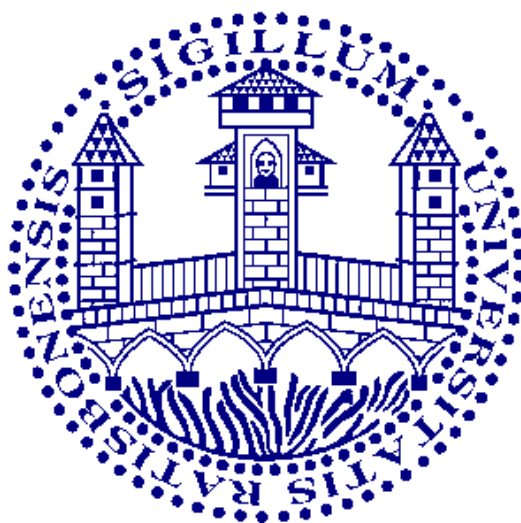


**Hochauflösende elektronische Spektroskopie  
großer Moleküle und van-der-Waals-Cluster  
im Molekularstrahl  
und deren Beziehung zu Mikrosolvatation  
in superflüssigen Heliumtröpfchen**

**Dissertation**

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



vorgelegt von

**Florian Schlaghauser**

aus Cham

Oktober 2023

Diese Arbeit wurde angeleitet von Prof. Dr. Alkwin Slenczka am Institut für  
Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Regensburg.

Promotionsgesuch eingereicht am: 25.10.2023

Prüfungsausschuss:

Prof. Dr. Frank-Michael Matysik (Vorsitzender)

Prof. Dr. Alkwin Slenczka

Prof. Dr. Bernhard Dick

Prof. Dr. Arno Pfitzner

*Nihil tam difficile est, quin quaerendo investigari possit.*

Terenz (190 - 159 v. Chr.)





# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitende Bemerkungen</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Zielsetzung und Aufbau</b>	<b>3</b>
<b>3</b>	<b>Grundlagen hochauflösender Spektroskopie</b>	<b>7</b>
3.1	Rovibronische Zustände und Übergänge . . . . .	7
3.1.1	Der molekulare Hamiltonoperator . . . . .	8
3.1.2	Über die Rotation und Struktur von Molekülen . . . . .	9
3.1.3	Auswahlregeln . . . . .	13
3.2	Stark-Effekt . . . . .	16
3.3	Besonderheiten in Molekularstrahlen . . . . .	17
3.3.1	Linienverbreiterung im Molekularstrahl . . . . .	21
3.4	Besonderheiten in superflüssigen Heliumtröpfchen . . . . .	23
3.4.1	Erzeugung, Dotierung und Eigenschaften von Heliumtröpfchen . . .	24
3.4.2	Tröpfchengrößenverbreiterung . . . . .	26
<b>4</b>	<b>Methodik</b>	<b>31</b>
4.1	Experimentelle Messmethoden . . . . .	31
4.1.1	Aufbau der Molekularstrahlapparatur . . . . .	31
4.1.2	Design der Molekularstrahldüse . . . . .	34
4.1.3	Lasersystem, Detektion und Datenverarbeitung . . . . .	39
4.1.4	Chemikalien . . . . .	42
4.2	Rechnergestützte Analysemethoden . . . . .	43
<b>5</b>	<b>Pc im Molekularstrahl</b>	<b>49</b>
5.1	Das Fluoreszenzanregungsspektrum in der Übersicht . . . . .	49
5.1.1	Kühlung versus Clusterbildung mit dem Trägergas . . . . .	52
5.1.2	Sequenzbanden, Schwingungstemperaturen und der Pc-He <sub>1</sub> -Cluster	56
5.1.3	Der elektronische Bandenursprung und vibronische Banden . . . . .	63
5.2	Über die Rotationssignatur des elektronischen Bandenursprungs . . . . .	68
5.2.1	Die Analyse der Rotationssignatur des Pc . . . . .	72
5.2.2	Molekulare Eigenschaften des Pc in S <sub>0</sub> und S <sub>1</sub> . . . . .	82
5.2.3	Stark-Spektroskopie des Pc . . . . .	106
<b>6</b>	<b>Mikrosolvatation des Pc in superflüssigen Heliumtröpfchen</b>	<b>113</b>
6.1	Hochauflösende elektronische Spektroskopie von Molekülen in He-Tropfen .	117
6.2	Analytische Herangehensweise und Ergebnisse . . . . .	124
6.3	Der Solvatkomplex des Pc in superflüssigen Heliumtröpfchen . . . . .	142
6.4	Über die Verschiebungsumkehr in superflüssigen Heliumtröpfchen . . . . .	150
6.5	Kurzzusammenfassung . . . . .	154

<b>7</b>	<b>Der Pc-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>-Cluster im Molekularstrahl</b>	<b>157</b>
7.1	Bekanntes und Unbekanntes über Pc-Wassercluster . . . . .	157
7.2	Das Fluoreszenzanregungsspektrum in der Übersicht . . . . .	160
7.3	Über die Rotationssignatur des elektronischen Bandenursprungs . . . . .	167
7.4	Stark-Spektroskopie des Pc-(H <sub>2</sub> O) <sub>1</sub> -Clusters . . . . .	176
7.5	Abschließende Bemerkungen zur Struktur des Pc-(H <sub>2</sub> O) <sub>1</sub> -Clusters . . . . .	187
<b>8</b>	<b>AlClPc im Molekularstrahl</b>	<b>189</b>
8.1	Das Fluoreszenzanregungsspektrum in der Übersicht . . . . .	189
8.1.1	Vergleich mit hochaufgelösten Heliumtröpfchenmessungen . . . . .	199
8.2	Der AlClPc-He <sub>1</sub> -Cluster und der AlClPc-Ar <sub>1</sub> -Cluster . . . . .	201
8.3	Die Rotationssignatur des 0 <sub>0</sub> <sup>0</sup> - und des X <sub>0</sub> <sup>1</sup> -Übergangs . . . . .	206
8.4	Stark-Spektroskopie des AlClPc . . . . .	213
8.4.1	Laserintensitätsabhängiger Stark-Effekt . . . . .	218
8.5	Kurzzusammenfassung . . . . .	222
<b>9</b>	<b>Porphin und dessen Wassercluster im Molekularstrahl</b>	<b>225</b>
9.1	Das Fluoreszenzanregungsspektrum in der Übersicht . . . . .	226
9.2	Über die Rotationssignatur des elektronischen Bandenursprungs . . . . .	230
9.2.1	Molekulare Eigenschaften des Porphins in S <sub>0</sub> und S <sub>1</sub> . . . . .	238
9.2.2	Vergleich des Porphins mit Pc . . . . .	246
9.3	Der Porphin-(H <sub>2</sub> O) <sub>1</sub> -Cluster . . . . .	250
9.3.1	Spektrale Signaturen des Porphin-Wasserclusters . . . . .	250
9.3.2	Der Einfluss der Struktur auf die spektrale Verschiebung . . . . .	254
<b>10</b>	<b>Fazit</b>	<b>261</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>265</b>
	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>281</b>
	<b>Appendix</b>	<b>287</b>
	<b>Publikationen und Konferenzbeiträge</b>	<b>289</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>291</b>
	<b>Eidesstattliche Erklärung</b>	<b>293</b>

# 1 Einleitende Bemerkungen

Die hochauflösende elektronische Spektroskopie befasst sich mit der Untersuchung der Struktur und Dynamik von Molekülen im elektronischen Grundzustand sowie im elektronisch angeregten Zustand durch die Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung. Die Anordnung der Kerne im Molekül und deren Veränderlichkeit haben entscheidenden Einfluss auf dessen chemische Reaktivität. Im Allgemeinen bietet die hochauflösende Molekülspektroskopie die Möglichkeit, präzise Informationen über elektronische, Schwingungs- und Rotationsfreiheitsgrade eines Moleküls oder molekularen Clusters zu erhalten. Der Rotation ist dabei besondere Bedeutung beizumessen, da daraus Strukturinformationen erhalten werden können, ohne dass ein Potentialmodell nötig wäre. Welche Freiheitsgrade spektroskopisch zugänglich sind, hängt dabei auch wesentlich von der Größe des betrachteten Systems ab. Aber was ist eigentlich ein großes Molekül?

Nach der Definition von D. W. Pratt [Pra98] ist die spektrale Auflösung großer Moleküle durch die Dopplerverbreiterung limitiert. In der vorliegenden Arbeit werden als große Moleküle jedoch solche bezeichnet, die keine spektral isolierten Linien im rotationsaufgelösten elektronischen Spektrum zeigen, selbst wenn alle anderen Linienverbreiterungsmechanismen, bis auf die Lebensdauererweiterung mit Lebensdauern des angeregten Zustands im ns-Bereich, vollständig eliminiert werden könnten. Je größer das untersuchte Molekül, desto herausfordernder ist die Interpretation der Spektren, da die energetischen Abstände zwischen den beteiligten rovibronischen Zuständen zunehmend kleiner werden. Dies führt dazu, dass selbst mit schmalbandigen Lichtquellen mehrere Übergänge gleichzeitig angeregt werden und deren Signale somit spektral überlappen. Zudem weisen größere Moleküle auch schon in kalten Molekularstrahlen (oft  $T \approx 10$  K) eine Vielzahl besetzter angeregter Rotations- oder gar Schwingungsniveaus auf, wodurch die Anzahl der spektral überlappenden Signale weiter zunimmt. Diese Problematik greift einer der Pioniere der hochauflösenden Molekülspektroskopie in der Gasphase, Donald H. Levy, in einem wegweisenden Übersichtsartikel [Lev80] auf, in welchem geschrieben steht:

*„Moreover, the information contained in the rotational structure of a large molecule is minimal, and even if the rotational structure could be resolved with great effort, the results are unlikely to be worth the difficulty.“*

---

Aus: D. H. Levy, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 1980, 31, Seite 212.

Diese abschreckende Aussage über die geringen Erfolgsaussichten der Rotationsanalyse großer Moleküle prägte die folgenden Jahrzehnte intensiver molekülspektroskopischer Forschung in Düsenstrahlen. Dementsprechend wurde an großen molekularen Systemen bisher meist keine Analyse der Rotationsfreiheitsgrade angestrebt, sondern der Fokus auf kleinere Moleküle gelegt (siehe z.B. [Pra98, MS06, SM11]). Die vorliegende Arbeit setzt an diesem Punkt an, um die Möglichkeiten der Analyse der Rotationsfreiheitsgrade großer Moleküle in der Gasphase auszuloten.

Der zweite Aspekt, welcher hier betrachtet wird, ist die Mikrosolvatation jener großen Moleküle und van-der-Waals-Cluster in superflüssigen Heliumtröpfchen. Superflüssige Heliumtröpfchen weisen eine Reihe vorteilhafter Eigenschaften für die hochauflösende Spektroskopie der Dotanden auf, wie beispielsweise extrem niedrige Temperaturen (0.37 K) und äußerst schwache Wechselwirkung zwischen dem eingebetteten Molekül und der Heliumumgebung. Letztere basiert ausschließlich auf London-Dispersions-Wechselwirkung, wenn der Dotand unpolar ist. Diese Wechselwirkung kann dazu führen, dass Helium-Atome um das eingebettete Molekül lokalisiert werden und somit nicht mehr der superflüssigen Phase angehören. Die lokale Struktur aus Helium-Atomen wird auch als Solvatschale bezeichnet. Sie beschreibt die Mikrosolvatation des Dotanden in superflüssigen Heliumtröpfchen und bestimmt maßgeblich die spektralen Eigenschaften des Chromophoren. Damit lassen sich prinzipiell aus dem Studium der Mikrosolvatation Erkenntnisse über die London-Dispersions-Wechselwirkung gewinnen. Weitere Anwendungen der Heliumtröpfchenspektroskopie ergeben sich in der Untersuchung von van-der-Waals-Clustern, welche von den großen Streuquerschnitten für die Clusterbildung in Heliumtröpfchen und der Gleichgewichtstemperatur von 0.37 K profitiert. Daraus erhofft man sich Erkenntnisse über die van-der-Waals-Wechselwirkung und deren Auswirkungen auf die Struktur und Dynamik von Clustern.

Mittels hochauflösender spektroskopischer Techniken werden in der Heliumtröpfchen-Gruppe in Regensburg aktuelle Fragestellungen mit Bezug zur Mikrosolvatation in superflüssigen Heliumtröpfchen adressiert. Dazu zählt beispielsweise die spektrale Form des elektronischen Bandenursprungs in hochauflösenden Fluoreszenzanregungsspektren großer Moleküle [FFS<sup>+</sup>18b] und deren Tröpfchengrößenabhängigkeit. Daneben spielt auch die Frage nach Strukturisomeren von van-der-Waals-Clustern unter dem Einfluss der Heliumumgebung [FSL<sup>+</sup>19, FS23] eine wichtige Rolle. Im Rahmen dieser Arbeit werden Beiträge zum Verständnis der Mikrosolvatation großer Moleküle in superflüssigen Heliumtröpfchen in Verbindung mit den Informationen aus entsprechenden Gasphasenmessungen angestrebt. Diese Moleküle entstammen den Stoffklassen der Phthalozyanine und Porphyrine und werden im nachfolgenden Abschnitt beschrieben.

## 2 Zielsetzung und Aufbau

Gegenstand dieser Arbeit ist die Untersuchung der Struktur und Dynamik großer Moleküle bei elektronischer Anregung und das Studium von schwachen van-der-Waals-Kräften zwischen diesen Molekülen und kleineren Bindungspartnern. Letzteres bezieht sich implizit auch auf die Mikrosolvatation in superflüssigen Heliumtröpfchen. Dabei liegt in allen Fällen das Hauptaugenmerk auf der Analyse der Rotationsfreiheitsgrade in hochaufgelösten elektronischen Spektren. Die Messmethode der Wahl ist die Fluoreszenzanregungsspektroskopie. Damit können detaillierte Informationen über die Struktur des Moleküls bzw. des Clusters im elektronischen Grundzustand sowie im elektronisch angeregten Zustand erhalten werden, da das Rotationsverhalten des Systems empfindlich von dessen Gestalt abhängt. Diese Informationen können als Maßstab quantenchemischer Rechnungen dienen. Wie beispielsweise von Winter et al. [WGLH13] anhand der Übergangsenergie des elektronischen Bandenursprungs einer Vielzahl verschiedener Moleküle gezeigt, profitiert die Bewertung quantenchemischer Näherungsmethoden in hohem Maß von den Resultaten hochauflösender Gasphasenexperimente. Der Artikel von Winter et al. dehnt dabei die Betrachtung von Send et al. [SKF11] auf rechnerisch anspruchsvollere Systeme aus. Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Strukturparameter großer Moleküle und Cluster erweitern somit die zugängliche Datenbasis zur Verbesserung der theoretischen Beschreibung solcher Systeme. An geeigneter Stelle erfolgt hier bereits der Vergleich mit verfügbaren quantenchemischen Rechnungen der betrachteten Moleküle.

Bei der Untersuchung der Phänomene in superflüssigen Heliumtröpfchen ist anzumerken, dass die beobachteten Effekte sowohl charakteristische Eigenschaften des eingebetteten Moleküls als auch das Ergebnis der Wechselwirkung zwischen dem Molekül und der Heliumumgebung sein können. Die hier vorgelegten Resultate zielen darauf ab, diese Unklarheit zu eliminieren, indem möglichst viele Informationen über das Molekül in der Gasphase gesammelt werden. Damit kann im Idealfall zwischen heliuminduzierten und vom Molekül bzw. Cluster ausgehenden, experimentellen Signaturen unterschieden werden. Dies trägt zum Verständnis der Mikrosolvatation in superflüssigen Heliumtröpfchen bei.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Phthalocyyanin ( $\text{Pc}$ ,  $\text{C}_{32}\text{H}_{18}\text{N}_8$ ), Aluminiumphthalocyyanin-Chlorid ( $\text{AlClPc}$ ,  $\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{AlClN}_8$ ) und Porphin ( $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_4$ ), deren Grundzustandsgeometrie in Abbildung 2.1 dargestellt ist, sowie deren Wassercluster untersucht. Die Phthalocyyanine und Porphine sind äußerst bedeutsame Stoffgruppen, was sich beispielsweise in dem eigens dem Studium derselben gewidmeten Fachjournal *The Journal of Porphyrins and Phthalocyanines* [Kad23] niederschlägt. Tetrapyrrole, insbesondere Porphin-artige Verbindungen, spielen eine wichtige Rolle in biologischen Prozessen [Bat00]. Als Beispiel sind hier Chlorophylle in der Photosynthese oder auch die Häm-Gruppe in Hämoglobin zum Sauerstofftransport im menschlichen Körper zu nennen. Diese Verbindungen basieren auf Porphin-Kerngerüsten. Die Porphine sind chemisch variabel. Das bedeutet, dass diese mit verschiedenen Substituenten in der Peripherie des Ringsystems versehen werden können. Darüber hinaus ist jenes auch dazu

in der Lage, verschiedene Metallionen im Zentrum aufzunehmen (ohne die endozyklischen H-Atome). Dadurch lassen sich deren Eigenschaften maßschneidern [AÉKB15, SMF<sup>+</sup>17]. Da die photophysikalischen Charakteristika des Porphins (niedrige Oszillatorenstärke: 0.01 [EDGA71] und kleine Fluoreszenzquantenausbeute 0.1 % [SG69]) spektroskopische Untersuchungen erschweren, können Phthalocyanine als Modellsysteme herangezogen werden. Diese weisen eine ähnliche Struktur und ebensolchen chemischen Variantenreichtum wie die Porphine auf, da sich beide Systeme nur durch die aza-Verbrückung der Pyrrol-Einheiten und zusätzlichen Butadien-Einheiten unterscheiden (siehe Abbildung 2.1). Das AlClPc stellt ein solches Derivat des Pc dar, bei dem die endozyklischen Wasserstoffatome durch ein Aluminium-Kation ersetzt wurden, welches einen Chlorid-Substituenten aufweist.

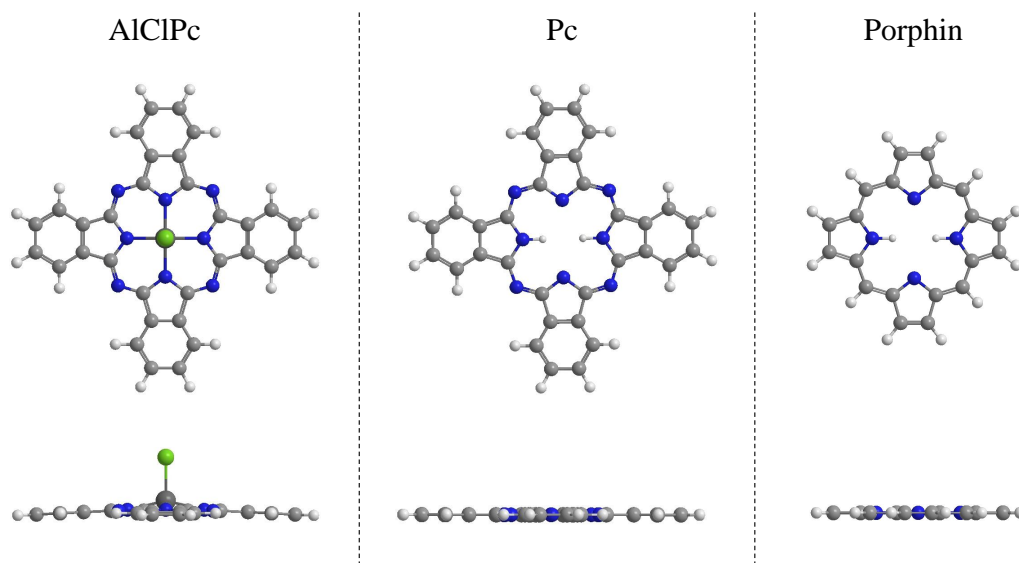


Abbildung 2.1: Strukturen der hier untersuchten Moleküle im elektronischen Grundzustand (AlClPc: [SSV08], Pc: [ZLMD21], Porphin: [WGLH13]) in Draufsicht (oben) und Seitenansicht (unten). H-Atome sind weiß, C-Atome hellgrau, N-Atome blau. In AlClPc ist das Al-Kation dunkelgrau und das Cl-Anion grün.

Die strukturelle Ähnlichkeit zwischen Porphin und Pc bietet sich an, um Cluster-Isomere beider Moleküle mit einem gemeinsamen Clusterbildungspartner zu untersuchen. Dies erfolgt im Rahmen dieser Arbeit anhand der Wassercluster des Pc und des Porphins. Diese Cluster-Spezies stellen gewissermaßen den ersten Schritt der Auflösung des jeweiligen Moleküls in Wasser auf molekularer Ebene dar. Des Weiteren wurden Edelgascluster (Helium oder Argon) des Pc, AlClPc und des Pc-Wasserclusters beobachtet. Aus den Strukturen in Abbildung 2.1, welche quantenchemischen Rechnungen entstammen, wird klar, dass Pc und Porphin der Punktgruppe  $D_{2h}$  zuzuordnen sind und dementsprechend aufgrund des Inversionszentrums kein permanentes elektrisches Dipolmoment aufweisen können. Anders verhält es sich bei AlClPc, dessen berechnete Struktur  $C_{4v}$ -Symmetrie aufweist. Die polare AlCl-Einheit auf dem leicht gekrümmten Pc-Kerngerüst (ohne die endozyklischen H-Atome) ergibt ein permanentes elektrisches Dipolmoment von etwa 4 Debye [PZK07]. Demnach basieren die oben genannten Cluster zum Teil auf der Wechselwirkung zwi-

---

schen zwei unpolaren Spezies ( $\text{Pc-He}_1$  und  $\text{Pc-Ar}_1$ , London-Dispersions-Wechselwirkung) oder auf der Debye-Wechselwirkung zwischen einem unpolaren und einem polaren Bindungspartner (z.B.  $\text{Pc-(H}_2\text{O)}_1$ ). Die Analyse der Struktur und Dynamik bei elektronischer Anregung der Cluster trägt zum Verständnis dieser Wechselwirkungen auf molekularer Ebene bei. Das AlClPc-Wasser-System, welches die Wechselwirkung zwischen zwei polaren Probemolekülen repräsentieren würde (Keesom-Wechselwirkung), war experimentell nicht zugänglich (siehe Kapitel 8).

Die vorliegende Arbeit ist wie folgt eingeteilt. In Kapitel 3 erfolgt zunächst eine kurze Einführung in den theoretischen Hintergrund der rovibronischen Spektroskopie, bevor auf die Eigenheiten derselben in Molekularstrahlen und in superflüssigen Heliumtröpfchen eingegangen wird. Deren experimentelle Umsetzung im Rahmen dieser Arbeit wird in Kapitel 4 dargelegt. Dazu gehört neben der Erläuterung der Bestandteile des Messaufbaus auch die Beschreibung des Algorithmus der Analyse jener damit erhaltenen hochaufgelösten Spektren. Im Anschluss behandeln die Kapitel 5 (Pc), 7 (Pc-Wassercluster), 8 (AlClPc) und 9 (Porphin) die experimentellen Ergebnisse in Molekularstrahlen und diskutieren deren Interpretation für jede der untersuchten Spezies. Kapitel 6 ist hier gesondert aufzuführen, da darin keine Messungen präsentiert werden, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden. Vielmehr werden darin frühere Heliumtröpfchenmessungen an Pc [FFS<sup>+</sup>18b] mithilfe eines neuartigen empirischen Modells, das auch mit den Resultaten aus Kapitel 5 zusammenhängt, quantitativ interpretiert. Zuletzt werden die erhaltenen Ergebnisse zusammengefasst und mit darauf aufbauenden experimentellen und auch theoretischen Perspektiven verknüpft (Kapitel 10).





# 3 Grundlagen hochauflösender Spektroskopie

Im folgenden Abschnitt sollen einige grundlegende Aspekte der hochauflösenden Molekülspektroskopie erläutert werden. Nach einer kurzen überblicksartigen Einführung, liegt besonderes Augenmerk auf den Eigenheiten im Molekularstrahl sowie in superflüssigen Heliumtröpfchen, welche unmittelbare Konsequenzen für die Interpretation der Messergebnisse im Rahmen dieser Arbeit haben. Für eine umfassende Beschreibung der relevanten Grundbegriffe in der Molekülspektroskopie und der quantenmechanischen Betrachtung von Molekülen sei auf die einschlägige Literatur, wie z.B. [Her66, SO96, Dem13], verwiesen. Eine Einführung in die Kreiselpophysik aus molekularer Perspektive bieten beispielsweise die Referenzen [GCW84, Kro75]. Knappe Übersichten finden sich auch in [Okr05] und [Wil17]. Die nachfolgenden Erläuterungen stellen ein Exzerpt der für diese Arbeit bedeutenden Informationen aus den genannten Quellen dar.

## 3.1 Rovibronische Zustände und Übergänge

Mit zunehmender spektraler Auflösung können in der Spektroskopie nicht nur elektronische Zustände und Schwingungsniveaus eines Moleküls unterschieden werden, sondern auch dessen Rotationszustände. Die experimentelle Methode mit der solche rovibronischen Molekül-Zustände im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden, ist die hochauflösende Fluoreszenzanregungsspektroskopie. Das zugrunde liegende Messprinzip ist Abbildung 3.1 zu entnehmen.

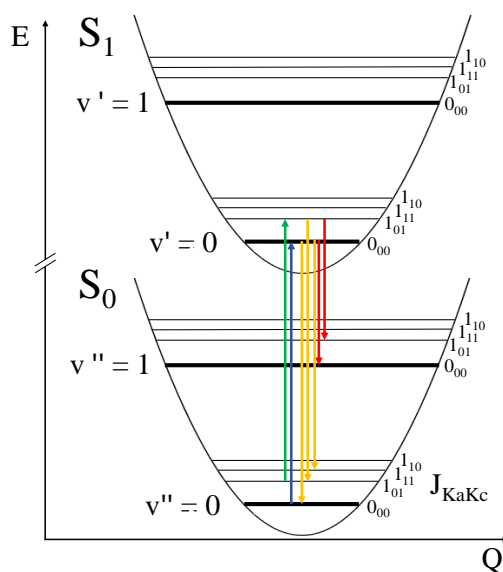


Abbildung 3.1: Prinzip der hochauflösenden Fluoreszenzanregungsspektroskopie am Beispiel des  $0_0^0$ -Übergangs.  $Q$  ist eine Normalkoordinate des Moleküls.

Darin sind Schwingungspotentiale des elektronischen Grundzustands ( $S_0$ ) sowie des ersten elektronisch angeregten Zustands ( $S_1$ ) schematisch dargestellt. Demzufolge ist jeder elektronische Zustand in mehrere Schwingungsniveaus ( $v''$  bzw.  $v'$ ) unterteilt und jeder Schwingungszustand wiederum in verschiedene Rotationszustände ( $J_{KaKc}$ ). In der hochauflösenden Fluoreszenzanregungsspektroskopie werden nun diese rovibronischen Zustände im Idealfall selektiv mithilfe von Laserlicht angeregt, wozu leicht unterschiedliche Energiebeträge nötig sind (grüner und blauer Pfeil). Eine Voraussetzung für diese Messmethode ist, dass das Molekül im angeregten Zustand durch Licht-Emission wieder in den elektronischen Grundzustand relaxiert. Je nachdem, welcher Schwingungs- und Rotationszustand im  $S_0$  populiert wird, ergeben sich verschiedene Emissionswellenlängen (orange und rote Pfeile). In der Fluoreszenzanregungsspektroskopie wird die gesamte Emissionsintensität ohne Unterscheidung der zugehörigen Wellenlängen gemessen. Folglich kann jeder Anregungswellenlänge eine Emissionsintensität zugeordnet werden. Das so erhaltene Fluoreszenzanregungsspektrum entspricht dann dem Absorptionsspektrum des Moleküls, wenn jeder angeregte Zustand auch emittiert. Zustände, die strahlungslos in den elektronischen Grundzustand übergehen, ergeben im Gegensatz dazu kein Signal. Die so zu messenden energetischen Abstände zwischen rovibronischen Molekül-Zuständen geben Aufschluss über verschiedene Eigenschaften des Systems. Diese Informationen werden im Folgenden anhand der theoretischen Beschreibung dieser Zustände kurz dargelegt.

### 3.1.1 Der molekulare Hamiltonoperator

Die theoretische Beschreibung molekularer Zustände basiert auf der Anwendung des Hamiltonoperators  $\hat{H}_{\text{mol}}$  auf die Wellenfunktion des Moleküls  $\Psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  in der Schrödingergleichung:

$$\hat{H}_{\text{mol}}\Psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_n\Psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (3.1)$$

$\mathbf{R}$  und  $\mathbf{r}$  bezeichnen die Kern- bzw. Elektronenkoordinaten. Bei Gleichung 3.1 handelt es sich um eine Eigenwertgleichung, deren Lösungen als Eigenwerte die Zustandsenergie  $E_n$  und als Eigenfunktionen die zugehörigen Wellenfunktionen  $\Psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  des Moleküls ergeben. Der molekulare Hamiltonoperator setzt sich aus mehreren Termen, die von den Kern- und Elektronenkoordinaten abhängen, zusammen (Gleichung 3.2).

$$\hat{H}_{\text{mol}} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eN} + \hat{T}_N + \hat{V}_{NN} \quad (3.2)$$

$\hat{T}_e$  bzw.  $\hat{T}_N$  ist die kinetische Energie der Elektronen bzw. der Kerne.  $\hat{V}_{ee}$  steht für die Elektron-Elektron-Wechselwirkung und  $\hat{V}_{NN}$  für die Kern-Kern-Wechselwirkung.  $\hat{V}_{eN}$  beschreibt die Elektron-Kern-Wechselwirkung. Die Schrödingergleichung in Gleichung 3.1 mit dem Hamiltonoperator aus Gleichung 3.2 kann für Systeme, die über ein 2-Teilchenproblem hinausgehen, also alle hier betrachteten Moleküle, nicht analytisch gelöst werden. In diesem Fall wird auf die sogenannte Born-Oppenheimer-Näherung zurückgegriffen [BO27]. Demnach verhalten sich die Energien der angesprochenen Freiheitsgrade näherungsweise wie  $E_{\text{Rot}} \approx \sqrt{\frac{m}{M}} \cdot E_{\text{Vib}} \approx \frac{m}{M} \cdot E_{\text{el}}$  [Kro75] (siehe auch unterbrochene Energieskala in Abbildung 3.1). Da die Elektronenmasse etwa drei Größenordnungen kleiner ist als die Masse der Kerne, bewegen sich die Elektronen im gleichen Kraftfeld sehr viel schneller. Das heißt, in einem hinreichend kleinen Zeitintervall, in dem sich die

Elektronen bewegen, bleiben die Kerne näherungsweise ortsfest. Folglich kann die Elektronenbewegung von der Kernbewegung entkoppelt werden. Mathematisch bedeutet diese Näherung, die molekulare Wellenfunktion als Produkt eines elektronischen und eines Kernanteils zu schreiben:

$$\Psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \approx \Psi_{\text{el}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \cdot \Psi_{\text{nuc}}(\mathbf{R}) \quad (3.3)$$

Der elektronische Anteil  $\Psi_{\text{el}}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  hängt dabei nur noch parametrisch von den Kernkoordinaten ab. Das bedeutet, dass für jede Kernposition  $\mathbf{R}$  die zugehörige Energie der Elektronen berechnet werden kann. Dies gelingt mit der Anwendung des Hamiltonoperators aus Gleichung 3.2 auf den Produktansatz in Gleichung 3.3. Der resultierende Ausdruck lässt sich nach Termen gruppieren, die nur noch eine Funktion der elektronischen Koordinaten oder der Kernkoordinaten sind. Ersteres wird auch als elektronische (Gleichung 3.4), Letzteres als Kern-Schrödingergleichung (3.5) bezeichnet.

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{el}} &= \hat{T}_{\text{e}} - \hat{V}_{\text{eN}} + \hat{V}_{\text{ee}} \\ \hat{H}_{\text{el}}\Psi_{\text{el}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) &= E_{\text{el}}\Psi_{\text{el}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \end{aligned} \quad (3.4)$$

Die Energie  $E_{\text{el}}$  aus Gleichung 3.4 ergibt mit der Kern-Kern-Abstoßung ( $\hat{V}_{\text{NN}}$ ) die Energie  $E_{\text{tot}}(\mathbf{R})$  des elektronischen Zustands für die zugehörige Kernkonfiguration.

Der zweite Teil des Separationsansatzes, der sich auf die Atomkerne bezieht (Gleichung 3.5), kann im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung als kinetische Energie der Kerne im gemittelten elektrischen Feld der Elektronen ( $E_{\text{tot}}(\mathbf{R})$ , inklusive der Kern-Kern-Abstoßung) betrachtet werden. Dies ist ebenfalls auf die schnellere Bewegung der Elektronen im Vergleich zu den Kernen aufgrund des Massenunterschieds und die daraus resultierende, instantane Anpassung der Elektronenkonfiguration bei Veränderung der Kernpositionen zurückzuführen.

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{nuc}} &= \hat{T}_{\text{N}} + E_{\text{tot}}(\mathbf{R}) \\ \hat{H}_{\text{nuc}}\Psi_{\text{nuc}}(\mathbf{R}) &= E_{\text{BO}}\Psi_{\text{nuc}}(\mathbf{R}) \end{aligned} \quad (3.5)$$

Die Energie  $E_{\text{BO}}$  im unteren Teil von Gleichung 3.5 ist dann die Gesamtenergie des Systems unter Voraussetzung der Born-Oppenheimer-Näherung.  $E_{\text{BO}}$  beinhaltet sowohl die elektronische Energie als auch die Rotations- und Schwingungsenergie des Moleküls. Da hier vornehmlich der Rotationsfreiheitsgrad im elektronischen Spektrum untersucht wird, soll dieser im Folgenden etwas genauer betrachtet werden.

### 3.1.2 Über die Rotation und Struktur von Molekülen

In der klassischen Kreiselp Physik ist die kinetische Energie des Rotators  $E_{\text{Rot}}$  gegeben durch [Dem13]:

$$E_{\text{Rot}} = \frac{1}{2} \cdot \vec{\omega}^{\text{T}} \cdot \overset{\leftarrow}{\mathbf{I}} \cdot \vec{\omega} \quad (3.6)$$

Mit der Winkelgeschwindigkeit der Rotationsbewegung  $\vec{\omega}$  (Transponiert:  $\vec{\omega}^{\text{T}}$ ) und dem Trägheitstensor  $\overset{\leftarrow}{\mathbf{I}}$ .

Letzterer ist definiert als:

$$\overleftrightarrow{\mathbf{I}} = \begin{pmatrix} I_{xx} & I_{xy} & I_{xz} \\ I_{yx} & I_{yy} & I_{yz} \\ I_{zx} & I_{zy} & I_{zz} \end{pmatrix} \quad (3.7)$$

und den einzelnen Komponenten:

$$\begin{aligned} I_{xx} &= \sum_i M_i \cdot (y_i^2 + z_i^2) & I_{xy} &= I_{yx} = -\sum_i M_i \cdot (x_i \cdot y_i) \\ I_{yy} &= \sum_i M_i \cdot (x_i^2 + z_i^2) & I_{xz} &= I_{zx} = -\sum_i M_i \cdot (x_i \cdot z_i) \\ I_{zz} &= \sum_i M_i \cdot (x_i^2 + y_i^2) & I_{yz} &= I_{zy} = -\sum_i M_i \cdot (y_i \cdot z_i) \end{aligned} \quad (3.8)$$

Die Summation erstreckt sich jeweils über alle Massen  $M_i$  des Rotators. Gleichung 3.7 nimmt an, dass sich die Abstände zwischen den Massen nicht verändern (z.B. durch Schwingungen oder durch Zentrifugalaufweitung), sodass es sich um einen starren Rotator handelt. Der Trägheitstensor in seiner allgemeinen Gestalt nach Gleichung 3.7 kann mithilfe einer Unitärtransformation in Diagonalform gebracht werden. Die resultierenden Eigenvektoren geben die Richtung der Hauptträgheitsachsen (a, b, c) des untersuchten Systems an und die Eigenwerte sind die Hauptträgheitsmomente ( $I_a$ ,  $I_b$ ,  $I_c$ ) des Moleküls. Das bedeutet, man kann das molekülfeste Koordinatensystem, welches Gleichung 3.7 zugrunde liegt, so drehen, dass der Trägheitstensor nur noch die Einträge  $I_a$ ,  $I_b$ ,  $I_c$  auf der Hauptdiagonalen enthält und die gemischten Terme ( $I_{xy}$ ,  $I_{yx}$ ,  $I_{xz}$ ,  $I_{zx}$ ,  $I_{yz}$ ,  $I_{zy}$ ) verschwinden. Die Hauptträgheitsmomente werden per Konvention in der Reihenfolge  $I_a \leq I_b \leq I_c$  den Hauptträgheitsachsen zugeordnet [Kro75]. Aus den Hauptträgheitsmomenten lassen sich die Rotationskonstanten in Wellenzahlen nach Gleichung 3.9 berechnen.

$$\begin{aligned} A &= \frac{\hbar}{4\pi \cdot c \cdot I_a} \\ B &= \frac{\hbar}{4\pi \cdot c \cdot I_b} \\ C &= \frac{\hbar}{4\pi \cdot c \cdot I_c} \end{aligned} \quad (3.9)$$

Darin ist  $\hbar$  das reduzierte Plancksche Wirkungsquantum und  $c$  die Lichtgeschwindigkeit. Aus Gleichung 3.8 wird ferner ersichtlich, dass jede Komponente des Trägheitstensors (Trägheitsmoment) quadratisch von den Koordinaten (x, y, z) und damit vom quadratischen senkrechten Abstand zur jeweiligen Drehachse abhängt. Dieser Zusammenhang zwischen Trägheitsmoment bzw. über Gleichung 3.9 auch zwischen Rotationskonstante und geometrischer Form des Rotators stellt die Strukturinformation desselben dar.

Anhand der Verhältnisse der Trägheitsmomente bzw. der Rotationskonstanten lassen sich verschiedene Rotatoren nach deren Gestalt gruppieren. Diese Gruppen sind folgendermaßen unterteilt [Kro75]:

Kreiseltyp	Trägheitsmomente	Rotationskonstanten	Beispiele
Sphärische Kreisel	$I_a = I_b = I_c$	$A = B = C$	(z.B. SF <sub>6</sub> )
Lineare Kreisel	$I_a = 0, I_b = I_c$	$B = C$	(z.B. I <sub>2</sub> )
Symmetrische Kreisel mit:			
Prolater Kreisel	$I_a < I_b = I_c$	$A > B = C$	(z.B. CHCl <sub>3</sub> )
Oblater Kreisel	$I_a = I_b < I_c$	$A = B > C$	(z.B. C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )
Asymmetrische Kreisel	$I_a < I_b < I_c$	$A > B > C$	(z.B. H <sub>2</sub> O)

Darüber hinaus lassen sich aus den Rotationskonstanten bzw. Trägheitsmomenten zwei weitere Parameter berechnen, die Informationen über die Gestalt des Rotators enthalten. Das ist zum einen der Inertialdefekt  $\Delta I$ :

$$\Delta I = I_c - (I_a + I_b) \quad (3.10)$$

Wenn  $\Delta I = 0$  ist, handelt es sich um einen planaren Rotator. Ist das System nicht planar, so ist der Inertialdefekt in der Regel negativ, wobei sich aus der theoretischen Behandlung dessen Wert aus mehreren Beiträgen berechnet, die auch schwingungsabhängige Terme beinhalten [DD40, JO90, Wat93, Oka95]. Dadurch können vor allem bei großen Molekülen mit entsprechend hohen Trägheitsmomenten ( $\Delta I \propto \kappa_{\text{BO}}^2 \cdot I \approx 0.01 \cdot I$  [JO90], mit dem Born-Oppenheimer-Entwicklungsparameter  $\kappa_{\text{BO}} = \sqrt[4]{\frac{m}{M}}$ , siehe Abschnitt 3.1.1) und niederfrequenten out-of-plane Schwingungsmoden [Wat93, Oka95] negative Inertialdefekte auftreten, obwohl das System planar ist. Der zweite Parameter ist der Asymmetrie-Parameter  $\kappa$  nach Ray [Ray32, GCW84], der sich aus den Rotationskonstanten berechnet:

$$\kappa = \frac{2 \cdot B - A - C}{A - C} \quad (3.11)$$

Für den Fall  $\kappa = -1$  liegt ein prolater, für  $\kappa = +1$  ein oblater Kreisel vor. Werte dazwischen beschreiben einen asymmetrischen Rotator. Die in dieser Arbeit betrachteten Spezies (siehe Abbildung 2.1) sind entweder oblate (AlCl<sub>3</sub>) oder leicht asymmetrische Kreisel (Pc, Porphin, van-der-Waals-Cluster). Dementsprechend konzentriert sich die folgende Betrachtung auf diese beiden Gruppen.

Es ist nun interessant, die Energie der Rotationszustände oblater und asymmetrischer Kreisel quantenmechanisch zu berechnen, da deren energetische Abstände für die spektroskopische Untersuchung essentiell sind. Dazu kann der klassische Drehimpuls  $\vec{P}$

$$\vec{P} = \overleftrightarrow{\mathbf{I}} \cdot \vec{\omega} = \vec{r} \times \vec{p} \quad (3.12)$$

mit dem Kreuzprodukt des Ortsvektors  $\vec{r}$  und des Impulsvektors  $\vec{p}$  komponentenweise in sein quantenmechanisches Analogon, den Drehimpulsoperator, mit dem Ortsoperator  $\hat{x}$  und dem Impulsoperator  $\hat{p}$  übertragen werden [Wil17]:

$$\hat{P} = \hat{r} \times \hat{p} = \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix} \times (-i\hbar) \cdot \begin{pmatrix} \frac{d}{dx} \\ \frac{d}{dy} \\ \frac{d}{dz} \end{pmatrix} \quad (3.13)$$

Setzt man den Drehimpulsoperator in die Formel für die Rotationsenergie ein, erhält man einen Ausdruck für den Hamiltonoperator der Rotation im Hauptträgheitsachsensystem des Rotators [Dem13].

$$\hat{H}_{\text{Rot}} = \frac{\hat{P}_a^2}{2I_a} + \frac{\hat{P}_b^2}{2I_b} + \frac{\hat{P}_c^2}{2I_c} \quad (3.14)$$

Für den symmetrischen Kreisel lautet die Eigenwertgleichung des quadratischen Drehimpulsoperators  $\hat{P}^2 = \hat{P}_a^2 + \hat{P}_b^2 + \hat{P}_c^2$ :

$$\hat{P}^2 \Psi_{\text{JKM}} = \hbar^2 \cdot J \cdot (J + 1) \cdot \Psi_{\text{JKM}} \quad (3.15)$$

Die Eigenfunktionen sind Kugelflächenfunktionen  $\Psi_{\text{JKM}}$ .  $J$  ist die Rotationsquantenzahl, die Quantenzahlen  $K$  und  $M$  geben den Eigenwert des Drehimpulsoperators in  $c$ -Richtung des Hauptträgheitsachsensystems (Symmetrieachse des Moleküls) bzw. in  $z$ -Richtung des Laborkoordinatensystems in Einheiten von  $\hbar$  an.  $K\hbar$  ist demnach die Projektion des Drehimpulses auf die  $c$ -Achse bzw.  $M\hbar$  die Projektion desselben auf die  $z$ -Achse. Diese Quantenzahlen können also Werte zwischen  $-J \leq M, K \leq J$  annehmen. Handelt es sich um einen oblaten Kreisel, so entspricht die Symmetrieachse der  $c$ -Hauptträgheitsachse. Für den prolater Kreisel ergibt sich die Symmetrieachse entlang der  $a$ -Hauptträgheitsachse. Im Falle eines symmetrischen Kreisels, kann der Hamiltonoperator in Gleichung 3.14 aufgrund von  $I_c = I_b$  (prolat) bzw.  $I_a = I_b$  (oblat) in Terme zerlegt werden, die nur  $\hat{P}^2$  und  $\hat{P}_c^2$  enthalten. Wird dieser dann auf die Eigenfunktionen  $\Psi_{\text{JKM}}$  angewendet, ergibt sich je ein Ausdruck für die Rotationsenergie des prolateren bzw. oblaten Kreisels:

$$\text{Prolater Kreisel: } E_{\text{Rot}} = B \cdot J(J + 1) + (A - B) \cdot K^2 \quad (3.16)$$

$$\text{Oblater Kreisel: } E_{\text{Rot}} = B \cdot J(J + 1) + (C - B) \cdot K^2 \quad (3.17)$$

Abbildung 3.2 zeigt auf der linken Seite schematisch die energetische Lage einiger Rotationsniveaus eines oblaten Kreisels. Daraus wird ersichtlich, dass die Rotationsenergie mit zunehmender  $K$ -Quantenzahl abnimmt ( $C - B < 0$ ). Für den hier nicht weiter behandelten prolateren Fall, ergibt sich im Gegensatz dazu eine steigende Rotationsenergie bei größeren  $K$ -Werten, da  $A - B > 0$  gilt. Es sei außerdem erwähnt, dass hier nur das Modell eines starren Rotators betrachtet wurde. Wenn die Zentrifugalkräfte der Rotation signifikanten Einfluss auf die Bindungslängen im Molekül haben, so müssen entsprechende Korrekturterme zu den Ausdrücken in Gleichungen 3.16 und 3.17 addiert werden [Dem13]. Diese Terme, deren Vorfaktoren Dehnungskonstanten genannt werden, skalieren allgemein mit höheren Potenzen der beteiligten Quantenzahlen und spielen somit hauptsächlich bei größeren Rotationsenergien eine Rolle.

### Asymmetrischer Kreisel

Im Falle eines asymmetrischen Kreisels ist die Zerlegung des Hamiltonoperators in Terme, die ausschließlich  $\hat{P}^2$  und  $\hat{P}_c^2$  enthalten, nicht mehr möglich [Dem13, GCW84, Kro75]. Man approximiert daher die Wellenfunktionen des asymmetrischen Kreisels als Linearkombination der Wellenfunktionen des symmetrischen Kreisels ( $\Psi_{\text{JKM}}$ ). Dadurch ist die  $K$ -Quantenzahl nicht mehr für die eindeutige Nummerierung der asymmetrischen

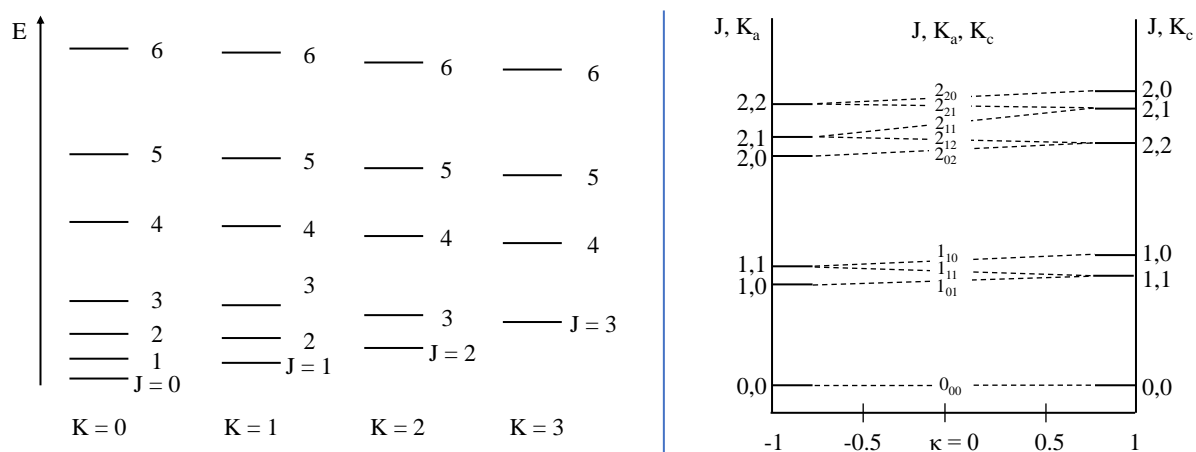


Abbildung 3.2: Schematische Darstellungen der Energieniveaus eines oblaten Kreisels in Abhängigkeit der J- und K-Quantenzahlen (links, nach Abbildung 6.6 b) in [Dem13]). Rechts ist das Korrelationsdiagramm der Rotationsterme eines asymmetrischen Kreisels zwischen den beiden Grenzfällen des prolaten ( $\kappa = -1$ ) und oblaten ( $\kappa = +1$ ) Kreisels gezeigt (vgl. auch Abbildung 2.4 in [Wil17] und Abbildung 6.7 in [Dem13]).

Kreislerzustände geeignet, da es in diesem Fall keine Symmetrieachse gibt, auf die sich die Projektion beziehen kann. Deshalb wird oft eine neue Zahl zur Unterscheidung der Rotationszustände  $\tau$  eingeführt, die sich aus der Differenz der K-Quantenzahlen im Grenzfall eines nahezu prolaten ( $K_a$ ) und eines nahezu oblaten ( $K_c$ ) Kreisels zusammensetzt:  $\tau = K_a - K_c$ . Abbildung 3.2 illustriert auf der rechten Seite das Korrelationsdiagramm für asymmetrische Kreislerzustände ausgehend vom prolaten ( $\kappa = -1$ ) bzw. oblaten ( $\kappa = +1$ ) Grenzfall (siehe Gleichung 3.11). Die hier betrachteten Moleküle Pc und Porphin sind als nahezu oblate Kreisler einzustufen. Dementsprechend sind deren Rotationszustände eher in der Nähe von  $\kappa = +1$  auf der Abszisse in Abbildung 3.2 rechts zu verorten.

Mit dem aus der vorangegangenen Betrachtung erhaltenen Bild der Wellenfunktionen und zugehörigen Energien der Zustände eines rotierenden Moleküls, stellt sich nun die Frage, welche Übergänge zwischen den rovibronischen Energieniveaus mit elektromagnetischer Strahlung angeregt werden können. Damit befasst sich der nächste Abschnitt.

### 3.1.3 Auswahlregeln

Es sei an dieser Stelle vorangestellt, dass hier nur Singulett-Zustände eines Moleküls betrachtet werden, sodass die Spin-Auswahlregel  $\Delta S = 0$  erfüllt ist [Her66, Hol04]. Die Übergangswahrscheinlichkeit  $R_{if}$  für elektrische Dipolübergänge ergibt sich aus der Auswertung von Gleichung 3.18 [Her66, Hol04].

$$R_{if} = \int \Psi_f'^* \mathbf{M} \Psi_i'' d\tau_e \quad (3.18)$$

Darin steht  $\Psi_f'$  für den Zielzustand der elektronischen Anregung und  $\Psi_i''$  für den Ausgangszustand.  $\mathbf{M}$  ist der Dipoloperator. Die Oszillatorenstärke ist proportional zu  $R_{if}$ . Aus Gleichung 3.18 folgt, dass nur solche Übergänge beobachtet werden, für die das direkte Produkt der irreduziblen Darstellungen  $\Gamma$  von  $\mathbf{M}$ ,  $\Psi_f'$  und  $\Psi_i''$  die totalsymmetrische Darstellung enthält:

$$\Gamma(\Psi'_e) \times \Gamma(\Psi''_e) \times \Gamma(\mathbf{M}) \supseteq \Gamma(A) \quad (3.19)$$

$\mathbf{M}$  setzt sich aus dem Produkt der Elementarladung und des Ortsoperators zusammen. Somit transformiert  $\mathbf{M}$  wie die kartesischen Koordinaten. Wenn der elektronische Grundzustand totalsymmetrisch ist, muss folglich der elektronisch angeregte Zustand ebenfalls wie diese Koordinaten transformieren, um eine Übergangswahrscheinlichkeit ungleich 0 mit einem Übergangsdipolmoment entlang der zugehörigen Koordinatenachse zu erhalten.

