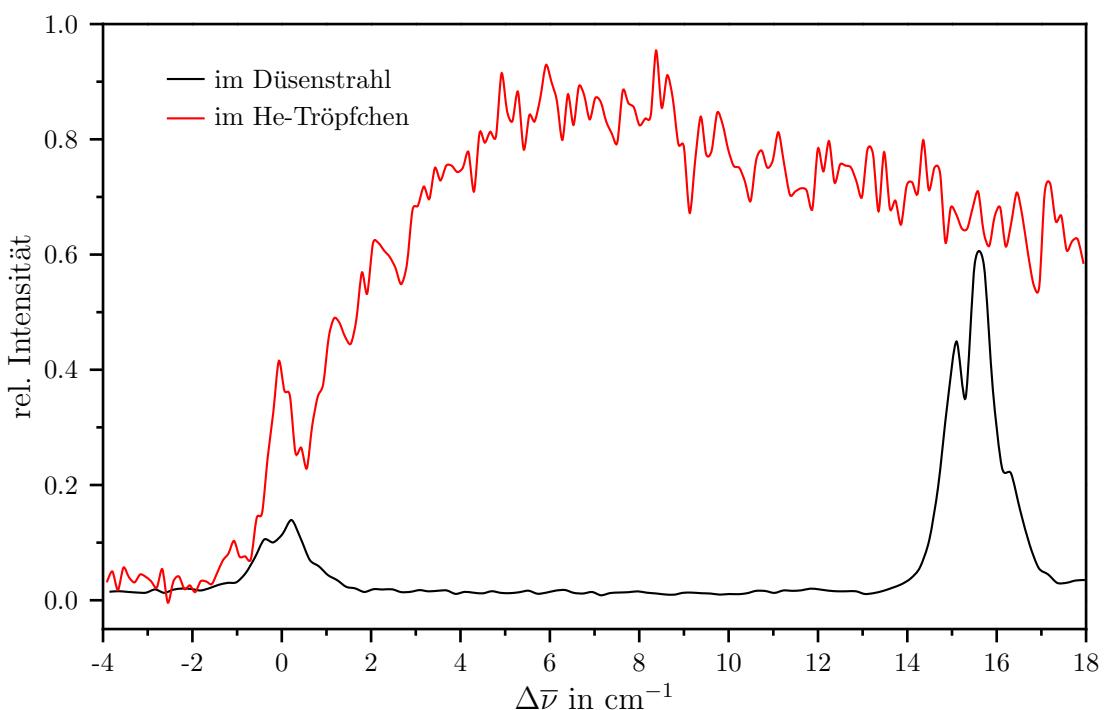


Abb. 6.25: Vergleich der hochaufgelösten 0_0^0 -Banden im Fluoreszenz-Anregungsspektrum von 8-PhPM in Düsenstrahl und Helium-Tröpfchen.

Die Detektion der integralen Fluoreszenz erfolgte mit einem gekühlten Photomultiplier (R943-02, Hamamatsu) mit Verstärker (VT 120, ORTEC), vor dem ein Kantenfilter OG505 angebracht war. Als optimale Ofentemperatur erwies sich 23°C. Das Anregungsspektrum wurde im Bereich 491.3 nm bis 469.8 nm (20354 bis 21286 cm⁻¹) mit einer Auflösung von 0.003 nm und einer Mittelung über 30 Datenpunkte aufgenommen.

Das Spektrum von PhPM in Helium-Tröpfchen (A) ist in Abbildung 6.24 zusammen mit dem Düsenstrahlspektrum (B) dargestellt. Die Bande bei 20368.6 cm⁻¹ (490.95 nm) wird dem Ursprung zugeordnet. Der 0_0^0 -Übergang von PhPM in Helium-Tröpfchen ist im Gegensatz zum freien Molekül im Düsenstrahl um 29 cm⁻¹ zu niedrigerer Energie verschoben. Ein Vergleich der Anregungsspektren zeigt eine deutliche Verbreiterung der Schwingungsbanden von PhPM in Helium-Tröpfchen, der Ursprung stellt den einzigen scharfen Übergang im Spektrum dar. Das Helium-Tröpfchen-Spektrum kann als Einhüllende der Übergänge im Düsenstrahl-Spektrum angesehen werden, nur die Intensitätsverhältnisse sind nicht exakt wiedergegeben. Aufgrund der Verbreiterung der Banden ist auch das Signal/Rausch-Verhältnis mit ca. 18 um einiges schlechter als im Düsenstrahl. Abbildung 6.25 zeigt einen Vergleich der jeweiligen hochauflösten 0_0^0 -Banden. Die Halbwertsbreite des Ursprungs in Helium-Tröpfchen ist aufgrund der besseren Kühl eigenschaften etwas geringer. An den Ursprung schließt direkt die erste breite Bande an.

Abbildung 6.26 zeigt das schwingungsaufgelöste Fluoreszenz-Anregungsspektrum von 8-PhPM im Detail. Einige Übergänge sind nummeriert, zusätzlich sind Progressionen von Liniengruppen markiert. Das Spektrum weist sehr viele Schwingungsübergänge im niederfrequenten Bereich auf. Ab etwa 200 cm⁻¹ kurzwellig vom Ursprung sind deutlich Überlappungen der Banden zu sehen. Die Nummerierung der Peaks, ihre absoluten Frequenzen $\bar{\nu}$, die auf den Ursprung bezogenen Frequenzen $\Delta\bar{\nu}$, ihre relativen Intensitäten und ein Zuordnungsvorschlag sind in Tabelle 6.6 aufgelistet. Auffällig im Spektrum ist eine Gruppe von niederfrequenten Übergängen ausgehend vom Ursprung, deren Banden sich bei 15.5, 26.9, 43.0 und 63.7 cm⁻¹ befinden. Der Übergang bei 15.5 cm⁻¹ wird in der Tabelle als Schwingungsmodus L bezeichnet, die anschließenden Banden bilden eine anharmonische Progression dieser Mode. Sie wiederholt sich in Kombination mit höherfrequenten Schwingungen, was in der Abbildung des Spektrums angedeutet ist.

Weiterhin können die Grundschwingungen A, B und C zugeordnet werden. Mode A_0^1 hat eine Schwingungsfrequenz von 60 cm⁻¹ und wird der Torsionsschwingung der Phenyl-Gruppe zugeordnet. Dies steht im Einklang mit den quantenmechanischen Berechnungen von Kee et al. [83]. Die Fünfer-Struktur taucht in Kombination mit dieser Mode auf, ebenso in Kombination mit ihrer verdoppelten (117 cm⁻¹, A_0^2) und verdreifachten (174 cm⁻¹, A_0^3). Mode A_0^1 zeigt eine harmonische Progression im Spektrum. Schwingung B_0^1 (bei etwa 122 cm⁻¹) weist eine sehr geringe Intensität auf, so dass sie im Spektrum nicht zu sehen ist, aber ihre Kombination mit der niederfrequenten Mode L ($B_0^1L_0^1$) ist erkennbar.

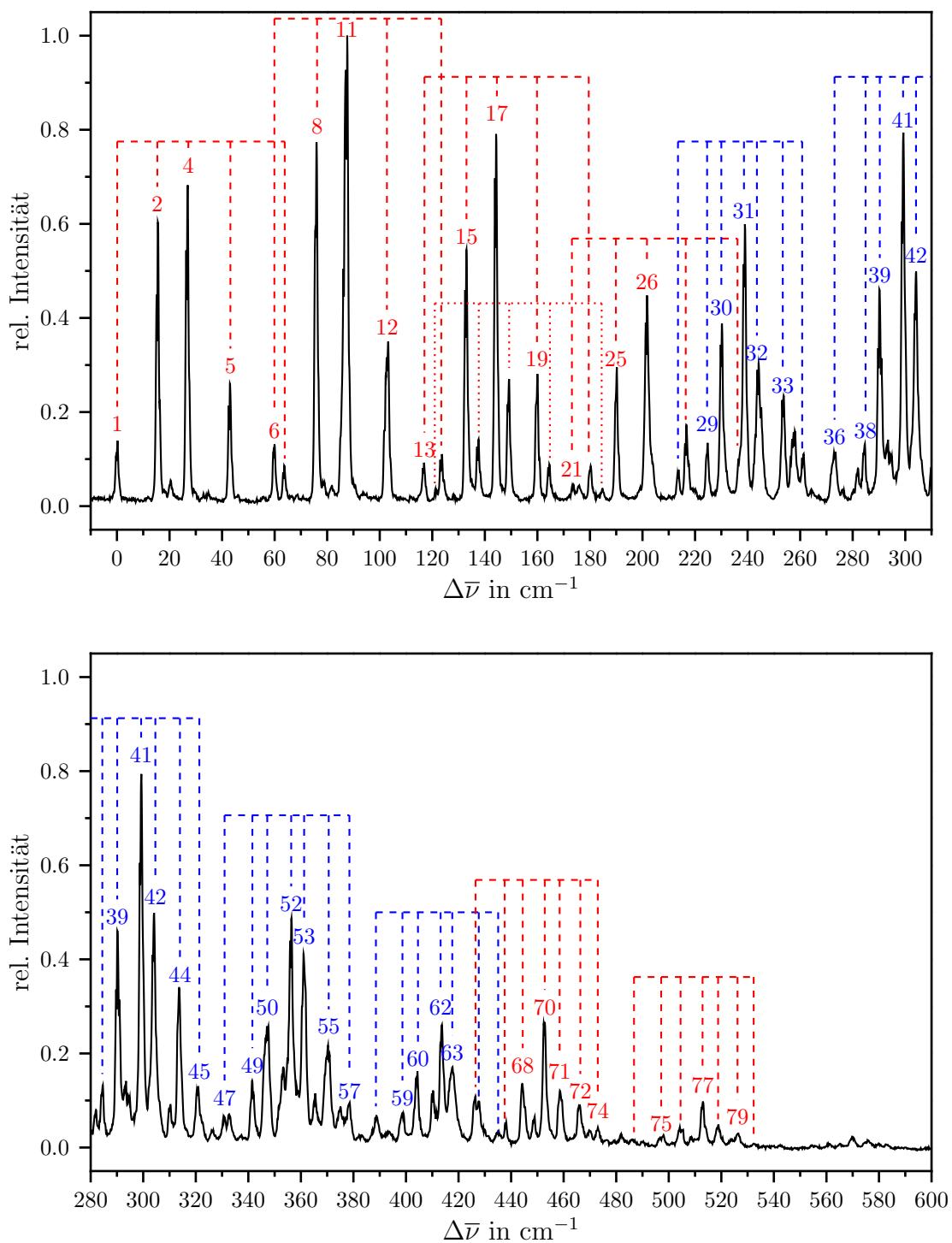


Abb. 6.26: Schwingungsaufgelöstes Fluoreszenz-Anregungsspektrum von 8-PhPM im Düsenstrahl im Detail (-10 bis 600 cm⁻¹).

Die Bande bei 214 cm^{-1} kann einer weiteren Grundschwingung C_0^1 zugeordnet werden, die auch in verschiedenen Kombinationen mit Mode A_0^1 auftritt: C_0^1 , $C_0^1A_0^1$, $C_0^1A_0^2$, $C_0^1A_0^3$ und $C_0^2A_0^1$. Diese treten wiederum in Kombination mit einer Liniengruppe auf, die auf den ersten Blick der Mode L ähnelt, aber andere Linienabstände und Intensitätsverhältnisse aufweist. Ab etwa 250 cm^{-1} kurzwellig von der Ursprungsbande gestaltet sich die Zuordnung aufgrund Überlappungen der Banden schwieriger. Im niederfrequenten Bereich des Anregungsspektrum können jedoch nahezu alle Peaks den beschriebenen Progressionen und Kombinationen verschiedener Schwingungsmoden zugeordnet werden.

Im Anregungsspektrum von 8-PhPM in Helium-Tröpfchen kann die niederfrequente Schwingungsmodus L nicht aufgelöst werden, die zugehörigen Banden sind verbreitert. Dies weist auf eine Dämpfung dieser Mode durch die Helium-Tröpfchen-Umgebung hin. Im Gegensatz zur niederfrequenten Mode von BDP erfolgt diese Dämpfung nicht vollständig, sondern führt nur zu einer Verbreiterung der Übergänge. Mode A_0^1 und ihre Progression ist jedoch deutlich sichtbar, ebenso wie ihre Kombinationen mit der Schwingungsmodus C_0^1 .

Peaknr.	$\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$	$\Delta\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$	rel. Int.	Zuordnung
c	20356.4	-40.8	0.04	heiße Bande
b	20375.2	-22.0	0.02	heiße Bande
a	20378.6	-18.6	0.03	heiße Bande
1	20397.1	0.0	0.14	$0_0^0, L_0^0$
2	20412.6	15.5	0.59	L_0^1
3	20417.6	20.5	0.06	heiße Bande
4	20424.0	26.9	0.67	L_0^2
5	20440.1	43.0	0.25	L_0^3
6	20457.0	59.9	0.14	$A_0^1L_0^0$
7	20460.8	63.7	0.09	L_0^4
8	20473.0	75.9	0.77	$A_0^1L_0^1$
9	20475.8	78.7	0.05	heiße Bande
10	20478.9	81.8	0.05	heiße Bande
11	20484.5	87.3	1.00	$A_0^1L_0^2$
12	20500.1	103.0	0.35	$A_0^1L_0^3$
13	20513.9	116.7	0.09	$A_0^2L_0^0$
14	20520.6	123.4	0.11	$A_0^1L_0^4$
15	20530.0	132.9	0.54	$A_0^2L_0^1$
16	20534.6	137.5	0.14	$B_0^1L_0^1$
17	20541.4	144.2	0.80	$A_0^2L_0^2$
18	20546.2	149.1	0.27	$B_0^1L_0^2$

Tab. 6.6: Schwingungsfrequenzen des 8-PhPM im angeregten Zustand im Düsenstrahl.

Peaknr.	$\bar{\nu}$ / cm ⁻¹	$\Delta\bar{\nu}$ / cm ⁻¹	rel. Int.	Zuordnung
19	20557.1	159.9	0.27	$A_0^2L_0^3$
20	20561.7	164.5	0.09	$B_0^1L_0^3$
21	20570.7	173.5	0.05	$A_0^3L_0^0$
22	20573.0	175.9	0.05	
23	20577.3	180.2	0.08	$A_0^2L_0^4$
24	20581.8	184.7	0.04	$B_0^1L_0^4$
25	20587.4	190.2	0.29	$A_0^3L_0^1$
26	20598.8	201.7	0.44	$A_0^3L_0^2$
27	20610.7	213.6	0.08	$C_0^1L_0^0$
28	20613.9	216.8	0.17	$A_0^3L_0^3$
29	20621.9	224.8	0.14	
30	20627.3	230.2	0.39	
31	20636.0	238.9	0.60	($A_0^3L_0^4$; Schulter)
32	20641.2	244.0	0.30	
33	20650.7	253.6	0.23	
34	20654.5	257.4	0.16	
35	20658.3	261.2	0.11	
36	20670.3	273.1	0.11	$C_0^1A_0^1$
37	20679.0	281.9	0.08	
38	20681.6	284.5	0.13	
39	20687.4	290.3	0.45	
40	20691.2	294.1	0.13	
41	20696.5	299.4	0.79	
42	20701.2	304.1	0.50	
43	20707.3	310.1	0.09	
44	20710.9	313.8	0.34	
45	20717.9	320.8	0.13	
46	20723.6	326.4	0.04	
47	20728.0	330.9	0.06	$C_0^1A_0^2$
48	20729.9	332.8	0.07	
49	20738.7	341.6	0.14	
50	20744.1	347.0	0.26	
51	20750.4	353.3	0.17	
52	20753.4	356.3	0.48	
53	20758.3	361.2	0.41	
54	20762.6	365.4	0.12	
55	20767.5	370.4	0.22	

Tab. 6.6: Schwingungsfrequenzen des 8-PhPM im angeregten Zustand im Düsenstrahl.

Peaknr.	$\bar{\nu}$ / cm $^{-1}$	$\Delta\bar{\nu}$ / cm $^{-1}$	rel. Int.	Zuordnung
56	20772.0	374.9	0.09	
57	20775.5	378.4	0.10	
58	20785.9	388.8	0.07	C $_0^1$ A $_0^3$
59	20795.8	398.7	0.08	
60	20801.4	404.2	0.16	
61	20807.4	410.3	0.12	
62	20810.8	413.6	0.26	
63	20814.7	417.6	0.18	
64	20823.3	426.2	0.11	C $_0^2$
65	20824.9	427.7	0.10	
66	20832.2	435.0	0.04	
67	20835.2	438.0	0.06	
68	20841.6	444.4	0.14	
69	20845.8	448.7	0.07	
70	20849.9	452.7	0.27	
71	20855.8	458.7	0.12	
72	20863.2	466.1	0.09	
73	20867.0	469.9	0.04	
74	20870.0	472.9	0.04	
75	20894.3	497.2	0.03	
76	20901.7	504.6	0.05	
77	20910.1	513.0	0.10	
78	20916.0	518.9	0.05	
79	20923.6	526.4	0.03	
80	20967.3	570.1	0.02	
81	20973.1	576.0	0.02	

Tab. 6.6: Schwingungsfrequenzen des 8-PhPM im angeregten Zustand im Düsenstrahl.

6.3.2 Dispergierte Emission

Von 8-PhPM im Überschall-Düsenstrahl wurden SVL-Fluoreszenzspektren bei verschiedenen Anregungsfrequenzen $\bar{\nu}_{\text{exc}}$ aufgenommen, um Schwingungsmoden im Grundzustand zu ermitteln. Dabei wurde PhPM unter den gleichen Bedingungen wie bei der Aufnahme von Anregungsspektren expandiert. Die nach der Anregung auftretende Fluoreszenz bildete man auf den 200 bzw. 100 μm breiten Eintrittsspalt des Spektrographen ab, zerlegte sie spektral mit einem Gitter mit 1200 Linien/mm und detektierte sie mit einer CCD-Kamera. Die Triggerung von Düse und Laser erfolgte mit 10 Hz, Spektren wurden mit einer Akkumulationszeit von 15 x 60 s im Full-Vertikal-Binning-Modus und mit Hintergrundkorrektur aufgenommen. SVL-Fluoreszenzspektren nach Anregung vier intensiver Schwingungssatelliten sind in Abbildung 6.27 zu sehen. Die Skalierung der Abszisse $\Delta\bar{\nu}$ bezieht sich auf die Anregungsfrequenz $\bar{\nu}_{\text{exc}}$. $\Delta\bar{\nu}_{\text{exc}} = \bar{\nu}_{\text{exc}} - \bar{\nu}_{0^0}$ ist die Überschussenergie. Das teilweise intensive Signal bei $\Delta\bar{\nu} = 0 \text{ cm}^{-1}$ ist Laserstreulicht, das möglicherweise einen Übergang in den Schwingungsgrundzustand des S_0 verdeckt. Alle aufgenommenen SVL-Spektren weisen im Bereich 0 cm^{-1} bis 750 cm^{-1} einen breiten Untergrund auf. In Abbildung 6.27 sind nur die dispergierten Emissionsspektren nach Anregung intensiver Schwingungsübergänge gezeigt. Werden weniger intensive Übergänge, wie zum Beispiel die 0^0 -Bande angeregt, sind so gut wie keine Strukturen innerhalb der breiten Bande zu erkennen. Je intensiver die angeregte Schwingungsmoden ist, desto mehr scharfe Übergänge treten heraus. Die Verbreiterung der Spektren resultiert vermutlich aus der ungenügenden Auflösung der einzelnen Schwingungsbanden. Eine weitere breite, aber viel schwächere und immer völlig unstrukturierte Bande sieht man bei etwa 1400 cm^{-1} . Beide breite Banden wandern bei Erhöhung der Überschussenergie etwas ins Langwellige.

Linienpositionen und relative Intensitäten der Banden im Spektrum sind für die verschiedenen Überschussenergien in Tabelle 6.7 aufgelistet. In der ersten Spalte wird der Mittelwert der Bandenpositionen angegeben. Die Linienpositionen der SVL-Spektren für verschiedene Anregungsfrequenzen stimmen im Rahmen der Messgenauigkeit gut überein. Daher kann eine auf die Anregung folgende Relaxation in den Schwingungsgrundzustand des S_1 ausgeschlossen werden, da dann die relativen Übergangspositionen $\Delta\bar{\nu}$ um den Betrag der Überschussenergie verschoben sein müssten.

Die dispergierten Emissionsspektren nach Anregung der Banden bei $0+15.5 \text{ cm}^{-1}$ und $0+26.9 \text{ cm}^{-1}$ weisen identische Peakpositionen und Intensitäten auf. Die emittierenden Zustände müssen sehr ähnlich sein. Die niederfrequenteste Bande befindet sich bei $\Delta\bar{\nu}=60 \text{ cm}^{-1}$, sie wird mit a_0^1 bezeichnet und entspricht mit großer Wahrscheinlichkeit der Schwingungsmoden A_0^1 im ersten elektronisch angeregten Zustand. Sie kann der Torsion der Phenyl-Gruppe im Grundzustand zugeordnet werden. Eine harmonische Progression dieser Mode ist auch in den SVL-Fluoreszenzspektren zu erkennen.

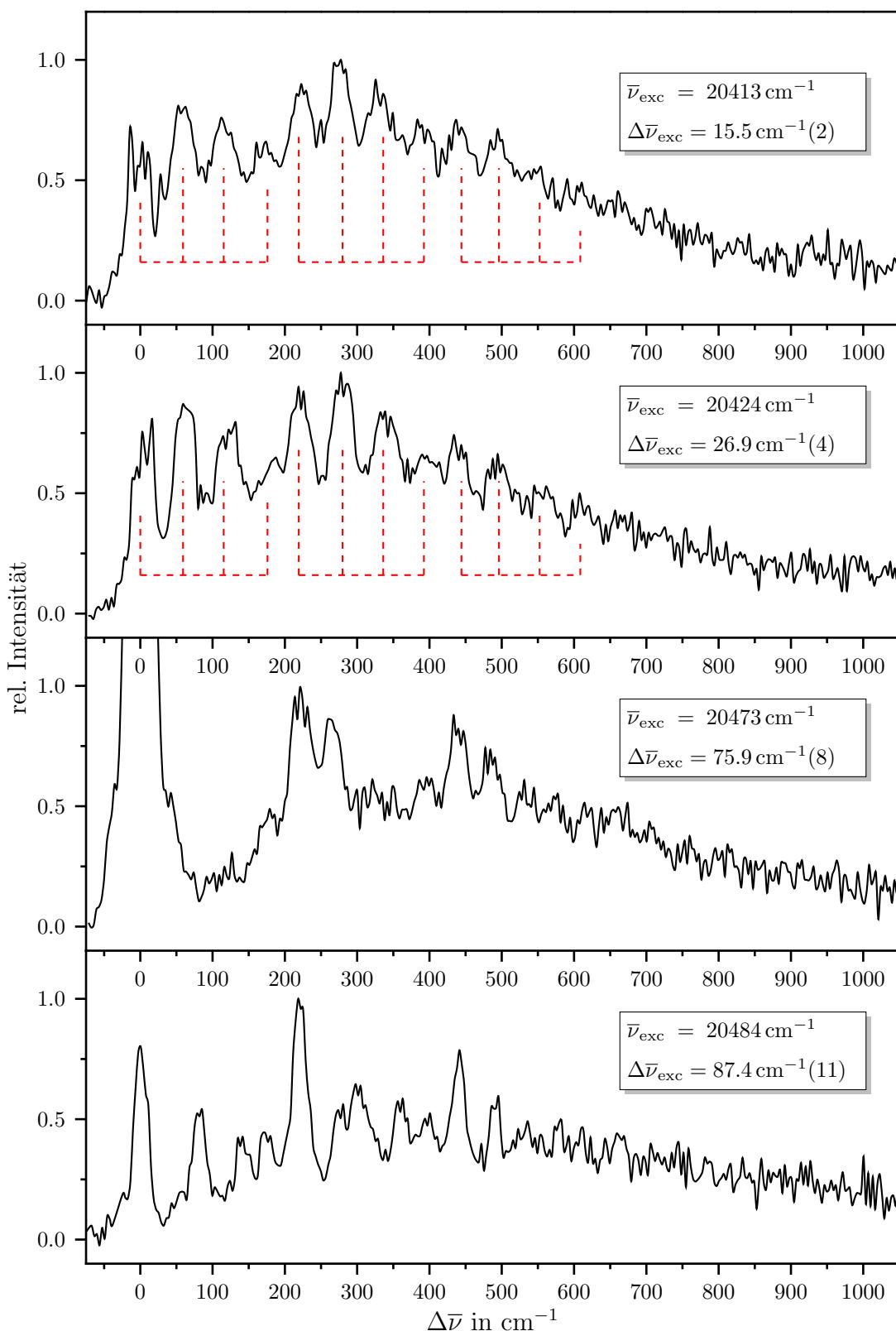


Abb. 6.27: SVL-Fluoreszenzspektren von 8-PhPM im Überschall-Düsenstrahl bei verschiedenen Anregungsfrequenzen $\bar{\nu}_{\text{exc}}$ und Überschussenergien $\Delta\bar{\nu}_{\text{exc}}$.

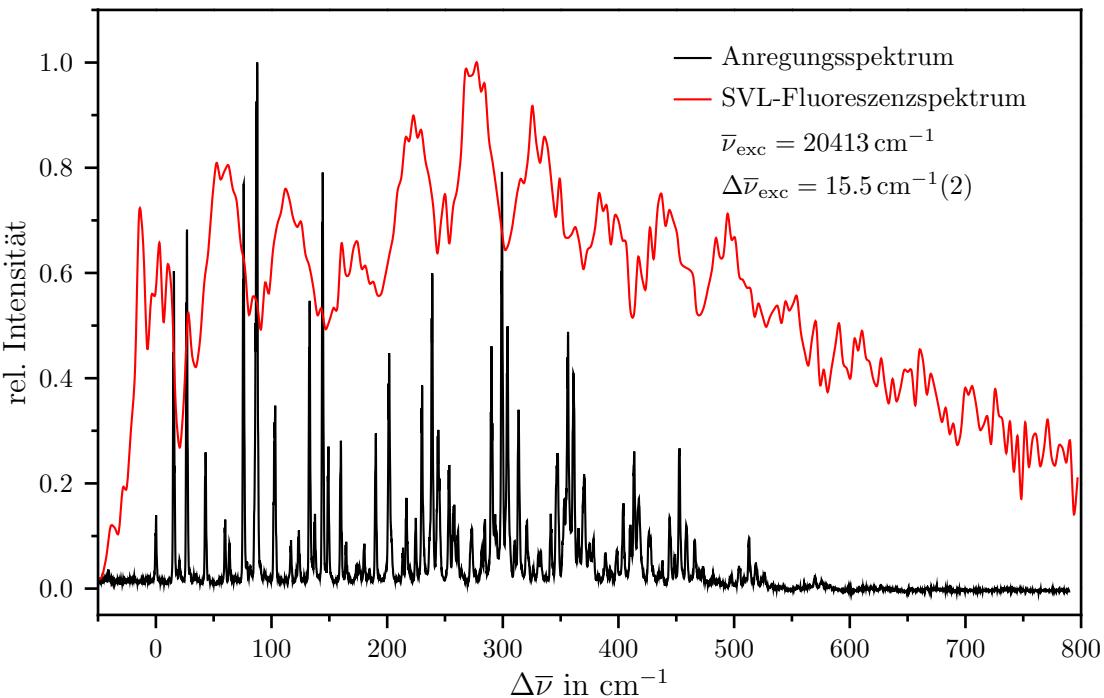


Abb. 6.28: Vergleich von Anregungsspektrum und SVL-Fluoreszenzspektrum unter Anregung der Schwingung bei $\Delta\bar{\nu}=15.5 \text{ cm}^{-1}(2)$ von 8-PhPM im Düsenstrahl.

Mode C_0^1 von PhPM im angeregten Zustand findet ebenfalls eine Entsprechung im Grundzustand. Der Übergang bei $\Delta\bar{\nu}= 222 \text{ cm}^{-1}$ wird dieser Mode c_0^1 zugeordnet. Wie im Anregungsspektrum existieren Kombinationen dieser Mode mit der Schwingungs-mode a_0^1 . Die Progressionen und Kombinationen sind in den entsprechenden Spektren eingezzeichnet. Die dispergierten Emissionsspektren weisen große Ähnlichkeit mit dem Anregungsspektrum auf. Um dies zu verdeutlichen, ist in Abbildung 6.28 das SVL-Fluoreszenzspektrum nach Anregung der Schwingung bei $0+15.5 \text{ cm}^{-1}$ zusammen mit dem Anregungsspektrum von 8-PhPM im Überschall-Düsenstrahl dargestellt.

Fast alle Schwingungsbanden im Emissionsspektrum können einer Grundschatzung oder Kombinationen von Grundschatzungen im angeregten Zustand zugeordnet werden, was in Tabelle 6.8 zusammengefasst ist. Mit diesen Grundschatzungen kombiniert im Anregungsspektrum immer die niederfrequente Mode L. Dies ist jedoch in den Emissionsspektren nicht zu sehen. Entweder ist diese Mode im Grundzustand nicht existent oder sie kann in den Emissionsspektren nicht aufgelöst werden, was vermutlich eher der Fall ist. Die Mode mit einer Schwingungsfrequenz von 60 cm^{-1} (A bzw. a) ist in beiden Spektren die auffälligste Mode. Eine derartige Ähnlichkeit von Anregungs- und Emissionsspektren weist darauf hin, dass sich Molekülgeometrie und Molekülsymmetrie bei elektronischer Anregung nur wenig ändern, wenn zusammen mit der elektronischen Anregung eine Anregung der niederfrequenten Schwingung L erfolgt.

Betrachten wir nun die dispergierte Emission nach Anregung der Schwingungen bei $0+75.9\text{ cm}^{-1}$ ($0+15.5\text{ cm}^{-1}+60\text{ cm}^{-1}$) und $0+87.4\text{ cm}^{-1}$ ($0+27\text{ cm}^{-1}+60\text{ cm}^{-1}$). Auch diese beiden Spektren ähneln sich, weisen aber im Gegensatz zu den Spektren nach Anregung der Banden bei $0+15.5\text{ cm}^{-1}$ und $0+26.9\text{ cm}^{-1}$ andere Intensitätsverhältnisse auf. Außerdem sind einige Übergänge nicht zu sehen, während andere neu auftauchen. Sehr intensiv sind in diesen Spektren die Übergänge zu sehen, die der Schwingungsmoden c_0^1 (222 cm^{-1}) und ihrer verdoppelten (c_0^2 , 439 cm^{-1}) entsprechen. Zusätzlich ist im SVL-Spektrum nach Anregung bei $0+87.4\text{ cm}^{-1}$ eine intensive niederfrequente Bande bei $\Delta\bar{\nu}=76\text{ cm}^{-1}$ zu erkennen, die man einer Kombination von Schwingung a_0^1 mit einer niederfrequenten Mode l_0^1 mit der Schwingungsfrequenz von 16 cm^{-1} zuordnen könnte. Dies deutet auf die Existenz der Mode l_0^1 hin, die damit der Grundzustandsmode L_0^1 entspräche.

Emissionsspektren von 8-PhPM in Helium-Tröpfchen konnten nicht aufgenommen werden, da aufgrund der Verbreiterung der Übergänge im Anregungsspektrum kein genügend großes Fluoreszenzsignal erreicht werden konnte, um eine spektrale Zerlegung der Fluoreszenz durchzuführen.

$\bar{\nu}_{\text{exc}}$	20413 cm $^{-1}$	20424 cm $^{-1}$	20473 cm $^{-1}$	20484 cm $^{-1}$
$\Delta\bar{\nu}_{\text{exc}}$	15.5 cm $^{-1}$	26.9 cm $^{-1}$	75.9 cm $^{-1}$	87.4 cm $^{-1}$
Peaknr.	2	4	8	11
<hr/>				
Mittelwert	$\Delta\bar{\nu}$	rel. Int.	$\Delta\bar{\nu}$	rel. Int.
60	58	0.81	61	0.87
76				76 0.54
117	114	0.77	119	0.79
141				141 0.39
177	172	0.66	183	0.65
222	224	0.91	220	0.95
265			265	0.88
283	277	1.00	280	1.00
335	330	0.92	339	0.84
360				360 0.56
395	390	0.75	398	0.66
439	440	0.75	439	0.75
490	493	0.73	493	0.68
			485	0.76
			489	0.48

Tab. 6.7: Schwingungsfrequenzen des 8-PhPM im Düsenstrahl im Grundzustand.

S ₀		S ₁	
$\Delta\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$	Zuordnung	$\Delta\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$	Zuordnung
60	a_0^1	60	A_0^1
76	$a_0^1 + 16 \text{ cm}^{-1}$	76	$A_0^1 L_0^1$
117	a_0^2	117	A_0^2
141	$a_0^2 + 27 \text{ cm}^{-1}$? oder b_0^1	144	$A_0^2 L_0^2$
177	a_0^3	174	A_0^3
222	c_0^1	214	C_0^1
265	d_0^1 ?		
283	$c_0^1 a_0^1$ oder b_0^2	273	$C_0^1 A_0^1$
335	$c_0^1 a_0^2$	331	$C_0^1 A_0^2$
360			
395	$c_0^1 a_0^3$	389	$C_0^1 A_0^3$
439	c_0^2	426	C_0^2
490	$c_0^2 a_0^1$		

Tab. 6.8: Vergleich der Schwingungsfrequenzen von 8-PhPM im Düsenstrahl im Grundzustand und im ersten elektronisch angeregten Zustand.

6.3.3 Quantenmechanische Rechnungen an 8-PhPM

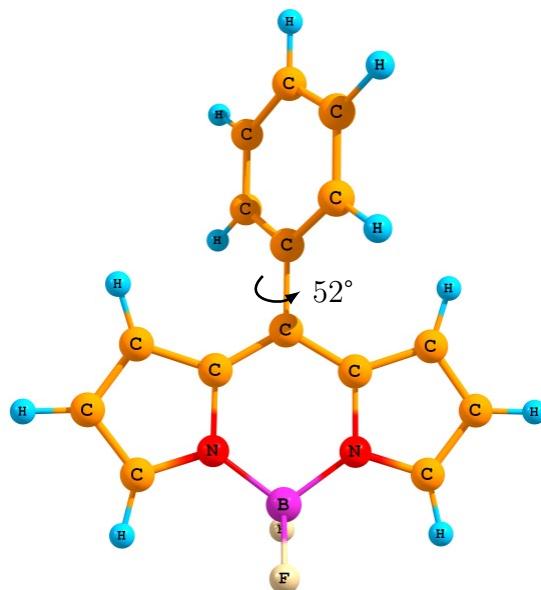


Abb. 6.29: Optimierte Geometrie von 8-PhPM im Grundzustand, berechnet mit DFT/B3LYP, Basissatz: 6-31G**. Der Phenylring steht in einem Winkel von 52° zum Molekülgerüst.

An 8-PhPM wurden verschiedene quantenmechanische Berechnungen durchgeführt. Verwendung fand das Programm Paket PCGamess [63]. Zunächst erfolgte eine Geometrieeoptimierung mittels der Dichtefunktionaltheorie (DFT), dem Funktional B3LYP und dem Basissatz 6-31G**. Die optimierte Geometrie von PhPM im Grundzustand ist in Abbildung 6.29 zu sehen. Das Molekül weist C₂-Symmetrie auf. Der dihedrale Winkel zwischen dem starren Molekülgerüst und der Phenyl-Gruppe an Position 8 wurde durch die Berechnung zu 52° bestimmt. Der Phenyl-Substituent ist also nicht coplanar zur Molekülebene. Der Grund dafür sind vermutlich sterische Wechselwirkungen mit den Wasserstoffatomen an Position 1 und 7. Befinden sich an diesen Positionen größere Substituenten, wie zum Beispiel Methyl-Gruppen, führt dies zu einer Verdrehung der Phenyl-Gruppe bis zu einer fast senkrechten Stellung. Je weiter der aromatische Substituent aus der Ebene gedreht ist, desto weniger resonante Wechselwirkungen sind zwischen ihm und dem Chromophor möglich.

Mit der optimierten Geometrie als Ausgangspunkt wurde ein relaxierter Scan durchgeführt. Dabei stimmte man den Diederwinkel zwischen Phenyl-Gruppe und Chromophor zwischen 0° und 180° mit einer Schrittweite von 3° durch. An jedem dieser Punkte wurde eine Geometrieeoptimierung des restlichen Moleküls im Grundzustand durchgeführt. Trägt man die Grundzustandsenergie des Moleküls als Funktion des Diederwinkels auf, erhält man die Potentialkurve für die Torsion des Phenylrings. Die Berechnung der Energien für den ersten elektronisch angeregten Zustand erfolgte mittels der TD-

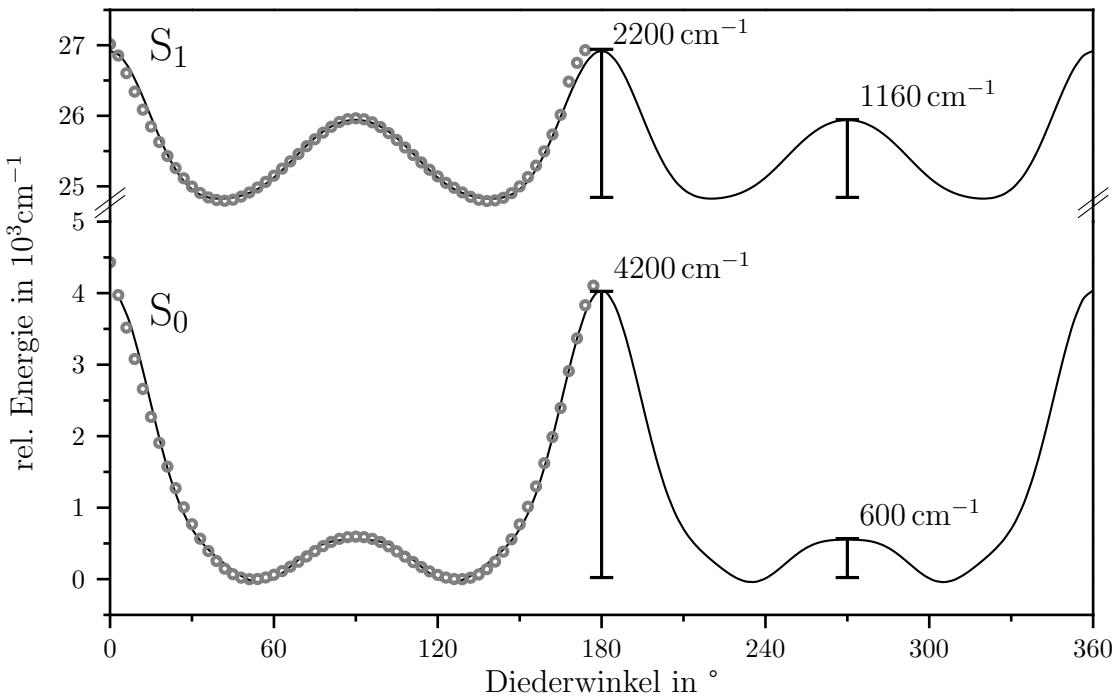


Abb. 6.30: Mit B3LYP/6-31G** berechnete Potentialkurven (\circ) für die Phenyltorsion in S_0 und S_1 und ihr Fit mit der Funktion $V(\phi) = V_0 + \sum_{k=1} V_k \cdot \cos(k\phi)$. Minima befinden sich im S_0 bei 52° und 128° , im S_1 bei 42° und 138° .

(time dependent)-DFT (B3LYP, 6-31G**). Für jeden berechneten Punkt des Grundzustandspotentials wird die Energie des senkrechten Übergangs zum angeregten Zustand bestimmt. Im angeregten Zustand konnte keine Relaxation der Geometrie berücksichtigt werden, da diese Option in der verwendeten PCGamess-Version nicht implementiert ist. Die berechneten Potentialkurven für die elektronischen Zustände S_0 und S_1 sind in Abbildung 6.30 dargestellt. An diese Kurven kann ein Fit durchgeführt werden [88], wobei als Fitfunktion das Potential des eindimensionalen Rotators verwendet wird (siehe Kap. 3.1, Gl. 3.3):

$$V(\phi) = V_0 + \sum_{k=1} V_k \cdot \cos(k\phi) \quad (6.1)$$

Der Torsionswinkel wird mit ϕ bezeichnet. Da die Phenyl-Gruppe ein Kreisel mit C_2 -Symmetrie ist, kommen für k nur gerade Zahlen $2, 4, 6, \dots$ in Frage. V_k sind die durch den Fit ermittelten Potentialparameter.

Die Kurven der gefitteten Funktionen sind in Abbildung 6.30 ebenfalls eingezzeichnet. Im Laufe einer Drehung der Phenyl-Gruppe um 360° werden vier Minima durchlaufen, was durch die Symmetrie des Phenyl-Substituenten und des Chromophors bedingt ist. Für die Barrieren bei 0° bzw. 180° sind vor allem sterische Wechselwirkungen der Phenyl-Gruppe mit den benachbarten Wasserstoffatomen verantwortlich, da der Substituent bei diesen Drehwinkeln in der selben Ebene wie das Molekülgerüst liegt. Ebenso sind Barrieren bei

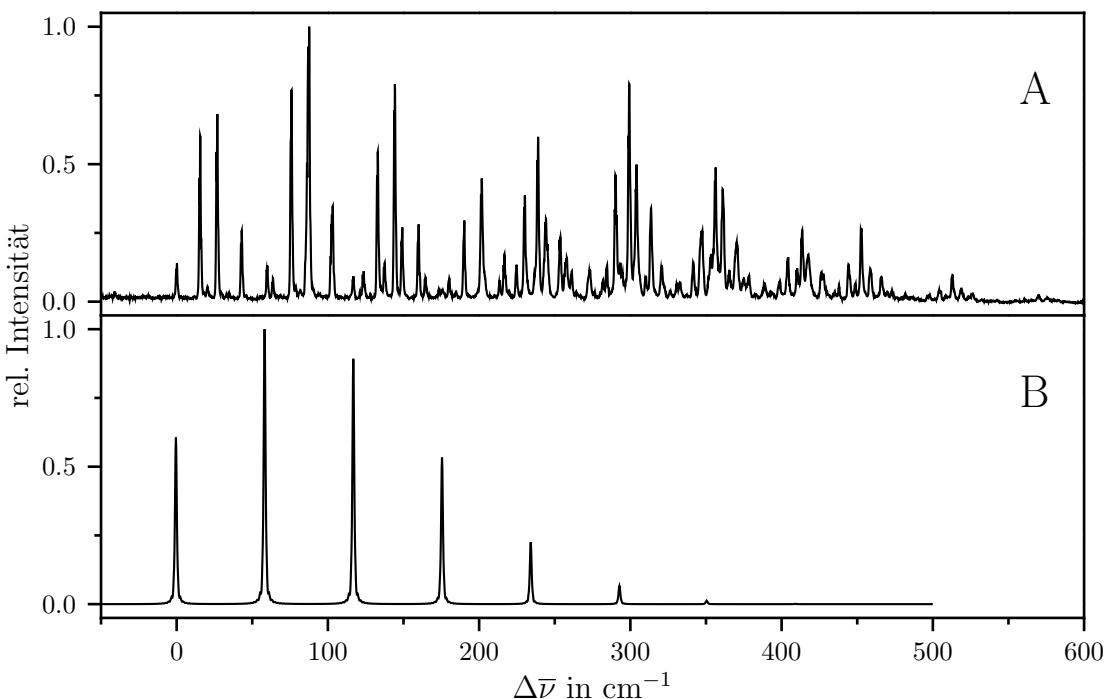


Abb. 6.31: Experimentelles (A) und simulierte (B) Anregungsspektrum von 8-PhPM im Überschall-Düsenstrahl. Für die Simulation wurden die Rotationskonstanten $B(S_0) = 0.20 \text{ cm}^{-1}$ und $B(S_1) = 0.21 \text{ cm}^{-1}$ verwendet. Die Intensitätsverhältnisse der Progression der Torsionsmode A im ersten elektronisch angeregten Zustand mit einer Frequenz von 60 cm^{-1} können gut simuliert werden.

einer senkrechten Anordnung von Aryl-Rest und Chromophor, also einem Diederwinkel von 90° zu finden. Hier überwiegt die Tatsache, dass in einer derartigen Konformation keine Resonanzstabilisierung über das gesamte Molekül möglich ist. Die Minima im elektronischen Grundzustand liegen nach der Berechnungen bei einem Diederwinkel von 52° und 128° . Im ersten angeregten Zustand sind die stabilen Konformere bei 42° und 138° zu finden. Die Minima der Potentialkurven verschieben sich bei Anregung etwas und führen daher zu einer leichten Geometrieänderung im angeregten Zustand.

Mit Hilfe eines von B. Dick entwickelten Fortran-Programmes [89] können die berechneten Potentialparameter V_2, V_4, V_6, V_8 optimiert werden, indem ein Fit an die experimentell ermittelten Torsionszustände im elektronischen Grundzustand und im ersten angeregten Zustand durchgeführt wird. Franck-Condon-Faktoren werden dabei nicht berücksichtigt. Zusätzlich wird die Rotationskonstante B benötigt, die die Torsion des Phenylrings relativ zum restlichen Molekül beschreibt. Aus den Koordinaten der optimierten Geometrie des Grundzustandes konnte eine Rotationskonstante von 0.21 cm^{-1} berechnet werden. Dieser Wert wurde auch für den ersten angeregten Zustand verwendet. Die optimierten Potentialparameter für die elektronischen Zustände S_0 und S_1 werden in ein weiteres Fortran-Programm [90] eingegeben, das die zugehörigen Torsionszustände analog der Beschreibung in Kapitel 3.1 berechnet. Des Weiteren werden die entsprechen-

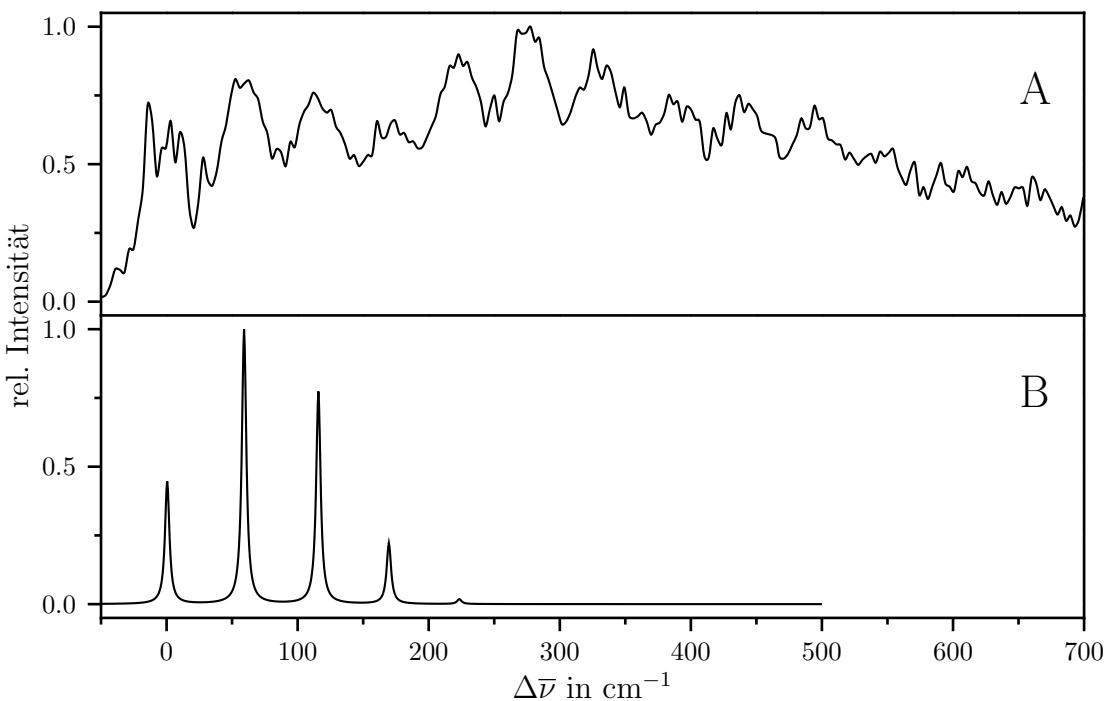


Abb. 6.32: Experimentelles (A) und simuliertes (B) SVL-Spektrum von 8-PhPM im Überschall-Düsenstrahl. Für die Simulation wurden die Rotationskonstanten $B(S_0) = 0.20 \text{ cm}^{-1}$ und $B(S_1) = 0.21 \text{ cm}^{-1}$ verwendet. Im Experiment wurde die Schwingung bei $\Delta\bar{\nu}_{\text{exc}} = 15.5 \text{ cm}^{-1}$ angeregt. Die Intensitätsverhältnisse der Progression der Grundzustandsmode a der Torsion des Phenyl-Rings mit einer Frequenz von 60 cm^{-1} können gut simuliert werden.

den Franck-Condon-Faktoren für Übergänge zwischen den Schwingungszuständen von S_0 und S_1 ermittelt, so dass schließlich das Fluoreszenz-Anregungsspektrum und SVL-Fluoreszenzspektren für die Phenyl-Torsion simuliert werden können. Die Simulationen sind zusammen mit den experimentellen Spektren in den Abbildungen 6.31 und 6.32 dargestellt.

Im experimentellen Anregungsspektrum wurde die Schwingungsmodus A mit einer Frequenz von $\Delta\bar{\nu} = 59.9 \text{ cm}^{-1}$ der Torsionsmodus des Phenyl-Substituenten im angeregten Zustand zugeordnet. Die Obertöne bilden eine harmonische Progression. Das simulierte Spektrum gibt diese Progression gut wieder. Obwohl der Fit nur anhand der experimentellen Peakpositionen durchgeführt wurde, stimmt auch die simulierte Intensitätsverteilung sehr gut mit der experimentellen überein. Dies wird vor allem deutlich, wenn man die simulierten Banden mit den jeweils intensivsten experimentellen Banden der Viererstruktur vergleicht. Im Experiment fällt die Progression etwas schneller ab, auch sind hier die weniger intensiven Banden der Progression aufgrund Überlappungen mit anderen Übergängen nicht mehr zu sehen. Die im experimentellen SVL-Spektrum (Anregung bei $0+15.5 \text{ cm}^{-1}$) erkennbare Progression der Torsionsmodus a im Grundzustand mit einer Frequenz von 60 cm^{-1} kann gut simuliert werden. Die Intensitätsverhäl-

nisse stimmen hier ebenfalls mit dem Experiment überein. Dafür musste jedoch eine etwas verringerte Rotationskonstante B von 0.2 cm^{-1} eingesetzt werden, um zu einem plausiblen Ergebnis zu gelangen. Im experimentellen Spektrum überlappen die Banden stark, so dass dadurch ein breiter Untergrund entsteht, der nicht simuliert werden kann. Weiterhin ist die Ursprungsbande bei $\Delta\nu = 0\text{ cm}^{-1}$ mit Laserstreulicht überlagert und gibt somit nicht unbedingt die wahren Intensitätsverhältnisse wieder. Außerdem muss angemerkt werden, dass bei der Simulation von einer Emission vom Schwingungsgrundzustand des S_1 in die verschiedenen Schwingungsniveaus des S_0 ausgegangen wird. Ein Vergleich mit dem entsprechenden experimentellen Spektrum ist nicht möglich, da die Emission nach Anregung des Ursprungs zu schwach ist, um scharfe Strukturen erkennen zu lassen.

Die mit Hilfe der experimentellen Peakpositionen optimierten Potentialkurven für die elektronischen Zustände weichen zum Teil von den mit Hilfe des relaxierten Scans berechneten Kurven ab. Im S_0 -Zustand liegen die Minima des optimierten Potential bei Torsionswinkeln von 55° und 125° , im ersten angeregten Zustand bei 45° und 135° . Die Phenyl-Gruppe ist nach diesen Betrachtungen im S_0 und S_1 jeweils um 3° weiter aus der Ebene gedreht, als mit der DFT berechnet wurde. Bei elektronischer Anregung ändert sich der Torsionswinkel der stabilen Konformation um etwa 10° , was die Progression in den Spektren verursacht. Die Lage der Barrieren ändert sich dagegen nicht. Insgesamt stellen die Potentialparameter, die mit Hilfe des relaxierten Scans ermittelt wurden, gute Ausgangswerte für eine Optimierung und schließlich für eine Simulation der Spektren dar. In Tabelle 6.9 sind die Potentialparameter V_k aus dem Fit an die Rechnung und die Parameter aus dem Fit an die Spektren gegenüber gestellt.

	aus Fit(Rechnung)		aus Fit(Experiment)	
	S_0	S_1	S_0	S_1
V_2	1275	221	401	-0.53
V_4	1086	794	978	706
V_6	350	218	-5.6	-2.5
V_8	207	132	214	48.5

Tab. 6.9: Vergleich der Potentialparameter, die aus dem Fit an die berechneten Potentialkurven (relaxierter Scan), ermittelt wurden, mit den Parametern, die man aus dem Fit an die experimentellen Spektren bestimmen konnte. Die Potentialparameter sind in der Einheit cm^{-1} angegeben.

Die Höhe der Barrieren kann durch den Fit an die experimentellen Werte nur schlecht bestimmt werden, da aufgrund der relativ kurzen Progression nur wenige dieser Werte zur Verfügung stehen. Es wird aber deutlich, dass die Barrieren relativ hoch sein müssen, damit die Potentiale im Bereich der Minima als nahezu harmonisch beschrieben werden können. Im Laufe einer Umdrehung der Phenyl-Gruppe um 360° werden

vier Minima durchlaufen, daher sind die tief in den Potentialöpfen liegenden Schwingungszustände vierfach entartet. Der erste angeregte Schwingungszustand befindet sich sowohl im Grundzustand als auch im ersten elektronisch angeregten Zustand bei etwa 59 cm^{-1} , was der Schwingungsfrequenz der Phenyl-Torsion entspricht. Einen Vergleich der experimentellen und anhand der optimierten Potentialparameter berechneten Übergangsfrequenzen der Phenyltorsion im S_0 und S_1 zeigt Tabelle 6.10. Die Übereinstimmung ist recht hoch, was darauf schließen lässt, dass die Potentiale das Experiment gut beschreiben können.

	Mode	$\Delta\bar{\nu}_{\text{exp}} / \text{cm}^{-1}$	$\Delta\bar{\nu}_{\text{ber}} / \text{cm}^{-1}$
S_1	A_0^4	59.9	58.8
	A_0^8	116.7	117.5
	A_0^{12}	175.9	176.2
	A_0^{16}	235.0	234.7
S_0	a_0^4	59	59.1
	a_0^8	115	114.9
	a_0^{12}	169	169.1
	a_0^{16}	223	223.0

Tab. 6.10: Vergleich der experimentellen Übergangsfrequenzen der Phenyltorsion mit den Übergangsfrequenzen, die mit Hilfe der optimierten Potentialkurven berechnet wurden.

6.3.4 Entfaltung von Schwingungsbanden von 8-PhPM

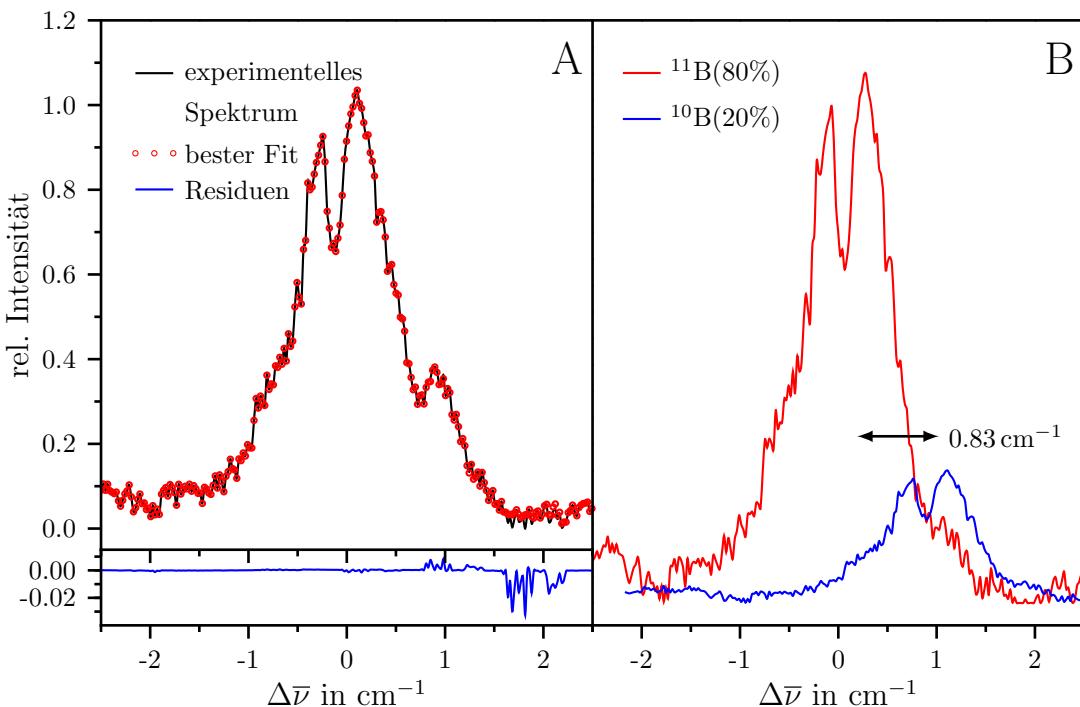


Abb. 6.33: Entfaltung der Ursprungsbande im Düsenstrahlspektrum mittels Maximum-Entropie-Methode. Gezeigt ist das experimentelle Spektrum mit seinem besten Fit und den Residuen, ebenso wie die plausibelste Lösung für den entfalteten Ursprung für beide Borisotopomere.

In den Abbildungen 6.33 (A) und 6.34 (A) sind der 0^0_0 -Übergang und der Schwingungssatellit bei $\Delta\bar{\nu} = 15.5 \text{ cm}^{-1}$ im Fluoreszenz-Anregungsspektrum von 8-PhPM in Überschall-Düsenstrahl hochauflöst dargestellt. Wie bei BDP gleichen sich alle Schwingungsübergänge in ihrer Bandenform, P-, Q- und R-Zweig können jedoch auch hier nur schlecht zugeordnet werden. Analog zu BPD ist eine Schulter bei etwa 1 cm^{-1} deutlich zu erkennen. Aus diesem Grund soll hier ebenfalls eine Entfaltung der Schwingungsbanden durchgeführt werden, um herauszufinden, ob das experimentelle Spektrum als eine Überlagerung der Banden der Bor-Isotopomere von PhPM beschrieben werden kann.

Mit Hilfe der Maximum-Entropie-Methode wurden die Ursprungsbande und der Schwingungssatellit bei $\Delta\bar{\nu} = 15.5 \text{ cm}^{-1}$ entfaltet. Es fand die selbe Faltungsfunktion wie bei BDP Verwendung, eine Deltafunktion mit zwei Maxima, deren Intensitätsverhältnis von 0.8 zu 0.2 konstant gehalten wurde. Die relative Verschiebung der Maxima zueinander war der variable Parameter. Aus den resultierenden entfalteten Spektren wurden die plausibelsten als Lösung des Faltungsproblems ausgewählt. Dabei war die Bedingung, dass die kurzwellige Flanke des Übergangs möglichst symmetrisch zur langwelligen verläuft. Die Lösung der Entfaltung des Ursprungs ist in Abbildung 6.33 (B) dargestellt,

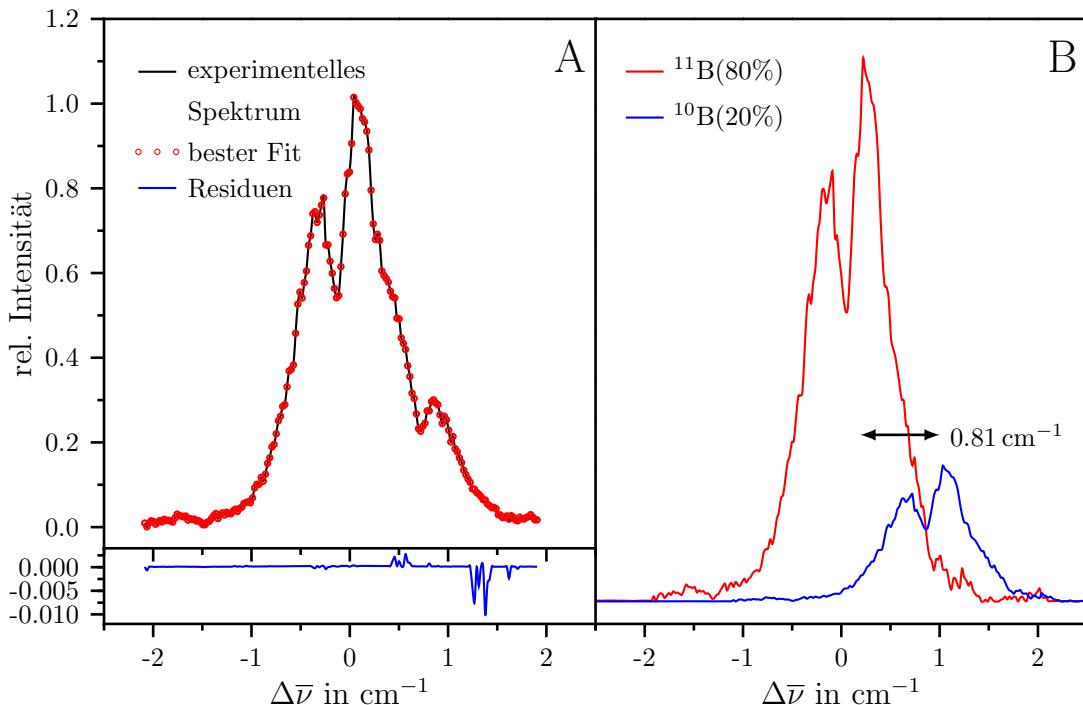


Abb. 6.34: Entfaltung der Bande bei $\Delta\bar{\nu}_{\text{exc}} = 15.5 \text{ cm}^{-1}$ im Düsenstrahlspektrum mittels Maximum-Entropie-Methode. Gezeigt ist das experimentelle Spektrum mit seinem besten Fit und den Residuen, ebenso wie die plausibelste Lösung für den entfalteten Ursprung für beide Borisotopomere. Die Skalierung der x-Achse ist auf diesen Übergang normiert, also um 15.5 cm^{-1} ins Rote verschoben.

die des ersten Schwingungsübergangs in Abbildung 6.34 (B). Die rote Kurve zeigt jeweils die entfaltete Bande des schweren und häufigeren Isotopomers, während die blaue Kurve die des leichteren Isotopomers zeigt. Diese ist um 0.83 cm^{-1} bzw. um 0.81 cm^{-1} zu höherer Energie verschoben. In (A) ist neben dem experimentellen Spektrum der jeweilige beste Fit für die Überlagerung der Banden beider Isotopomere an das Experiment dargestellt. Die zugehörigen Residuen betragen für die Schwingungsbande etwa 1 %, für den Ursprung sind sie mit bis zu 2.5 % etwas höher, was am schlechteren experimentellen Signal/Rausch-Verhältnis liegt.

Die relative Verschiebung der Übergangsfrequenz des leichteren Bor-Isotopomers entspricht mit etwa 0.8 cm^{-1} nahezu der des BDP im Überschall-Düsenstrahl. Ein Einfluss der Phenyl-Gruppe ist hier nicht zu sehen. Betrachtet man das Profil der entfalteten Banden kann man für die Rotationseinheit deutlich einen P- und einen R-Zweig erkennen, der mittlere Q-Zweig fehlt dagegen.

6.4 PM546 im Überschall-Düsenstrahl

6.4.1 Fluoreszenz-Anregungs- und Doppelresonanzspektren

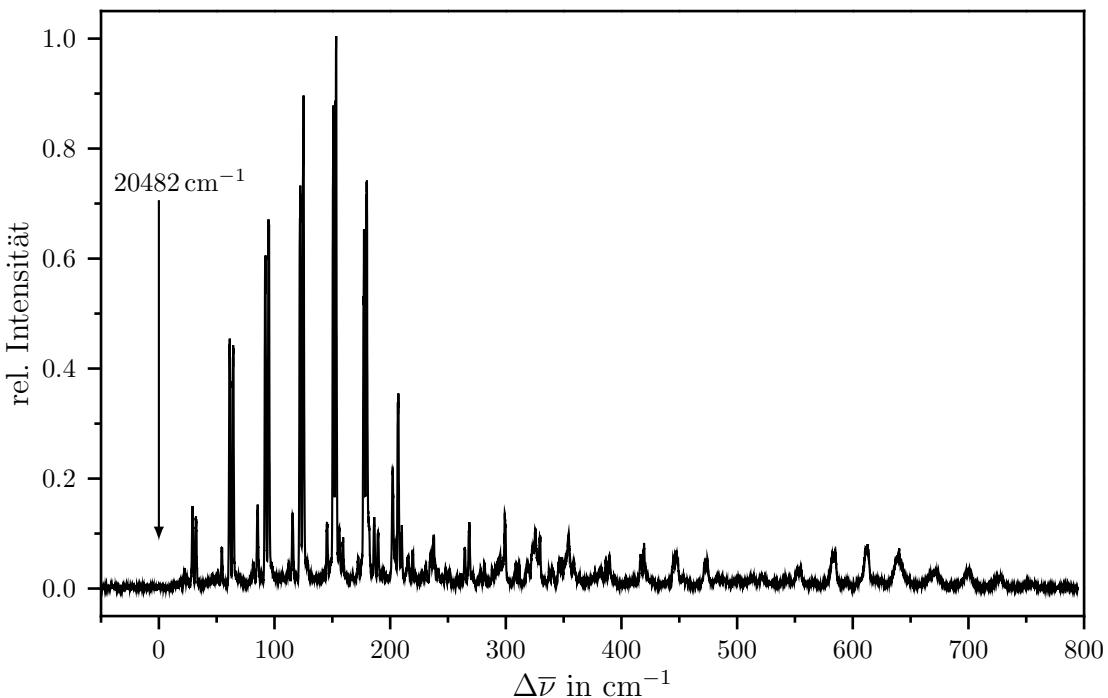


Abb. 6.35: Fluoreszenz-Anregungsspektrum von PM546 im Überschall-Düsenstrahl. Expansionsbedingungen: $p_0=2.5$ bar Helium. Ofentemperatur: 180°C, Düsentemperatur: 190°C. Photomultiplier: R1894 von Hamamatsu.

PM546 im Überschall-Düsenstrahl wurde mittels Fluoreszenz-Anregungsspektroskopie untersucht. Der Farbstoff wurde im Ofen auf 180°C erhitzt, die Düsentemperatur betrug 190°C. Der Stagnationsdruck des Trägergases Helium war auf 2.5 bar eingestellt. Als Anregungsquelle diente ein Farbstofflaser mit dem Farbstoff Coumarin 102, der mit Laserlicht der Wellenlänge 355 nm (Nd:YAG) gepumpt wurde. Um die Übergänge nicht zu sättigen, wurde der Farbstofflaser ohne Verstärker betrieben. Einen Kantenfilter vor dem Detektor benötigte man nicht, da kaum Laserstreulicht auftrat. Das Anregungsspektrum wurde in einem Bereich von 470 bis 490 nm (21277 bis 20408 cm⁻¹) mit einer Auflösung von 0.002 nm, einer Mittelung über 10 Datenpunkte und mit einer Frequenz von 10 Hz aufgenommen. In Abbildung 6.35 ist das Fluoreszenz-Anregungsspektrum von PM546 im Düsenstrahl zu sehen. Die Skalierung der Abszisse ist relativ zum Ursprung gewählt, die Intensität ist auf den intensivsten Übergang normiert. Der Ursprung wird dem schwachen Übergang bei 20482 cm⁻¹ (488.23 nm; Absorptionsmaximum von PM546 gelöst in Methanol bei 493 nm) zugeordnet. Langwelliger davon sind keine weiteren Linien zu erkennen. Die Zuordnung erfolgt auch aufgrund der Tatsache, dass dieser Übergang

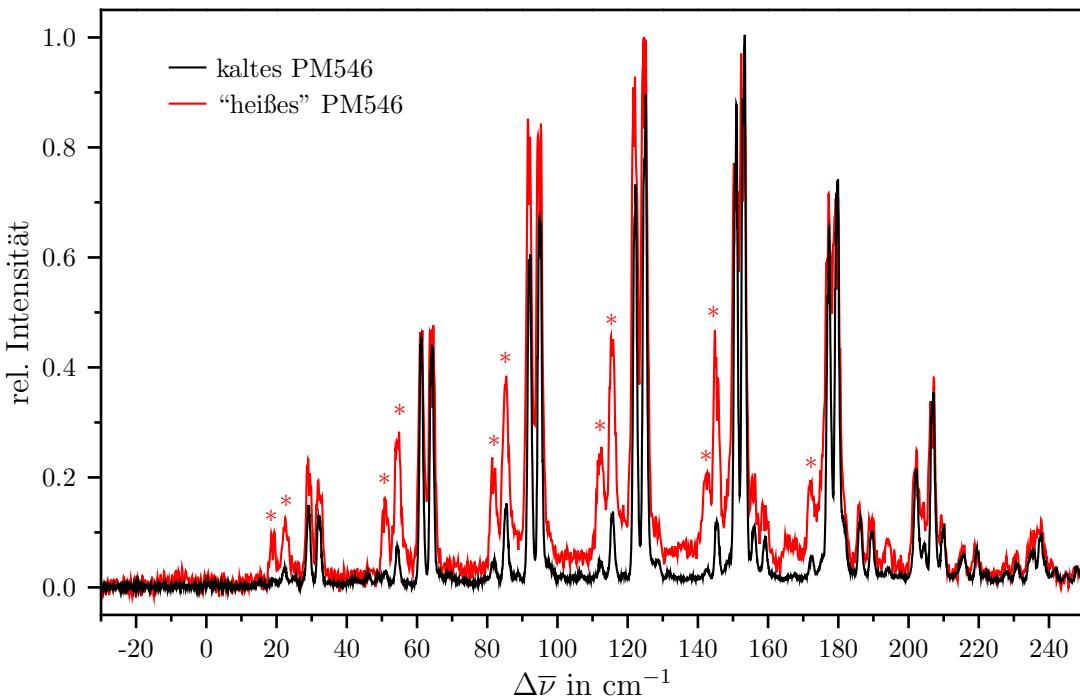


Abb. 6.36: Fluoreszenz-Anregungsspektren von PM546 im kalten und “heißen” Düsenstrahl.
 Expansion im kalten Strahl: $p_0=3.0$ bar Helium, $\Delta x(\text{Düse-Laser}) = 5$ mm.
 Expansion im “heißen” Strahl: $p_0=1.5$ bar Helium, $\Delta x(\text{Düse-Laser}) = 3$ mm.
 Die heißen Banden sind mit * gekennzeichnet.

Startpunkt einer Progression mit Linienabständen von etwa 30 cm^{-1} und zunehmenden Peakintensitäten ist. Das Signal/Rausch-Verhältnis liegt bei 143, die Halbwertsbreite der Schwingungsbanden beträgt etwa 1.3 cm^{-1} . Das Anregungsspektrum weist im niederfrequenten Bereich viele Schwingungsbanden auf, was aufgrund der Methyl-Substituenten, die Torsionen mit kleinen Schwingungsfrequenzen ausführen, zu erwarten ist. Auffällig ist die lange Progression, die vom 0^0_{-} -Übergang ausgeht und sich über einen Bereich von 0 cm^{-1} bis 200 cm^{-1} erstreckt. Die Banden der Progression weisen eine Feinstruktur auf, sie bestehen aus jeweils zwei Übergängen mit einem Abstand von 3 cm^{-1} .

Zunächst sollte überprüft werden, ob im Düsenstrahl nur der Schwingungsgrundzustand oder auch höhere Schwingungszustände im S_0 besetzt sind, von denen Übergänge ausgehen können. Diese sind im Spektrum als heiße Banden sichtbar. Die Expansionsbedingungen wurden dahingehend verändert, dass die Kühlung im Düsenstrahl weniger effektiv war. Der Stagnationsdruck des Trägergases wurde auf 1.5 bar erniedrigt und der geometrische Abstand von Düse und Laserstrahl von 5 mm auf 3 mm verringert. Unter diesen Bedingungen sollten heiße Banden nun als zusätzliche Peaks auftreten, oder schon vorhandene heiße Banden sollten anwachsen. Hier ist letzteres der Fall, wie der Vergleich zwischen den Anregungsspektren von kaltem und “heißen” PM546 im Düsenstrahl in Abbildung 6.36 zeigt. Im kalten Spektrum sind schon heiße Banden zu sehen, deren Intensität jedoch unter den oben genannten Bedingungen stark zunimmt. Sie sind in

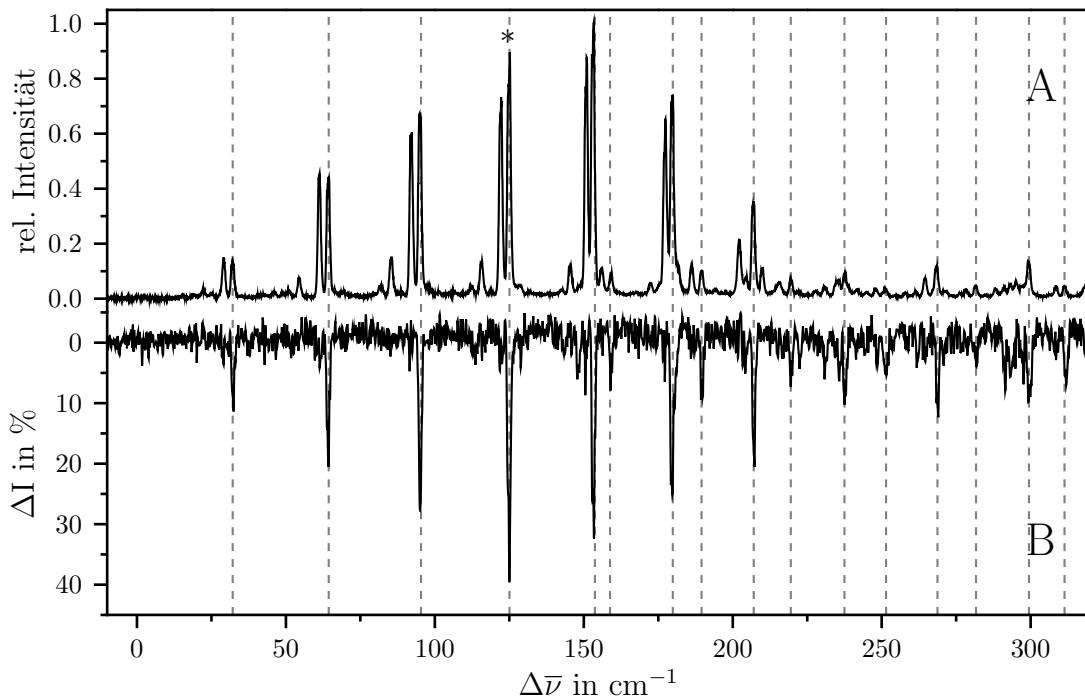


Abb. 6.37: Fluoreszenz-Anregungs- (A) und Doppelresonanzspektrum (B) von PM546 im Überschall-Düsenstrahl. Frequenz des Sättigungslasers: 20607 cm^{-1} (gekennzeichnet mit *). Durchstimbereich des Abfragelasers: 20447 bis 21017 cm^{-1} .

der Abbildung mit * gekennzeichnet. Die Intensität des Ursprungs nimmt bei heißen Bedingungen nicht zu, was seine Zuordnung bekräftigt. Es ist außerdem zu erkennen, dass im heißen Spektrum die Halbwertsbreite der Banden auf etwa 2 cm^{-1} zunimmt und sich das Signal/Rausch-Verhältnis stark verschlechtert. Dies ist auf den niedrigeren Stagnationsdruck und eine daraus folgende geringere Teilchenzahldichte zurück zu führen.

Um herauszufinden, ob alle Übergänge, mit Ausnahme der heißen Banden, die im Anregungsspektrum zu sehen sind, einen gemeinsamen Ausgangszustand besitzen und um die Zuordnung der schon identifizierten heißen Banden zu verifizieren, wurden auch hier optische/optische Doppelresonanzspektren aufgenommen. Eine Helium/Neon-Mischung (30%/70%) mit einem Stagnationsdruck von 1.7 bar wurde als Trägergas verwendet. PM546 wurde im Ofen auf 180°C erhitzt, die Düsentemperatur betrug 190°C . Sättigungs- und Abfragelaser wurden in einem zeitlichen Abstand von $1.0\text{ }\mu\text{s}$ getriggert, ihr geometrischer Abstand am Ort des Düsenstrahls betrug 1.0 mm . Vor dem Detektor befand sich ein Kantenfilter GG505 zur Abtrennung von Laserstreulicht. Abbildung 6.37 zeigt ein Doppelresonanzspektrum (B) von PM546 im Überschall-Düsenstrahl zusammen mit dem Anregungsspektrum (A). Die Frequenz des Sättigungslasers betrug 20607 cm^{-1} . Es wurde ein intensiver Übergang zur Sättigung verwendet, um ein genügend großes Signal/Rausch-Verhältnis zu erreichen. Der Abfragelaser wurde im einem Bereich von

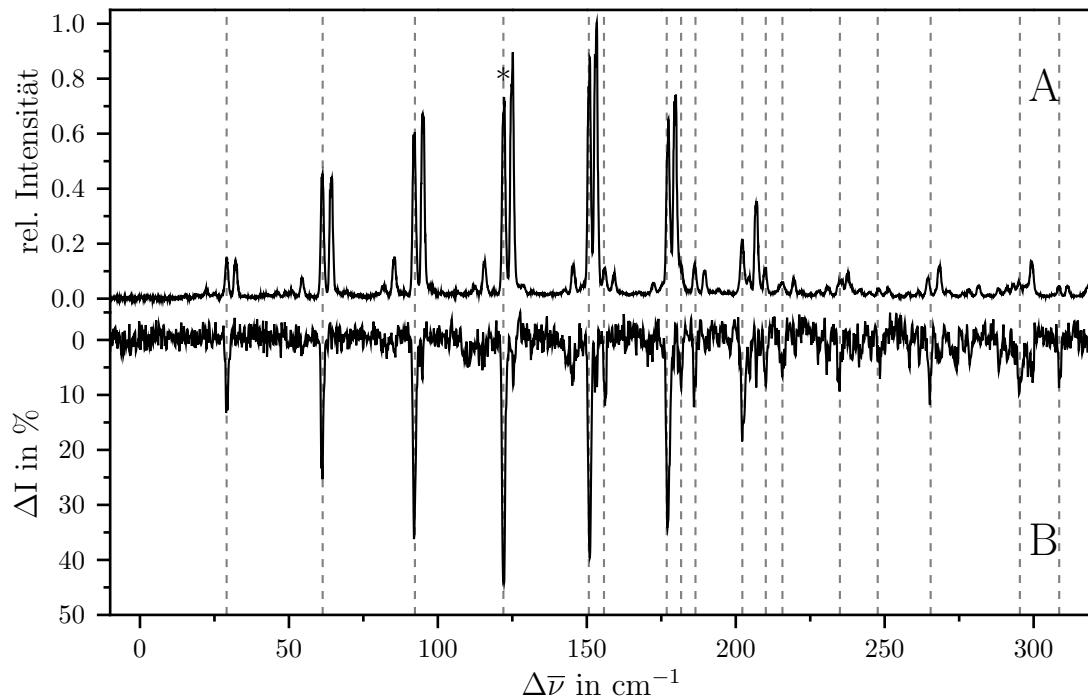


Abb. 6.38: Fluoreszenz-Anregungs- (A) und Doppelresonanzspektrum (B) von PM546 im Überschall-Düsenstrahl. Frequenz des Sättigungslasers: 20604 cm^{-1} (gekennzeichnet mit *). Durchstimbereich des Abfragelasers: 20447 bis 20800 cm^{-1} .

20447 bis 21017 cm^{-1} durchgestimmt. Doppelresonanzspektren wurden mit Methode 2 aufgenommen. Die Messung erfolgte in zwei Sequenzen mit einer Frequenz von 10 Hz und der Mittelung über 10 Datenpunkte pro Wellenlängeninkrement. Bei der ersten Sequenz fand vor der Abfrage der Fluoreszenz eine Sättigung statt, bei der zweiten Sequenz nicht. Die Differenz der beiden Sequenzen liefert das Dip-Spektrum. Das Signal/Rausch-Verhältnis liegt bei 11, die Halbwertsbreite der Schwingungsbanden bei etwa 1.3 cm^{-1} wie im Anregungsspektrum. Die Ordinate im Doppelresonanzspektrum zeigt die Intensität der Dips in %.

Im OODR-Spektrum sind nicht alle Schwingungssatelliten, die im Anregungsspektrum auftreten, als Dip zu sehen. Von den jeweils 3 cm^{-1} voneinander entfernten Peaks der Progression bleibt nur der höherfrequente übrig. Auch sind die schon als heiße Banden identifizierten Übergänge nicht mehr erkennbar, was deren Zuordnung bekräftigt. Sättigt man nun den Übergang bei 20604 cm^{-1} und stimmt den Abfragelaser wieder im Bereich 20447 bis 20800 cm^{-1} durch, erhält man das in Abbildung 6.38 gezeigte Doppelresonanzspektrum (B). In diesem Spektrum tauchen genau die Übergänge der Progression als Dip auf, die im anderen Spektrum fehlen. Auch die Übergänge, die heißen Banden zugeordnet wurden, sind hier nicht zu sehen. Folglich existieren zwei Grundzustandspezies von PM546 im Überschall-Düsenstrahl, von denen Übergänge ausgehen. Würde man die beiden OODR-Spektren (Abb. 6.37 und Abb. 6.38) überlagern, erhielte man das Anregungsspektrum von PM546 ohne heiße Banden. Alle intensiven Linien im nie-

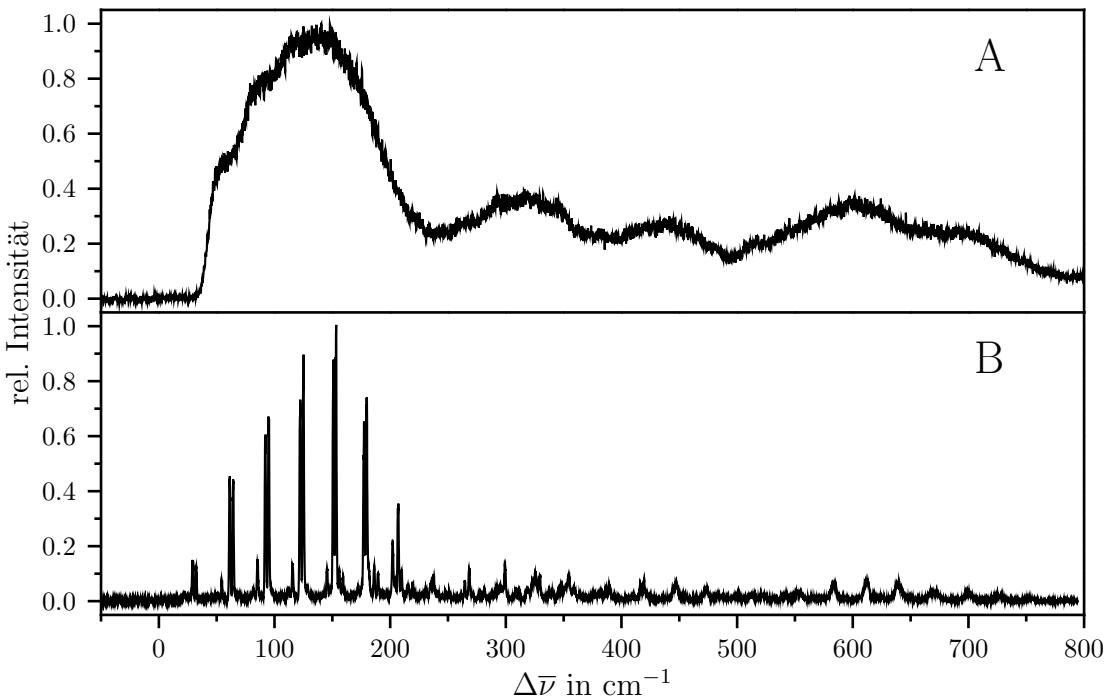


Abb. 6.39: Fluoreszenzanregungsspektren von PM546 in Helium-Tröpfchen (A) und Düsenstrahl (B). Expansionsbedingungen in Helium-Tröpfchen: $p_0=80$ bar Helium, Düsentemperatur 22 K, Ofentemperatur: 42°C. Photomultiplier: R943-02 von Hamamatsu, Kantenfilter: OG515.

derfrequenten Bereich können Übergänge von einem der beiden Ausgangszustände A und B zugeordnet werden. Im Bereich größer als 200 cm^{-1} wird die Zuordnung schwierig, da hier die Banden schon zu stark überlagern und auch nicht mehr so intensiv sind.