Wenn die Born-Oppenheimer-Näherung gültig ist, kann die Wellenfunktion des Moleküls als Produkt der elektronischen, vibratorischen und rotatorischen Wellenfunktion geschrieben werden:  $\Psi_{\text{mol}} = \Psi_{\text{el}} \cdot \Psi_{\text{vib}} \cdot \Psi_{\text{rot}}$ . Wenn dieser Ansatz in Gleichung 3.18 für die Wellenfunktion des Ausgangs- und des Zielzustands eingesetzt wird, ergeben sich die Auswahlregeln für elektrische Dipolübergänge zwischen elektronischen, Schwingungs- und Rotationszuständen nach der Bedingung in Gleichung 3.19.

Es sei zunächst die Anregung von Schwingungen im elektronischen Spektrum betrachtet. Dazu wird angenommen, dass das Übergangsdipolmoment dieser vibronischen Anregung als Taylorentwicklung der Schwingungskoordinate bis zum 2. Glied geschrieben werden kann [Hol04]:

$$\mathbf{R}_e = (\mathbf{R}_e)_{\text{eq}} + \sum_i \left( \frac{d\mathbf{R}_e}{dQ_i} \right)_{\text{eq}} \cdot Q_i \quad (3.20)$$

Mit dem elektronischen Übergangsdipolmoment  $\mathbf{R}_e$ , demselben an der Gleichgewichtsposition  $(\mathbf{R}_e)_{\text{eq}}$  und dessen dortigen Gradienten  $\left( \frac{d\mathbf{R}_e}{dQ_i} \right)_{\text{eq}}$  bezüglich der Normalkoordinate  $Q_i$ . Die Summe erstreckt sich über alle Normalkoordinaten des Moleküls. Wird dieser Ausdruck für das elektronische Übergangsdipolmoment auf den Produktansatz für die vibronische Wellenfunktion angewendet, ergibt sich [Hol04]:

$$\mathbf{R}_{\text{ev}} = \int \Psi_v'^* \left[ (\mathbf{R}_e)_{\text{eq}} + \sum_i \left( \frac{d\mathbf{R}_e}{dQ_i} \right)_{\text{eq}} Q_i \right] \Psi_v'' dQ_i \quad (3.21)$$

Dies ist nun die Übergangswahrscheinlichkeit der vibronischen Anregung  $\mathbf{R}_{\text{ev}}$  mit den Schwingungswellenfunktionen  $\Psi_v''$  und  $\Psi_v'$  im elektronischen Grundzustand bzw. im elektronisch angeregten Zustand. Die Auswertung des Integrals führt zu:

$$\mathbf{R}_{\text{ev}} = (\mathbf{R}_e)_{\text{eq}} \int \Psi_v'^* \Psi_v'' dQ_i + \sum_i \left( \frac{d\mathbf{R}_e}{dQ_i} \right)_{\text{eq}} \int \Psi_v'^* Q_i \Psi_v'' dQ_i \quad (3.22)$$

Der erste Term in Gleichung 3.22 ist das Überlappintegral der beteiligten Schwingungswellenfunktionen und stellt in der Franck-Condon-Näherung den einzigen Beitrag zum Übergangsdipolmoment dar [Her66, Hol04]. Der Ausdruck bedeutet, dass das elektronische Übergangsdipolmoment nicht von den Kernkoordinaten abhängt. Folglich ergibt sich in dieser Näherung für einen elektronisch erlaubten Übergang ( $(\mathbf{R}_e)_{\text{eq}} \neq 0$ ) die Bedingung  $\int \Psi_v'^* \Psi_v'' dQ_i \neq 0$ . Da der Schwingungsgrundzustand totalsymmetrisch ist, führt dies zu der Feststellung, dass nur totalsymmetrische Schwingungen beim elektronischen Übergang angeregt werden können. Die Signalintensität eines solchen Übergangs hängt vom Überlappintegral der beteiligten Schwingungswellenfunktionen ( $\int \Psi_v'^* \Psi_v'' dQ_i$ ) ab. Das Quadrat dieser Größe wird auch als Franck-Condon-Faktor bezeichnet.

Der zweite Summand in Gleichung 3.22 beinhaltet die Abhängigkeit der elektronischen



Wellenfunktion von den Kernkoordinaten. Durch diese Kopplung der Elektronen- und Kernbewegung können auch Übergänge nicht-totalsymmetrischer Schwingungen, die sonst in der Franck-Condon-Näherung verboten wären, signifikante Signalintensität erlangen [Hol04]. Dieser Effekt wird auch als Herzberg-Teller-Kopplung bezeichnet [HT33].

Schließlich sind die Auswahlregeln für Übergänge zwischen Rotationszuständen bei elektronischer Anregung zu erläutern. Die Einbeziehung der Rotationswellenfunktionen in den Produktansatz der molekularen Wellenfunktion führt zu Termen in Gleichung 3.18, die sich auf ein molekülfestes Koordinatensystem (Hauptträgheitsachsensystem) beziehen, während sich der Operator des elektrischen Dipolmoments auf das Laborkoordinatensystem bezieht. Daher muss Letzterer zunächst in das Hauptträgheitsachsensystem des Moleküls transformiert werden [Her66]. Dies geschieht mit der Richtungskosinusmatrix, welche diese Koordinatentransformation auf die drei Eulerwinkel zurückführt (für Details siehe S. 15ff. in [Kro75]). Die Komponenten des Übergangsdipolmoment-Operators im Hauptträgheitsachsensystem lassen sich dann als Funktion von zwei Winkeln  $\theta$  und  $\phi$  schreiben.  $\theta$  ist der (Azimut-)Winkel zwischen dem Übergangsdipolmoment-Pseudovektor und der a-Hauptträgheitsachse, während  $\phi$  als (Polar-)Winkel zur c-Hauptträgheitsachse definiert ist [SM11]. Insgesamt ergeben sich mit der Bedingung 3.19 folgende Auswahlregeln für elektrische Dipol-Übergänge zwischen Rotationszuständen eines asymmetrischen Kreisels in verschiedenen elektronischen Zuständen [CHK44, Her66, Wil17]:

$$\begin{aligned} \Delta J &= 0, \pm 1 \\ \text{a-Typ: } \Delta K_a &= 0, \pm 2, \dots & \Delta K_c &= \pm 1, \pm 3, \dots \\ \text{b-Typ: } \Delta K_a &= \pm 1, \pm 3, \dots & \Delta K_c &= \pm 1, \pm 3, \dots \\ \text{c-Typ: } \Delta K_a &= \pm 1, \pm 3, \dots & \Delta K_c &= 0, \pm 2, \dots \end{aligned}$$

Die Auswahlregel für die Rotationsquantenzahl  $J$  liefert die aus Mikrowellen-Spektren oder rotationsaufgelösten IR-Spektren wohlbekannte Einteilung der Banden in P- ( $\Delta J = -1$ ), Q- ( $\Delta J = 0$ ) und R-Zweig ( $\Delta J = +1$ ). Die Bezeichnungen a-, b- und c-Typ bedeuten, dass das Übergangsdipolmoment entlang der jeweiligen Achse liegt. Die Auswahlregeln für symmetrische und nahezu symmetrische Kreisel gleichen den obigen, schließen allerdings Änderungen der Projektionsquantenzahlen um mehr als 1 aus, sodass nur  $\Delta K_a = 0, \pm 1$  für (nahezu) prolate bzw.  $\Delta K_c = 0, \pm 1$  für (nahezu) oblate Kreisel gilt. [Her66].

Die vorliegende Betrachtung vernachlässigt Einflüsse durch Dehnungskonstanten sowie ausgeprägte Geometrieänderungen des Moleküls bei elektronischer Anregung, die dazu führen können, dass sich die Symmetrie und das Hauptträgheitsachsensystem in den beteiligten elektronischen Zuständen unterscheidet (z.B. der Jahn-Teller-Verzerrung [Her66, Dem13] oder axis-switching [HW65]). Solche Effekte haben ebenfalls Auswirkungen auf die spektralen Positionen und die Signalintensitäten der rovibronischen Übergänge.

Es sei abschließend erwähnt, dass auch die statistischen Gewichte der Kernspins Auswirkungen auf die beobachteten Intensitäten haben können. Da die im Rahmen dieser Arbeit betrachteten Moleküle sehr viele Atome beinhalten, ergeben sich statistische Gewichte in der Größenordnung von  $10^7$  (Berechnungsmethode siehe [BJ12]). Es sind somit nur signifikante Unterschiede zwischen entarteten und nicht-entarteten elektronischen Zuständen zu erwarten (Faktor 2 bei zweifacher Entartung). Dies ist hier ausschließlich für AlClPc unter  $C_{4v}$ -Symmetrie relevant und wurde an gegebener Stelle berücksichtigt.

## 3.2 Stark-Effekt

In diesem Abschnitt wird der Einfluss eines äußeren elektrischen Feldes auf die in den vorangegangenen Teilen dieses Kapitels beschriebenen Gegebenheiten überblicksartig dargestellt. Detaillierte Informationen zu dieser Thematik finden sich in [GCW84, Kro75, Okr05].

Aufgrund der Präsenz eines äußeren, statischen elektrischen Feldes, des Stark-Feldes, wird die Isotropie des Raumes aufgehoben. Dadurch kann die freie Rotation des Moleküls in der Gasphase gestört werden. Dies geschieht in den hier betrachteten Molekülen über die Kopplung des Stark-Feldes mit dem permanenten elektrischen Dipolmoment sowie der Polarisierbarkeit des Moleküls. Im feldfreien Fall ist die Projektionsquantenzahl  $M$ , welche die Komponenten des Drehimpulsvektors auf Achsen im Laborkoordinatensystem beschreibt, nicht eindeutig einer Achse zuzuordnen, da diese nicht unterscheidbar sind. Wird jedoch das Stark-Feld eingeschaltet, so existiert eine durch die Stark-Feldrichtung ausgezeichnete Vorzugsrichtung im Laborkoordinatensystem, die per Konvention als  $z$ -Achse gewählt wird. Dadurch wird die  $(2J+1)$ -fache Entartung der Rotationszustände im feldfreien Fall aufgehoben und je nach Lage des Moleküls relativ zu dieser Achse kann sich auch deren Energie verändern [Wil17]. Die daraus resultierenden spektralen Aufspaltungen und Verschiebungen werden unter dem Begriff Stark-Effekt zusammengefasst. Die Wechselwirkung zwischen dem Molekül und einem statischen, homogenen elektrischen Feld, wie es beispielsweise in einem geladenen Plattenkondensator zu finden ist, wird durch einen zusätzlichen Term im Hamiltonoperator berücksichtigt:

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{Rot}} + \hat{H}_{\text{Stark}} \quad (3.23)$$

Die Gestalt des Störterms  $H_{\text{Stark}}$  kann aus der klassischen Energie eines elektrischen Dipols in einem elektrischen Feld erhalten werden:  $E = -\vec{\mu} \cdot \vec{E}_z$ . Der Dipolmomentvektor ist eine molekülfeste Größe, während der E-Feld-Vektor des Stark-Feldes im Laborkoordinatensystem definiert ist. Folglich ist auch hier, wie schon bei der Betrachtung der Auswahlregeln für Rotationsübergänge, die Koordinatentransformation mithilfe der Richtungskosinusmatrix nötig [GCW84]. Wie in Abschnitt 3.1.2 beschrieben, wird die Rotationswellenfunktion des asymmetrischen Kreisels als Linearkombination der Wellenfunktionen des symmetrischen Kreisels (Kugelflächenfunktionen) approximiert. Folglich ist für die Evaluation des Hamiltonoperators in Gleichung 3.23 die Wirkung der Richtungskosinusmatrix auf die Kugelflächenfunktionen entscheidend. Die resultierenden Stark-Zustände werden dann als Linearkombination der feldfreien  $J$ -Zuständen beschrieben, sodass  $J$  keine gute Quantenzahl mehr ist. Befindet sich das Molekül in einem starken äußeren elektrischen Feld, im sogenannten harmonischen Librator-Limit [RGFH92], so kann nurmehr die  $M$ -Quantenzahl zur Unterscheidung der Librator-Zustände herangezogen werden. Dabei ist die Rotation des Moleküls so weit eingeschränkt, dass es nur noch eine Pendelbewegung um die Stark-Feld-Achse ausführen kann. Dies beeinflusst auch die Auswahlregeln für elektrische Dipolübergänge, die sich dann wie in Gleichung 3.24 für verschiedene relative Lagen des E-Feld-Vektors der elektromagnetischen Strahlung, zum Beispiel eines Lasers ( $\vec{E}_{\text{Laser}}$ ), zu selbigem des Stark-Feldes ( $\vec{E}_{\text{Stark}}$ ) ergeben [Okr05].

$$\begin{aligned} \vec{E}_{\text{Laser}} \parallel \vec{E}_{\text{Stark}} : \Delta M &= 0 \\ \vec{E}_{\text{Laser}} \perp \vec{E}_{\text{Stark}} : \Delta M &= \pm 1 \end{aligned} \quad (3.24)$$

Es sei hier darauf hingewiesen, dass sich mit Störungstheorie bis zur 2. Ordnung mit dem Ansatz in Gleichung 3.23 zwei Korrekturterme zur Rotationsenergie des Moleküls im Stark-Feld ergeben [Kro75, Okr05]. Der erste Term ist proportional zum Produkt des permanenten elektrischen Dipolmoments des Moleküls und der Stark-Feldstärke. Dies stellt den linearen Stark-Effekt oder auch Stark-Effekt 1. Ordnung dar, der nur bei polaren Molekülen auftritt. Wenn das Molekül unpolar ist, dann wirkt sich nur der zweite Korrekturterm auf die Energie der Stark-Zustände aus. Dieser setzt sich aus dem Produkt der Hauptdiagonalelemente des Polarisierbarkeitstensors  $\overleftrightarrow{\alpha}$  und dem Quadrat der Stark-Feldstärke zusammen [Okr05, HHH03]. Aufgrund der quadratischen Abhängigkeit vom äußeren elektrischen Feld wird dies auch als quadratischer Stark-Effekt oder Stark-Effekt 2. Ordnung bezeichnet.

Über den beschriebenen Stark-Effekt auf die Rotationszustände hinaus ist für ein polares Molekül, das im Stark-Feld orientiert wurde, die relative Lage des Übergangsdipolmoments zum permanenten elektrischen Dipolmoment bedeutend. Die Aufhebung der Isotropie des Raumes durch die ausgezeichnete Achse des Stark-Feldes führt zu einer optischen Anisotropie des Ensembles aufgrund der relativen Lage des Übergangsdipolmoments zu jener Achse. Da die Anregungswahrscheinlichkeit proportional zur Komponente des Übergangsdipolmoments in Richtung des elektrischen Feldes des Lasers ( $\vec{E}_{\text{Laser}}$ ) ist, wirkt sich die Orientierung des Moleküls im Stark-Feld auf die Signalintensität im Spektrum aus. Dabei sind zwei Grenzfälle zu unterscheiden. Wenn das Übergangsdipolmoment parallel zu der Achse des permanenten elektrischen Dipolmoments liegt, so führt die Anregung mit  $\vec{E}_{\text{Laser}} \parallel \vec{E}_{\text{Stark}}$  zu einer höheren und die Anregung mit  $\vec{E}_{\text{Laser}} \perp \vec{E}_{\text{Stark}}$  zu einer niedrigeren Signalintensität. Falls das Übergangsdipolmoment senkrecht zur Achse des permanenten elektrischen Dipolmoments liegt, ist es umgekehrt.

Der hier vorgestellte Einfluss eines äußeren elektrischen Feldes auf die Rotationszustände eines Moleküls zeigt, dass mithilfe der elektronischen Stark-Spektroskopie prinzipiell Informationen über die Änderungen des permanenten elektrischen Dipolmoments und der mittleren Polarisierbarkeit bei elektronischer Anregung des Moleküls sowie über die relative Lage des Übergangsdipolmoments im Molekül erhalten werden können. Abschließend sei erwähnt, dass der Rechenaufwand für die theoretische Beschreibung des Stark-Effekts mit zunehmender Anzahl an zu berücksichtigenden (asymmetrischen) Kreiselzuständen enorm ansteigt. Dies erschwert die quantitative Analyse des Stark-Effekts in großen Molekülen.

### 3.3 Besonderheiten in Molekularstrahlen

In den vorangegangenen Abschnitten 3.1.1 und 3.1.3 wurden rovibronische Zustände von Molekülen und die aus der Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung resultierenden Übergänge betrachtet. Um hochaufgelöste Spektren messen zu können, ist es von großer Bedeutung, kalte Proben zu untersuchen. Dadurch wird die Anzahl der besetzten rovibronischen Zustände verringert und dementsprechend weniger, gegebenenfalls spektral überlappende Übergänge sind zu beobachten. Des Weiteren profitiert die hochauflösende Spektroskopie von der Isolation der Moleküle in der Gasphase, sodass keine intermolekularen Wechselwirkungen die molekularen Zustände stören und somit zu spektraler Verbreiterung führen können. Eine etablierte Möglichkeit, um diese Ziele zu erreichen, ist die Molekularstrahl-Technik [Sco88].

Hierbei sind zwei Arten der Expansion eines Gases aus einem Reservoir ins Vakuum zu

unterscheiden. Der kritische Parameter ist die mittlere freie Weglänge der Gasteilchen im Reservoir. Ist die mittlere freie Weglänge größer als der Öffnungsdurchmesser, so spricht man von einem Effusiv-Strahl. Dabei tritt keine Kühlung des Gases bei der Expansion ein, sondern die Temperatur der Moleküle nach Austritt aus der Öffnung ist ein Abbild derselben im Gasreservoir. Wenn der Druck im Gasbehälter erhöht wird, so kann die mittlere freie Weglänge kleiner als der Düsenöffnungsdurchmesser ( $d_D$ ) werden. Dadurch erfahren die Gasteilchen viele Stöße untereinander beim Austritt ins Vakuum. Dies wiederum bedingt die adiabatische Abkühlung der molekularen Freiheitsgrade (siehe Abbildung 3.3). Eine Gasexpansion unter solchen Bedingungen wird auch als Überschallexpansion bezeichnet. Mit Molekularstrahl wird im Rahmen dieser Arbeit immer ein kontinuierlicher Überschalldüsenstrahl bezeichnet und kein Effusiv-Strahl.

Hohe Drücke als Voraussetzung für Überschalldüsenstrahlen sind für schwerflüchtige Substanzen nicht realisierbar. Um diese trotzdem adiabatisch zu expandieren, können sie in die Überschallexpansion eines Trägergases eingebracht werden. Dies wird auch als eingesäter Molekularstrahl (engl. seeded beam) bezeichnet. Als Trägergas werden meist Edelgase eingesetzt, da diese unter den experimentell benötigten Drücken nicht kondensieren. Der Anteil an eingesättem Gas liegt meist im Prozentbereich oder darunter [Lev80].

Die Kühlung im Überschalldüsenstrahl soll anhand von Abbildung 3.3 schematisch betrachtet werden.

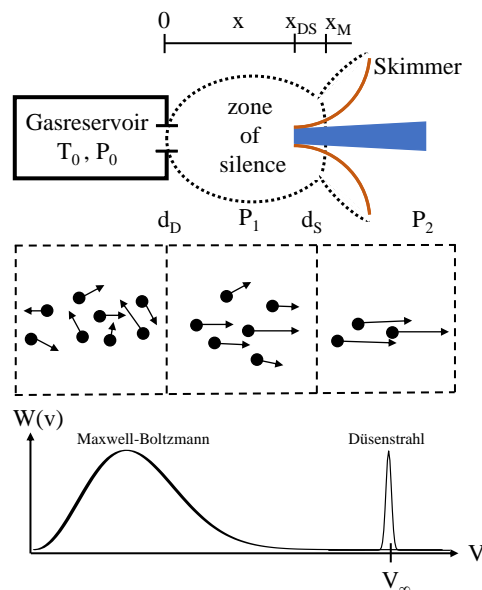


Abbildung 3.3: Oben: Schematische Darstellung der adiabatischen Expansion im Überschalldüsenstrahl. Es gilt  $P_2 < P_1 < P_0$ . Die Schockwellen durch die Einführung des Skimmers sind nicht eingezeichnet. Mitte: Trajektorien des Gasensembles. Unten: Geschwindigkeitsverteilungen  $W(v)$  der Gasteilchen in der Düse und im Molekularstrahl. Nach [DF87, Sco88, Pau00, Dem13]

Bei der adiabatischen Expansion eines Gases unter hohem Druck ( $P_0$ ) ins Vakuum ( $P_1$ ), findet aufgrund der großen Anzahl an Stößen zwischen den Teilchen Energieübertragung der Translationsfreiheitsgrade statt. Dadurch wird die vormals ungerichtete, thermische Bewegung der Gasteilchen im Reservoir in eine gerichtete Strömung nach dem Austritt aus der Düsenöffnung überführt. Dieser Vorgang ist schematisch in Abbildung 3.3 mittig

dargestellt. Dabei bildet sich die sogenannte zone of silence [Sco88]. Der Name rührt daher, dass dort die Geschwindigkeit der Teilchen größer als die Schallgeschwindigkeit ist und sich deshalb in diesem Bereich keine Schallwellen ausbreiten können. Die Stelle ( $x_M$ ), an der die lokale Geschwindigkeit wieder unter die Schallgeschwindigkeit fällt, wird auch als Mach-Scheibe bezeichnet. Aus der zone of silence extrahiert der Strahlabschäler (engl. Skimmer, im Abstand  $x_{DS}$  mit Öffnungsdurchmesser  $d_S$ ) den zentralen Teil des Überschalldüsenstrahls, sodass nur jener in Richtung Nachweiskammer propagieren kann. Um dies zu gewährleisten, muss also  $x_{DS}$  kleiner als  $x_M$  sein. Der Abstand der Mach-Scheibe in Vielfachen des Düsenöffnungsdurchmessers von der Düsenöffnung ist [Sco88]:

$$\frac{x_M}{d_D} = 0.67 \cdot \sqrt{\frac{P_0}{P_1}} \quad (3.25)$$

Aus Gleichung 3.25 wird ersichtlich, dass sich hohe Stagnationsdrücke ( $P_0$ ) und niedrige Hintergrunddrücke ( $P_1$ ) in der Vakuumkammer, welche die Molekularstrahldüse beherbergt, günstig auf die Position der Mach-Scheibe für die Extraktion des Molekularstrahls mit einem Skimmer auswirken. Für typische Werte von  $\frac{P_0}{P_1}$  zwischen  $10^6$  und  $10^8$  ist die Mach-Scheibe 670 bis 6700 Düsendurchmesser von der Düsenöffnung entfernt. Diese Überlegungen spielen beim Design des experimentellen Aufbaus eine entscheidende Rolle. Schockwellen, die aus der Einbringung des Skimmers in den Gasstrahl entstehen, sind in Abbildung 3.3 nicht dargestellt.

Betrachtet man die Geschwindigkeitsverteilungen im unteren Teil von Abbildung 3.3, so wird deutlich, dass im Verlauf der adiabatischen Expansion einerseits das Maximum hin zu größeren Geschwindigkeiten verschoben wird. Andererseits nimmt die Breite der Geschwindigkeitsverteilung ab. Ersteres ist auf die Energieübertragung der Translationsfreiheitsgrade auf idealerweise eine einzige Komponente in Strahlrichtung zurückzuführen. Aus einer einfachen Betrachtung der Energieerhaltung der adiabatischen Expansion [Sco88] nach Gleichung 3.26, kann die terminale Geschwindigkeit der Teilchen (Gleichung 3.27) berechnet werden.

$$h_0 = C_p \cdot T_0 = \frac{m}{2} \cdot V^2 + h(T_x) \quad (3.26)$$

Darin ist  $h_0$  die Enthalpie des Gases im Reservoir, gegeben durch das Produkt aus der Temperatur  $T_D$  und der Wärmekapazität  $C_p$ , welche sich für ein Gas mit  $f$  Freiheitsgraden aus  $C_p = \frac{k_B}{2} \cdot (2 + f)$  berechnen lässt. Für ein einatomiges Gas gilt  $f = 3$ .  $k_B$  ist die Boltzmann-Konstante. Die Masse  $m$  der Gasteilchen und deren Geschwindigkeit  $V$  bestimmen die kinetische Energie derselben nach der Expansion.  $T_x$  ist die Temperatur des Gases nach der Expansion an der Stelle  $x$ . Es gilt  $T_D \gg T_x$  für  $x > 100 \cdot d_D$ , sodass die Enthalpie des Gases nach der Expansion  $h(T_x)$  vernachlässigt werden kann. Wird außerdem angenommen, dass die Wärmekapazität zwischen  $T_D$  und  $T_x$  unabhängig von der Temperatur ist, ergibt sich für die maximal erreichbare, terminale Geschwindigkeit  $V_\infty$  der Gasteilchen nach der Expansion:

$$V_\infty = \sqrt{(f+2) \cdot \frac{k_B \cdot T_D}{m}} \quad (3.27)$$

Für Helium folgt aus Gleichung 3.27 mit  $T_D = 773$  K eine terminale Geschwindigkeit von  $V_\infty(\text{He}) \approx 2800$  m/s und für das schwerere Argon  $V_\infty(\text{Ar}) \approx 900$  m/s.

Die Breite der Geschwindigkeitsverteilung ist ein Maß für die Temperatur. Folglich zeigt die abnehmende Breite der Geschwindigkeitsverteilung die Kühlung der Transla-

tionsfreiheitsgrade des Gases an. Das bedeutet auch, dass die Gasteilchen eine geringe Relativgeschwindigkeit aufweisen. Da sich außerdem die Teilchendichte im Molekularstrahl wie  $\frac{1}{x^2}$  verhält [Mey78], nimmt der mittlere Abstand zwischen den Gasteilchen mit zunehmendem  $x$  ab. Dies hat zur Folge, dass die Teilchen keine Stöße mehr ausführen und somit im Idealfall keine Wechselwirkung mehr zueinander aufweisen. Die Stelle, an der dies eintritt, wird auch als *quitting surface* bezeichnet und hängt von den Konditionen in der Düse ab [Sco88]. Eine Konsequenz dieses Verhaltens ist die Tatsache, dass in Molekularstrahlen oft keine Gleichgewichtsbedingungen erreicht werden, da die Anzahl der Stöße begrenzt ist. Infolgedessen ist es streng genommen nicht möglich, von einer Temperatur im Molekularstrahl im Sinne einer Boltzmann-Verteilung zu sprechen. Die Kühlung der Freiheitsgrade der eingesäten Molekularstrahlkomponente erfolgt dabei in der Regel durch 2er-Stöße zwischen dem Molekül und einem Trägergasatom. Wie effizient die Kühlung der inneren Freiheitsgrade des Moleküls ist, hängt maßgeblich von zwei Faktoren ab. Das ist zum einen die Wahrscheinlichkeit der Energieübertragung bei einem Stoß und zum anderen die Anzahl der 2er-Stöße. Erstere steht in reziprokem Verhältnis zum Energiebetrag, der mit inelastischen Stößen übertragen werden soll. Dies ist der Grund, weshalb in Düsenstrahlexpansionen verschiedene Temperaturen für Translations-, Rotations- und Schwingungsfreiheitsgrade gefunden werden ([Dem13] siehe auch Kapitel 5) und gegebenenfalls auch innerhalb eines Freiheitsgrads keine Gleichgewichtsbedingungen vorliegen. Als Faustregel lässt sich grob  $T_{\text{Trans}}:T_{\text{Rot}}:T_{\text{Vib}} \approx 1 \text{ K}:10 \text{ K}:100 \text{ K}$  aufstellen. Darüber hinaus spielt auch der sogenannte Geschwindigkeitsschlupf (engl. *velocity slip*, [Sco88]) zwischen den Stoßpartnern eine wichtige Rolle für die Energieübertragungswahrscheinlichkeit. Gemeint ist damit die Differenz der mittleren Geschwindigkeiten der beiden Spezies. Ist diese groß, so ist die Wahrscheinlichkeit eines inelastischen Stoßes verringert. Der Geschwindigkeitsschlupf steigt mit zunehmendem Massenunterschied der beteiligten Teilchen.

Die Anzahl der 2er-Stöße während der Expansion skaliert wie  $\frac{P_0 \cdot d_D}{T_0}$  [Sco88]. Daher wirken sich hohe Stagnationsdrücke positiv auf die Kühlung der Moleküle in der Expansion aus. Es ist jedoch zu beachten, dass diese auch vermehrt zu 3er-Stößen führen ( $\propto \frac{P_0^2 \cdot d_D}{T_0^2}$  [Sco88]). Deren Anzahl klingt bereits innerhalb eines Abstands von wenigen Düsendurchmessern von der Düsenöffnung ab, sodass diese weiter strahlabwärts keine Rolle mehr spielen [Sco88]. 3er-Stöße begünstigen die Bildung von Clustern im Molekularstrahl, was für die Untersuchung eines freien Moleküls weitestgehend vermieden werden muss. Es ist jedoch auch möglich, dass die Clusterbildung zwischen dem Trägergasatom und dem eingesäten Molekül zur Kühlung desselben beiträgt. Dies wurde von Amirav et al. [AEJ80] bei polyaromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK), die in Überschallexpansionen verschiedener Trägergase (He, Ne, Ar, Kr, Xe) eingesät wurden, festgestellt. Dieser Kühlungsmechanismus erfordert dabei zunächst die Bildung eines van-der-Waals-Clusters ( $P_c\text{-EG}_n$  mit  $n \geq 1$ , EG = Edelgas) zwischen dem Molekül und dem Trägergas in einem frühen Stadium der Expansion direkt hinter der Düsenöffnung. Da das Molekül dann noch zahlreiche angeregte, energiereiche Schwingungsniveaus aufweist, kann diese Schwingungsenergie durch intramolekulare Schwingungsenergieumverteilung (engl. *intramolecular vibrational energy redistribution*, kurz *IVR*) in die niederfrequente van-der-Waals-Mode des Clusters transferiert werden. Ist die so übertragene Schwingungsenergie groß genug, kann der van-der-Waals-Cluster wieder (prä)-dissoziieren. Somit wird Schwingungsenergie in kinetische Energie der Bindungspartner umgewandelt. Die Effizienz dieses Kühlungsmechanismus hängt maßgeblich von der energetischen Lage der van-der-Waals-Mode sowie der übrigen Schwingungsmoden des Moleküls ab. Die

Wahrscheinlichkeit der Clusterbildung nimmt mit der Polarisierbarkeit der Stoßpartner zu. Folglich ist jene für schwere Edelgasatome höher, wodurch Clusterbildung bevorzugt in Expansionen mit Argon, Krypton oder Xenon als Trägergas auftritt. Im weiteren Verlauf der Überschall-expansion wird die im Molekül enthaltene Schwingungsenergie aufgrund des IVR und 2er-Stößen zunehmend verringert, sodass unter geeigneten Bedingungen die van-der-Waals-Cluster stabil bleiben und als neue Signale im Fluoreszenzanregungsspektrum sichtbar werden können. In der Arbeit von Amirav et al. [AEJ80] äußerte sich dies dadurch, dass erst dann Signale von van-der-Waals-Clustern der PAK gemessen werden konnten, wenn alle Signale aus Übergängen unter Beteiligung schwingungsangeregter Zustände verschwunden waren.

Die beiden beschriebenen Kühlungsmechanismen garantieren keineswegs eine vollständige Relaxation in den Schwingungsgrundzustand des Moleküls. Insbesondere große Moleküle wie die Phthalozyanine besitzen eine hohe (Schwingungs)-Wärmekapazität durch deren Vielzahl an Schwingungsmoden (z.B. Pc: 168). Dementsprechend muss zur Kühlung dieser Spezies viel mehr Energie im Vergleich zu kleineren Molekülen abgeführt werden. Erschwerend kommt hinzu, dass große Moleküle meist erst bei höheren Düsentemperaturen einen ausreichend hohen Dampfdruck aufweisen. Die für die Kühlung benötigten hohen Stagnationsdrücke stehen in Konkurrenz zur Clusterbildung zwischen dem Molekül und dem Trägergas. Dies macht die experimentelle Realisierung von kalten, eingesäten Molekularstrahlen mit großen Molekülen zu einem äußerst herausfordernden Problem. Das wird in Kapitel 4 aus experimenteller Sicht adressiert und anhand der Ergebnisse in Abschnitt 5.1 nochmal detailliert aufgegriffen.

### 3.3.1 Linienverbreiterung im Molekularstrahl

Dieser Abschnitt befasst sich mit den in Molekularstrahlen zu berücksichtigenden Linienverbreiterungseffekten in der Übersicht. Eine umfassendere Zusammenstellung derselben ist beispielsweise in [Dem00] zu finden. Die Kenntnis und Kontrolle spektraler Verbreiterungsmechanismen sind für hochaufgelöste Spektren essentiell.

#### Lebensdauer- und Flugzeitverbreiterung

Ein angeregter Zustand eines Moleküls weist im Gegensatz zum Grundzustand eine endliche Lebensdauer  $\tau$  auf. Die Population des angeregten Zustands nimmt exponentiell mit der Zeit ab. Die zugehörige Abklingzeit entspricht der Lebensdauer  $\tau$ . Das bedeutet, dass nur eine begrenzte Zeit zur Messung der Energie dieses angeregten Zustands zur Verfügung steht. Nach der quantenmechanischen Unschärferelation führt eine Unschärfe in der Zeit zu einer entsprechenden Unschärfe in der Energie ( $\Delta E$ ) des Zustands (Gleichung 3.28, vgl. [Dem00]). Letztere äußert sich als Lebensdauer- und Flugzeitverbreiterung  $\Delta\nu_L$  der zugehörigen Signale.

$$\Delta\nu_L = \frac{\Delta E}{h} = \frac{1}{2\pi \cdot \tau} \quad (3.28)$$

Darin steht  $h$  für das Plancksche Wirkungsquantum. Eine kurze Lebensdauer bzw. das schnelle Abklingen der Besetzung des angeregten Zustands bedingt somit eine große Lebensdauer- und Flugzeitverbreiterung. Durch Fouriertransformation des exponentiellen Abklingverlaufs

wird die Linienform im Frequenzraum als eine Lorentz-Kurve erhalten [BJ83, Dem00]. Da sich dieser Verbreiterungsmechanismus im Mittel auf alle Moleküle des Ensembles gleichermaßen auswirkt und somit dadurch keine Unterscheidung zwischen den Teilchen möglich ist, handelt es sich um homogene Linienverbreiterung.

Ein weiterer Verbreiterungsmechanismus, der ebenfalls mit der Zeitunschärfe zusammenhängt, ist die Flugzeitverbreiterung. Als Konsequenz der Kreuzung des Laserstrahls mit dem Molekularstrahl befinden sich die Moleküle nur eine endliche Zeit unter dem Einfluss des Laserlichts. Es wird also eine transiente Probe gemessen. Ist diese Zeitspanne sehr kurz, führt dies völlig analog zur Lebensdauerverbreiterung zu einer spektralen Breite aufgrund von Flugzeitverbreiterung  $\Delta\nu_{\text{FZ}}$  von (siehe Gleichung 3.61 in [Dem00]):

$$\Delta\nu_{\text{FZ}} \approx 4.7 \cdot \frac{V}{d_{\text{Laser}}} \quad (3.29)$$

mit dem Laserstrahldurchmesser des Fokuspunkts  $d_{\text{Laser}}$  und der Geschwindigkeit  $V$  der Teilchen. Der Maximalwert für die terminale Geschwindigkeit des Heliums ( $V_{\infty}(\text{He}) = 2800 \text{ m/s}$ ) und  $d_{\text{Laser}} = 1 \text{ mm}$  ergibt  $\Delta\nu_{\text{FZ}} \approx 13 \text{ MHz}$  als Obergrenze der Flugzeitverbreiterung im Rahmen dieser Arbeit. Allerdings ist aufgrund des Massenunterschieds zwischen den hier betrachteten großen Molekülen und Helium (ca.  $\frac{M_{\text{He}}}{M_{\text{Mol}}} = \frac{1}{125}$ ) ein deutlich ausgeprägter Geschwindigkeitsschlupf im Molekularstrahl zu erwarten. Daher wird die Flugzeitverbreiterung für die nachfolgenden Untersuchungen vernachlässigt.

### Dopplerverbreiterung

Die Moleküle im Molekularstrahl weisen trotz der Verwendung eines Skimmers eine kleine, aber dennoch merkbare Geschwindigkeitskomponente senkrecht zur Molekularstrahlrichtung und damit parallel zum Laserstrahl auf (grüner Pfeil in Abbildung 3.4). Dadurch ergibt sich eine marginale Verschiebung der Übergangsfrequenz, wenn der Molekularstrahl vom Laserstrahl gekreuzt wird, je nach Länge und Richtung des Geschwindigkeitsvektors des Moleküls. Dies wird als Doppler-Effekt bezeichnet.

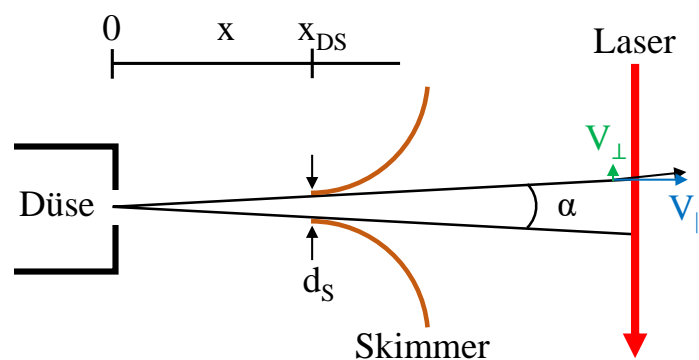


Abbildung 3.4: Dopplerverbreiterung im geskimten Molekularstrahl. Der Geschwindigkeitsvektor (schwarz) eines Teilchens vor der Wechselwirkung mit dem Laser (rot) ist in seine Komponenten unterteilt (senkrecht zum Molekularstrahl, also parallel zum Laser: grün, umgekehrt: blau).

Die senkrechte Geschwindigkeitskomponente gehorcht einer gaußförmigen Wahrscheinlichkeitsverteilung (sog. floating Maxwellian) [Sco88]. Dies resultiert in einer gaußförmigen



Frequenzverteilung im Spektrum, die auch als Dopplerverbreiterung bekannt ist. Die volle Halbwertsbreite  $\Delta\nu_D$  dieser Linienformfunktion ist unter der Annahme eines gaußschen Laserstrahlquerschnitts gegeben durch [MPPP95]:

$$\Delta\nu_D = 2 \cdot \sqrt{\ln 2} \cdot \nu_0 \cdot \frac{d_S \cdot V}{x_{DS} \cdot c} \approx 2 \cdot \sqrt{\ln 2} \cdot \nu_0 \cdot \frac{V}{c} \cdot \alpha \cdot \frac{\pi}{180} \quad (3.30)$$

Mit der Übergangsfrequenz  $\nu_0$  ohne Doppler-Effekt, dem Abstand zwischen Düsenöffnung und Skimmer  $x_{DS}$ , dem Öffnungsdurchmesser des Skimmers  $d_S$ , der Geschwindigkeit der Teilchen  $V$  und der Lichtgeschwindigkeit  $c$ . Die Dopplerverbreiterung wird demnach maßgeblich durch den Öffnungswinkel  $\alpha$  des Molekularstrahls charakterisiert (siehe Abbildung 3.4). Dieser ergibt sich für kleine Winkel  $\alpha$  näherungsweise zu:  $\alpha = 2 \cdot \arctan(d_S/(2 \cdot x_{DS})) \cdot 180/\pi \approx d_S/x_{DS} \cdot 180/\pi$ . Damit lässt sich beispielsweise über den Abstand zwischen Düse und Skimmer die Dopplerverbreiterung im Spektrum einstellen.

### Sättigungsverbreiterung

Ein weiterer nicht zu vernachlässigender Linienverbreiterungsmechanismus, der nicht nur in Molekularstrahlen von Bedeutung ist, wird Sättigungsverbreiterung genannt [Dem00]. Diese tritt dann auf, wenn ein Übergang eines Moleküls, das als 2-Niveau-System angenähert werden kann, mit sehr intensiver Strahlung angeregt wird. Dadurch wird das Ausgangsniveau so stark entvölkert und der angeregte Zustand besetzt, dass es zu stimulierter Emission kommen kann. Sowohl in Absorptionsspektren wie auch in Fluoreszenzanregungsspektren führt dieses Phänomen zu verminderter Signalintensität bei der zugehörigen Wellenzahl, da die stimuliert emittierten Photonen nicht vom Laserlicht zu unterscheiden sind. Es sei nun eine lorentzförmige Spektrallinie betrachtet. Die höchste Wahrscheinlichkeit für eine Anregung durch den Laser tritt im Zentrum dieser Spektrallinie auf. Die Randbereiche weisen hingegen niedrigere Anregungswahrscheinlichkeiten auf. Folglich wird die Signalintensität im Zentrum wesentlich stärker durch stimulierte Emission reduziert als in den spektralen Flanken. Dies führt zu einer spektralen Verbeiterung. Die Lorentzform bleibt davon unberührt. Da dieser Effekt von der Anregungswahrscheinlichkeit abhängig ist, wird klar, dass Übergänge mit höheren Oszillatorenstärken leichter gesättigt werden können.

Im nächsten Abschnitt wird die Betrachtung der wesentlichen Aspekte hochauflösender Spektroskopie im Molekularstrahl auf selbige in superflüssigen Heliumtröpfchen ausgeweitet.

## 3.4 Besonderheiten in superflüssigen Heliumtröpfchen

Neben der Molekularstrahl-Methode hat sich auch die Isolation von Molekülen in superflüssigen Heliumtröpfchen als Technik der hochauflösenden Spektroskopie etabliert. Für detaillierte Informationen darüber und neuartige Entwicklungen auf dem Gebiet der Heliumtröpfchenforschung sei der Leser auf einen aktuellen Sammelband zu diesem Thema verwiesen [ST22]. Im Folgenden wird kurz auf einige Phänomene von Molekülen in superflüssigen Heliumtröpfchen im Unterschied zu selbigen in der Gasphase eingegangen, welche für die in Kapitel 6 vorgestellten Überlegungen von Bedeutung sind.

### 3.4.1 Erzeugung, Dotierung und Eigenschaften von Heliumtröpfchen

Für die Erzeugung von superflüssigen Heliumtröpfchen wird hochreines Helium (He 6.0, 99.9999 %) unter hohem Druck durch eine gekühlte Düse mit einem Öffnungsdurchmesser von nur  $5 \mu\text{m}$  expandiert. Hier werden nur kontinuierliche Heliumtröpfchenstrahlen betrachtet. Typische experimentelle Bedingungen liegen bei einem Stagnationsdruck von etwa 20 bar und einer Düsensstemperatur von 10 K vor. Eine detaillierte Beschreibung des experimentellen Aufbaus zur Erzeugung von superflüssigen Heliumtröpfchen ist beispielsweise in [BKN<sup>+</sup>90] und [Leh04] zu finden. Der hohe Stagnationsdruck und die niedrige Temperatur der Düse ermöglichen die Bildung von nanoskaligen Clustern zwischen den Helium-Atomen. Je nach Konditionen erfolgt dies nach unterschiedlichen Mechanismen, die anhand von Abbildung 3.5 nachvollzogen werden können.

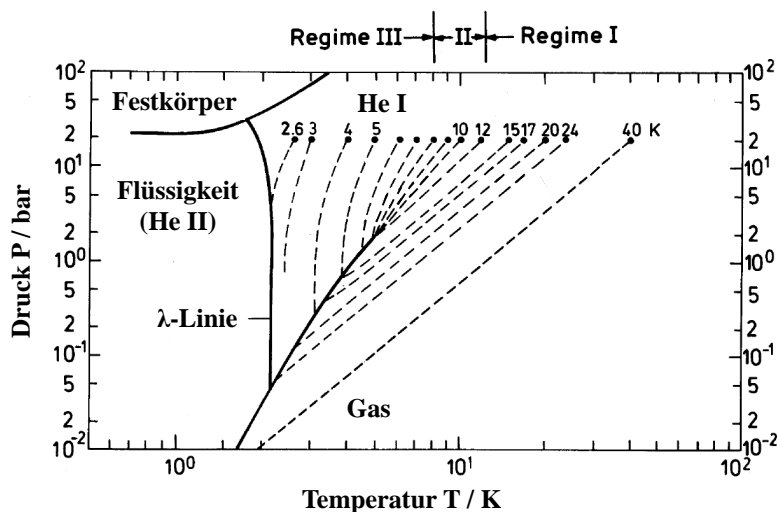


Abbildung 3.5: Doppelt-logarithmisches P-T-Phasendiagramm des Heliums. Die gestrichelten Linien sind Isentropen bei Expansion mit den angegebenen Düsensstemperaturen und  $P_0 = 20 \text{ bar}$ . Abbildung geändert nach [BKN<sup>+</sup>90].

Darin ist das P-T-Phasendiagramm des Heliums in doppelt-logarithmischer Auftragung gezeigt. Die durchgezogenen Linien entsprechen den Phasengrenzen des Heliums. Diese setzen sich aus den klassischen Phasengrenzen sowie dem Übergang in die superflüssige Phase (He II) an der sogenannten  $\lambda$ -Linie zusammen. In diesem Zustand weist Helium besondere Eigenschaften, wie beispielsweise eine extrem hohe Wärmeleitfähigkeit oder eine verschwindende Viskosität, auf. Die eingezeichneten Punkte entsprechen verschiedenen Düsensstemperaturen bei einem Stagnationsdruck von 20 bar zur Erzeugung eines Heliumtröpfchenstrahls. Davon ausgehend sind die Isentropen der Überschall-expansion mit festem Stagnationsdruck als gestrichelte Linien dargestellt. Durchgezogene Linien sind Koexistenzlinien zweier Phasen. Die Expansionskonditionen werden dabei in drei Bereiche (Regime I, II und III) unterteilt [BKN<sup>+</sup>90, ST22], in denen sich die Bildung von Heliumtröpfchen grundlegend unterscheidet. Bei vergleichsweise hohen Düsensstemperaturen über 10 K in Regime I erreichen die Isentropen die Phasenkoexistenzlinie aus dem Gas-sengebiet. Das bedeutet, dass das expandierende Helium-Gas abkühlt und während der Expansion in die flüssige Phase übergeht, also Tröpfchen bildet. In Regime III ( $T_D < 8 \text{ K}$ ) hingegen liegt das Helium bereits in der Düse in der flüssigen Phase (He I) vor. Bei der Expansion fragmentiert der Flüssigkeitsstrahl und Heliumtröpfchen entstehen. Regime II ( $8 < T_D < 10 \text{ K}$ ) stellt insofern eine Besonderheit dar, als dass darin die Isentropen

am kritischen Punkt zusammenlaufen. Unter diesen Bedingungen ist turbulentes Verhalten in der Düse und bei der Erzeugung der Heliumtröpfchen zu erwarten. In diesem Bereich können bereits kleine Änderungen der experimentellen Konditionen zu ausgeprägten Veränderungen der thermodynamischen Eigenschaften des Heliums in der Düse und damit der Heliumtröpfchenbildung führen.

Der niedrige Hintergrunddruck in der Vakuumkammer, in der die Expansion stattfindet, führt zu einer Absenkung des Siedepunkts des Heliums, sodass die generierten Heliumtröpfchen einen Teil der Helium-Atome unter Verringerung der Temperatur des Tröpfchens evaporieren. Am Ende dieses Prozesses weist das Tröpfchen die Gleichgewichtstemperatur in allen Freiheitsgraden (außer Spin) von 0.37 K [TV04] auf. Dies ist ein wesentlicher Vorteil gegenüber Molekularstrahlen, da dort aufgrund der begrenzten Anzahl an Stößen zwischen den Teilchen üblicherweise kein thermisches Gleichgewicht vorliegt. Die Temperatur von 0.37 K liegt links von der  $\lambda$ -Linie in Abbildung 3.5, die den Phasenübergang zwischen normalflüssigem He-I und superflüssigem He-II markiert. In zahlreichen Experimenten (z.B. [GHH<sup>+</sup>00, PTV02, GLV12]) wurde die Suprafluidität von Heliumtröpfchen bestätigt.

Es sei angemerkt, dass bei der Erzeugung von superflüssigen Heliumtröpfchen nicht eine einzige Tröpfchengröße erhalten wird, sondern vielmehr eine polydisperse Tröpfchengrößenverteilung vorliegt. Diese ist durch eine log-normal-Verteilung gegeben (Gleichung 3.31, siehe Abbildung 3.6 oben) [LST93].

$$W_{\text{TV}}(N) = \frac{1}{N \cdot \sigma \cdot \sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{(\ln N - \mu)^2}{2 \cdot \sigma^2}} \quad (3.31)$$

$W_{\text{TV}}(N)$  ist die Wahrscheinlichkeit, einen Tropfen mit  $N$  Helium-Atomen vorzufinden. Die Parameter  $\mu$  und  $\sigma$  wurden von B. Schilling experimentell bestimmt [Sch93]. Dort wurde ferner ein Zusammenhang zwischen diesen Parameter und der mittleren Tröpfchengröße  $N_{\text{av}}$  festgestellt. So gilt näherungsweise für eine Düsentemperatur von 11 K:

$$\begin{aligned} \mu &= \ln\left(\frac{N_{\text{av}}^2}{\sqrt{1.36 \cdot N_{\text{av}}^2}}\right) \quad \text{und} \\ \sigma &= \sqrt{\ln(1.36)} \end{aligned} \quad (3.32)$$

Typische mittlere Tröpfchengrößen für  $T_D = 10$  K und  $P_0 = 20$  bar liegen in der Größenordnung von  $N_{\text{av}} \approx 10^4$  Helium-Atome. Wird die Düsentemperatur verkleinert oder der Stagnationsdruck erhöht, so steigt die mittlere Tröpfchengröße an. Bei Expansionen unter Bedingungen wie in Regime III und II wurden zudem in massenspektrometrischen Messungen auch multimodale Tröpfchengrößenverteilungen gefunden [BKN<sup>+</sup>90, BTN91, Hen96, HT98]. Der Grund dafür wird in der erneuten Kondensation von bereits abgedampften Heliumatomen vermutet [BTN91], sodass sich zum Beispiel eine Strahlkomponente mit großer mittlerer Tröpfchengröße und eine solche mit kleinerem  $N_{\text{av}}$  ausbilden kann.

Es stellt sich nun die Frage, wie das zu untersuchende Molekül in die so erzeugten superflüssigen Heliumtröpfchen eingebracht wird. Dazu dient eine (oder mehrere) sogenannte Pick-up-Zelle. Dabei handelt es sich um ein Behältnis in dem gegebenenfalls schwerflüchtige Substanzen in die Gasphase überführt werden können und welches vom Tröpfchenstrahl durchquert wird. Dabei ist es möglich, dass das Tröpfchen mit einem Gasteilchen aus der Pick-up-Zelle kollidiert und dieses aufnimmt [LST95]. Da die Auf-

nahme jedes Probemoleküls näherungsweise unabhängig von der bestehenden Beladung des Heliumtröpfchens ist, folgt die Dotierung der Poisson-Statistik (siehe auch Abbildung 3.6 mittig):

$$W_{\text{PS}}(N) = \frac{(A \cdot L \cdot n_{\text{M}} \cdot N^{\frac{2}{3}})^k}{k!} \cdot e^{-A \cdot L \cdot n_{\text{M}} \cdot N^{\frac{2}{3}}} \quad (3.33)$$

Darin steht  $W_{\text{PS}}(N)$  für die Wahrscheinlichkeit der Dotierung eines Tröpfchens bestehend aus  $N$  Helium-Atomen mit  $k$  Molekülen.  $A = \pi \cdot (2.22 \text{ \AA})^2$  steht für die mittlere Querschnittsfläche eines Helium-Atoms in der Superflüssigkeit [BS90].  $L$  ist die Länge der Flugstrecke der Heliumtröpfchen durch die Pick-up-Zelle und  $n_{\text{M}}$  die darin vorliegende Teilchendichte des Dotanden. Die Verteilung der einfach dotierten Tröpfchen wird auch als effektive Tröpfchengrößenverteilung bezeichnet und ergibt sich aus dem Produkt von Gleichung 3.31 und Gleichung 3.33 für  $k = 1$ .

Die oben angesprochene Suprafluidität der Heliumtröpfchen hat weitreichende Konsequenzen für die eingebetteten Moleküle. Zum Beispiel tritt in einer Superflüssigkeit keine Reibung unterhalb der Landau-Geschwindigkeit ( $58 \frac{\text{m}}{\text{s}}$  [BSL<sup>+</sup>13]) auf. Deshalb können Moleküle darin, ähnlich zur Gasphase, frei rotieren [HMTV95, GHH<sup>+</sup>00, PTV02]. Außerdem weist superflüssiges Helium eine sehr hohe Wärmeleitfähigkeit auf, die dazu führt, dass innere Energie des Dotanden, die effizient in das Tröpfchen dissipieren kann, schnell abgeführt wird. Indem dann weitere Helium-Atome von dem Heliumtröpfchen abdampfen, wird die Gleichgewichtstemperatur von 0.37 K für Dotand und Heliumtröpfchen wiederhergestellt. Ein weiteres interessantes Phänomen, welches auf die Suprafluidität zurückzuführen ist, stellen sogenannte Vortices dar. Diese sind eine quantisierte Möglichkeit des Systems, Drehimpuls aufzunehmen. Die Präsenz von Vortices wurde aus Beugungsexperimenten von hochdotierten, großen Heliumtröpfchen ( $N_{\text{av}} \approx 10^7$ - $10^{10}$  [GLV12, GV19]) abgeleitet. Theoretische Untersuchungen von Vortices ergaben diese als längliche Gebilde mit zum Zentrum hin abnehmender Heliumdichte in superflüssigen Heliumtröpfchen [APB15, CAB<sup>+</sup>17, GV19]. Man vergleiche diese Vorstellung von Vortices mit dem Strudel einer klassischen Flüssigkeit.

Darüber hinaus wirkt sich die Heliumumgebung auch auf die Signale im Fluoreszenz-anregungsspektrum des Dotanden in Form von spektralen Verschiebungen und der Veränderung der spektralen Linienform aus. Dies stellt ebenfalls einen Unterschied zur Spektroskopie in der Gasphase dar. Zwar wird dadurch die Analyse der Spektren verkompliziert, doch eröffnet dies auch die Möglichkeit, die Eigenschaften des superflüssigen Heliums und dessen Wechselwirkung zu Molekülen zu studieren, wenn Informationen über den Dotanden in der Gasphase vorliegen. Nachfolgend wird die quantitative Beschreibung des spektralen Einflusses der Heliumumgebung auf das Probemolekül skizziert.

### 3.4.2 Tröpfchengrößenverbreiterung

Bereits 2001 wurde ein Modell zur Analyse der Linienform des elektronischen Bandenursprungs des Pc in superflüssigen Heliumtröpfchen vorgeschlagen [DS01, SDHT01], dessen Grundzüge als wichtiger Bestandteil der Betrachtung in Kapitel 6 hier kurz rekapituliert werden. Dieses Modell wird im Folgenden als Dispersions-Linienformmodell bezeichnet. Details sind in [DS01] zu finden.

Das Dispersions-Linienformmodell geht von einem unpolaren Molekül in Wechselwirkung mit einer homogenen, polarisierbaren Umgebung aus. Es wird also die London-Dispersions-Wechselwirkung zwischen dem Molekül und Helium über die gesamte Ausdeh-

nung des Tröpfchens aufsummiert. Demnach werden der elektronisch angeregte Zustand und der elektronische Grundzustand unterschiedlich von der Heliumumgebung beeinflusst, was zu einer spektralen Verschiebung des betrachteten Signals führt. Die London-Dispersions-Wechselwirkung zwischen zwei Teilchen lässt sich mithilfe eines Lennard-Jones-Potentials beschreiben:

$$V_{\text{LJ}} = \frac{C_{12}}{r^{12}} - \frac{C_6}{r^6} \quad (3.34)$$

mit zwei Konstanten  $C_{12}$  und  $C_6$  sowie dem Abstand zwischen den Teilchen  $r$ . Aus Gleichung 3.34 wird ersichtlich, dass sich dieses Potential aus einem kurzreichweitigen, repulsiven Term ( $\frac{C_{12}}{r^{12}}$ ) und einem langreichweitigen, attraktiven Term ( $\frac{C_6}{r^6}$ ) zusammensetzt. Die Integration eines solchen Ausdrucks über das gesamte Tröpfchenvolumen mit homogener Dichte, liefert den energetischen Einfluss auf die elektronischen Zustände des Moleküls. Während der kurzreichweitige Term aufgrund der steilen Konvergenz mit dem Abstand  $r$  als konstant, also größenunabhängig, angenommen werden kann, hat der  $\frac{C_6}{r^6}$ -Term zur Folge, dass die London-Dispersions-Wechselwirkung zwischen einem Heliumtröpfchen und dem Dotanden von der Tröpfchengröße abhängt. Dies bedingt eine entsprechende tröpfchengrößenabhängige spektrale Verschiebung von der Form:

$$\Delta\nu(N) = \Delta\nu_\infty - \frac{D}{N} \quad (3.35)$$

Darin steht  $\Delta\nu(N)$  für die spektrale Verschiebung eines Signals bezogen auf das jeweilige Signal des Moleküls in der Gasphase,  $\Delta\nu_\infty$  ist diese spektrale Verschiebung in Lösung (unendlich großer Tropfen bzw. bulk-Limit),  $N$  ist die Anzahl der Helium-Atome im Tropfen (Tröpfchengröße) und  $D$  ist ein Parameter, der die  $C_6$ -Konstante aus Gleichung 3.34 enthält und das Ausmaß der Tröpfchengrößenabhängigkeit bestimmt. Der Wert dieses Parameters kann entweder aus Überlegungen über das vom Molekül belegte Volumen im Tröpfchen und den Grenzwert des langreichweitigen Terms des Lennard-Jones-Potentials im bulk-Limit oder aus der Anpassung an experimentelle Spektren erhalten werden. Es sei ferner erwähnt, dass Gleichung 3.35 das sogenannte excluded-volume-Modell aus der Gruppe von J. Jortner widerspiegelt [Jor92, Jor95]. Dort wurden verschiedene Eigenschaften von Atom- oder Molekül-Clustern mit einer solchen hyperbolischen Größenabhängigkeit beschrieben.

Wie aus Gleichung 3.35 ersichtlich wird, ergibt die effektive Tröpfchengrößenverteilung auch eine Verteilung der spektralen Übergangsfrequenzen, die als Tröpfchengrößenverbreiterung bezeichnet wird. Es handelt sich dabei um einen inhomogenen Linienverbreiterungsmechanismus, da damit einzelne Subensembles unterschieden werden können. Die zugehörigen Linienformfunktionen sind exemplarisch in Abbildung 3.6 (unten) dargestellt.

Im oberen Teil der Abbildung sind log-normal-Verteilungen der naszenten Tröpfchengrößenverteilung für mittlere Tröpfchengrößen von  $5 \cdot 10^3$ ,  $1 \cdot 10^4$  und  $2 \cdot 10^4$  zu sehen. Dies kann beispielsweise durch abnehmende Düsentemperaturen bei konstantem Stagnationsdruck experimentell realisiert werden. Die Wahrscheinlichkeitsamplituden wurden jeweils auf das zugehörige Maximum normiert, um die Abhängigkeit der Kurvenform von der Tröpfchengröße  $N$  besser verfolgen zu können. Mit zunehmendem  $N_{\text{av}}$  verschiebt sich das Maximum der Tröpfchengrößenverteilung zu größeren Werten und deren volle Halbwertsbreite steigt an. Im Panel darunter sind drei Poisson-Verteilungen für verschiedene Teilchendichten ( $n_1 < n_2 < n_3$ ) in der Pick-up-Zelle dargestellt. Die

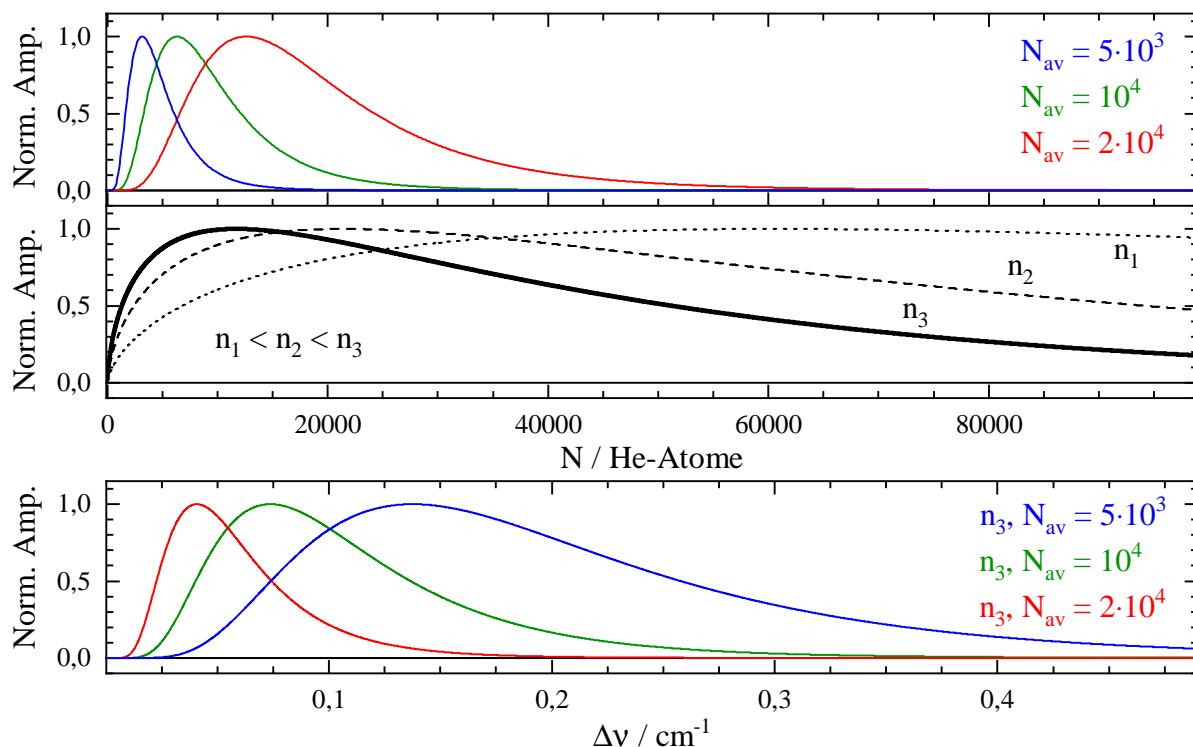


Abbildung 3.6: Oben: Tropfchengrößenverteilungen nach Gleichungen 3.31 und 3.32 bei verschiedenen mittleren Tropfchengrößen.

Mitte: Poisson-Verteilungen nach Gleichung 3.33 für  $k = 1$ ,  $L = 0.03 \text{ m}$  sowie verschiedene Teilchendichten  $n_1 = 1.4 \cdot 10^{17} \text{ 1/m}^3$ ,  $n_2 = 2.8 \cdot 10^{17} \text{ 1/m}^3$  und  $n_3 = 4.2 \cdot 10^{17} \text{ 1/m}^3$ .

Unten: Linienformfunktionen nach dem Dispersions-Linienformmodell [DS01] (vgl. Gleichung 3.35, mit  $D = -860 \text{ cm}^{-1}$ ) für effektive Tropfchengrößenverteilungen aus dem Produkt der fett gedruckten Poisson-Kurve ( $n_3$ ) und den log-normal-Verteilungen aus dem oberen Panel mit identischer Farbkodierung. Alle Amplituden wurden auf das zugehörige Maximum normiert.

größte Teilchendichte entspricht bei einer typischen Temperatur der Probe in der Pick-up-Zelle einem Partialdruck von ca.  $3 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$  unter der Annahme der Gültigkeit des idealen Gasgesetzes. Mit steigender Teilchendichte verschiebt sich das Maximum der Einfach-Dotierungswahrscheinlichkeit hin zu kleineren Tropfchengrößen, da größere Tropfchen zunehmend mehrfach beladen werden.

Schließlich ist im untersten Panel von Abbildung 3.6 das Ergebnis des Dispersions-Linienformmodells nach Gleichung 3.35 mit  $D = -860 \text{ cm}^{-1}$  und effektiven Tropfchengrößenverteilungen aus dem Produkt einer Poisson-Verteilung ( $n_3$ , fett gedruckt) im mittleren Teil und den drei naszenten Tropfchengrößenverteilungen im obersten Teil dargestellt. Die Auftragung erfolgt dabei gegen die Differenz der spektralen Verschiebung  $\Delta\nu$  und derselben im bulk-Limit  $\Delta\nu_\infty$ . Folglich stellt der Nullpunkt die maximale spektrale Verschiebung dar und größere Werte deuten einen kleineren spektralen Abstand zur Wellenzahl des Übergangs in der Gasphase an. Die spektrale Bandenform der Linienformfunktionen im unteren Teil von Abbildung 3.6 ist asymmetrisch mit einem steilen Anstieg auf der Seite mit maximaler spektraler Verschiebung zum Gasphasensignal und einer weit auslaufenden Flanke, welche in Richtung des Gasphasensignals verläuft.

Zudem wird ersichtlich, dass mit steigendem  $N_{av}$  zum einen eine zunehmende spektrale Verschiebung weg vom Gasphasensignal erfolgt und zum anderen die spektrale Halbwertsbreite verringert wird. Beide Effekte sind eine direkte Konsequenz der hyperbolischen Abhängigkeit der spektralen Verschiebung von der Tröpfchengröße nach Gleichung 3.35. Diese bedingt einerseits die Annäherung der spektralen Verschiebung an  $\Delta\nu_\infty$  für größere Heliumtröpfchen. Andererseits führt sie auch bei steigender Tröpfchengröße zu einer schnell abnehmenden spektralen Verschiebung pro Helium-Atom, wie es die Steigung der  $\Delta\nu(N)$ -Kurve:  $|\frac{d\Delta\nu(N)}{dN}| = \frac{D}{N^2}$  anzeigt. Dies hat zur Folge, dass der spektrale Einfluss der inhomogenen Tröpfchengrößenverbreiterung für große Heliumtröpfchen (bulk-Limit) verschwindet. Der Grund für dieses Verhalten ist letztlich in der Abstandsabhängigkeit der London-Dispersions-Wechselwirkung (Gleichung 3.34) zu suchen, welche dazu führt, dass weiter entfernte Helium-Atome geringeren Einfluss auf die elektronischen Zustände des Dotanden haben. In Heliumtröpfchen ist es somit möglich, die Grenzen der Reichweite der London-Dispersions-Wechselwirkung zu untersuchen.

Mithilfe solcher Linienformfunktionen konnte die spektrale Form des elektronischen Bandenursprungs des Pc in superflüssigen Heliumtröpfchen unter verschiedenen experimentellen Bedingungen angepasst werden [SDHT01]. Dabei war auch die Umkehrung möglich, das heißt, aus der jeweiligen Linienformfunktion konnte die naszente Tröpfchengrößenverteilung im Experiment bestimmt werden.

In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, dass die spektrale Verschiebung des elektronischen Bandenursprungs des Pc in superflüssigen Heliumtröpfchen [LSK<sup>+</sup>04] hin zu kleineren Wellenzahlen, also spektrale Rotverschiebung relativ zur Übergangsfrequenz in der Gasphase [FWL78, MB87b, SS22], erfolgt. Eine spektrale Rotverschiebung ist ganz allgemein für elektronische Übergänge in ausschließlich auf London-Dispersions-Wechselwirkung beruhenden Systemen theoretisch vorhergesagt worden [McR57, LHP57, Lip65]. Solche Systeme sind beispielsweise Edelgascluster von unpolaren Molekülen. Dabei ist zu beachten, dass das Ausmaß der spektralen Rotverschiebung mit steigender Oszillatorenstärke des betrachteten Übergangs näherungsweise wie in Gleichung 3.36 zunimmt [EJBY85, HPS<sup>+</sup>99] :

$$\Delta\nu \propto \alpha_R \cdot (a + b \cdot f) \quad (3.36)$$

Darin ist  $\Delta\nu$  die spektrale Rotverschiebung,  $\alpha_R$  die Polarisierbarkeit des Edelgasatoms,  $a$  und  $b$  sind Konstanten und  $f$  ist die Oszillatorenstärke. Dementsprechend stellt die quantitative Übereinstimmung des Dispersions-Linienformmodells mit den experimentellen Ergebnissen des Pc [SDHT01] die intuitiv zu erwartende Dominanz der London-Dispersions-Wechselwirkung im Hinblick auf die spektrale Verschiebung der Signale des Pc in superflüssigen Heliumtröpfchen heraus.





# 4 Methodik

In diesem Kapitel wird die praktische Umsetzung der im vorangegangenen Teil beschriebenen Prinzipien der hochauflösenden elektronischen Spektroskopie in der Gasphase geschildert. Dies beinhaltet zunächst im ersten Abschnitt eine detaillierte Beschreibung der Messapparatur und deren Feinheiten sowie des Lasersystems und der Detektionseinheit. Informationen über die Datenverarbeitung und die Messabläufe werden dabei en passant gegeben. Wesentliche Neuerungen, die im Rahmen dieser Arbeit eingeführt wurden, wie etwa die Einrichtung einer Molekularstrahldüse für Gasphasenexperimente, werden hervorgehoben. Im zweiten Abschnitt soll kurz auf die Implementierung einer Analysestrategie für die damit erhaltenen Messdaten eingegangen werden. Im weiteren Verlauf der Dissertation werden teilweise auch frühere Messungen in superflüssigen Heliumtröpfchen besprochen. Der zugrunde liegende experimentelle Aufbau dafür ist beispielsweise ausführlich in [Leh04] oder überblicksartig in [LS04a] zu finden und wird hier nicht weiter dargelegt.

## 4.1 Experimentelle Messmethoden

Wie im vorangegangenen Kapitel erläutert, ist für die Durchführung hochauflösender Spektroskopie die Vermeidung spektraler Verbreiterung sowie eine enge Zustandsverteilung unabdingbar. Diese Voraussetzungen können sowohl in superflüssigen Heliumtröpfchen als auch in Molekularstrahlen im Verbund mit einer Lichtquelle mit kleiner spektraler Bandbreite realisiert werden. Letztere Methode wird im Rahmen dieser Arbeit verwendet, um Strukturinformationen der untersuchten Spezies in der Gasphase zu erhalten. Der hier benutzte experimentelle Aufbau zur Erzeugung eines Molekularstrahls basiert dabei auf einer Hochvakuumapparatur, die vorher für die Erzeugung von superflüssigen Heliumtröpfchen verwendet wurde (vgl. z.B. [Leh04]) und deren Umbau bereits im Rahmen der Masterarbeit [Sch18] des Autors angestoßen wurde. Die Einzelheiten aller für die in den folgenden Kapitel diskutierten Messungen wesentlichen Komponenten der Apparatur werden in den folgenden Unterabschnitten erläutert. Zuletzt werden die eingesetzten Substanzen spezifiziert.

### 4.1.1 Aufbau der Molekularstrahlapparatur

Abbildung 4.1 zeigt schematisch den experimentellen Aufbau der Molekularstrahlapparatur und des Farbstofflasers. Letzterer wird in Abschnitt 4.1.3 genauer beschrieben. Die Molekularstrahlapparatur besteht aus zwei Edelstahl-Hochvakuumkammern, die durch einen sogenannten Strahlabschäler (engl. Skimmer) verbunden sind. Die Kammer auf der linken Seite in Abbildung 4.1, in der die Molekularstrahldüse (siehe nächsten Abschnitt) lokalisiert ist, wird im Folgenden als Düsenkammer, die andere rechts davon als Nachweiskammer bezeichnet.

Die Düsenkammer ist mit einer Öldiffusionspumpe (Leybold DI-6000-E, Saugvermögen: 6000 l/s) verbunden, die im Verbund mit einer Wälzkolbenpumpe (Leybold RUVAC WAU 251, Saugvermögen: 253 m<sup>3</sup>/h) und einer Drehschieberpumpe (Ley-

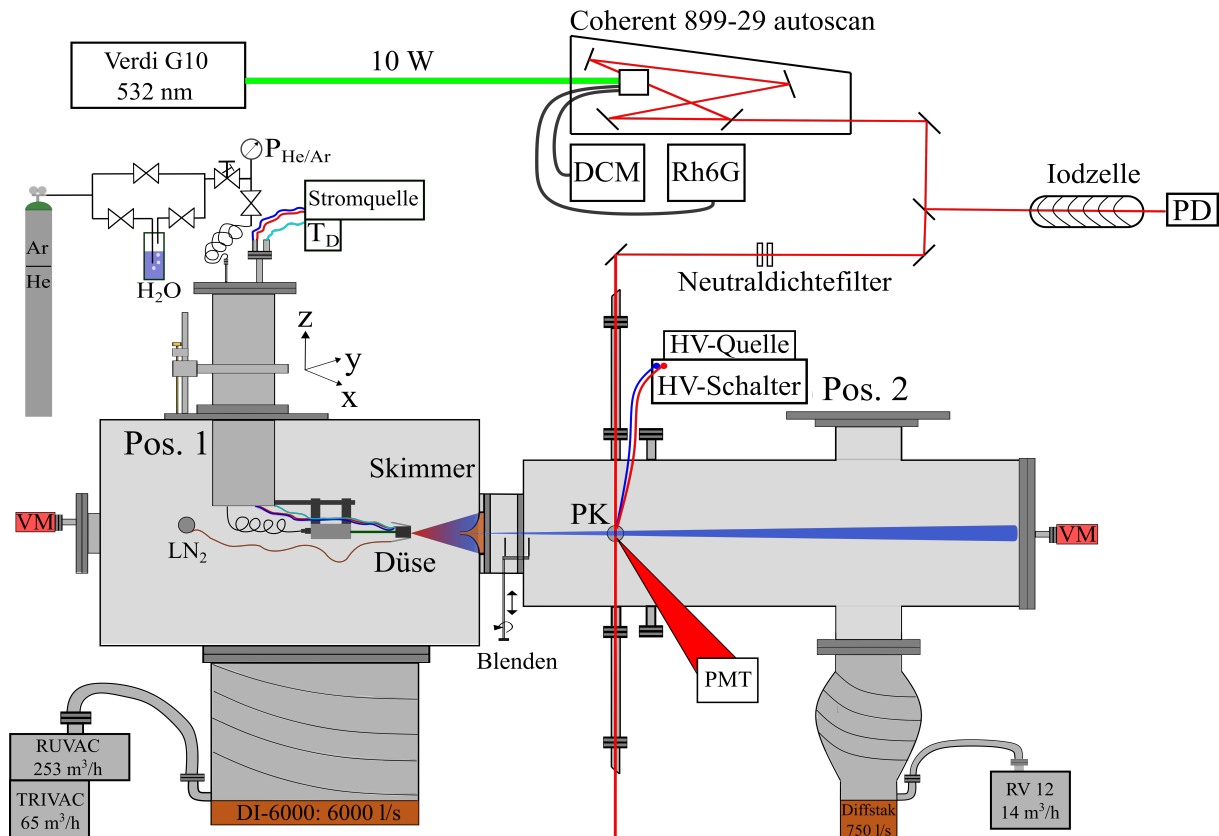


Abbildung 4.1: Schema der Molekularstrahlapparatur und des Farbstofflasers. VM steht für Vakuum-Messgerät, PK für Plattenkondensator, PD für Photodiode, PMT für den Photomultiplier und  $\text{LN}_2$  für eine Kühlfalle mit flüssigem Stickstoff. Erläuterungen siehe Text.

bold TRIVAC D65B, Saugvermögen:  $65 \text{ m}^3/\text{h}$ ) zu Drücken um  $3 \cdot 10^{-6}$  mbar ohne Gasballast führt. Die Nachweiskammer wird ebenfalls von einer Öldiffusionspumpe (Edwards Diffstak 700: Saugvermögen  $750 \text{ l/s}$ ) sowie einer Drehschieberpumpe (Edwards RV12, Saugvermögen:  $14.2 \text{ m}^3/\text{h}$ ) evakuiert. Dies ermöglicht Drücke von bis zu  $8 \cdot 10^{-7}$  mbar ohne Gasballast in der Nachweiskammer.

Die Molekularstrahlapparatur kann in zwei verschiedenen Modi Operandi betrieben werden. Es ist möglich, die Düsenhalterung mitsamt xyz-Verschiebeeinheit an Position 1 oder an Position 2 in Abbildung 4.1 zu platzieren. Diese Flexibilität, zwischen einem geskimmenen Molekularstrahl (Pos. 1) oder der Abfrage der Überschallexpansion ohne Skimmer (Pos. 2) wählen zu können, birgt für verschiedene Fragestellungen Vorteile. Die im Rahmen dieser Arbeit am häufigsten eingesetzte experimentelle Methode basiert auf der Konfiguration der Apparatur wie sie in Abbildung 4.1 dargestellt ist. Die Düsenhalterung ist dort an Position 1 lokalisiert, wodurch der geskimte Molekularstrahl untersucht werden kann. Der Abstand zwischen der Düse und dem Skimmer ist variabel einstellbar und beträgt hier in den meisten Messungen  $35 \text{ mm}$ . Dabei passiert nur der zentrale Teil der Überschallexpansion den Skimmer, um in der Nachweiskammer im Abstand von  $140 \text{ mm}$  zur Düse mithilfe des Farbstofflasers abgefragt zu werden. Als Skimmer wurde zumeist ein kupferner Konus mit einem Lochdurchmesser auf der schmalen Seite von  $2 \text{ mm}$  und einer Höhe von  $28 \text{ mm}$  eingesetzt. Daneben wurden auch kostengünstigere Glasskimmer getestet. Diese bestehen aus einem Glasrohr, welches zu einer Seite auf den gewünschten Durchmesser verjüngt wurde. Diese Seite wurde dann mit Schleifpapier

bearbeitet, sodass eine möglichst scharfe Kante entstand. Der so erhaltene Glaskonus wurde dann mit mattschwarzer Farbe versehen, damit die Schwarzkörperstrahlung der heißen Düse nicht in die Nachweiskammer gelangen kann. Die mit diesen Glasskimmern gemessenen Spektren zeigten eine etwas geringere Signalintensität im Vergleich zum Kupferskimmer. Die mit der Verwendung des Skimmers einhergehende Reduktion der Dopplerverbreiterung erlaubt die Messung hochaufgelöster Spektren. Die Dopplerverbreiterung in einem sehr ähnlichen Aufbau unter Verwendung von Argon als Trägergas wurde anhand einzelner Hyperfeinübergänge des Iodmoleküls experimentell zu rund 21 MHz ( $0.0007 \text{ cm}^{-1}$ ) bestimmt [Sch18]. Dieser Wert wird hier als Obergrenze der Dopplerverbreiterung der untersuchten Phthalozyanine in Argon-Düsenstrahlen angesehen, da der Geschwindigkeitsschlupf zwischen diesen großen Molekülen und Argon wesentlich größer ist als zwischen Iod und Argon. Unter den vorliegenden experimentellen Gegebenheiten ( $z = 35 \text{ mm}$ ,  $d = 2 \text{ mm}$  (Skimmerdurchmesser) und  $\nu_0 = 15130 \text{ cm}^{-1}$ ) entspricht eine Dopplerbreite von  $\nu_D = 0.0007 \text{ cm}^{-1}$  einer Geschwindigkeit der Phthalozyanine von rund 150 m/s (siehe Gleichung 3.30). Das ist etwa ein Sechstel der terminalen Geschwindigkeit der Argon-Atome in der Überschallexpansion ( $V_\infty(\text{Ar}) \approx 900 \text{ m/s}$ , siehe Gleichung 3.27 mit  $T_D = 500 \text{ °C}$ ,  $f = 3$  und  $m = 39.95 \text{ amu}$ ). Strahlabwärts des Skimmers besteht die Möglichkeit, einen Strahlblocker oder horizontale sowie vertikale Schlitzblenden auf einer Aluminium-Schiene in den Strahlengang einzubringen. Der Abstand der Blenden kann entlang der Aluminium-Schiene eingestellt werden. Die horizontalen Blenden können verwendet werden, um die Dopplerbreite weiter zu reduzieren. Die vertikalen Blenden kommen zum Einsatz, wenn der Plattenkondensator zur Messung von Stark-Spektren eingebaut ist. Dadurch wird verhindert, dass die Elektroden mit Phthalozyaninen aus dem Molekularstrahl belegt werden.

Der Plattenkondensator (PK) besteht aus zwei kreisrunden, hochpolierten Elektroden mit abgerundeten Kanten. Deren Durchmesser beträgt jeweils 35 mm. Diese Elektroden sind entlang der optischen Achse der Detektionsoptik verstellbar. Somit kann deren Abstand ( $d_{\text{Kond}}$ ) über verschiedene Kunststoff-Abstandshalter auf wahlweise 10 mm, 5 mm oder auch 3 mm im belüfteten Zustand der Apparatur eingestellt werden. Die Unsicherheit im Plattenabstand wird zu 0.1 mm abgeschätzt. Diejenige Elektrode, die auf der optischen Achse der Sammeloptik für die Fluoreszenz (siehe Abschnitt 4.1.3) montiert ist, hat einen Ausschnitt mit einem innen aufgeklebten Glasfenster mit Indium-Zinn-Oxid-Beschichtung (ITO) im Zentrum. Dies soll ein möglichst homogenes elektrisches Feld bei hoher Transparenz im sichtbaren und nahen IR-Spektralbereich gewährleisten. Die Stark-Elektrode ohne ITO-Fenster ist mit einer Hochspannungsquelle verbunden, die selbige auf bis zu 25 kV Gleichspannung ( $U_{\text{Stark}}$ ) gegen Erdpotential bringen kann. Der Fehler dieser Spannungsangabe wird zu 0.1 kV abgeschätzt. Die Stark-Elektrode mit ITO-Fenster liegt hingegen auf Erdpotential. Dazwischen ist ein Hochspannungsschalter basierend auf zwei BEHLKE-Schaltern (HTS 651-03-LC) zum schnellen Laden und Entladen des Plattenkondensators integriert, der es ermöglicht, Stark-Spektren und feldfreie Spektren im direkten Wechsel zu messen. Dadurch werden Signalintensitätsdrifts beispielsweise aufgrund von leicht veränderten Düsenkonditionen, die bei aufeinanderfolgender Messung mit und ohne Stark-Feld auftreten können, weitestgehend vermieden. Dies macht die Stark-Spektren direkt mit den feldfreien Messungen vergleichbar. Um bei den hohen elektrischen Feldstärken, welche insbesondere durch die Verringerung des Plattenabstands auf bis zu 3 mm auftreten können, die Wahrscheinlichkeit für Spannungsüberschläge zwischen den Stark-Elektroden zu minimieren, wurden diese mit Kunststoffkappen zur Abdeckung der Elektrodenränder versehen. Mit diesem Aufbau

lassen sich nominelle Stark-Feldstärken von bis zu 8.3(3) MV/m realisieren.

Das Vakuum-Messgerät (VM, Edwards AIM-X-NW24) auf der Molekularstrahlachse am Ende der Nachweiskammer dient nicht nur zur Überprüfung des Hintergrunddrucks in selbiger, sondern wurde auch zur Positionierung des Düsenstrahls benutzt. Da der Skimmer und das VM in Flucht angeordnet sind, ist ein über den Hintergrunddruck erhöhter Druck messbar, wenn die Düse optimal auf den Skimmer ausgerichtet ist. Der Zusammenhang zwischen dieser Druckänderung und dem Düsenstrahl kann eindeutig mithilfe des Strahlblockers gezeigt werden.

Für spektroskopische Messungen an der ungeskimnten Überschallexpansion kann die xyz-Verschiebeeinheit mitsamt Düse an Position 2 angebracht werden. Dadurch kann der Kreuzungspunkt des Lasers und des Düsenstrahls bis unter 10 mm an die Düsenöffnung herangeführt werden. In diesem Aufbau wird die Wand, die den Skimmer trägt, entfernt und der Düsenstrahl propagiert in Richtung der 6000 l/s-Öldiffusionspumpe, um den Hintergrunddruck möglichst gering zu halten. Der Vorteil dieser Anordnung ist, dass in kleinem Abstand zur Düse die Teilchendichte groß ist und damit hohe Signalintensitäten erzielt werden können. Dementsprechend eignet sich dieser Modus hervorragend, um neue Substanzen, deren Spektrum noch unbekannt ist, zu messen und um sehr schwache Signale untersuchen zu können. Jedoch geht der geringe Abstand zwischen Düse und Laser mit einer großen Dopplerverbreiterung einher. Die Detektionsoptik zwischen Probevolumen und der Photokathode des PMT stellt eine 1:1-Abbildung dar. Folglich entspricht die maximale Ausdehnung des Probevolumens entlang der Laserstrahlachse der Größe der Photokathode des PMT von 10 mm. Setzt man diesen Wert für  $d_S$  und den Abstand zwischen Düse und Laser von ebenfalls 10 mm für  $x_{DS}$  in Gleichung 3.30 ein, so ergibt sich eine Dopplerbreite von  $\nu_D \approx 0.04 \text{ cm}^{-1}$  (1.2 GHz) (mit  $v_M = 500 \text{ m/s}$  und  $\nu_0 = 15130 \text{ cm}^{-1}$ ).

### 4.1.2 Design der Molekularstrahldüse

Die Düse ist ein entscheidendes Bauteil für die Erzeugung eines Molekularstrahls und dementsprechend das Herzstück der Molekularstrahlapparatur. Diese muss bestimmte Anforderungen erfüllen, um innerhalb der übrigen experimentellen Rahmenbedingungen den angestrebten Untersuchungen zu genügen. Diese Anforderungen hängen direkt mit den in Kapitel 3, Abschnitt 3.3 formulierten Grundprinzipien der Überschallexpansion zusammen. Demnach sind dazu hohe Stagnationsdrücke obligatorisch. Es ist jedoch zu beachten, dass der Fluss durch eine Düse wie  $P_{\text{He/Ar}} \cdot d_D^2$  skaliert [Sco88]. Die im vorangegangenen Abschnitt genannten Pumpkapazitäten, insbesondere in der Düsenkammer, setzen eine Obergrenze für den tolerierbaren Fluss durch die Düse und somit für die Kombination aus Düsendurchmesser und Stagnationsdruck. Der Fluss durch die Düse muss so gering bleiben, dass der Hintergrunddruck nicht zu hoch ( $< 10^{-4}$  mbar) wird und damit die Mach-Scheibe nicht bereits vor dem Skimmer auftritt. In diesem Spannungsfeld der experimentellen Parameter gilt es, die optimalen Konditionen ausfindig zu machen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Helium und Argon als Trägergase eingesetzt. Für jedes Trägergas ergeben sich andere Bedingungen hinsichtlich der benötigten Drücke, da sowohl die Pumpeffizienz der Öldiffusionspumpen als auch die Kühlung der eingesäten Spezies von der Trägergasart abhängen. Aus früheren Untersuchungen in der Gruppe um D. H. Levy [FWL78, FWL79, FHL80, FHL81] ist bekannt, dass für die effiziente Kühlung von solch großen Molekülen wie Pc sehr hohe Stagnationsdrücke an Helium von bis zu

100 bar erforderlich sind. Um infolgedessen den Fluss durch die Düse gering zu halten, muss der Düsendurchmesser extrem klein werden. Für die vorliegende Molekularstrahlapparatur konnten Helium-Drücke bis 100 bar nur in Kombination mit Düsendurchmessern um  $10\ \mu\text{m}$  erreicht werden. Für Argon als Trägergas existieren bisher keine Daten in der Literatur. Heuristisch wurden hier optimale Stagnationsdrücke im Bereich von 200 mbar in Verbindung mit Düsendurchmessern von etwa  $200\ \mu\text{m}$  ermittelt. Damit wird der Kompromiss zwischen Kühlung und Clusterbildung des Trägergases mit Pc bestmöglich gewahrt (Details siehe Abschnitt 5.1).

Eine weitere Anforderung an die Düse sind die sehr hohen Temperaturen um  $500\ \text{°C}$ , welche nötig sind, um einen ausreichend hohen Dampfdruck der Phthalocyanine zu gewährleisten. Erschwerend kommt hinzu, dass bei diesen Temperaturen die Phthalocyanine durch den Kontakt mit heißen Metalloberflächen zersetzt werden [FWL78]. Folglich wurde als Düsenmaterial, wie schon bei den Experimenten aus der Gruppe von D. H. Levy, Pyrex-Glas verwendet. Um die Glasdüse auf die benötigte Temperatur zu bringen, wurde eine Düsenheizung entworfen, deren schematischer Aufbau in Abbildung 4.2 veranschaulicht ist.

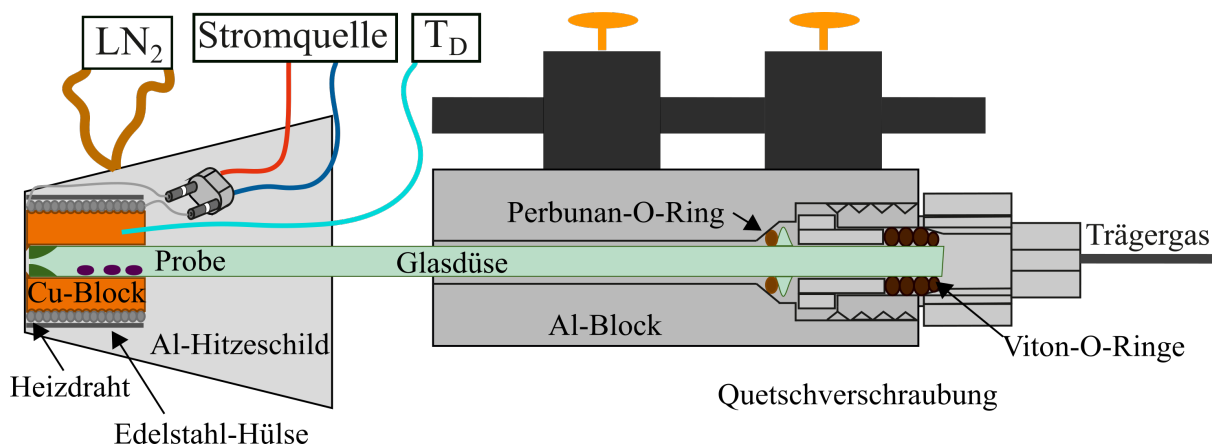


Abbildung 4.2: Schema der Molekularstrahldüse für Hochdruck- und Hochtemperaturanwendungen.

Die Glasdüse ist in einer modifizierten Swagelok-Quetschverschraubung, die in einen Aluminium-Block (Länge: 60 mm, Durchmesser: 30 mm mit abgeflachter Oberseite) zur Halterung mündet, mit der Trägergasleitung verbunden. Um zu verhindern, dass die Düse bei extrem hohen Drücken aus der Quetschverschraubung gedrückt wird, werden zum einen vier Viton-O-Ringe in die Quetschverbindung eingebracht, wodurch die Haftreibung mit dem Glas erhöht wird. Zum anderen weist die Glasdüse einen Wulst vor der Quetschverschraubung auf, welcher verhindert, dass die Düse durch den Aluminium-Block geschoben wird. Um den direkten Kontakt zwischen Metall und Glas zu vermeiden wird vor der Wulst ein Perbunan-Dichtring platziert. Diese zweite Maßnahme ist nur für solche Düsen nötig, die mit hohem Helium-Druck betrieben werden. Am vorderen Ende der Glasdüse, wo auch die Düsenöffnung lokalisiert ist, wird ein zylindrischer Kupfer-Block (Länge: 24 mm, Durchmesser: 20 mm) mit einer 6-mm-Bohrung zur Aufnahme der Glasdüse aufgesteckt. Dieser weist eine kurze Verjüngung auf 4 mm auf, sodass die Glasdüse auch in unmittelbarer Nähe zur Düsenöffnung Kontakt zum Kupfer-Block hat und nicht herausgeschoben werden kann. Auf der Außenseite des Kupferzylinders sind Rillen eingefräst, die einen Thermocoax-Heizdraht aufnehmen können. Damit der Heizdraht engen Kontakt zum Kupfer-Block behält, wird darüber eine Edelstahl-Hülse geschoben.

Da die Düsenheizung bei Temperaturen um 500 °C bereits intensive thermische Strahlung emittiert (siehe Abbildung 4.3), welche als hoher Hintergrundsignalpegel vom PMT gemessen wird, wurde der Kupfer-Block mitsamt Edelstahl-Hülse mit mehreren Lagen Aluminiumfolie umgeben. Auch die Vorderseite des Kupfer-Blocks wurde bis auf die 4-mm-Öffnung mit Aluminiumfolie abgeschirmt.

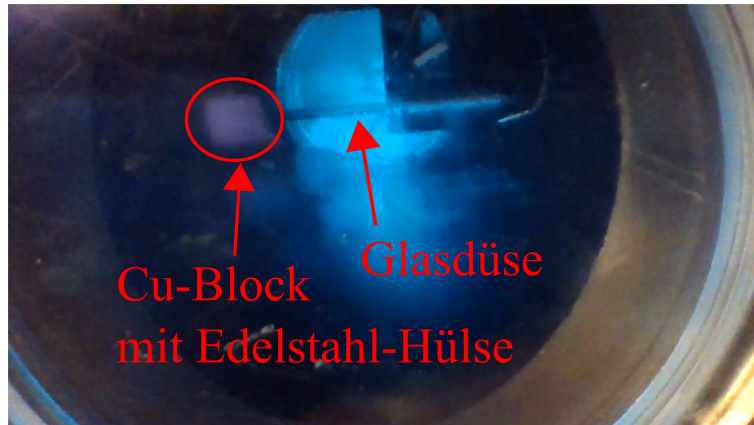


Abbildung 4.3: Die Düsenheizung in Betrieb bei einer Düsentemperatur von 578 °C ohne Al-Hitzeschild. Das Foto wurde durch einen Plexiglasflansch aufgenommen.

Zwischen die Aluminiumfolienschichten wurde Kupferlitze eingeführt, die mit einer Flüssig-Stickstoff-Kühlfalle ( $\text{LN}_2$ ) kontaktiert werden kann. Dadurch wird übermäßiges Aufheizen des Al-Hitzeschildes vermieden. Auf der Rückseite des Kupfer-Blocks befindet sich ferner ein 1 cm tiefes Loch. Darin kann ein Typ-K-Thermofühler (türkise Linie in Abbildung 4.2) eingebracht werden. Der damit ausgelesene Temperaturwert wird im Folgenden als Düsentemperatur  $T_D$  bezeichnet. Es ist jedoch wahrscheinlich, dass im Inneren der Glasdüse eine etwas niedrigere Temperatur herrscht.

Als Probe wurde aus der jeweiligen Substanz in Pulverform mithilfe einer hydraulischen Presse eine dünne (ca. 1 mm) Tablette gepresst und in passende Stücke zerbrochen. Diese wurden mit einem langen Draht behutsam in die Glasdüse geschoben und im Abstand von ca. 5 mm von der Düsenöffnung platziert. Dabei ist wichtig, dass die Probe fest verpresst ist und sich keine Partikel lösen, die später zu einer Blockade der Düsenöffnung führen könnten. Dies ist insbesondere bei den kleinsten Düsendurchmessern zu beachten. Dort wurde zum Teil auch eine kleine Glaskugel in die Düse eingebracht, bevor jene mit den Probestückchen befüllt wurde, um dieser Problematik zu begegnen. Typischerweise genügen ungefähr 5 mg Substanz für eine Messdauer von 10-15 Stunden, je nach Düsentemperatur. Es wurde festgestellt, dass nach dieser Zeit die Tablettenstücke verkohlt sind. Außerdem wird die Innenseite der Glasdüse auf der kalten Seite vor der Heizung mit einem Phthalozyanin-Spiegel belegt, da dort die im heißen Bereich sublimierte Probe resublimiert. Dieser Belag wurde vor jeder Befüllung der Glasdüse im Ultraschallbad mit Aceton und durch Ausheizen im Muffelofen entfernt.

### Düsenmanufaktur

Die Herstellung der Glasdüsen ist ein Prozess, der sich kritisch auf die spätere Leistungsfähigkeit der Düse auswirkt. In der vorherigen Verwendung der Apparatur zur Erzeugung von superflüssigen Heliumtröpfchen kam eine Düsenanordnung nach



Vorlage aus der Gruppe von J. P. Toennies in Göttingen zum Einsatz [BKN<sup>+</sup>90]. Erst mit der im Rahmen dieser Arbeit vollzogenen Umstellung auf Gasphasenexperimente mit Phthalozyaninen wurde die Herstellung von Glasdüsen nötig. Dazu wurden drei verschiedene Herangehensweisen verfolgt: Schleifen, Verjüngen und Brechen. Diese basieren auf Düsenrohlingen, die aus 6x1-Pyrex-Rohrmaterial von ca. 200 mm Länge bestehen, welches an einem Ende verjüngt oder ganz kollabiert wurde. Beim Schleifen wird der Rohling so lange mit Schleifpapier abnehmender Körnung bearbeitet, bis eine Öffnung geeigneten Durchmessers auf der kollabierten Seite des Glasrohres entstanden ist. Dies muss wiederholt überprüft werden, indem das Entstehen von Gasblasen in Aceton bei Anwendung eines moderaten Drucks beobachtet wurde. Hierbei ist für die Herstellung von Düsen mit sehr kleinen Düsendurchmessern Fingerspitzengefühl und Geduld notwendig, da häufig die Düsenöffnung durch Glasstaubpartikel verstopft wird. Ein Beispiel für eine solche geschliffene Düse ist in der oberen Hälfte der Abbildung 4.4 zu sehen. Dieses Exemplar hat einen Öffnungsdurchmesser von  $d_D \approx 20 \mu\text{m}$ . In Panel a) der Abbildung ist auch zu erkennen, dass die Düse so geschliffen wurde, dass der vordere Teil mit der Düsenöffnung konisch zuläuft. Dies ist nötig, um die Düse vorne bündig mit dem Kupfer-Block abschließen zu lassen. Dadurch wird der thermische Kontakt der Düsen Spitze zur Düsenheizung sichergestellt. Dieser ist essentiell, um zu verhindern, dass die Düsenöffnung kälter als die Probe ist, was zur Resublimation der Probe in der Düsenöffnung und damit zur Blockade derselben führen würde.

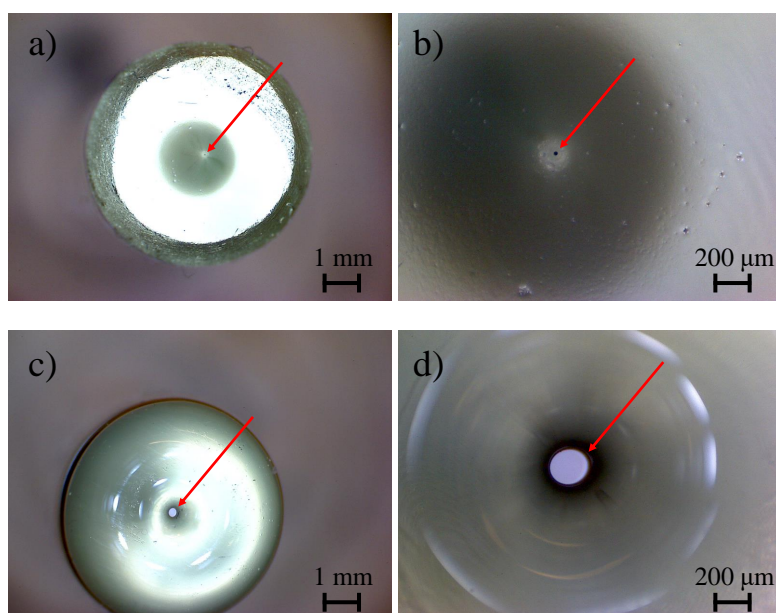


Abbildung 4.4: Geschliffene Düse mit einem Öffnungsdurchmesser von ca.  $20 \mu\text{m}$  (Paneele a) und b)) und verjüngte Düse mit einem Öffnungsdurchmesser von ca.  $200 \mu\text{m}$  (Paneele c) und d)) im Lichtmikroskop mit unterschiedlicher Vergrößerung. Der rote Pfeil markiert jeweils die Position der Düsenöffnung.

In Teil c) und d) der Abbildung 4.4 ist eine verjüngte Düse zu sehen. Zur Herstellung derselben wurde 6x1 Rohrmaterial von geübten Glasbläsern verjüngt, bis der gewünschte Öffnungsdurchmesser erreicht wurde. Dieses Vorgehen ist nur für  $d_D \geq 150 \mu\text{m}$  praktikabel. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Düsen mit  $d_D \geq 200 \mu\text{m}$  wurden nach diesem Verfahren produziert. Die dritte Möglichkeit zur Düsenherstellung geht von einem kollabierten Düsenrohling aus. Unter dem Lichtmikroskop wird die Verjüngung

des Innendurchmessers betrachtet und eine Stelle markiert, die in etwa dem gewünschten Öffnungsdurchmesser entspricht. An ebenjener Markierung wird dann die Außenwand des Düsenrohrlings eingeritzt und per Hand unter Spannung gesetzt. Dadurch bricht der Düsenrohling an dieser Stelle meist sehr glatt. Das Brechen des Rohrlings an der richtigen Stelle erfordert viel Übung und der Aufwand zur Herstellung kleiner Düsendurchmesser um  $20\ \mu\text{m}$  ist wesentlich höher als für größere Öffnungsdurchmesser. Dennoch hat diese Methode den Vorteil, dass keine Verstopfung der Düsenöffnung durch Abrieb zu befürchten ist.