PM546-Moleküle wurden zusätzlich zu den Experimenten im Düsenstrahl in Helium-Tröpfchen eingebettet und spektroskopisch untersucht. Hochreines Helium mit einem Druck von 80 bar wurde aus einer auf 22 K gekühlten Düse ins Vakuum expandiert, um Helium-Tröpfchen zu erzeugen. PM546 wurde im Ofen auf 42°C erhitzt, so dass eine Einfachdotierung der Helium-Tröpfen gewährleistet war. Die Anregung erfolgte mit dem gleichen Lasersystem wie bei Messung der Fluoreszenz-Anregungsspektren im Düsenstrahl. Die integrale Fluoreszenz wurde mit einem gekühlten Photomultiplier (mit Verstärker SR445, Stanford Research Systems) detektiert, vor dem ein Kantenfilter OG515 zur Minderung von Laserstreulicht angebracht war. Das Fluoreszenz-Anregungsspektrum wurde in einem Bereich von 491 bis 467 nm (20367 bis 21413 cm^{-1}) mit einer Schrittweite von 0.005 nm und einer Mittelung über 30 Datenpunkt je Messpunkt aufgenommen. Das Spektrum (A) ist in Abbildung 6.39 zusammen mit dem Anregungsspektrum von PM546 im Düsenstrahl (B) dargestellt. Zum besseren Vergleich ist das Spektrum in Helium-Tröpfchen um 25 cm^{-1} zu höheren Energien verschoben. Es weist eine starke Verbreiterung der Banden bis zu 200 cm^{-1} auf, was genau dem Bereich der

Progression entspricht. Die verbreiterten Banden besitzen keine scharfen Strukturen und bilden nahezu die Einhüllende des Anregungsspektrums von PM546 im Düsenstrahl. Unterschiede der Intensitäten können auf leicht veränderte Schwingungsfrequenzen zurück zu führen sein. Ein scharfer Ursprung ist nicht zu sehen, was daran liegen kann, dass er wie im Düsenstrahl zu wenig intensiv ist und im Rauschen untergeht. Die Verbreiterung der Banden weist auf eine starke Beeinflussung der niederfrequenten Mode durch die Helium-Tröpfchen hin. Sie wird durch die das Molekül umgebenden Heliumatome gedämpft.

Das schwingungsaufgelöste Fluoreszenz-Anregungsspektrum von PM546 im Düsenstrahl zeigen die Abbildungen 6.40 und 6.41 im Detail. Einige der intensiven Übergänge sind nummeriert, weiterhin sind Progressionen eingezeichnet. Ein Zuordnungsvorschlag der Schwingungsübergänge von PM546 im ersten elektronisch angeregten Zustand findet sich in Tabelle 6.11. Hier sind die Banden nummeriert und mit ihrer absoluten $\bar{\nu}$ und relativen Peakposition $\Delta\bar{\nu}$, die auf den Ursprung bezogen ist, und ihrer Intensität aufgelistet. Das Anregungsspektrum wird dominiert von der Progression einer niederfrequenten Schwingung. Sie geht vom Ursprung aus, erstreckt sich über einen Bereich von 200 cm^{-1} und weist ihr Maximum beim sechsten Glied auf. Der Abstand der zugehörigen Banden beträgt jeweils etwa 30 cm^{-1} , wobei jede Bande aus zwei Peaks mit einem Abstand von 3 cm^{-1} besteht. Wie mit der OODR-Spektroskopie bewiesen wurde, beruht die Doppelstruktur auf dem Vorliegen zweier verschiedener Grundzustandspezies A und B. Das Anregungsspektrum besteht aus einer Überlagerung der Spektren dieser beiden Spezies mit einer Verschiebung von 3 cm^{-1} . Diese beiden Spektren sind nahezu identisch. Fast alle Schwingungsübergänge findet man bei beiden Spezies, nur die Intensitäten unterscheiden sich je nach Schwingung geringfügig. Die Zuordnung zu den Spezies A und B befindet sich ebenfalls in Tabelle 6.11. Es konnten nicht alle Übergänge eindeutig zugeordnet werden, da viele der weniger intensiven Banden im Doppelresonanzspektrum im Rauschen untergehen und die Banden im höherfrequenten Bereich überlagert sind. Übergänge, bei denen die Zuordnung nur auf Vermutungen aufgrund der Doppelstrukturen beruht, sind mit einem "?" gekennzeichnet. Die 0_0^0 -Banden beider Spezies besitzen eine geringe Intensität (etwa 1% der intensivsten Bande). Ihre Zuordnung begründet sich jedoch darauf, dass sie sehr gut als Startpunkt in das Muster der Progression passen und auch keine heißen Banden darstellen. Im Anregungsspektrum von PM546 in Helium-Tröpfchen besitzt der Ursprung vermutlich ebenfalls eine sehr geringe Intensität, da er im Spektrum nicht zu sehen ist.

Die Progression ist einer niederfrequenten Schwingungsmoden L mit einer Frequenz von 29 cm^{-1} und großer Amplitude zu zuschreiben. Die Progression der Mode L ist im Spektrum auch in Kombination mit vielen anderen Vibrationsmoden zu finden, hier jedoch mit deutlich geringeren Intensitäten. Diese Moden sind mit M bis T bezeichnet.

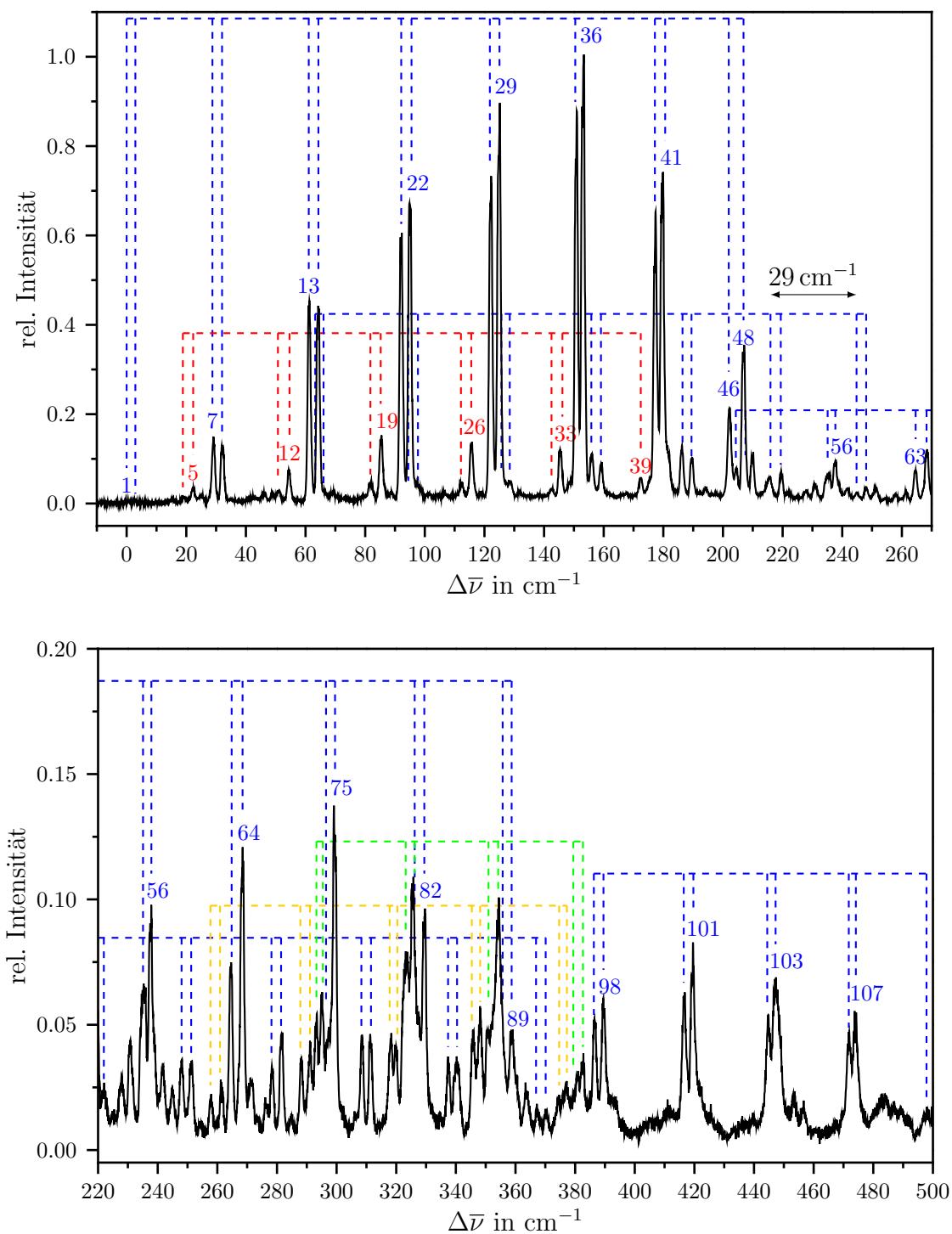


Abb. 6.40: Schwingungsaufgelöstes Fluoreszenz-Anregungsspektrum von PM546 im Düsenstrahl im Detail (-10 bis 500 cm^{-1}).

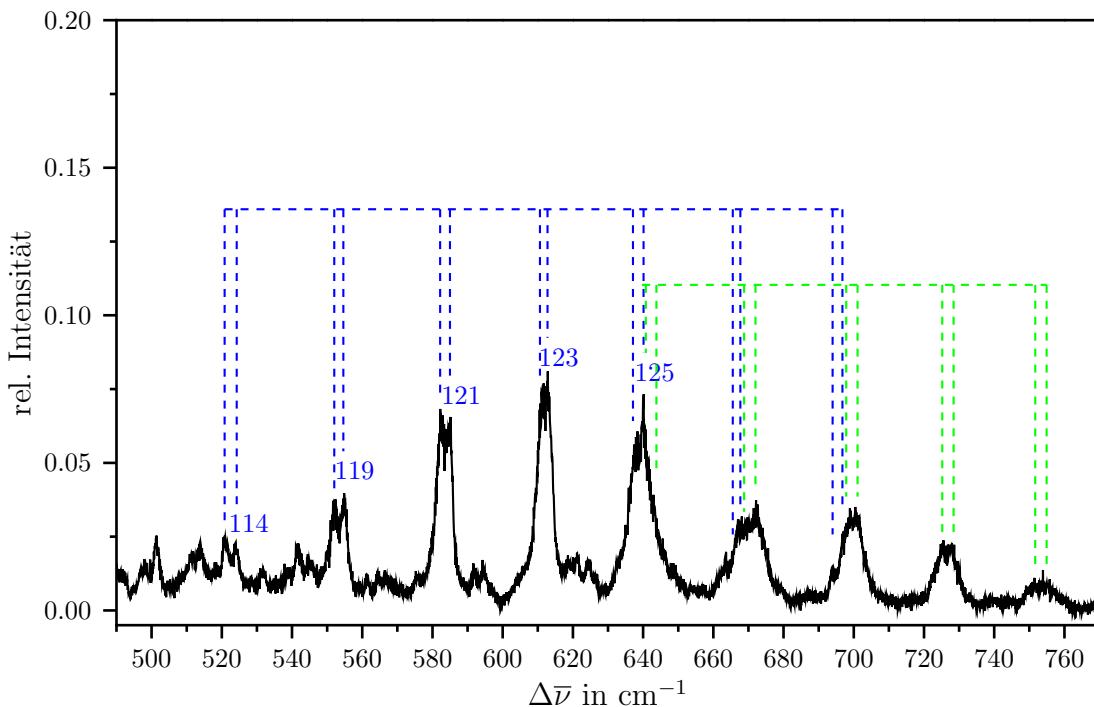


Abb. 6.41: Schwingungsaufgelöstes Fluoreszenz-Anregungsspektrum von PM546 im Düsenstrahl im Detail (490 bis 770 cm^{-1}).

Im Bereich des Spektrums von 200 cm^{-1} bis 400 cm^{-1} vom Ursprung entfernt ist die Dichte der Peaks sehr groß, so dass sich viele überlappen und die Zuordnung damit erschwert wird. Im höherfrequenten Teil kann die Doppelstruktur der Banden nicht mehr so gut aufgelöst werden, da hier die Halbwertsbreite zunimmt. In den Abbildungen des Spektrums sind die Progression und einige ihrer Kombinationen eingezeichnet. Die Progression der heißen Banden ist rot dargestellt. Die erste heiße Bande ist bei 19 cm^{-1} sichtbar und vermutlich dem Übergang $1 \rightarrow 1$ zu zuordnen. Dies würde bedeuten, dass der Abstand der beiden untersten Schwingungsniveaus im elektronischen Grundzustand etwa 10 cm^{-1} beträgt. Dies wird dadurch verifiziert, dass bei -12 cm^{-1} eine sehr schwache Bande zu sehen ist, die man dem $0 \rightarrow 1$ -Übergang zuordnen könnte. Da die heißen Banden auch immer als Doppelstruktur mit einem Peakabstand von 3 cm^{-1} auftreten, ist die Annahme gerechtfertigt, dass sie ebenfalls den zwei Spezies A und B zugeteilt werden können. Hier unterscheiden sich die Intensitäten der geteilten Banden jedoch stärker.

Peaknr.	$\bar{\nu}$ / cm ⁻¹	$\Delta\bar{\nu}$ / cm ⁻¹	rel. Int.	Zuordnung(Vib)	Zuordnung(Spezies)
a	20470.0	-12.0	0.01	L_1^0	heiße Bande
1	20482.0	0.0	0.01	0-0, L_0^0	A?
2	20484.8	2.8	0.01	0-0, L_0^0	B?
3	20497.4	15.4	0.01		A?
4	20501.0	19.0	0.02	L_1^1	heiße Bande
5	20504.3	22.3	0.04	L_1^1	heiße Bande
6	20507.1	25.1	0.02		
7	20511.2	29.2	0.15	L_0^1	A
8	20514.2	32.2	0.13	L_0^1	B
9	20528.2	46.2	0.03		A?
10	20531.0	49.0	0.02		B?
11	20532.9	50.9	0.03	L_1^2	heiße Bande
12	20536.5	54.5	0.08	L_1^2	heiße Bande
13	20543.3	61.3	0.45	L_0^2	A
14	20546.2	64.2	0.44	L_0^2	B
15	20548.3	66.3	0.03	$M_0^1 L_0^0$	B?
16	20551.1	69.1	0.03		
17	20561.3	79.3	0.02		B?
18	20563.8	81.8	0.05	L_1^3	heiße Bande
19	20567.4	85.4	0.15	L_1^3	heiße Bande
20	20570.8	88.8	0.03	$N_0^1 L_0^0$	B?
21	20574.1	92.1	0.61	L_0^3	A
22	20577.0	95.0	0.67	L_0^3	B
23	20579.3	97.3	0.05	$M_0^1 L_0^3$	B
24	20583.3	101.3	0.03		
25	20594.3	112.3	0.05	L_1^4	heiße Bande
26	20597.7	115.7	0.14	L_1^4	heiße Bande
27	20601.0	119.0	0.03	$N_0^1 L_0^1$	B?
28	20604.2	122.2	0.74	L_0^4	A
29	20606.9	124.9	0.89	L_0^4	B
30	20610.6	128.6	0.05	$M_0^1 L_0^2$	B
31	20613.7	131.7	0.03		
32	20624.6	142.6	0.04	L_1^5	heiße Bande
33	20627.6	145.6	0.12	L_1^5	heiße Bande, A
34	20630.6	148.6	0.05	$N_0^1 L_0^2$	B
35	20632.8	150.8	0.88	L_0^5	A
36	20635.1	153.1	1.00	L_0^5	B
37	20638.0	156.0	0.11	$M_0^1 L_0^3$	A
38	20641.2	159.2	0.09	$M_0^1 L_0^3$	B
39	20654.4	172.4	0.06	L_1^6	heiße Bande
40	20659.3	177.3	0.65	L_0^6	A
41	20661.7	179.7	0.74	L_0^6	B
42	20663.6	181.6	0.12		A
43	20668.3	186.3	0.13	$M_0^1 L_0^4$	A

Tab. 6.11: Schwingungsfrequenzen des PM546 im angeregten Zustand im Düsenstrahl.

Peaknr.	$\bar{\nu}$ / cm ⁻¹	$\Delta\bar{\nu}$ / cm ⁻¹	rel. Int.	Zuordnung(Vib)	Zuordnung(Spezies)
44	20671.6	189.6	0.10	$M_0^1 L_0^4$	B
45	20676.3	194.3	0.04	$P_0^1 L_0^0$	B?
46	20684.2	202.2	0.21	L_0^7	A
47	20686.5	204.5	0.08	$Q_0^1 L_0^0$	A
48	20688.9	206.9	0.36	L_0^7	B
49	20691.9	209.9	0.12		A
50	20697.6	215.6	0.06	$M_0^1 L_0^5$	A
51	20701.6	219.6	0.07	$P_0^1 L_0^1, M_0^1 L_0^5$	A
52	20704.0	222.0	0.03	$P_0^1 L_0^1$	B
53	20709.8	227.8	0.03		
54	20712.9	230.9	0.04	L_0^8	B
55	20717.3	235.3	0.07	$Q_0^1 L_0^1$	A
56	20719.6	237.6	0.10	$Q_0^1 L_0^1$	B
57	20723.7	241.7	0.04		
58	20726.9	244.9	0.03	$M_0^1 L_0^6$	A
59	20730.0	248.0	0.04	$P_0^1 L_0^2, M_0^1 L_0^6$	A, B
60	20733.3	251.3	0.04	$P_0^1 L_0^2$	B
61	20739.9	257.9	0.02	$R_0^1 L_0^0$	A
62	20743.5	261.5	0.03	$R_0^1 L_0^0$	B
63	20746.6	264.6	0.07	$Q_0^1 L_0^2$	A
64	20750.4	268.4	0.12	$Q_0^1 L_0^2$	B
65	20753.4	271.4	0.03		
66	20758.4	276.4	0.02		
67	20760.4	278.4	0.03	$P_0^1 L_0^3$	A
68	20763.6	281.6	0.05	$P_0^1 L_0^3$	B
69	20766.9	284.9	0.02		
70	20770.2	288.2	0.04	$R_0^1 L_0^1$	A
71	20773.1	291.1	0.04	$R_0^1 L_0^1$	A, B
72	20775.3	293.3	0.06	$S_0^1 L_0^0$	
73	20777.1	295.1	0.06	$S_0^1 L_0^0$	
74	20779.3	297.3	0.05	$Q_0^1 L_0^3$	A
75	20781.4	299.4	0.14	$Q_0^1 L_0^3$	A, B
76	20790.6	308.6	0.05	$P_0^1 L_0^4$	A
77	20793.4	311.4	0.05	$P_0^1 L_0^4$	B
78	20800.3	318.3	0.05	$R_0^1 L_0^2$	
79	20801.9	319.9	0.04	$R_0^1 L_0^2$	
80	20805.5	323.5	0.08	$S_0^1 L_0^1$	
81	20807.6	325.6	0.11	$Q_0^1 L_0^4, S_0^1 L_0^1$	A?, B
82	20811.5	329.5	0.10	$Q_0^1 L_0^4$	B
83	20819.6	337.6	0.04	$P_0^1 L_0^5$	A?
84	20822.3	340.3	0.04	$P_0^1 L_0^5$	B
85	20827.8	345.8	0.05	$R_0^1 L_0^3$	
86	20830.1	348.1	0.06	$R_0^1 L_0^3$	
87	20832.8	350.8	0.05	$S_0^1 L_0^2$	A?
88	20836.3	354.3	0.10	$Q_0^1 L_0^5, S_0^1 L_0^2$	A?, B

Tab. 6.11: Schwingungsfrequenzen des PM546 im angeregten Zustand im Düsenstrahl.

Peaknr.	$\bar{\nu}$ / cm ⁻¹	$\Delta\bar{\nu}$ / cm ⁻¹	rel. Int.	Zuordnung(Vib)	Zuordnung(Spezies)
89	20840.7	358.7	0.05	$Q_0^1 L_0^5$	B
90	20845.8	363.8	0.03		
91	20849.3	367.3	0.02	$P_0^1 L_0^6$	
92	20852.3	370.3	0.02	$P_0^1 L_0^6$	
93	20856.4	374.4	0.02	$R_0^1 L_0^4$	
94	20859.0	377.0	0.03	$R_0^1 L_0^4$	
95	20862.9	380.9	0.03	$S_0^1 L_0^3$	A?
96	20864.6	382.6	0.04	$S_0^1 L_0^3$	B
97	20868.7	386.7	0.05	$P_0^2 L_0^0$	A?
98	20871.6	389.6	0.06	$P_0^2 L_0^0$	B
99	20893.2	411.2	0.02		
100	20898.6	416.6	0.06	$P_0^2 L_0^1$	A?
101	20901.5	419.5	0.08	$P_0^2 L_0^1$	B
102	20926.8	444.8	0.06	$P_0^2 L_0^2$	A?
103	20929.4	447.4	0.07	$P_0^2 L_0^2$	B
104	20935.5	453.5	0.02		
105	20938.6	456.6	0.02		
106	20953.9	471.9	0.05	$P_0^2 L_0^3$	A?
107	20955.9	473.9	0.06	$P_0^2 L_0^3$	B
108	20965.5	483.5	0.02		
109	20979.9	497.9	0.02	$P_0^2 L_0^4$	A?
110	20983.5	501.5	0.03	$P_0^2 L_0^4$	B
111	20993.4	511.4	0.02		A?
112	20995.7	513.7	0.02		B
113	21003.0	521.0	0.02	$R_0^2 L_0^0$	A?
114	21006.1	524.1	0.02	$R_0^2 L_0^0$	B
115	21013.7	531.7	0.02		
116	21023.7	541.7	0.02		
117	21027.2	545.2	0.02		
118	21034.1	552.1	0.04	$R_0^2 L_0^1$	
119	21036.7	554.7	0.04	$R_0^2 L_0^1$	
120	21064.7	582.7	0.07	$R_0^2 L_0^2$	
121	21066.6	584.6	0.07	$R_0^2 L_0^2$	
122	21093.4	611.4	0.08	$R_0^2 L_0^3$	
123	21094.9	612.9	0.08	$R_0^2 L_0^3$	
124	21120.0	638.0	0.06	$R_0^2 L_0^4$	
125	21122.0	640.0	0.07	$R_0^2 L_0^4$	
126	21149.7	667.7	0.03	$T_0^1 L_0^0, R_0^2 L_0^5$	
127	21154.3	672.3	0.04	$T_0^1 L_0^0$	
128	21180.9	698.9	0.04	$T_0^1 L_0^1$	
129	21183.0	701.0	0.04	$T_0^1 L_0^1$	
130	21207.3	725.3	0.02	$T_0^1 L_0^2$	
131	21209.7	727.7	0.02	$T_0^1 L_0^2$	
132	21233.2	751.2	0.01	$T_0^1 L_0^3$	
133	21237.3	755.3	0.01	$T_0^1 L_0^3$	

Tab. 6.11: Schwingungsfrequenzen des PM546 im angeregten Zustand im Düsenstrahl.

6.4.2 Dispergierte Emission

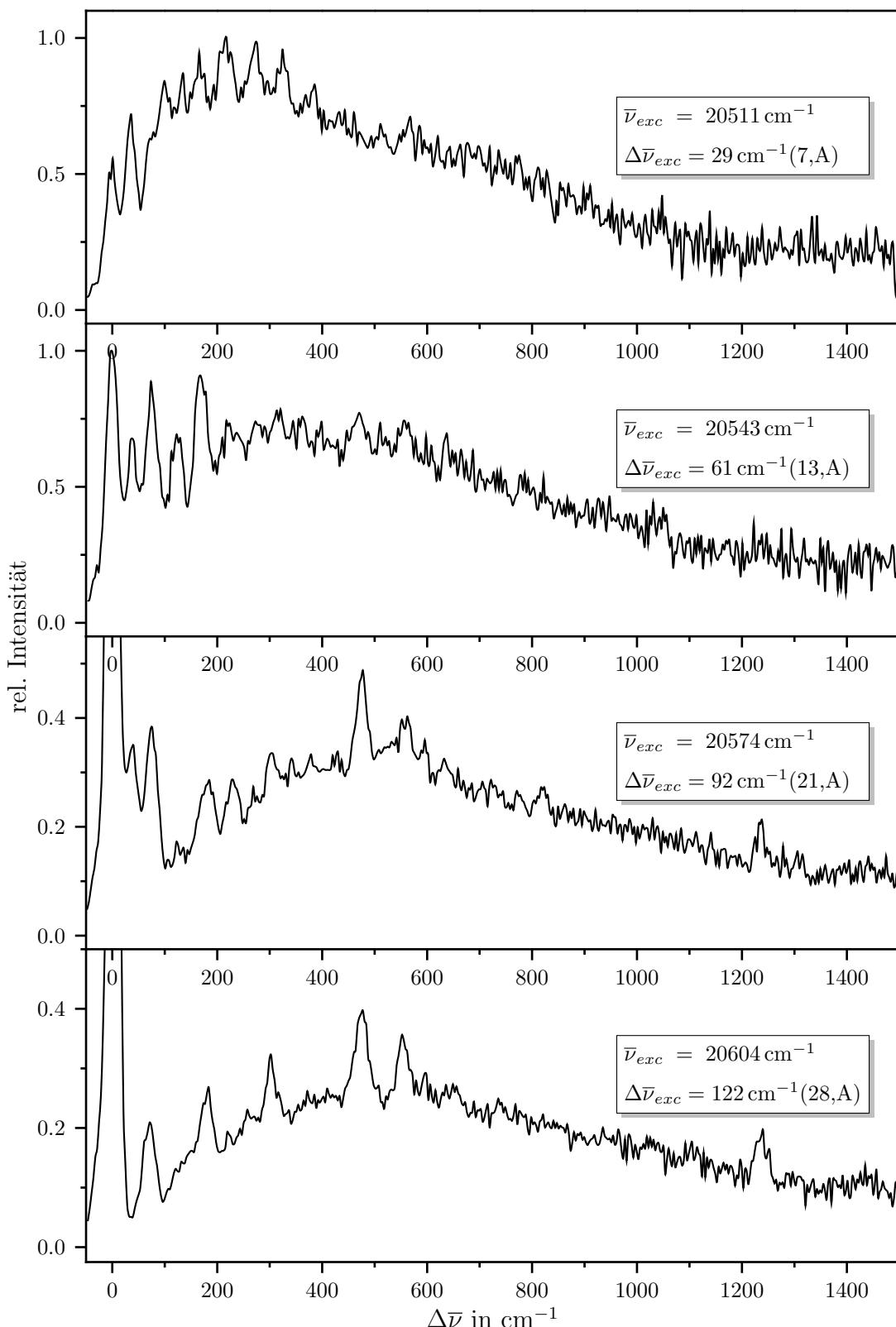


Abb. 6.42: SVL-Fluoreszenzspektren von PM546 im Überschall-Düsenstrahl bei verschiedenen Anregungsfrequenzen $\bar{\nu}_{exc}$ und Überschussenergien $\Delta\bar{\nu}_{exc}$.

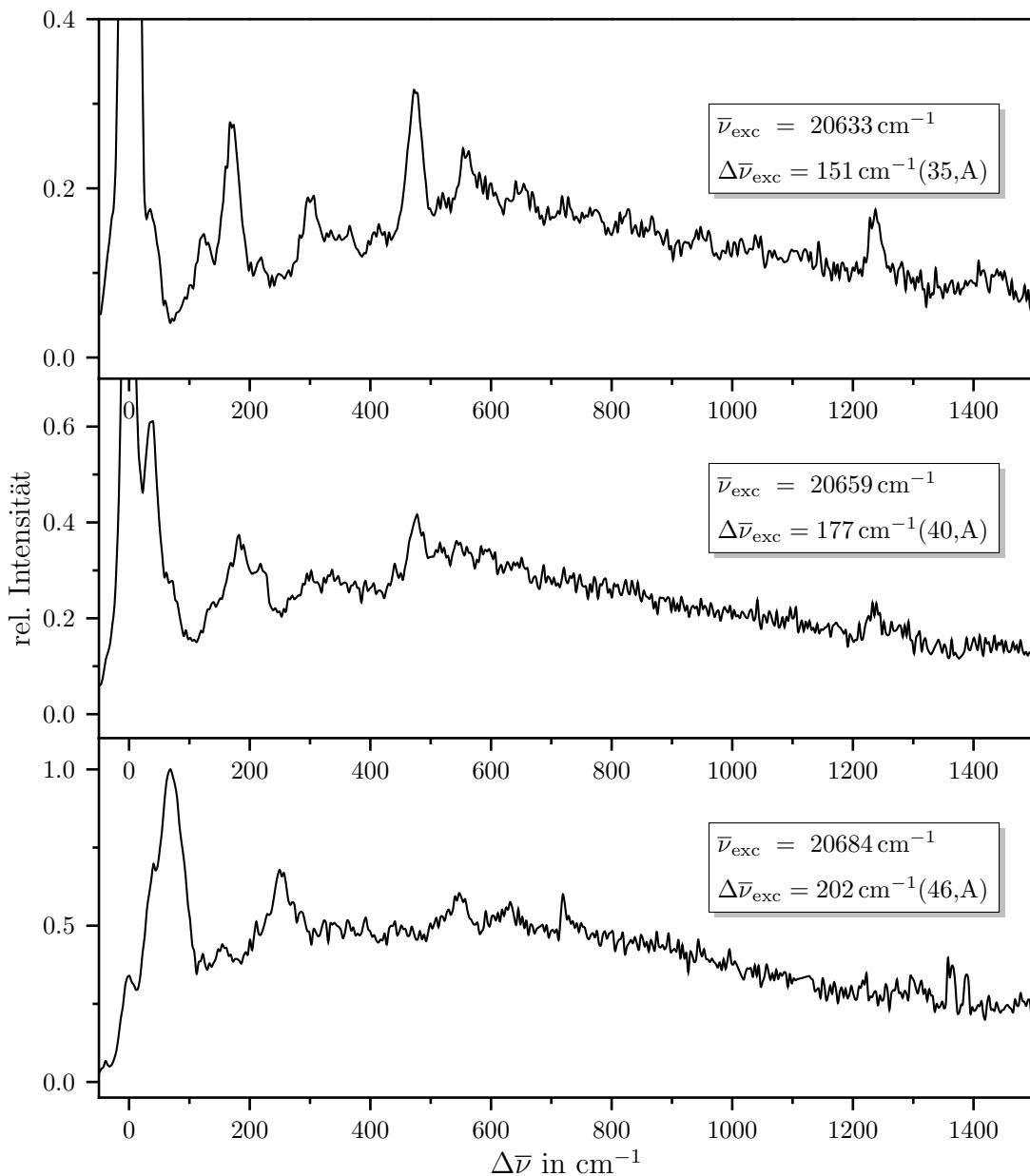


Abb. 6.43: SVL-Fluoreszenzspektren von PM546 im Überschall-Düsenstrahl bei verschiedenen Anregungsfrequenzen $\bar{\nu}_{\text{exc}}$ und Überschussenergien $\Delta\bar{\nu}_{\text{exc}}$.

SVL-Fluoreszenzspektren von PM546 im Überschall-Düsenstrahl wurden bei verschiedenen Anregungswellenlängen detektiert. Die Expansionsbedingungen entsprechen denen für die Aufnahme der Anregungsspektren. Die Breite des Eintrittsspaltes des Monochromators war auf $100 \mu\text{m}$ eingestellt, die Dispersion der Fluoreszenz erfolgte mit einem Gitter mit 1200 Linien/mm. Düse und Laser wurden mit einer Frequenz von 10 Hz getriggert. Die Akkumulationszeit betrug bei der Anregung von intensiveren Schwingungen $5 \times 60 \text{ s}$, bei der Anregung von schwachen Banden $5 \times 120 \text{ s}$. Spektren wurden im Full-Vertikal-Binning-Modus mit Hintergrundkorrektur aufgenommen. Für ein genügend großes Signal/Rausch-Verhältnis wurde mit einer höheren Laserintensität als für Anre-

gungsspektren gemessen.

Eine Auswahl der dispergierten Emissionsspektren von PM546 ist in den Abbildungen 6.42 und 6.43 dargestellt. Die Linienposition $\Delta\bar{\nu}$ ist auf die Anregungsfrequenz $\bar{\nu}_{\text{exc}}$ bezogen. Für jedes Spektrum sind Anregungsfrequenz $\bar{\nu}_{\text{exc}}$, Überschussenergie $\Delta\bar{\nu}_{\text{exc}} = \bar{\nu}_{\text{exc}} - \bar{\nu}_{0_0^0}$ und die Nummerierung des angeregten Schwingungssatelliten angegeben. Die oftmals intensive Bande bei $\Delta\bar{\nu} = 0 \text{ cm}^{-1}$ ist auf Laserstreulicht zurück zu führen, das möglicherweise einen Übergang in den Schwingungsgrundzustand des S_0 verdeckt. Abgebildet sind die Emissionsspektren nach Anregung der Banden, die der Progression der niederfrequenten Mode L und der Spezies A angehören. Die Spektren nach Anregung entsprechender Schwingungssatelliten von Spezies A und B sind nahezu identisch. Peakpositionen und relative Intensitäten sind in den Tabellen 6.12 und 6.13 aufgelistet. Die Linienpositionen der einzelnen Spektren stimmen im Rahmen der Messgenauigkeit gut überein. Die Mittelwerte der Positionen sind zusätzlich angegeben, sie wurden anhand aller SVL-Fluoreszenzspektren berechnet, von denen hier nur eine Auswahl gezeigt ist. Eine Relaxation in den Schwingungsgrundzustand nach Anregung kann ausgeschlossen werden, da die relativen Positionen $\Delta\bar{\nu}$ der Übergänge sonst um den Betrag der Überschussenergie verschoben sein müssten. Dies ist hier nicht der Fall.

Die Halbwertsbreiten der Banden in den Emissionsspektren sind mit etwa 30 cm^{-1} recht groß. Die einzelnen Übergänge sind nur schlecht aufgelöst und überlappen sich teilweise, was auch den starken Untergrund in allen Spektren erklären kann. Emissionsspektren des 0_0^0 -Übergangs und der niederfrequentesten Schwingungsbanden konnten aufgrund der geringen Intensitäten dieser Übergänge nicht aufgenommen werden. Mit steigender Überschussenergie verschiebt sich das Maximum des breiten Untergrunds zu niedrigerer Energie. Weiterhin werden die Banden breiter und undefinierter. Dies könnte auf eine intramolekulare Schwingungsrelaxation bei höheren Überschussenergien hindeuten. Der aus der Lage der heißen Banden im Anregungsspektrum hergeleitete Abstand zwischen Schwingungsgrundzustand und erstem Schwingungsniveau im elektronischen Grundzustand von etwa 12 cm^{-1} kann anhand der Emissionsspektren nicht verifiziert werden. Die niederfrequenteste Bande ist hier bei etwa 40 cm^{-1} sichtbar. Somit ist auch nicht eindeutig geklärt, ob sie dem $0 \rightarrow 1$ - oder dem $0 \rightarrow 2$ -Übergang entspricht. Die schlechte Auflösung und Überlappung der Banden muss jedoch berücksichtigt werden.

$\bar{\nu}_{\text{exc}}$	20511 cm ⁻¹		20543 cm ⁻¹		20574 cm ⁻¹		20604 cm ⁻¹	
$\Delta\bar{\nu}_{\text{exc}}$	29 cm ⁻¹		61 cm ⁻¹		92 cm ⁻¹		122 cm ⁻¹	
Peaknr.	7		13		21		28	
Mittelwert	$\Delta\bar{\nu}$	rel. Int.						
38	35	0.74	39	0.67	38	0.35		
75	77	0.66	78	0.88	75	0.38	73	0.21
95	102	0.85						
125	132	0.88	124	0.69	129	0.17		
154								
176	167	0.96	170	0.90	180	0.28	180	0.26
223	217	1.00	223	0.73	230	0.28	223	0.19
268	273	0.98	278	0.72	271	0.26	264	0.22
299			314	0.76	305	0.32	304	0.31
337	325	0.95			343	0.32		
372	377	0.82			377	0.32		
419					424	0.32		
476			470	0.74	475	0.47	476	0.38
514	512	0.68						
557	560	0.69	557	0.71	559	0.38	557	0.34
596					596	0.34	595	0.27
643			640	0.65	634	0.30	647	0.25
1236					1236	0.19	1237	0.17

Tab. 6.12: Schwingungsfrequenzen des PM546 im Düsenstrahl im Grundzustand.

$\bar{\nu}_{\text{exc}}$	20633 cm ⁻¹	20659 cm ⁻¹	20684 cm ⁻¹			
$\Delta\bar{\nu}_{\text{exc}}$	151 cm ⁻¹	177 cm ⁻¹	202 cm ⁻¹			
Peaknr.	35	40	46			
<hr/>						
Mittelwert	$\Delta\bar{\nu}$	rel. Int.	$\Delta\bar{\nu}$	rel. Int.	$\Delta\bar{\nu}$	rel. Int.
38	36	0.17	37	0.61	41	0.70
75			67	0.29	69	1.00
95						
125	125	0.14				
154			150	0.23	156	0.44
176	171	0.27	183	0.37		
223	219	0.12	217	0.31		
268					252	0.66
299	302	0.18	299	0.29		
337			335	0.29		
372	366	0.15				
419	414	0.15				
476	475	0.30	477	0.40		
514			517	0.36		
557	559	0.23	555	0.34	549	0.57
596			595	0.33		
643	649	0.20	642	0.30	629	0.55
1236	1237	0.16	1237	0.20		

Tab. 6.13: Schwingungsfrequenzen des PM546 im Düsenstrahl im Grundzustand.

Ein Vergleich von Anregungsspektrum und dispergierte Emission nach Anregung der Bande bei $0+29\text{ cm}^{-1}$ von PM546 im Düsenstrahl ist in Abbildung 6.44 gegeben. Die Unterschiede sind deutlich, was vor allem an der Verbreiterung der Banden und dem Untergrund in den SVL-Fluoreszenzspektren liegt. In beiden Spektren sind jedoch niedrfrequente Schwingungsmoden zu erkennen. Im S_1 -Zustand kann eine Vibrationsmode L mit einer Schwingungsfrequenz von 29 cm^{-1} zugeordnet werden. Auch im S_0 -Zustand existiert eine niedrfrequente Mode, deren Frequenz anhand des Emissionsspektrums aber nicht eindeutig geklärt werden kann. Anregungsspektrum und Fluoreszenzspektrum unterscheiden sich insgesamt sehr stark, so dass von einer deutlichen Geometrie- und Symmetrieänderung entlang der niedrfrequenten Mode bei elektronischer Anregung ausgegangen werden kann. Diese These wird zusätzlich durch die lange Progression und den wenig intensiven Ursprung im Anregungsspektrum unterstützt.

Die dispergierte Emission von PM546 in Helium-Tröpfchen wurde unter den gleichen Expansionsbedingungen wie die Fluoreszenz-Anregung untersucht. Anregung erfolgte bei 20597 cm^{-1} (intensive breite Bande). Emissionsspektren wurden im Full-Vertikal-Binning-Modus mit Hintergrundkorrektur aufgenommen, das Gitter hatte eine Auflösung von 1200 Linien/mm, die Spaltbreite betrug $100\mu\text{m}$ und es wurde über eine Zeit von $6 \times 600\text{ s}$ akkumuliert. Man erhält identische Emissionsspektren bei verschiedenen Anregungsenergien. Abbildung 6.45 zeigt das Emissionsspektrum von PM546 in Helium-Tröpfchen zusammen mit dem SVL-Spektrum im Überschall-Düsenstrahl unter Anregung der Schwingung bei $0+29\text{ cm}^{-1}$. Wie schon das Anregungsspektrum weist auch die dispergierte Emission von PM546 in Helium-Tröpfchen nur eine breite Bande auf. Der Vergleich mit dem SVL-Spektrum im Düsenstrahl zeigt eine große Ähnlichkeit der Spektren, im Jet-Spektrum sind jedoch im niedrfrequenten Bereich deutlich scharfe Strukturen zu erkennen. Der breite Untergrund könnte dort vermutlich durch eine bessere Auflösung eliminiert werden. Im Helium-Tröpfchen werden die Schwingungsmoden, die die scharfen Banden hervorrufen, vermutlich vollständig gedämpft. Eine solch breite Emission weist auf eine effiziente Relaxation der Schwingungsenergie auch im elektronischen Grundzustand hin.

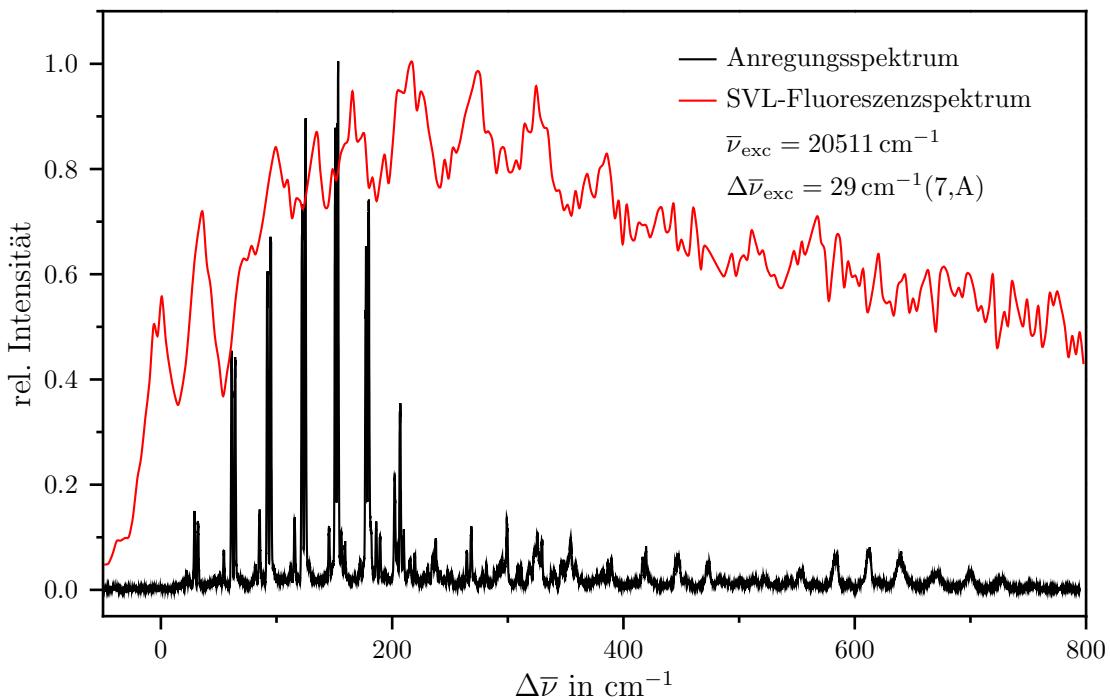


Abb. 6.44: Vergleich von Anregungsspektrum und SVL-Fluoreszenzspektrum unter Anregung der Schwingung bei $\Delta\bar{\nu}_{\text{exc}}=29 \text{ cm}^{-1}$ (7) von PM546 im Düsenstrahl.

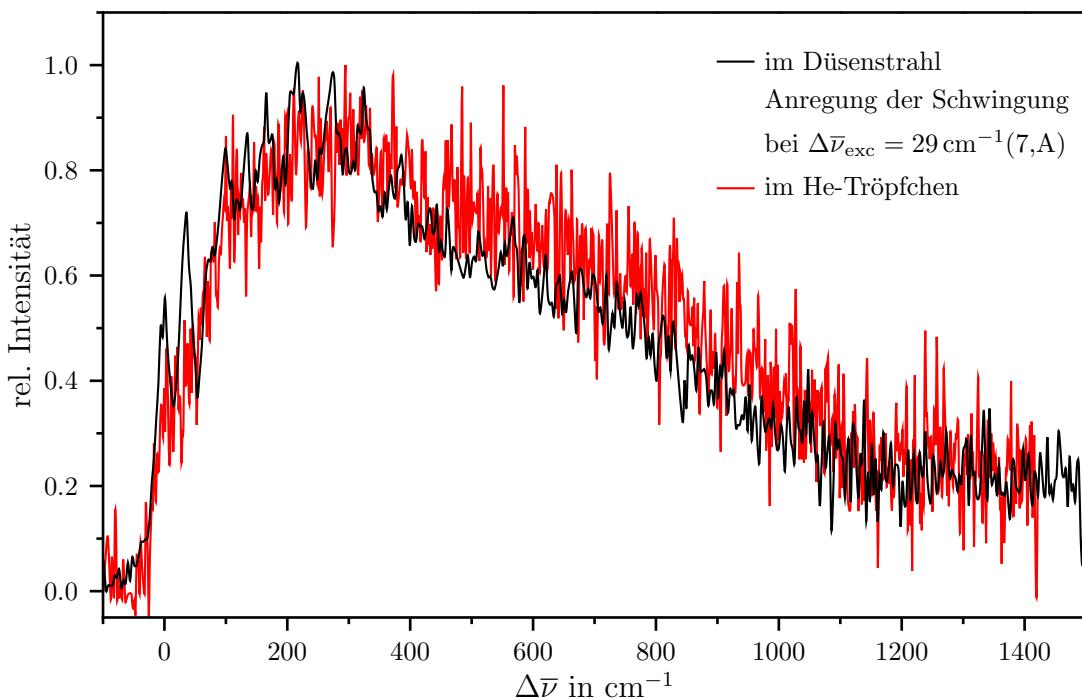


Abb. 6.45: Vergleich der dispergierten Emission von PM546 in Düsenstrahl und Helium-Tröpfchen.

6.4.3 Quantenmechanische Rechnungen an PM546

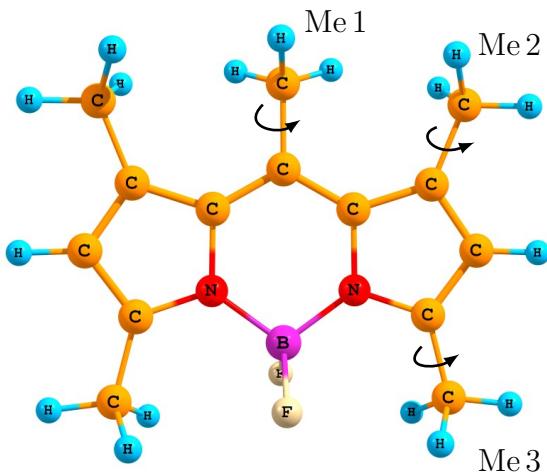


Abb. 6.46: Optimierte Geometrie von PM546 im Grundzustand, berechnet mit DFT/B3LYP, Basissatz: 6-31G**.

An PM546 wurden quantenchemische Rechnungen mit Hilfe des Programmpakets PCGauss [63] durchgeführt. Die Geometrie des Moleküls im Grundzustand wurde unter Verwendung der Dichtefunktionaltheorie (DFT), des Funktionals B3LYP und des Basissatzes 6-31G** optimiert. Die optimierte Molekülstruktur ist in Abbildung 6.46 dargestellt, sie weist nahezu C_s -Symmetrie auf. Das Molekülgerüst ist planar. Die Methyl-Gruppen an den Positionen 1, 3, 5 und 7 sind so ausgerichtet, dass sich eines der Wasserstoffatome in der Ebene des Molekülgerüstes und in *cis*-Stellung zum Wasserstoffatom an Position 2 bzw. 6 befindet. Die Methyl-Gruppe an Position 8 ist so gedreht, dass eines ihrer Wasserstoffatome senkrecht zur Molekülebene steht.

Um die Potentialkurve für die Torsion der einzelnen Methyl-Substituenten zu ermitteln, wurden hier ebenfalls relaxierte Scans mit der optimierten Geometrie als Ausgangspunkt durchgeführt. Die Torsionswinkel (Diederwinkel) der Methylgruppen 1, 2 und 3, die sich in verschiedener chemischer Umgebung befinden, wurden unabhängig voneinander variiert, während die Geometrie des restlichen Moleküls optimiert wurde. Die Diederwinkel wurden jeweils in einem Bereich von 57.75° bis 177.57° mit einer Schrittweite von 3.75° verändert. Ein Durchstimbereich von 120° reicht aus, da nach diesem Winkel die Konformation der dreizähligen Methyl-Gruppe (C_3 -Achse) wieder dieselbe wie bei 0° ist. Trägt man die Grundzustandsenergie des Moleküls als Funktion des jeweiligen Diederwinkels auf, erhält man die Potentialkurven entlang der Torsionskoordinate der Methyl-Gruppen. Mit TD-(time dependent)-DFT (B3LYP/6-31G**) wurden die Energien des ersten elektronisch angeregten Zustands für die Torsion bestimmt. Dabei wird an jedem berechneten Punkt des Grundzustandspotentials die Energie des senkrechten Übergangs zum angeregten Zustand bestimmt. Die Geometrie wurde im angeregten Zustand jedoch

nicht relaxiert, da diese Option in der verwendeten PCGamess-Version nicht implementiert ist.

Die berechneten Potentialkurven für die elektronischen Zustände S_0 und S_1 für jede der drei Methyl-Gruppen sind in den Abbildungen 6.47, 6.48 und 6.49 dargestellt. An diese Kurven kann ein Fit durchgeführt werden [88], wobei als Fitfunktion das Potential des eindimensionalen Rotators verwendet wird (siehe Kap. 3.1, Gl. 3.3):

$$V(\phi) = V_0 + \sum_{k=1} V_k \cdot \cos(k\phi) \quad \text{bzw.} \quad (6.2)$$

Der Torsionswinkel wird mit ϕ bezeichnet. Für k setzt man hier die Werte 3, 6, 9, ... ein, da die Methylgruppe ein dreifacher Kreisel (C_3 -Achse) ist. V_k sind die Potentialparameter, die durch diesen Fit ermittelt werden. Der Fit ist in den Abbildungen ebenfalls eingezzeichnet.

Die Methyl-Gruppe an Position 8 des Chromophors wird als Methyl-Gruppe 1 bezeichnet. Rotiert diese Gruppe, erfährt sie eine Behinderung nach jeder 60° -Drehung, da sich benachbart zwei weitere Methyl-Gruppen befinden. Dies ist auch in Abbildung 6.47 deutlich sichtbar, da die Potentialkurven von elektronischem Grundzustand und erstem angeregten Zustand Barrieren bei jedem Vielfachen von 60° aufweisen. Minima mit den stabilen Konformationen des Moleküls befinden sich bei 30° , 90° , 150° , etc. Die Potentialkurven von S_0 und S_1 können gut mit einer Potentialfunktion beschrieben werden, deren erster von Null verschiedener Potentialparameter V_6 ist. Sie stimmen in der Lage der Minima und Maxima überein. Die Höhe der Barriere ist jedoch im Grundzustand geringer, auch sind die Potentialmulden deutlich flacher als im S_1 -Zustand.

Die Torsionspotentiale für Methyl-Gruppe 2, die sich an Position 1 bzw. 7 des Moleküls befindet, sind in Abbildung 6.48 dargestellt. Die Potentialkurven entlang der Torsionsmode in S_0 und S_1 können mit einem V_3 -Potential mit V_6 -Anteil beschrieben werden, das hohe Barrieren bei 60° , 180° , 300° aufweist. Es treten zusätzlich niedrige Barrieren bei 0° , 120° und 240° auf, die vermutlich durch den Einfluss der Methyl-Gruppe 1 bedingt sind. Das Maximum der niedrigen Barrieren weist mit einer Spitze eine ungewöhnliche Form auf, was jedoch ein Artefakt der Rechnung sein sollte. Im elektronischen Grundzustand ergeben sich Minima bei etwa 7° , 113° und 127° , usw., im ersten angeregten Zustand bei 11° , 109° und 131° , usw.

Die Potentialkurve entlang der Rotation der Methylgruppe 3, die sich an Position 3 bzw. 5 befindet, zeigt Abbildung 6.49. Hier können der elektronische Grundzustand und der erste angeregte Zustand mit einem echten V_3 -Potential beschrieben werden. Die Maxima befinden sich jeweils bei 60° , 180° und 300° , die Minima bei 0° , 120° und 240° . Das Grundzustandspotential ist etwas flacher.

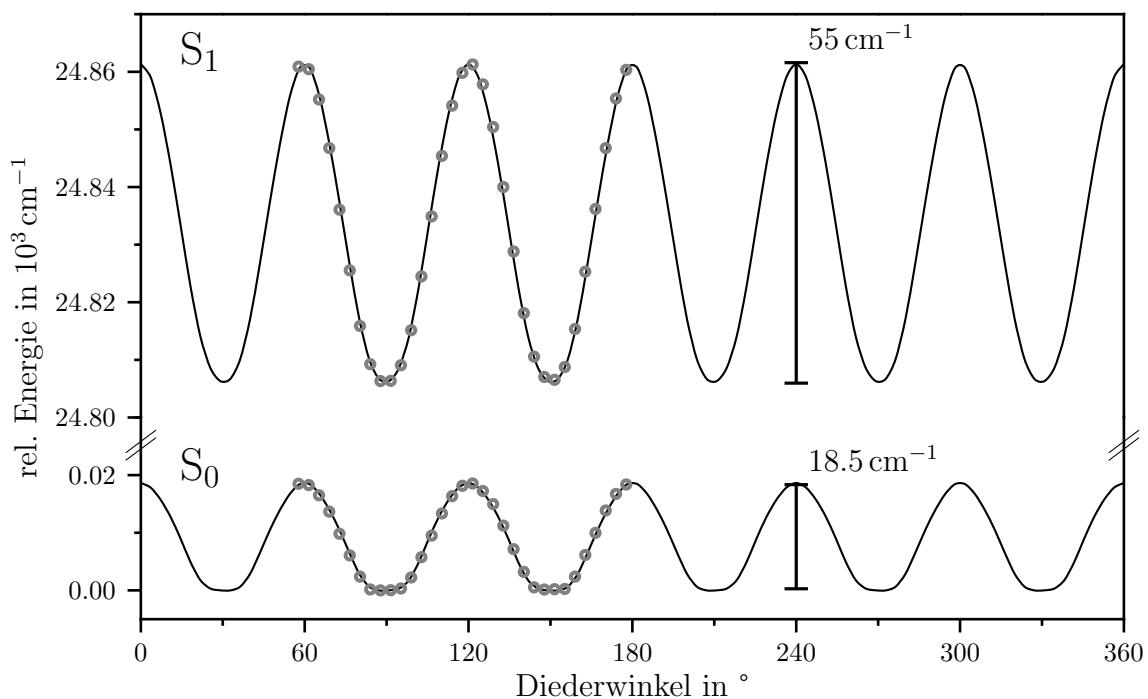


Abb. 6.47: Mit B3LYP/6-31G** berechnete Potentialkurven (○) für die Torsion der Methylgruppe 1 in S_0 und S_1 und ihr Fit mit der Funktion $V(\phi) = V_0 + \sum_{k=1} V_k \cdot \cos(k\phi)$. Minima befinden sich sowohl im S_0 als auch im S_1 bei 30° , 90° und 150° .

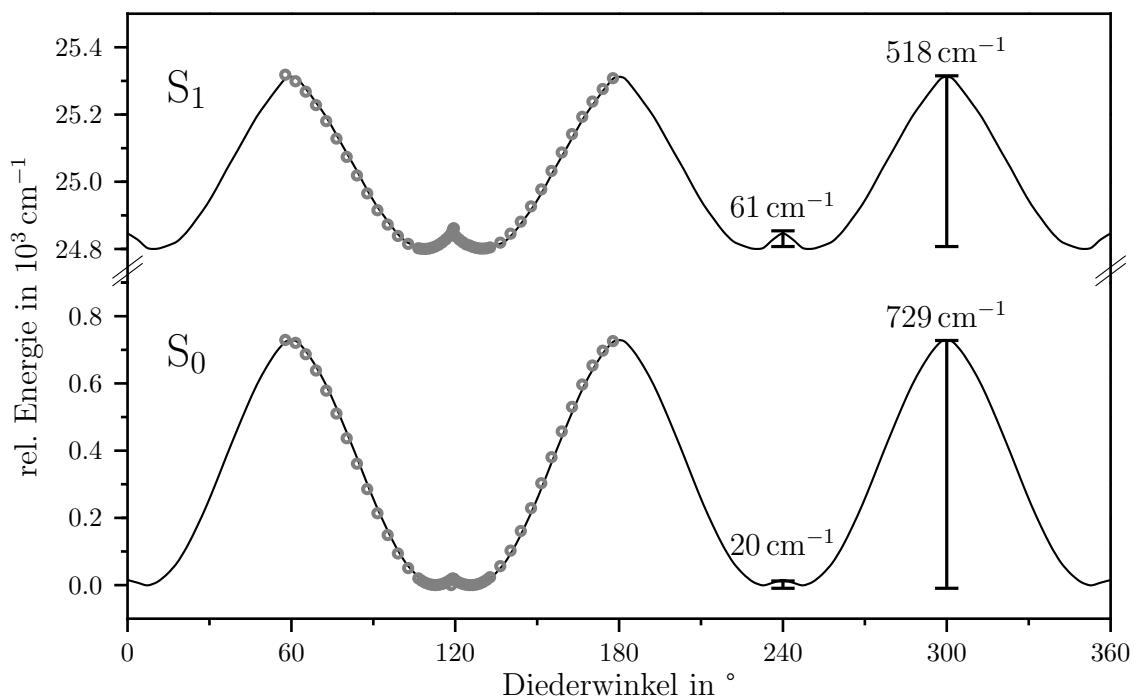


Abb. 6.48: Mit B3LYP/6-31G** berechnete Potentialkurven (○) für die Torsion der Methylgruppe 2 in S_0 und S_1 und ihr Fit mit der Funktion $V(\phi) = V_0 + \sum_{k=1} V_k \cdot \cos(k\phi)$. Minima befinden sich im S_0 bei 7° , 113° und 128° , im S_1 bei 11° , 109° und 131° .

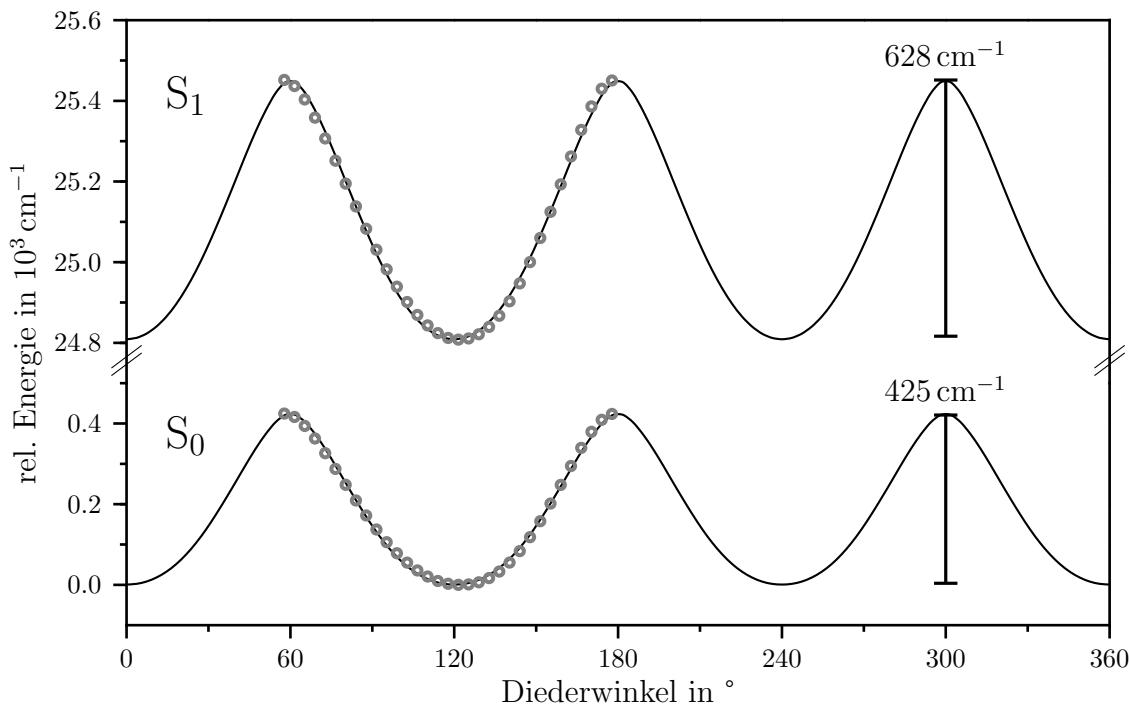


Abb. 6.49: Mit B3LYP/6-31G** berechnete Potentialkurven (\circ) für die Torsion der Methyl-Gruppe 3 in S_0 und S_1 und ihr Fit mit der Funktion $V(\phi) = V_0 + \sum_{k=1} V_k \cdot \cos(k\phi)$. Minima befinden sich sowohl im S_0 als auch im S_1 bei 0° , 120° und 240° .

Die Barrierenhöhen werden nur qualitativ betrachtet. Man erkennt deutlich, dass die Barriere für die Torsion der Methyl-Gruppe 1 im Vergleich zur Rotation der anderen beiden viel niedriger ist, was für eine fast freie Rotation dieses Substituenten an Position 8 spricht. Die innere Rotation der anderen beiden Methyl-Gruppen ist viel stärker gehindert. Bei Methylgruppe 3 spielt vermutlich die BF_2 -Gruppe eine große Rolle. Weiterhin ist zu sagen, dass sich bei allen drei Typen der Methyl-Gruppen die Torsionspotentiale im elektronischen Grundzustand und im angeregten Zustand stark ähneln. Minima und Maxima treten bei den gleichen Torsionswinkeln auf, mit Ausnahme der Minima bei Methylgruppe 2, die sich aber nur leicht unterscheiden. Hinsichtlich der Torsion der Methyl-Gruppen von PM546 verschieben sich bei elektronischer Anregung die Potentialkurven kaum. Nimmt man für die elektronische Anregung einen senkrechten Übergang an, müsste der 0_0^0 -Übergang die höchste Wahrscheinlichkeit haben (größter Franck-Condon-Faktor) und somit der intensivste Übergang im Spektrum sein. Außerdem dürfte nur eine kurze Progression der Torsionsschwingung zu sehen sein. Betrachtet man jedoch das Fluoreszenz-Anregungsspektrum, ist genau das Gegenteil der Fall. Der Ursprung hat nur sehr wenig Intensität, außerdem ist im niederfrequenten Bereich, in dem eine derartige Torsionsmode zu erwarten wäre, eine lange Progression zu finden. Diese beiden Merkmale erfordern eine starke Geometrie- und Symmetrieveränderung bei elektronischer Anregung, was jedoch eine Torsionsschwingung der verschiedenen Methyl-Gruppen an-

hand der quantenmechanischen Rechnungen nicht bieten kann. Die im Spektrum beobachtbare niederfrequente Mode L sollte daher nicht von einer Torsion herrühren. Hier wurden die Torsionsschwingungen der Methyl-Gruppen isoliert betrachtet. Dies ist in der Realität vermutlich nicht der Fall, da höchstwahrscheinlich eine Kopplung der Torsionen berücksichtigt werden müsste.

6.5 PM567 im Überschall-Düsenstrahl

6.5.1 Fluoreszenz-Anregungs- und Doppelresonanzspektren

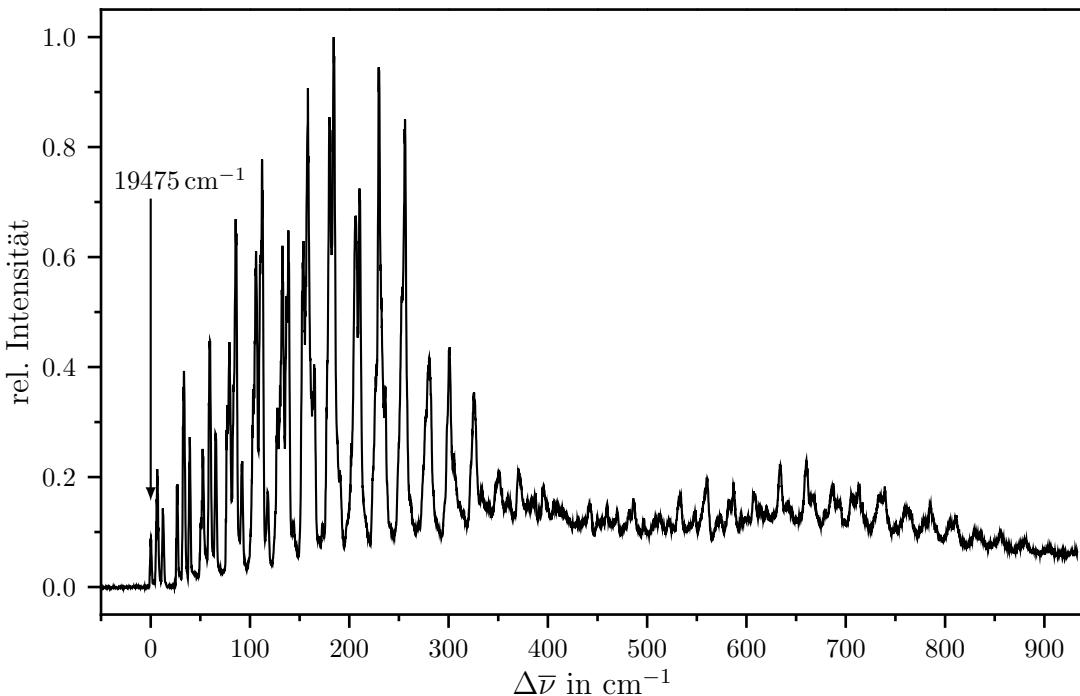


Abb. 6.50: Fluoreszenz-Anregungsspektrum von PM567 im Überschall-Düsenstrahl. Expansionsbedingungen: $p_0=2.0 \text{ bar}$ Helium. Ofentemperatur: 170°C , Düsentemperatur 180°C . Photomultiplier: R1894 von Hamamatsu.

Von dem Laserfarbstoff PM567 im Überschall-Düsenstrahl wurde ein hochauflöste Fluoreszenz-Anregungsspektrum im Bereich von 515 bis 490 nm (19418 bis 20408 cm^{-1}) aufgenommen. Als Trägergas fand Helium mit einem Stagnationsdruck von 2.0 bar Verwendung. PM567 wurde im Ofen auf 170°C erhitzt, die Düsentemperatur betrug 180°C . Die Anregung der Moleküle erfolgte mit einem Farbstofflaser (gepumpt mit 355 nm , Nd:YAG) mit Coumarin 307 als Farbstoff. Der Laser wurde ohne Verstärker betrieben und zusätzlich noch stark abgeschwächt, um eine Sättigung der Übergänge zu vermeiden. Die integrale Fluoreszenz wurde mit einem Photomultiplier detektiert. Vor dem Detektor befand sich ein Kantenfilter OG530 zur Abtrennung von kürzerwelligem Laserstreulicht. Die Aufnahme der Messung erfolgte mit einer Periode von 5 Hz und mit einer Auflösung von 0.005 nm . Pro Messpunkt wurde über 10 Datenpunkte gemittelt. Das Anregungsspektrum ist in Abbildung 6.50 dargestellt. Die Abszisse ist auf den elektronischen Ursprung bezogen, die Intensität auf den intensivsten Übergang normiert. Die Halbwertsbreite der Übergänge ist mit etwa 2.5 cm^{-1} relativ groß. Das Signal/Rausch-Verhältnis beträgt 333. Der Übergang bei 19475.2 cm^{-1} (513.47 nm) ist deutlich sichtbar und wird dem Ursprung zugeordnet, da sich langwellig von diesem keine weiteren nennenswerten Übergänge befinden.

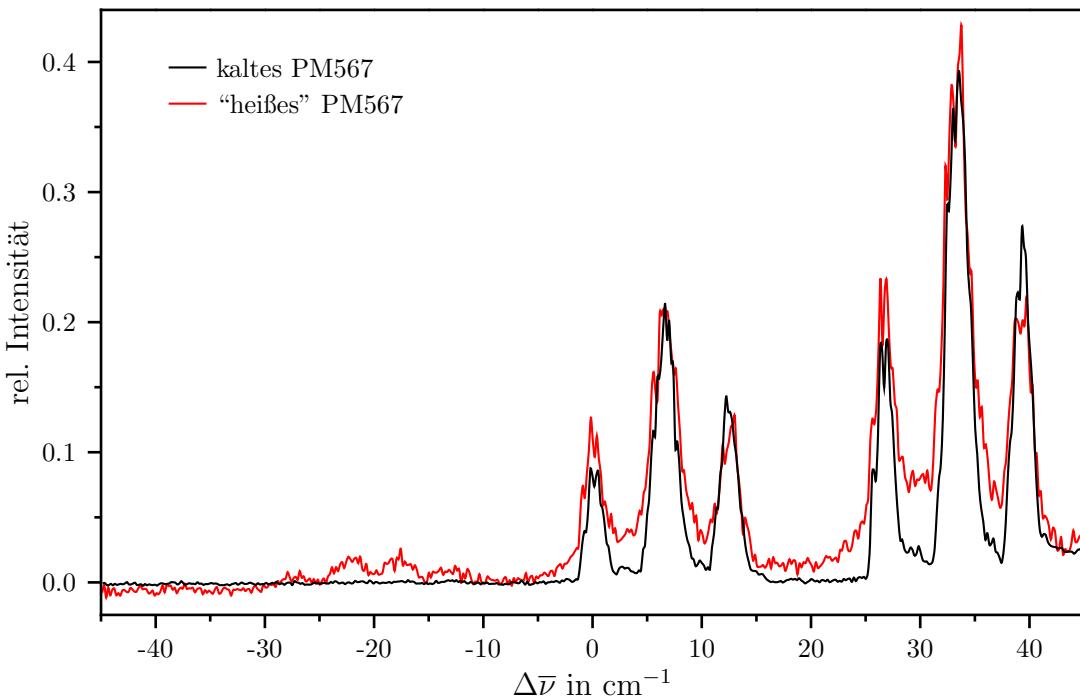


Abb. 6.51: Fluoreszenz-Anregungsspektren von PM567 im kalten und “heißen” Düsenstrahl. Expansion im kalten Strahl: $p_0=2.5$ bar Helium. Expansion im “heißen” Strahl: $p_0=1.25$ bar Helium. Ofentemperatur: 170°C , Düsentemperatur 180°C . Photomultiplier: R1894 von Hamamatsu.

nenswerten Banden befinden. Die Banden mit der höchsten Intensität sind bis zu einem Abstand von etwa 400 cm^{-1} kurzwellig vom Ursprung zu sehen. In diesem niederfrequenten Bereich überlagern sich die Übergänge stark und können teilweise nur schlecht aufgelöst werden. Diese Tatsache ist vermutlich auch für den breiten Untergrund des Spektrums verantwortlich. Auffällig ist eine Dreierstruktur der Banden, die nahe des 0_0^0 -Übergangs gut zu erkennen ist. Die Abstände der Banden betragen jeweils etwa 6 cm^{-1} . Diese Dreierstruktur wiederholt sich in regelmäßigen Abständen von 26.5 cm^{-1} .

Abbildung 6.51 zeigt ein Anregungsspektrum von PM567 unter heißen Bedingungen im Vergleich zum Spektrum eines kalten Molekularstrahls von PM567. Indem der Stagnationsdruck des Trägergases auf 1.25 bar erniedrigt wird, werden die Moleküle bei der Expansion ins Vakuum nicht mehr so effizient gekühlt. Man erhält einen “heißen” Düsenstrahl. Aufgrund der geringeren Teilchendichte bei niedrigerem Druck ist hier das Signal/Rausch-Verhältnis viel schlechter. Man kann jedoch deutlich das Anwachsen heißer Banden langwellig vom Ursprung erkennen, die ein ähnliches Muster wie die ersten niederfrequenten Banden aufweisen.

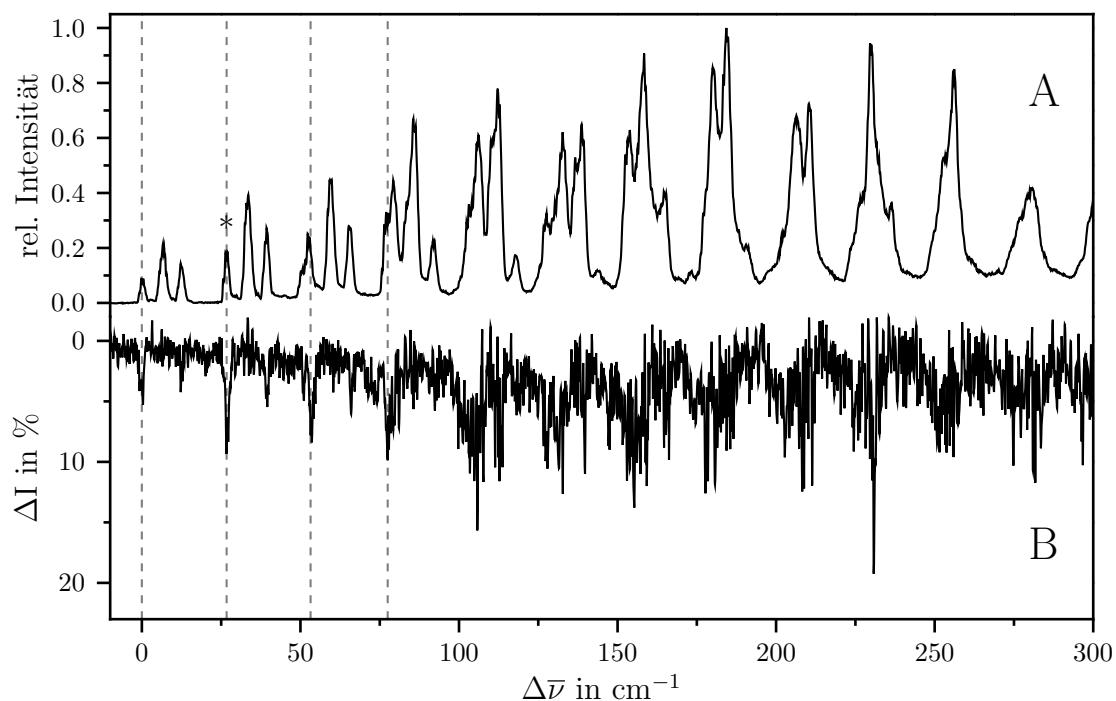


Abb. 6.52: Fluoreszenz-Anregungs- (A) und Doppelresonanzspektrum (B) von PM567 im Überschall-Düsenstrahl. Frequenz des Sättigungslasers: 19502 cm^{-1} (gekennzeichnet mit *). Durchstimbereich des Abfragelasers: 19470 bis 19840 cm^{-1} .

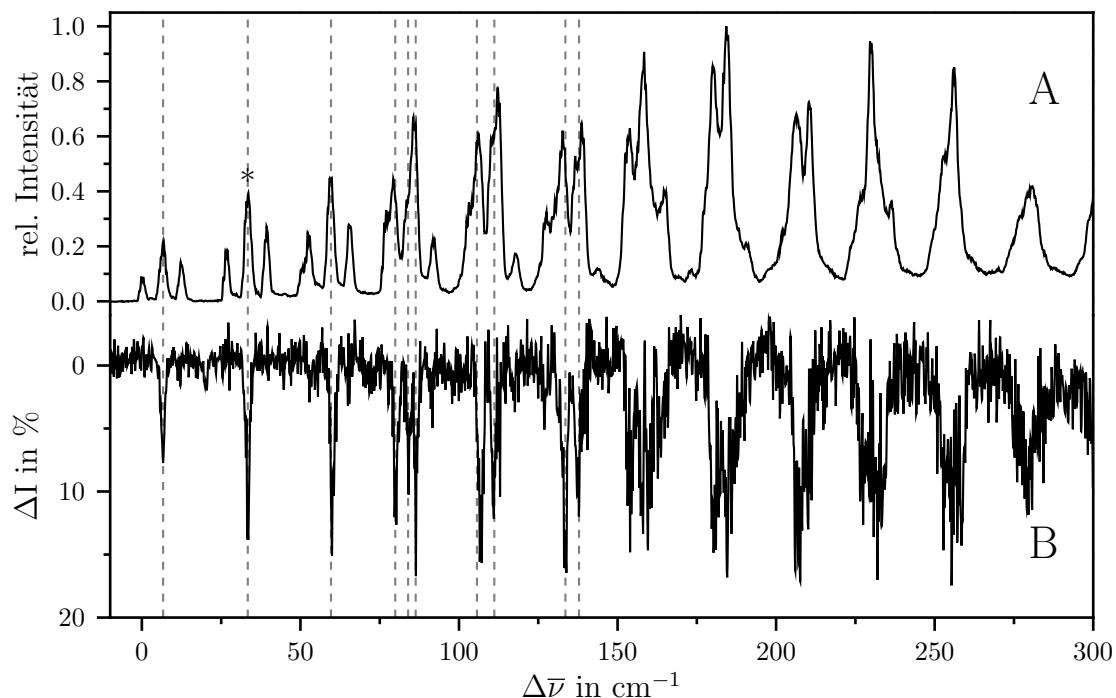


Abb. 6.53: Fluoreszenz-Anregungs- (A) und Doppelresonanzspektrum (B) von PM567 im Überschall-Düsenstrahl. Frequenz des Sättigungslasers: 19508 cm^{-1} (gekennzeichnet mit *). Durchstimbereich des Abfragelasers: 19470 bis 19840 cm^{-1} .

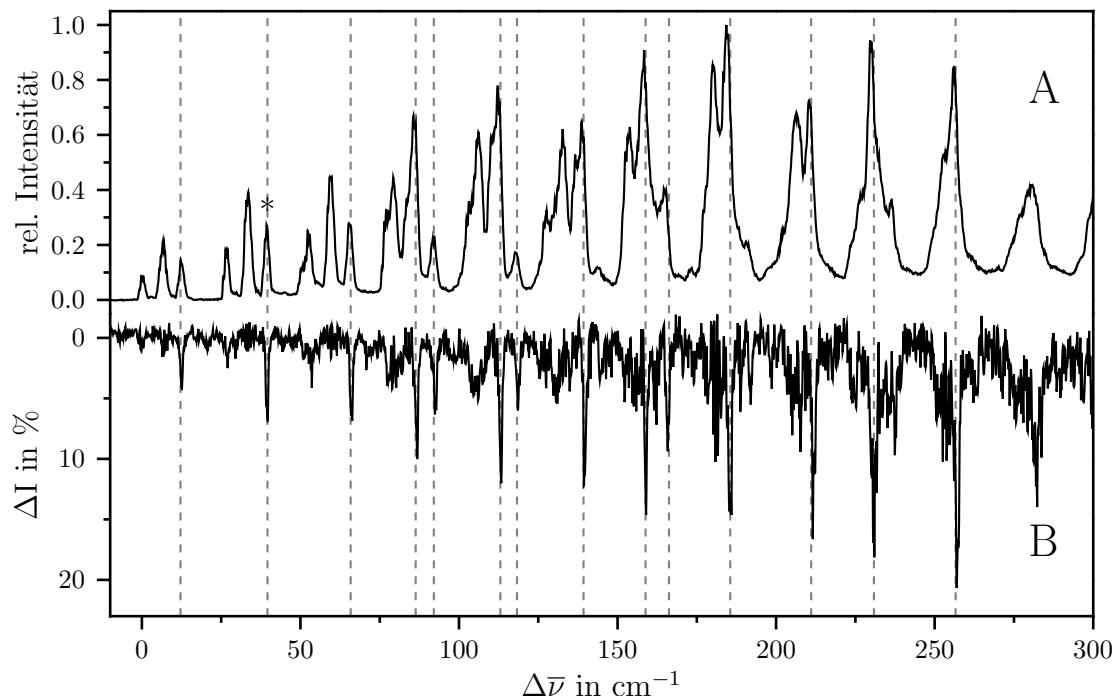


Abb. 6.54: Fluoreszenz-Anregungs- (A) und Doppelresonanzspektrum (B) von PM567 im Überschall-Düsenstrahl. Frequenz des Sättigungslasers: 19514 cm^{-1} (gekennzeichnet mit *). Durchstimbereich des Abfragelasers: 19470 bis 19890 cm^{-1} .

Aufgrund der Vielzahl an niederfrequenten Banden erschien es auch hier notwendig, Doppelresonanz-Spektren aufzunehmen. Als Trägergas wurde eine Neon/He-Gasmischung (70%/30%) mit einem Druck von 1.5 bar verwendet. Das optimale zeitliche Intervall zwischen Sättigungslaser und Abfragelaser betrug 500 ns, der räumliche Abstand am Ort des Düsenstrahls 0.5 mm. Der Sättigungslaser wurde mit Verstärker betrieben, um eine genügend hohe Laserintensität zur Sättigung der Übergänge bereit zu stellen. Alle anderen Parameter wurden wie bei der Aufnahme von Anregungsspektren gewählt. Die Detektion der OODR-Spektren erfolgte mit Methode 2. Der Sättigungslaser wurde auf einem bestimmten Übergang festgehalten, der Abfragelaser durchgescannt. Die Aufnahme lief in zwei Sequenzen ab. Bei der ersten Sequenz wurde vor Abfrage der entsprechende Übergang gesättigt, bei der zweiten Sequenz nicht. Man erhält so zwei Anregungsspektren, deren Differenz das Dip-Spektrum ergibt. Die starke Überlagerung der Banden bereitete bei dieser Substanz Probleme bei der selektiven Anregung eines einzelnen Übergangs. Die Sättigung des intensivsten, aber auch überlagerten Übergangs ergab ein OODR-Spektrum, in dem alle Linien des Anregungsspektrums als Dips zu sehen waren. Dies entspricht aber nicht der Realität, wie die Doppelresonanz-Spektren (B) in den Abbildungen 6.52, 6.53 und 6.54 im Vergleich mit dem Anregungsspektrum (A) zeigen. Hier wurden die Übergänge bei 19502 cm^{-1} , 19508 cm^{-1} und 19514 cm^{-1} gesättigt (gekennzeichnet mit *). Diese Banden stellen nach dem Ursprung die zwei-

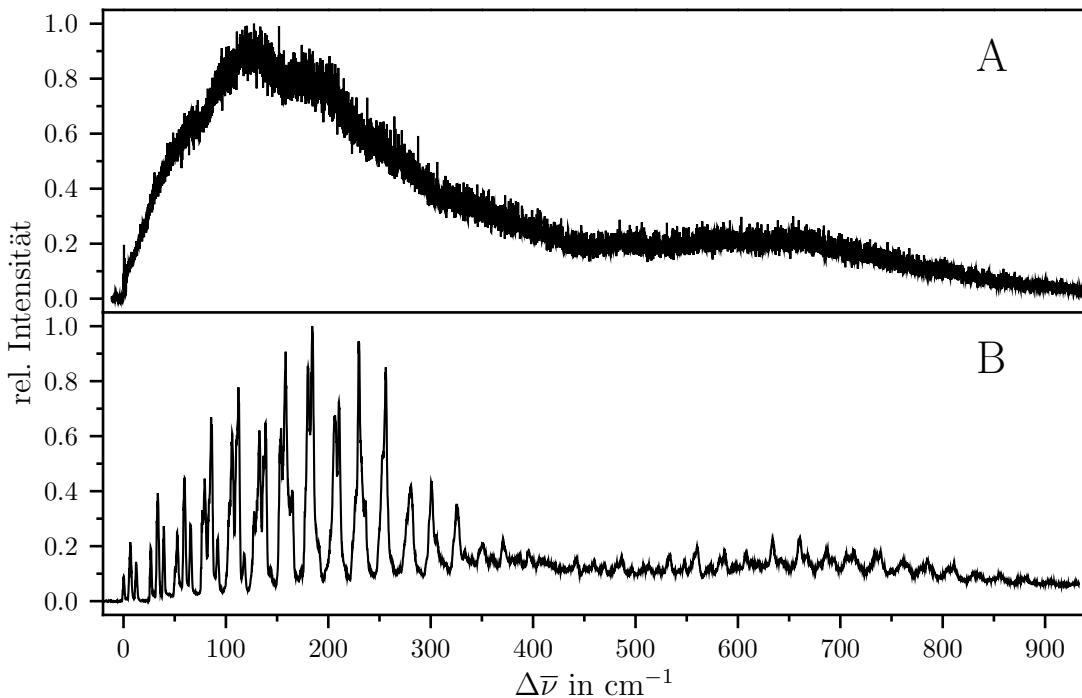


Abb. 6.55: Fluoreszenz-Anregungsspektren von PM567 in Helium-Tröpfchen (A) und Düsenstrahl (B). Expansionsbedingungen in Helium-Tröpfchen: $p_0=80$ bar Helium, Düsentemperatur 22 K, Ofentemperatur: 42°C. Photomultiplier: R943-02 von Hamamatsu, Kantenfilter: OG515.

te Dreierstruktur dar, sind kaum überlagert und noch genügend intensiv, um durch Sättigung der Übergänge ihren Ausgangszustand effektiv zu entvölkern. Die jeweilige Anregung dieser drei Übergänge liefert unterschiedliche Doppelresonanz-Spektren, was auf drei verschiedene Grundzustandsspezies A, B und C schließen lässt. Die Peaks der Dreierstruktur gehören somit zu diesen unterschiedlichen Spezies. Eine Zuordnung der Übergänge zu den drei Spezies wird jedoch ab einem Abstand von etwa 100 cm^{-1} kurzwellig zum Ursprung sehr schwierig, da hier die Banden zu stark überlagern und außerdem das Signal/Rausch-Verhältnis schlechter wird. Bei vielen Peaks liegen Schwingungssatelliten mindestens zweier Spezies übereinander.