### Trägergaszufuhr

Das Trägergas (Helium oder Argon), welches in die Glasdüse geleitet wird, vermischt sich vor dem Austritt aus der Düsenöffnung mit der gasförmigen Probe. Das Gasgemisch expandiert ins Vakuum und erzeugt dadurch den eingesäten Molekularstrahl (siehe Abschnitt 3.3). Um beispielsweise Cluster zwischen der Probe in der Glasdüse und weiteren Molekülen zu erforschen, kann dem Trägergas ein Clusterbildner zugemischt werden. In der vorliegenden Arbeit wurden Wassercluster der betrachteten Probemoleküle untersucht. Um das Trägergas mit Wasser anzureichern, wurde dieses durch ein Behältnis mit bidestilliertem Wasser geführt. Es sei betont, dass es nicht ausreicht, das Trägergas über ein mit Wasser gefülltes Behältnis zu leiten. Damit genügend Wasser im Trägergasstrom transportiert wird, muss das Trägergas direkt in die Flüssigkeit eingeleitet werden. Dies ist schematisch links oben in Abbildung 4.1 gezeigt. Dieser Aufbau mit zwei parallelen Gasleitungen ermöglicht, die Menge des Trägergases, welche durch das Wasserbehältnis geleitet wird, grob zu regulieren. Auch der schnelle Wechsel zwischen Trägergas mit oder ohne Wasser ist dadurch möglich, ohne die Düse abkühlen zu müssen. Über das Dosierventil (Swagelok SS-6BMG-MM) kann der Stagnationsdruck des Trägergases mit oder ohne Wasser, welcher in der Düse herrschen soll, feinjustiert werden. Im Falle von Argon als Trägergas wurde eine Waschflasche aus Glas verwendet. Damit konnte der Trägergasfluss durch dieselbe visuell beobachtet werden. Für Helium als Trägergas musste auf ein Behältnis aus Metall nach ähnlicher Bauart zurückgegriffen werden, da die gläserne Waschflasche den hohen Helium-Drücken nicht standhalten würde. Mit Helium als Trägergas wurde weiterhin anstatt der Gaszuführung in Abbildung 4.1 nur der Metallbehälter zwischen Druckgasflasche und Apparatur installiert. In beiden Fällen musste das Wasserbehältnis jeweils vor Beginn des Aufheizens der Düse entgast werden, um gelöste Gasbestandteile im Wasser oder restliche Luft im Schlauchsystem zu vermeiden. Diese würden zur Verbrennung der organischen Moleküle in der heißen Düse führen. Dazu wurde das Wasserbehältnis zunächst über die Düse evakuiert, wodurch das enthaltene Wasser zu sieden beginnt. Danach wird die Trägergaszufuhr zur Glasdüse unterbrochen und mehrere Minuten mit dem beabsichtigten Trägergas im Schwall gespült, sodass das Wasser im Behältnis lebhaft sprudelt. Dieser Vorgang wird mindestens dreimal wiederholt, bevor mit dem Aufheizen des Kupfer-Blocks begonnen werden kann. Der Stagnationsdruck für Messungen mit Argon als Trägergas wurde anhand eines Manometers (Leybold-Heraeus DIAVAC-K, geschätzter Fehler: 10 mbar) und mithilfe des Dosierventils eingestellt. Für Helium als Trägergas wurde der Stagnationsdruck am Manometer der Ausgangsseite des Druckminderers der Druckgasflasche abgelesen (geschätzter Fehler: 1 bar). Um Trägergasgemische zwischen Helium und Argon herzustellen (siehe Appendix), wurde eine zweite, nur 10 Liter fassende Druckgasflasche als Mischbehälter verwendet.



### 4.1.3 Lasersystem, Detektion und Datenverarbeitung

Im Folgenden werden die wesentlichen Bestandteile des Lasersystems und des Detektionsaufbaus erklärt. Des Weiteren erfolgt die Beschreibung der Datenverarbeitung und des Messablaufs.

#### Lasersystem

Als Anregungslichtquelle dient ein schmalbandiger, durchstimmbarer Dauerstrich-Farbstofflaser (Coherent 899-29 autoscan). Die spektrale Bandbreite dieses Farbstofflasers beträgt unter 1 MHz. Dieser wird mithilfe eines Halbleiterlasers (Coherent Verdi G10) mit 10 W Ausgangsleistung optisch gepumpt (siehe Abbildung 4.1). Die Laserintensität des Farbstofflasers beträgt durchschnittlich rund 500 mW. Im Rahmen der vorliegenden Untersuchung wurden zwei verschiedene Laserfarbstoffe eingesetzt. Das ist einerseits Rhodamin6G, um den Spektralbereich zwischen  $16000\text{ cm}^{-1}$  und  $18000\text{ cm}^{-1}$  abzudecken, was für Experimente mit Porphin relevant ist. Andererseits wurde meist DCM-Farbstoff verwendet, um den Farbstofflaser von etwa  $14800\text{ cm}^{-1}$  bis  $15900\text{ cm}^{-1}$  durchzustimmen. Dieser Spektralbereich beinhaltet den Großteil der Signale der Phthalocyanine. Im Farbstofflaser sind mehrere wellenlängenselektive Komponenten (Doppelbrechendes Filter, zwei Fabry-Perot-Etalons (FPEs)) verbaut, welche die geringe spektrale Bandbreite bedingen und zur Durchstimmung eingesetzt werden. Durch das doppelbrechende Filter wird je nach Stellung im Strahlengang des Ringresonators ein bestimmter Spektralbereich transmittiert. Aus diesem Spektralbereich werden nur solche Wellenlängen ausgewählt, die gleichzeitig den Resonanzbedingungen der beiden FPEs mit unterschiedlichen Dicken genügen, woraus die schmalbandige Laserstrahlung resultiert. Diese ist essentiell für hochauflösende spektroskopische Untersuchungen. Die Durchstimmung des Farbstofflasers erfolgt dabei durch computergesteuerte, geringfügige Veränderungen der optischen Weglänge im Ringresonator aufgrund der Veränderung des Winkels des doppelbrechenden Filters und der FPEs zur optischen Achse des Resonators. Erreicht dabei das dickere FPE den Grenzwert seines durchstimmbaren Spektralbereichs, ein sogenanntes Segment von 10.3 GHz, so wird das dünne FPE etwas weitergedreht und das dicke FPE wieder in Ausgangsstellung gebracht. Dadurch kann nun mittels erneuter schrittweiser Drehung des dicken FPE die Durchstimmung des Farbstofflasers fortgesetzt werden. Analog verhält es sich, wenn das dünne FPE rund  $7\text{ cm}^{-1}$  durchgestimmt wurde. Dann muss das doppelbrechende Filter entsprechend nachjustiert werden, um die Durchstimmung fortzuführen. Für die Messung eines gewissen Spektralbereichs wird zunächst der Startpunkt desselben über ein Wavemeter eingestellt. Dann werden die Wellenlängenpositionen zwischen Start- und Endpunkt in einem Segment mit der angegebenen Schrittweite, welche ein Teiler von 10 GHz sein muss, berechnet. Nur der Startpunkt wird wieder mit dem Wavemeter überprüft. Thermische Drifts in der Resonatorlänge können dazu führen, dass der mit dem Wavemeter gemessene Startpunkt des folgenden Segments nicht mit dem berechneten Endpunkt des vorherigen übereinstimmt. Infolgedessen kann der Anschluss zweier aufeinanderfolgender Segmente als Versatz des Spektrums auf der Wellenzahlenachse erkennbar werden. Dieser Versatz ist üblicherweise nicht größer als 100 MHz über das gesamte Segment mit einer Länge von 10.3 GHz. Solche thermischen Drifts erschweren die Analyse hochaufgelöster Spektren, da damit die Wellenzahlenachse derselben gestaucht oder gestreckt werden kann. Um diesen Effekt zu kompensieren, könnte die gleichzeitige Messung des Transmissionsspektrums eines FPE mit einem kleinen freien Spektralbereich von nicht mehr 100 MHz herangezogen

werden (siehe beispielsweise Aufbauten in den Gruppen von D. W. Pratt [MPPP95] in Pittsburgh und M. Schmitt [Wil17] in Düsseldorf). Da ein solcher Aufbau hier noch nicht zur Verfügung stand, ist die Aussagekraft der spektralen Rotationssignatur innerhalb eines Segments am höchsten. Spektralbereiche über ein Segment hinaus können bereits signifikanten thermischen Drifts der relativen Abstände unterliegen und tragen somit nur bedingt zu einer Verbesserung der experimentellen Datenlage durch die Vergrößerung des analysierten Bereichs bei. Etwaige darin auftretende spektrale Versätze müssen genau geprüft und gegebenenfalls anhand von Kontrollsignalen im gemessenen Spektrum korrigiert werden. Außerdem kann das Nachjustieren des doppelbrechenden Filters dazu führen, dass die Laserintensität schwankt. Dies hat zur Folge, dass in einzelnen Spektren (vgl. später in Abbildung 5.2) ein Sägezahnmuster mit einer Periode von ca.  $7 \text{ cm}^{-1}$  in der Signalintensität auftritt. Zur absoluten Wellenzahlkalibrierung wurde parallel zum Fluoreszenzanregungsspektrum das Absorptionsspektrum von Iod in einer beheizten Gaszelle gemessen. Ein solches Absorptionsspektrum ist beispielhaft in Abbildung 4.5 dargestellt. Mit den tabellierten Werten der Absorptionsbanden des Iods aus dem Iod-Atlas [SR05], kann die absolute Wellenzahl der Messungen ermittelt werden. Dabei wurde festgestellt, dass unter Verwendung von DCM als Laserfarbstoff eine konstante spektrale Blauverschiebung des gemessenen Iod-Absorptionsspektrums von  $0.03 \text{ cm}^{-1}$  nötig ist, um Übereinstimmung mit dem Iod-Atlas zu erhalten. Das bedeutet, dass alle hier gemachten Wellenzahlenangaben im Spektralbereich von  $14800 \text{ cm}^{-1}$  bis  $15900 \text{ cm}^{-1}$  um diesen Betrag korrigiert wurden. Mit Rhodamin6G als Laserfarbstoff wurden uneinheitliche spektrale Verschiebungen ausgemacht, die aber mithilfe des Iod-Referenzspektrums eindeutig identifizierbar sind. Die jeweilige spektrale Verschiebung wird für die Messungen an Porphin (siehe Kapitel 9) in der Abbildungsbeschriftung genannt.

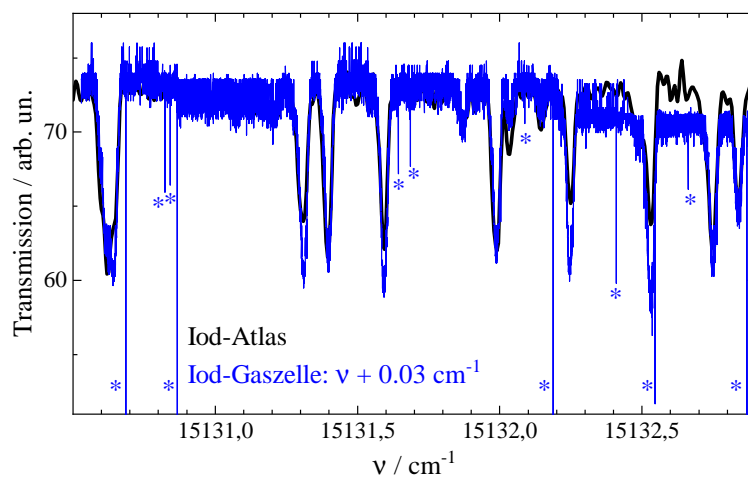


Abbildung 4.5: Gemessenes Absorptionsspektrum einer Iod-Gaszelle (blau) im Vergleich zum Iod-Atlas (schwarz) [SR05]. Die Wellenzahlenachse des blauen Spektrums wurde um  $0.03 \text{ cm}^{-1}$  blauverschoben. Die Signalintensität wurde auf das Niveau des Iod-Atlas skaliert. Bei den beobachteten Signalen handelt es sich um einzelne Rotationsübergänge im elektronischen Spektrum des Iod-Moleküls. Die mit einem Stern gekennzeichneten Signalspitzen sind einzelne Messpunkte und nicht reproduzierbar.

Es sei angemerkt, dass auch in manchen Fluoreszenzanregungsspektren aus einzelnen Messpunkten bestehende, nicht reproduzierbare Signalspitzen, wie sie in Abbildung 4.5 mit Sternen markiert sind, auftraten, wenn auch nur in deutlich geringerem Ausmaß.

Diese einzelnen Punkte wurden in den im Folgenden gezeigten Spektren entfernt. Die Polarisation des Laserlichts liegt bauartbedingt parallel zum elektrischen Feld des Plattenkondensators, wenn Stark-Messungen durchgeführt werden. Um die Polarisationsrichtung einstellen zu können, wurde ein doppelter Fresnelscher Rhomboeder nach dem Auskoppelspiegel des Laserresonators eingesetzt. Dieser führt allerdings zu einer Verringerung der Laserintensität um etwa 20 % im Vergleich zu Messungen ohne Fresnel-Rhomboeder.

Die Laserintensität ist ein nicht zu vernachlässigender experimenteller Parameter in der hochauflösenden Spektroskopie von Substanzen mit hoher Oszillatorenstärke, wie den Phthalocyaninen, da damit eine mehr oder weniger ausgeprägte Sättigungsverbreiterung einhergeht. Um die Laserintensität im Experiment zu variieren, wurden Neutraldichtefilter eingesetzt, welche die Laserintensität auf einen festen Prozentsatz verringern. Es wurden hauptsächlich Neutraldichtefilter mit einer Transmission von rund 1 %, 5 % und 25 % verwendet, wobei auch häufig Kombinationen derselben zum Einsatz kamen. Die in den Abbildungen angegebene Laserintensität wurde dann aus der jeweiligen Ausgangsleistung des Farbstofflasers und dem Transmissionsfaktor des Neutraldichtefilters errechnet.

## Detektion

Die laserinduzierte Fluoreszenz wird in der Nachweiskammer integral mithilfe eines Peltier-gekühlten Photomultipliers (PMT, Hamamatsu R943-02) bei jedem Frequenzschritt des Farbstofflasers detektiert. Das Probevolumen wird mithilfe zweier Linsen auf die Photokathode ( $10 \times 10 \text{ mm}^2$ ) des PMT abgebildet. Der dadurch erzeugte Photostrom wird verstärkt (Stanford Research Systems SR445) und im Photonen-zähler (Stanford Research Systems SR400) registriert. Die Integrationszeit beträgt eine Sekunde. Der so erhaltene Wert stellt die Signalintensität bei einer definierten Laserfrequenz dar. Nach Ablauf der Integrationszeit wird der nächste Frequenzschritt des Farbstofflasers durch ein Triggersignal des Photonen-zählers initialisiert. Nachdem der Frequenzschritt vollzogen wurde, erlaubt die Steuerung des Farbstofflasers dem Photonen-zähler wiederum den Start des Integrationszeitraums (Shake-Hand-Verfahren). Somit kann jedem Frequenzschritt synchron eine Signalintensität zugeordnet und das Fluoreszenzanregungsspektrum gemessen werden.

Der Minimierung des Laserstreulichts wurde in dieser Arbeit hohe Bedeutung beigemessen. Dieses entsteht zum Beispiel, wenn Laserlicht an metallische Kanten in der Apparatur auftritt oder auch bei der Ein- und Auskopplung desselben durch die Brewster-Fenster an der Apparatur (siehe Abbildung 4.1) und auf die Photokathode des PMT abgebildet wird. Deshalb wurden zum einen Metalloberflächen um den Detektionsbereich in der Nachweiskammer großflächig mit mattschwarzer, nicht fluoreszierender Farbe bedeckt. Zum anderen wurde der Laserstrahl nach dem Eintritt bzw. vor dem Austritt aus der Apparatur durch mehrere mattschwarze Aluminium-Konen geleitet, die den Strahlengang des Farbstofflasers in der Apparatur definieren. Dadurch werden Reflektionen an Edelstahl-Kanten weitestgehend verhindert. Der Laserstrahl wird zudem mithilfe eines Teleskops auf einen Strahldurchmesser von ca. 1 mm am Kreuzungspunkt mit dem Molekularstrahl fokussiert. Mit diesen Maßnahmen war es möglich, Fluoreszenzanregungsspektren ohne ein Kantenfilter (Schott RG695), der üblicherweise zwischen die beiden Linsen der Detektionsoptik eingebracht wurde, zu messen. Dies unterscheidet die hier vorgestellten Gasphasenmessungen von früheren Experimenten in superflüssigen Heliumtröpfchen, in denen solche Kantenfilter zur

Reduktion des Laserstreulichts verwendet wurden. Aufgrund des fehlenden Kantenfilters konnte die Signalintensität um etwa den Faktor fünf erhöht werden, da der Hauptteil der Fluoreszenz der Phthalozyanine spektral in der Nähe der Anregungsfrequenz emittiert wird. In Kombination mit sehr niedrigen Intensitäten des Anregungslasers konnte so ein ausreichendes Signal-zu-Rauschen-Verhältnis (S/N-Verhältnis) erreicht werden.

Für Messungen ohne Skimmer wurde ein Nahinfrarot-(NIR)-Filter eingesetzt, das die Schwarzkörperstrahlung der heißen Düse in unmittelbarer Nähe zur Nachweisoptik um etwa den Faktor 40 reduziert und somit die Brillanz der Fluoreszenzsignale deutlich erhöht wird. Experimente ohne Kantenfilter sind nur ohne den Plattenkondensator für Stark-Spektroskopie durchführbar. Die räumliche Nähe der polierten Metalloberflächen des Plattenkondensators zum Kreuzungspunkt zwischen Molekularstrahl und Laserstrahl führt sonst zu unpraktikablen Streulichtpegeln, daher wurde in den Stark-Messungen das Kantenfilter (Schott RG695) verwendet. Bei den Experimenten mit äußerem elektrischen Stark-Feld wurde außerdem ein zweiter Eingangskanal des Photonenzählers belegt, der die Signalintensität des Stark-Spektrums aufnimmt. Somit wird im Messmodus für Stark-Spektren nach jedem Frequenzschritt des Lasers zuerst die Signalintensität ohne Stark-Feld eine Sekunde lang integriert und dann nochmals ebenso lange mit dem Stark-Feld, bevor der nächste Frequenzschritt des Farbstofflasers initiiert wird. Der Plattenkondensator wird dabei mithilfe des Hochspannungsschalters geladen und entladen. Bei der Messung der Stark-Spektren wurde festgestellt, dass die Belegung des zweiten Messkanals dazu führt, dass auf dem ersten Messkanal (ohne Stark-Feld) ein konstanter Versatz der Signalintensität vorliegt, der aber von der angelegten Spannung und nicht von der Stark-Feldstärke abhängt. Dem wurde dadurch begegnet, dass das Diskriminatorlevel des Messkanals für das feldfreie Spektrum erhöht wurde. Infolgedessen wurde der Signalintensitätsversatz auf die Werte in Tabelle 4.1 begrenzt. Diese Werte machen nur für schwache Signalintensitäten unter  $1000 \text{ s}^{-1}$  einen merklichen Unterschied und wurden bei allen Stark-Messungen von den zugehörigen feldfreien Spektren abgezogen.

Tabelle 4.1: Konstanter Signalintensitätsversatz (Offset) auf dem Messkanal des feldfreien Spektrums bei verschiedenen Spannungen  $U_{\text{Stark}}$  der Hochspannungsquelle.

$U_{\text{Stark}} / \text{kV}$	10	15	20	25
Offset / $\text{s}^{-1}$	10	15	25	40

Die wichtigsten experimentellen Parameter werden in der jeweiligen Abbildungsbeschriftung aufgeführt. Das sind: Der Stagnationsdruck ( $P_{\text{He}}$  oder  $P_{\text{Ar}}$ ), die Düsentemperatur  $T_{\text{D}}$ , die Laserintensität nach Abschwächung durch Neutralglasdichtefilter  $I_{\text{L}}$ , der Düsendurchmesser  $d_{\text{D}}$ , der Abstand zwischen Düse und Skimmer ( $x_{\text{DS}}$ ) bzw. Laser ( $x_{\text{DL}}$ ) im ungeskimmtten Aufbau und die Schrittweite des Farbstofflasers  $\Delta\nu$ . Außerdem wird jeweils angegeben, ob die Messung mit oder ohne Skimmer, mit Filtern (RG695-Filter oder NIR-Filter) oder unter Verwendung des Fresnelschen-Rhomboeders durchgeführt wurde.

#### 4.1.4 Chemikalien

In Kapitel 2 wurden die untersuchten Probemoleküle beschrieben. Das sind Pc, Porphin und AlCIPc. Pc wurde von Sigma Aldrich (29,31-H-Phthalocyanine, CAS 574-93-6,

Reinheit 98 %), Porphin von Porphyrin Systems bzw. Frontier Scientific (Porphine, CAS 101600, Reinheit >95 %) und AlClPc (CAS 14154428) von Koch-Light Laboratories Ltd. (Reinheit „pure“), Tokyo Chemical Industry (Reinheit 98 %) und hauptsächlich von Sigma-Aldrich (Reinheit 85 %) bezogen. Die Phthalozyanine und Porphin wurden ohne weitere Aufreinigung verwendet. Um Wassercluster zu erzeugen, wurde bidestilliertes Wasser benutzt. Als Trägergase wurden Helium (He 4.6: 99.996 %) und Argon (Ar 4.6: 99.996 %) von Linde eingesetzt.

## 4.2 Rechnergestützte Analysemethoden

Die Interpretation der spektralen Signaturen, die in hochauflösender, rovibronischer Spektroskopie auftreten, basiert auf deren Simulation. Die zugrunde liegenden Parameter ergeben Informationen über die Struktur und Dynamik des Moleküls in den beteiligten elektronischen Zuständen. Die sich stellende Herausforderung ist, diejenige Parameterkombination zu finden, welche das experimentelle Spektrum am besten wiedergibt.

Die Rotationssignatur eines Moleküls in der Gasphase wird maßgeblich von mindestens zwölf Parametern bestimmt. Dazu gehören:

- Drei Rotationskonstanten des elektronischen Grundzustands ( $A''$ ,  $B''$ ,  $C''$ )
- Drei Rotationskonstanten des elektronisch angeregten Zustands ( $A'$ ,  $B'$ ,  $C'$ )
- Rotationstemperatur  $T_{\text{Rot}}$  bei Boltzmannscher Besetzungsverteilung
- Drei Komponenten ( $\mu_a^{\text{ÜDM}}$ ,  $\mu_b^{\text{ÜDM}}$ ,  $\mu_c^{\text{ÜDM}}$ ) des Übergangsdipolmoment-Pseudovektors im Hauptträgheitsachsensystem des Moleküls
- Residuelle Dopplerverbreiterung im Molekularstrahl als Gaußanteil ( $\nu_D$ ) bzw. Lebensdauererweiterung als Lorentzanteil ( $\nu_L$ ) am Voigt-Profil einzelner Rotationsübergänge

Ein weiterer Parameter, der allerdings nur die spektrale Position der Rotationssignatur festlegt, ist die Frequenz des elektronischen Bandenursprungs ( $\nu_0$ ). Zusätzlich können je nach molekularem System noch andere Parameter relevant werden. So kann beispielsweise Dehnungskonstanten ( $S_0$  und  $S_1$ ), Parametern der inneren Rotation oder Axis-switching-Winkeln in schwach gebundenen Systemen, wie van-der-Waals-Clustern, große Bedeutung zukommen. Damit wird klar, dass es sich bei der Analyse hochaufgelöster elektronischer Spektren um ein hochdimensionales Optimierungsproblem und damit um eine äußerst komplexe Herausforderung handelt. Dies wurde bereits in der Literatur diskutiert und es kristallisierten sich dabei zwei gangbare Analysemethoden heraus. Zuerst wurde in den 1980er Jahren in der Gruppe von D. H. Levy ein Algorithmus entwickelt, mit dem stark überlappende rovibronische Spektren analysiert werden können [HBL84, PL86]. Das Qualitätskriterium, welches jeder Simulation zugeordnet wird, resultiert aus der Kreuzkorrelation des experimentellen Spektrums mit einer Simulation, weshalb diese Methode als *correlation automated rotational fitting* (CARF) bezeichnet wird. Es sind aber auch andere Übereinstimmungsmaße einsetzbar. Diese Methode wurde etwas später von der Gruppe um H. J. Neusser sowie unabhängig davon in der Gruppe von A. Hese weiterentwickelt. Eine detaillierte Beschreibung des CARF-Verfahrens ist in [Hel98] zu finden. Diese Methode wurde auf größere Systeme und van-der-Waals-Cluster angewendet

[HVN97, Hel98, HH06]. Die Kreuzkorrelation kann mit verschiedenen Optimierungsalgorithmen maximiert werden.

Die zweite Methode wurde von W. L. Meerts entwickelt und in der Gruppe von M. Schmitt vornehmlich an kleineren Molekülen mit durchschnittlichen Rotationskonstanten von mindestens 500 MHz erfolgreich angewendet. Dabei kommen evolutionäre Algorithmen zur Optimierung eines definierten Qualitätskriteriums bzw. einer sogenannten Kosten-Funktion zum Einsatz [MS06, SM11]. Letztere kann beispielsweise das quadrierte Residuum zwischen Simulation und Experiment sein [Wil17]. Evolutionäre Algorithmen orientieren sich bei der Variation der Parameterkombinationen an natürlichen Prozessen wie Mutation, Reproduktion und Selektion. Zwar konnte auch an vereinzelt Beispielen die Anpassung von Simulationen an spektral stark überlappende Rotationsübergänge oder Bandenspektren demonstriert werden [MS06], dennoch wurde diese Methode bisher hauptsächlich für kleinere Moleküle mit linienaufgelösten Spektren eingesetzt.

### Analysealgorithmus

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Python-Analysesoftware entwickelt, welche für die Interpretation der hochaufgelösten elektronischen Spektren der Phthalozyanine und des Porphins eingesetzt wurde. Diese ist angelehnt an den CARF-Algorithmus. Die wesentlichen Aspekte des Programmablaufs sind überblicksartig in Abbildung 4.6 dargestellt. Eine auf den jeweiligen Anwendungsfall zugeschnittene Beschreibung des Verfahrens erfolgt dann an entsprechenden Stellen.

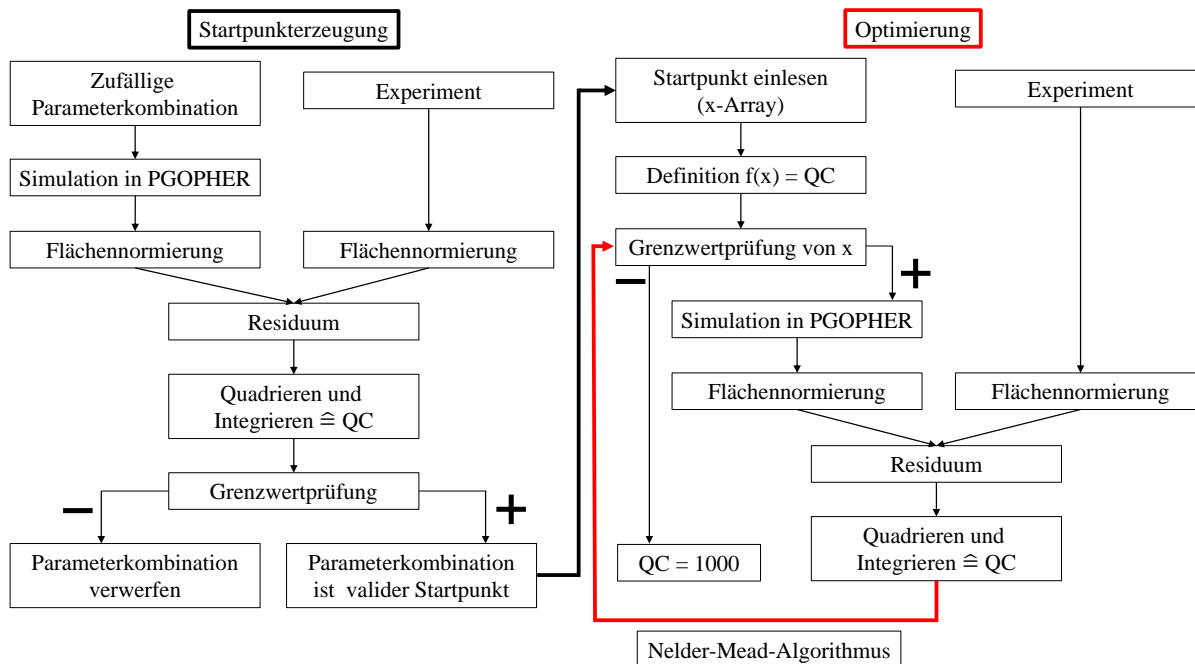


Abbildung 4.6: Schematischer Programmablauf des modifizierten CARF-Verfahrens zur Analyse hochaufgelöster elektronischer Spektren.

Die linke Seite in Abbildung 4.6, zeigt das Schema zur Erzeugung der Startpunkte für die Optimierung der Simulationen. Dieser Startpunkterzeugung gehen heuristische Versuche zur Simulation des experimentellen Spektrums unter Einbeziehung von Informationen aus etwaigen quantenchemischen Rechnungen voraus, um den mehrdimensionalen Parameterraum sinnvoll einzugrenzen. Damit können zum Beispiel  $\nu_D$  und  $\nu_L$  als Fit-Parameter ausgeschlossen werden, da deren Werte meist schon aus der Messgeometrie bzw. der empirischen Analyse der Rotationssignatur hervorgehen. Innerhalb dieser eingegrenzten Bereiche werden nun zufällige Parameterkombinationen gebildet. Dazu wird der jeweilige Parameterwertebereich in eine beliebige Anzahl an Punkten diskretisiert (z.B. Parameterwertebereich von 1 bis 21 mit 11 Punkten: 1, 3, 5, ..., 21). Eine Parameterkombination entsteht dann aus einem zufälligen Punkt aus jedem Parameterwertebereich. Je empfindlicher die spektralen Signaturen auf Änderungen eines Parameters reagieren, umso größer wurde die Anzahl der diskreten Punkte festgesetzt. Um die zu dieser Parameterkombination gehörende Simulation zu berechnen, wird das frei verfügbare Programm PGOPHER von C. Western verwendet [Wes17]. Dabei werden die zufällig ausgewählten Parameterwerte in eine .pgo-Datei (Masterfile) eingesetzt und die cmd-Version des PGOPHER-Programms über eine .bat-Datei, die von Matthias Kawalek im Rahmen seiner Masterarbeit erstellt wurde, ausgeführt. Das Masterfile beinhaltet neben den Variablenbezeichnungen der Parameter, die dann mit den entsprechenden Zufallswerten zu ersetzen sind, auch weitere Einstellungen, die nicht variiert werden. So ist darin beispielsweise die Symmetrie des Rotatormodells oder die maximal zu berücksichtigende Rotationsquantenzahl ( $J_{\max}$ ) definiert. Auch der Spektralbereich der Simulation und die Anzahl der Messpunkte werden darin festgelegt. Diese Werte entstammen dem experimentellen Spektrum.

Die folgenden Programmschritte zielen darauf ab, der zufällig zusammengestellten Parameterkombination ein Maß für dessen Übereinstimmung mit dem Experiment zuzuordnen. Dazu wird zunächst das Spektrum der entsprechenden Simulation auf dessen Fläche entlang der Wellenzahlenachse normiert. Analog wird für das experimentelle Spektrum vorgegangen. Im Anschluss daran wird die Differenz zwischen dem Experiment und der Simulation gebildet (Residuum). Das quadrierte und über den betrachteten Spektralbereich integrierte Residuum ergibt eine Zahl, die als Qualitätskriterium (engl. quality criterion: QC) der Parameterkombination herangezogen werden kann. Eine hohe Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation bedeutet demnach einen niedrigen QC-Wert. Die Definition des Qualitätskriteriums unterscheidet sich folglich vom ursprünglichen CARF-Verfahren, welches auf der Kreuzkorrelation zwischen der Simulation und dem Experiment als Übereinstimmungsmaß beruht. In späteren Versionen des Programms (siehe Kapitel 9), wurde außerdem die Option implementiert, den QC-Wert in kleineren Spektralbereichen zu berechnen und mit individueller Gewichtung in den QC-Wert der Simulation einfließen zu lassen. Damit ist es möglich, bestimmte Bereiche der Simulation stärker zu gewichten oder auszuschließen. Dies ist dann relevant, wenn einzelne Spektralbereiche mit hoher Sensitivität für die molekularen Parameter vorliegen. Eine weitere Ergänzung stellt die Möglichkeit zur diskreten Verschiebung der Simulation relativ zum Experiment dar. Dabei wird das simulierte Spektrum auf der Wellenzahlenachse um eine definierte Anzahl von Schritten, deren spektrale Breite durch die Schrittweite im Experiment gegeben ist, hin und her verschoben. Zu jedem Verschiebungsschritt wird das Qualitätskriterium berechnet und das Maximum als QC-Wert der Parameterkombination ausgegeben. Dieses Vorgehen entspricht einer Variation des  $\nu_0$ -Parameters und ist dann nützlich, wenn beispielsweise  $\nu_0$  nicht genau

aus den heuristischen Vorversuchen ermittelt werden kann, oder wenn im Wertebereich der Parameter eine signifikante spektrale Verschiebung der Rotationssignatur bei Veränderung derselben resultiert.

Nachdem so der Parameterkombination ein Qualitätskriterium zugewiesen wurde, erfolgt eine Grenzwertprüfung. Das bedeutet, dass der QC-Wert einen gewissen Zahlenwert unterschreiten muss, um als valider Startpunkt der Optimierungsroutine akzeptiert zu werden. Wird diese Bedingung nicht erfüllt, so wird die Parameterkombination verworfen. Dieses Vorgehen soll verhindern, dass extrem ungünstige zufällige Parameterkombinationen in die zeitaufwändigere Optimierung aufgenommen werden, da diese im Durchschnitt auch zu schlechteren Endpunkten führen. Die dadurch verlängerte Zeit der Startpunkterzeugung wird durch die verkürzte Dauer der gesamten Optimierung aller Startpunkte bei weitem kompensiert. Um doppelte Berechnung von Parameterkombinationen zu vermeiden, wurden die zugehörigen Zahlenwerte in einer separaten Datei gesammelt und jede neue Parameterkombination mit den Einträgen in der Liste verglichen. Üblicherweise wurde dieser Algorithmus solange wiederholt, bis 996 valide Startpunkte erzeugt wurden. Im zweiten Schritt werden diese Parameterkombinationen als Startpunkte der Optimierungsroutine verwendet. Die Optimierung basiert dabei auf der Methode von J. Nelder und R. Mead [NM65], die auch als Downhill-Simplex-Verfahren bezeichnet wird. Dieses Verfahren ist in der SciPy-Bibliothek [Vea20] implementiert. Dabei wird ein sogenanntes Simplex mit  $n+1$  Ecken auf der  $n$ -dimensionalen Hyperfläche erstellt. Das Simplex ist ein  $n$ -dimensionales Polytop, also eine Art Vieleck in  $n$ -Dimensionen. Im vorliegenden Fall sind häufig sieben oder acht Fit-Parameter (sechs Rotationskonstanten und ein bis zwei Winkel des Übergangsdipolmoments im Hauptträgheitsachsensystem) beteiligt, sodass meist acht oder neun Simplex-Ecken nötig sind. Jede Ecke des Simplex entspricht einer Parameterkombination ( $x$ ) und dem zugehörigen Wert der Kosten-Funktion  $f(x)$ . Von einem Startpunkt ( $x$ ) ausgehend, werden die Simplex-Ecken anhand festgelegter Veränderungen der Parameterwerte in  $x$  automatisch erzeugt (siehe auch Dokumentation von `scipy.optimize.minimize`). Um die Kosten-Funktion  $f(x)$  zu minimieren, werden dann die Simplex-Ecken entweder reflektiert, expandiert, kontrahiert oder komprimiert, je nach Funktionswert  $f(x)$  der jeweiligen Ecke. Diese Operationen werden solange fortgeführt, bis die Kosten-Funktion und die Parameterwerte das zugehörige Abbruchkriterium (`fatol` bzw. `xatol`) erreicht haben. Da `fatol` und `xatol` als absolute Werte angegeben werden, müssen die Parameter ( $x$ ) auf den Bereich  $[0,1]$  normiert werden. Null steht dabei für die untere Grenze des festgelegten Parameterwertebereichs und eins für die obere Grenze. Folglich bezieht sich beispielsweise ein Abbruchkriterium von `xatol = 0.001` darauf, dass der Parameter um 0.1 % der Ausdehnung des Parameterbereichs schwanken darf. Der Wert der Kosten-Funktion der Simplex-Ecken, also der Parameterkombinationen, ist das Qualitätskriterium der Simulation. Um zu garantieren, dass das Simplex in den vorgegeben Parameterwertebereichen bleibt, werden die einzelnen Simplex-Ecken hinsichtlich etwaiger Abweichungen der Parameterwerte daraus überprüft. Liegt ein Parameterwert in einer Parameterkombination außerhalb des definierten Grenzwerts, so wird dieser Parameterkombination ein QC-Wert von 1000 zugeordnet. Infolgedessen wird dieses Parameterset als hochgradig unpassend deklariert und das Simplex bewegt sich wieder zurück in den festgelegten Parameterwertebereich. Ist die Grenzwertprüfung positiv, so ist das Qualitätskriterium in Analogie zur Startpunkterzeugung als das Integral über die quadrierte Differenz (Residuum) zwischen dem flächennormierten Experiment und der flächennormierten Simulation definiert. Die Parameterkombinationen werden solange nach den oben genannten Operationen variiert, bis sich das Qualitätskriterium



um weniger als den *fatol*-Wert verändert. Es sei angemerkt, dass der Endpunkt der Optimierung nicht zwangsläufig die Parameterkombination mit dem kleinsten QC-Wert repräsentiert, da das Downhill-Simplex-Verfahren immer auch (schlechtere) Punkte um das vermeintliche Optimum abtastet, um dieses besser zu lokalisieren. Ein Problem bei dieser Art der Optimierung ist, dass das Verfahren anfällig für die Konvergenz zu lokalen Minima ist. Dem wurde hier mit der wiederholten Ausführung der Optimierungsroutine mit vielen, nach QC-Wert vorselektierten Startpunkten begegnet. Der für diese Vorselektion geeignete QC-Wert wurde durch Betrachtung der Korrelation der QC-Werte von Start- und Endpunkten der Optimierung für 100 zufällige Startpunkte sowie der praktisch benötigten Zeit für die Startpunkterzeugung abgeschätzt.

Weiterhin ist es von Bedeutung, zu den Parameterwerten des Optimums eine Fehlerabschätzung durchzuführen. Dies kann beispielsweise durch die Variation einzelner Parameter erreicht werden, wobei alle übrigen Parameter fixiert sind. Dieses Vorgehen hat den Nachteil, dass etwaige Abhängigkeiten der Parameter nicht berücksichtigt werden. Eine weitere Möglichkeit der Fehlerabschätzung stellt die Bestimmung der Variation der Parameterkombinationen durch visuellen Vergleich zwischen Simulationen mit höheren QC-Werten, also geringerer Übereinstimmung, und dem Experiment dar. Die Ausdehnung des entsprechenden Parameterwertebereichs für alle Simulationen, die im Laufe der Optimierung der 996 Startpunkte ausgewertet wurden und ein Qualitätskriterium bei dem als visuelle Abweichung definierten Wert aufweisen, ergeben dann die Fehlerabschätzung.

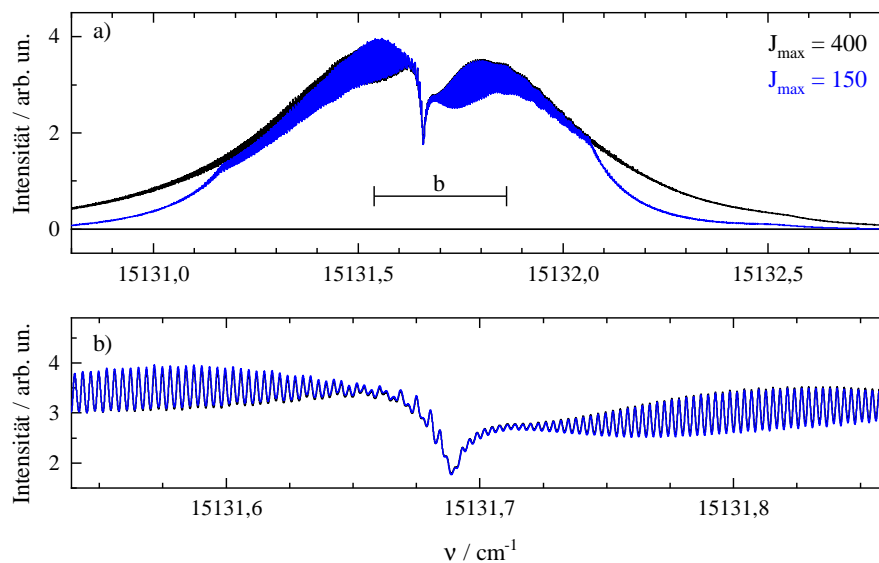


Abbildung 4.7: Vergleich zweier Simulationen mit verschiedenen maximalen Rotationsquantenzahlen ( $J_{\max}$ ) über die gesamte spektrale Bandenform (Panel a) und den zentralen Ausschnitt in Panel b). Die Simulationen wurden jeweils auf die Fläche des Spektrums in Panel b) normiert.

Typische Werte der Abbruchkriterien ( $x_{\text{atol}} = 0.001$ ,  $f_{\text{atol}} = 0.001$ ) erfordern durchschnittlich etwa 200 Iterationen pro Startpunkt. Somit ergibt sich eine grobe Gesamtzahl von  $200 \cdot 10^3$  Simulationen für die Analyse eines Experiments. Um diese große Zahl an Simulationen in praktikabler Zeit auf einem gewöhnlichen Desktop-PC (Intel® Core™ i5-9500CPU @ 3.00 GHz, 6 Kerne, 8 GB RAM) abarbeiten zu können, mussten beschleunigende Maßnahmen ergriffen werden. So wurde die maximale Anzahl der J-Zustände

( $J_{\max}$ ) am betrachteten Spektralbereich des Experiments ausgerichtet. Wird beispielsweise nur der zentrale Teil um den Q-Zweig analysiert, genügt meist  $J_{\max} = 150$ . Dies ist in Abbildung 4.7 veranschaulicht. Darin sind zwei beliebige Simulationen mit unterschiedlichen  $J_{\max}$ -Werten aber ansonsten identischen Parametern gezeigt. In Panel a) wird ersichtlich, dass sich die spektrale Bandenform für  $J_{\max} = 150$  (blaues Spektrum) in den äußeren Bereichen von derselben für  $J_{\max} = 400$  unterscheidet. Die energetisch höher liegenden Zustände werden im blauen Spektrum nicht berücksichtigt. Folglich treten auch die damit möglichen Übergänge nicht im Spektrum auf. Nahe des spektralen Zentrums der Simulation spielt der Unterschied in  $J_{\max}$  allerdings keine Rolle mehr, wie in Panel b) deutlich wird. Für die Beschreibung der vollständigen spektralen Bandenform bis in die Randbereiche sind für die hier gemessenen Spezies im Molekularstrahl Rotationszustände bis  $J_{\max} \approx 800$  zu berücksichtigen.

Des Weiteren ist der Rechenaufwand umso geringer, je höher die Symmetrie des untersuchten Rotatormodells ist. So wurde zum Beispiel bei der Analyse des hochaufgelösten elektronischen Spektrums des Pc (Kapitel 5) und des Porphins (9)  $D_{2h}$ -Punktgruppensymmetrie festgelegt. Es sei allerdings betont, dass mit dieser Prämisse die Wertebereiche der Rotationskonstanten nicht eingeschränkt werden. Das heißt, es ist trotz  $D_{2h}$ -Symmetrie möglich, eine Kombination aus Rotationskonstanten zu erhalten, die ein nicht-planares Rotatormodell widerspiegelt. Die Wahl der Punktgruppensymmetrie beeinflusst jedoch die Auswahlregeln (siehe Kapitel 3). Es sind zum Beispiel keine c-Typ-Übergänge erlaubt, wenn  $D_{2h}$ -Symmetrie vorausgesetzt wird. Falls allerdings der Einfluss von c-Typ-Übergängen bereits ausgeschlossen werden kann (cf. Diskussion von Abbildung 5.13), hat die Vorgabe von  $D_{2h}$ -Symmetrie keine Auswirkungen auf die spektrale Bandenform. Eine weitere wichtige Maßnahme zur Zeitersparnis war die Parallelisierung des in Abbildung 4.6 gezeigten Programmablaufs. Damit konnten mehrere Schritte gleichzeitig auf den sechs einzelnen Prozessorkernen des zur Verfügung stehenden Rechners ausgeführt werden. Dies erhöht die Effizienz der Analysesoftware erheblich und trägt maßgeblich zum Erfolg der Analyse bei, weil damit wesentlich mehr Simulationen in gleicher Zeit berechnet werden können. Die Umsetzung dieser Strategien führte zu einer gesamten Rechendauer von ca. 40 bis 50 Stunden für die Analyse eines experimentellen Spektrums des Pc bzw. des Porphins. Für Systeme, die nur  $C_1$ -Symmetrie erlauben (z.B.  $\text{Pc}-(\text{H}_2\text{O})_1$ ), ist in etwa die dreifache Zeit einzuplanen. Nach Beendigung der Analyse werden die Simulationen mit den besten Qualitätskriterien aus der Optimierung aller Startpunkte bezüglich ihrer Anpassung an das experimentelle Spektrum visuell überprüft. Dieser Schritt ist notwendig, da Simulationen, die nur abschnittsweise mit dem Experiment übereinstimmen (dort aber sehr gut) zu einem ähnlichen Qualitätskriterium führen können wie solche, deren (kleine) Abweichungen sich über den gesamten betrachteten Spektralbereich erstrecken. Die so identifizierte beste Simulation und die zugehörige Parameterkombination stellen das Fit-Ergebnis dar. Es sei an dieser Stelle betont, dass eine hohe Übereinstimmung zwischen der Simulation und dem Experiment generell kein Beweis dafür ist, dass die zugehörigen Parameter der Realität im Molekül entsprechen. Dazu müsste gezeigt werden, dass diese Simulation das globale Optimum unter Berücksichtigung aller Parameter repräsentiert. Folglich ist das Fit-Ergebnis als mögliche Beschreibung der experimentell gemessenen Spektren zu verstehen.

In den beiden vorangegangenen Abschnitten wurden die Details des experimentellen Aufbaus und der Analyse der damit erhaltenen Daten erläutert. Die nachfolgenden Kapitel widmen sich nun der Präsentation und Interpretation der Resultate, welche mit diesen Methoden erzielt wurden.

# 5 Pc im Molekularstrahl

Dieses Kapitel befasst sich mit der Beschreibung und Analyse des hochaufgelösten Fluoreszenzanregungsspektrum des Pc im Molekularstrahl. Zunächst liegt im ersten Abschnitt das Hauptaugenmerk auf der Untersuchung heißer Banden und vibronischer Resonanzen. Da die vibronische Spektroskopie des Pc bereits ausgiebig in der Literatur [FHL80, FHL81, MB87b, CYK00] beschrieben worden ist, werden hier Gemeinsamkeiten und Unterschiede zu vorangegangenen Studien hervorgehoben. Darauf folgt die Analyse der Rotationsfreiheitsgrade des Pc anhand des elektronischen Bandenursprungs ( $0_0^0$ -Übergang). Diese beinhaltet die Simulation der Rotationssignatur im elektronischen Spektrum des Pc und deren Interpretation sowie die experimentelle Stark-Spektroskopie des Pc in der Gasphase.

## 5.1 Das Fluoreszenzanregungsspektrum in der Übersicht

Abbildung 5.1 zeigt zwei Fluoreszenzanregungsspektren von Pc im Molekularstrahl. Darin ist die integrale Fluoreszenzintensität auf der Ordinate gegen die Wellenzahl des Farbstofflasers auf der Abszisse aufgetragen. Der Spektralbereich von  $14900\text{ cm}^{-1}$  bis  $15900\text{ cm}^{-1}$  entspricht  $1000\text{ cm}^{-1}$ . Im oberen Teil wurde Pc in einen Heliumdüsenstrahl mit vergleichsweise hohem Trägergasdruck von  $P_{\text{He}} = 25\text{ bar}$  eingesät und im Abstand von ca. 6 mm zur Düsenöffnung mit dem Farbstofflaser angeregt. Das Spektrum im unteren Teil hingegen zeigt eine Messung an Pc in einer Argonexpansion mit relativ niedrigem Druck von 180 mbar unter Verwendung eines Skimmers und mit dem Kreuzungspunkt des Molekularstrahls und des Lasers im Abstand von 140 mm zur Düse. In beiden Fällen wird das Signal, welches die höchste Peakintensität aufweist, in Übereinstimmung mit der Literatur [FWL78, FHL80] dem elektronischen Bandenursprung des Pc zugeordnet. Sowohl im oberen als auch im unteren Spektrum ist jeweils der Bereich blauverschoben zum  $0_0^0$ -Übergang vergrößert dargestellt, um die extrem schwachen vibronischen Banden sichtbar zu machen. Die kontinuierliche Abnahme des Signaluntergrunds über den gemessenen Spektralbereich im oberen Teil von Abbildung 5.1 ist mit der Abnahme der Laserintensität über das Emissionsprofil des DCM-Farbstoffs zu erklären.

In Tabelle 5.1 sind die Frequenzpositionen aller scharfen Signale im Fluoreszenzanregungsspektrum des Pc mit Helium als Trägergas mit einer relativen Intensität von über 0.1% bezogen auf den elektronischen Bandenursprung aufgelistet. Außerdem sind diese darin den Wellenzahlen der entsprechenden Übergänge aus Fitch et al. [FHL80] und Menapace et al. [MB87b] gegenübergestellt. Die hier gezeigten Messungen reproduzieren die intensiven Signale, welche bereits von Fitch et al. [FHL80] gemessen werden konnten. Allerdings sind hier einige zusätzliche Signale vor allem in spektraler Nähe zu intensiveren Peaks beobachtet worden, welche in der zitierten Arbeit aufgrund der niedrigeren spektralen Auflösung nicht zu unterscheiden sind. Dass bei Menapace et al. [MB87b] hingegen mehr Signale gefunden wurden, hängt mit der Laserintensität zusammen und wird weiter unten erklärt. In der rechten Spalte von Tabelle 5.1 erfolgt die Zuordnung einiger vibronischer Resonanzen, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit gemessen wurden, zu irreduziblen Darstellungen

der Schwingungsmoden des Pc. Diese wurde aus [MB87b] und [PJ99] übernommen. Hier sei das Signal bei  $15163.02(7) \text{ cm}^{-1}$  hervorgehoben. Dieses wird dem Oberton einer out-of-plane Schwingungsmode zugeordnet, die in Menapace et al. [MB87b] ausgehend von einer Normalmodenanalyse des Pc als Schmetterlings-Mode (Modenbezeichnung in [MB87b]: A) identifiziert wurde. Dabei schwingen zwei gegenüberliegende Isoindol-Gruppen des Pc aus der Ebene des Moleküls und die benachbarten Isoindol-Gruppen in entgegengesetzte Richtung. Diese Schwingungsmode des Pc weist nach der Rechnung in [MB87b] die kleinste Schwingungsfrequenz ( $14.8 \text{ cm}^{-1}$ ) auf. Weitere Signale, die mit dieser Schwingungsmode in Verbindung stehen, werden im Folgenden diskutiert.