Auch PM567 wurde zusätzlich zur Spektroskopie im Düsenstrahl in Helium-Tröpfchen eingebettet und spektroskopisch charakterisiert. Gasförmiges Helium wurde mit einem Druck von 80 bar durch eine 22.3 K kalte Düse ins Vakuum expandiert. Die Repetitionsrate betrug 20 Hz. Die dadurch erzeugten Helium-Tröpfchen wurden mit der im Ofen auf 62°C erhitzten Substanz dotiert. Angeregt wurden die Moleküle mit einem Farbstofflaser (gepumpt mit 355 nm, Nd:YAG), der mit dem Farbstoff Coumarin 307 betrieben wurde. Der Laser wurde stark abgeschwächt, um Sättigungseffekte zu vermeiden. Die Detektion der integrale Fluoreszenz erfolgte mit einem gekühlten Photomultiplier mit Verstärker (VT 120, ORTEC), vor dem sich ein Kantenfilter OG530 befand. Das Anregungsspek-

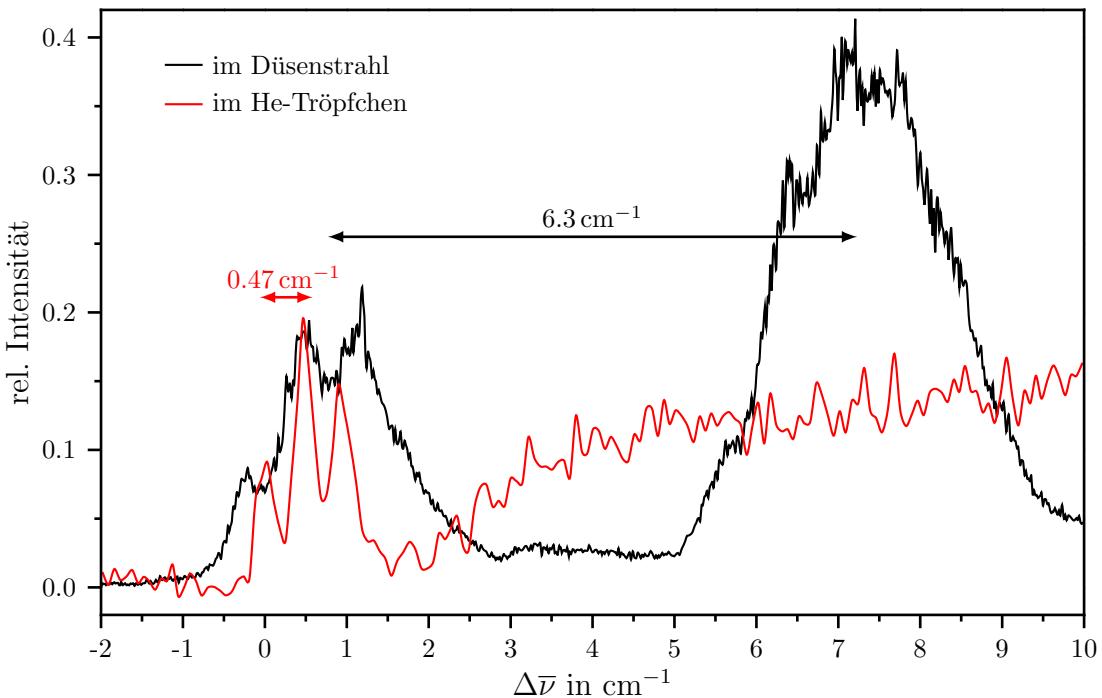


Abb. 6.56: Vergleich der hochauflösten 0_0^0 -Banden im Fluoreszenz-Anregungsspektrum von PM567 in Düsenstrahl und Helium-Tröpfchen.

trum wurde in einem Bereich von 514.3 bis 486.3 nm (19444 bis 20563 cm^{-1}) mit einer Auflösung von 0.002 nm und einer Mittelung über 30 Datenpunkte aufgenommen. Es ist in Abbildung 6.55 (A) zusammen mit dem Anregungsspektrum von PM567 im Molekularstrahl (B) dargestellt. Wie im Fall von PM546 ist das Helium-Tröpfchen-Spektrum stark verbreitert und stellt nahezu die Einhüllende des Düsenstrahlspektrums dar. Allein die Intensitäten der stärksten Banden variieren. Ein scharfer Übergang bei 19455.4 cm^{-1} ist jedoch zu erkennen, er wird dem elektronischen Ursprung zugeordnet. Er ist zusammen mit dem Ursprung von PM567 im Düsenstahl vergrößert in Abbildung 6.56 gezeigt. Die Verbreiterung des Spektrums beginnt erst nach der 0_0^0 -Bande ab etwa 2 cm^{-1} . Der Ursprung weist eine deutlich dreigeteilte Struktur mit einem Peakabstand von 0.47 cm^{-1} und einem Verhältnis der relativen Intensitäten von ca. $0.5 : 1 : 0.75$ auf. Die Halbwertsbreite ist aufgrund der effektiveren Kühlung kleiner als im Düsenstrahl. Die Rotationsinhüllende des Ursprungs von Spezies A im Düsenstrahl entspricht in etwa der Form des Ursprungs in Helium-Tröpfchen. Sie kann jedoch unter den vorliegenden Messbedingungen nicht mehr besser aufgelöst werden, um dies zu verifizieren. Es besteht auch die Möglichkeit, dass die Dreierstruktur des Ursprungs von PM567 in Helium-Tröpfchen den Ursprüngen der drei Spezies im Molekularstrahl entspricht. Dies würde bedeuten, dass in Helium-Tröpfchen auch mehr als eine Grundzustandsspezies von PM567 vorliegen müsste, wobei sich hier die Frequenzen der 0_0^0 -Übergänge viel weniger unterscheiden würden. Klarheit darüber könnten OODR-Spektren von PM567 in Helium-Tröpfchen

bringen. Alternativ kann die Aufspaltung des Ursprungs in Helium-Tröpfchen auch durch unterschiedliche Konfigurationen der sich direkt um das Molekül befindlichen Helium-Hülle hervorgerufen werden. Fest steht jedoch, dass durch die Helium-Umgebung die niederfrequente Schwingungsmodus mit 26.5 cm^{-1} stark beeinträchtigt und gedämpft wird, was in der Verbreiterung der Banden kurzwellig vom Ursprung resultiert. Dies steht im Einklang mit den spektroskopischen Untersuchungen an PM546 in Helium-Tröpfchen.

Das hochauflöste Fluoreszenz-Anregungsspektrum von PM567 im Düsenstrahl ist in den Abbildungen 6.57 und 6.58 im Detail gezeigt. Einige Übergänge sind nummeriert, weiterhin sind Progressionen markiert. Das Anregungsspektrum stellt eine Überlagerung der einzelnen Spektren der drei verschiedenen Grundzustandsspezies A, B und C dar. Jede der drei Spezies besitzt einen eigenen Ursprung. Die Skalierung bezieht sich jedoch auf den Ursprung der Spezies A. Die 0_0^0 -Bande von B ist im Vergleich zu der von A um 6.4 cm^{-1} zu höherer Energie verschoben, die 0_0^0 -Bande der dritten Spezies um 12.2 cm^{-1} . Die relativen Intensitäten stehen in einem Verhältnis von ca. $0.5:1:0.7$ zueinander. Dies sollte auch die relative Häufigkeit der drei im Düsenstrahl vorliegenden Spezies sein. Insgesamt gestaltet sich die Zuordnung der Schwingungsübergänge relativ schwierig, da diese stark überlagert sind. Ein Zuordnungsvorschlag für die Banden bis zu einem Abstand von etwa 300 cm^{-1} kurzwellig zum Ursprung ist jedoch in Tabelle 6.14 wiedergegeben. Hier sind alle Übergänge mit ihrer Peaknummer, absoluten Position $\bar{\nu}$, ihrer Schwingungsfrequenz bezogen auf den Ursprung $\Delta\bar{\nu}$ und ihrer relativen Intensität aufgelistet.

Das Spektrum wird dominiert von einer niederfrequente Schwingungsmodus mit einer Frequenz von 26.5 cm^{-1} , die mit L_0^1 bezeichnet wird. Diese Schwingung ist bei allen drei Spezies als Mode mit der niedrigsten Energie zu finden. Ihre Obertöne ($L_0^2, L_0^3, L_0^4, \dots$) bilden eine lange und harmonische Progression. Eine niederfrequente Mode mit einer Frequenz von 29 cm^{-1} und einer langen harmonischen Progression existiert auch im angeregten Zustand von PM546 im Düsenstrahl. Dies lässt darauf schließen, dass es sich mit hoher Wahrscheinlichkeit um die gleiche Schwingungsmodus handelt.

Alle weiteren Schwingungen, die im Spektrum identifiziert wurden, sind mit den Buchstaben M bis S bezeichnet (egal welcher Spezies sie angehören) und tauchen in Kombination mit der niederfrequenten Mode L auf. Es zeigt sich jedoch, dass den verschiedenen Spezies nicht jeweils die gleichen Schwingungen zu zuordnen sind. Dies mag daran liegen, dass zum Beispiel Spezies A einen geringeren Anteil am Spektrum hat, und somit die zugehörigen Schwingungssatelliten unter den anderen Banden verborgen sein können. Außerdem gestaltet sich die Zuordnung der Peaks zu den einzelnen Spezies im höherfrequenten Bereich schwierig, wie oben schon erwähnt wurde. Die Progression der niederfrequenten Mode und einige ihrer Kombinationen mit den anderen Schwingungen sind in den Abbildungen 6.57 und 6.58 eingezeichnet.

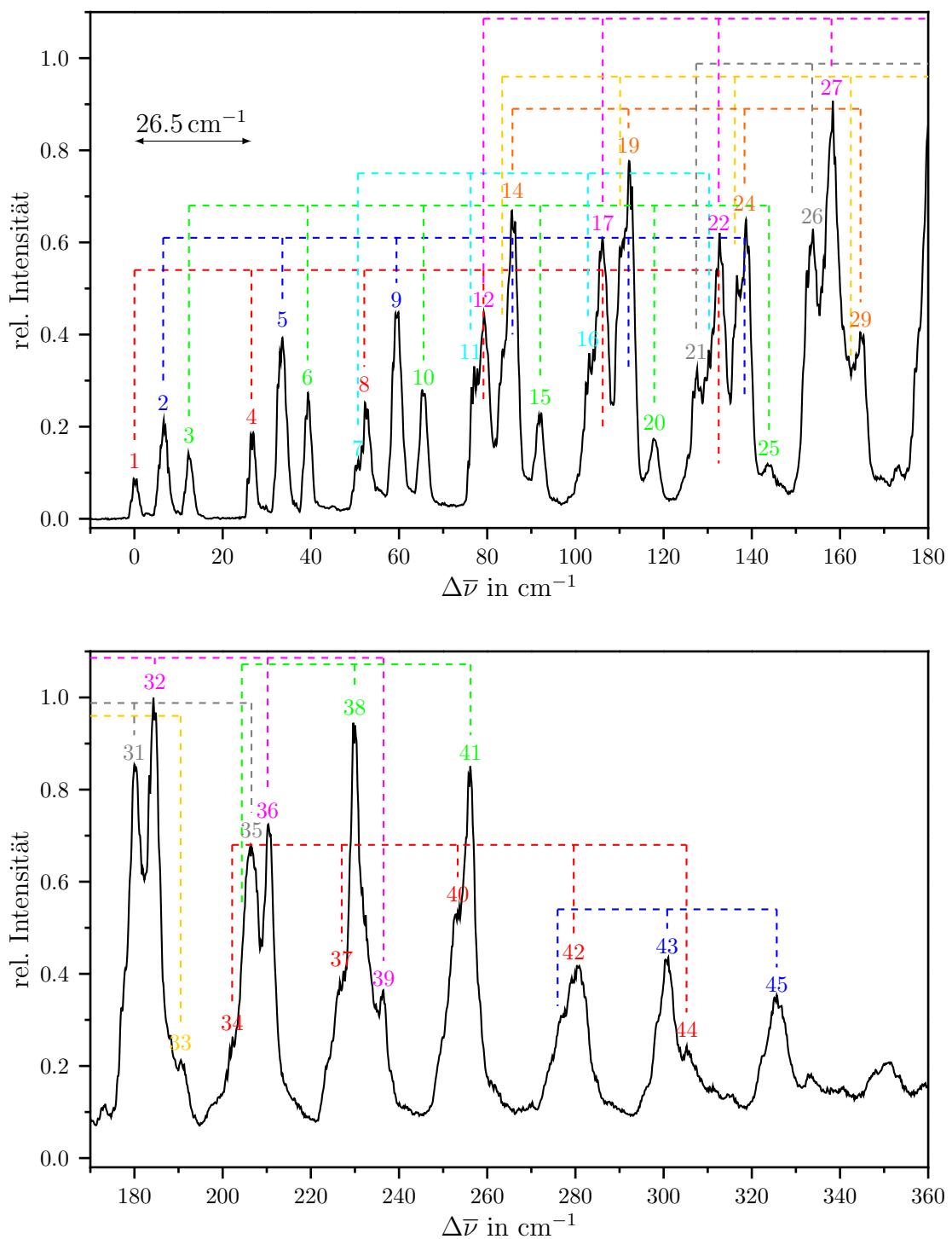


Abb. 6.57: Schwingungsaufgelöstes Fluoreszenz-Anregungsspektrum von PM567 im Düsenstrahl im Detail (-10 bis 360 cm^{-1}).

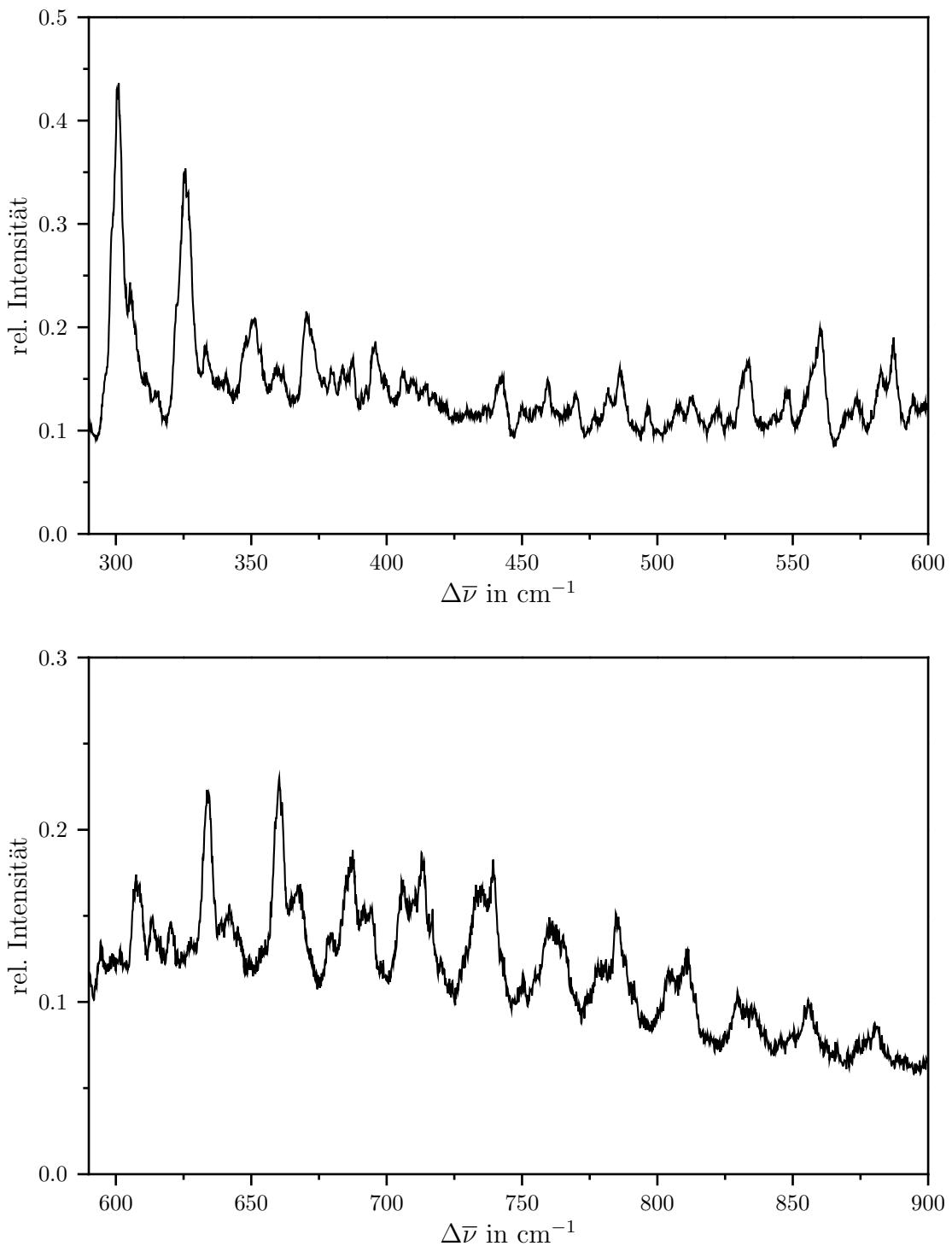


Abb. 6.58: Schwingungsaufgelöstes Fluoreszenz-Anregungsspektrum von PM567 im Düsenstrahl im Detail (290 bis 900 cm^{-1}).

Im höherfrequenten Teil des Spektrums ist eine Zuordnung zu bestimmten Spezies und einzelnen Übergängen nicht mehr möglich, da die Banden hier sehr breit sind. Die breiten Banden befinden sich jedoch wiederum in einem typischen Abstand von 26.5 cm^{-1} . Übergänge mit einem Abstand von -27.3 , -22.0 und -17.7 cm^{-1} langwellig zur Ursprungsbande werden heißen Banden zugeordnet. Sie weisen zu den 0_0^0 -Übergängen der drei Spezies ähnliche Abstände und Intensitätsverhältnisse auf. Daraus kann abgeleitet werden, dass der Abstand zwischen Schwingungsgrundzustand und erstem angeregten Schwingungsniveau im S_0 etwa 27 cm^{-1} beträgt. Diese Mode wird mit l_0^1 bezeichnet und entspricht sehr gut der niederfrequenten Mode L_0^1 im S_1 -Zustand. Die drei heißen Banden können vermutlich auch den drei verschiedenen Spezies zugeteilt werden.

Peaknr.	$\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$	$\Delta\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$	rel. Int.	Zuordnung(Vib)	Zuordnung(Spezies)
d	19447.9	-27.3	0.01		heiße Bande
c	19453.2	-22.0	0.02		heiße Bande
b	19457.5	-17.7	0.02		heiße Bande
a	19462.3	-12.9	0.01		heiße Bande
1	19475.2	0.0	0.11	0-0, L_0^0	A, 0_0^0 -Übergang
2	19481.5	6.3	0.21	0-0, L_0^0	B, 0_0^0 -Übergang
3	19487.4	12.2	0.14	0-0, L_0^0	C, 0_0^0 -Übergang
4	19501.7	26.5	0.22	L_0^1	A
5	19508.4	33.2	0.40	L_0^1	B
6	19514.4	39.2	0.26	L_0^1	C
7	19525.9	50.7	0.13	$M_0^1L_0^0$	A
8	19527.9	52.7	0.25	L_0^2	A
9	19534.9	59.7	0.45	L_0^2	B
10	19540.8	65.6	0.28	L_0^2	C
11	19552.6	77.4	0.33	$M_0^1L_0^1$	A
12	19554.6	79.4	0.45	$L_0^3, N_0^1L_0^0$	A
13	19558.6	83.4	0.37	$O_0^1L_0^0$	B
14	19561.2	86.0	0.67	$L_0^3, P_0^1L_0^0$	B
15	19567.3	92.1	0.23	L_0^3	C
16	19578.7	103.5	0.37	$M_0^1L_0^2$	
17	19581.4	106.2	0.60	$L_0^4, N_0^1L_0^1$	A, B
18	19586.0	110.8	0.62	$O_0^1L_0^1$	B
19	19587.6	112.4	0.78	$L_0^4, P_0^1L_0^1$	B
20	19593.2	118.0	0.18	L_0^4	C
21	19602.9	127.7	0.32	$Q_0^1L_0^0$	
22	19608.0	132.8	0.62	$L_0^5, N_0^1L_0^2$	A, B
23	19612.1	136.9	0.53	$O_0^1L_0^2$	B
24	19614.1	138.9	0.65	$L_0^5, P_0^1L_0^2$	B
25	19619.2	144.0	0.12	L_0^5	C
26	19628.9	153.7	0.63	$Q_0^1L_0^1$	B?
27	19633.5	158.3	0.90	$N_0^1L_0^3???, \text{ oder } N_0^2$	C

Tab. 6.14: Schwingungsfrequenzen des PM567 im angeregten Zustand im Düsenstrahl.

Peaknr.	$\bar{\nu}$ / cm ⁻¹	$\Delta\bar{\nu}$ / cm ⁻¹	rel. Int.	Zuordnung(Vib)	Zuordnung(Spezies)
28	19635.9	160.7	0.42		
29	19640.1	164.9	0.40	$P_0^1 L_0^3$	C
30	19648.3	173.1	0.12		
31	19655.5	180.3	0.85	$Q_0^1 L_0^2$	B?
32	19659.8	184.6	1.00	$N_0^1 L_0^4??$	C
33	19666.0	190.8	0.21	$O_0^1 L_0^4$	
34	19677.3	202.1	0.26	$R_0^1 L_0^0$	
35	19681.8	206.6	0.67	$Q_0^1 L_0^3$	B?
36	19685.8	210.6	0.72	$N_0^1 L_0^5??$	C
37	19702.2	227.0	0.41	$R_0^1 L_0^1$	
38	19705.2	230.0	0.95	$S_0^1 L_0^1$	(A)
39	19711.6	236.4	0.36	$N_0^1 L_0^6??$	
40	19728.4	253.2	0.54	$R_0^1 L_0^2$	
41	19731.3	256.1	0.86	$S_0^1 L_0^2$	C
42	19755.9	280.7	0.42	$R_0^1 L_0^3$	
43	19776.1	300.9	0.43		
44	19780.7	305.5	0.24	$R_0^1 L_0^4$	

Tab. 6.14: Schwingungsfrequenzen des PM567 im angeregten Zustand im Düsenstrahl.

6.5.2 Dispergierte Emission

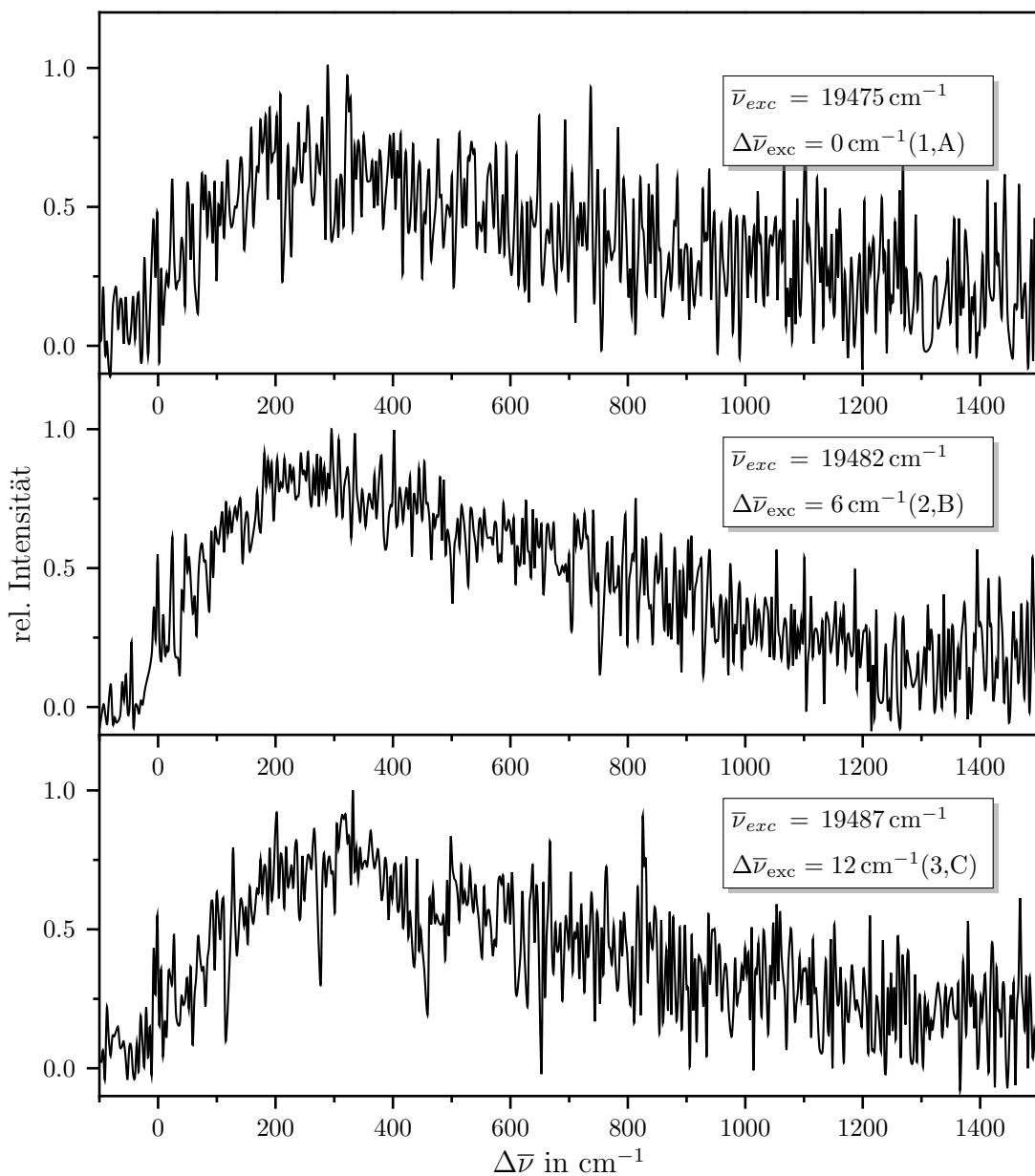


Abb. 6.59: SVL-Fluoreszenzspektren von PM567 im Überschall-Düsenstrahl bei verschiedenen Anregungsfrequenzen $\bar{\nu}_{\text{exc}}$ und Überschussenergien $\Delta\bar{\nu}_{\text{exc}}$.

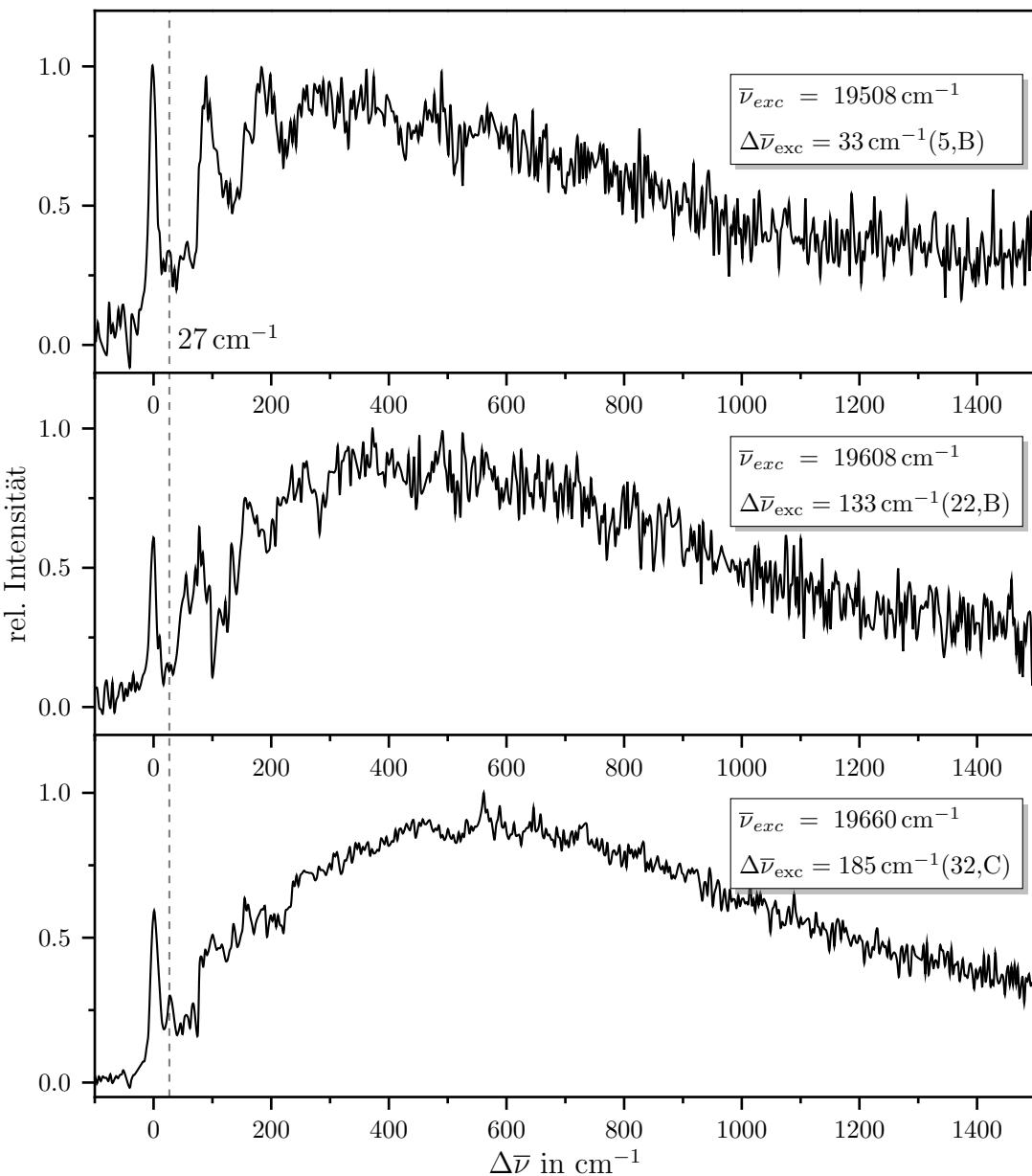


Abb. 6.60: SVL-Fluoreszenzspektren von PM567 im Überschall-Düsenstrahl bei verschiedenen Anregungswellenlängen und Überschussenergien $\Delta\bar{\nu}_{\text{exc}}$.

SVL-Fluoreszenz-Spektren von PM567 im Überschall-Düsenstrahl bei verschiedenen Anregungswellenlängen wurden unter den gleichen Bedingungen wie das Anregungsspektrum aufgenommen. Der Eintrittsspalt des Spektrographen war auf eine Breite von $50 \mu\text{m}$ eingestellt. Die Dispersion der Fluoreszenz erfolgte mit einem Gitter mit 1200 Linien/mm. Die Akkumulationszeit betrug $3 \times 10 \text{ min}$, die Aufnahme erfolgte im Full-Vertikal-Binning-Modus mit Hintergrundkorrektur. Laser und Düse wurden mit einer Frequenz von 10 Hz getriggert. Emissionsspektren nach Anregung des Ursprungs, der niederfrequentesten Schwingungssatelliten ($0+6.8 \text{ cm}^{-1}$, $0+12.6 \text{ cm}^{-1}$, $0+27.0 \text{ cm}^{-1}$, $0+33.8 \text{ cm}^{-1}$) sowie der beiden intensivsten Übergänge ($0+133.0 \text{ cm}^{-1}$, $0+185.0 \text{ cm}^{-1}$) wur-

den detektiert. Sie sind in den Abbildungen 6.59 und 6.60 gezeigt. Alle Spektren sind auf die Anregungsfrequenz $\bar{\nu}_{\text{exc}}$ normiert. Für jedes Spektrum sind Anregungsfrequenz $\bar{\nu}_{\text{exc}}$, Überschussenergie $\Delta\bar{\nu}_{\text{exc}} = \bar{\nu}_{\text{exc}} - \bar{\nu}_{00}$ und die Nummerierung des angeregten Schwingungssatelliten angegeben.

Alle detektierten SVL-Spektren zeigen eine etwa 1000 cm^{-1} breite Emissionsbande, nur im niederfrequenten Bereich sind bei den intensiveren der angeregten Übergänge schwache Strukturen erkennbar. Das Emissionsmaximum verschiebt sich mit höherer Überschussenergie zu niedrigeren Frequenzen. Bei Anregung der intensivsten Banden tritt das Problem auf, dass diese Peaks Überlagerungen mehrerer Übergänge darstellen. Da im angeregten Zustand keine Dissipation der Energie stattfinden, stellen daher auch die resultierenden SVL-Spektren Überlagerung dar. Dies kann auch als zusätzlicher Grund für die Verbreiterung der Banden angesehen werden. Die niederfrequentesten erkennbaren Banden sind in den SVL-Spektren bei einem Abstand von 27, 55 und 88 cm^{-1} zum Ursprung zu erkennen. Die typische Distanz beträgt wie im Anregungsspektrum etwa 27 cm^{-1} . Die Emissionsbande bei 27 cm^{-1} verifiziert die Zuordnung der heißen Bande aus dem LIF-Spektrum bei -27.3 cm^{-1} langwellig vom Ursprung.

Die dispergierte Emission von PM567 in Helium-Tröpfchen wurde unter den gleichen Messbedingungen wie die Fluoreszenz-Anregung aufgenommen. Als dispergierendes Element diente ein Gitter mit 1200 Linien/mm. Ein breiterer Eintrittsspalt ($200 \mu\text{m}$) und eine längere Akkumulationszeit von $3 \times 1200 \text{ s}$ wurden hier im Vergleich zur Detektion der SVL-Fluoreszenz im Düsenstrahl benötigt. Die Datenaufnahme erfolgte mit Hintergrundkorrektur und im Full-Vertical-Binning-Modus. Nach Anregung des Ursprungs konnte kein Emissionsspektrum detektiert werden, da dieser in Helium-Tröpfchen eine zu geringe Intensität aufweist. Man erhält identische Fluoreszenzspektren bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen. Das in Abbildung 6.61 dargestellte Spektrum wurde nach Anregung der intensivsten Bande aufgenommen. Der Vergleich mit dem SVL-Spektrum nach Anregung des Schwingungssatelliten bei $0+6.8 \text{ cm}^{-1}$ zeigt die große Ähnlichkeit der beiden Spektren auf. Insgesamt weisen alle Emissionsspektren von PM567, sowohl im Düsenstrahl als auch in Helium-Tröpfchen, ein sehr schlechtes Signal/Rausch-Verhältnis auf. Dies röhrt zum einen von der Breite der Banden im den Emissionsspektren her, zum anderen sind die Übergänge im jeweiligen Anregungsspektrum schon sehr breit, so dass die Fluoreszenz, die durch die Anregung eines nur schmalen Bereiches entsteht, zu wenig intensiv ist.

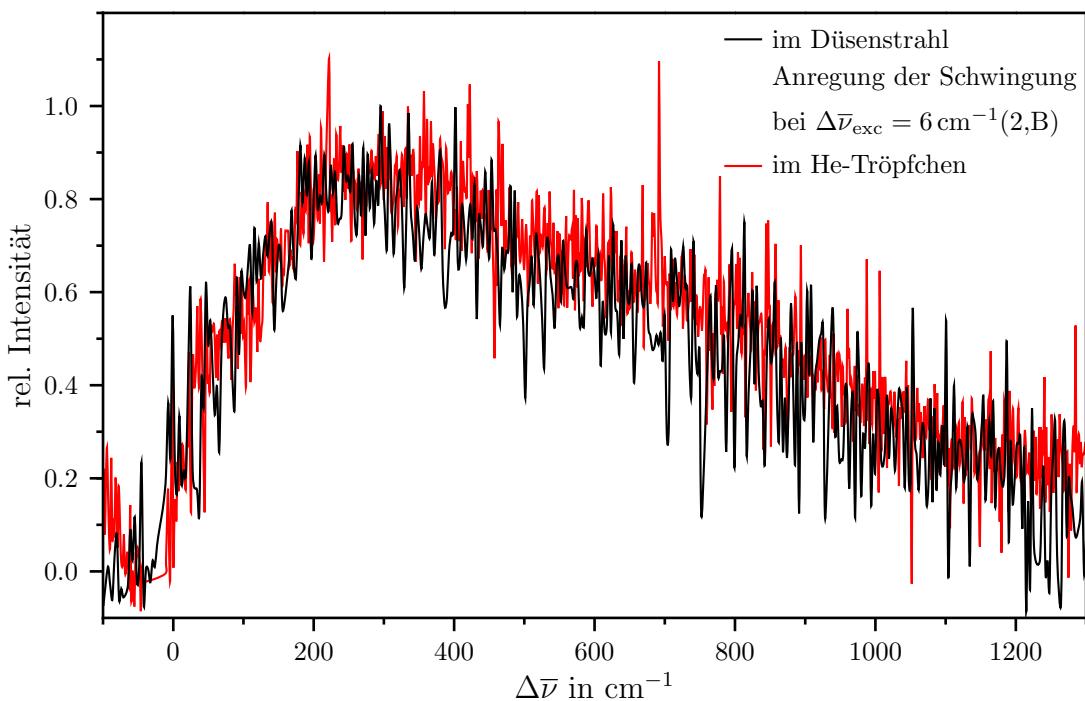


Abb. 6.61: Vergleich der dispergierten Emission von PM567 in Düsenstrahl und Helium-Tröpfchen.

6.6 PM650 im Überschall-Düsenstrahl

6.6.1 Fluoreszenz-Anregungs- und Doppelresonanzspektren

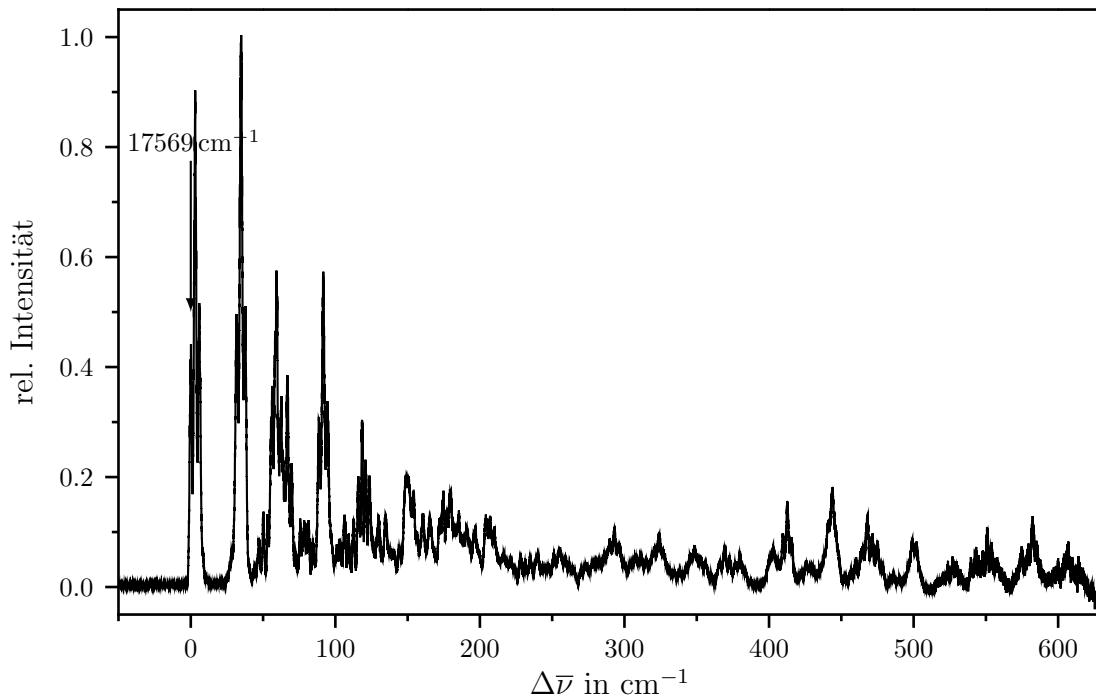


Abb. 6.62: Fluoreszenz-Anregungsspektrum von PM650 im Überschall-Düsenstrahl. Expansionsbedingungen: $p_0=2.5$ bar Helium. Ofentemperatur: 190°C , Düsentemperatur 200°C . Photomultiplier: R1894 von Hamamatsu.

Wie auch die anderen Pyrromethen-Farbstoffe wurde PM650 im Überschall-Düsenstrahl isoliert und spektroskopisch untersucht. Die im Ofen auf 190°C erhitzte Substanz wurde mit Helium als Trägergas (Stagnationsdruck $p_0 = 2.5$ bar) gemischt und durch die 200°C heiße Düse ins Vakuum expandiert. Die Anregung erfolgte mit einem Farbstofflaser. Zur Aufnahme des Spektrums in einem Bereich $> 562\text{ nm}$ wurde dieser von einem Nd:YAG-Laser mit einer Wellenlänge von 532 nm gepumpt und mit dem Farbstoff Rhodamin 6G betrieben. Für den Bereich des Spektrums von 549.4 bis 562 nm betrug die Pumpwellenlänge 355 nm und als Laserfarbstoff fand Coumarin 153 Verwendung. Der Laser wurde ohne Verstärkerküvette betrieben, um intensive Übergänge nicht zu sättigen. Die Detektion der Fluoreszenz erfolgte mit einem Photomultiplier, vor dem ein Langpassfilter OG590 bzw. OG570 je nach Aufnahmefeld angebracht war, um kürzerwelliges Laserstreulicht zu minimieren.

Das Fluoreszenz-Anregungsspektrum wurde mit einer Wiederholrate von 10 Hz , einer Auflösung von 0.001 nm und einer Mittelung über 10 Datenpunkte pro Messpunkt aufgenommen. Der Frequenzbereich erstreckt sich von 17513 bis 18202 cm^{-1} (571 bis 549.4 nm). Das Spektrum ist in Abbildung 6.62 dargestellt. Die x-Achse ist auf die Frequenz des

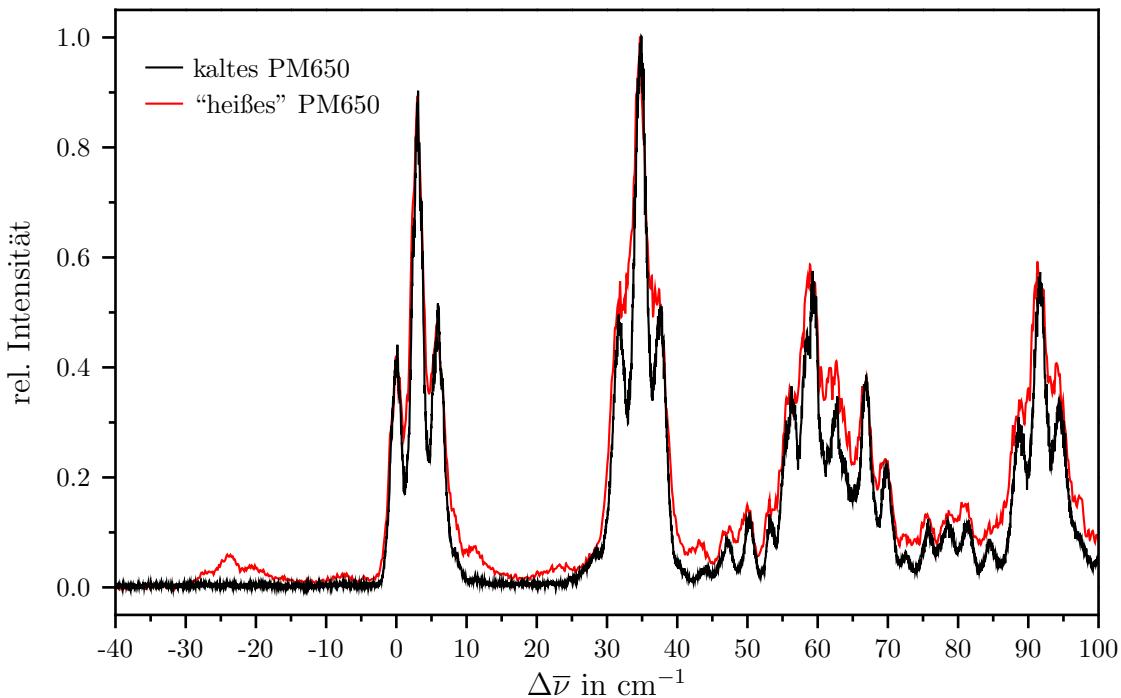


Abb. 6.63: Fluoreszenz-Anregungsspektren von PM650 im kalten und "heißen" Düsenstrahl.
 Expansion im kalten Strahl: $p_0=2.5$ bar Helium, $\Delta x(\text{Düse-Laser}) = 5$ mm.
 Expansion im "heißen" Strahl: $p_0=1.5$ bar Helium, $\Delta x(\text{Düse-Laser}) = 4$ mm.
 Ofentemperatur: 180°C, Düsentemperatur 190°C. Photomultiplier: R1894 von Hamamatsu.

Ursprungs bezogen, die y-Achse auf die Intensität des intensivsten Übergangs. Die Halbwertsbreite der Banden beträgt etwa 1.9 cm^{-1} , das Signal/Rausch-Verhältnis ca. 150. Dem elektronischen Ursprung des Spektrums wurde der Übergang bei 17569.3 cm^{-1} zugeordnet, da langwellig von diesem keine weiteren Banden sichtbar sind. Vor allem im niederfrequenten Teil des Spektrums ist die Dichte der Übergänge sehr groß, was man auch bei den anderen methyl-substituierten Pyrromethen-Farbstoffen beobachten kann. Auffällig ist, wie bei PM567, eine Aufspaltung des Ursprungs in drei Banden mit Abständen von 3 cm^{-1} . Weiterhin ist eine kurze Progression mit Peakabständen von 31.9 cm^{-1} zu sehen, was der Schwingungsfrequenz der niederfrequentesten Mode im angeregten Zustand entspricht. Eine lange Progression wie in den Spektren von PM546 und PM567 fehlt jedoch, auch der Ursprung und die niederfrequenten Übergänge sind hier deutlich intensiver.

Durch eine Veränderung der Versuchsbedingungen konnte die Abkühlung im Düsenstrahl verschlechtert und somit eine Besetzung von höheren Schwingungszuständen im elektronischen Grundzustand erreicht werden. Im Spektrum treten damit heiße Banden auf. Dazu wurde der Stagnationsdruck des Trägergases auf 1.5 bar verringert und die Flugstrecke der Moleküle vom Austritt aus der Düse bis zur Anregung durch den Laser auf 4 mm verkleinert. Das "heisse" Spektrum ist in Abbildug 6.63 dargestellt. Langwellig

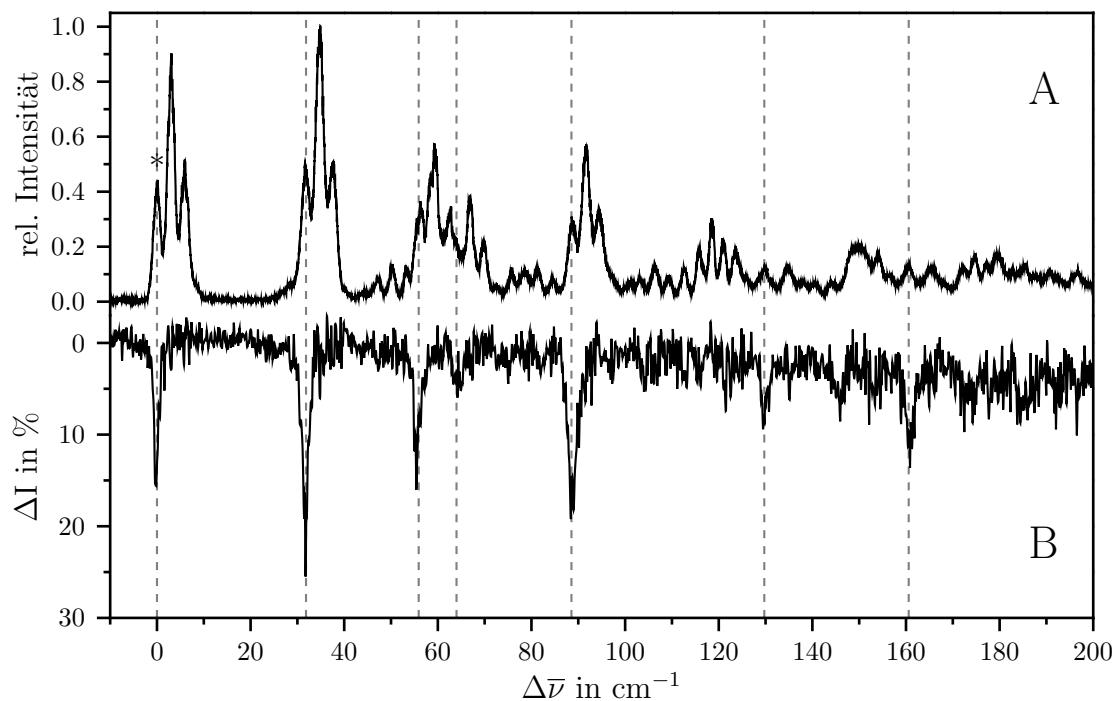


Abb. 6.64: Fluoreszenz-Anregungs- (A) und Doppelresonanzspektrum (B) von PM650 im Überschall-Düsenstrahl. Frequenz des Sättigungslasers: 17569 cm^{-1} (gekennzeichnet mit *). Durchstimbereich des Abfragelasers: 17554 bis 17770 cm^{-1} .

vom Ursprung sind deutlich heiße Banden zu sehen, die im Spektrum des kalten PM650 nicht vorhanden sind. Insgesamt ist das Signal/Rausch-Verhältnis im “heißen” Spektrum aufgrund der geringeren Teilchendichte im Düsenstrahl schlechter, außerdem sind die Banden verbreitert, was einen Untergrund im Spektrum entstehen lässt und damit die Intensität der höherfrequenten Übergänge etwas erhöht.

Aufgrund der Tatsachen, dass bei diesem Molekül ebenfalls sehr viele Schwingungssatelliten im niederfrequenten Bereich des Anregungsspektrums vorhanden sind, und dass bei PM546 und PM567, den anderen methyl-substituierten Farbstoffen, mehrere Spezies im Molekularstrahl vorliegen, wurde auch an PM650 Doppelresonanzspektroskopie betrieben. Es wurden die gleichen experimentellen Bedingungen wie bei der Aufnahme des Anregungsspektrums gewählt. Als Trägergas fand eine Mischung aus Helium und Neon (30%/70%) mit einem Stagnationsdruck von 1.5 bar Verwendung. Die OODR-Spektren wurden nach Methode 2 aufgenommen. Der Sättigungslaser wurde auf einem bestimmten Übergang festgehalten, der Abfragelaser durchgestimmt. Die Messung lief in zwei Sequenzen mit einer Aufnahmefrequenz von 10 Hz ab. Nur bei Sequenz 1 erfolgte vor der Abfrage die Sättigung des Übergangs. Die Differenz der beiden Sequenzen ergibt das Doppelresonanzspektrum. Zur Sättigung und Anregung wurden Farbstofflaser verwendet, die jeweils von einem Excimerlaser (Pumpwellenlänge 308 nm) gepumpt und mit Coumarin 153 als Farbstoff betrieben wurden. Der Laser zur Sättigung wurde mit

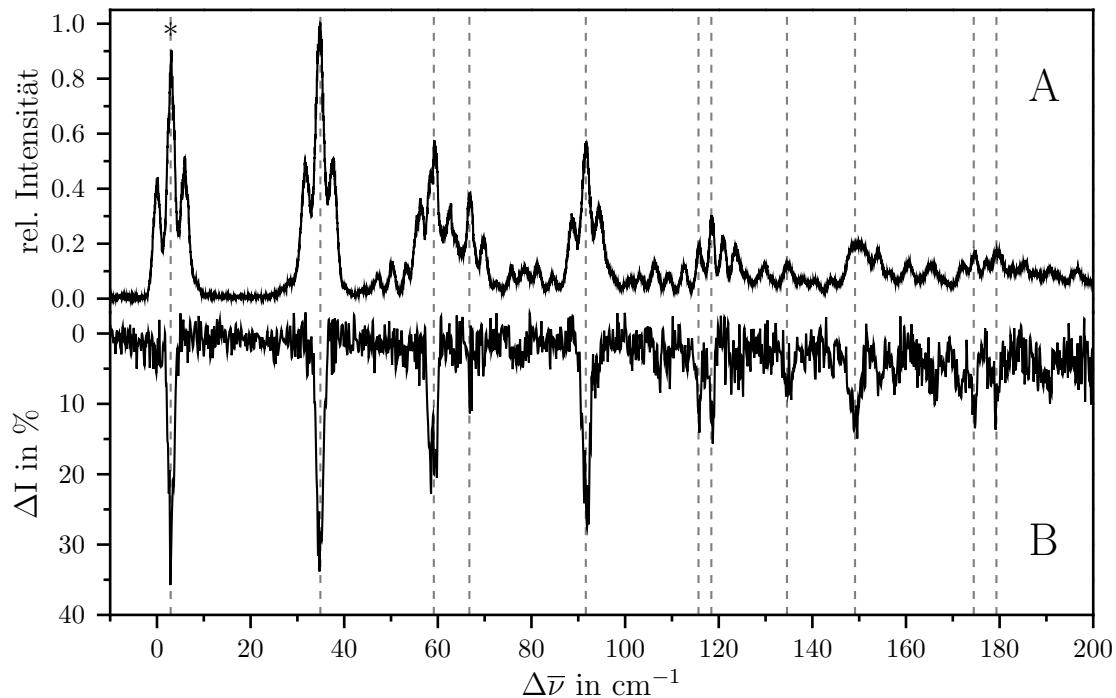


Abb. 6.65: Fluoreszenz-Anregungs- (A) und Doppelresonanzspektrum (B) von PM650 im Überschall-Düsenstrahl. Frequenz des Sättigungslasers: 17572 cm^{-1} (gekennzeichnet mit *). Durchstimbereich des Abfragelasers: 17554 bis 17836 cm^{-1} .

einer Verstärkerküvette versehen, um eine genügend hohe Laserintensität zu generieren. Der geometrische Abstand der beiden Laserstrahlen war am Ort des Düsenstrahls auf 0.5 mm eingestellt, ihre Zeitverzögerung betrug 500 ns. Die Aufnahme der Abfragefluoreszenz erfolgte mit einem Photomultiplier, vor dem ein Kantenfilter OG590 angebracht war.

Zur Sättigung gebracht wurden der 0_0^0 -Übergang und die beiden darauf folgenden kurzwelligeren Übergänge bei $0+3.1\text{ cm}^{-1}$ und $0+6.0\text{ cm}^{-1}$. Diese Übergänge wurden ausgewählt, da sie nicht überlagert und dennoch genügend intensiv sind, um ein ausreichendes Signal/Rausch-Verhältnis zu erlangen. Die zugehörigen Doppelresonanzspektren (B) sind in den Abbildungen 6.64, 6.65 und 6.66 zusammen mit dem Fluoreszenz-Anregungsspektrum (A) von PM650 gezeigt. Die Ordinate gibt die Dip-Intensität in % an. Das Signal/Rausch-Verhältnis ist mit weniger als 10 nicht besonders gut. Die Halbwertsbreite der Banden liegt bei etwa 1.9 cm^{-1} . Für die Sättigung der drei verschiedenen Übergängen ergeben sich drei unterschiedliche Dip-Spektren, deren Überlagerung das Anregungsspektrum liefert. Im Überschall-Düsenstrahl sind demnach drei verschiedene Grundzustandsspezies A, B und C vorhanden. Die intensiven Übergänge können eindeutig den unterschiedlichen Spezies zugeordnet werden. Ab etwa 50 cm^{-1} kurzwellig vom Ursprung gestaltet sich die Zuordnung vor allem für die weniger intensiven Banden wesentlich schwieriger, da sich diese überlagern.

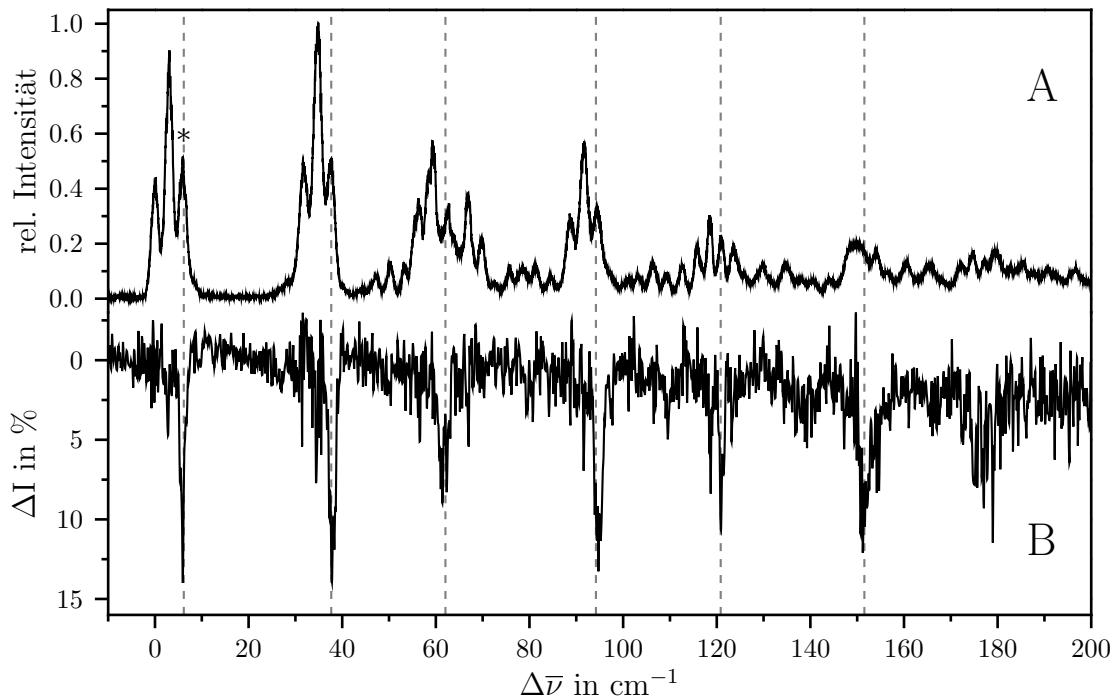


Abb. 6.66: Fluoreszenz-Anregungs- (A) und Doppelresonanzspektrum (B) von PM650 im Überschall-Düsenstrahl. Frequenz des Sättigungslasers: 17575 cm^{-1} (gekennzeichnet mit *). Durchstimbereich des Abfragelasers: 17554 bis 17836 cm^{-1} .

PM650 wurde neben der Isolation im Düsenstrahl in Helium-Tröpfchen eingebettet und ebenfalls laserspektroskopisch untersucht. Helium-Gas mit einem Druck von 80 bar wurde durch eine auf 22 K gekühlte Düse ins Vakuum expandiert. Als optimale Ofen-temperatur erwies sich 65°C. Die Anregung der in die Helium-Tröpfchen eingebetteten Moleküle erfolgte mit einem Farbstofflaser mit dem Farbstoff Coumarin 153, der mit einem Nd:YAG-Laser mit der Wellenlänge 355 nm gepumpt wurde. Der Farbstofflaser wurde ohne Verstärkerküvette betrieben und zusätzlich noch abgeschwächt, um eine Sättigung der Übergänge zu vermeiden. Vor dem gekühlten Photomultiplier (R943-02, Hamamatsu) mit Verstärker (VT120, ORTEC) war ein Kantenfilter OG590 angebracht. Das Fluoreszenz-Anregungsspektrum wurde in einem Bereich von 17512 bis 17772 cm^{-1} (571 bis 562.7 nm) mit einer Auflösung von 0.002 nm und einer Mittelung über 100 Datenpunkte pro Messpunkt aufgenommen.

Das Spektrum (A) ist in Abbildung 6.67 zusammen mit dem Spektrum von PM650 im Düsenstrahl dargestellt. Die 0_0^0 -Bande von PM650 befindet sich in Helium-Tröpfchen bei 17514.53 cm^{-1} , was eine Verschiebung um 55 cm^{-1} zu niedrigerer Energie im Gegensatz zum Düsenstrahlspektrum bedeutet. Das Anregungsspektrum in Helium-Tröpfchen zeigt eine Verbreiterung der Banden, nur der Ursprung und ein paar Übergänge im Bereich 0 bis 10 cm^{-1} sind deutlich aufgelöst. Es stellt nahezu die Einhüllende des Anregungsspektrums im Düsenstrahl dar. Die niederfrequente Schwingungsmodus von etwa 30 cm^{-1} ist jedoch zu erkennen. Mit zunehmender Energie nimmt die Verbreiterung der Banden

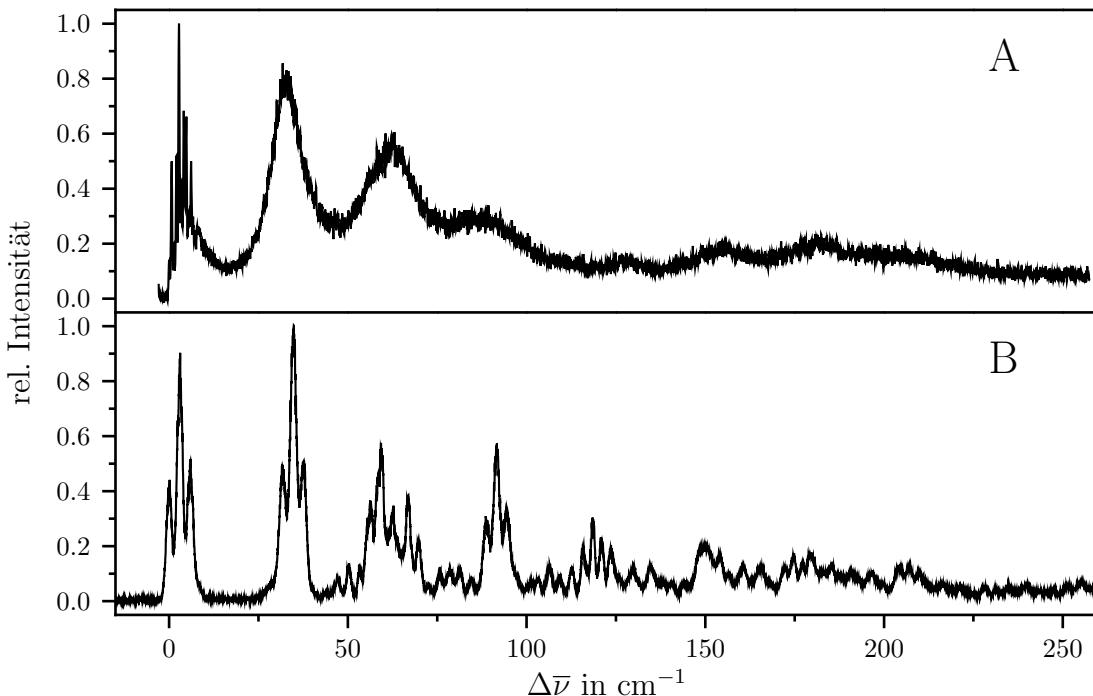


Abb. 6.67: Fluoreszenz-Anregungsspektren von PM650 in Helium-Tröpfchen (A) und Düsenstrahl (B). Expansionsbedingungen in Helium-Tröpfchen: $p_0=80$ bar Helium, Düsentemperatur 22 K, Ofentemperatur: 65°C. Photomultiplier: R943-02 von Hamamatsu, Kantenfilter: OG590.

zu. Die niederfrequenten Moden werden somit auch bei PM650 durch das umgebende Helium beeinflusst und gedämpft.

Ein Vergleich der 0^0_0 -Übergänge von PM650 im Düsenstrahl und in Helium-Tröpfchen ist in Abb. 6.68 zu sehen. Man kann kaum Gemeinsamkeiten erkennen. Im Düsenstrahl ist die Halbwertsbreite der Peaks aufgrund der weniger effizienten Kühlung deutlich größer. Man sieht die Aufspaltung des Ursprungs in drei Banden, die den 0^0_0 -Banden der drei Spezies entsprechen. Auch in Helium-Tröpfchen ist eine Dreierstruktur zu erkennen, die jedoch mit 0.68 cm^{-1} einen viel geringeren Peakabstand aufweist. Eine Interpretationsmöglichkeit wäre, dass auch hier drei Spezies vorliegen, was durch Doppelresonanzexperimente noch geklärt werden könnte. Eine alternative Erklärung wäre, dass man hier eine gut aufgelöste Rotationsstruktur erkennt, die im Düsenstrahlspektrum aufgrund der größeren Halbwertsbreite nicht aufgelöst werden kann. Es besteht weiterhin die Möglichkeit, dass die Aufspaltung aus verschiedenen Konfigurationen der Helium-Hülle resultiert.

Das schwingungsaufgelöste Anregungsspektrum von PM650 im Überschall-Düsenstrahl im Detail zeigen die Abbildungen 6.69 und 6.70. Einige Übergänge sind nummeriert, weiterhin sind Progressionen gekennzeichnet. Alle Übergänge sind in Tabelle 6.15 mit ihrer Peaknummer, der absoluten $\bar{\nu}$ und relativen Position $\Delta\bar{\nu}$, ihrer relativen Intensität und

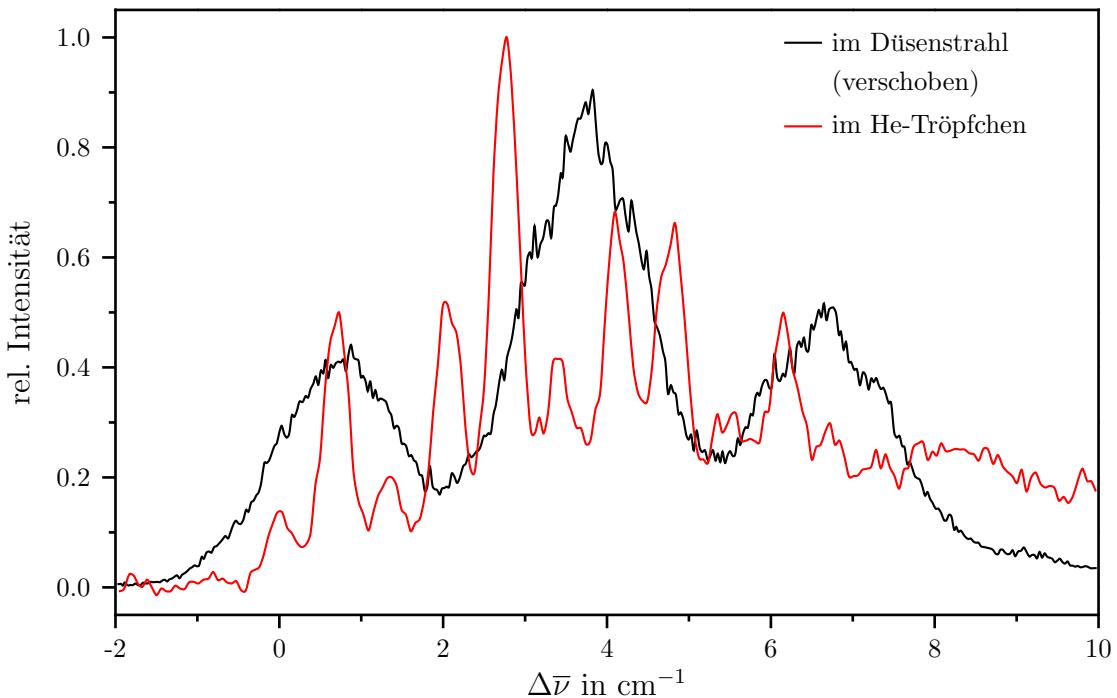


Abb. 6.68: Vergleich der hochauflösten 0_0^0 -Banden im Fluoreszenz-Anregungsspektrum von PM650 in Düsenstrahl und Helium-Tröpfchen.

einem Zuordnungsvorschlag aufgelistet. Aus den OODR-Spektren kann geschlossen werden, dass drei Grundzustandspezies A, B und C im Überschall-Düsenstrahl vorhanden sind. Die Detaildarstellung des Anregungsspektrums ist auf den Ursprung von Spezies A bezogen. Die 0_0^0 -Banden von Spezies B und C befinden sich in einem Abstand von 3.1 bzw. 6.0 cm^{-1} . Das Verhältnis der relativen Intensitäten beträgt $0.5 : 1.0 : 0.6$, was auch die relative Häufigkeit der Spezies im Molekularstrahl zu sein scheint. Die meisten Schwingungsatelliten weisen dieselbe Aufspaltung in drei Banden auf. In Tabelle 6.15 findet sich auch eine Zuteilung der Banden zu den verschiedenen Spezies. Die Zuordnung gestaltet sich bei wenig intensiven Übergängen vor allem im höherfrequenten Bereich sehr schwierig, da sich die Peaks überlappen und das Signal/Rausch-Verhältnis des Dip-Spektrums nicht genügend hoch ist.

Der Ursprung von PM650 ist sehr intensiv im Gegensatz zu den Ursprüngen der beiden anderen methyl-substituierten Pyromethen-Farbstoffe PM546 und PM567. Wie in den Anregungsspektren von PM546 und PM567 ist auch hier eine niederfrequente Schwingungsmodus mit einer Progression zu sehen, die bei PM650 jedoch viel schneller abfällt. Die Obertöne weisen einen typischen Abstand von 31.9 cm^{-1} auf. Die niederfrequente Mode mit dieser Schwingungsfrequenz von 31.9 cm^{-1} wird mit L_0^1 bezeichnet. Diese Mode existiert bei allen drei Spezies und kombiniert mit vielen anderen Grundschwingungen, die mit M bis U bezeichnet sind. Eine kurze Progression und der intensive 0_0^0 -Übergang lassen darauf schließen, dass sich bei elektronischer Anregung die Geometrie und Sym-

metrie des Moleküls entlang dieser Mode nicht so stark verändern, wie es bei PM546 und PM567 der Fall ist. Es existiert eine weitere auffällige niederfrequente Schwingung mit einer Frequenz von 56.4 cm^{-1} , die mit N bezeichnet wird. Sie existiert ebenfalls bei allen drei Spezies, ist auch mit verdoppelter Frequenz zu sehen und koppelt mit einigen anderen Schwingungen.

Im Anregungsspektrum von "heißem" PM650 im Düsenstrahl (Abb. 6.63) wurden langwellig vom Ursprung heiße Banden identifiziert, die ebenfalls die Aufspaltung in drei Peaks aufweisen, und daher vermutlich auch den drei unterschiedlichen Spezies A, B und C zugeteilt werden können. Die langwelligste heiße Bande befindet sich in einem Abstand von -26.7 cm^{-1} zum Ursprung von Spezies A. Sie kann dem $1 \rightarrow 0$ -Übergang zugeordnet werden. Der Abstand von Schwingungsgrundzustand und erstem angeregten Schwingungszustand im S_0 beträgt somit 26.7 cm^{-1} . Diese Mode wird mit l_0^1 bezeichnet. Weitere heiße Banden sind bei 8.3 und 11.2 cm^{-1} kurzwellig vom Ursprung zu sehen, und werden damit dem $1 \rightarrow 1$ -Übergang der Spezies B und C zugerechnet. Die Bande von Spezies A liegt unter dem intensiven Schwingungssatelliten bei etwa 6 cm^{-1} verborgen.

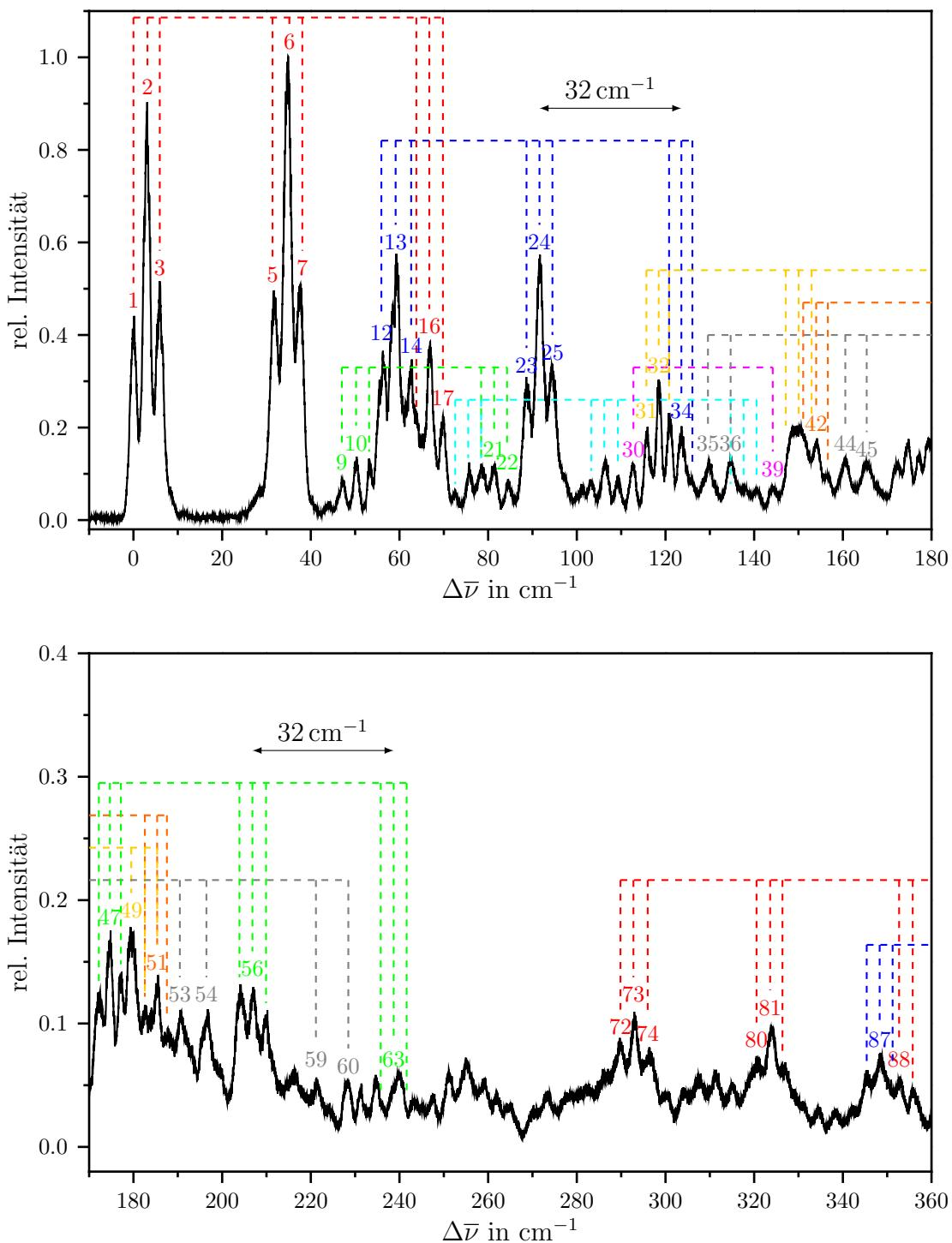


Abb. 6.69: Schwingungsaufgelöstes Fluoreszenz-Anregungsspektrum von PM650 im Düsenstrahl im Detail (-10 bis 360 cm⁻¹).

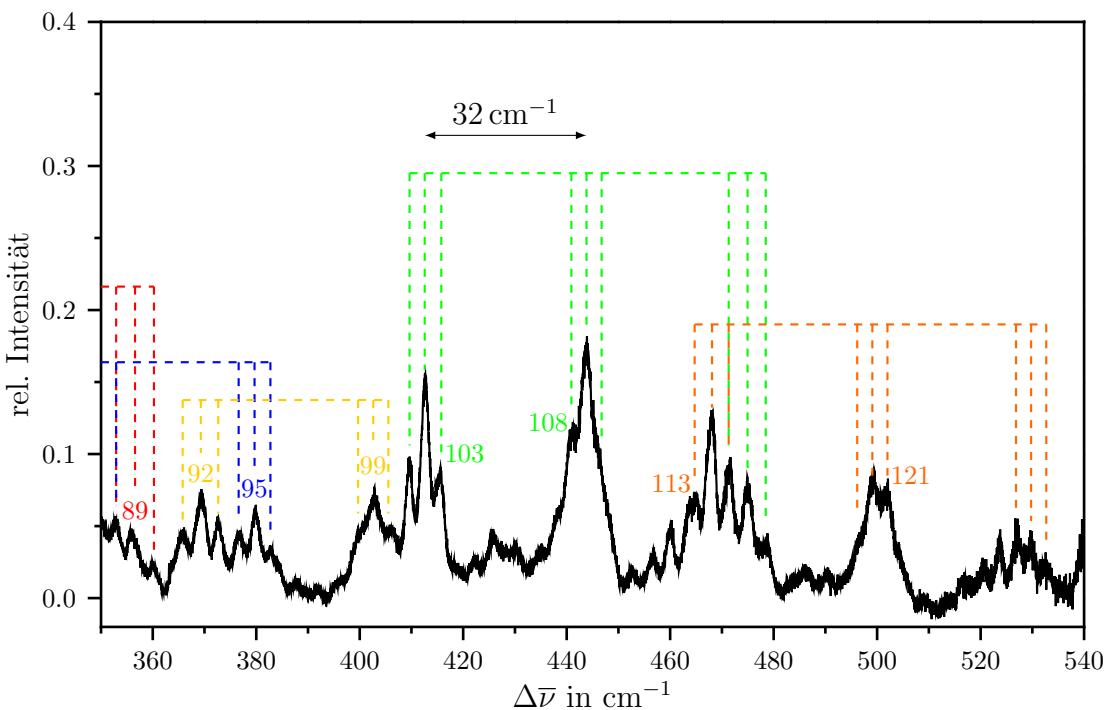


Abb. 6.70: Schwingungsaufgelöstes Fluoreszenz-Anregungsspektrum von PM650 im Düsenstrahl im Detail (350 bis 540 cm^{-1}).

Peaknr.	$\bar{\nu}/ \text{cm}^{-1}$	$\Delta\bar{\nu}/ \text{cm}^{-1}$	rel. Int.	Zuordnung(Vib)	Zuordnung(Spezies)
g	17542.6	-26.7	0.03		heiße Bande
f	17545.6	-23.7	0.06		heiße Bande
e	17548.8	-20.5	0.04		heiße Bande
d	17561.8	-7.5	0.03		heiße Bande
1	17569.3	0.0	0.44	$0_0^0, L_0^0$	A
2	17572.4	3.1	0.90	$0_0^0, L_0^0$	B
3	17575.3	6.0	0.52	$0_0^0, L_0^0$	C
c	17577.6	8.3	0.15		heiße Bande ???
b	17580.5	11.2	0.08		heiße Bande
a	17592.8	23.5	0.04		heiße Bande
4	17597.8	28.5	0.07		
5	17601.2	31.9	0.49	L_0^1	A
6	17604.1	34.8	1.00	L_0^1	B
7	17606.8	37.5	0.51	L_0^1	C
8	17613.5	44.2	0.04		
9	17616.6	47.3	0.09	$M_0^1 L_0^0$	
10	17619.6	50.3	0.14	$M_0^1 L_0^0$	
11	17622.7	53.4	0.12	$M_0^1 L_0^0$	
12	17625.7	56.4	0.37	$N_0^1 L_0^0$	A
13	17628.5	59.2	0.57	$N_0^1 L_0^0$	B

Tab. 6.15: Schwingungsfrequenzen des PM650 im angeregten Zustand im Düsenstrahl.

Peaknr.	$\bar{\nu}$ / cm ⁻¹	$\Delta\bar{\nu}$ / cm ⁻¹	rel. Int.	Zuordnung(Vib)	Zuordnung(Spezies)
14	17631.9	62.6	0.35	$N_0^1 L_0^0$	C
15	17633.0	63.7	0.24	L_0^2	A
16	17636.2	66.9	0.39	L_0^2	B
17	17639.2	69.9	0.22	L_0^2	C
18	17642.0	72.7	0.07	$O_0^1 L_0^0$	
19	17645.1	75.8	0.12	$O_0^1 L_0^0$	
20	17647.8	78.5	0.12	$M_0^1 L_0^1, O_0^1 L_0^0$	
21	17650.7	81.4	0.12	$M_0^1 L_0^1$	
22	17653.9	84.6	0.09	$M_0^1 L_0^1$	
23	17658.2	88.9	0.30	$N_0^1 L_0^1$	A
24	17661.0	91.7	0.57	$N_0^1 L_0^1$	B
25	17663.8	94.5	0.34	$N_0^1 L_0^1$	C
26	17670.5	101.2	0.08		
27	17672.5	103.2	0.08	$O_0^1 L_0^1$	
28	17675.8	106.5	0.13	$O_0^1 L_0^1$	
29	17678.5	109.2	0.10	$O_0^1 L_0^1$	C
30	17682.1	112.8	0.12	$N_0^2 L_0^0$	
31	17685.1	115.8	0.19	$P_0^1 L_0^0$	A, B
32	17687.9	118.6	0.31	$P_0^1 L_0^0$	B
33	17690.3	121.0	0.24	$N_0^1 L_0^2, P_0^1 L_0^0$	A, C
34	17692.9	123.6	0.21	$N_0^1 L_0^2$	
35	17699.5	130.2	0.15	$Q_0^1 L_0^0$	A
36	17704.1	134.8	0.13	$O_0^1 L_0^2, Q_0^1 L_0^0$	B
37	17707.4	138.1	0.07	$O_0^1 L_0^2$	
38	17709.9	140.6	0.07	$O_0^1 L_0^2$	
39	17713.7	144.4	0.07	$N_0^2 L_0^1$	
40	17718.2	148.9	0.20	$P_0^1 L_0^1,$	B
41	17719.7	150.4	0.20	$P_0^1 L_0^1,$	C
42	17723.4	154.1	0.17	$R_0^1 L_0^0$	
43	17726.0	156.7	0.10	$R_0^1 L_0^0$	
44	17729.9	160.6	0.13	$Q_0^1 L_0^1$	A
45	17734.7	165.4	0.12	$Q_0^1 L_0^1$	
46	17741.6	172.3	0.13	$N_0^1 P_0^1 L_0^0$	
47	17744.1	174.8	0.17	$N_0^1 P_0^1 L_0^0$	
48	17746.4	177.1	0.14	$N_0^1 P_0^1 L_0^0$	
49	17748.9	179.6	0.18	$P_0^1 L_0^1$	
50	17752.1	182.8	0.11	$P_0^1 L_0^1, R_0^1 L_0^1$	
51	17754.8	185.5	0.14	$P_0^1 L_0^1, R_0^1 L_0^1$	
52	17757.2	187.9	0.10	$R_0^1 L_0^1$	
53	17760.1	190.8	0.11	$Q_0^1 L_0^2$	
54	17765.9	196.6	0.11	$Q_0^1 L_0^2$	
55	17773.6	204.3	0.13	$N_0^1 P_0^1 L_0^1$	
56	17776.3	207.0	0.13	$N_0^1 P_0^1 L_0^1$	
57	17779.2	209.9	0.11	$N_0^1 P_0^1 L_0^1$	
58	17785.6	216.3	0.07		

Tab. 6.15: Schwingungsfrequenzen des PM650 im angeregten Zustand im Düsenstrahl.

Peaknr.	$\bar{\nu}$ / cm ⁻¹	$\Delta\bar{\nu}$ / cm ⁻¹	rel. Int.	Zuordnung(Vib)	Zuordnung(Spezies)
59	17790.8	221.5	0.06	$Q_0^1 L_0^3$	
60	17797.6	228.3	0.05	$Q_0^1 L_0^3$	
61	17800.6	231.3	0.05	P_0^2	
62	17804.1	234.8	0.06		
63	17809.2	239.9	0.06	$N_0^1 P_0^1 L_0^2$	
64	17812.7	243.4	0.04		
65	17816.9	247.6	0.04		
66	17820.6	251.3	0.06		
67	17824.5	255.2	0.07		
68	17828.3	259.0	0.06		
69	17831.4	262.1	0.04		
70	17834.0	264.7	0.03		
71	17842.7	273.4	0.04		
72	17859.1	289.8	0.09	$S_0^1 L_0^0$	
73	17862.4	293.1	0.11	$S_0^1 L_0^0$	
74	17865.7	296.4	0.08	$S_0^1 L_0^0$	
75	17869.4	300.1	0.04		
76	17873.6	304.3	0.05		
77	17876.8	307.5	0.06		
78	17880.7	311.4	0.06		
79	17884.6	315.3	0.05		
80	17890.0	320.7	0.07	$S_0^1 L_0^1$	
81	17893.3	324.0	0.10	$S_0^1 L_0^1$	
82	17895.7	326.4	0.07	$S_0^1 L_0^1$	
83	17904.0	334.7	0.03		
84	17907.9	338.6	0.03		
85	17911.6	342.3	0.03		
86	17914.9	345.6	0.06	$S_0^1 N_0^1 L_0^0$	
87	17917.8	348.5	0.07	$S_0^1 N_0^1 L_0^0$	
88	17922.2	352.9	0.06	$S_0^1 L_0^2$	
89	17925.5	356.2	0.05	$S_0^1 L_0^2$	
90	17929.6	360.3	0.03	$S_0^1 L_0^2$	
91	17935.2	365.9	0.05	$T_0^1 L_0^0$	
92	17938.6	369.3	0.07	$T_0^1 L_0^0$	
93	17942.1	372.8	0.06	$T_0^1 L_0^0$	
94	17946.2	376.9	0.05	$S_0^1 N_0^1 L_0^1$	
95	17949.4	380.1	0.07	$S_0^1 N_0^1 L_0^1$	
96	17952.2	382.9	0.03	$S_0^1 N_0^1 L_0^1$	
97	17957.2	387.9	0.01		
98	17961.4	392.1	0.01		
99	17972.1	402.8	0.07	$T_0^1 L_0^1$	
100	17975.3	406.0	0.05	$T_0^1 L_0^1$	
101	17979.0	409.7	0.10	$U_0^1 L_0^0$	
102	17982.2	412.9	0.16	$U_0^1 L_0^0$	
103	17984.8	415.5	0.09	$U_0^1 L_0^0$	

Tab. 6.15: Schwingungsfrequenzen des PM650 im angeregten Zustand im Düsenstrahl.