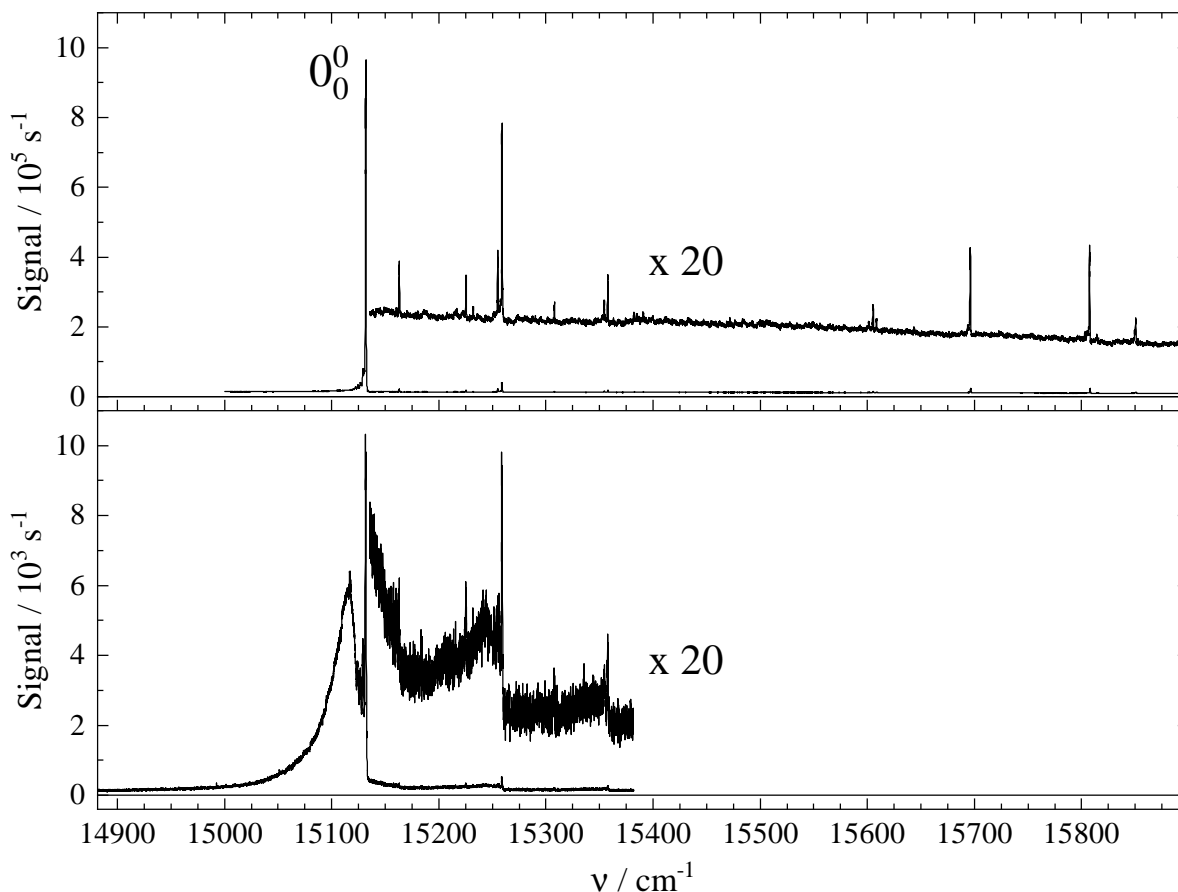


Abbildung 5.1: Fluoreszenzanregungsspektrum des Pc mit Helium (oben) und Argon (unten) als Trägergas.  $0_0^0$  bezeichnet den elektronischen Bandenursprung. Die Signalintensitäten sind im Spektralbereich ab  $15135 \text{ cm}^{-1}$  nochmal darüber um den Faktor 20 vergrößert dargestellt.

Oben:  $P_{\text{He}} = 25 \text{ bar}$ ,  $T_{\text{D}} = 508 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $I_{\text{L}} = 2.5 - 0.5 \text{ mW}$  (Anfang bis Ende),  $d_{\text{D}} \approx 25 \text{ } \mu\text{m}$ ,  $\Delta x_{\text{DL}} = 6 \text{ mm}$ ,  $\Delta\nu = 2 \text{ GHz}$ , ohne Skimmer, mit NIR-Filter.  
 Unten:  $P_{\text{Ar}} = 180 \text{ mbar}$ ,  $T_{\text{D}} = 451 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $I_{\text{L}} = 5.5 - 2.2 \text{ mW}$  (Anfang bis Ende),  $d_{\text{D}} \approx 240 \text{ } \mu\text{m}$ ,  $\Delta x_{\text{DS}} = 35 \text{ mm}$ ,  $\Delta\nu = 2 \text{ GHz}$ , mit Skimmer.

In Abbildung 5.1 können zwei Signalgruppen unterschieden werden. Zum einen sind im oberen Spektrum durchweg spektral scharfe Signale mit einer vollen Halbwertsbreite (FWHM) von unter  $1 \text{ cm}^{-1}$  zu erkennen, die spektral rotverschoben zum intensiven elektronischen Bandenursprung und mit sehr schwacher Signalintensität blauverschoben dazu zu messen sind. Zum anderen werden diese scharfen Signale jeweils von sehr

Tabelle 5.1: Resonanzfrequenzen  $\nu$ , Verschiebungen  $\Delta\nu$  und Intensitäten  $I_{\text{rel}}$  relativ zum elektronischen Bandenursprung aus dem Fluoreszenzanregungsspektrum des Pc aus dem oberen Teil der Abbildung 5.1, Gegenüberstellung zu den Ergebnissen aus [FHL80] ( $\nu_{\text{FHL}}$ ) bzw. [MB87b] ( $\nu_{\text{MB}}$ ) und Zuordnung einiger der hier gemessenen Signale. oop steht für out-of-plane-Schwingungsmoden, ip für in-plane-Schwingungsmoden. SQ bedeutet Sequenzbande und OT Oberton. Die Signalintensitäten wurden aus Gauß-Fits der jeweiligen Signale bestimmt (vgl. Abbildung 5.9).

$\nu / \text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu / \text{cm}^{-1}$	$I_{\text{rel}} / \%$	$\nu_{\text{FHL}} / \text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{MB}} / \text{cm}^{-1}$	Zuordnung
-	-	-	15038	-	-
15119.66(23)	-12.1(3)	0.7	-	-	$A_5^5$
15122.18(20)	-9.5(3)	1.8	-	-	$A_4^4$
15124.57(17)	-7.2(2)	3.0	-	-	$A_3^3$
15126.78(7)	-4.9(1)	4.3	-	-	$A_2^2$
15129.25(7)	-2.5(1)	10.9	-	-	$A_1^1$
15131.72(7)	0	100	15132	15131.8	$0_0^0$
15160.58(27)	28.9(3)	0.1	-	-	$A_1^3$
15163.02(7)	31.3(1)	0.7	-	15163.0	$A_0^2$ [MB87b]
-	-	-	-	15183.6	-
-	-	-	15190	15193.9	-
-	-	-	-	15203.2	-
-	-	-	-	15215.6	-
-	-	-	-	15217.2	-
15225.37(7)	93.6(1)	0.6	15226	15225.8	$b_{2g}$ [PJ99]
-	-	-	-	15228.0	-
15232.37(7)	100.4(1)	0.2	-	15232.4	oop OT [MB87b]
15255.00(7)	123.3(1)	0.9	-	-	SQ
15259.01(7)	127.3(1)	2.9	15259	15258.7	$a_g$ ip [MB87b]
-	-	-	-	15273.5	-
-	-	-	-	15290.5	-
-	-	-	-	15295.5	-
15307.73(7)	176.0(1)	0.2	15308	15307.8	$b_{1g}$ oop OT [MB87b]
-	-	-	15313	-	-
15352.64(37)	220.9(4)	0.2	-	-	SQ
15354.63(7)	222.9(1)	0.4	-	-	SQ
15357.86(7)	226.1(1)	0.7	15358	-	$a_g$ ip [PJ99]
15382.31(20)	250.6(3)	0.1	-	-	-
15385.02(23)	253.3(3)	0.1	-	-	$a_g$ ip [PJ99]
15391.05(23)	259.3(3)	0.1	-	-	-
15601.52(17)	469.8(2)	0.1	-	-	-
15605.65(7)	473.9(1)	0.4	15602	-	$b_{1g}$ [PJ99]
15608.95(17)	477.2(2)	0.1	-	-	-
15694.33(50)	562.6(6)	0.2	-	-	SQ
15696.49(7)	564.8(1)	1.3	15697	-	$a_g$ ip [PJ99]
15803.60(20)	671.9(3)	0.1	-	-	SQ
15805.63(40)	673.9(5)	0.4	-	-	SQ
15807.99(7)	676.3(1)	1.3	15808	-	$a_g$ ip [PJ99]
15814.49(30)	682.8(4)	0.1	-	-	-
15850.10(23)	718.4(3)	0.2	-	-	SQ
15850.98(7)	719.3(1)	0.3	15852	-	$a_g$ ip [PJ99]

intensiven und spektral breiten ( $\text{FWHM} \approx 25 \text{ cm}^{-1}$ ) Signalbeiträgen auf der roten Seite begleitet, wie unter Verwendung von Argon als Trägergas im unteren Teil der Abbildung deutlich zu sehen ist.

Die experimentelle Beobachtung eines sehr intensiven elektronischen Bandenursprungs gepaart mit äußerst schwachen vibronischen Resonanzen wurde bereits in den Arbeiten aus der Gruppe von D. H. Levy [FWL78, FWL79, FHL80, FHL81] als Resultat nahezu identischer Schwingungspotentiale des Pc im elektronischen Grundzustand und im elektronisch angeregten Zustand interpretiert. Der Grund dafür ist, dass das Überlappintegral (vgl. Gleichung 3.22) der zugehörigen, nahezu identischen Schwingungswellenfunktionen für Übergänge mit  $\Delta v = 0$  annähernd 1 ergibt, während selbiges für Übergänge mit  $\Delta v \neq 0$  verschwindet [Her66, S. 149]. Der entsprechende Franck-Condon-Faktor als das Quadrat dieses Überlappintegrals ergibt somit erlaubte, intensive Übergänge ( $\Delta v = 0$ , z.B. elektronischer Bandenursprung) und verbotene, intensitätsschwache Übergänge ( $\Delta v \neq 0$ , z.B. vibronische Anregungen). Diese Interpretation wurde auch mit dispergierten Emissionsmessungen von Pc im Molekularstrahl untermauert [FHL81]. Damit konnte gezeigt werden, dass die Frequenzpositionen der vibronischen Signale des Grundzustands bis auf eine kleine spektrale Rotverschiebung, die eine etwas niedrigere Schwingungsfrequenz im  $S_1$  nahelegt, mit denen des Fluoreszenzanregungsspektrums übereinstimmen. Beispielsweise beträgt diese Rotverschiebung  $7 \text{ cm}^{-1}$  für die Schwingung mit einer Frequenz von  $565 \text{ cm}^{-1}$ , also etwa 1%.

### 5.1.1 Kühlung versus Clusterbildung mit dem Trägergas

Die spektral breiten Signalbeiträge wurden bereits von Fitch et al. heißen Banden zugeordnet, da deren relativer Anteil mit zunehmendem Trägergasdruck, bei Fitch et al. nur Helium, und damit effektiverer Kühlung des Pc im Molekularstrahl abnimmt [FHL80]. Im Allgemeinen muss bei eingesäten Molekularstrahlen besonders mit großen Molekülen und schwereren Edelgasen als Helium auch die Möglichkeit der van-der-Waals-Clusterbildung berücksichtigt werden. Diese treten in der Regel rotverschoben zum elektronischen Bandenursprung auf, da diesen hauptsächlich London-Dispersionswechselwirkung zugrunde liegt [McR57, LHP57, Lip65]. Inwiefern die Kühlung von Pc und die Clusterbildung mit dem Trägergas für den spektral breiten Signalbeitrag eine Rolle spielen, wird im Folgenden erläutert.

Die Beobachtung von Fitch et al. bei verschiedenen Stagnationsdrücken an Helium ist in Abbildung 5.2 a) nochmals reproduziert worden. Ferner ist in Abbildung 5.2 dargestellt, wie sich der spektral breite Signalbeitrag mit dem Argondruck (Panel b)) und der Laserintensität (Panel c)) für Pc mit Argon als Trägergas verändert. In jeder Teilabbildung ist dabei stets der Spektralbereich von  $15000 \text{ cm}^{-1}$  bis zum elektronischen Bandenursprung gezeigt. Die einzelnen Spektren sind jeweils untergrundkorrigiert und auf die Peakintensität des  $0_0^0$ -Übergangs normiert worden. Dadurch wird deutlich, dass der relative Anteil des spektral breiten Signalbeitrages von den experimentellen Rahmenbedingungen abhängt.

Aus Teil b) in Abbildung 5.2 wird ersichtlich, dass bei Erhöhung des Argondrucks von 130 mbar auf 200 mbar der relative Anteil des spektral breiten Signals zunächst abnimmt und sich dessen Maximumposition näher an den elektronischen Bandenursprung heranschiebt. Diese Beobachtungen sind in Übereinstimmung mit dem Verhalten unter Verwendung von Helium als Trägergas (Teil a)). Sie können damit begründet werden,

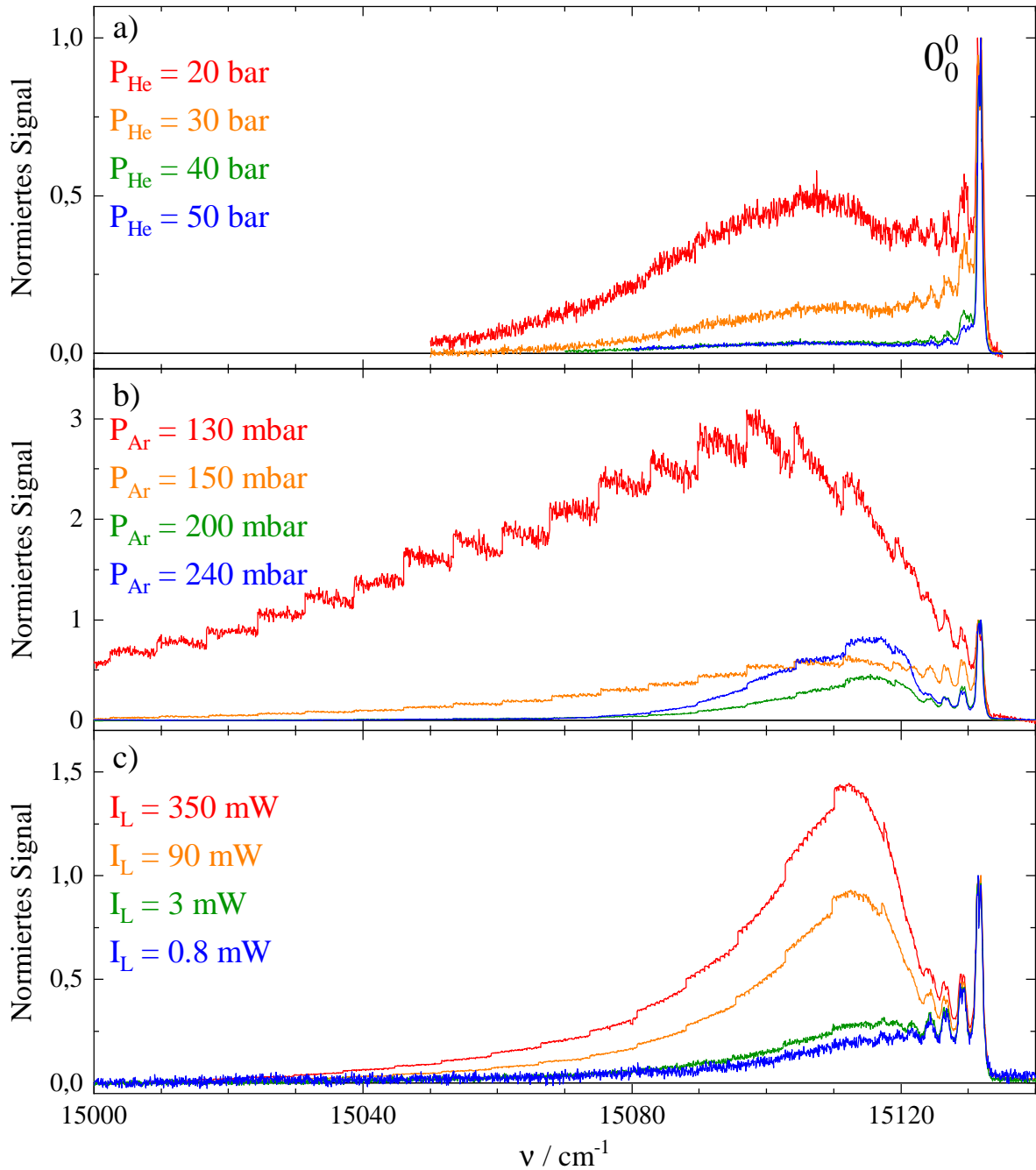


Abbildung 5.2: Abhängigkeit des Fluoreszenzanregungsspektrums von Pc auf der niederfrequenten Seite des elektronischen Bandenursprungs vom Stagnationsdruck mit Helium a) und Argon b) als Trägergas sowie von der Laserintensität c). Die Spektren wurden jeweils untergrundkorrigiert und auf die Peakintensität des  $0_0^0$ -Übergangs normiert. Der stufenförmige Signalverlauf einiger Spektren in b) und c) resultiert aus der Durchstimmung des Farbstofflasers (vgl. Abschnitt 4.1.3).

Panel a):  $P_{\text{He}}$  siehe Legende,  $T_D = 508 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $I_L = 500 \text{ mW}$ ,  $d_D \approx 20 \text{ } \mu\text{m}$ ,  $\Delta x_{\text{DS}} = 24 \text{ mm}$ ,  $\Delta \nu = 2.5 \text{ GHz}$ , mit Skimmer, mit RG695-Filter.

Panel b):  $P_{\text{Ar}}$  siehe Legende,  $T_D = 418 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $I_L = 3.5 \text{ mW}$ ,  $d_D \approx 240 \text{ } \mu\text{m}$ ,  $\Delta x_{\text{DL}} \approx 10 \text{ mm}$ ,  $\Delta \nu = 2 \text{ GHz}$ , ohne Skimmer.

Panel c):  $P_{\text{Ar}} = 140 \text{ mbar}$ ,  $T_D = 396 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $I_L$  siehe Legende,  $d_D \approx 240 \text{ } \mu\text{m}$ ,  $\Delta x_{\text{DL}} \approx 5 \text{ mm}$ ,  $\Delta \nu = 2 \text{ GHz}$ , ohne Skimmer, mit RG695-Filter.

dass in beiden Fällen ein höherer Stagnationsdruck mit einer höheren Anzahl an binären Stößen ( $\propto P$  [Sco88]) und damit effektiverer Kühlung einhergeht. In Abschnitt 3.3 wurde ein weiterer Kühlungsmechanismus beschrieben, der vorwiegend bei schweren Edelgasen (Ar) als Trägergas relevant ist. Dieser basiert auf der Schwingungsprädissoziation von van-der-Waals-Clustern (cf. [AEJ80]). Experimentell wurde dies für Pc in Form von schnellerem IVR im Pc-Ar<sub>1</sub>-Cluster aufgrund der höheren Zustandsdichte durch die zusätzliche van-der-Waals-Schwingungsmode beobachtet [CYK00]. Des Weiteren wurde in jener Studie anhand von dispergierten Emissionsspektren gezeigt, dass Schwingungsprädissoziation des Pc-Ar<sub>1</sub>-Clusters bereits mit einer Überschussenergie von rund  $680\text{ cm}^{-1}$  stattfindet. Somit spielt dieser Kühlungsmechanismus bei Pc eine wichtige Rolle. Reicht hingegen die Schwingungsrelaxation durch Stöße oder die Schwingungsprädissoziation der van-der-Waals-Cluster im Molekularstrahl nicht aus (siehe rote Kurve in Abbildung 5.2 b)), um die angeregten Schwingungszustände des Pc zu depopulieren, nähert sich das Fluoreszenzanregungsspektrum zunehmend dem Absorptionsspektrum von heißem Pc in einer Gaszelle an [FWL78].

Wird der Argondruck auf 240 mbar erhöht (blaue Kurve in Abbildung 5.2 b)), so nimmt der relative Anteil des spektral breiten Signalbeitrags wieder zu, im Gegensatz zu den Ergebnissen mit Helium in Teil a). Das bedeutet, dass bei der Verwendung von Argon als Trägergas ein optimaler Stagnationsdruck existiert (hier 200 mbar, grüne Kurve in 5.2 b)), bei welchem die Intensität des spektral breiten Signals zugunsten des elektronischen Bandenursprungs minimal wird. Der Grund dafür liegt in der Konkurrenz zwischen der Kühlung durch binäre Stöße und der Bildung von van-der-Waals-Clustern von Pc mit dem Trägergas. Dieses Verhalten ist qualitativ in Abbildung 5.3 veranschaulicht.

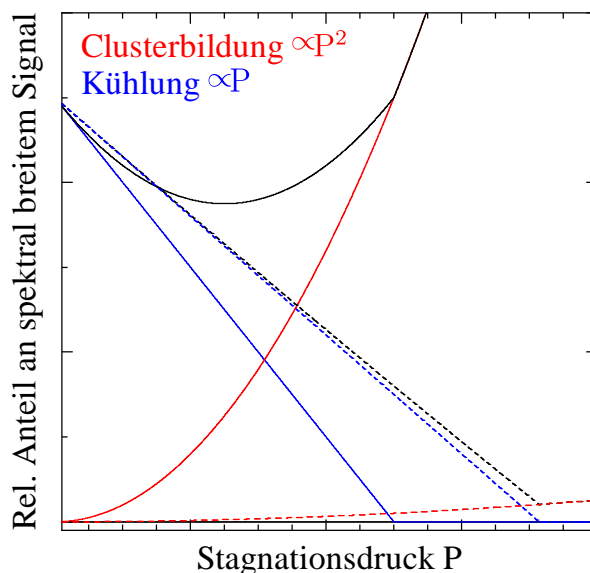


Abbildung 5.3: Schematische Darstellung des Einflusses von Kühlung durch binäre Stöße (blaue Kurven) und von Clusterbildung (rote Kurven) im Molekularstrahl auf den relativen Anteil des spektral breiten Signalbeitrags im Fluoreszenzanregungsspektrum von Pc. Durchgezogene Linien stehen für ein schweres Trägergas wie Argon, gestrichelte Linien für ein leichtes Trägergas wie Helium.



Man betrachte zuerst die durchgezogenen Linien in Abbildung 5.3, welche exemplarisch für Argon als Trägergas angenommen werden. Die blaue Kurve entspricht der direkten Proportionalität zum Stagnationsdruck der Kühlung von Pc im Düsenstrahl durch binäre Stöße mit dem Trägergas. Dementsprechend ist zu erwarten, dass der relative Anteil des spektral breiten Signalbeitrags zunächst linear abnimmt, da die Schwingungszustände des Pc zunehmend gekühlt werden. Wird nun der Stagnationsdruck weiter erhöht, so nimmt der Beitrag der ungekühlten Cluster quadratisch zu (rote Kurve). Insgesamt ergibt sich also mit steigendem Stagnationsdruck zunächst eine Verringerung des relativen Anteils des spektral breiten Signalbeitrags aufgrund besserer Kühlung, bevor jener wieder ansteigt, weil die Clusterbildung überwiegt. Dies erklärt die nicht-monotonen Entwicklung der Signalintensitäten in Abbildung 5.2 Teil b) bei Veränderung des Argondrucks. Sowohl die Steigung der blauen Kurve als auch diejenige der roten Kurve in Abbildung 5.3 hängt von der Beschaffenheit des Trägergases und des Probemoleküls ab. Maßgeblich für die Kühlung durch binäre Stöße ist dabei der sogenannte Geschwindigkeitsschlupf (velocity slip [Sco88]) zwischen Trägergas und Probemolekül. Diese Größe beschreibt den Unterschied in den Geschwindigkeiten der Bestandteile des Molekularstrahls im Reservoir. Ist dieser Unterschied klein, so ist die Schwingungs-Translations-Energieübertragung durch Stöße besonders effizient. Da der Geschwindigkeitsschlupf zwischen Helium ( $1800 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ ) und Pc ( $160 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ ) deutlich größer ist als zwischen Argon ( $570 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ ) und Pc, ist der Betrag der Steigung der gestrichelten blauen Kurve für Helium in Abbildung 5.3 geringer. Die angegebenen Geschwindigkeiten entsprechen der wahrscheinlichsten Geschwindigkeit eines idealen Gases ( $m(\text{He}) = 4 \text{ amu}$ ,  $m(\text{Ar}) = 39.95 \text{ amu}$ ,  $m(\text{Pc}) = 514.54 \text{ amu}$ ) in einem Reservoir mit einer Gleichgewichtstemperatur von  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ . Des Weiteren ist die Clusterbildungstendenz zwischen Pc und Helium niedriger als das für Argon mit Pc der Fall ist. Das liegt an der Polarisierbarkeit  $\alpha$ , welche entscheidend für die Bildung aufgrund von London-Dispersionskräften gebundener Cluster ist. Diese beträgt für Argon  $\alpha(\text{Ar}) = 11 \text{ a.u.}$  [RS85, TV04] und ist damit um den Faktor acht größer als die Polarisierbarkeit von Helium  $\alpha(\text{He}) = 1.4 \text{ a.u.}$  [RS85, TV04]. Daher ist der Beitrag der Clusterbildung von Pc mit Helium als Trägergas (rote gestrichelte Kurve in Abbildung 5.3) äußerst klein. Dies hat zur Folge, dass unter Verwendung hoher Stagnationsdrücke an Helium der spektral breite Signalbeitrag in Form heißer Banden weitestgehend unterdrückt werden kann, bevor Pc-He<sub>n</sub>-Cluster ( $n \geq 1$ ) gebildet werden. Dieses Verhalten wurde von Amirav et al. [AEJ80] für PAH wie Tetracen auch in Kombination mit schwereren Edelgasen (Ar, Kr, Xe) beobachtet. Dabei ist bemerkenswert, dass aufgrund der deutlich größeren isotropen Polarisierbarkeit von Pc ( $\bar{\alpha}(\text{Pc}) = 682 \text{ a.u.}$  [RS06]) im Vergleich zu Tetracen ( $\bar{\alpha}(\text{Tetracen}) = 250 \text{ a.u.}$  [SCC<sup>+</sup>19]) keine vollständige Kühlung des Pc vor der Clusterbildung mit dem Trägergas Argon erreicht werden kann. Mit solch großen Molekülen wie Pc sind daher dem Kühlungsvermögen der schweren Edelgase aufgrund der konkurrierenden Clusterbildung im Molekularstrahl enge Grenzen gesetzt. In Teil c) von Abbildung 5.2 ist zu erkennen, dass bei abnehmender Laserintensität der relative Anteil des spektral breiten Signals ebenfalls verringert wird. Diese Beobachtung suggeriert eine höhere Sättigungsintensität und damit eine kleinere Oszillatorenstärke für den spektral breiten Signalbeitrag im Vergleich zum elektronischen Bandenursprung. Wie oben bereits erläutert wurde, ist wegen der Ähnlichkeit der Schwingungspotentiale im S<sub>0</sub>- und S<sub>1</sub>-Zustand des Pc die Übergangswahrscheinlichkeit für Übergänge mit  $\Delta v \neq 0$  wesentlich kleiner als für  $\Delta v = 0$ . Berücksichtigt man auch die vergleichsweise große Rotverschiebung des spektral breiten Signalbeitrags, so kann es sich dabei nur um Übergänge aus einem angeregten Schwingungsniveau  $v \neq 0$  im S<sub>0</sub>-Zustand handeln, die

der Auswahlregel  $\Delta v < 0$  gehorchen.

Zusammenfassend lässt sich also der Ursprung des spektral breiten Signalbeitrags abhängig vom Stagnationsdruck und der Trägergasart entweder in heißen Banden von Pc unter Verwendung von Helium beziehungsweise Argon unter niedrigem Druck als Trägergas oder von Pc-Ar<sub>n</sub>-Clustern ( $n \geq 1$ ) in Argon unter hohem Druck verorten. Aufgrund des beobachteten Sättigungsverhaltens und der spektralen Rotverschiebung ergibt sich die Auswahlregel  $\Delta v < 0$  für diese heißen Banden.

### 5.1.2 Sequenzbanden, Schwingungstemperaturen und der Pc-He<sub>1</sub>-Cluster

Wie eingangs bereits beschrieben, sind neben dem spektral breiten Signalbeitrag in Abbildung 5.1 auch sehr scharfe Signale ( $\text{FWHM} \leq 1 \text{ cm}^{-1}$ ) zu sehen. Bei Letzteren kann zwischen dem elektronischen Bandenursprung, den dazu rotverschobenen sowie den blauverschobenen Signalen unterschieden werden (siehe Tabelle 5.1). Bereits von Fitch et al. wurde der elektronische Bandenursprung mit einem unstrukturierten und spektral breiten auslaufenden Flügel hin zu kleineren Frequenzen gemessen [FHL80]. Dies wurde mit sogenannten Sequenzbanden in Verbindung gebracht. Sequenzbanden bezeichnen Übergänge aus einem angeregten Schwingungsniveau  $v \neq 0$  im  $S_0$ -Zustand mit der Auswahlregel  $\Delta v = 0$  in den elektronisch angeregten Zustand  $S_1$ . Aus der Rotverschiebung dieser Banden wurde in der Arbeit von Fitch et al. [FHL80] auf eine geringere Schwingungsfrequenz der zugrunde liegenden Schwingungsmode im  $S_1$ -Zustand geschlossen. Diese Hypothese soll mithilfe der im Folgenden gezeigten hochaufgelösten Messungen der Sequenzbanden bestätigt und quantifiziert werden.

Das Sättigungsverhalten dieser Sequenzbanden ist in Abbildung 5.2 Teil c) dargestellt. Darin ist zu erkennen, dass sich die Intensitäten der scharfen Signale auf der niederfrequenten Seite des elektronischen Bandenursprungs in gleichem Maße ändern wie die Signalintensität desselben. Die Signalintensitätsabnahme der Sequenzbanden bei größerer spektraler Rotverschiebung relativ zum elektronischen Bandenursprung ist auf die Überlagerung derselben mit dem spektral breiten Signalbeitrag zurückzuführen. Diese Beobachtung bestätigt die Zuordnung dieser Signale zu Sequenzbanden, die, ebenso wie der  $0_0^0$ -Übergang, der Auswahlregel  $\Delta v = 0$  unterworfen sind und daher eine ähnlich hohe Oszillatorenstärke aufweisen. Abbildung 5.4 zeigt einen spektralen Ausschnitt von  $30 \text{ cm}^{-1}$  in der Nähe des elektronischen Bandenursprungs von Pc. Darin sind die Sequenzbanden sowohl im oberen Spektrum mit Helium als Trägergas als auch im unteren Teil mit Argon als Trägergas deutlich sichtbar. Im ersten Fall kann die Sequenzbandenabfolge bis  $v = 5$  identifiziert werden, im zweiten Fall nur bis  $v = 3$ , da weiter im Roten der spektral breite Signalbeitrag aufgrund der schlechteren Kühlung des Pc in der Argonexpansion dominiert. Die Frequenzpositionen der scharfen Signale sind in Tabelle 5.1 aufgelistet. Die Sequenzbanden weisen regelmäßige Abstände von  $2.4(2) \text{ cm}^{-1}$  auf. Das bedeutet, dass die Schwingungsfrequenz der zugehörigen Schwingungsmode im elektronisch angeregten Zustand um  $2.4(2) \text{ cm}^{-1}$  geringer ist als dieselbe für den elektronischen Grundzustand. Dies wurde bereits in der Literatur [FHL80] mit dem  $\pi^* \leftarrow \pi$ -Charakter der elektronischen Anregung von Pc, also einer Bindungsschwächung im  $S_1$ -Zustand, in Verbindung gebracht. Da das Trägergas keinen Einfluss auf die Frequenzposition dieser Signale hat, kann die Clusterbildung zwischen Pc und Helium bzw. Pc und Argon als Ursache ausgeschlossen

werden.

Neben den Sequenzbanden ist unter Verwendung von Helium als Trägergas ein weiterer Signalbeitrag zwischen dem elektronischen Bandenursprung und  $A_1^1$  erkennbar. Mit Argon als Trägergas ist dieses Signal nicht nachweisbar (Abbildung 5.4 unten). Mögliche Erklärungen für diesen Signalbeitrag werden unten nach der Analyse der Sequenzbanden diskutiert. In dem Spektrum, das unter Verwendung von Argon als Trägergas aufgenommen wurde, ist zudem ein schwaches Signal mit einer spektralen Rotverschiebung von rund  $15 \text{ cm}^{-1}$  bezogen auf den elektronischen Bandenursprung des Pc sichtbar. Dieses Signal wurde von Cho et al. [CYK00] dem Pc-Ar<sub>1</sub>-Cluster zugeordnet, was im Rahmen dieser Arbeit bestätigt wurde (siehe Anhang, Abbildung A.1).

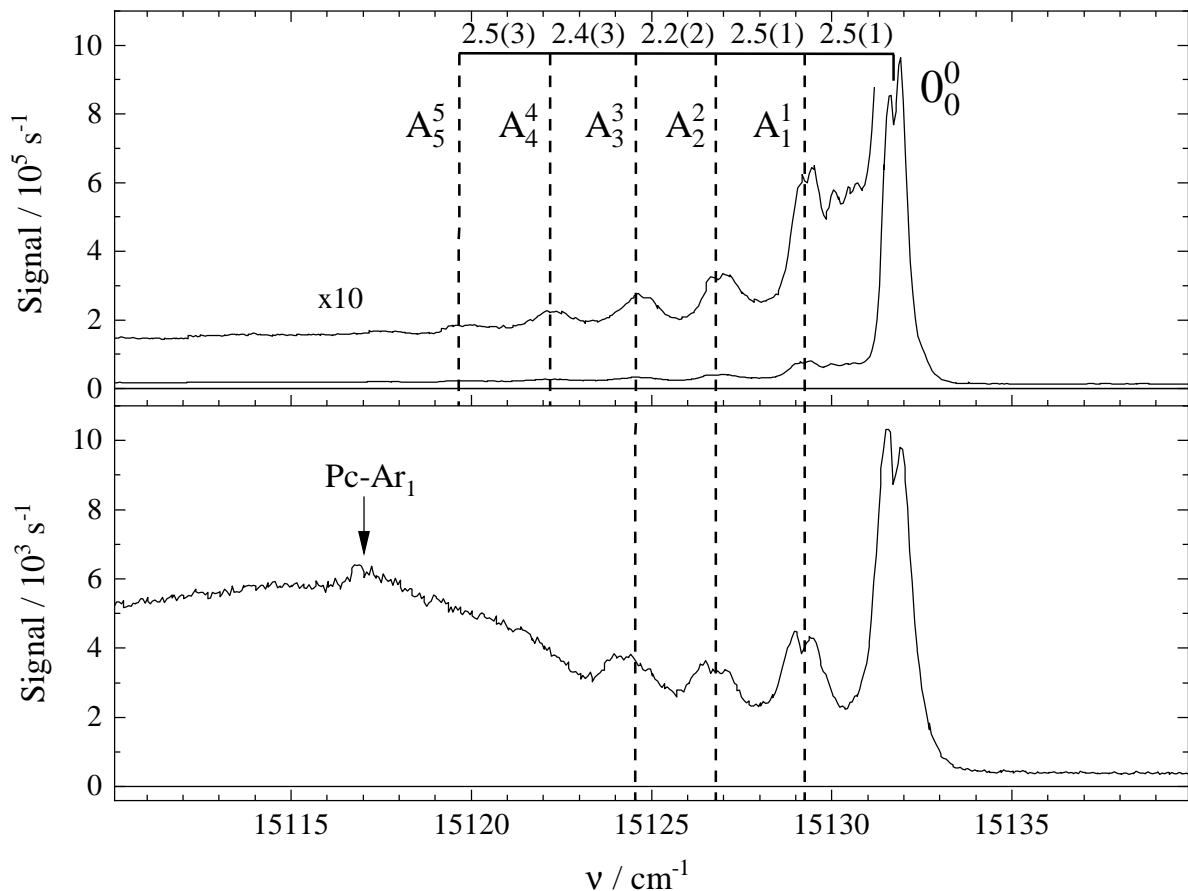


Abbildung 5.4: Ausschnitt des Fluoreszenzanregungsspektrums von Pc aus Abbildung 5.1 (experimentelle Bedingungen *ibid.*) in der Umgebung des elektronischen Bandenursprungs mit Helium (oben) bzw. Argon (unten) als Trägergas (vgl. auch [SS22]). Die gestrichelten Linien markieren Sequenzbanden  $A_n^n$ , deren Abstände in Wellenzahlen angegeben sind (siehe Tab. 5.1). Der Pfeil markiert den Pc-Ar<sub>1</sub>-Cluster.

Die Intensitätsverhältnisse der Sequenzbanden geben Aufschluss über die Populationsverteilung und damit die Temperatur der zugrunde liegenden Schwingungsmode. Die Bestimmung ebenjener Intensitätsverhältnisse ist in Abbildung 5.5 illustriert. Zunächst wurde von den Messungen in Helium bzw. Argon jeweils der spektral breite Signalbeitrag, welcher durch die heißen Banden bzw. auch heiße Cluster (siehe Diskussion oben) verursacht wird, abgezogen. Dies ist in der linken Spalte der Abbildung 5.5

zu sehen. Die Intensitäten der verbleibenden, untergrundfreien Signale wurden dann aus den Peakflächen von daran angepassten Gaussfunktionen erhalten (Abbildung 5.5 mittig). Um zu berücksichtigen, dass im oberen Spektrum von Pc im Helium-Düsenstrahl ein weiterer Signalbeitrag sichtbar ist, wurde die Anpassung der Fit-Parameter der Gaußfunktionen (Zentralfrequenz, Halbwertsbreite, Fläche) in diesem Spektrum manuell vorgenommen. Die relativen Anteile dieser Peakflächen bezogen auf den elektronischen Bandenursprung sind auch in Tabelle 5.1 aufgeführt. Die Ergebnisse dieses Vorgehens sind für beide Trägergase in der rechten Spalte der Abbildung 5.5 graphisch dargestellt. Die Zuordnung des mit einem Fragezeichen markierten Peaks zu den Sequenzbanden ist ungewiss, da dessen Intensität sehr gering ist und größtenteils durch die Präsenz heißer Banden obskuriert wird. Wenn der Peak in den Fit in der rechten Spalte von Abbildung 5.5 miteinbezogen wird, so ist das daraus erhaltene Verhältnis zwischen Schwingungsfrequenz  $\nu_{\text{vib}}$  und Schwingungstemperatur  $T_{\text{vib}}$  im Rahmen der Fehlergrenzen identisch, daher wurde dieser Peak im weiteren Verlauf vernachlässigt.

### Schwingungstemperatur und Sequenzbanden

Die Auftragung der Intensitäten  $I(v)$  der Sequenzbandensignale gegen die Schwingungsquantenzahl  $v$  der Schwingungsmode im elektronischen Grundzustand folgt einem exponentiellen Abfall, welcher mithilfe einer Funktion von folgender Form beschrieben werden kann:

$$I(v) = A \cdot e^{-\frac{v}{C}} \quad (5.1)$$

Darin stellen der Amplitudenfaktor  $A$  und die Abklingkonstante  $C$  die Fitparameter dar. Wenn die Besetzungsverteilung der Schwingungsniveaus im elektronischen Grundzustand einer Boltzmannverteilung genügt, so besteht folgender funktioneller Zusammenhang zwischen der Populationswahrscheinlichkeit des Zustands mit der Schwingungsquantenzahl  $v$  und der Temperatur  $T_{\text{vib}}$  des Ensembles:

$$P(v) \propto e^{-\frac{E_{\text{vib}}}{k_{\text{B}} \cdot T_{\text{vib}}}} = e^{-\frac{h \cdot c \cdot \nu_{\text{vib}} \cdot (v + \frac{1}{2})}{k_{\text{B}} \cdot T_{\text{vib}}}} = e^{-\frac{h \cdot c \cdot \nu_{\text{vib}} \cdot v}{k_{\text{B}} \cdot T_{\text{vib}}}} \cdot e^{-\frac{h \cdot c \cdot \nu_{\text{vib}}}{2 \cdot k_{\text{B}} \cdot T_{\text{vib}}}} \propto e^{-\frac{h \cdot c \cdot \nu_{\text{vib}} \cdot v}{k_{\text{B}} \cdot T_{\text{vib}}}} \quad (5.2)$$

mit der Energie des Schwingungszustands  $E_{\text{vib}} = h \cdot c \cdot \nu_{\text{vib}} \cdot (v + \frac{1}{2})$ . Darin ist  $h$  das Plancksche Wirkungsquantum,  $c$  die Lichtgeschwindigkeit in  $\frac{\text{cm}}{\text{s}}$ ,  $k_{\text{B}}$  die Boltzmannkonstante und  $\nu_{\text{vib}}$  die Wellenzahl der Schwingungsmode. Vergleicht man den Exponenten in Gleichung 5.1 mit dem in Gleichung 5.2, so kann aus dem Fitparameter  $C$  das Verhältnis zwischen  $\nu_{\text{vib}}$  und  $T_{\text{vib}}$  bestimmt werden:

$$\frac{\nu_{\text{vib}}}{T_{\text{vib}}} = \frac{1}{C} \cdot \frac{k_{\text{B}}}{h \cdot c} \quad (5.3)$$

Hier wird angenommen, dass die Franck-Condon-Faktoren der Sequenzbanden und des elektronischen Ursprungs gleich groß sind. Tatsächlich liefert ein einfacher Vergleich des quadrierten Überlappintegrals von harmonischen Oszillatorfunktionen mit den zugehörigen Schwingungsfrequenzen im  $S_0$ - und  $S_1$ -Zustand eine Verringerung desselben um weniger als 6 % von  $A_0^0$  zu  $A_5^5$ , was die obige Annahme rechtfertigt.

Diese Verhältnisse zwischen Schwingungsfrequenz und Schwingungstemperatur sind für Helium bzw. Argon als Trägergas in der rechten Spalte von Abbildung 5.5 aufgeführt. Bei bekannter Schwingungsfrequenz kann damit nun die Temperatur der zugehörigen Schwingungsmode des Pc bestimmt werden. Da die Düsentemperatur

$T_D(\text{Helium}) = 508 \text{ }^\circ\text{C} = 781 \text{ K}$  nicht überschritten werden kann, muss die Schwingungsfrequenz unterhalb von ca.  $1200 \text{ cm}^{-1}$  liegen. Setzt man die niederenergetischste Schmetterlings-Mode von Pc, deren berechnete Schwingungsfrequenz  $15 \text{ cm}^{-1}$  beträgt (cf. [MB87b]), voraus, so ergibt sich eine Schwingungstemperatur von  $10(1) \text{ K}$  für Helium als Trägergas und  $38.2(1) \text{ K}$  unter Verwendung von Argon. Aufgrund der Unsicherheiten, die der Untergrundkorrektur anhaften, wird der Fehler des letzten Werts ebenfalls auf  $10 \text{ } \%$  abgeschätzt, also  $T_{\text{vib}} = 38(4) \text{ K}$  von Pc im Argon-Düsenstrahl. Aus experimenteller Sicht ergibt sich ein etwas anderes Bild. Der Oberton ebenjener Mode, der im Fluoreszenzanregungsspektrum von Pc gemessen werden kann, führt zu einer Schwingungsfrequenz von  $31.3/2 \text{ cm}^{-1} = 15.65 \text{ cm}^{-1}$  (siehe Tabelle 5.1) im elektronisch angeregten Zustand. Die regelmäßigen Wellenzahlenabstände der Sequenzbanden von rund  $2.4 \text{ cm}^{-1}$  zeigen eine um diesen Betrag größere Schwingungsfrequenz, also  $\nu_{\text{vib}} \approx 18 \text{ cm}^{-1}$  im elektronischen Grundzustand an. Dieser Wert liegt  $20 \text{ } \%$  über der in [MB87b] berechneten Schwingungsfrequenz. Mit der Schwingungsfrequenz von  $18 \text{ cm}^{-1}$  ergibt sich eine Schwingungstemperatur von  $12(1) \text{ K}$  für Helium und  $46(5) \text{ K}$  für Argon als Trägergas. Letztere Temperatur liegt in dem für Schwingungen typischen Temperaturbereich in Molekularstrahlen (vgl. Faustregel in Kapitel 3). Es ist außerdem bemerkenswert, dass die Besetzungsverteilung der Mode A des Pc im Argon-Düsenstrahl sehr gut mithilfe einer Boltzmannverteilung beschrieben werden kann, was sich in dem kleinen Fehler im Verhältnis zwischen  $\nu_{\text{vib}}$  und  $T_{\text{vib}}$  niederschlägt. Für Helium als Trägergas ist die Abweichung von einer Boltzmannverteilung ausgeprägter. Jedoch kann dies auch mit der Unsicherheit in der Intensität der Sequenzbanden durch die Präsenz eines weiteren Signalbeitrags (siehe unten, Analyse zu Abbildung 5.6) zusammenhängen. Daher lässt dies nicht den Schluss auf eine Nicht-Boltzmann-Verteilung der Besetzung der Schwingungsniveaus der Schmetterlings-Mode unter Verwendung von Helium als Trägergas zu. Die niedrigere Schwingungstemperatur in Helium bestätigt den Befund der effizienteren Kühlung des Pc im Helium-Düsenstrahl, welcher auch durch die Abwesenheit der heißen Banden in obiger Diskussion derselben beschrieben wurde.

Es ist zunächst verwunderlich, dass eine solch niederfrequente Mode von Pc im Molekularstrahl populiert bleibt, da die Wahrscheinlichkeit der Energieübertragung bei binären inelastischen Stößen reziprok mit dem abzuführenden Energiebetrag skaliert. Dennoch muss bei Pc berücksichtigt werden, dass dieses große Molekül eine Vielzahl (168) von Schwingungsfreiheitsgraden aufweist. Viele dieser Schwingungsmoden zeigen eine Schwingungsfrequenz von unter  $100 \text{ cm}^{-1}$  [MB87b] und erlauben damit effiziente innere Schwingungsenergieumverteilung (IVR) von höherenergetischen Moden (vgl. [FHL81]). Demnach wird die Schmetterlings-Mode A des Pc durch die ungekühlten hochfrequenten Moden via IVR ständig aufgefüllt, sodass nach dem Erreichen der stoßfreien Zone im Molekularstrahl Letztere nicht mehr populiert sind, die Schmetterlings-Mode jedoch besetzt bleibt. Es ist bemerkenswert, dass sich die Schwingungsfrequenz der Schmetterlings-Mode um etwa  $13 \text{ } \%$  bei elektronischer Anregung verringert. Dies deutet auf eine Verringerung der Kraftkonstante dieser kollektiven Mode durch die Anregung des  $S_1$ -Zustands ( $\pi^* \leftarrow \pi$ -Übergang) hin. Die Gleichgewichtslage bleibt davon allerdings weitestgehend unberührt, wie der elektronische Bandenursprung als sehr intensives Signal zeigt. Die Beobachtung regelmäßiger Abstände der Sequenzbanden bis zu Schwingungsquantenzahlen von  $v = 5$  gibt Hinweise auf sehr ähnliche Anharmonizität der Schwingungspotentiale im  $S_0$ - und  $S_1$ -Zustand von Pc. Die ermittelten Schwingungstemperaturen von Pc bedeuten unter Berücksichtigung der experimentellen Reservoirtemperatur von  $781 \text{ K}$  im Helium-Düsenstrahl bzw.  $724 \text{ K}$  im Argon-Düsenstrahl eine enorme Verringerung der

Temperatur um den Faktor 65 bzw. 16 mit Helium bzw. Argon als Trägergas.

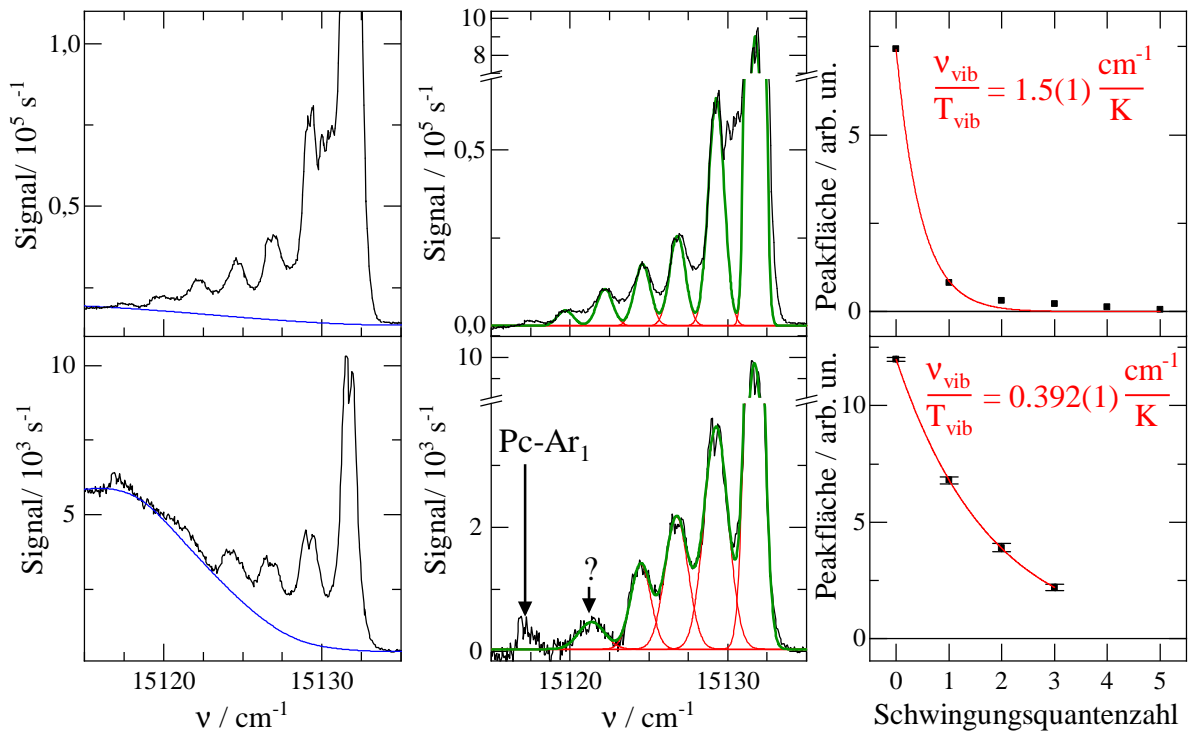


Abbildung 5.5: Bestimmung der Schwingungstemperatur anhand der Sequenzbanden des Pc unter Verwendung von Helium als Trägergas (oben) und Argon als Trägergas (unten). Links: Signaluntergrund (blau) zum jeweiligen Experiment in schwarz (vgl. Abbildung 5.1 und 5.4). Mitte: Anpassung der untergrundkorrigierten Sequenzbanden mit Gaußfunktionen (Einzelpeaks in rot, Summe der Einzelpeaks in grün). Rechts: Abhängigkeit der Peakflächen der Gaußfunktionen (schwarze Punkte) von der Schwingungsquantenzahl und zugehöriger Exponentialfit (rot). Das aus der Abklingkonstante der Exponentialfunktion erhaltene Verhältnis zwischen Schwingungsfrequenz  $\nu_{\text{vib}}$  und Schwingungstemperatur  $T_{\text{vib}}$  ist angegeben.