Peaknr.	$\bar{\nu}$ / cm ⁻¹	$\Delta\bar{\nu}$ / cm ⁻¹	rel. Int.	Zuordnung(Vib)	Zuordnung(Spezies)
104	17991.7	422.4	0.03		
105	17995.3	426.0	0.05		
106	17999.4	430.1	0.04		
107	18007.9	438.6	0.07		
108	18010.7	441.4	0.12	$U_0^1 L_0^1$	
109	18013.1	443.8	0.18	$U_0^1 L_0^1$	
110	18021.9	452.6	0.02		
111	18026.1	456.8	0.03		
112	18029.2	459.9	0.05		
113	18033.9	464.6	0.07	$U_0^1 N_0^1 L_0^0$	
114	18037.4	468.1	0.13	$U_0^1 N_0^1 L_0^0$	
115	18040.8	471.5	0.10	$U_0^1 L_0^2, U_0^1 N_0^1 L_0^0$	
116	18044.3	475.0	0.08	$U_0^1 L_0^2$	
117	18047.8	478.5	0.05	$U_0^1 L_0^2$	
118	18055.6	486.3	0.03		
119	18059.7	490.4	0.02		
120	18068.5	499.2	0.09	$U_0^1 N_0^1 L_0^1$	
121	18071.0	501.7	0.08	$U_0^1 N_0^1 L_0^1$	
122	18090.0	520.7	0.03		
123	18093.1	523.8	0.05		
124	18096.5	527.2	0.06	$U_0^1 N_0^1 L_0^2$	
125	18099.3	530.0	0.05	$U_0^1 N_0^1 L_0^2$	

Tab. 6.15: Schwingungsfrequenzen des PM650 im angeregten Zustand im Düsenstrahl.

6.6.2 Dispergierte Emission

Von PM650 im Überschall-Düsenstrahl wurden SVL-Fluoreszenzspektren bei verschiedenen Anregungswellenlängen aufgenommen. Die experimentellen Bedingungen entsprechen denen der Anregungsspektroskopie. Das Fluoreszenzlicht wurde mit einem Gitter der Auflösung 1200 Linien/mm dispergiert. Der Eintrittsspalt in den Spektrographen war auf eine Breite von $100\text{ }\mu\text{m}$ eingestellt. Die Aufnahme der Spektren erfolgte im Full-Vertikal-Binning-Modus mit Hintergrundkorrektur, die Akkumulationszeit betrug $5 \times 60\text{ s}$.

SVL-Spektren bei verschiedenen Anregungsfrequenzen $\bar{\nu}_{\text{exc}}$ und Überschussenergien $\Delta\bar{\nu}_{\text{exc}}$ sind in den Abbildungen 6.71 und 6.71 gezeigt. Die x-Achse ist auf die Anregungsfrequenz $\bar{\nu}_{\text{exc}}$ bezogen. Für jedes Spektrum sind Anregungsfrequenz $\bar{\nu}_{\text{exc}}$, Überschussenergie $\Delta\bar{\nu}_{\text{exc}}$ und die Nummerierung des angeregten Schwingungssatelliten angegeben. Die oftmals intensive Bande bei $\Delta\bar{\nu} = 0\text{ cm}^{-1}$ ist auf Laserstreulicht zurück zu führen, das möglicherweise einen Übergang in den Schwingungsgrundzustand des S_0 verdeckt.

Die Halbwertsbreite der Banden in den Emissionsspektren ist mit etwa 20 cm^{-1} recht groß, die Übergänge sind dennoch gut aufgelöst. Es konnten SVL-Spektren nach Anregung der Ursprünge der drei Spezies aufgenommen werden (Abb. 6.71), da diese eine hohe Intensität aufweisen. Weiterhin sind in Abbildung 6.72 die dispergierten Emissionsspektren der Spezies A, B und C nach Anregung der Schwingungsmoden L (31.9 cm^{-1}) zu sehen. Die Spektren der unterschiedlichen Spezies sind nahezu identisch, woraus man schließen kann, dass es sich bei der Anregung um Übergänge zu entsprechenden Schwingungsniveaus handelt. Insgesamt stimmen die Peakpositionen in allen aufgenommenen Spektren sehr gut überein, was durch die in der Abbildung eingezeichneten Linien verdeutlicht wird. Die relativen Intensitäten ähneln sich ebenfalls sehr. Eine Relaxation in den Schwingungsgrundzustand nach Anregung kann ausgeschlossen werden, da sonst die relativen Peakpositionen $\Delta\bar{\nu}$ um den Betrag der Überschussenergie verschoben wären. Der erste Übergang ist in allen Spektren bei 27 cm^{-1} zu erkennen, was im Anregungsspektrum der Bande bei -26.7 cm^{-1} entspricht, die damit als heiße Bande verifiziert wird. Wie im Anregungsspektrum ist auch hier eine kurze Progression dieser niederfrequenten Mode zu erkennen, weiterhin Kombinationen derselben mit anderen Schwingungen. Diese Mode im elektronischen Grundzustand entspricht mit hoher Wahrscheinlichkeit der Mode mit der Schwingungsfrequenz von 32 cm^{-1} im ersten angeregten Zustand. Auch die Schwingungsmoden N bei 56.4 cm^{-1} aus dem angeregten Zustand findet man in den SVL-Spektren wieder. Sie weist hier eine etwas geringere Frequenz von 54 cm^{-1} auf. Eine Auflistung der Schwingungssatelliten in allen SVL-Spektren enthalten die Tabellen 6.16 und 6.17. In der ersten Spalte ist der Mittelwert der Schwingungsfrequenzen angegeben.

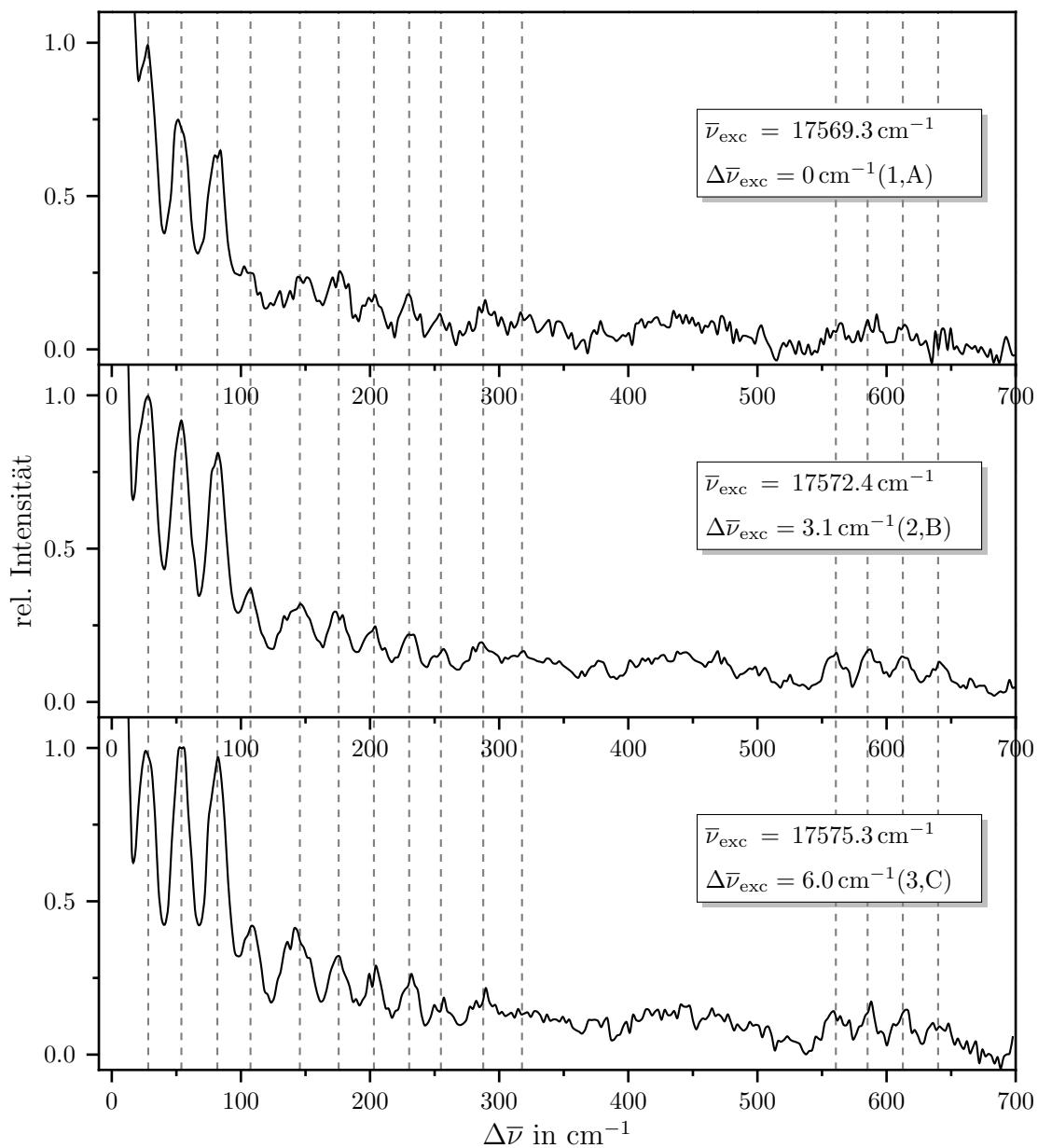


Abb. 6.71: SVL-Fluoreszenzspektren von PM650 im Überschall-Düsenstrahl bei verschiedenen Anregungsfrequenzen $\bar{\nu}_{\text{exc}}$ und Überschussenergien $\Delta\bar{\nu}_{\text{exc}}$.

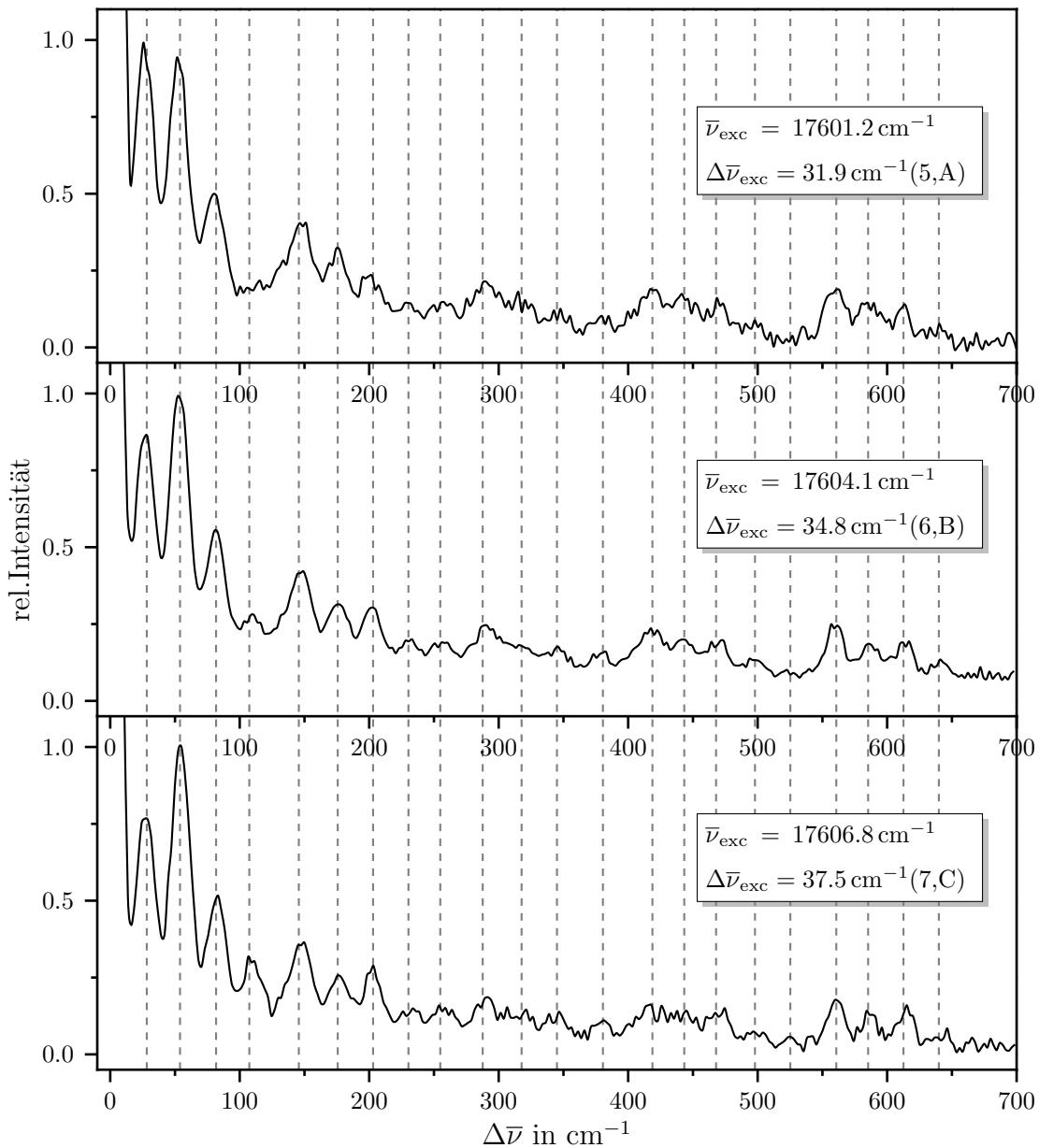


Abb. 6.72: SVL-Fluoreszenzspektren von PM650 im Überschall-Düsenstrahl bei verschiedenen Anregungsfrequenzen $\bar{\nu}_{\text{exc}}$ und Überschussenergien $\Delta\bar{\nu}_{\text{exc}}$.

$\bar{\nu}_{exc}$	17569.3 cm ⁻¹		17572.4 cm ⁻¹		17575.3 cm ⁻¹	
$\Delta\bar{\nu}_{exc}$	0 cm ⁻¹		3.1 cm ⁻¹		6.0 cm ⁻¹	
Peaknr.	1		2		3	
Mittelwert	$\Delta\bar{\nu}$	rel. Int.	$\Delta\bar{\nu}$	rel. Int.	$\Delta\bar{\nu}$	rel. Int.
27	28	1.00	27	1.00	27	1.00
54	55	1.30	53	0.77	54	0.92
81	83	0.67	81	0.65	82	0.81
108	110	0.41	106	0.27	107	0.37
146	148	0.46	149	0.23	144	0.31
176	176	0.33	176	0.25	175	0.29
202	203	0.36	202	0.17	202	0.24
231	233	0.19	230	0.18	231	0.21
256	258	0.21			255	0.17
289	290	0.23			286	0.19
319			319	0.16		
346						
378	379	0.14			377	0.13
418	417	0.21				
443						
470	469	0.19				
498						
560	562	0.21			559	0.16
587	587	0.17			587	0.16
614	616	0.20			614	0.14
641					642	0.12
1130						
1183	1184	0.07			1185	0.06
1209					1209	0.05
1235	1237	0.09			1233	0.08
1264					1264	0.09
1289	1289	0.06				

Tab. 6.16: Schwingungsfrequenzen des PM650 im Düsenstrahl im Grundzustand.

$\bar{\nu}_{exc}$	17601.2 cm ⁻¹	17604.1 cm ⁻¹	17606.8 cm ⁻¹			
$\Delta\bar{\nu}_{exc}$	31.9 cm ⁻¹	34.8 cm ⁻¹	37.5 cm ⁻¹			
Peaknr.	5	6	7			
Mittelwert	$\Delta\bar{\nu}$	rel. Int.	$\Delta\bar{\nu}$	rel. Int.	$\Delta\bar{\nu}$	rel. Int.
27	28	1.00	27	1.00	27	1.00
54	54	1.01	53	0.97	54	1.15
81	82	0.99	80	0.50	81	0.65
108	109	0.43		0.00	109	0.33
146	143	0.41	147	0.41	147	0.48
176	175	0.32	175	0.33	176	0.35
202	203	0.30	200	0.24	202	0.35
231	232	0.27		0.00	230	0.23
256	256	0.18		0.00	256	0.23
289	288	0.21	291	0.22	291	0.28
319						
346					346	0.20
378					379	0.18
418			418	0.18	419	0.26
443			444	0.16	442	0.23
470			471	0.15	470	0.22
498					498	0.15
560	562	0.14	559	0.18	560	0.28
587	588	0.17	587	0.14	588	0.20
614	614	0.14	613	0.13	616	0.21
641	641	0.10				
1130					1130	0.10
1183					1181	0.13
1209						
1235					1236	0.15
1264						
1289						

Tab. 6.17: Schwingungsfrequenzen des PM650 im Düsenstrahl im Grundzustand.

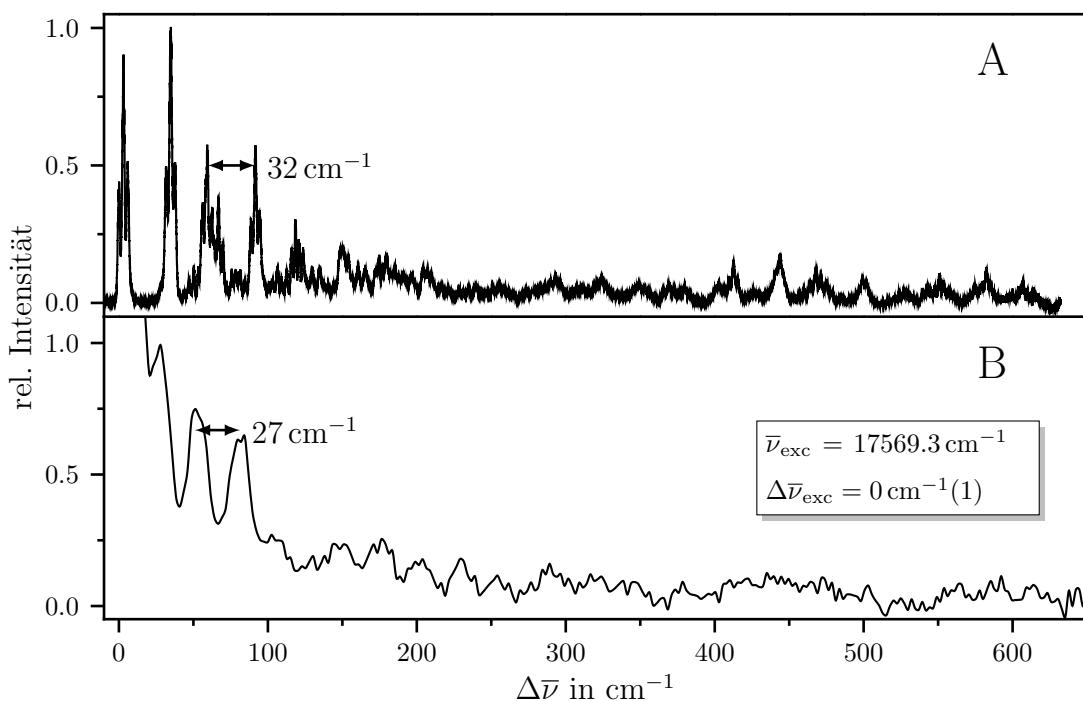


Abb. 6.73: Vergleich von Anregungsspektrum und SVL-Fluoreszenzspektrum unter Anregung des Ursprungs von PM650 im Düsenstrahl.

Ein Vergleich des Emissionsspektrums nach Anregung des Ursprungs (B) mit dem Anregungsspektrum (A) vom PM650 im Überschall-Düsenstrahl in Abbildung 6.73 zeigt große Ähnlichkeiten auf. Die meisten der Grundzustandsmoden finden eine Entsprechung im ersten elektronisch angeregten Zustand. Auch die gleichen Progressionen und Kombinationen der Schwingungen sind in den jeweiligen Spektren zu sehen. Tabelle 6.18 listet die Schwingungsfrequenzen von PM650 im S_0 und S_1 mit ihrer Zuordnung auf. Die Ähnlichkeit von Fluoreszenz-Anregungsspektrum und dispergierter Emission ist ein Indiz für das Beibehalten der Molekülsymmetrie und -geometrie bei elektronischer Anregung. Dafür spricht auch der intensive 0^0_0 -Übergang im Anregungsspektrum und eine nur kurze Progression der niederfrequenten Moden.

S ₀		S ₁	
$\Delta\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$	Zuordnung	$\Delta\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$	Zuordnung
27	l_0^1	32	L_0^1
54	n_0^1	56	N_0^1
81	r_0^1	154	R_0^1
289	s_0^1	290	S_0^1
378	t_0^1	366	T_0^1
418	u_0^1	410	U_0^1

Tab. 6.18: Vergleich der Schwingungsfrequenzen von PM650 im Düsenstrahl im Grundzustand und im ersten elektronisch angeregten Zustand.

Zur Vervollständigung der Daten wurde die dispergierte Emission von PM650 in Helium-Tröpfchen ebenfalls aufgenommen. Hier war es kaum möglich ein Fluoreszenzsignal zu detektieren, da die Intensität sehr gering und das Rauschen dementsprechend hoch war. Um ein besseres Ergebnis zu erzielen wurde hier zur Anregung statt einem gepulsten ein kontinuierlicher Farbstofflaser verwendet. Weiterhin wurde die Substanz etwas höher auf 79°C erhitzt. Die Dispersion der Fluoreszenz erfolgte mit einem Gitter mit 1200 Linien/mm, der Eintrittsspalt des Spektrographen war auf 10 μm eingestellt und die Akkumulationszeit betrug 2 x 900 s. Die Aufnahme erfolgte mit Full-Vertikal-Binning und Hintergrundkorrektur der Spektren.

Die dispergierten Emissionsspektren sind unabhängig von der Anregungsfrequenz. In Abbildung 6.74 ist das Emissionsspektrum nach Anregung der Bande bei 17537.27 cm⁻¹ (intensivste Bande im Anregungsspektrum) zusammen mit dem SVL-Spektrum nach Anregung des Ursprungs im Düsenstrahl zu sehen. Trotz des schlechten Signal/Rausch-Verhältnisses des Helium-Tröpfchen-Spektrums kann man deutlich Gemeinsamkeiten erkennen. So liegt der niederfrequenteste Übergang auch in Helium-Tröpfchen bei etwa 30 cm⁻¹. Auf diese Grundzustandsmode hat die Helium-Umgebung anscheinend relativ wenig Einfluss.

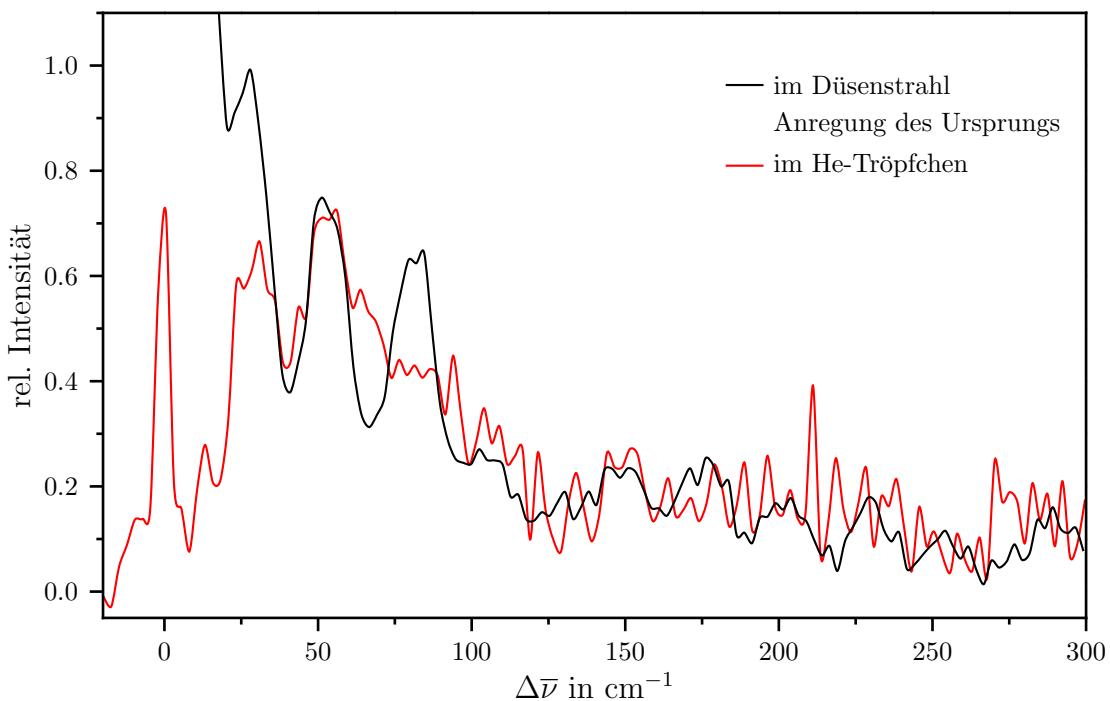


Abb. 6.74: Vergleich der dispergierten Emission von PM650 in Düsenstrahl und Helium-Tröpfchen.

6.7 Diskussion der Ergebnisse

Hier sollen verschiedene Möglichkeiten der Interpretation der Spektren der Pyrromethen-Farbstoffe im Überschall-Düsenstrahl und in Helium-Tröpfchen diskutiert werden. Besondere Aufmerksamkeit wird dabei der Zuordnung der niederfrequenten Moden geschenkt.

Eine detaillierte Interpretation der Spektren von BDP im Düsenstrahl ist aufgrund der großen Zahl der niederfrequenten Schwingungsmoden im elektronischen Grundzustand und im angeregten Zustand schwierig. Im Fluoreszenz-Anregungsspektrum von BDP im Düsenstrahl sind neben dem 0_0^0 -Übergang drei intensive niederfrequente Banden (Peak 2: 21.5 cm^{-1} , Peak 3: 44.5 cm^{-1} , Peak 4: 79.2 cm^{-1}) zu erkennen. Als Progression betrachtet könnte diese Viererstruktur einer niederfrequenten Schwingungsmoden mit einer Frequenz von 21.5 cm^{-1} zugeordnet werden. Ungewöhnlich daran ist aber zum einen die negative Anharmonizität der Progression, zum anderen, dass in diesem Molekül eine solch niederfrequente Mode auftritt. Da BDP keine Substituenten besitzt, die zum Beispiel niederfrequente Torsionsschwingungen ausführen, sollten die Schwingungen mit den niedrigsten Frequenzen Gerüstschwingungen sein. Im Allgemeinen weisen diese jedoch nicht derartig geringe Frequenzen auf. Die niederfrequenten Banden finden sich im Anregungsspektrum auch in Kombinationen mit höherfrequenten Schwingungen wieder.

Bettet man BDP in Helium-Tröpfchen ein, bleibt von der niederfrequenten Viererstruktur nur der Ursprung bestehen. Auch Kombinationen der Viererstruktur mit anderen Schwingungen existieren nicht. Alle Schwingungssatelliten, die im Düsenstrahlspektrum die Startpunkte der Progressionen bilden, sind jedoch im Helium-Tröpfchen-Spektrum zu finden. Die niederfrequente Bandengruppe mit ihrer Progression verschwindet dagegen vollständig.

Nun liegt die Vermutung nahe, dass im Düsenstrahl mehrere Konformere von BDP vorliegen. Alternativ könnten im Düsenstrahl aufgrund einer nicht effektiven Kühlung höhere Schwingungsniveaus im S_0 besetzt sein, von denen Übergänge ausgehen können, die im Spektrum als heiße Banden auftreten. Die niederfrequenten Banden könnten dann einer Grundzustandsmode zugeordnet werden. Das Verschwinden der Viererstruktur bei Einbettung von BDP in Helium-Tröpfchen wäre durch die besseren Kühleigenschaften erklärbar, so dass entweder nur eine Spezies von BDP ausgefroren wird, oder nur der Schwingungsgrundzustand im S_0 besetzt ist.

Diese Interpretationsmöglichkeiten werden aber durch Doppelresonanzexperimente widerlegt. Im OODR-Spektrum sind alle Banden, die im Anregungsspektrum auftreten, als Dips zu sehen, was bedeutet, dass alle Übergänge vom gleichen Grundzustand ausgehen müssen. Es ist also weder möglich, dass im Düsenstrahl mehr als eine Spezies von BDP vorliegt, noch dass die niederfrequenten Banden Schwingungsmoden im Grundzustand

darstellen. Die Banden müssen demnach einer Schwingung im ersten elektronisch angeregten Zustand (S_1) zugeordnet werden. Eine Anregung in den S_2 -Zustand ist ebenfalls auszuschließen, da dieser vermutlich eine längere Lebensdauer aufweist. Außerdem wäre in diesem Frequenzbereich die Zustandsdichte des S_1 so hoch, dass man im Spektrum statt scharfer Peaks nur breite Banden sehen würde.

Für das Vorliegen einer niederfrequenten Mode im angeregten Zustand spricht wiederum ihre Kombination und damit ihre starke Kopplung mit anderen Grundschwingungen. In Kombination mit der Mode C_0^1 (326 cm^{-1}) und auch ihrer Verdoppelten (651 cm^{-1}) stimmen jedoch die relativen Intensitätsverhältnisse innerhalb der Progression nicht mit der Ursprungsprogression überein. Der dritte und vierte Peak der Progression sind zu wenig intensiv. Dies eröffnet die Möglichkeit, diese Viererstruktur nicht als eine Schwingungsmoden, sondern bestehend aus zwei Moden zu interpretieren. Die eine Mode könnte eine Progression ausgehend vom Ursprung mit den Peaks 3, 4 und eventuell 5 (Abstände: 44.5 cm^{-1} , 34.7 cm^{-1} und 24.2 cm^{-1}) mit einer positiven Anharmonizität bilden. Die zweite Mode hätte eine Frequenz von 21.5 cm^{-1} und würde keine Progression aufweisen. Dies ist aber sehr ungewöhnlich, da sie als intensivste Linie im Spektrum einen hohen Franck-Condon-Faktor besitzt, und daher Übergänge bei doppelter und dreifacher Frequenz ebenfalls im Spektrum zu sehen sein müssten. Die Interpretation der Viererstruktur als überlagerte Progression zweier Schwingungsmoden ist deshalb eher unwahrscheinlich.

Aus der Analyse des Fluoreszenz-Anregungsspektrums und des Doppelresonanzspektrums kann folglich abgeleitet werden, dass BDP als freies Molekül im Düsenstrahl im ersten angeregten Zustand S_1 eine niederfrequente Mode L mit einer Frequenz von 21.5 cm^{-1} , und einer negativen anharmonischen Progression besitzt. Diese Mode kopelt stark an höherfrequente Schwingungen und wird in Helium-Tröpfchen vollständig gedämpft.

Die SVL-Fluoreszenzspektren von BDP im Düsenstrahl nach Anregung des Ursprungs (Peak 1) und der Banden bei 44.5 cm^{-1} (Peak 3), 79.2 cm^{-1} (Peak 4) und 326 cm^{-1} (Peak 21) ähneln sich sehr. Kaum Gemeinsamkeiten haben sie jedoch mit dem Anregungsspektrum und mit der dispergierten Emission von BDP in Helium-Tröpfchen. In den SVL-Fluoreszenzspektren ist deutlich die leicht negative anharmonische Progression einer Schwingungsmoden mit einer Frequenz von etwa 60 cm^{-1} zu sehen, die auch in Kombination mit der Grundschwingung c_0^1 (322 cm^{-1}) und ihrer Verdoppelten und Verdreifachen zu finden ist. Diese Grundschwingung tritt sowohl im elektronischen Grundzustand (c_0^1), als auch im angeregten Zustand (C_0^1) auf. Die Mode mit ca. 60 cm^{-1} im Grundzustand könnte der niederfrequenten Mode L im S_1 -Zustand entsprechen. Durch veränderte Bindungsverhältnisse könnten die Kraftkonstanten und damit auch die Schwingungsfrequenzen im S_1 -Zustand verringert werden.

Das SVL-Spektrum nach Anregung des Übergangs bei 21.5 cm^{-1} (Peak 2) weist deutli-

che Unterschiede zu den Spektren nach Anregung der Peaks 1, 3, und 4 auf, zeigt aber große Ähnlichkeit zum Anregungsspektrum und der dispergierten Emission von BDP in Helium-Tröpfchen. Peak 2 spielt insgesamt eine Sonderrolle. Es sieht so aus, als ob er den Übergang einer zweiten Spezies darstellen könnte. Das Fluoreszenz-Anregungsspektrum im Düsenstrahl würde dann die Überlagerung der Spektren beider im Düsenstrahl vorliegenden Spezies darstellen. Die Unterschiede in den SVL-Spektren wären dann auch auf die beiden unterschiedlichen Spezies zurückzuführen. In Helium-Tröpfchen läge nur eine der beiden Spezies vor, nämlich diejenige, die im Düsenstrahl die Bande bei 21.5 cm^{-1} erzeugt. Dies würde die Tatsache erklären, dass das dispergierte Emissionsspektrum von BDP in Helium-Tröpfchen so große Ähnlichkeit zum SVL-Spektrum nach Anregung von Peak 2 aufweist. Bezieht man jedoch die Ergebnisse der Doppelresonanzexperimente in die Überlegungen ein, muss diese Erklärung falsch sein. Anhand des OODR-Spektrums ist klar zu erkennen, dass alle Übergänge von dem selben Zustand ausgehen. Im Düsenstrahl können keine verschiedenen Spezies existieren.

Welche Schwingung von BDP im Überschall-Düsenstrahl weist eine niedrige Frequenz und eine starke negative Anharmonizität auf und wird in Helium-Tröpfchen vollständig gedämpft?

Ein Vergleich mit den spektroskopischen Daten der anderen Pyrromethen-Farbstoffen lässt den Schluss zu, dass eine Schwingung der BF_2 -Gruppe beteiligt sein könnte. Bei den drei Laserfarbstoffen PM546, PM567 und PM650 tritt eine vergleichbare Schwingungsmodus nicht auf. In deren Anregungsspektren ist dagegen eine niederfrequente, sehr harmonische Mode mit einer Frequenz von ca. 30 cm^{-1} zu sehen, die vermutlich kombinierten Torsionen der Methyl-Gruppen zuzuordnen ist. Bei den methyl-substituierten Farbstoffen befinden sich an den Kohlenstoffatomen benachbart zur BF_2 -Gruppe Methyl-Gruppen. Bei BDP ist das nicht der Fall, die BF_2 -Gruppe kann sich hier ungehindert bewegen. Dies trifft auch auf das ebenfalls in dieser Arbeit untersuchte Molekül 8-PhPM zu. So ist auch im Anregungsspektrum von 8-PhPM eine prominente, niederfrequente Viererstruktur zu erkennen, die in vielen weiteren Kombinationen im Spektrum zu finden ist. Ein Unterschied ist jedoch, dass die Linien der Viererstruktur bei noch kleineren Frequenzen zu finden sind. Dies macht aber Sinn, wenn man bedenkt, dass eine Bewegung der BF_2 -Gruppe mit großer Wahrscheinlichkeit an eine Schwingung der Phenyl-Gruppe gekoppelt ist. Damit ergibt sich eine größere schwingende Masse, was in einer geringeren Schwingungsfrequenz resultiert. Bei 8-PhPM verschwindet diese Mode bei Einbettung in Helium-Tröpfchen jedoch nicht, sie wird nur etwas gedämpft, was eine Verbreiterung der Linien im Anregungsspektrum zur Folge hat.

Eine mögliche Schwingung der BF_2 -Gruppe mit einer niedrigen Frequenz, könnte eine Kippschwingung (*wagging-Mode*) sein, bei der sich die BF_2 -Gruppe senkrecht zur Molekülebene bewegt. Die Symmetrie des Moleküls würde bei Anregung dieser Schwingung erniedrigt. Für eine Symmetrierniedrigung bei Anregung in den S_1 -Zustand spricht,

dass nicht der Ursprung, sondern der zweite Schwingungssatellit die intensivste Bande im Spektrum darstellt, und dass sich Anregungsspektrum und Emissionsspektren im Düsenstrahl stark unterscheiden. Ist das Molekül in Helium-Tröpfchen eingebettet, könnte die erste nicht-superfluide Helium-Schicht um das Molekül eine solche Kipp-Schwingung stark behindern, so dass sie völlig verschwindet. Somit fände in Helium-Tröpfchen keine Symmetrieveränderung bei Anregung statt. Dies wird dadurch bekräftigt, dass hier der Ursprung die intensivste Bande im Spektrum darstellt und Anregungs- und Emissionsspektrum nahezu identisch sind.

Eine weitere Möglichkeit besteht darin, die niederfrequente Mode einer Gerüstschwingung, zum Beispiel einer Schmetterlings-(*butterfly*)-Mode, zu zuordnen. Dies ist eine nicht totalsymmetrische Mode, die bei elektronischer Anregung ebenfalls eine Symmetrieveränderung induziert.

In der Literatur sind zahlreiche Beispiele für Butterfly-Moden bekannt. So untersuchten Amirav et al. [46] Pentacen im Überschall-Düsenstrahl. Im Anregungsspektrum von Pentacen sind niederfrequente Banden bei 77 und 202 cm^{-1} mit hoher Intensität zu sehen. Diese Banden werden einer niederfrequenten out-of-plane Schmetterlingsmode im S_1 -Zustand zugeordnet. Die entsprechende Mode im Grundzustand besitzt eine höhere Frequenz. Der große Unterschied zwischen der Schwingungsstruktur der elektronischen Zustände des isolierten Pentacenmoleküls weist auf eine starke Veränderung der Potentialfläche entlang dieser Moden bei Anregung hin.

Die Schmetterlingsmode ist eine Bewegung der äußeren Ringe des Pentacens aus der Molekülebene heraus. Die Banden bei 77 und 202 cm^{-1} entsprechen dabei den $0 \rightarrow 2$ und $0 \rightarrow 4$ -Übergängen der Schmetterlingsmode und weisen stark anharmonische Abstände auf. An diese zwei Schwingungsbanden kann eine Potentialfunktion $V(z) = A(z^4 - Bz^2)$ mit den Parametern $A = 16.6\text{ cm}^{-1}$ und $B = 2.0$ gefittet werden. Das resultierende Potential im angeregten Zustand weist ein Doppelminimum und eine Barriehöhe von 16.6 cm^{-1} auf, wobei sich der Schwingungsgrundzustand knapp über der Barriere befindet.

In Niedrigtemperaturspektren in gemischten Kristallen und bei der Einbettung von Pentacen in große Argon-Cluster sind die Banden der Schmetterlingsmode nicht zu sehen. Pentacen in Helium-Tröpfchen weist dagegen Banden auf, die der niederfrequenten Mode zugeordnet werden. Die Banden sind hier zu höheren Energien verschoben. Sie liegen bei 85 cm^{-1} ($+12\text{ cm}^{-1}$) und 207 cm^{-1} ($+5\text{ cm}^{-1}$) [91]. Die Butterfly-Mode von Pentacen wird durch die Helium-Umgebung scheinbar nicht so stark beeinflusst, dass sie komplett aus dem Spektrum verschwindet. Dennoch reagiert die Mode sensitiv auf ihre Umgebung.

Ein weiteres Beispiel aus der Literatur ist die Butterfly-Inversion von Perfluornaphthalin (PFN; alle H-Atome des Naphthalins sind durch F-Atome ersetzt), das ebenfalls im Überschall-Düsenstrahl spektroskopisch untersucht wurde [49]. PFN ist im elektroni-

schen Grundzustand starr und planar. Im ersten elektronisch angeregten Zustand dagegen tritt eine erhöhte Flexibilität auf, wodurch die Fundamentalschwingungen, die den aromatischen Ring und die C-F-Bindungen betreffen, weicher werden. Damit verringern sich ihre Frequenzen. PFN geht im S_1 -Zustand eine Schmetterlingsmode ein, bei der eine Inversion der Ebene der Fluoratome relativ zum Gerüst des Naphthalins stattfindet. Die Schwingungsbanden dieser Mode sind im Anregungsspektrum zwischen 26 und 150 cm^{-1} zu sehen (I_0^2 bei 26 cm^{-1} , I_0^4 bei 65 cm^{-1} , I_0^6 bei 107 cm^{-1} , I_0^8 bei 151 cm^{-1}). Sie finden sich im Spektrum in Kombination mit höherfrequenten Schwingungen wieder und sind charakterisiert durch eine abfallende Progression mit einer negativen Anharmonizität. Dies weist auf eine starke Konfigurationsänderung in dieser Mode bei Anregung hin. Die negative Anharmonizität legt eine geringe Höhe der Potentialbarriere nahe, deren Wert in etwa der fundamentalen Schwingungsfrequenz entsprechen könnte, so dass keine Entartung von Schwingungsniveaus auftritt. In Düsenstrahlexperimenten sollten sich nahezu alle Moleküle im Schwingungsgrundzustand des S_0 befinden, der totalsymmetrisch ist. Da dem S_1 -Zustand eine B_{3u} -Symmetrie zugeschrieben wird, sind nur Übergänge vom Grundzustand zu den $0^+, 2^+, 4^+, \dots$ -Niveaus des angeregten Zustands erlaubt. Die Potentialfunktion wird durch ein quadratisches, gaussförmiges Doppelminimumpotential beschrieben. Die Barrierenhöhe beträgt 14 cm^{-1} , was ein starkes Aufspalten der ersten Niveaus um etwa 7 cm^{-1} bewirkt. Das Potential ist sehr flach entlang der Schmetterlingsinversion.

Durch Vergleich der Spektren von BDP mit den Beispielen aus der Literatur ist es möglich, dass BDP eine Schwingung aufweist, die einer derartigen Schmetterlingsmode entspricht. Damit wären ebenfalls nur Übergänge vom totalsymmetrischen Schwingungsgrundzustand des S_0 zu den symmetrischen Schwingungsniveaus des S_1 -Zustands erlaubt. Die Schwingungsfrequenz der niederfrequenten Mode wäre damit 10.75 cm^{-1} (L_0^1), die Bande bei 21.5 cm^{-1} würde den $0 \rightarrow 2$ -Übergang darstellen.

Nach Diskussion der verschiedenen Interpretationsmöglichkeiten können folgende Schlüsse gezogen werden:

- Die niederfrequenten Banden aus dem Anregungsspektrum im Düsenstrahl werden *einer* Schwingungsmoden im angeregten S_1 -Zustand zugeordnet. Diese Mode besitzt eine Frequenz von 21.5 cm^{-1} , oder von 10.75 cm^{-1} , je nach Symmetrie der Schwingung.
- Die niederfrequente Progression im Emissionsspektrum im Düsenstrahl wird einer Schwingungsmoden mit einer Frequenz von 60 cm^{-1} im Grundzustand zugeordnet. Sie könnte der Mode im angeregten Zustand entsprechen.
- Bei elektronischer Anregung des freien Moleküls im Düsenstrahl muss eine starke Geometrieänderung bzw. Symmetrierniedrigung entlang der Schwingungscoordi-

nate erfolgen, da zum einen der Ursprung nicht die intensivste Bande im Anregungsspektrum darstellt und außerdem eine Progression der Schwingungsmoden zu sehen ist. Weiterhin weisen die SVL-Fluoreszenzspektren nur wenig Ähnlichkeit mit dem Anregungsspektrum auf.

- Die niederfrequenten Schwingungsmoden in S_0 und S_1 von BDP in Helium-Tröpfchen werden vollständig gedämpft. Es bleibt nur der Ursprung als intensivste Bande übrig. Die Schwingungsstruktur von elektronischem Grundzustand und erstem angeregten Zustand ähnelt sich sehr. Dies spricht dafür, dass bei BDP in Helium-Tröpfchen keine Symmetrieveränderung bei der Anregung in den S_1 erfolgt und damit auch keine Verschiebung der Potentialkurven.
- Eine Schwingung, auf die die eben beschriebenen Merkmale zutreffen, muss somit eine nicht totalsymmetrische Mode sein, die bei elektronischer Anregung die Symmetrie erniedrigt. Beispiele dafür sind die Kippschwingung der BF_2 -Gruppe oder eine Schmetterlingsschwingung des Molekülgerüstes.