Wie oben erwähnt, liegt im Spektrum mit Helium als Trägergas ein weiterer Signalbeitrag zwischen dem elektronischen Bandenursprung und der ersten Sequenzbande der Schmetterlings-Mode vor. Anhand der Differenz zwischen dem experimentellen Spektrum (schwarz) und der grünen Simulation oben in der mittleren Spalte von Abbildung 5.5 kann dieser Signalbeitrag in Abbildung 5.6 deutlich erkennbar gemacht werden. Darin sind außerdem die relativen Abstände benachbarter Peaks nebst des Exponentialfits der Peakflächen analog zu Abbildung 5.5 dargestellt. Bei Ersteren ist auffällig, dass der Abstand zwischen dem elektronischen Bandenursprung und dem spektral nächstgelegenen Peak auf der roten Seite nur  $1.3 \text{ cm}^{-1}$  beträgt. Die weiteren Abstände von ca.  $2.4 \text{ cm}^{-1}$  hingegen gleichen denen, welche für die bereits analysierte Sequenzbande gefunden wurden. Das mithilfe der Gleichungen 5.1, 5.2 und 5.3 bestimmte Verhältnis zwischen Schwingungsfrequenz und Schwingungstemperatur ist hier etwa doppelt so groß wie bei den Sequenzbanden der Mode A.

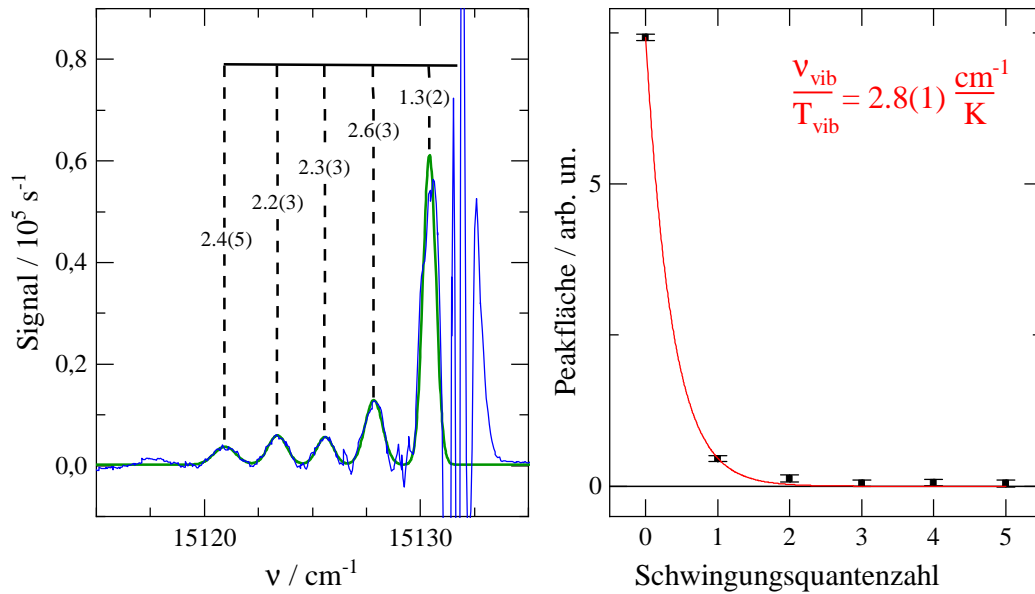


Abbildung 5.6: Links: Differenz (blau) zwischen der schwarzen und der grünen Kurve aus Abbildung 5.5 oben mittig. In grün ist der Fit von fünf Gaußfunktionen zur Bestimmung der Frequenzposition und der Flächeninhalte der Peaks (Abstände in Wellenzahlen) gezeigt. Rechts: Exponentialfit (rot) der Peakflächen und daraus resultierendes Verhältnis aus Schwingungsfrequenz  $\nu_{\text{vib}}$  und Schwingungstemperatur  $T_{\text{vib}}$ .

### Der Pc-He<sub>1</sub>-Cluster

Da dieser soeben beschriebene Signalbeitrag nur im Helium-Düsenstrahl nachweisbar ist, stellt sich die Frage, ob es sich hierbei um eine weitere Sequenzbande einer anderen Schwingungsmode oder etwa um van-der-Waals-Cluster zwischen Pc und Helium (Pc-He<sub>1</sub>) handelt. Letztere Möglichkeit kann mithilfe des eingesetzten Stagnationsdrucks überprüft werden. Bei zunehmendem Stagnationsdruck wäre zunächst eine deutlichere Ausprägung eines etwaigen Clustersignals zu erwarten, da die Clusterbildung im Molekularstrahl mit  $P^2$  skaliert [Sco88]. Handelte es sich um Sequenzbanden, so nähme deren Intensität mit sinkenden Strahltemperaturen als Folge eines höheren Stagnationsdrucks ab (siehe dazu Abbildung 5.3). In Abbildung 5.7 ist die Abhängigkeit der bezüglich des elektronischen Bandenursprungs spektral rotverschobenen Signale vom Helium-Stagnationsdruck veranschaulicht. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Intensität der Sequenzbanden wie auch die des Signalbeitrags, der mit  $B_1^1$  bezeichnet ist, mit zunehmendem Heliumdruck abnimmt. Bei 80 bar sind diese Signale beinahe gänzlich verschwunden. Wird der Stagnationsdruck sogar auf 100 bar erhöht, so kann die Bildung eines neuen Signals mit einer spektralen Rotverschiebung von nur  $0.92(7) \text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden. Aufgrund der Tatsache, dass dieses einzige neue Signal mit steigendem Heliumdruck intensiver wird und eine solch kleine Rotverschiebung aufweist, wird dieses dem van-der-Waals-Cluster zwischen Pc und einem einzelnen Heliumatom (Pc-He<sub>1</sub>) zugeordnet. Diese Messung stellt die erste Beobachtung dieses extrem schwach gebundenen Systems dar. Das wird erst durch die außerordentlich hohe Auflösung dieses Experiments ermöglicht. Bereits von Fitch et al. [FWL78, FHL80]

wurde über die Präsenz oder gar Dominanz von van-der-Waals-Clustern des Pc mit dem Trägergas im Fluoreszenzanregungsspektrum spekuliert. Obwohl dabei ähnlich hohe Stagnationsdrücke von 100 bar Helium eingesetzt wurden, konnte kein Hinweis auf Clusterbildung beobachtet werden. Dies wurde auf die außergewöhnlich hohe Düsentemperatur zurückgeführt, die zur Erzeugung eines ausreichenden Dampfdrucks des Pc nötig ist. Wie hier jedoch dargelegt wurde (Abbildung 5.7), kann mit hoher spektraler Auflösung selbst bei Düsentemperaturen von rund 490 °C die spektrale Signatur des Pc-He<sub>1</sub>-Clusters gemessen werden. In der gezeigten Druckabhängigkeit spiegelt sich ebenjenes Verhalten wider, welches qualitativ in Abbildung 5.3 (gestrichelte Kurven) gezeigt ist und bereits in der Arbeit von Amirav et al. [AEJ80] beschrieben wurde. In Helium kann Pc nahezu vollständig schwingungsgekühlt werden, bevor die Clusterbildung mit dem Trägergas einsetzt. Dies ist insbesondere auch deswegen bemerkenswert, da der ausschließlich durch London-Dispersions-Wechselwirkungen gebundene Pc-He<sub>1</sub>-Cluster die niedrigste Bindungsenergie aller möglichen Bindungspartner des Pc aufweisen sollte und daher sehr niedrige Temperaturen desselben voraussetzt. Die spektrale Verschiebung von 0.92(7) cm<sup>-1</sup> hin zu niedrigeren Wellenzahlen kann künftig als Maßstab für etwaige quantenchemische Rechnungen dieses van-der-Waals-Clusters dienen.

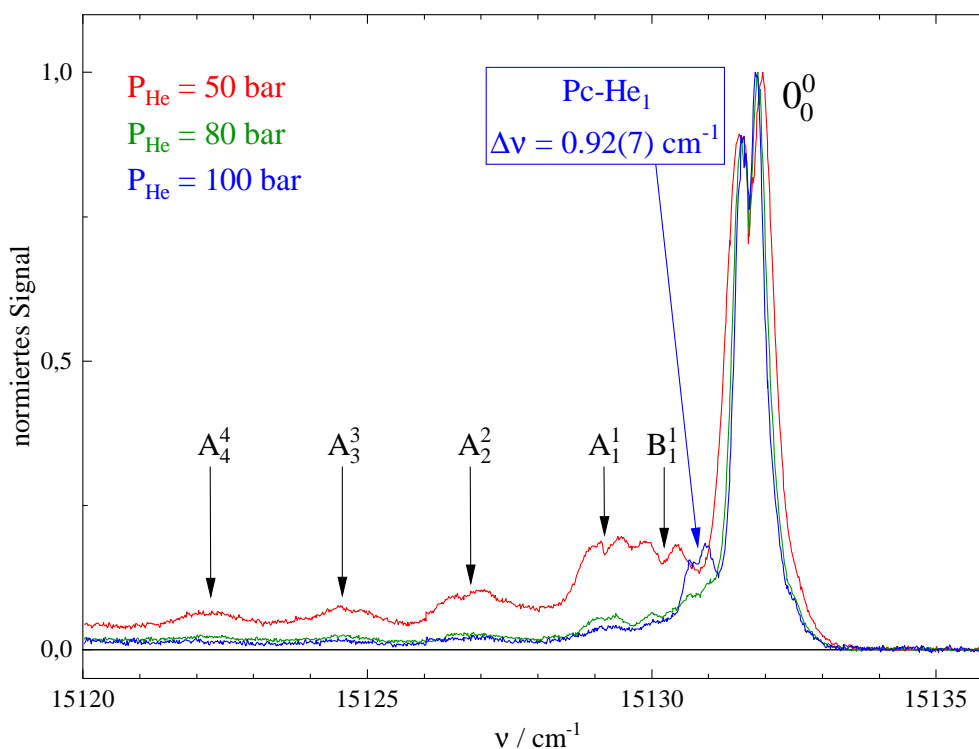


Abbildung 5.7: Untergrundkorrigierte und auf die Peakintensität normierte Fluoreszenzanregungsspektren von Pc mit verschiedenen Helium-Stagnationsdrücken bis zu 100 bar. Die Sequenzbanden sind als A<sub>n</sub><sup>n</sup> gekennzeichnet. Für die Erklärung der Bezeichnung B<sub>1</sub><sup>1</sup> siehe Text. Der blaue Pfeil markiert das Signal des Pc-He<sub>1</sub>-Clusters. Die spektrale Rotverschiebung zum elektronischen Bandenursprung des Pc ist im blauen Kasten angegeben. P<sub>He</sub> siehe Legende, T<sub>D</sub> = 495-487 °C (rot-blau), I<sub>L</sub> = 2.5 mW, d<sub>D</sub> ≈ 10 μm, Δx<sub>DL</sub> = 9 mm, Δν = 500 MHz, ohne Skimmer, mit NIR-Filter.



Mit diesem Ergebnis kann Clusterbildung als Ursache für den Signalbeitrag zwischen den Sequenzbanden der Schmetterlings-Mode von Pc und dem elektronischen Bandenursprung ausgeschlossen werden. Pc besitzt eine weitere äußerst niederfrequente Schwingungsmode (Mode B), wobei alle Isoindol-Ringe in die gleiche Richtung schwingen, sodass sich eine schirmförmige Molekülstruktur ergibt [MB87b]. Daher wird diese auch als Regenschirm-Mode bezeichnet. Laut Menapace et al. [MB87b] beträgt die Schwingungsfrequenz derselben etwa  $25 \text{ cm}^{-1}$ . Wenn es sich bei dem unbekanntem Signalbeitrag (vgl. Abbildung 5.6) um eine Sequenzbande der Regenschirm-Mode handelt, so ergibt sich nach analoger Vorgehensweise nach den Gleichungen 5.1, 5.2 und 5.3 eine Schwingungstemperatur von 13(1) K. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit der für die Schmetterlings-Mode bestimmten Schwingungstemperatur von 12(1) K. Der spektrale Abstand der ersten Sequenzbande der Regenschirm-Mode relativ zum  $0_0^0$ -Übergang von nur  $1.3 \text{ cm}^{-1}$  deutet auf eine Verringerung der Schwingungsfrequenz bei elektronischer Anregung von 5 % hin. Die Unregelmäßigkeit der Abstände könnte von einer größeren Anharmonizität des Schwingungspotentials im  $S_1$  verglichen mit dem elektronischen Grundzustand herrühren. Da Pc in den beiden beteiligten elektronischen Zuständen sehr ähnliche Schwingungspotentiale aufweist, erscheint diese Erklärung eher unwahrscheinlich. Eine plausible Möglichkeit wären regelmäßige Abstände von ca.  $1.3 \text{ cm}^{-1}$  für alle Sequenzbanden der Mode B. Dann würde sich jede zweite derselben teilweise mit den Sequenzbanden der Mode A überlagern. Trifft dies zu, erhält man für beide Moden jeweils eine nicht signifikant verringerte Schwingungstemperatur (Mode A 10(1) K und Mode B 12(1) K). Es bleibt zu klären, weshalb die Sequenzbanden der Mode B nur mit Helium und nicht mit Argon als Trägergas zu messen sind. Dies könnte mit der größeren Halbwertsbreite der Signale des Pc in der Argonexpansion zusammenhängen. Dadurch nimmt der Kontrast der einzelnen spektral eng benachbarten Signale zusehends ab, was dazu führen kann, dass einzelne Signalbeiträge nicht mehr identifiziert werden können. Eine andere Perspektive ermöglicht die Betrachtung der Kühlung des Pc im Argon-Düsenstrahl. Wie oben bereits erwähnt, erlaubt die Schwingungsprädissoziation von van-der-Waals-Clustern zwischen Pc und Argon die Umwandlung von Schwingungsenergie in kinetische Energie der Clusterbildner. Populierte höherenergetische Moden begünstigen diesen Kühlungsmechanismus, da mehr Energie für die Dissoziation der van-der-Waals-Bindung zur Verfügung steht. Da die Schwingungsfrequenz der Regenschirm-Mode beinahe doppelt so groß ist wie diejenige der Schmetterlings-Mode, kann Erstere in Argon durch Schwingungsprädissoziation effizienter gekühlt werden. Weiterhin ist das Wiederauffüllen der Schwingungsniveaus via IVR für niederenergetische Moden effektiver, da deren Zustandsdichte größer ist. Dadurch werden die angeregten Schwingungszustände der Regenschirm-Mode nach vorheriger Stoßkühlung nicht so schnell repopuliert wie das für die Schmetterlings-Mode der Fall ist. Demnach kann die Regenschirm-Mode eine wesentlich niedrigere Besetzung unter Verwendung von Argon als Trägergas im Vergleich zum Helium-Überschalldüsenstrahl aufweisen.

### 5.1.3 Der elektronische Bandenursprung und vibronische Banden

Zuletzt sollen nun der elektronische Bandenursprung des Pc und die vibronischen Resonanzen blauverschoben dazu genauer betrachtet werden (siehe Abbildung 5.1 und Tab. 5.1). Aus der Beobachtung, dass der  $0_0^0$ -Übergang das weitaus intensivste Signal darstellt, kann abgeleitet werden, dass Übergänge mit der Auswahlregel  $\Delta v = 0$  erlaubt sind. Die

vibronischen Resonanzen mit  $\Delta\nu > 0$  und entsprechend wesentlich kleinerer Oszillatorenstärke sind hingegen nur äußerst schwach im Fluoreszenzanregungsspektrum des Pc zu sehen. Das intensivste vibronische Signal besitzt beispielsweise nur knapp 3 % der Signalintensität des elektronischen Bandenursprungs. Daraus ergibt sich die Schlussfolgerung, dass das Pc-Molekül nahezu identische Schwingungspotentiale im  $S_0$ - und  $S_1$ -Zustand aufweist (vide supra, [FHL80]). Der Unterschied in der Oszillatorenstärke zwischen elektronischem Bandenursprung und vibronischen Signalen erklärt auch die deutlich größere Anzahl der Letzteren in den Messungen von Menapace et al. [MB87b], deren Ergebnisse ebenfalls in Tabelle 5.1 aufgeführt sind. In dem Experiment von Menapace et al. wurde mit einem gepulsten Laser und damit einer um etwa vier Größenordnungen höheren Laserintensität (ca. 50 mJ/Puls [MB87b], geschätzte Pulsdauer und Bandbreite: 10 ns bzw. 100 GHz) als in der hier gezeigten Messung gearbeitet. Dementsprechend können damit selbst schwächste vibronische Signale gemessen werden, während der elektronische Bandenursprung längst stark gesättigt vorliegt. Es sei erwähnt, dass die meisten Übergänge in angeregte Schwingungsniveaus im  $S_1$ -Zustand mit totalsymmetrischen in-plane Schwingungsmoden assoziiert sind. Dieses Phänomen ist mit dem Franck-Condon-Prinzip zu erklären, wonach die Wahrscheinlichkeit  $R_{ev}$  eines vibronischen Übergangs vom Überlappintegral der beteiligten Schwingungszustände bestimmt wird (siehe erster Term in Gleichung 3.22). Verschwindet das Überlappintegral, so ist die Signalintensität des untersuchten Übergangs null. Das Überlappintegral ist aber genau dann verschieden von null, wenn das direkte Produkt der irreduziblen Darstellungen von  $\Psi''_v$  und  $\Psi'_v$  die totalsymmetrische Darstellung enthält. Dies ist dann der Fall, wenn beide Wellenfunktionen dieselbe irreduzible Darstellung aufweisen. Da der Schwingungsgrundzustand ( $v = 0$ ) immer totalsymmetrisch ist, folgt daraus, dass auch  $\Psi'_v$  totalsymmetrisch sein muss. Diese Bedingung gilt sowohl für den elektronischen Bandenursprung ( $0_0^0$ ) als auch für vibronische Anregungen totalsymmetrischer Moden (z.B.  $X_0^1$ ) sowie Obertöne mit geradzahligem  $\Delta\nu$  (z.B.  $A_0^2$ ).

Das Franck-Condon-Prinzip setzt die Gültigkeit der Born-Oppenheimer-Näherung voraus und vernachlässigt jegliche Form vibronischer Wechselwirkungen. Allerdings wurde bei Messungen des Intensitätsverhältnisses von senkrecht bzw. parallel polarisierter Fluoreszenz von Pc bezüglich der Polarisationssebene des Anregungslichts in einer festen Argon-Matrix festgestellt, dass unter den vibronischen Signalen auch Banden sind, die keiner totalsymmetrischen Schwingungsmoden zuzuordnen sind [BE79]. Diese Beobachtung deutet auf durch vibronische Wechselwirkung induzierte Übergänge hin. Jene tritt beispielsweise bei einer ausgeprägten Abhängigkeit des elektronischen Dipolübergangsmoments von den Kernkoordinaten auf. Dies kann mithilfe der Taylorentwicklung in Gleichung 3.20 des elektronischen Übergangsdipolmoments um die Gleichgewichtslage  $Q_0$  beschrieben werden. Wird die Taylorentwicklung bis zum zweiten Glied fortgeführt, so spricht man von Herzberg-Teller-Kopplung [HT33] (siehe Abschnitt 3.1.3). Die vibronische Wechselwirkung hängt vom energetischen Abstand der koppelnden Zustände ab. Für Pc bietet sich dabei die Kopplung zwischen dem  $S_1$  ( $Q_x$ ) und dem  $S_2$  ( $Q_y$ ) an, da deren Energieabstand nur etwa  $1000 \text{ cm}^{-1}$  beträgt [FHL80]. Die Herzberg-Teller-Kopplung wird für die messbare Intensität zweier  $b_{1g}$ -Schwingungsmoden des Pc mit Schwingungsfrequenzen von  $176 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $474 \text{ cm}^{-1}$  verantwortlich gemacht.

Abbildung 5.8 fasst die beobachteten Übergänge im Fluoreszenzanregungsspektrum von Pc im Molekularstrahl anhand eines Energieniveauschemas anschaulich zusammen. Darin wird zwischen Anregungen mit hoher und solchen mit niedriger Übergangswahrscheinlichkeit anhand durchgezogener bzw. gestrichelter Pfeile unter-

den. Aufgrund der sehr ähnlichen Schwingungspotentiale von Pc im  $S_0$ - und  $S_1$ -Zustand gehören zu Ersterer Gruppe Übergänge mit der Auswahlregel  $\Delta v = 0$  wie der elektronische Bandenursprung ( $0_0^0$ ) und die Sequenzbanden ( $A_n^n$ ), die in der Messung aus Abbildung 5.4 aufgelöst werden konnten. Die zweite Gruppe umfasst Übergänge mit der Auswahlregel  $\Delta v \neq 0$ . Dazu zählen Obertöne von Franck-Condon-verbotenen Schwingungsmoden wie beispielsweise der out-of-plane Schmetterlings-Mode ( $A_0^2$ ), vibronische Anregungen vorwiegend totalsymmetrischer Schwingungen ( $X_1^1$ ) sowie spektral nicht isolierte heiße Banden (z.B.  $X_1^0$ ). Überdies ist zu beachten, dass die Sequenzbanden der Schmetterlings-Mode eine experimentelle spektrale Rotverschiebung von  $2.4 \text{ cm}^{-1}$  bezogen auf den elektronischen Bandenursprung zeigen. Daher ist der Abstand zwischen den Schwingungsniveaus, also die Schwingungsfrequenz, im  $S_1$ -Zustand um diesen Betrag kleiner als im elektronischen Grundzustand. Da der Abstand der Sequenzbanden untereinander nicht signifikant von  $2.4 \text{ cm}^{-1}$  abweicht, kann kein Hinweis auf unterschiedliche Anharmonizitäten der Schwingungspotentiale dieser Mode bis zu Schwingungsquantenzahlen  $v = 5$  in den beiden beteiligten elektronischen Zuständen festgestellt werden. Dies steht im Einklang mit der oben bereits beschriebenen Ähnlichkeit der Schwingungspotentiale des Pc im  $S_0$ - und  $S_1$ -Zustand.

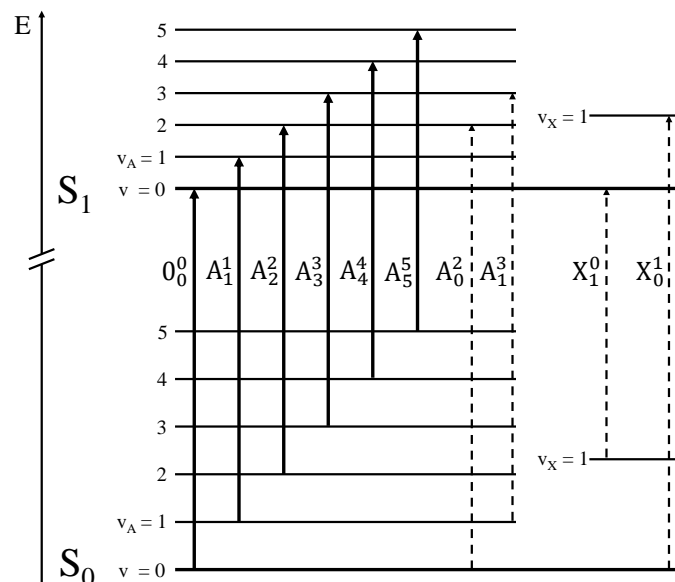


Abbildung 5.8: Schema der im Fluoreszenzanregungsspektrum von Pc beobachteten Übergänge. Durchgezogene Pfeile entsprechen Übergängen mit hoher Übergangswahrscheinlichkeit (Elektronischer Bandenursprung  $0_0^0$ , Sequenzbanden der Mode A:  $A_n^n$ ). Gestrichelte Pfeile stehen für Übergänge mit niedriger Übergangswahrscheinlichkeit (Obertöne am Beispiel der Mode A:  $A_0^2$  und  $A_1^3$ , heiße Banden  $X_1^0$  (nicht aufgelöst) und vibronische Übergänge  $X_0^1$  einer beliebigen Mode X).

Bei genauerer Betrachtung der spektralen Linienform des elektronischen Bandenursprungs (siehe Abbildung 5.7), der Sequenzbanden (Abbildung 5.4) sowie der vibronischen Übergänge (Abbildung 5.9) sticht heraus, dass diese Signale eine Substruktur aufweisen, welche sich meist in Form eines spektral scharfen Einschnitts in der Mitte des Signals niederschlägt. Abbildung 5.9 zeigt zwei ausgewählte vibronische Signale aus dem Fluoreszenzanregungsspektrum von Pc mit Helium (oben) und mit Argon (unten)

als Trägergas. In der rechten Spalte sind außerdem noch zwei zugehörige Sequenzbanden rotverschoben zur vibronischen Anregung identifizierbar. Diese Sequenzbanden sind in Panel d) auf dem spektral breiten Beitrag der heißen Banden analog zum elektronischen Bandenursprung unter Verwendung von Argon als Trägergas zu sehen. Die grünen Kurven in Panel a) und b) stellen die Gaußfunktionen dar, welche zur Bestimmung der Intensität dieser Signale an die experimentellen Daten angepasst wurden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.1 aufgeführt. Die FWHM der beiden vibronischen Signale von Pc (siehe Pfeile in Abbildung 5.9) im Helium-Düsenstrahl beträgt  $0.7 \text{ cm}^{-1}$  und im Argon-Düsenstrahl  $1 \text{ cm}^{-1}$ . Diese Werte unterscheiden sich nicht von denselben für den elektronischen Bandenursprung.

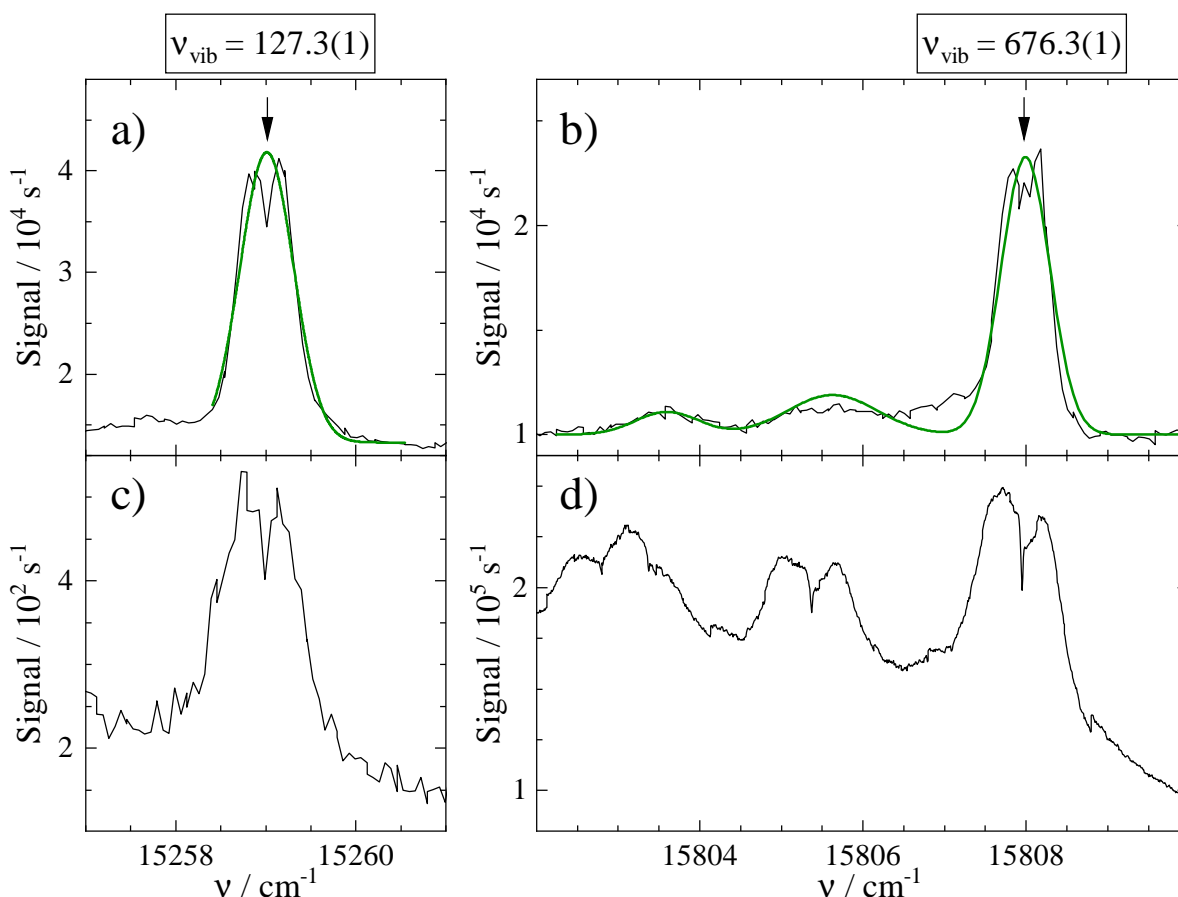


Abbildung 5.9: Zwei vibronische Resonanzen (siehe Pfeile,  $\nu_{\text{vib}}$  in  $\text{cm}^{-1}$ ) aus dem Fluoreszenzanregungsspektrum von Pc mit Helium (oben) und mit Argon (unten) als Trägergas. Die grünen Kurven in Panel a) und b) zeigen die Gaußfits zur Bestimmung der Intensität (vgl. Tab. 5.1).

Experimentelle Bedingungen für Panel a) und b) siehe Abbildung 5.1 oben, für Panel c) Abbildung 5.1 unten, Panel d):  $P_{\text{Ar}} = 140 \text{ mbar}$ ,  $T_{\text{D}} = 425 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $I_{\text{L}} = 350 \text{ mW}$ ,  $d_{\text{D}} \approx 240 \text{ } \mu\text{m}$ ,  $\Delta x_{\text{DL}}$  ca.  $5 \text{ mm}$ ,  $\Delta\nu = 250 \text{ MHz}$ , ohne Skimmer.

Im vorangegangenen Kapitel wurde das Fluoreszenzanregungsspektrum des Pc im Molekularstrahl im Hinblick auf darin gemessene Signalbeiträge und deren Interpretation bezüglich der molekularen Eigenschaften des Pc in dessen beiden tiefstliegenden elektroni-

schen Zuständen untersucht. Dabei wurde aus den erstmals spektral aufgelösten Sequenzbanden und unter der Annahme der zugrundeliegenden Schmetterlings-Modenfrequenz die Schwingungstemperatur für diese Schwingungsmode von Pc mit den Trägergasen Helium ( $T_{\text{Vib}} = 12(1)$  K) bzw. Argon ( $T_{\text{Vib}} = 46(5)$  K) bestimmt. Die Schmetterlings-Modenfrequenz konnte aus der gleichzeitigen Beobachtung der Übergänge  $0_0^0$ ,  $A_1^1$  und  $A_0^2$  für den  $S_0$ - und den  $S_1$ -Zustand abgeleitet und mit dem berechneten Wert in [MB87b] verglichen werden. Die Analyse der vibronischen Übergänge des Pc bestätigt dabei die Rigidität des Pc-Kerngerüsts bei elektronischer Anregung. Darüber hinaus wurde über die Stagnationsdruckabhängigkeit der Signale in der Nähe des elektronischen Bandenursprungs die spektrale Rotverschiebung des Pc-He<sub>1</sub>-Clusters experimentell zu  $0.92(7)$  cm<sup>-1</sup> ermittelt. Die Beobachtung einer spektralen Substruktur im elektronischen Bandenursprung sowie bei den vibronischen Signalen des Pc legt den Grundstein für eine detaillierte Analyse Ersterer im nächsten Abschnitt und die Verknüpfung mit Resultaten aus Heliumtröpfchen im darauffolgenden Kapitel 6 dieser Arbeit.

## 5.2 Über die Rotationssignatur des elektronischen Bandenursprungs

Bereits in den molekulspektroskopischen Pionierarbeiten in Düsenstrahlen aus der Gruppe von D. H. Levy [FHL80, FHL81] wird die Ursache für die Halbwertsbreite der spektral scharfen Signale im Fluoreszenzanregungsspektrum von Pc in einer nicht aufgelösten Rotationssignatur und in ebensolchen Sequenzbanden vermutet. Letztere wurden im obigen Kapitel ausführlich diskutiert. Für die Rotationssignatur wird in [FHL80] folgende Erwartung geäußert:

*”Free base phthalocyanine is very nearly an oblate symmetric top, and if, as seems likely, the geometries of the ground and excited electronic states are nearly the same, the expected rotational envelope would consist of P and R branches symmetrically displaced around a strong central Q branch (e. g., see Fig. 99, Ref. 16).”*

Referenz 16 in [FHL80] entspricht [Her66]. Die Annahme eines nahezu perfekten oblaten symmetrischen Kreisels für das Pc-Molekül wird auch durch Dichtefunktional-Rechnungen der Struktur von Pc gestützt. Die Rotationskonstanten des Moleküls im elektronischen Grundzustand, die dabei erhalten wurden, sind exemplarisch in Tabelle 5.2 aufgeführt. Für Details der quantenchemischen Rechnungen sei auf die Referenzen [DWP98] und [ZLMD21] verwiesen. Nach bisherigem Forschungsstand sind keinerlei Angaben über die Struktur des elektronisch angeregten Zustands des Pc verfügbar.

Tabelle 5.2: Rotationskonstanten des elektronischen Grundzustands von Pc aus zwei Dichtefunktional-Rechnungen mit verschiedenen Ansätzen für das Dichtefunktional. Die Werte aus [ZLMD21] wurden aus den Atompositionen mithilfe eines Python-Skripts berechnet.

	LDA (DZP-Basis) [DWP98] [LSK <sup>+</sup> 04]	B3LYP (cc-PVTZ-Basis) [ZLMD21]
$A'' / \text{cm}^{-1}$	0.00298	0.00299
$B'' / \text{cm}^{-1}$	0.00297	0.00298
$C'' / \text{cm}^{-1}$	0.00149	0.00149

Weiterhin wurde bereits aus frühen spektroskopischen Experimenten und einem ersten Orbitalmodell des Pc abgeleitet, dass das Übergangsdipolmoment des Übergangs zwischen dem  $S_0$ -Zustand und dem  $S_1$ -Zustand entlang der NH-HN-Achse (x-Achse) orientiert ist [Gou61, EEGS66]. Daher wird dieser Übergang auch als  $Q_x$ -Bande bezeichnet. Die NH-HN-Achse entspricht dabei im Hauptträgheitsachsensystem der a-Achse (vgl. Abbildung 5.10). Die Anregung des  $S_2$ -Zustandes wird durch ein dazu senkrechtes Übergangsdipolmoment entlang der y-Achse charakterisiert ( $Q_y$ -Bande), welche mit der Hauptträgheitsachse b übereinstimmt. Diese Orientierungen des Übergangsdipolmomentes des  $Q_x$ - bzw.  $Q_y$ -Übergangs wurden auch von *ab initio* SAC/CI-Rechnungen [THN97] bestätigt (siehe auch Diskussion von Abbildung 5.24 unten). Die Aufspaltung in die energetisch nahe beieinander liegenden  $Q_x$ - und  $Q_y$ -Banden ist ein Resultat der Symmetrierniedrigung von  $D_{4h}$  (z.B. Metallophthalocyanine wie MgPc) nach  $D_{2h}$  in Pc durch die beiden endozyklischen H-Atome. Damit eröffnet die Struktur des Pc

prinzipiell die Möglichkeit, zwei elektronische Zustände eines Moleküls mit einem Abstand von nur rund  $1000\text{ cm}^{-1}$  spektroskopisch zu untersuchen.

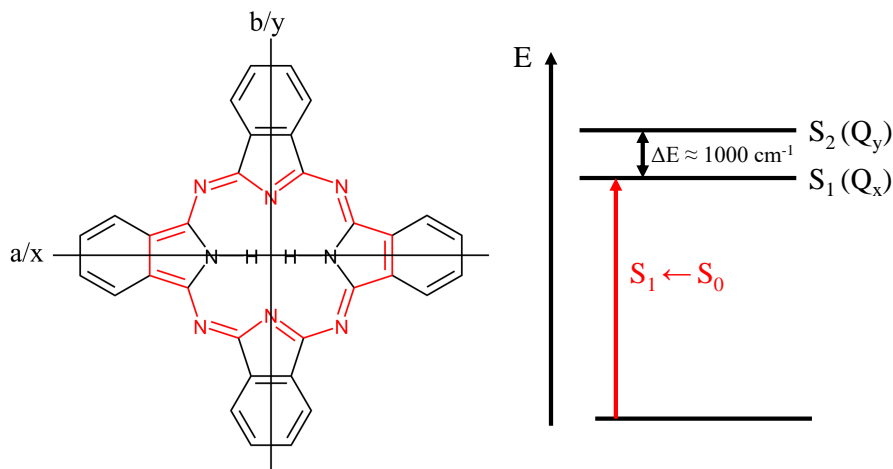


Abbildung 5.10: Links: Strukturbild des Pc ( $C_{32}H_{18}N_8$ ). Es sind nur die inneren H-Atome, welche die Unterscheidung zwischen den Hauptträgheitsachsen a und b erfordern, dargestellt. Das 18- $\pi$ -Elektronensystem des Pc ist rot markiert. Rechts: Einfaches Energieniveauschema der beiden niederenergetischen elektronisch angeregten Zustände  $S_1(Q_x)$  und  $S_2(Q_y)$ . Der rote Pfeil veranschaulicht den elektronischen Bandenursprung des Pc.

Die P-, Q- und R-Zweig-Bandenform resultiert aus den Auswahlregeln  $\Delta J = 0, \pm 1$ , die bei rovibronischen Übergängen Anwendung finden (siehe auch Abschnitt 3.1.3). Da es sich bei Pc um ein Molekül mit 58 Atomen und damit großen Trägheitsmomenten handelt, ist zudem zu erwarten, dass P-, Q- und R-Zweig aus spektral überlappenden Rotationsübergängen bestehen. Die berechneten Rotationskonstanten aus Tabelle 5.2 in der Größenordnung von  $10^{-3}\text{ cm}^{-1}$  untermauern diese Vermutung. Daher ist es von herausragender Bedeutung, mit möglichst hoher spektraler Auflösung nach einer Rotationssignatur im Fluoreszenzanregungsspektrum des Pc zu suchen. Um dies zu erreichen, müssen etwaige Verbreiterungseffekte weitestgehend eliminiert werden. Dazu zählen als wichtigste Vertreter hier die Dopplerverbreiterung und die Sättigungsverbreiterung (cf. Abschnitt 3.3.1). Erstere skaliert mit der Geschwindigkeitskomponente der beobachteten Moleküle parallel zur Laserstrahlachse. Letztere hingegen nimmt mit steigender Laserintensität zu. Diese beiden Linienverbreiterungsmechanismen sind der Grund, weshalb in keiner der bisher veröffentlichten experimentellen Untersuchungen [FWL78, FHL80, MB87b, CYK00] des elektronischen Spektrums von Pc im Düsenstrahl ein Hinweis auf dessen Rotationsverhalten gefunden werden konnte. Die Messaufbauten in diesen Arbeiten basierten auf ungeskimten Düsenstrahlen ( $\Delta\nu_D(\text{ohne Skimmer}) \approx 1\text{ GHz} \approx 0.03\text{ cm}^{-1}$  und auf Laserintensitäten von mehreren Größenordnungen über der hier eingesetzten Laserintensität. Abbildung 5.11 verdeutlicht die außerordentliche Bedeutung der Optimierung der experimentellen Bedingungen, um maximale spektrale Auflösung zu erzielen. Darin sind mehrere Messungen entlang der Ordinate gegeneinander verschoben dargestellt, um die Unterschiede in der spektralen Auflösung deutlich zu machen. Alle Spektren wurden unter Verwendung eines Skimmers (vgl. Abschnitt 4.1) aufgenommen. Ohne Skimmer ist die Dopplerverbreiterung etwa zwei Größenordnungen höher als mit Skimmer. Daher kann ohne Skimmer keine Rotationssignatur über den spektral scharfen Einschnitt hinaus ge-

messen werden.

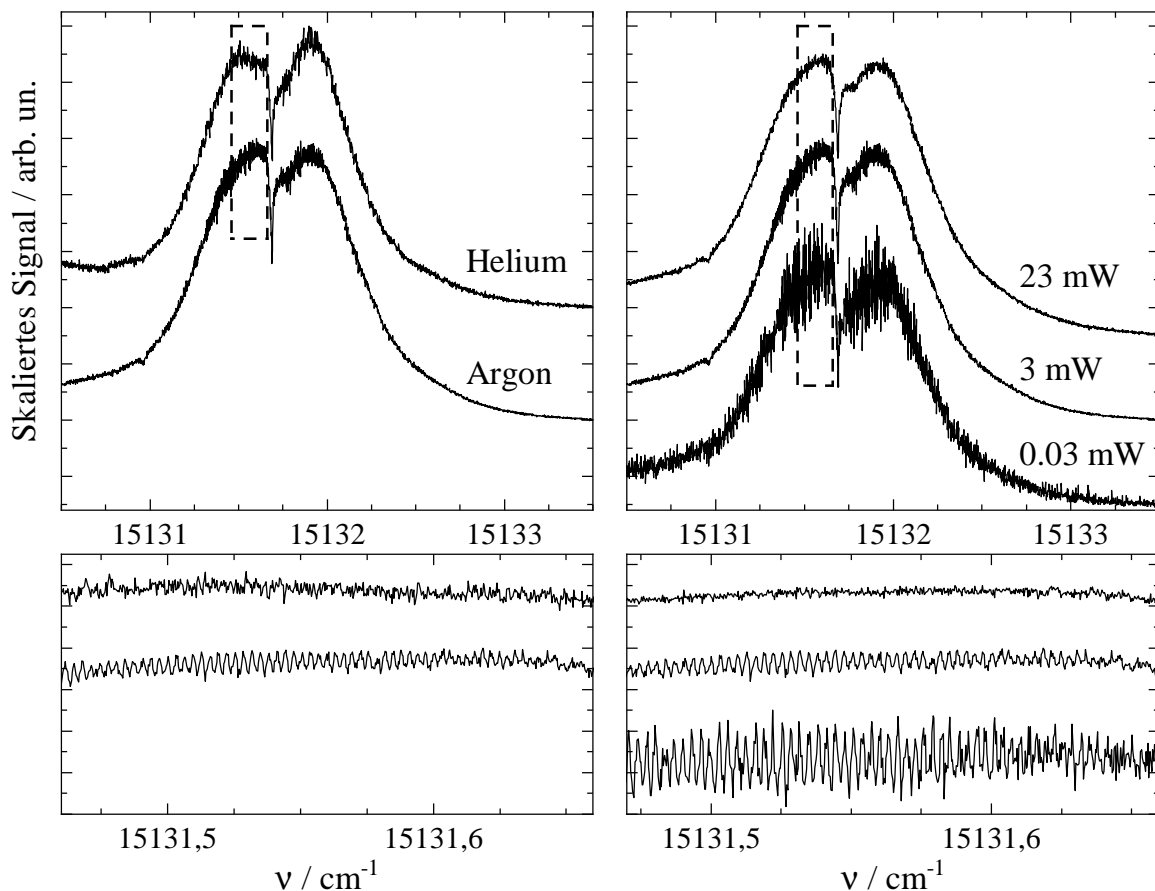


Abbildung 5.11: Einfluss der Dopplerverbreiterung (links) und der Sättigungsverbreiterung (rechts) auf den elektronischen Bandenursprung von Pc im Molekularstrahl. Die Ordinaten- und Abszissenskalierungen sind für beide Seiten gleich. Das untere Panel zeigt jeweils den oben markierten Spektralbereich, welcher mit einer Schrittweite von 10 MHz abgetastet wurde. Jedes Spektrum wurde untergrundkorrigiert und so entlang der Ordinate verschoben, dass die Substruktur erkennbar ist. Links oben:  $P_{\text{He}} = 10$  bar,  $T_{\text{D}} = 502$  °C,  $I_{\text{L}} = 4.5$  mW,  $d_{\text{D}} \approx 30$   $\mu\text{m}$ ,  $\Delta x_{\text{DS}}$  ca. 35 mm,  $\Delta\nu = 50$  MHz, mit Skimmer. Links unten und rechts:  $P_{\text{Ar}} = 300$  mbar,  $T_{\text{D}} = 457$  °C,  $I_{\text{L}} = 3$  mW (rechts siehe Legende),  $d_{\text{D}} \approx 240$   $\mu\text{m}$ ,  $\Delta x_{\text{DS}}$  ca. 35 mm,  $\Delta\nu = 50$  MHz, mit Skimmer.

Auf der linken Seite der Abbildung sind Messungen mit Helium (oberes Spektrum) und Argon (unteres Spektrum) als Trägergas dargestellt. Rechts sind drei Messungen mit Argon als Trägergas aber bei verschiedenen Laserintensitäten gezeigt. Das obere Panel ist jeweils ein spektraler Ausschnitt von  $3$   $\text{cm}^{-1}$ , während im unteren Panel ein Spektralbereich von nur  $0.2$   $\text{cm}^{-1}$  zu sehen ist. Die Spektren in den unteren Panels sind mit einer Schrittweite des Lasers von 10 MHz aufgenommen worden.

Auf der linken Seite von Abbildung 5.11 wird der Einfluss der Dopplerverbreiterung auf die Rotationssignatur des Pc im Molekularstrahl ersichtlich. Unter Verwendung von Helium als Trägergas ist der spektral scharfe Einschnitt im elektronischen Bandenursprung



von Pc sichtbar, doch im unteren Panel kann keine weitere signifikante Substruktur ausgemacht werden. Wird hingegen Argon als Trägergas eingesetzt, ist eine regelmäßige Abfolge von einzelnen Peaks erkennbar. Der Grund dafür ist, dass die Dopplerverbreiterung mit Helium als Trägergas wesentlich größer ist als dieselbe im Argon-Düsenstrahl. Die terminalen Geschwindigkeiten im Helium- bzw. Argon-Düsenstrahl beträgt ca.  $2800 \frac{\text{m}}{\text{s}}$  bzw. rund  $870 \frac{\text{m}}{\text{s}}$  (vgl. Gleichung 3.27 mit den zugehörigen Düsentemperaturen). Es ist zu beachten, dass der Geschwindigkeitsschlupf zwischen Helium und Pc größer als zwischen Argon und Pc ist und damit zunächst ein größerer Unterschied zwischen den Geschwindigkeiten der Molekularstrahlkomponenten in ersterem Fall zu erwarten wäre, da die Wahrscheinlichkeit der Energieübertragung zwischen Helium und Pc dadurch verringert ist. Allerdings wurde bereits im vorangegangenen Abschnitt anhand der Schwingungstemperaturen gezeigt, dass die Thermalisierung von Pc im Helium-Düsenstrahl aufgrund der um rund zwei Größenordnungen höheren Anzahl an Stößen weiter fortgeschritten ist als dies für den Argon-Düsenstrahl beobachtet wurde. Daher übersteigt die Geschwindigkeit des Pc im Helium-Düsenstrahl diejenige im Argon-Düsenstrahl und die resultierende größere Dopplerbreite verhindert die Beobachtung einer Rotationssubstruktur. Weiterhin sei erwähnt, dass die Verwendung eines Skimmers in Kombination mit hohen Helium-Stagnationsdrücken zu insgesamt niedrigeren Signalpegeln führt, obwohl die Kühlung des Pc effektiver ist (vgl. Diskussion in Abschnitt 5.1.1). Dies liegt einerseits in dem höheren Hintergrunddruck in der Vakuumkammer aufgrund der kleineren Pumpeffizienz für Helium in der Öldiffusionspumpe und andererseits vermutlich an ausgeprägten Schockwellen, die an der Skimmeröffnung entstehen, begründet.

Ganz ähnlich wie die Dopplerverbreiterung wirkt sich die Sättigungsverbreiterung auf das spektrale Erscheinungsbild des elektronischen Bandenursprungs des Pc aus. Auf der rechten Seite von Abbildung 5.11 wird diese anhand von Experimenten bei verschiedenen Laserintensitäten untersucht. Das Spektrum bei  $I_L = 3 \text{ mW}$  entspricht dem unteren Spektrum auf der linken Seite. Zusätzlich sind noch zwei weitere Messungen bei  $I_L = 23 \text{ mW}$  und  $I_L = 0.03 \text{ mW}$  dargestellt. Im unteren Panel ist deutlich zu sehen, wie sich beim Übergang von  $I_L = 23 \text{ mW}$  nach  $I_L = 3 \text{ mW}$  das Spektrum von statistischem Rauschen hin zu der markanten Rotationssubstruktur wandelt. Letztere tritt noch klarer zutage, wenn die Laserintensität um den Faktor 100 auf  $I_L = 0.03 \text{ mW}$  reduziert wird. Eine weitere Verringerung der Laserintensität auf ca.  $0.01 \text{ mW}$  bringt keine Erhöhung der spektralen Auflösung mehr mit sich (nicht in Abbildung 5.11 dargestellt). Die Sättigungsverbreiterung ist für Übergänge mit hoher Oszillatorenstärke bereits bei niedrigeren Laserintensitäten merklich. Es ist bekannt, dass Pc eine vergleichsweise hohe Oszillatorenstärke von etwa 0.4 (für ZnPc in Lösung [EG70]) aufweist. Die Beobachtungen in Abbildung 5.11 legen nahe, dass der  $0_0^0$ -Übergang des Pc bei Laserintensitäten im mW-Bereich noch der Sättigungsverbreiterung unterliegt. Erst im  $\mu\text{W}$ -Bereich kann diese weitestgehend vermieden werden, wodurch die spektrale Rotationssignatur mit hoher Brillanz hervortritt. Ein weiterer Vorteil der Verwendung niedriger Laserintensitäten ist die überproportionale Abnahme der Signalintensität der heißen Banden auf der roten Seite des elektronischen Bandenursprungs, da dieser spektral breite Signalbeitrag erst bei größeren Laserintensitäten verglichen mit dem  $0_0^0$ -Übergang (vgl. Diskussion in Abschnitt 5.1) in Sättigung vorliegt. Dadurch kann das S/N-Verhältnis des elektronischen Bandenursprungs des Pc erhöht werden.

Die oben gezeigten Messungen heben die immense Bedeutung der überlegten Wahl der experimentellen Rahmenbedingungen zur Optimierung der spektralen Auflösung hervor. Dies erfordert die Verwendung eines geskimten Argon-Düsenstrahls aufgrund

der dadurch verminderten Dopplerverbreiterung sowie die Messung mit möglichst geringer Laserintensität. Letzteres kann nur unter der Prämisse eines ausreichenden S/N-Verhältnisses realisiert werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde dies erst im experimentellen Aufbau ohne Kantenfilter und damit nötiger Laserstreulichtminimierung durch Blenden (vgl. Sektion 4.1) ermöglicht. Werden sowohl Dopplerverbreiterung als auch Sättigungsverbreiterung minimiert, so kann am elektronischen Bandenursprung des Pc in der Gasphase der Übergang von einer Rotationseinhüllenden (z.B. mit Helium als Trägergas oder bei hoher Laserintensität) hin zu einer spektralen Rotationsstruktur (Abbildung 5.11 rechts unten  $I_L = 0.03$  mW) beobachtet werden. Diese Messungen ermöglichen erstmals den experimentellen Zugang zu den Rotationsfreiheitsgraden und somit bedeutenden Strukturinformationen des Pc in der Gasphase.

### 5.2.1 Die Analyse der Rotationssignatur des Pc

Bereits an diesem Punkt (vgl. Abbildung 5.11) ist zu erkennen, dass die gemessene Bandenform nicht den eingangs erwähnten Erwartungen an dieselbe in Fitch et al. [FHL80] entspricht. Statt eines intensiven Q-Zweigs weist die experimentelle Bandenform einen spektral scharfen Einschnitt an dessen Stelle auf. Rot- und blauverschoben dazu findet sich eine regelmäßige Abfolge von Peaks, die dem P- bzw. R-Zweig entstammen. Die vollständige Reproduzierbarkeit dieser spektralen Substruktur bekräftigt deren Zuordnung zu einer Rotationssignatur des Pc-Moleküls in der Gasphase. Einen genaueren Einblick eröffnet Abbildung 5.12. Diese zeigt den hochaufgelösten elektronischen Bandenursprung von Pc im Molekularstrahl (a) zusammen mit drei spektralen Ausschnitten (c, d, e) daraus sowie der Fouriertransformation von c) und e) in Panel b). Das Fourierspektrum beinhaltet neben dem Beitrag des konstanten Signaluntergrunds sowohl für den P-Zweig-Ausschnitt als auch für den R-Zweig-Ausschnitt nur ein einziges Signal, deren Frequenzpositionen sich jeweils unterscheiden. Aus dieser Größe lässt sich der spektrale Abstand zwischen den Peaks bestimmen. Im P-Zweig beträgt dieser  $0.0031$   $\text{cm}^{-1}$  (94 MHz). Im R-Zweig beläuft sich der spektrale Abstand auf  $0.0028$   $\text{cm}^{-1}$  (84 MHz) und ist damit etwas kleiner als im P-Zweig. Diese experimentelle Beobachtung hängt mit den Änderungen der Rotationskonstanten bei elektronischer Anregung zusammen, wie weiter unten im Rahmen der Betrachtung von Abbildung 5.20 genauer ausgeführt wird. Die beiden Werte für den spektralen Abstand in P- und R-Zweig liegen in der Nähe der berechneten Rotationskonstanten aus Tabelle 5.2. Die volle Halbwertsbreite der Peaks beträgt auf beiden Seiten rund  $0.0015$   $\text{cm}^{-1}$  (45 MHz). Ferner zeigt Panel d) in Abbildung 5.12, dass auch der spektral scharfe Einschnitt eine Substruktur in Form dreier Peaks auf der niederfrequenten Seite relativ zum Signalmilimum aufweist. Da im Q-Zweig sehr viele Rotationsübergänge bei nahezu identischer Anregungsenergie zu finden sind, ist zu erwarten, dass diese Substruktur in kritischer Weise von den Fitparametern, welche die energetische Reihenfolge der beteiligten Rotationsniveaus bestimmen, abhängt. Das sind vornehmlich die drei Rotationskonstanten des elektronischen Grundzustands  $A''$ ,  $B''$  und  $C''$  sowie die drei Rotationskonstanten des elektronisch angeregten Zustands  $A'$ ,  $B'$  und  $C'$ .

Die Analyse der hochaufgelösten Rotationssignatur des Pc stellt ein äußerst komplexes Problem dar. Das ist einerseits der Größe des molekularen Systems, das aus 58 Atomen besteht, geschuldet. Dadurch sind die Trägheitsmomente des Moleküls extrem groß und die damit assoziierten Rotationskonstanten klein (vgl. Tab. 5.2). Der energetische Abstand zwischen den Rotationszuständen wird maßgeblich durch die Rotationskonstanten

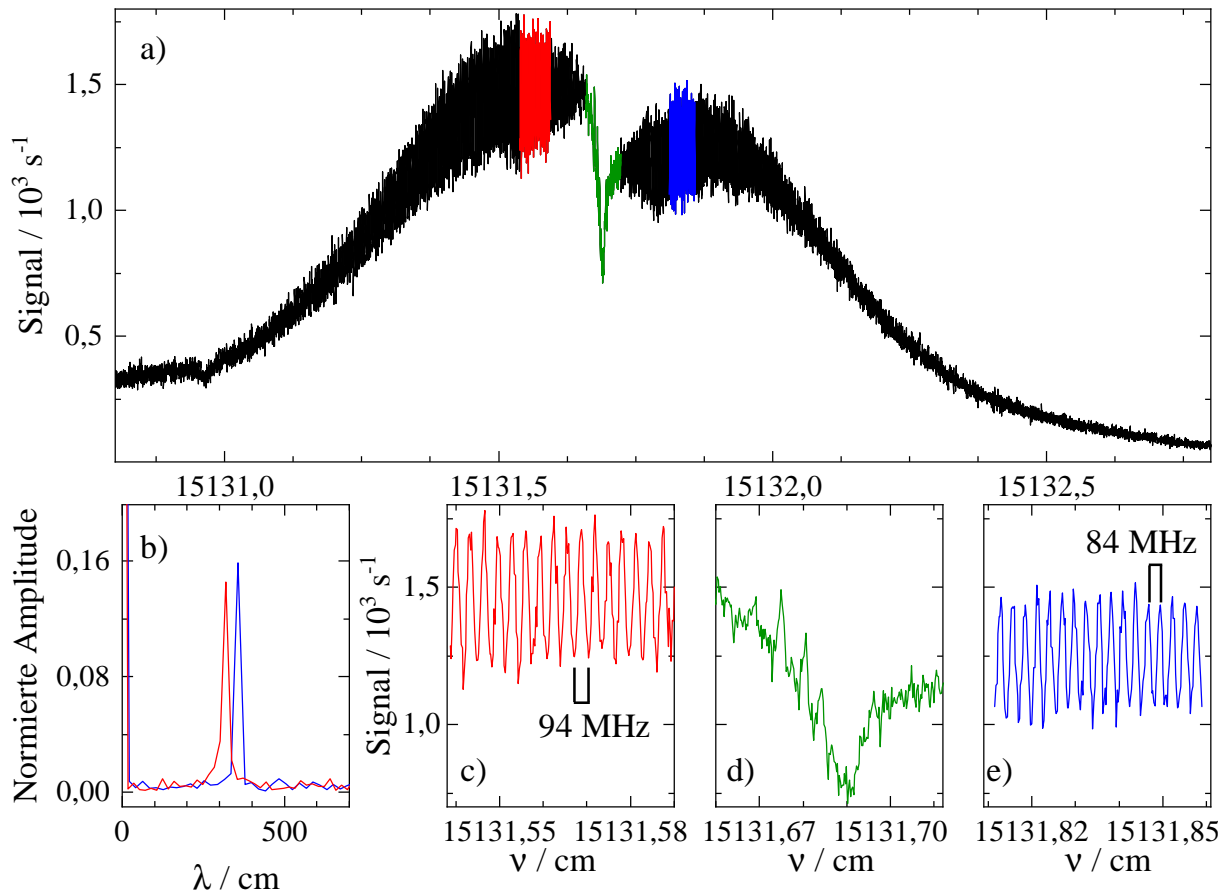


Abbildung 5.12: Hochaufgelöstes Spektrum (Panel a) des elektronischen Bandenursprungs von Pc im Molekularstrahl mit farbig markierten Spektralbereichen. Die unteren Panele zeigen diese Bereiche in Vergrößerung (c, d, e) sowie das auf das Amplitudenmaximum normierte Fourierpektrum des roten und des blauen Ausschnitts in der jeweiligen Farbe (b).

$P_{\text{Ar}} = 250 \text{ mbar}$ ,  $T_{\text{D}} = 465 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $I_{\text{L}} = 0.03 \text{ mW}$ ,  $d_{\text{D}} \approx 200 \text{ } \mu\text{m}$ ,  $\Delta x_{\text{DS}}$  ca.  $35 \text{ mm}$ ,  $\Delta\nu = 7 \text{ MHz}$ , mit Skimmer.

bestimmt. Aufgrund dessen treten bei Pc mehrere Rotationsübergänge bei derselben oder zumindest sehr ähnlichen Übergangsenergien auf. Durch die inhärente Lebensdauererweiterung (bei  $\tau \approx 10 \text{ ns}$  folgt beispielsweise  $\Delta\nu_{\text{Lebensdauer}} \approx 16 \text{ MHz}$ ) sowie die selbst im Molekularstrahl noch vorhandene Dopplerverbreiterung von ca.  $20 \text{ MHz}$  sind diese einzelnen Rotationsübergänge spektroskopisch nicht mehr unterscheidbar. Dies führt zu mehreren überlappenden Banden, deren Informationsgehalt im Vergleich zu einem linienaufgelösten Spektrum reduziert ist. Wird die Auflösung weiter verringert, so verbleibt nur eine Rotationseinhüllende als Quelle minimaler Information über die Rotationsfreiheitsgrade des Moleküls. Dies wurde bereits oben anhand von Abbildung 5.11 erläutert. Damit spiegelt die experimentell zugängliche Rotationsstruktur von Pc einen Mittelweg zwischen einem linienaufgelösten Spektrum mit maximalem und einer Rotationseinhüllenden mit minimalem Informationsgehalt wider.

Andererseits trägt auch die große Anzahl an Parametern, die Einfluss auf diese Rotationsstruktur haben, wesentlich zur Komplexität der Analyse bei. Wie in Kapitel 4.2 erläutert, wird die spektrale Form der Rotationssignatur von mindestens zwölf

Parametern bestimmt. Daher läuft die Optimierung der Simulation auf einer hochdimensionalen Mannigfaltigkeit der Parameter ab. Dies erschwert die Suche nach dem globalen Optimum. Um die Dimensionalität des Problems zu reduzieren, können einige Parameter vor der Durchführung von CARF separat bestimmt werden, sofern sich deren Beitrag zur Rotationssubstruktur gut isolieren lässt. Ein Beispiel dafür ist der experimentell festgelegte Wert für den Gaußanteil des Voigt-Profiles, welcher sich aus der Dopplerverbreiterung im Molekularstrahl ergibt (vgl. Abschnitt 4.1). Des Weiteren wirkt sich die Qualität des Startpunktes wesentlich auf die Zeitdauer und damit letztlich den Erfolg der Optimierung aus.

Folgende Parameter sind im Fall des Pc für die Simulation mithilfe von PGOPHER besonders relevant im Hinblick auf deren Einfluss auf die spektrale Form der Simulation und werden im weiteren Verlauf diskutiert:

- Sechs Rotationskonstanten ( $A''$ ,  $B''$ ,  $C''$  und  $A'$ ,  $B'$ ,  $C'$ )
- Lage des Übergangsdipolmoments
- Besetzungsverteilung der Rotationsniveaus
- Übergangsenergie des elektronischen Bandenursprungs  $\nu_0$
- Lorentzanteil im Voigt-Profil  $\Delta\nu_L$

Zunächst wurden mithilfe heuristischer Verfahren (Versuch und Irrtum) die Wertebereiche der Parameter für die Abtastung mittels CARF grob eingegrenzt oder, wo möglich, festgelegt. Als Startpunkt dieser manuellen Vorversuche dienten die berechneten Rotationskonstanten des elektronischen Grundzustandes (Tab. 5.2 links [DWP98]) sowie die Annahme eines reinen a-Typ-Übergangs für den elektronischen Bandenursprung des Pc [THN97]. Dabei wurde festgestellt, dass bereits marginale Änderungen der Rotationskonstanten bei elektronischer Anregung im  $\%$ -Bereich einen erheblichen Einfluss auf die Rotationssubstruktur ausüben. Die Lage des Übergangsdipolmoments im Hauptträgheitsachsensystem des Moleküls lässt sich mithilfe der relativen Anteile von a-, b- und c-Typ-Übergängen einstellen. Die spektrale Form der c-Typ-Übergänge wird von einer Q-Bande dominiert, die keinerlei scharfen Einschnitt aufweist, wie in Abbildung 5.13 ersichtlich wird. Da dies der experimentellen Bandenform widerspricht, wurde der Beitrag von c-Typ-Banden bei der Anwendung von CARF vernachlässigt. Dementsprechend wurden nur Orientierungen des Übergangsdipolmoments in der a-b-Hauptträgheitsachsebene im Optimierungsverfahren berücksichtigt (siehe Abbildung 5.10). So kann ausgehend von einem reinen a-Typ-Spektrum durch graduelle Beimischung von b-Typ-Übergängen das Übergangsdipolmoment von der a-Hauptträgheitsachse in Richtung der b-Hauptträgheitsachse gedreht werden. Beispielsweise ergibt sich bei gleichen Anteilen von a- und b-Typ-Übergängen ein Winkel zwischen Übergangsdipolmoment und der a-Achse von  $45^\circ$ .

Die Besetzungsverteilung der Rotationsniveaus wird als Summe von Boltzmannfunktionen mit verschiedenen Temperaturen und Gewichtungsfaktoren approximiert, da eine thermische Gleichgewichtsverteilung nicht mit der experimentell beobachteten Bandenform vereinbar ist. Die Anpassung der Populationsverteilung orientiert sich im Wesentlichen an den spektral weit auslaufenden Flanken des elektronischen Bandenursprungs, wobei auf der Seite des P-Zweigs zu berücksichtigen ist, dass dort auch Signalbeiträge heißer

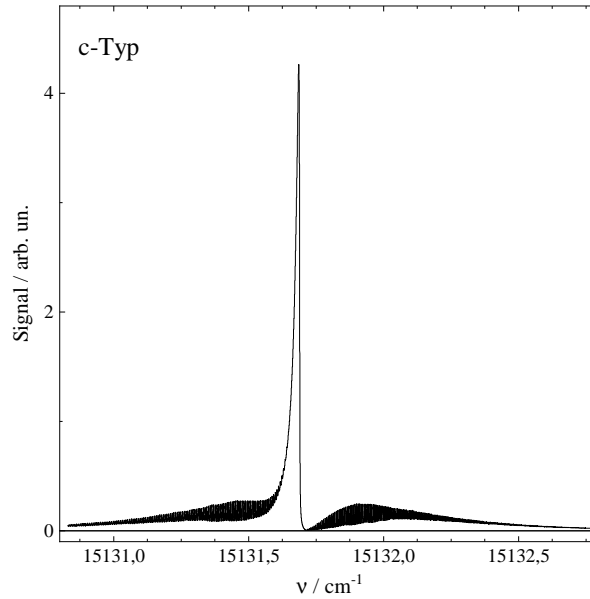


Abbildung 5.13: Simulation des hypothetischen reinen c-Typ-Spektrums von Pc mit den übrigen Parametern aus Tabelle 5.4.

Banden und Sequenzbanden vorliegen. Die Parameter der Besetzungsverteilung (Temperaturen und Gewichtungsfaktoren) wurden durch manuelle Vorversuche bestimmt und für CARF konstant gehalten, sodass diese keine Fit-Parameter im CARF-Verfahren darstellen. Details der verwendeten Populationsverteilung werden weiter unten erläutert. Die Wellenzahl des elektronischen Bandenursprungs von Pc  $\nu_0 = 15131.6891 \text{ cm}^{-1}$  kann sehr genau anhand des spektral scharfen Einschnitts im Q-Zweig bestimmt werden, da im untersuchten Bereich der Rotationskonstanten die Position desselben nur durch den Wert von  $\nu_0$  festgelegt wird. Der Lorentzanteil des Voigt-Profiles kann aus der vollen Halbwertsbreite von  $0.0015 \text{ cm}^{-1}$  einzelner Peaks in der Rotationsstruktur unter Berücksichtigung der Obergrenze für die Dopplerverbreiterung in diesem Molekularstrahl-Experiment ( $\Delta\nu_D = 0.0007 \text{ cm}^{-1}$ , siehe Abschnitt 4.1) abgeschätzt werden. Daher wurde zunächst  $\Delta\nu_L = 0.0014 \text{ cm}^{-1}$  festgelegt. Dehnungskonstanten wurden vernachlässigt, sodass hier das Modell des starren Rotators betrachtet wurde. Wie in Abschnitt 4.2 erläutert, können zwei Maßnahmen ergriffen werden, um die Rechenzeit einer einzelnen Simulation erheblich zu reduzieren. Zum einen ist das die Verringerung der maximalen J-Quantenzahl, welche der Berechnung der Rotationszustände eine Grenze setzt. Im vorliegenden Fall hat sich  $J_{\text{max}} = 150$  als ausreichend erwiesen. Dies ist auch dadurch motiviert, dass Rotationszustände mit höheren Rotationsquantenzahlen nur unwesentlich zum betrachteten spektralen Ausschnitt in der Nähe des Q-Zweigs beitragen. Zum anderen wurde in Abschnitt 4.2 gezeigt, dass die Wahl der Punktgruppensymmetrie bei günstiger Festlegung der Achsenbezeichnungen weder Einfluss auf das spektrale Erscheinungsbild noch auf die möglichen Rotationskonstanten hat. Dadurch kann den pgo-Dateien, welche für das CARF-Verfahren verwendet werden,  $D_{2h}$ -Punktgruppensymmetrie zu Grunde gelegt werden, ohne damit bestimmte Kombinationen der Rotationskonstanten a priori auszuschließen. Alle im Folgenden gezeigten Simulationen wurden unter Verwendung von  $C_1$ -Punktgruppensymmetrie mit ansonsten identischen Parametersätzen reproduziert.

## CARF-Ergebnisse

Mit diesen Erkenntnissen aus den manuellen Vorversuchen verbleiben als im Rahmen von CARF zu optimierende Parameter noch die sechs Rotationskonstanten ( $A''$ ,  $B''$ ,  $C''$  und  $A'$ ,  $B'$ ,  $C'$ ) und der Anteil an b-Typ-Übergängen. In Abschnitt 4.2 wurden bereits die Grundzüge des CARF-Verfahrens vorgestellt. Diese werden hier nochmals rekapituliert und auf das konkrete Problem der Analyse der hochauflösenden Rotationssignatur des Pc bezogen.

Wie bei jedem Optimierungsverfahren muss jeder Parameterkombination ( $A''$ ,  $B''$ ,  $C''$ ,  $A'$ ,  $B'$ ,  $C'$ , b-Typ-Anteil) ein Qualitätskriterium (QC) zugeordnet werden. Das gewählte QC entspricht hier dem Integral über das Quadrat des Residuums aus Experiment und Simulation entlang der Wellenzahlenachse zwischen  $15131.539 \text{ cm}^{-1}$  und  $15131.862 \text{ cm}^{-1}$ . Dieser Spektralbereich umfasst Teile der regelmäßigen Peakfolge in P- und R-Zweig sowie den spektral scharfen Einschnitt im Q-Zweig. Diese Bereiche zeichnen sich durch hohe Sensitivität in den untersuchten Parametern aus. Das experimentelle Spektrum wurde mithilfe einer Glättung (3-Punkte gleitender Durchschnitt) weitestgehend von statistischem Rauschen befreit und anschließend auf die Fläche normiert. Letzteres wurde auch auf die Simulationen angewendet, um die absoluten Intensitäten der Rotationsbanden im Experiment und in der Simulation vergleichbar zu machen. Die Optimierung mittels CARF erfordert eine Minimierung des QC-Wertes, da dann eine hohe Ähnlichkeit zwischen experimenteller Rotationssignatur und der Simulation zu erwarten ist. Zur deutlicheren Visualisierung des Optimierungsfortschritts wird der Kehrwert des Qualitätskriteriums (IQC) aufgetragen (Abbildung 5.14), sodass ein großer Wert von IQC eine hohe Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation anzeigt. Die Optimierung eines Startpunktes, also einer bestimmten Parameterkombination, wird dabei mithilfe des Downhill-Simplex-Verfahrens durchgeführt. Die Konvergenzkriterien für die Optimierung lauten hier 0.001 für die auf  $[0,1]$  normierten Parameterwerte und 0.001 für den QC-Wert. Um einen größeren Bereich der Parameter-Mannigfaltigkeit abzutasten, wird nicht nur ein Startpunkt, sondern 1000 verschiedene, innerhalb festgelegter Parametergrenzen liegende Startpunkte für das Downhill-Simplex-Verfahren generiert. Hier wurde der Grenzwert für den QC-Wert der Startpunkte auf 0.1 festgelegt, um einen Kompromiss zwischen der zeitlichen Dauer der Startpunkterzeugung und der Qualität der Startpunkte zu gewährleisten. Die Parametergrenzen für die Erzeugung der Startpunkte sowie für die Ausführung des Downhill-Simplex-Verfahrens lauten:

$$0.00295 \leq A'', A', B'', B' \leq 0.00305 \text{ cm}^{-1},$$

$$0.00148 \leq C'', C' \leq 0.0015 \text{ cm}^{-1},$$

$$0^\circ \leq \theta \leq 45^\circ.$$

Die Startpunkte werden aus Zufallskombinationen von Parameterwerten ermittelt. Dazu werden die drei Rotationskonstanten des  $S_0$  sowie der relative Anteil der b-Typ-Übergänge in Ein-Prozent-Intervallen des untersuchten Parameterbereichs und die drei Rotationskonstanten des  $S_1$  in Ein-Promille-Intervallen der oben genannten Parametergrenzen variiert. Das bedeutet beispielsweise, dass  $A''$  die Werte  $A'' = 0.00295, 0.002955 \dots 0.003045, 0.00305 \text{ cm}^{-1}$  annehmen kann, während  $A'$  zwischen  $A' = 0.00295, 0.0029505 \dots 0.0030495, 0.00305 \text{ cm}^{-1}$  feiner abgetastet werden kann. Die-

ses Vorgehen trägt der Empfindlichkeit der spektralen Form der Rotationssubstruktur auf die Änderung der Rotationskonstanten bei elektronischer Anregung Rechnung. Eine Prämisse für alle Parameterkombinationen ist dabei nach Konvention  $A'' > B''$ . Parameterkombinationen, die diese Prämisse nicht erfüllen oder bei denen mindestens ein Parameterwert außerhalb der genannten Grenzen liegt, werden verworfen, indem selbigen ein extrem ungünstiger QC-Wert von 1000 zugeordnet wird (siehe auch Abbildung 4.6). Damit werden solche Parameterkombinationen weder als Startpunkt akzeptiert noch im Downhill-Simplex-Verfahren optimiert.  $A'$  und  $B'$  wurde diese Prämisse nicht auferlegt, da damit axis-switching im elektronisch angeregten Zustand eine Möglichkeit bleibt. Das Ergebnis der Anwendung der beschriebenen CARF-Prozedur mit 1000 vorselektierten Startpunkten auf den hochaufgelösten elektronischen Bandenursprung von Pc ist in Abbildung 5.14 veranschaulicht.

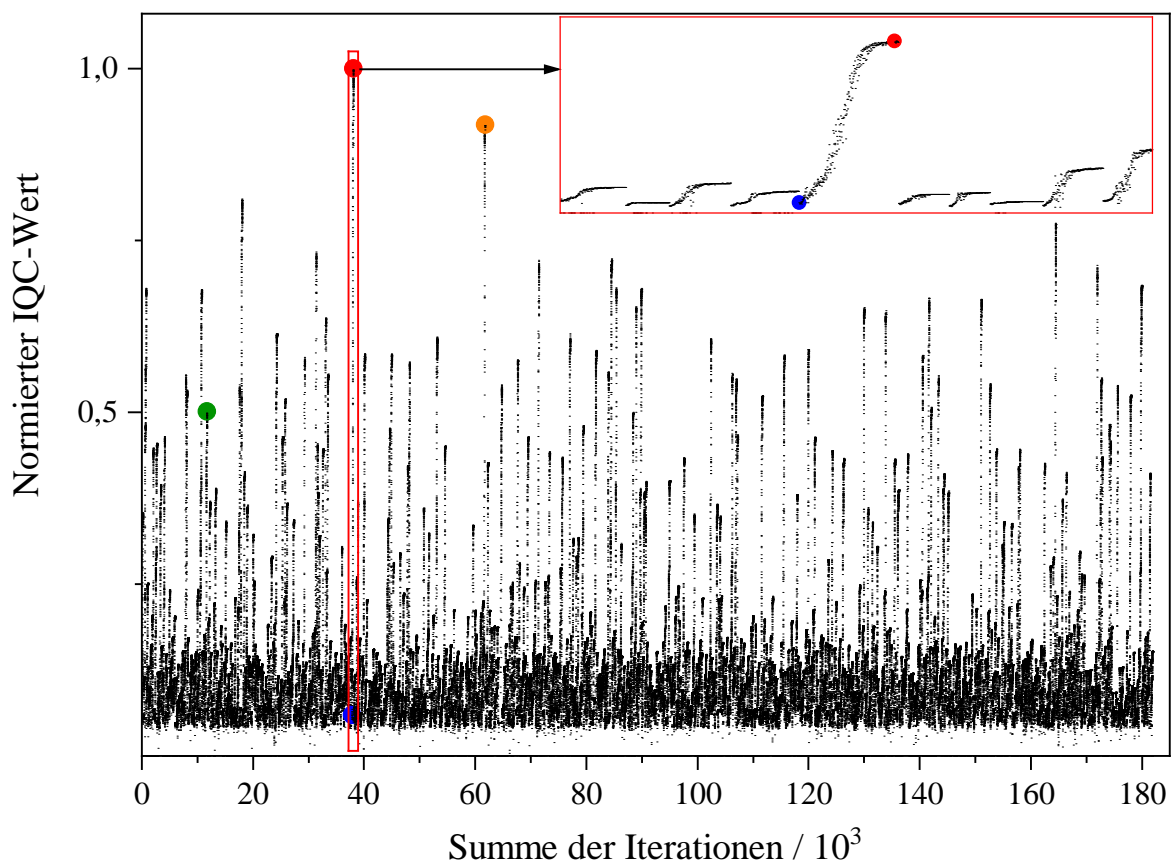


Abbildung 5.14: Optimierung der 1000 Startpunkte im CARF-Verfahren von Pc. Die Ordinate zeigt den auf das Maximum normierten IQC-Wert, die Abszisse die Summe aller Iterationen der 1000 Downhill-Simplex-Verfahren. Der rote Kasten stellt zehn Optimierungszyklen in Vergrößerung dar. Die farbigen Punkte markieren die Simulationen, welche in Abbildung 5.15 mit identischem Farbcode dargestellt sind.

Darin ist der IQC-Wert, der auf das Maximum normiert wurde, gegen die Summe der Iterationen des Downhill-Simplex-Algorithmus bis zur Konvergenz ausgehend von allen 1000 Startpunkten aufgetragen. Jede Iteration entspricht einer Simulation mit verschiedenen Parameterwerten. Insgesamt beträgt die Anzahl der Iterationen rund 181000.

Zum Vergleich liegt die Zahl der Simulationen im Rahmen einer Optimierung mithilfe von genetischen Algorithmen (GA, siehe auch Kapitel 3) zwischen 90000 und 250000. Bei der vorliegenden CARF-Prozedur werden also pro Startpunkt im Durchschnitt 180 Iterationen bis zur Konvergenz benötigt. Es sei angemerkt, dass die Erzeugung der 1000 Startpunkte ca. fünf Stunden und die Optimierung mittels Downhill-Simplex-Verfahren 36 Stunden dauerte. Letzteres wurde dabei parallel auf den sechs Kernen eines gewöhnlichen Desktopcomputers (cf. Sektion 4.2) ausgeführt. Dies steht in Kontrast zu meist unter Zuhilfenahme von Hochleistungsrechner durchgeführten GA-Routinen bei der Analyse von linienaufgelösten rovibronischen Spektren kleinerer Moleküle [MS06, SM11]. Der rote Kasten in Abbildung 5.14 zeigt einen kleinen Ausschnitt um das Maximum in Vergrößerung. Darin ist zu sehen, wie sich die Optimierung für zehn verschiedene Startpunkte entwickelt. Die Vorselektion der Startpunkte ist anhand des Versatzes der Punkte entlang der Ordinate erkennbar. Darüber hinaus wird ersichtlich, dass die Qualität der Endpunkte des Downhill-Simplex-Verfahrens vom jeweiligen Startpunkt abhängt. Dies ist eine direkte Konsequenz der Multimodalität der 7-dimensionalen Parameter-Mannigfaltigkeit.

### CARF-Simulationen

Abbildung 5.15 illustriert mehrere Simulationen, die einzelnen ausgewählten Punkten in Abbildung 5.14 zuzuordnen sind. Die zugehörigen Parameter sind in Tabelle 5.3 zu finden.

Die Doppelpanels zeigen jeweils im oberen Bereich eine Simulation und das geglättete Experiment, welche auf ihre zugehörige Fläche normiert sind. Im unteren Teil ist entsprechend das Residuum zwischen den im oberen Teil gezeigten Kurven verbildlicht. Man beachte, dass die Ordinatenkalierung im unteren Teil von Doppelpanel d) um den Faktor drei größer ist als dies für die übrigen Residuen-Graphen der Fall ist. Der dargestellte spektrale Ausschnitt entspricht dem Bereich des hochaufgelösten elektronischen Bandenursprungs von *Pc*, in dem das Qualitätskriterium evaluiert wurde. Die Farbkodierung der Simulationen in Abbildung 5.15 ist identisch zu den farbigen Punkten in Abbildung 5.14. Die rote Kurve in Doppelpanel a) entspricht dem Punkt des CARF-Verfahrens, der das beste Qualitätskriterium erzielte, also dem Maximum in Abbildung 5.14. Bei der Betrachtung des experimentellen und simulierten Spektrums in Doppelpanel a) wird ersichtlich, dass das Maximum des CARF-Verfahrens sowohl die Substruktur in P- und R-Zweig als auch die spektralen Feinheiten des Q-Zweigs mit hoher Präzision wiedergibt. Die Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation wird weiterhin anhand des gezeigten Residuums hervorgehoben. In Doppelpanel b) wird der zweithöchste Endpunkt (orange) dem geglätteten Experiment gegenübergestellt. Dieser entspricht dem orangenen Punkt in Abbildung 5.14. Dessen IQC-Wert liegt bei 92 % des maximalen IQC-Wertes. Das Residuum zeigt an, dass diese Simulation eine dem Experiment sehr ähnliche Substruktur in P- und R-Zweig, wie auch schon für die Simulation in a) zu sehen, aufweist. Jedoch liegen signifikante Diskrepanzen im Q-Zweig vor, die anhand einer ausgeprägten Schlaufe im Zentrum des Graphen des Residuums sichtbar werden. Dadurch kommt größtenteils der niedrigere IQC-Wert zustande. Es sei bemerkt, dass sich die mit dieser Simulation assoziierten Fit-Parameter aus Tabelle 5.3 von den zu der Simulation in a) gehörenden unterscheiden. Für die Simulation in b) sind die A- und B-Rotationskonstanten in  $S_0$  und  $S_1$  rund 1 % kleiner, während die C-Rotationskonstanten um etwa 0.3 % größer sind. Dies bedingt den im Vergleich zu a) über eine Größenordnung höheren Inertialdefekt von



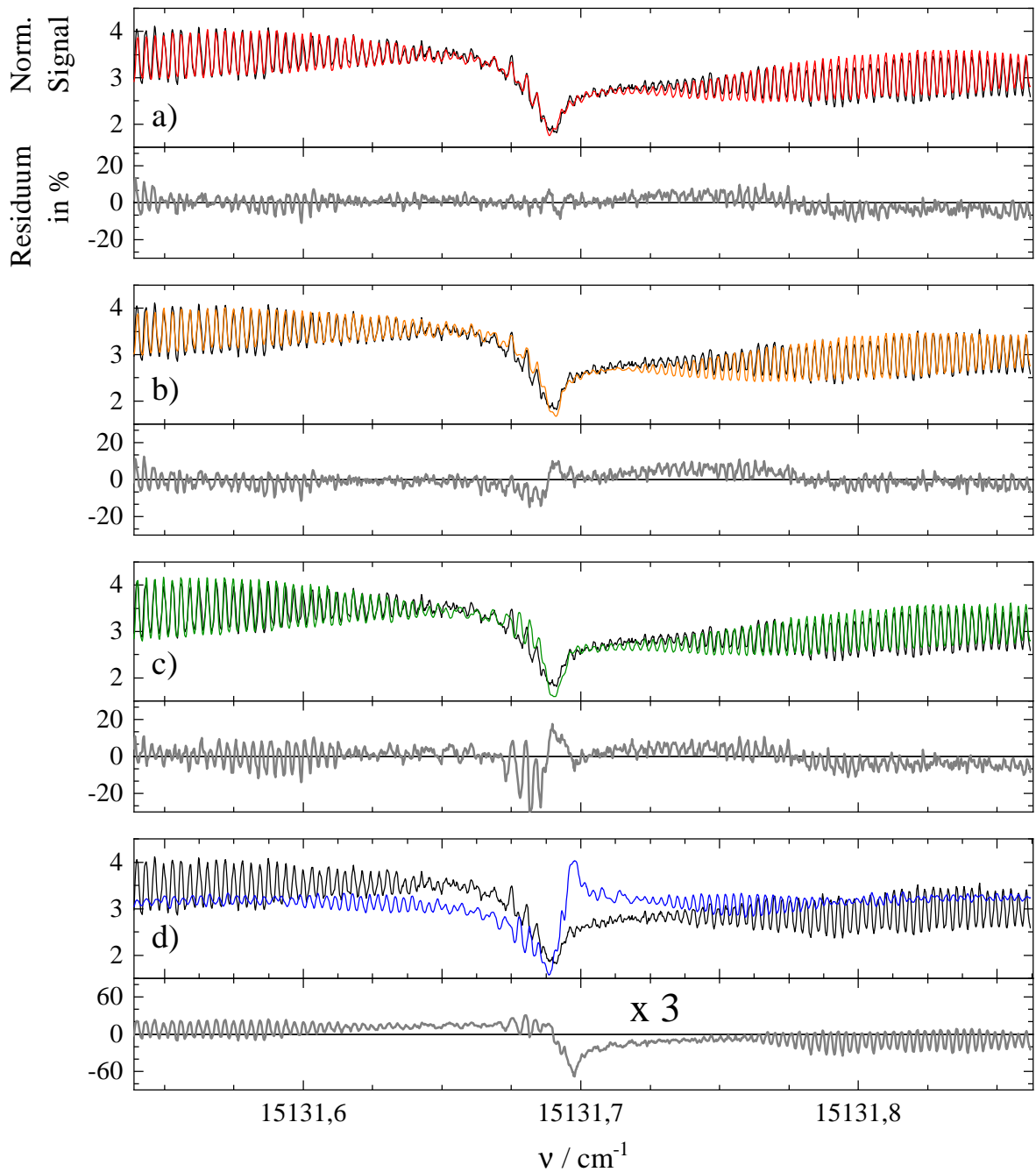


Abbildung 5.15: Doppelpanels mit den Simulationen (oberer Teil, vgl. farbig markierte Punkte in Abbildung 5.14) des hochauflösten elektronischen Bandenursprungs von Pc und den Residuen (unten in grau) zwischen den jeweils oben gezeigten Simulationen und dem geglätteten Experiment (schwarz, 3-Punkt gleitender Durchschnitt). Die Simulation in a) zeigt das Maximum aus Abbildung 5.14 (rot), in b) den zweithöchsten Endpunkt (orange), in c) einen Punkt mit halbem IQC (grün) im Vergleich zum Maximum und in d) den Startpunkt (blau) des Downhill-Simplex-Verfahrens, das zum Maximum führt. Sowohl die Simulationen als auch das geglättete Experiment wurden auf ihre zugehörige Fläche normiert (vgl. CARF-Prozedur in Abschnitt 4.2). Die Parameter der Simulationen sind in Tab. 5.3 aufgelistet. Experimentelle Rahmenbedingungen siehe Abbildung 5.12.

Tabelle 5.3: Fit-Parameter der Simulationen in den Doppelpanelen a)-d) aus Abbildung 5.15. Die Werte in eckigen Klammern geben die relative Änderung der Rotationskonstanten bei elektronischer Anregung an.  $\theta$  ist der Winkel des Übergangsdipolmoments zur a-Hauptträgheitsachse.  $\Delta I$  bezeichnet den Inertialdefekt (siehe Gleichung 3.10). Die übrigen Parameter der Simulationen lauten:  $\nu_0 = 15131.6891 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\overline{T_{\text{Rot}}} = 8 \text{ K}$ ,  $\Delta\nu_L = 0.0014 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\Delta\nu_D = 0.0007 \text{ cm}^{-1}$  und  $J_{\text{max}} = 150$ . Details zu diesen Parametern siehe Beschreibung von Abbildung 5.17 und Tab. 5.4.

Parameter	a) rot	b) orange	c) grün	d) blau
	Maximum	Nebenmax. (92 %)	Nebenmax. (50 %)	Startpunkt
$ \theta  / ^\circ$	7	0	8	33
$A'' / 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$	2990.3	2967.8	3011.3	2987
$B'' / 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$	2975.8	2951.2	2982.2	2967
$C'' / 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$	1493.0	1498.1	1491.6	1495
$\Delta I'' / \text{amu}\text{\AA}^2$	-11	-140	+51	-49
$A' / 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$	2980.4	2958.5	3000.9	2975.3
$B' / 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$	2978.3	2951.9	2984.5	2972.4
$C' / 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$	1491.1	1496.6	1489.8	1491.5
$\Delta I' / \text{amu}\text{\AA}^2$	-11	-145	+49	-35
$\Delta A / 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$	- 9.9 [- 3.3 %]	- 9.3 [- 3.1 %]	- 10.4 [- 3.5 %]	- 11.7 [- 3.9 %]
$\Delta B / 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$	+2.5 [+ 0.8 %]	+0.7 [+ 0.2 %]	+2.3 [+ 0.8 %]	+5.4 [+ 1.8 %]
$\Delta C / 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$	- 1.9 [- 1.3 %]	- 1.5 [- 1.0 %]	- 1.8 [- 1.2 %]	- 3.5 [- 2.3 %]

-140  $\text{amu}\text{\AA}^2$ . Ferner unterscheiden sich die Änderungen der Rotationskonstanten bei elektronischer Anregung. Am deutlichsten ist dies für die B-Rotationskonstante abzulesen. Schließlich berücksichtigt die Simulation in b) keine b-Typ-Übergänge, was dazu führt, dass für diese Simulation das Übergangsdipolmoment entlang der a-Hauptträgheitsachse orientiert ist ( $\theta = 0^\circ$ ). Die Unterschiede in den Änderungen der Rotationskonstanten sowie der Lage des Übergangsdipolmomentes im Hauptträgheitsachsensystem des Moleküls sind ausschlaggebend für die Diskrepanzen im Q-Zweig. Für weitere Details sei auf die unten folgende Diskussion des Maximums verwiesen, insbesondere auf Abbildung 5.17. In Doppelpanel c) der Abbildung 5.15 wird in grün eine Simulation dargestellt, deren IQC-Wert nur 50 % des Maximums entspricht. Rund 98 % aller berechneten Punkte in Abbildung 5.14 weisen einen IQC-Wert von 50 % oder weniger des maximalen IQC-Wertes auf. Aus der Ansicht des Residuums im unteren Teil von c) wird deutlich, dass hier nicht nur die Substruktur im P-Zweig schlechter reproduziert wird, sondern auch die spektrale Form der Peaks auf der niederfrequenten Seite des Q-Zweigs völlig inkongruent zum geglätteten Experiment ist. Die zugehörigen Fit-Parameter aus Tabelle 5.3 legen nahe, dass die spektralen Unterschiede zwischen Simulation a) und Simulation c) zum einen in dem abwegigen Rotormodell der Letzteren mit einem hohen positiven Inertialdefekt und zum anderen in der etwas größeren Änderung der A-Rotationskonstante bei elektronischer Anregung zu verorten sind. Die Simulationen in Panel a) bis c) demonstrieren die hohe Empfindlichkeit des gewählten Qualitätskriteriums und die daraus resultierende Präzision der angewendeten CARF-Prozedur für feinste Unterschiede in der spektralen Bandenform

der Simulationen. Da diese in hohem Maße von den betrachteten Fit-Parametern abhängig ist, geht damit eine hohe Sensitivität des CARF-Verfahrens im Hinblick auf die Rotationskonstanten sowie auf die Lage des Übergangsdipolmoments einher.

Doppelpanel d) zeigt den ursprünglichen Startpunkt (blau) des Downhill-Simplex-Verfahrens, welcher schließlich bis zum Maximum in Abbildung 5.14 optimiert wurde. Der IQC-Wert dieses Startpunkts beträgt nur 6 % des maximalen IQC-Wertes. Es ist auch ohne Betrachtung des Residuums deutlich zu erkennen, dass dieser Startpunkt nahezu keinerlei Ähnlichkeit zum geglätteten experimentellen Spektrum aufweist. Es ist bemerkenswert, dass die mit Simulation d) assoziierten Rotationskonstanten bezüglich ihrer Absolutwerte recht nah an denen von Simulation a) liegen, jedoch die relativen Änderungen beim Übergang in den  $S_1$ -Zustand deutlich verschieden dazu sind. Darüber hinaus weist Simulation d) einen wesentlich größeren Anteil an b-Typ-Übergängen auf, was sich an dem Winkel von  $33^\circ$  zwischen Übergangsdipolmoment und der a-Hauptträgheitsachse äußert.

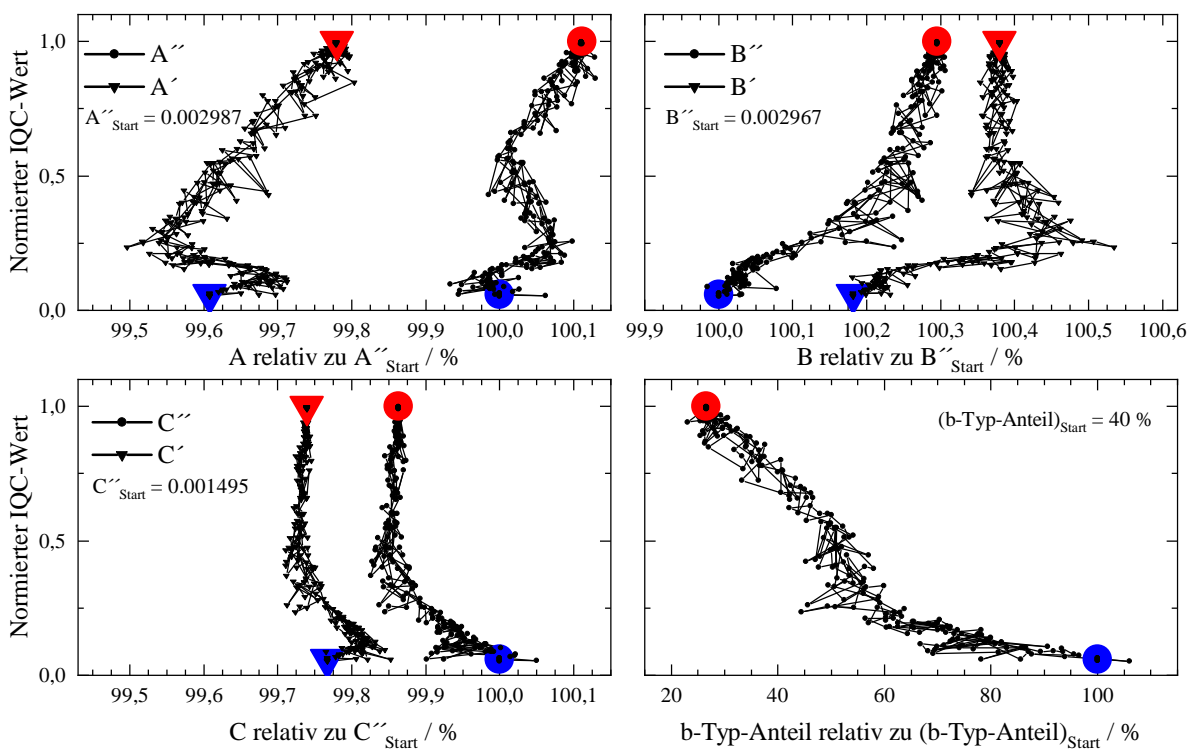


Abbildung 5.16: Verlauf der Optimierung der sieben Fitparameter des CARF-Verfahrens unter Verwendung des Downhill-Simplex-Algorithmus für den Optimierungszyklus, der zum Optimum führt (vgl. Vergrößerung in Abbildung 5.14). Start- und Endpunkt sind, dem Farbschema in Abbildung 5.14 folgend, jeweils blau und rot markiert. Die Abszissenskalierung der drei Teilabbildungen mit den Rotationskonstanten bezieht sich auf den Startwert im elektronischen Grundzustand, der in jeder Teilabbildung in Wellenzahlen angegeben ist.

Diese beiden Aspekte führen dazu, dass die simulierte Rotationsstruktur stark von der experimentellen Bandenform abweicht. Dennoch liefert die Variation der Fit-Parameter im Rahmen des Downhill-Simplex-Algorithmus die rote Simulation in Teil a) als Endpunkt. Dies kann anhand von Abbildung 5.16 genauer verfolgt werden. In Abbildung 5.16 ist zu sehen, wie sich das Qualitätskriterium für die im Rahmen des Downhill-Simplex-

Verfahrens abgetasteten Fitparameter entwickelt. In drei der vier Teilabbildungen ist der Verlauf des IQC-Wertes in Abhängigkeit der A-, B-, bzw. C-Rotationskonstante im  $S_0$  (Punkte) und im  $S_1$  (Dreiecke) dargestellt. Dabei bezieht sich die Abszissenskala durchgehend auf den Startwert der entsprechenden Rotationskonstante im elektronischen Grundzustand und umspannt nur 0.72 % für alle drei Teilabbildungen (ohne rechts unten). Mit dieser Auftragung wird zum einen der relative Wertebereich der Fitparameter ausgehend vom zugehörigen Startpunkt gezeigt. Zum anderen kann so gleichzeitig auch der Unterschied zwischen den Rotationskonstanten bei elektronischer Anregung veranschaulicht werden. Daraus wird ersichtlich, dass bereits bei Änderung der Rotationskonstanten durch den Übergang von  $S_0$  nach  $S_1$  im %-Bereich große Diskrepanzen bezüglich des Qualitätskriteriums auftreten. Daher bewegt sich die Streuung der Werte der Rotationskonstanten im Downhill-Simplex-Verfahren ebenfalls in dieser Größenordnung. Rechts unten in Abbildung 5.16 ist der Verlauf des IQC-Wertes für den Anteil an b-Typ-Übergängen in der Simulation dargestellt. Die Veränderung des a-Typ:b-Typ-Verhältnisses durch die Optimierungsroutine ist am deutlichsten ausgeprägt. Die Variation dieses Fitparameters nimmt in besonderem Maß auf die Bandenform des Q-Zweigs Einfluss, sodass die gezeigte Entwicklung eine bessere Anpassung derselben durch Verringerung des Anteils an b-Typ-Übergängen zur Folge hat. Letzterer wird dabei ausgehend von 40 % auf knapp 10 % reduziert. Die vorangegangene Analyse veranschaulicht die Fähigkeit des Optimierungsverfahrens aus zunächst unpassenden Startpunkten im Verlauf der Optimierungsroutine eine hohe Übereinstimmung mit dem Experiment zu erzielen.

### 5.2.2 Molekulare Eigenschaften des Pc in $S_0$ und $S_1$

Nun werden die Parameter des Maximums des CARF-Verfahrens aus Abbildung 5.14 genauer betrachtet. Besonderes Augenmerk liegt dabei auf deren Bedeutung für die Struktur des Pc in dessen  $S_0$ - und  $S_1$ -Zustand. In diesem Zusammenhang sei erinnert, dass eine hohe Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation keinen Beweis für die physikalische Realität der zugehörigen Parameterkombination darstellt, da dies nur durch Ausschluss aller anderen Parameterkombinationen möglich wäre. Vielmehr ist das gezeigte Ergebnis als eine Parameterkombination, die mit hoher Genauigkeit die Facetten der experimentellen Rotationssignatur wiedergibt, zu interpretieren. Das bedeutet, dass das erhaltene Rotatormodell des Pc, welches im weiteren Verlauf beschrieben wird, eine physikalisch plausible Möglichkeit darstellt, die experimentelle Beobachtung präzise zu beschreiben.