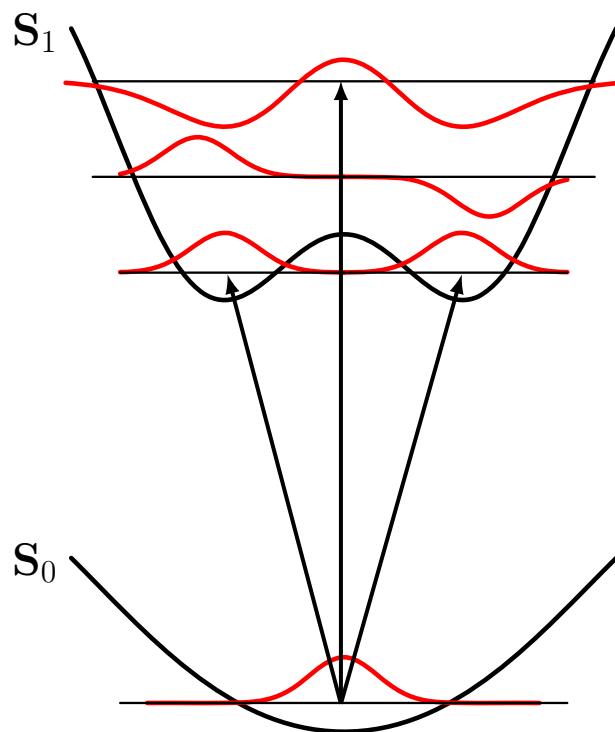


Abb. 6.75: Mögliche Potentialkurven des S_0 - und S_1 -Zustands entlang einer nicht totalsymmetrischen Schwingungsmodus, die die Symmetrie erniedrigt. Doppelminimumpotential mit einer kleinen Barriere und flachen Minima im S_1 -Zustand.

In Abbildung 6.75 sind schematische Potentialkurven für den elektronischen Grundzustand S_0 und den ersten elektronisch angeregten Zustand S_1 gezeigt, die die Beobachtungen in den Spektren beschreiben können. Die Potentialkurven verlaufen entlang einer nicht totalsymmetrischen Schwingungsmodus, die bei Anregung die Symmetrie erniedrigt.

Die Potentiale sind entlang der Auslenkung symmetrisch. Das Grundzustandspotential weist ein flaches Minimum auf, das Potential im S_1 -Zustand ist ein Doppelminimumpotential mit einer niedrigen Barriere. Der erste Schwingungszustand ist lokalisiert und befindet sich unterhalb der Barriere, der zweite liegt knapp über der Barriere, während der dritte delokalisiert ist. Da die ersten Zustände direkt um die niedrige Barriere liegen, kann daraus eine negative Anharmonizität der Progression folgen. Der 0^0 -Übergang ist nicht vertikal, da die Minima der Potentialkurven nicht übereinander liegen. Er weist daher im Spektrum auch nur eine geringe Intensität auf. Weiterhin kann sich eine Progression ausbilden. Der $0 \rightarrow 1$ -Übergang ist in diesem Modell verboten, da die Mode nicht totalsymmetrisch ist, der $0 \rightarrow 2$ -Übergang schließlich ist vertikal und damit im Spektrum am intensivsten. Dieser Schwingungszustand weist vermutlich starke Ähnlichkeit zum Schwingungsgrundzustand von BDP in Helium-Tröpfchen auf, was zu einer Ähnlichkeit der dispergierten Emission von BDP in Helium-Tröpfchen und dem SVL-Spektrum nach Anregung des niederfrequentesten Schwingungssatelliten von BDP im Düsenstrahl führt. Quantenmechanische Rechnungen, die ein derartiges Verhalten bzw. die experimentellen Spektren erklären können, kamen bis jetzt leider noch nicht zum gewünschten Ergebnis. Es gibt Hinweise aus den Rechnungen, denen aber noch nachgegangen werden muss. Die Berechnungen gestalten sich schwierig, da die Niveaus vermutlich dicht um die Barriere liegen und außerdem die Schwingungsfrequenzen sehr gering sind, womit die Grenzen der Präzision erreicht sind.

Bei 8-PhPM ergeben sich durch die Anwesenheit des Phenyl-Substituenten Veränderungen in der Schwingungsstruktur der elektronischen Zustände. Im Fluoreszenz-Anregungsspektrum ist neben der schon erwähnten niederfrequenten Viererstruktur die harmonische Progression einer niederfrequenten Mode mit einer Frequenz von 60 cm^{-1} zu sehen. Diese Mode ist auch im elektronischen Grundzustand existent. Sie wird der Torsionschwingung des Phenylrings relativ zum Chromophor zugeordnet. In der Literatur gibt es Beispiele für Schwingungsfrequenzen ähnlicher Phenyl-Torsionen: 67 cm^{-1} für Biphenyl [92], 49 cm^{-1} für 9-Phenylanthracen [38] und 30 cm^{-1} für 1,1'-Binaphthyl [37]. Mit Hilfe der in dieser Arbeit berechneten Potentialkurven (relaxierter Scan, DFT/B3LYP, 6-31G**) für die Torsion der Phenyl-Gruppe konnten ein Anregungsspektrum und ein Emissionsspektrum simuliert werden, die jeweils Progressionen dieser Mode aufweisen. Quantenmechanische Rechnungen liefern somit Belege für die Zuordnung dieser Schwingungsmoden.

Weiterhin tritt im angeregten Zustand eine niederfrequente Mode mit einer Frequenz von 15.5 cm^{-1} auf. SVL-Fluoreszenzspektren liefern auch Hinweise auf ihre Existenz im Grundzustand. Möglicherweise besteht ein Zusammenhang mit der niederfrequenten Mode von BDP (21.5 cm^{-1}) im angeregten Zustand. Sie weist eine ähnliche anharmonische Progression mit vergleichbaren Intensitäten, aber verringerten Schwingungsfrequenzen auf. Bettet man PhPM in Helium-Tröpfchen ein, wird diese Mode ebenfalls gedämpft.

Sie verschwindet nicht völlig im Gegensatz zur niederfrequenten Mode von BDP. Die Dämpfung bewirkt lediglich eine Verbreiterung der Banden in den Spektren.

Entspricht die niederfrequente Mode in PhPM der von BDP, muss die Verringerung der Schwingungsfrequenz erklärt werden. Da die Frequenz von der Kraftkonstante k und der reduzierten Masse μ der Schwingung abhängt, gibt es zwei Ursachen für eine Abnahme der Frequenz. Die eine ist eine Reduzierung der Kraftkonstante k . Dies würde bedeuten, dass PhPM eine flexiblere molekulare Struktur als BDP besitzt. Die zweite Ursache ist eine Zunahme der reduzierten Masse μ , was gleichbedeutend damit ist, dass ein effektiv größerer Masseanteil des Moleküls schwingt. Beides kann damit erklärt werden, dass die niederfrequente Mode in PhPM mit der Torsionsschwingung des Phenyl-Substituenten koppelt. Damit erreicht das Molekül eine höhere Flexibilität und die reduzierte Masse nimmt durch den Anteil der Phenylgruppe zu.

Die niederfrequente Mode im angeregten Zustand von PhPM im Düsenstrahl mit einer Schwingungsfrequenz von 15.5 cm^{-1} könnte nun, wie bei BDP, einer Kippschwingung der BF_2 -Gruppe oder einer Schmetterlingsschwingung zugeordnet werden, wobei bei PhPM diese Mode stark an die Torsion der Phenyl-Gruppe gekoppelt sein müsste. Dies ist auch daraus zu schließen, dass Kombinationen der niederfrequenten Mode und der Torsionsmode im Anregungsspektrum zu sehen sind.

Eine weitere Schwingungsmoden mit einer Frequenz von 222 cm^{-1} existiert im elektronischen Grundzustand und auch im ersten angeregten Zustand. Diese Mode könnte eine Gerüstschwingung sein und der Mode C (326 cm^{-1}) von BDP im Düsenstrahl entsprechen. Die Erniedrigung der Schwingungsfrequenz wäre dabei wieder auf eine Kopplung mit der Torsion des Phenyl-Rests zurück zu führen. Die Frequenz verringert sich um etwa den gleichen Prozentsatz wie die Schwingungsfrequenz der niederfrequenten Mode. Mit dieser Mode koppelt eine Gruppe von Schwingungsbanden, die in der Zahl der Banden, den Linienabständen und Intensitäten nicht der Progression der niederfrequenten Schwingung entspricht. Eine Zuordnung dieser Liniengruppe kann nicht gegeben werden. Sie ist möglicherweise auf weitere Kopplungen zurückzuführen.

Ein Vergleich des Anregungsspektrums von PhPM mit den SVL-Fluoreszenzspektren, die nach Anregung der niederfrequenten Mode detektiert wurden, zeigt viele Gemeinsamkeiten auf. Dies weist darauf hin, dass eine elektronische Anregung entlang dieser Mode nur wenig Änderungen in der Molekülsymmetrie und -geometrie induziert. Aus diesem Grund findet in Helium-Tröpfchen auch nur eine leichte und nicht vollständige Dämpfung dieser Mode statt.

Die Anregungsspektren der methyl-substituierten Pyrromethen-Farbstoffe weisen deutliche Unterschiede zum Spektrum von BDP, dem unsubstituierten Farbstoff, auf. Dies deutet darauf hin, dass die Methyl-Substituenten einen starken Einfluss auf die vibronischen Zustände ausüben. Im niederfrequenten Bereich der Anregungsspektren befinden sich sehr viele Schwingungssatelliten, eine niederfrequente Mode mit anharmonischer

Progression, wie sie bei BDP und PhPM auftritt, ist aber nicht erkennbar. Stattdessen findet man in den Anregungsspektren von PM546, PM567 und PM650 eine dominante Schwingungsmoden mit einer Frequenz von etwa 30 cm^{-1} (PM546: 29.2 cm^{-1} , PM567: 26.5 cm^{-1} , PM650: 31.9 cm^{-1}), die eine sehr harmonische Progression eingeht. Bei PM546 und PM567 erstreckt sich die Progression über einen weiten Bereich des Spektrums, außerdem hat hier die 0_0^0 -Bande eine relativ geringe Intensität. Bei PM650 dagegen bricht die Progression sehr schnell ab und auch der 0_0^0 -Übergang ist intensiv. Es liegt die Vermutung nahe, dass es sich bei diesen Molekülen jeweils um die gleiche niederfrequente Schwingungsmoden im elektronisch angeregten Zustand mit einer Frequenz von etwa 30 cm^{-1} handelt. Auch im elektronischen Grundzustand existiert bei PM567 und PM650 eine niederfrequente Mode, die mit etwa 27 cm^{-1} eine etwas geringere Frequenz als die entsprechende Mode im angeregten Zustand aufweist. Bei PM546 konnte diese Grundzustandsmode nicht identifiziert werden.

Bettet man die methyl-substituierten Farbstoffe in Helium-Tröpfchen ein, erfährt die niederfrequente Schwingungsmoden eine starke Dämpfung durch die Helium-Umgebung. So sind bei PM546 und PM567 in Helium-Tröpfchen sowohl im Anregungsspektrum als auch im Emissionsspektrum nur sehr breite Banden zu sehen. Die Dämpfung bei PM650 ist nicht so ausgeprägt, hier ist trotz einer Verbreiterung der Banden die Progression der Mode erkennbar. Eine mögliche Ursache für die Verbreiterung der Schwingungsbanden in Helium-Tröpfchen ist eine deutliche Veränderung des Potentials bei der elektronischen Anregung für die Koordinate der niederfrequenten Schwingungsmoden. Die Geometrie und Symmetrie des Moleküls ändern sich aufgrund dessen stark bei Anregung in den S_1 -Zustand. Dafür sprechen auch die Form der Progression und der wenig intensive Ursprung im Düsenstrahlspektrum von PM546 und PM657. Bei PM650 dagegen ist die Dämpfung nicht so stark ausgeprägt, auch der Ursprung im Anregungsspektrum im Düsenstrahl ist intensiv und die Progression der Mode recht kurz. Hier sollte sich bei elektronischer Anregung die Molekülgeometrie und Symmetrie nicht stark ändern. Dafür spricht auch die Ähnlichkeit des Anregungsspektrum mit den SVL-Fluoreszenzspektren, ebenso wie die sich entsprechenden Schwingungsfrequenzen im S_0 und S_1 .

Nun stellt sich wiederum die Frage nach der Art dieser Schwingungsmoden. Aufgrund der quantenmechanischen Berechnungen an PM546 wurde ausgeschlossen, dass es sich um eine reine Methyl-Torsion handelt. Die berechneten Potentialkurven ergeben sehr ähnliche Gleichgewichtskonformationen für Grundzustand und angeregten Zustand. Außerdem ist kein Grund zu erkennen, warum sich bei PM650 eine Veränderung einer solchen Torsionsschwingungen ergeben sollte. Diese niederfrequente Mode könnte eine Gerüstschwingung des Chromophors sein. Sie induziert bei PM546 und PM567 eine ähnlich starke Verschiebung der Potentialkurven bei elektronischer Anregung und wird durch die Helium-Umgebung ähnlich stark gedämpft. Dies ist nicht verwunderlich, da PM546 und PM567 sich strukturell nur wenig unterscheiden. Der Cyano-Substituent

bei PM650 dagegen ist stark elektronenziehend und beeinflusst damit die elektronische Struktur des Chromophors. Das kann sich auf die Schwingung und damit auf das Potential des angeregten Zustands auswirken, das hier relativ zum Grundzustandspotential kaum verschoben ist.

Eine weitere Gemeinsamkeit der methyl-substituierten Pyrromethen-Farbstoffe im Düsenstrahl ist die Aufspaltung des Ursprungs und der meisten Schwingungssatelliten in den Fluoreszenz-Anregungsspektren. Bei PM546 spaltet jeder Übergang in zwei Banden mit einem Abstand von 3 cm^{-1} auf, bei PM567 erfolgt eine Aufspaltung in drei Banden mit einem Abstand von 6 cm^{-1} , während sich bei PM650 ebenfalls drei Banden ergeben, die 3 cm^{-1} voneinander entfernt sind. Der Abstand und die relative Intensitäten der Banden sind unabhängig von den Versuchsbedingungen. Wie mit Doppelresonanz-Experimenten ermittelt, entsprechen die aufgespaltenen Banden verschiedenen Spezies im Überschall-Düsenstrahl. Dabei ist anzumerken, dass jede Spezies die gleichen Schwingungen aufweist. Das Anregungsspektrum kann jeweils als Überlagerung der Spektren der verschiedenen Spezies mit einer Verschiebung um 3 bzw. 6 cm^{-1} gesehen werden. Würden zum Beispiel die beiden Komponenten von PM546 verschiedenen Konformeren entsprechen, könnte man eine solche Ähnlichkeit der Progressionen nicht erwarten, da die Kraftkonstanten für die Schwingungen im angeregten Zustand für zwei Konformere verschieden sein sollten [35].

Da das Phänomen der Aufspaltung bei BDP und PhPM nicht auftritt, liegt es nahe, eine Beteiligung der Methyl-Gruppen anzunehmen. Eine mögliche Interpretation der Düsenstrahlspektren ist, dass die niederfrequente Mode in Kombination mit der Torsion einer oder mehrerer Methyl-Gruppen die Aufspaltung der einzelnen Banden verursacht. Vermutlich spielt auch die Kopplung der Methyl-Torsionen untereinander eine große Rolle. Die Aufspaltung der Banden kann durch quantenchemisches Tunneln hervorgerufen werden. Die innere Rotation einer Methyl-Gruppe (lokale C_3 -Symmetrie) wird durch eine Potentialbarriere gehindert. Quantenchemisches Tunneln durch diese Potentialbarriere führt zur Aufspaltung der dreifach entarteten Energieniveaus in zwei Zustände, die verschiedene Kernspinfunktionen aufweisen: A ($m=0$) und E ($m=\pm 1$). Da erlaubte elektronische Übergänge Schwingungszustände gleicher Symmetrie verbinden müssen, gilt hier für die erlaubten Übergänge $A \leftrightarrow A$ und $E \leftrightarrow E$.

Zustände mit A-Symmetrie haben andere Kernspinwellenfunktionen und statistische Gewichte als die Zustände mit E-Symmetrie. Dies hat verschiedene spektrale Konsequenzen. Zunächst können A und E-Zustände nicht auf einander abgekühlt werden, so dass sogar bei stärkster Abkühlung im Düsenstrahl beide Zustände $0A_1$ und $1E$ bevölkert sind. Weiterhin haben A-Zustände das doppelte statistische Gewicht der E-Zustände, was die relativen Intensitäten der Übergänge beeinflusst [40]. Um die relative Intensität der Banden zu bestimmen, benötigt man die Symmetrie der Torsions- und der Kernspinwellenfunktionen. Mögliche Kombinationen dieser werden dadurch bestimmt,

dass die gesamte Wellenfunktion antisymmetrisch bezüglich dem Austausch jedes Paares an Protonen sein muss. Da jede Operation der C_3 -Gruppe eine gerade Anzahl an Protonenpaaren austauscht, muss die Gesamtwellenfunktion totalsymmetrisch (Symmetriespezies A) sein. Das nukleare Spingewicht eines Niveaus ist damit gegeben durch das Gewicht der Repräsentation A in den Produktwellenfunktionen $\psi_{\text{tors}}\psi_{\text{spin}}$. Eine entsprechende Analyse der Produktwellenfunktionen in [1] liefert, dass A und E Komponenten das gleiche statistische Gewicht haben. Somit weisen A- und E-Linien in Spektren die gleiche Intensität auf. Das ist bei PM546 der Fall, so dass dies als zusätzlicher Hinweis für eine Tunnel-Aufspaltung gewertet werden kann.

Die unterschiedlichen Komponenten von PM546, PM567 und PM650 im Düsenstrahl werden folglich verschiedenen Symmetriespezies zugeordnet. Um eine Entartung der Schwingungsniveaus im Grundzustand aufzuheben, muss eine Potentialbarriere im elektronischen Grundzustand existieren, die die Torsion der Methyl-Gruppen hindert. Je kleiner diese Barriere ist, desto größer ist die Aufspaltung. Da nun aber für die verschiedenen Spezies im Anregungsspektrum die gleichen Schwingungssatelliten zu sehen sind, sollten die Zustände, die im S_1 -Zustand erreicht werden, entartet sein. Weiterhin erfordert die lange und harmonische Progression der niederfrequenten Mode im angeregten Zustand ein tiefes, harmonisches Minimum. Bei PM567 und PM650 tritt eine Aufspaltung in drei Komponenten auf, so dass eine weitere Symmetriespezies existieren muss.

Zum Vergleich soll noch ein Beispiel aus der Literatur angeführt werden. 9,10-Dimethyl-anthracen wurde von Stepanenko et al. [44] im Überschall-Düsenstrahl untersucht. Das Anregungsspektrum weist völlig andere Strukturen auf, als die nur mit einer Methylgruppe substituierten Anthracene. Im niederfrequenten Bereich sind viele Schwingungsbanden zu erkennen, die mit einer Kopplung der Torsionsbewegungen der beiden Methylgruppen und mit Gerüstschwingungen zusammenhängen. Viele der Schwingungsbanden weisen eine Aufspaltung auf, die hier ebenfalls quantenmechanischem Tunneln zugeordnet wurde. Durch OODR-Spektroskopie wurde, wie bei den methyl-substituierten PM-Farbstoffen, eine Koexistenz von drei verschiedenen Spezies im Düsenstrahl ermittelt. Am Beispiel von 9,10-Dimethylanthracen ist zu sehen, dass eine Kopplung von Methyl-Torsionen großen Einfluss auf die Schwingungsstrukturen der elektronischen Zustände nehmen kann. Außerdem hängt das quantenchemische Tunneln hier mit dem Vorhandensein der Methyl-Substituenten zusammen. Dies stützt die Interpretationen hinsichtlich der Spektren der methyl-substituierten Pyrromethen-Farbstoffe.

7 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit fand eine Betrachtung der Pyrromethen-Farbstoffe BDP, 8-PhPM, PM546, PM567 und PM650 im Überschall-Düsenstrahl mit verschiedenen laserspektroskopischen Methoden statt. Es wurden Fluoreszenz-Anregungsspektren, optische/optische Doppelresonanzspektren und dispergierte Emissionsspektren aufgenommen. Mit Hilfe dieser Methoden erhält man Informationen über die Schwingungsstruktur der Moleküle im elektronischen Grundzustand und im ersten elektronisch angeregten Zustand, wobei hauptsächlich niederfrequente Moden von Interesse sind. Ein Vergleich der Spektren der isolierten Moleküle im Überschall-Düsenstrahl mit den entsprechenden Spektren der in Helium-Tröpfchen eingebetteten Farbstoffe zeigt den Einfluss der Helium-Umgebung auf die Schwingungen der Moleküle. Theoretische Berechnungen wurden zur Unterstützung und Ergänzung der experimentellen Daten durchgeführt.

Niederfrequente Schwingungsmoden tragen in hohem Maße zur molekularen Flexibilität bei. Eine Veränderung der Flexibilität kann eine wichtige Rolle bei der Relaxation und bei chemischen Reaktionen von angeregten Molekülen spielen. Die komplexe und oftmals irreguläre Schwingungsstruktur, die in den Spektren der Pyrromethen-Farbstoffe zu erkennen ist, beinhaltet viel Information über die Bewegungen mit großen Amplituden. Die Aufklärung der niederfrequenten Moden trägt einen großen Anteil zum Verständnis der Dynamik eines solchen Moleküls bei [30].

Die Analyse der Spektren des unsubstituierten Farbstoffs BDP liefert Informationen über die Schwingungsstruktur des Chromophors an sich. Das im Düsenstrahl isolierte BDP weist im ersten elektronisch angeregten Zustand eine niederfrequente Schwingungsmodus L mit einer Frequenz von 21.5 cm^{-1} und einer stark negativen Anharmonizität in ihrer Progression auf. Die Mode ist im Anregungsspektrum in Kombination mit höherfrequenten Schwingungen des Molekülgerüsts zu sehen, sie koppelt somit stark an diese. Wird BDP in Helium-Tröpfchen eingebettet erfolgt eine vollständige Dämpfung dieser Schwingung. Auf alle anderen Schwingungsmoden von BDP hat die Helium-Umgebung kaum Einfluss.

Im Grundzustand existiert ebenfalls eine niederfrequente Schwingung l, die jedoch mit etwa 60 cm^{-1} eine höhere Frequenz aufweist, und deren Progression nur eine geringe Anharmonizität zeigt. Diese Mode wird in Helium-Tröpfchen ebenfalls gedämpft, so dass es sich um die gleiche Schwingung wie im angeregten Zustand handeln könnte. Da die

Schwingungsfrequenz der Mode im S_1 -Zustand deutlich geringer als im Grundzustand ist, und sich das Progressionsmuster ändert, muss bei elektronischer Anregung entlang der Schwingungskoordinate eine Verschiebung der Potentialflächen erfolgen. Darauf weist auch ein schwacher 0^0 -Übergang im Anregungsspektrum und die Dämpfung in Helium-Tröpfchen hin.

Die niederfrequenten Moden von BDP im S_0 und S_1 müssen Schwingungen sein, die eine Symmetrieänderung bei elektronischer Anregung induzieren. Dafür kommen zum Beispiel eine Kippschwingung der BF_2 -Gruppe oder eine Schmetterlingschwingung des gesamten Molekülgerüsts in Frage. Quantenmechanische Berechnungen konnten bis zu diesem Zeitpunkt leider keine Ergebnisse liefern, die diese Thesen unterstützen.

Substituenten am Pyromethen-Chromophor beeinflussen die Schwingungseigenschaften in hohem Maße. 8-PhPM besitzt einen Phenyl-Substituenten, der nach *ab initio*-Rechnungen im Grundzustand um 52° aus der Ebene des Molekülgerüsts gedreht ist. Im Anregungsspektrum und den SVL-Spektren des im Düsenstrahl isolierten 8-PhPM kann die Torsionsschwingung A der Phenyl-Gruppe mit einer Schwingungsfrequenz von jeweils etwa 60 cm^{-1} identifiziert werden. Sowohl im elektronischen Grundzustand als auch im ersten angeregten Zustand ist eine kurze, harmonische Progression dieser Mode zu erkennen. Bei elektronischer Anregung entlang ihrer Schwingungskoordinate findet somit nur eine geringe Änderung der Symmetrie statt. Die quantenmechanische Berechnung der Torsionspotentiale stützt diese Annahmen. Weiterhin ist im Anregungsspektrum eine niederfrequente Schwingungsmoden L mit einer Frequenz von 15.5 cm^{-1} und einer negativen Anharmonizität zu sehen, die der niederfrequenten Mode des BDP mit $\bar{\nu} = 21.5\text{ cm}^{-1}$ entsprechen könnte. Die kleinere Schwingungsfrequenz würde zum Beispiel durch die Kopplung der Mode an die Phenyl-Torsion verursacht, da sich dabei die reduzierte Masse der Schwingung erhöht. Die niederfrequente Mode L wird bei der Einbettung von 8-PhPM in Helium-Tröpfchen ebenfalls gedämpft. Die Dämpfung erfolgt jedoch nicht vollständig wie im Falle von BDP, sie bewirkt im Anregungsspektrum nur eine Verbreiterung der Banden.

Die Laserfarbstoffe PM546, PM567 und PM650 besitzen mehrere Methyl-Substituenten. Ihre Spektren weisen deutliche Unterschiede zu den Spektren der anderen beiden Pyromethen-Farbstoffe auf. In den Anregungsspektren der methyl-substituierten Farbstoffe im Überschall-Düsenstrahl ist eine Aufspaltung des Ursprungs und der meisten Schwingungssatelliten zu erkennen. Bei PM546 ergeben sich jeweils zwei Banden mit einem Abstand von 3 cm^{-1} , bei PM567 drei Banden mit einer Aufspaltung von 6 cm^{-1} und bei PM650 ist ebenfalls eine Aufspaltung in drei Banden zu sehen, die 3 cm^{-1} voneinander entfernt sind. Die Aufspaltung ist vermutlich auf quantenmechanisches Tunneln durch eine niedrige Potentialbarriere zurück zu führen. Doppelresonanzexperimente konnten bestätigen, dass die jeweils aufgespaltenen Banden von verschiedenen Zuständen

ausgehen. Ein Zusammenhang der Aufspaltung mit den Methyl-Substituenten, die eine lokale C₃-Symmetrie aufweisen, legt das Vorhandensein unterschiedlicher Symmetriespezies (zum Beispiel A und E) als Ausgangszustände nahe.

Weiterhin ist in den Anregungsspektren von PM546, PM567 und PM650 im Düsenstrahl die harmonische Progression einer niederfrequenten Mode mit einer Frequenz von etwa 30 cm⁻¹ zu erkennen. Diese Mode kann möglicherweise einer Gerüstschwingung zugeordnet werden, die stark an die Methyl-Torsionen koppelt. Die quantenmechanische Berechnung der Potentialkurven für die Torsion der Methyl-Gruppen weist darauf hin, dass die Mode nicht einer reinen Methyl-Torsion zuzuordnen ist. PM546 und PM567 erfahren entlang der niederfrequenten Schwingung eine starke Geometrie- und Symmetrieveränderung bei elektronischer Anregung, was daran zu erkennen ist, dass der Ursprung jeweils schwach und die Progression der Obertöne lang ist. Bei PM650 ändert sich die Molekülsymmetrie bei Anregung entlang dieser Mode kaum. Der 0⁰-Übergang ist sehr intensiv, die Progression bricht schnell ab und die SVL-Fluoreszenzspektren weisen große Ähnlichkeit zum Anregungsspektrum auf. Hier spielt vermutlich der Einfluss des elektronenziehenden Cyano-Substituenten auf das Molekülgerüst eine entscheidende Rolle. Bettet man die methyl-substituierten Farbstoffe in Helium-Tröpfchen ein, wird die niederfrequente Schwingungsmodus gedämpft, so dass in den Anregungsspektren eine starke Verbreiterung der Banden zu sehen ist. Mögliche Ursache für die Verbreiterung ist auch hier eine Veränderung der Potentialfläche bei elektronischer Anregung für die Koordinate der niederfrequenten Schwingung.

Der Einfluss der Helium-Tröpfchen auf die Schwingungsstruktur ist bei allen untersuchten Pyrromethen-Farbstoffen deutlich erkennbar. Niederfrequente Schwingungsmoden reagieren sehr sensitiv auf die Helium-Umgebung und werden entweder, wie bei BDP, vollständig oder, wie in den anderen Fällen, zumindest teilweise gedämpft.

Alle Pyrromethen-Farbstoffe enthalten ein Bor-Atom, das in den zwei natürlichen Isotopen ¹¹B und ¹⁰B im Verhältnis von 80% zu 20% vorkommt. Daher liegen die Pyrromethen-Farbstoffe ebenfalls in zwei Borisotopomeren vor. Durch die Entfaltung verschiedener Banden in den Anregungsspektren von BDP und 8-PhPM mit Hilfe der Maximum-Entropie-Methode konnte gezeigt werden, dass die Spektren jeweils eine Überlagerung der Spektren der beiden Borisotopomere darstellen. Diese Annahme wurde durch Dopplersonanzexperimente gestützt. Die Banden des leichteren Isotopomers sind um etwa 1 cm⁻¹ zu höheren Energien verschoben. Dies gilt sowohl bei der Expansion im Düsenstrahl als auch bei der Einbettung in Helium-Tröpfchen.

Literaturverzeichnis

- [1] Lister, D.-G., McDonald, J. N., and Owen, N. L. *Internal rotation and inversion*. Academic Press, London, (1978).
- [2] Ulrich, G., Ziessel, R., and Harriman, A. *Angewandte Chemie* **120**(7), 1202–1219 (2008).
- [3] Treibs, A. and Kreuzer, F.-H. *Liebigs Annalen der Chemie* **718**, 208–223 (1968).
- [4] Shah, M., Thangaraj, K., Soong, M.-L., Wolford, L. T., Boyer, J. H., Politzer, I. R., and Pavlopoulos, T. G. *Heteroatom Chemistry* **1**(5), 389–399 (1990).
- [5] Boyer, J. H., Haag, A. M., Sathyamoorthi, G., Soong, M.-L., Thangaraj, K., and Pavlopoulos, T. G. *Heteroatom Chemistry* **4**(1), 39–49 (1993).
- [6] Ziessel, R., Ulrich, G., and Harriman, A. *New Journal of Chemistry* **31**, 496–501 (2007).
- [7] López Arbeloa, F., Bañuelos, J., Martínez, V., Arbeloa, T., and López Arbeloa, I. *International Reviews in Physical Chemistry* **24**(2), 339–374 (2005).
- [8] Guo, B., Peng, X., Cui, A., Wu, Y., Tian, M., Zhang, L., Chen, X., and Gao, Y. *Dyes and Pigments* **73**, 206–210 (2007).
- [9] Levy, D. H. *Annual Reviews of Physical Chemistry* **31**, 197–225 (1980).
- [10] Demtröder, W. *Laserspektroskopie: Grundlagen und Techniken*. Springer-Verlag, Berlin, 4 edition, (2000).
- [11] Imasaka, T., Moore, D. S., and Vo-Dinh, T. *Pure and Applied Chemistry* **75**(7), 975–998 (2003).
- [12] Miller, D. R. In *Atomic and molecular beam methods*, Scoles, G., editor. Oxford Univ. Press, N.Y. (1988).
- [13] Smalley, R. E., Wharton, L., and Levy, D. H. *Accounts of Chemical Research* **10**, 139–145 (1977).
- [14] Smalley, R. E., Levy, D. H., and Wharton, L. *Laser Focus* **34**, 40–43 November (1975).

- [15] Gentry, W. R. In *Atomic and molecular beam methods*, Scoles, G., editor. Oxford Univ. Press, N.Y. (1988).
- [16] Even, U., Jortner, J., Noy, D., Lavie, N., and Cossart-Magos, C. *Journal of Chemical Physics* **112**(18), 8068–8071 (2000).
- [17] Jost, R. In *Low temperature molecule spectroscopy*, Fausto, R., editor, 249–270. Kluwer Academic Publishers (1996).
- [18] Levy, D. H. *Spektrum der Wissenschaft* **4**, 74–83 (1984).
- [19] Ito, M., Ebata, T., and Mikami, N. *Annual Reviews of Physical Chemistry* **39**, 123–147 (1988).
- [20] Amirav, A., Even, U., and Jortner, J. *Chemical Physics* **51**, 31–42 (1980).
- [21] Larsen, R. A., Neoh, S. K., and Herschbach, D. R. *Review of Scientific Instruments* **45**(12), 1511–1516 (1974).
- [22] Toennies, J. P. and Vilesov, A. F. *Angewandte Chemie* **116**(20), 2674–2702 (2004).
- [23] Stienkemeier, F. and Vilesov, A. F. *The Journal of Chemical Physics* **115**(22), 10119–10137 (2001).
- [24] Toennies, J. P., Vilesov, A. F., and Whaley, K. B. *Physics Today* **54**(2), 31–37 (2001).
- [25] Toennies, J. P. and Vilesov, A. F. *Annual Review of Physical Chemistry* **49**, 1–41 (1998).
- [26] Slipchenko, M. N., Kuma, S., Momose, T., and Vilesov, A. F. *Review of Scientific Instruments* **73**(10), 3600–3605 (2002).
- [27] Pentlehner, D., Riechers, R., Dick, B., Slenczka, A., Even, U., Lavie, N., Brown, R., and Luria, K. *Review of Scientific Instruments* **80**, 043302 (2009).
- [28] Klessinger, M. and Michl, J. *Lichtabsorption und Photochemie organischer Moleküle*. VCH, Weinheim, (1989).
- [29] Felker, P. M. and Zewail, A. H. *Journal of Chemical Physics* **82**(7), 2961–2974 (1985).
- [30] Ito, M. *Journal of Physical Chemistry* **91**, 517–526 (1987).
- [31] Rudolph, S. *Hochauflösende Laserspektroskopie von Molekülen in Heliumnamatröpfchen*. Dissertation, Ruhr-Universität, Bochum, (2006).
- [32] Lehnig, R. *Anregungs- und Emissionsspektroskopie von organischen Molekülen in ^4He -Tröpfchen*. Dissertation, Universität Regensburg, Juni (2004).

- [33] Parmenter, C. S. and Stone, B. M. *Journal of Chemical Physics* **84**, 4710–4711 (1986).
- [34] Werst, D. W., Brearley, A. M., Gentry, W. R., and Barbara, P. F. *Journal of the American Society* **109**, 32–40 (1987).
- [35] Takayanagi, M., Gejo, T., and Hanazaki, I. *Journal of Physical Chemistry* **98**, 12893–12898 (1994).
- [36] Im, H.-S. and Bernstein, E. R. *Journal of Chemical Physics* **88**(12), 7337–7347 (1988).
- [37] Jonkman, H. T. and Wiersma, D. A. *Chemical Physics Letters* **97**(3), 261–264 (1983).
- [38] Werst, D. W., Gentry, W. R., and Barbara, P. F. *The Journal of Physical Chemistry* **89**(5), 729–732 (1985).
- [39] Lin, H., Hunter, J. A., and Pfab, J. *Chemical Physics Letters* **210**, 38–44 (1993).
- [40] Spangler, L. H. *Annual Review of Physical Chemistry* **48**, 481–510 (1997).
- [41] Okuyama, K., Mikami, N., and Ito, M. *Journal of Chemical Physics* **89**, 5617–5625 (1985).
- [42] Mizuno, H., Okuyama, K., Ebata, T., and Ito, M. *Journal of Physical Chemistry* **91**, 5589–5593 (1987).
- [43] Nakagaki, M., Nishi, E., Sakota, K., Nishi, K., Nakano, H., and Sekiya, H. *Chemical Physics* **316**, 178–184 (2005).
- [44] Stepanenko, Y., Sobolewski, A. L., and Mordziński, A. *Journal of Molecular Spectroscopy* **233**, 15–22 (2005).
- [45] Mordziński, A., Lés, A., Stepanenko, Y., Rycombel, J., and Adamowicz, L. *Journal of Molecular Spectroscopy* **233**, 98–109 (2005).
- [46] Amirav, A., Even, U., and Jortner, J. *Chemical Physics Letters* **72**(1), 21–24 (1980).
- [47] Okuyama, K., Kakinuma, T., Fujii, M., Mikami, N., and Ito, M. *Journal of Physical Chemistry* **90**(17), 3948–3952 (1986).
- [48] Chakraborty, T. and Chowdhury, M. *Chemical Physics Letters* **171**, 25–28 (1990).
- [49] Chakraborty, T., Nath, D., and Chowdhury, M. *Journal of Chemical Physics* **96**(9), 6456–6463 (1992).
- [50] Rubio-Pons, O., Serrano-Andrés, L., Burget, D., and P., J. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **179**, 298–304 (2006).

- [51] Gustav, K., Sühnel, J., and Wild, U. P. *Helvetica Chimica Acta* **61**(197), 2100–2107 (1978).
- [52] Okuyama, K., Hasegawa, T., Ito, M., and Mikami, N. *Journal of Physical Chemistry* **88**, 1711 (1984).
- [53] Okuyama, K., Numata, Y., Odawara, S., and Suzuka, I. *Journal of Chemical Physics* **109**(17), 7185–7196 November (1998).
- [54] Yamasaki, K., Arita, K., Kajimoto, O., and Hara, K. *Chemical Physics Letters* **123**, 277–281 (1986).
- [55] Sakata, K. and Hara, K. *Chemical Physics Letters* **371**, 164–171 (2003).
- [56] Löhmannsröben, H.-G., Bahatt, D., and Even, U. *Journal of Physical Chemistry* **94**, 4025–4029 (1990).
- [57] Spangler, L. H. and Pratt, D. W. In *Jet spectroscopy and molecular dynamics*, Hollas, J. M., editor, 366–398. Blackie Academic and Professional, Glasgow (1995).
- [58] Wurrey, C. J., Durig, J. R., and Carreira, L. A. In *Vibrational Spectra and structure*, Durig, J. R., editor, volume 5, 121–277. Elsevier, Amsterdam (1976).
- [59] Czeslik, C., Seemann, H., and Winter, R. *Basiswissen Physikalische Chemie*. Teubner, 1 edition, (2001).
- [60] Jensen, F. *Introduction to Computational Chemistry*. John Wiley & Sons, (2003).
- [61] Hohenberg, P. and Kohn, W. *Physical Review* **136**, B864–B871 (1964).
- [62] Runge, E. and Gross, E. K. U. *Physical Review Letters* **52**, 997–1000 (1984).
- [63] Granovsky, A. A. PC GAMESS version 7.1.5, www <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>.
- [64] Jaynes, E. T. *Physical Review* **106**, 620–630 (1957).
- [65] Fougere, P. F. In *Maximum-Entropy and Bayesian Methods in Science and Engineering*, Erickson, G. J. and Smith, C. R., editors, volume 1: Foundations, 205–234. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1988).
- [66] Skilling, J. In *Maximum Entropy and Bayesian Methods*, Skilling, J., editor, 45–52. Kluwer Academic Publisher, Norwell, MA (1989).
- [67] Jaynes, E. T. In *Maximum-Entropy and Bayesian Methods in applied Statistics*, Justice, J. H., editor, 26–58. Cambridge University Press (1984).
- [68] Daniell, G. J. In *Maximum Entropy in Action*, Buck, B. and Macaulay, V. A., editors, 1–18. Oxford University Press, Oxford (1992).

- [69] Skinner, J. and Bryan, R. K. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* **211**, 111–124 (1984).
- [70] Skilling, J. In *Maximum Entropy in Action*, Buck, B. and Macaulay, V. A., editors, 19–40. Oxford University Press (1992).
- [71] Dick, B. Persönliche Mitteilung, (2008).
- [72] Keßler, A. *Spektroskopie photoreaktiver Moleküle im Überschall-Düsenträhl: Thioindigo und Nitrosobenzol*. Dissertation, Universität Regensburg, (1998).
- [73] Obernhuber, T. Diplomarbeit, Universität Regensburg, (2000).
- [74] Seiler, R. *Optische Doppelresonanz-Spektroskopie in Überschall-Düsentrählen: 1,6-Methano[10]annulen und Nitrosobenzol*. Dissertation, Universität Regensburg, (2002).
- [75] Stromeck, A. Diplomarbeit, Universität Regensburg, (2005).
- [76] Gentry, W. R. and Giese, C. F. *Review of Scientific Instruments* **46**, 104 (1975).
- [77] Schmitt, A., Hinkeldey, B., Wild, M., and Jung, G. *Journal of Fluorescence*, published online, (2008).
- [78] López Arbeloa, F., López Arbeloa, T., López Arbeloa, I., García-Moreno, I., Costela, A., Sastre, R., and Amat-Guerri, F. *Chemical Physics* **236**, 331–341 (1998).
- [79] López Arbeloa, F. and Bañuelos Prieto, J., Martínez Martínez, V., Arbeloa López, T., and López Arbeloa, I. *ChemPhysChem* **5**, 1762–1771 (2004).
- [80] Jones II, G., Kumar, S., Klueva, O., and Pacheco, D. *Journal of Physical Chemistry A* **107**(41), 8429–8434 (2003).
- [81] Acebal, P., Blaya, S., and Carretero, L. *Chemical Physics Letters* **374**, 206–214 (2003).
- [82] Pavlopoulos, T. G. *Progress in Quantum Electronics* **26**(4-5), 193–224 (2002).
- [83] Kee, H. L., Kirmaier, C., Yu, L., Thamyongkit, P., Youngblood, W. J., Calder, M. E., Ramos, L., Noll, B. C., Bocian, D. F., Scheidt, W. R., Birge, R. R., Lindsey, J. S., and Holten, D. *Journal of Physical Chemistry B* **109**, 20433–20443 (2005).
- [84] Hinkeldey, B., Schmitt, A., and Jung, G. *ChemPhysChem* **9**, 2019–2027 (2008).
- [85] Kollmannsberger, M., Rurack, K., Resch-Genger, U., Rettig, W., and Daub, J. *Chemical Physics Letters* **329**, 363–369 (2000).
- [86] Kollmannsberger, M., Rurack, K., Resch-Genger, U., and Daub, J. *Journal of Physical Chemistry A* **102**, 10211–10220 (1998).

- [87] Lehnig, R. and Slenczka, A. *The Journal of Chemical Physics* **122**(24), 244317/1–244317/9 Juni (2005).
- [88] Origin Lab, Northampton, MA.
- [89] Dick, B. Persönliche Mitteilung, (2009).
- [90] Dick, B. Persönliche Mitteilung, (2005).
- [91] Hartmann, M., Lindinger, A., Toennies, J. P., and Vilesov, A. F. *Physical Chemistry Chemical Physics* **4**(20), 4839–4844 September (2002).
- [92] Murakami, J., Ito, M., and Kaya, K. *Journal of Chemical Physics* **74**(11), 6505–6506 (1981).