In Abbildung 5.17 ist die mittels CARF-Verfahren optimierte Simulation (rot) des hochaufgelösten elektronischen Bandenursprungs von Pc im Molekularstrahl (schwarz) dargestellt. Die zugehörigen Parameter sind in Tabelle 5.4 aufgeführt. Panel a) der Abbildung zeigt den Spektralbereich von  $15130.85 \text{ cm}^{-1}$  bis  $15132.8 \text{ cm}^{-1}$ . Die beiden Spektren wurden jeweils auf die Fläche des zentralen Segments, welches in Panel b) zu sehen ist, normiert. Um auch die auslaufenden Flanken der Rotationsbanden des  $0_0^0$ -Übergangs adäquat wiedergeben zu können, wurde für diese Simulation  $J_{\max} = 800$  verwendet (vgl.  $J_{\max} = 150$  im CARF-Verfahren). Aus der Abbildung wird ersichtlich, dass auf der niederfrequenten Seite des Spektrums Abweichungen zwischen Simulation und Experiment auftreten. Dies kann mit der unvollständigen Thermalisierung von Pc im Molekularstrahl unter Verwendung von Argon als Trägergas und der damit einhergehenden Präsenz von heißen Banden und Sequenzbanden im Fluoreszenzanregungsspektrum erklärt werden. Eine detaillierte Beschreibung dieser Signalbeiträge ist in Abschnitt 5.1 dieses Kapitels

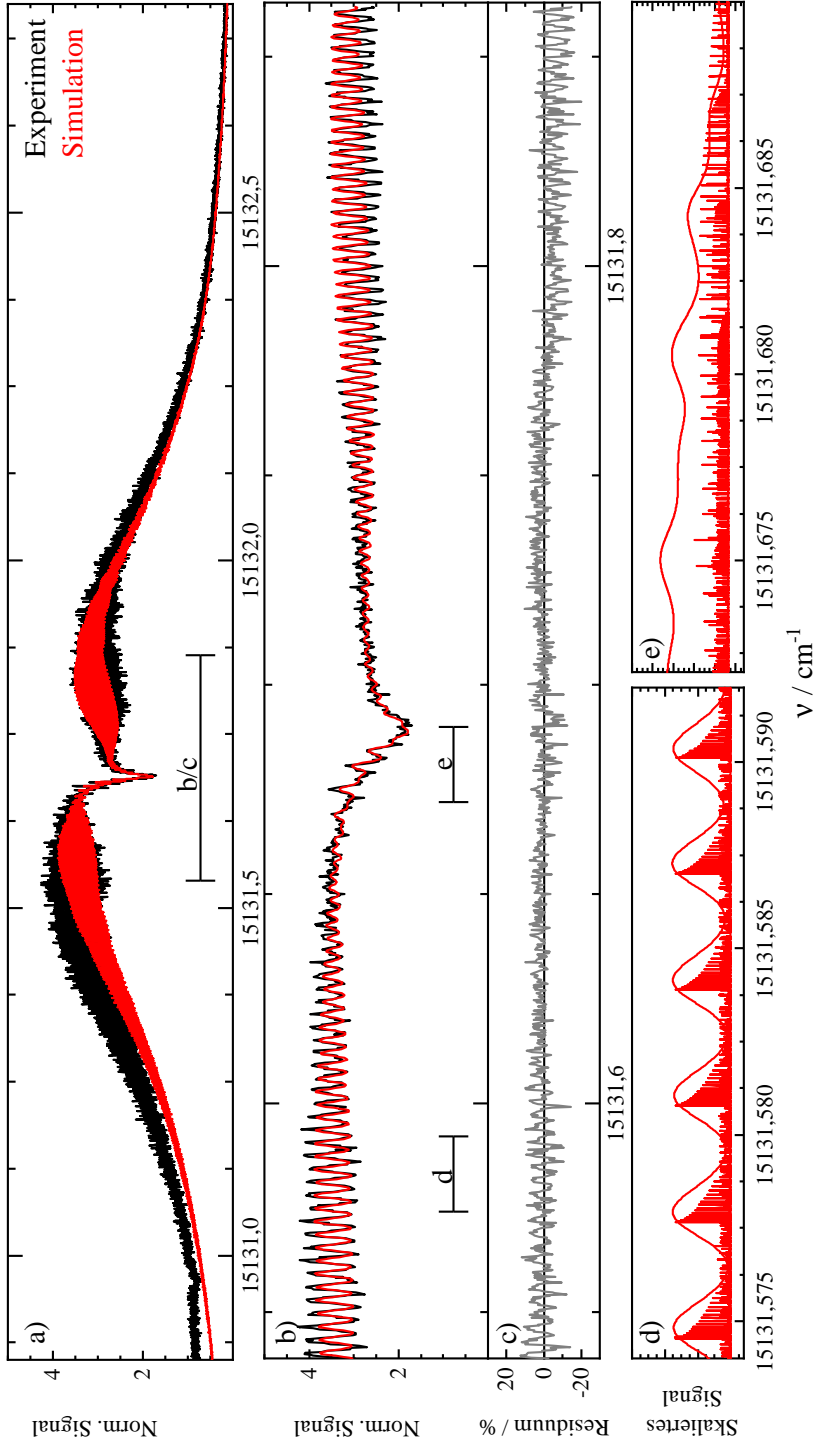


Abbildung 5.17: Panel a): Hochaufgelöstes Spektrum des elektronischen Bandenursprungs von Pc im Molekularstrahl (schwarz) und dessen Simulation nach dem CARF-Verfahren (rot). Die Spektren wurden jeweils auf ihre Fläche des in b) gezeigten Spektralbereichs normiert.

Panel b): Ausschnitt aus a) in dem das Qualitätskriterium des CARF-Verfahrens evaluiert wurde.

Panel c): Prozentualer Unterschied zwischen Experiment und Simulation.

Panel d) und e): Ausschnitte aus der Simulation in b) unterlegt mit dem zugehörigen Stick-Spektrum. Die Ordinatenwerte Letzterer wurden skaliert und verschoben, um die Kongruenz zur verbreiterten Simulation sichtbar zu machen. Die Parameter der Simulation sind in Tabelle 5.4 aufgelistet.  $J_{\max}$  wurde auf 800 festgelegt, um auch die auslaufenden Flanken des Experiments zu erfassen. Experimentelle Rahmenbedingungen siehe Abbildung 5.12.

Tabelle 5.4: Parameter der Simulation des hochaufgelösten elektronischen Bandenursprungs des Pc aus Abbildung 5.17.  $\nu_0$ ,  $\overline{T_{\text{Rot}}}$  entstammen den heuristischen Vorversuchen.  $\tau$  wurde im Rahmen der Fehlerbetrachtung bestimmt (siehe Abbildung 5.18). Die Werte der Rotationskonstanten des  $S_0$ - und  $S_1$ -Zustands wurden mithilfe des CARF-Verfahrens (Abbildung 5.14) ermittelt.  $\theta$  wurde aus dem Anteil der b-Typ-Übergänge berechnet. In eckigen Klammern sind die relativen Änderungen der Rotationskonstanten bei elektronischer Anregung angegeben. Für die genauere Beschreibung der Parameter siehe Text. Die Rotationskonstanten aus der Literatur wurden mithilfe der Atompositionen aus quantenchemischen Rechnungen und einem Python-Skript errechnet.

Parameter	CARF	Literatur		
$\nu_0 / \text{cm}^{-1}$	15131.6891	15131.8 [a]		
$\overline{T_{\text{Rot}}} / \text{K}$	8			
$\Delta\nu_{\text{D}} / \text{cm}^{-1}$	0.0007			
$\Delta\nu_{\text{L}} / \text{cm}^{-1}$	0.0015(2)			
$\tau / \text{ns}$	3.5(5)	6 [b]		
a-Typ:b-Typ	90(2):10(2)			
$ \theta  / ^\circ$	6.6(15)			
$A'' / 10^{-6} \text{cm}^{-1}$	2990.3(12)	2990.7 [c]	2974.8 [d]	2952.9 [e]
$B'' / 10^{-6} \text{cm}^{-1}$	2975.8(10)	2982.6 [c]	2952.6 [d]	2931.0 [e]
$C'' / 10^{-6} \text{cm}^{-1}$	1493.0(2)	1493.3 [c]	1481.8 [d]	1471.0 [e]
$\Delta I'' / \text{amu}\text{\AA}^2$	-11(6)	0 [c]	0 [d]	0 [e]
$\kappa''$	0.981(3)	0.989 [c]	0.970 [d]	0.970 [e]
$A' / 10^{-6} \text{cm}^{-1}$	2980.5(11)			
$B' / 10^{-6} \text{cm}^{-1}$	2978.3(10)			
$C' / 10^{-6} \text{cm}^{-1}$	1491.1(2)			
$\Delta I' / \text{amu}\text{\AA}^2$	-11(6)			
$\kappa'$	0.997(3)			
$\Delta A / 10^{-6} \text{cm}^{-1}$	- 9.8(23) [- 3.3(8) ‰]			
$\Delta B / 10^{-6} \text{cm}^{-1}$	+ 2.5(20) [+ 0.8(7) ‰]			
$\Delta C / 10^{-6} \text{cm}^{-1}$	- 1.9(4) [- 1.3(3) ‰]			

[a]: Molekularstrahlexperiment [MB87b], [b]: Experiment in Lösung [Sta72], [c]: DFT (B3LYP/cc-pVTZ) [ZLMD21], [d]: DFT (BP86/def2-TZVP+D3BJ) [MMM<sup>+</sup>19], [e]: DFT (BP86/def2-SVP+D3BJ) [MMM<sup>+</sup>19].

zu finden. In Teil b) von Abbildung 5.17 ist der Ausschnitt zwischen  $15131.539\text{ cm}^{-1}$  und  $15131.862\text{ cm}^{-1}$  in Vergrößerung verbildlicht, sodass die regelmäßige Peakfolge in P- und R-Zweig sowie die Substruktur im Q-Zweig deutlich zu erkennen sind. Panel c) zeigt die Differenz zwischen Experiment und Simulation bezogen auf die Intensität des experimentellen Spektrums am entsprechenden Frequenzpunkt. Sowohl Panel b) als auch Panel c) veranschaulichen die hohe Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment. Dabei ist zu erkennen, dass nicht nur die regelmäßige Peakfolge in P- und R-Zweig von der Simulation wiedergegeben wird, sondern auch die markanten Details im Q-Zweig mit hoher Präzision erfasst werden. Die Panels d) und e) zeigen wiederum kleine spektrale Ausschnitte von  $0.018\text{ cm}^{-1}$  aus dem P-Zweig und aus dem Q-Zweig der Simulation. Diese sind mit den zugehörigen Stick-Spektren überlagert. Letztere wurden aus der Simulation erhalten, indem  $\Delta\nu_D = 0\text{ cm}^{-1}$  und  $\Delta\nu_L = 7 \cdot 10^{-7}\text{ cm}^{-1}$  gesetzt wurden. Es sei darauf hingewiesen, dass die Lebensdauerweiterung des  $S_1$ -Zustands des Pc-Moleküls weniger als  $10^{-4}\text{ cm}^{-1}$  betragen müsste, wenn bei vollständiger Elimination der Dopplerverbreiterung eine weitere Aufspaltung der regelmäßigen Peakfolge (vgl. Panel d) obere Kurve) messbar werden soll. Dies würde einer Lebensdauer des elektronisch angeregten Zustands von Pc von mehr als 53 ns entsprechen. Dieser Wert liegt um etwa den Faktor fünf oberhalb der typischen Lebensdauer organischer Moleküle ähnlicher Größe (vgl. Porphin  $\tau = 11(1)\text{ ns}$  [EMJ82]). Daher stellt die hier gemessene Rotationssubstruktur den experimentellen Zugang zu Strukturinformationen des Pc mittels Fluoreszenzanregungsspektroskopie mit höchstmöglicher spektraler Auflösung dar. Aus dem P-Zweig-Ausschnitt in d) wird ersichtlich, dass die regelmäßige Peakfolge durch Bündel spektral sehr dicht liegender Übergänge verursacht wird. Im gezeigten Spektralbereich sind sechs solcher Bündel erkennbar. Diese weisen einen großen spektralen Abstand zueinander auf im Vergleich zum Energieunterschied der Übergänge innerhalb eines Bündels. Im Gegensatz dazu entsteht die Substruktur im Q-Zweig durch die spektrale Überlappung von mehreren Hundert Rotationsübergängen. Die drei Peaks auf der niederfrequenten Seite des Q-Zweigs sind dabei das Resultat von überlappenden Bandenköpfen, was anhand der hohen Liniendichte an diesen Stellen im Stick-Spektrum aus Teil e) von Abbildung 5.17 sichtbar wird. Die hohe Anzahl an Rotationsübergängen, welche im Q-Zweig auf engstem spektralen Raum zu beobachten sind, tragen wesentlich zu der hohen Empfindlichkeit desselben auf die Werte der Rotationskonstanten bei.

### Fehlerbetrachtung

Die Fehlerangaben für die sechs Rotationskonstanten, das a-Typ:b-Typ-Verhältnis und  $\Delta\nu_L$  in Tabelle 5.4 wurden aus einer Gitterabtastung des jeweiligen Parameters um dessen Optimum aus dem CARF-Verfahren bzw. für  $\Delta\nu_L$  um den Wert aus den manuellen Vorversuchen ( $\Delta\nu_L = 0.0014\text{ cm}^{-1}$ ) erhalten. Dabei wurden alle übrigen Parameter unverändert belassen. Als Fehlergrenze wurden dann die Parameterwerte angenommen, die eine visuell bemerkbare Abweichung zwischen Simulation und Experiment zur Folge haben (siehe Abbildung 5.19). Dieses Vorgehen vermag allerdings nicht etwaige Abhängigkeiten zwischen verschiedenen Parametern abzudecken. Die Abbildungen 5.18 und 5.19 veranschaulichen die Fehlerbestimmung graphisch.

Erstere zeigt die Gitterabtastung für jeden einzelnen Parameter. Darin stellt jeder Punkt den auf das Maximum normierte IQC-Wert einer Simulation zum an der Abszisse abzulesenden Parameterwert dar, während alle anderen Parameter auf dem Wert des Optimums (siehe Tabelle 5.4) festgehalten worden sind. Die roten Doppelpfeile markieren

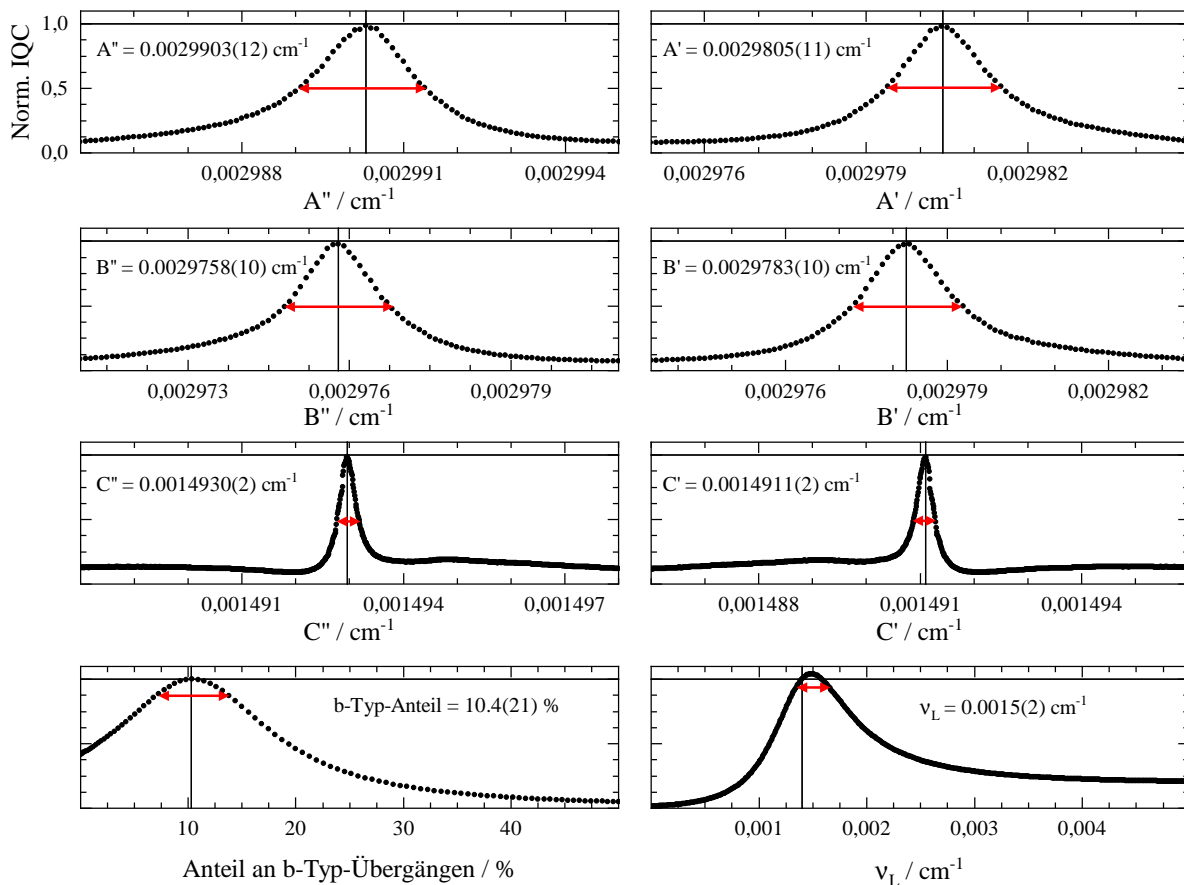


Abbildung 5.18: Fehlerbetrachtung der Parameter aus Tabelle 5.4. Jede Kurve mit den IQC-Werten einzelner Simulationen als Punkte zeigt die Gitterabastung eines Parameters um die Vertikale (Optimum des CARF-Verfahrens und  $\Delta\nu_L = 0.0014 \text{ cm}^{-1}$ ). Die Ordinatenwerte sind auf das Maximum des CARF-Verfahrens (roter Punkt in Abbildung 5.14) normiert. Die Enden des roten Doppelpfeils markieren die Fehlergrenze. Der gezeigte Zahlenwert in jedem Panel entspricht der Mitte des roten Doppelpfeils. Die zugehörigen Simulationen sind in Abbildung 5.19 dargestellt.

die Fehlergrenzen. Die angegebenen Zahlenwerte der Parameter entsprechen dem Mittelwert zwischen der oberen und der unteren Fehlergrenze. Die vertikalen Linien liegen bei dem zugehörigen Parameterwert, der aus dem CARF-Verfahren erhalten wurde (Tabelle 5.3 a)) bzw. für  $\Delta\nu_L$  bei  $0.0014 \text{ cm}^{-1}$ . Es ist zu erkennen, dass die Mittelwerte der Fehlergrenzen mit der Position der vertikalen Linien für die Parameter, die mithilfe des CARF-Verfahrens optimiert wurden, übereinstimmen. Für  $\Delta\nu_L$  beträgt der Mittelwert der Fehlergrenzen  $0.0015 \text{ cm}^{-1}$ , während der Ausgangswert bei  $0.0014 \text{ cm}^{-1}$  lag. Letzterer liegt jedoch innerhalb der Fehlergrenzen von  $\Delta\nu_L = 0.0015(2) \text{ cm}^{-1}$ . Der abgetastete Bereich der sechs Rotationskonstanten umfasst jeweils  $1 \cdot 10^{-5}$ . Daher kann aus Abbildung 5.18 direkt abgelesen werden, dass die Fehlergrenze der C-Rotationskonstante in  $S_0$  und  $S_1$  wesentlich kleiner ist als diejenige für  $A''$ ,  $A'$ ,  $B''$  und  $B'$ . Dies spiegelt die hohe Empfindlichkeit der regelmäßigen Peakfolge in P- und R-Zweig, die einen Großteil des Qualitätskriteriums ausmacht, auf die Änderung der C-Rotationskonstante bei elektronischer Anregung wider.

In Abbildung 5.19 sind die mit den Fehlergrenzen assoziierten Simulationen dargestellt.



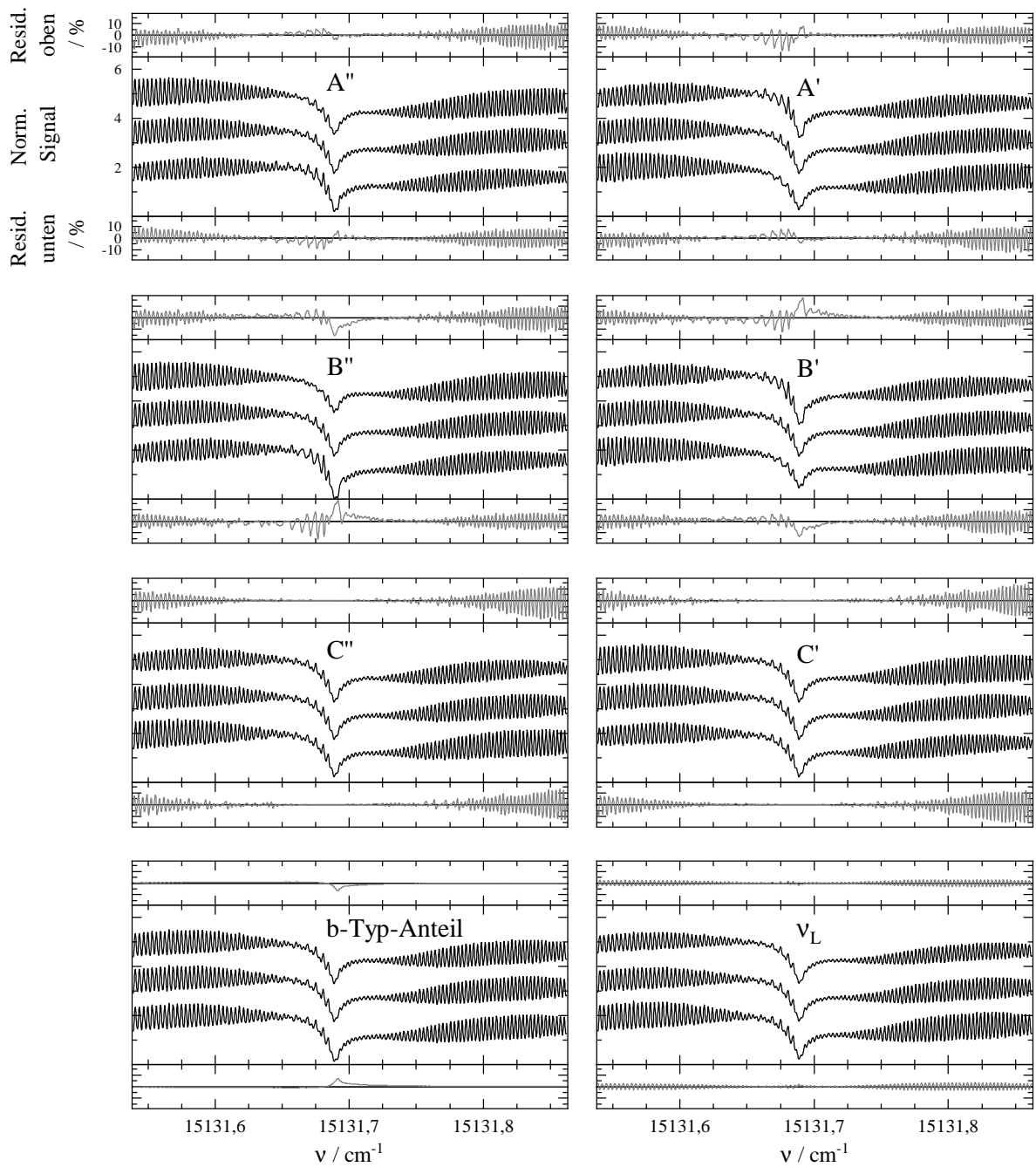


Abbildung 5.19: Zu den Fehlergrenzen in Abbildung 5.18 gehörende Simulationen. Für jeden Parameter ist die Simulation mit den Werten aus Spalte a) in Tabelle 5.3 (mittlere Simulation) sowie die obere und die untere Fehlergrenze (obere und untere Simulation) gezeigt. Für den  $\Delta\nu_L$ -Parameter entspricht die mittlere Simulation  $\Delta\nu_L = 0.0015 \text{ cm}^{-1}$ . Zur deutlicheren Visualisierung sind die Simulationen entlang der Ordinate verschoben worden. Oberhalb bzw. unterhalb eines jeden Panels wird das Residuum zwischen der mittleren und der oberen bzw. unteren Simulation dargestellt.

Zu jedem Parameter werden dabei drei Simulationen (schwarz) und zwei Residuen (grau) gezeigt. Die Parameterwerte der Simulationen entsprechen denjenigen aus Spalte a) in Tabelle 5.3 (mittlere Simulation) sowie der oberen und unteren Fehlergrenze (obere und untere Simulation). Nur für den  $\Delta\nu_L$ -Parameter rechts unten beträgt der Parameterwert der mittleren Simulation  $\Delta\nu_L = 0.0015 \text{ cm}^{-1}$ , um die Abweichung der Simulationen an den Fehlergrenzen zum Mittelwert derselben zu erfassen. Die Simulationen wurden entlang der Ordinate verschoben, sodass keine Überlappung vorliegt. Das obere bzw. untere Residuum wird zwischen der mittleren und der oberen bzw. unteren Simulation gebildet. Dadurch können signifikante Unterschiede der Simulationen vor allem im Hinblick auf die regelmäßige Peakfolge in P- und R-Zweig leichter ausgemacht werden.

### Details der Simulation

In Abbildung 5.20 ist oben die Zerlegung der gesamten Simulation (rot) aus Abbildung 5.17 in P-, Q- und R-Zweig sowohl der a-Typ- als auch der beteiligten b-Typ-Übergänge in grün beziehungsweise blau dargestellt. Die relativen Anteile der beiden Grenzfälle für die Orientierung des Übergangsdipolmoments entsprechen denen in Tabelle 5.4, sodass die Summe der grünen und der blauen Simulationen die rote Simulation ergibt. Der Unterschied zwischen a-Typ und b-Typ äußert sich ausschließlich in der spektralen Bandenform des Q-Zweigs. Die Substruktur in P- und R-Zweig ist für a-Typ- und b-Typ-Übergänge identisch. Demnach ist die regelmäßige Peakfolge auf beiden Seiten des spektral scharfen Einschnitts ausschließlich auf Übergänge mit Auswahlregeln  $\Delta J = -1$  (P-Zweig) und  $\Delta J = +1$  (R-Zweig) zurückzuführen. Q-Banden ( $\Delta J = 0$ ) tragen dazu nicht bei. Die Aufspaltung des Q-Zweigs, welche die spektrale Bandenform maßgeblich bestimmt, findet sich nur im Spektrum der a-Typ-Übergänge wieder. Weiterhin resultiert die im experimentellen Spektrum beobachtete Substruktur auf der niederfrequenten Seite des spektral scharfen Einschnitts in der Q-Bande aus einer entsprechenden Substruktur im Q-Zweig der a-Typ-Übergänge. Die Hinzunahme der b-Typ-Übergänge führt auf der hochfrequenten Seite des Q-Zweigs zu einer Intensitätszunahme verglichen mit reinen a-Typ-Übergängen.

Im unteren Teil der Abbildung ist ein spektraler Ausschnitt von nur  $0.0044 \text{ cm}^{-1}$  oder 132 MHz aus dem P-Zweig des a-Typ-Spektrums vergrößert als Stick-Spektrum gezeigt. Dieser Spektralbereich beinhaltet die beiden mittleren der sechs Peaks in Panel d) aus Abbildung 5.17. Die b-Typ-Übergänge wurden für diese Simulation vernachlässigt, da deren Intensitätsbeitrag zur Substruktur in P- und R-Zweig nur knapp 10 % beträgt (cf. hellblaue Kurve im oberen Teil der Abbildung). Im gezeigten Stick-Spektrum lassen sich zunächst zwei Signalbeiträge unterscheiden.

Zum einen ist eine große Anzahl von Linien mit ähnlichen Intensitäten in unregelmäßigen Abständen über den gezeigten Spektralbereich verteilt. Diese Linien entstammen hauptsächlich der zu niedrigeren Wellenzahlen reichenden Flanke des Q-Zweigs und werden hier nicht weiter betrachtet. Zum anderen sind zwei Gruppen mit intensiven Signalen zu erkennen. Solche Signalgruppen bilden die Grundlage für die regelmäßigen Rotationsbanden in P- und R-Zweig (siehe Panel d) in Abbildung 5.17). Die Banden weisen eine Abschattierung zu hohen Wellenzahlen auf. Die intensiven Linien im Stick-Spektrum, die diese Banden ausmachen, sind in der Notation  $\Delta K \Delta J K''_a K''_c (J'')$  einzelnen Quantenzahlen zugeordnet. So steht beispielsweise pP0,35(35) für den Übergang von  $J'' = 35$ ,  $K''_a = 0$ ,  $K''_c = 35$  im elektronischen Grundzustand nach  $J' = 34$ ,  $K''_a = 0$  und  $K''_c = 34$  im elektronisch angeregten Zustand jeweils ohne zusätzliche Schwingungsanregung. Demnach sind

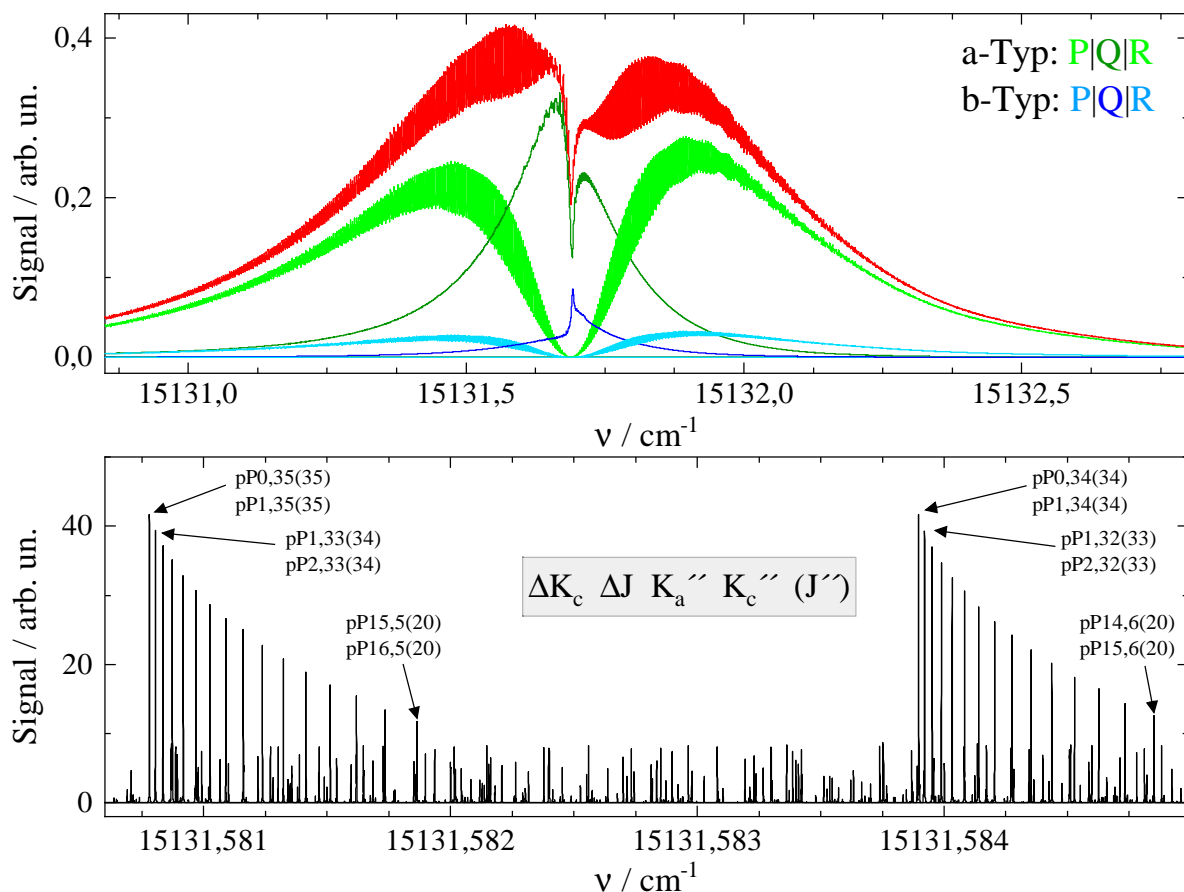


Abbildung 5.20: Links: Zerlegung der Simulation aus Abbildung 5.17 (rot) in P-, Q-, R-Zweig und a-Typ- (grün) sowie b-Typ-Übergänge (blau). Die rote Kurve ist die Summe der grünen und blauen Kurven.

Rechts: Ausschnitt aus dem a-Typ-P-Zweig als Stick-Spektrum ( $\Delta\nu_D = 0 \text{ cm}^{-1}$  und  $\Delta\nu_L = 7 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$ ), entsprechend den beiden mittleren Signalen der regelmäßigen Peakfolge in Panel d) der Abbildung 5.17. Jede Linie entspricht zwei Übergängen identischer Energie. Das Notationsschema ist im grau hinterlegten Kasten aufgeschlüsselt.

erwartungsgemäß die Übergänge mit niedrigen Rotationsquantenzahlen  $J''$  in der Nähe des spektral scharfen Einschnitts im Zentrum des elektronischen Bandenursprungs zu finden. Hingegen entstammen die spektralen Flanken Übergängen aus hohen  $J''$ . Im Spektralbereich des CARF-Verfahrens zwischen  $15131.539 \text{ cm}^{-1}$  und  $15131.862 \text{ cm}^{-1}$  (Teil b in Abbildung 5.17) sind Rotationsbanden in P- und R-Zweig mit höchstens  $J'' \approx 50$  involviert.

Die intensiven Linien im unteren Teil von Abbildung 5.20 entsprechen je zwei Übergängen mit identischer Übergangsenergie und Intensität im Rahmen der Genauigkeit der Rechnung in PGOPHER, welche zehn Nachkommastellen umfasst. Dies kann anhand des Korrelationsschemas in Abbildung 3.2 in Kapitel 3 nachvollzogen werden. Der Energieunterschied innerhalb eines elektronischen Zustands zwischen Rotationszuständen eines nahezu oblaten Kreisels mit  $J_\tau$  und  $\tau = K_a - K_c$  ist für  $J_{-J}$  und  $J_{-J+1}$  marginal. Das liegt daran, dass im (annähernd) oblaten Rotator die Zustandsenergie (annähernd) unabhängig von  $K_a$  ist, siehe rechte Seite von Abbildung 3.2. Daraus folgt, dass beispielsweise der Energieunterschied zwischen  $J''_{-J''}$  und  $(J''-1)_{-(J''-1)}$  sowie zwischen  $J''_{-J''+1}$  und  $(J''-1)_{-(J''-1)+1}$

mit  $J'' = 35$  bis mindestens zur zehnten Nachkommastelle identisch ist. Betrachtet man die Übergänge mit niedrigeren J-Quantenzahlen, so kann ein Unterschied zwischen den Übergängen erst ab  $J'' = 3$  in der neunten Nachkommastelle festgestellt werden. Weiterhin ist die Abschattierung der Banden im Stick-Spektrum hin zu höheren Wellenzahlen bemerkenswert. Der spektrale Abstand zwischen benachbarten Linien (e.g. pP0,35(35) und pP1,33(34) bis pP15,5(20)) innerhalb einer Rotationsbande nimmt mit sinkender  $J''$ -Quantenzahl zu.

Die experimentelle beobachtete und von der Simulation wiedergegebene regelmäßige Peakfolge in P- und R-Zweig sowie deren Zusammensetzung aus einer Vielzahl spektral überlappender Rotationsübergänge ist mit den Rotatoreigenschaften des Pc-Moleküls zu erklären. So wurde von Miyamoto et al. [MTT<sup>+</sup>22] festgestellt, dass für einen oblaten, planaren Rotator, dessen Rotationskonstanten sich bei elektronischer Anregung nicht ändern ( $\Delta A = \Delta B = \Delta C = 0$ ), Rotationsübergänge mit  $J'' = F - n$  und  $K'' = F - 2n$  ( $F = 0, 1, 2, \dots > 2n = 0, 2, 4, \dots$ ) bei identischer Frequenzposition auftreten.  $K''$  entspricht dabei  $K_c$  aus Abbildung 5.20 für einen perfekt oblaten Kreisel (vgl. auch Korrelationsdiagramm in Abbildung 3.2). Dies führt zu einer regelmäßigen Peakfolge für Übergänge mit  $J' = J'' - 1$  und  $K' = K'' - 1$  (pP-Übergänge) bzw.  $J' = J'' + 1$  und  $K' = K'' + 1$  (rR-Übergänge). Der Betrag des spektralen Abstands zwischen den Peaks mit verschiedenen F-Werten ist dann identisch zu  $B'' = 2C'' = B' = 2C'$  für pP- und rR-Übergänge. Es sei darauf hingewiesen, dass in Referenz [MTT<sup>+</sup>22] das Übergangsdipolmoment des Pc fälschlicherweise entlang der b-Hauptträgheitsachse angenommen wurde, was allerdings keinen Einfluss auf die erlaubten Änderungen der Quantenzahlen hat (siehe auch Abschnitt 3.1.3). Wie anhand der vorliegenden Rotationsanalyse des Pc deutlich wird, ist die Annahme einer vernachlässigbaren Änderung der Rotationskonstanten bei elektronischer Anregung nicht gerechtfertigt. Berücksichtigt man diese in den Termwerten der Rotationszustände eines oblaten, planaren Rotators in beiden elektronischen Zuständen (siehe Gleichung 3.17 mit  $B'' = 2C''$ ,  $B' = 2C'$ ), so ergibt sich Folgendes:

$$S_0 : E''_{\text{Rot}} = 2C'' \cdot J''(J'' + 1) - C''K''^2 \quad (5.4)$$

$$S_1 : E'_{\text{Rot}} = 2C' \cdot J'(J' + 1) - C'K'^2$$

Daraus lässt sich der energetische Abstand  $\Delta E_{\text{Rot}} = E'_{\text{Rot}} - E''_{\text{Rot}}$  der Rotationszustände berechnen. Der im elektronischen Spektrum beobachtete Wert dieser energetischen Abstände ist dann durch Addition der Übergangsenergie des elektronischen Bandenursprungs zu erhalten. Für pP- bzw. rR-Übergänge unter der Bedingung  $J'' = F - n$  und  $K'' = F - 2n$  folgt:

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{Rot}}^{\text{pP}}(F, n) &= 2(C' - C'') \cdot \left(\frac{1}{2}F^2 - n^2\right) - 2C'' \cdot F + 2(C'' - C') \cdot n - C' \\ \Delta E_{\text{Rot}}^{\text{rR}}(F, n) &= 2(C' - C'') \cdot \left(\frac{1}{2}F^2 - n^2\right) + 2(2C' - C'') \cdot F + 2(C' - C'') \cdot n + 3C' \end{aligned} \quad (5.5)$$

Anhand der Ausdrücke für  $\Delta E_{\text{Rot}}^{\text{pP}}$  und  $\Delta E_{\text{Rot}}^{\text{rR}}$  kann der spektrale Abstand zwischen pP- bzw. rR-Übergängen in der regelmäßigen Substruktur des P- bzw. R-Zweigs abgeschätzt werden:

$$\Delta\Delta E_{\text{Rot}}^{\text{pP/rR}}(F) = |\Delta E_{\text{Rot}}^{\text{pP/rR}}(F+1, n)| - |\Delta E_{\text{Rot}}^{\text{pP/rR}}(F, n)| \quad (5.6)$$

Gilt  $C'' = C'$ , so ergibt sich in beiden Fällen  $\Delta\Delta E_{\text{Rot}}^{\text{pP}}(F) = \Delta\Delta E_{\text{Rot}}^{\text{rR}} = 2C'' = B''$ . Das heißt, der Abstand zwischen den Peaks der regelmäßigen Substruktur ist in P- und R-Zweig identisch. Ist jedoch  $C'' \neq C'$ , dann folgt:

$$\begin{aligned} \Delta\Delta E_{\text{Rot}}^{\text{pP}}(F) &= 2(C' - C'') \cdot (F + \frac{1}{2}) - 2C'' \\ \Delta\Delta E_{\text{Rot}}^{\text{rR}}(F) &= 2(C' - C'') \cdot (F + \frac{1}{2}) + 2(2C' - C'') \end{aligned} \quad (5.7)$$

Wenn die C-Rotationskonstante bei elektronischer Anregung abnimmt ( $C' - C'' < 0$ ), so wird aus Gleichung 5.7 ersichtlich, dass der Betrag des spektralen Abstands zwischen den einzelnen Peaks in der Substruktur des P-Zweigs mit steigendem F-Wert zunimmt, während ebenjener Betrag des spektralen Abstands im Falle des R-Zweigs bei größeren F abnimmt. Dies entspricht qualitativ dem experimentellen Befund (vgl. Abbildung 5.12). Nach Gleichung 5.7 ist der Unterschied des Betrags des spektralen Abstands der Peaks in der Substruktur in P- und R-Zweig etwa  $4\Delta C \approx 8 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ . Dies ist mehr als eine Größenordnung niedriger als der tatsächlich beobachtete Wert (ca.  $3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ). Der Grund für diese Diskrepanz ist in der Annahme eines symmetrischen Kreisels für Pc zu suchen. Weiterhin sei bemerkt, dass sich mithilfe von Gleichung 5.5 der spektrale Abstand zwischen den einzelnen Rotationsübergängen, die zu einem festen F-Wert, aber aufeinanderfolgenden n-Werten gehören, berechnen lässt. Demnach treten nicht alle Übergänge, die einem bestimmten n zuzuordnen sind bei identischer Frequenz auf, sondern deren spektraler Abstand nimmt mit steigendem n-Wert zu. Dies ist auch im unteren Teil von Abbildung 5.20 zu erkennen. Dort nimmt beispielsweise der spektrale Abstand zwischen den einzelnen Rotationslinien in dem auf der niederfrequenten Seite gezeigten Rotationslinienbündel ( $F = 35$ ) mit größerem n zu (vgl. Abstand zwischen pp0,35(35) mit  $n = 0$  und pp1,33(34) mit  $n = 1$  sowie pp14,7(21) mit  $n = 14$  und pp15,5(20) mit  $n = 15$ ).

Die beschriebene Linienstruktur spiegelt also die Natur der Rotationszustände eines nahezu oblaten Kreisels in anschaulicher Weise wider. Im Folgenden werden die Parameter aus Tabelle 5.4, welche der Simulation in Abbildung 5.17 entstammen, schrittweise genauer betrachtet.

## Interpretation der Parameterwerte

Der energetische Abstand zwischen den tiefstliegenden Rotations-Schwingungs-Zuständen im  $S_0$ - und  $S_1$ -Zustand entspricht der Übergangsfrequenz des elektronischen Bandenursprungs  $\nu_0$ . Dieser Parameter wurde für die Simulation zu  $15131.6891 \text{ cm}^{-1}$  festgelegt. Die experimentelle Frequenzposition des scharfen Einschnitts im Q-Zweig beläuft sich auf  $\nu_0^{\text{exp}} = 15131.690(1) \text{ cm}^{-1}$  und stimmt damit im Rahmen der Fehlergrenze mit  $\nu_0$  überein. Man beachte, dass die Unsicherheit der absoluten Wellenzahlenskala durch die Kalibrierung am Absorptionsspektrum des Iods etwa  $0.005 \text{ cm}^{-1}$  beträgt und zur obigen Fehlergrenze dazuaddiert werden muss, wenn der Wert mit absoluten Wellenzahlenangaben verglichen wird. Die höhere Genauigkeit in der Bestimmung der spektralen Position des elektronischen Bandenursprungs, die im Vergleich zur Literatur (cf.  $\nu_0^{\text{Lit}} = 15131.8 \text{ cm}^{-1}$  [MB87b]) erzielt werden konnte, ist auf die hier angewendete hochauflösende Messmethode und die absolute Wellenzahlenkalibrierung mithilfe der Iodzelle zurückzuführen.

Wie zu Beginn der Beschreibung des CARF-Verfahrens erwähnt, wurde die nicht-Gleichgewichts-Populationsverteilung des Pc im Molekularstrahl mithilfe einer Summe von gewichteten Boltzmannfunktionen approximiert. Bei kleineren Molekülen wie beispielsweise Tryptamin [WL89] oder 7-Azaindol [SRKM04] wird die Besetzungsverteilung üblicherweise mithilfe von zwei Boltzmannfunktionen beschrieben. Hier wurden insgesamt sieben Boltzmannfunktionen addiert, um eine möglichst genaue Anpassung der Intensität der Simulation sowohl im Zentrum um den spektral scharfen Einschnitt als auch in den auslaufenden Flanken des elektronischen Bandenursprungs des Pc zu erzielen. Die hier verwendete Populationsverteilung setzt sich also folgendermaßen zusammen:

$$P(A,T) = \sum_{n=1}^7 A_n \cdot e^{-\frac{E_{\text{Rot}}}{k_B \cdot T_n}} \quad (5.8)$$

Um aus  $P(A,T)$  die Besetzungswahrscheinlichkeit eines Energieniveaus mit der Energie  $E_{\text{Rot}}$  zu erhalten, muss noch der Entartungsgrad desselben berücksichtigt werden. In PGOPHER wird die Populationsverteilung mit dem zugehörigen Entartungsgrad des Zustands multipliziert, sodass dieser nicht explizit in Gleichung 5.8 aufgeführt wird.  $A_n$  bezeichnet die Gewichtungsfaktoren der Boltzmannfunktionen mit der Temperatur  $T_n$ . Der Parameter  $\overline{T_{\text{Rot}}}$  aus Tabelle 5.4 entspricht dann:

$$\overline{T_{\text{Rot}}} = \frac{\sum_{n=1}^7 A_n \cdot T_n}{\sum_{n=1}^7 A_n} \quad (5.9)$$

$\overline{T_{\text{Rot}}}$  ist damit als mittlerer Temperaturwert bezogen auf die Gewichtungsfaktoren zu verstehen und charakterisiert die Nicht-Boltzmannsche Besetzungsverteilung. Dennoch darf dieser Parameter nicht mit der Temperatur einer Boltzmannverteilung verwechselt werden, da einer Besetzungsverteilung nur im Falle des thermischen Gleichgewichts eine Temperatur zugeordnet werden kann. In Abbildung 5.21 sind einige Eigenschaften der Nicht-Boltzmannschen Besetzungsverteilung und deren Auswirkungen auf die spektrale Form der Simulation dargestellt.

Darin ist in Panel a) die Nicht-Boltzmann Besetzungsverteilung mit  $\overline{T_{\text{Rot}}} = 8 \text{ K}$ , welche für die Simulation in Abbildung 5.17 verwendet wurde, als rote Kurve zu sehen. Diese wird mit einer Boltzmannverteilung zu einer Rotationstemperatur von 8 K in blau verglichen. Beide Kurven zeigen die relative Besetzungswahrscheinlichkeit eines Rotationsniveaus, al-

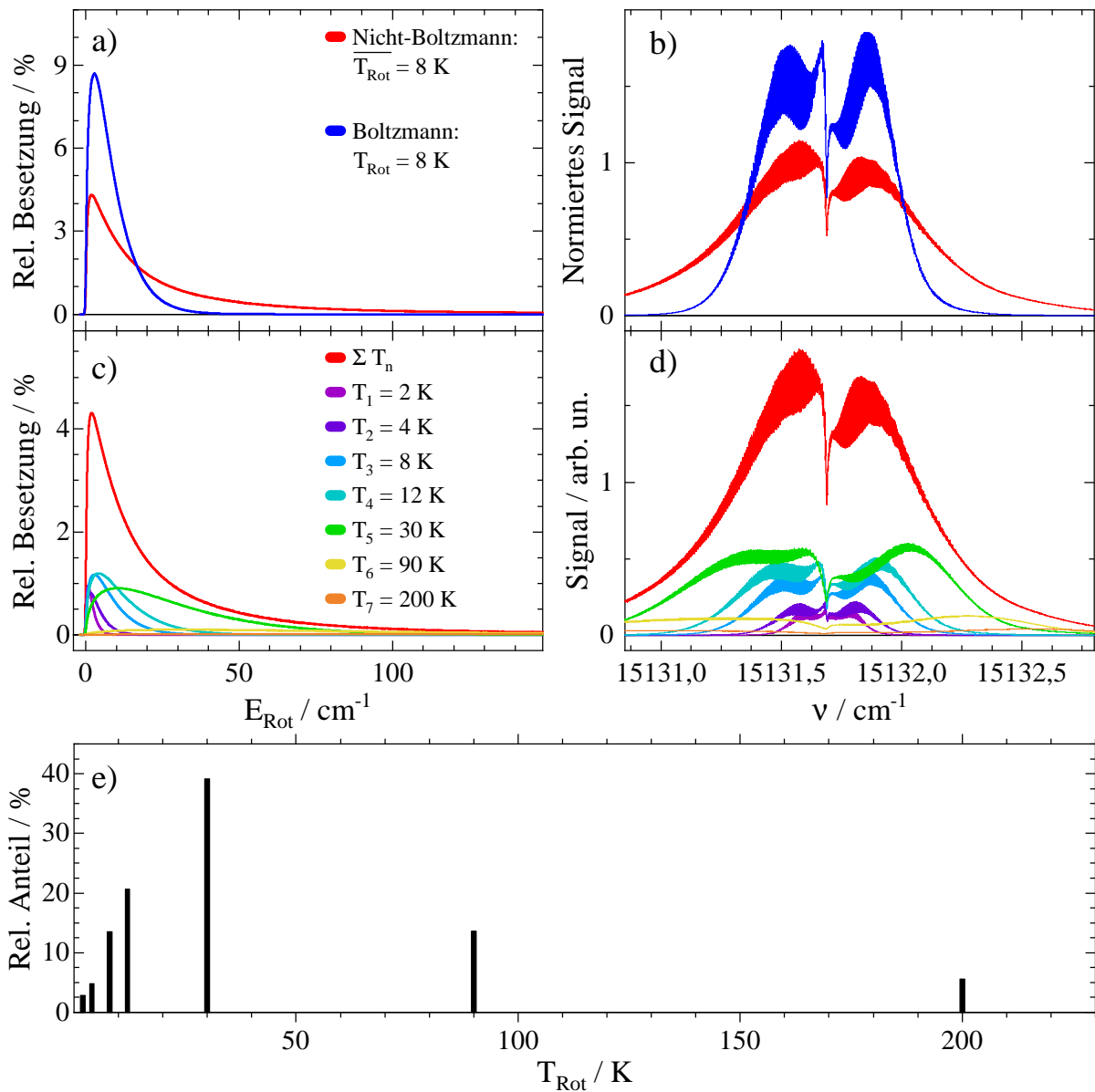


Abbildung 5.21: Teil a) und b): Vergleich zwischen Besetzungsverteilungen (links) und den daraus resultierenden Simulationen (rechts, flächennormiert) für die verwendete Nicht-Boltzmannsche-Verteilung mit  $\overline{T}_{\text{Rot}} = 8 \text{ K}$  (rote Kurven) und eine Boltzmannverteilung mit  $T_{\text{Rot}} = 8 \text{ K}$  (blaue Kurven). Teil c) und d): Zerlegung der Nicht-Boltzmann-Verteilung (links) in die einzelnen Boltzmannfunktionen. Rechts sind die zugehörigen Simulationen in identischer Farbcodierung dargestellt. Die rote Kurve entspricht jeweils der Addition der gezeigten Beiträge. Teil d) Relative Anteile der einzelnen Boltzmannfunktionen an der Nicht-Boltzmann-Verteilung.

so unter Berücksichtigung des Entartungsgrades, aufgetragen gegen die Rotationsenergie des jeweiligen Zustands. Dabei ist deutlich zu erkennen, dass sich die Nicht-Boltzmann-Verteilung durch einen Populationsüberschuss ab einer Rotationsenergie von rund  $17 \text{ cm}^{-1}$  von der Boltzmannverteilung unterscheidet. Damit einher geht ein entsprechender Mangel bei der Besetzung der niederenergetischen Zustände im Vergleich zur Boltzmannverteilung. Diese Umverteilung der Besetzung der Rotationsniveaus spiegelt sich markant in der spektralen Form der Simulation wider, was in Teil b) von Abbildung 5.21 mit gleicher Färbung wie in a) dargestellt ist. Beide Simulationen sind jeweils auf deren Fläche normiert worden. Die Simulation unter Verwendung der Nicht-Boltzmann-Verteilung weist spektral weit auslaufende Flanken in P- und R-Zweig auf, während die Intensität in der Nähe des scharfen Einschnitts im Q-Zweig geringer ist, als für die Simulation im thermischen Gleichgewicht bei 8 K zu sehen ist. Dies resultiert aus dem Populationsüberschuss in Energieniveaus bei hohen Rotationsenergien, also großen Rotationsquantenzahlen, auf Kosten der Besetzung der Rotationszustände mit niedrigeren Rotationsenergien bzw. kleineren Rotationsquantenzahlen. Die Beobachtung einer Nicht-Boltzmann-Verteilung der Besetzung von Rotationsniveaus ist der begrenzten Anzahl an inelastischen Stößen zwischen dem Trägergas und dem Probemolekül im Molekularstrahl geschuldet. Der Populationsüberschuss für höherenergetische Rotationszustände ist das Ergebnis einer abnehmenden Rotations-Translations-Relaxationswahrscheinlichkeit bei größerer Energiedifferenz [AEJ80] zwischen den Rotationsniveaus (vgl. Abbildung 3.2 links). Letzterer ist beispielsweise für einen starren linearen Rotator direkt proportional zur Rotationsquantenzahl. Dies gilt ebenso für starre symmetrische Kreisel bei fester K-Quantenzahl. Aufgrund dessen werden tendenziell Rotationszustände mit größeren J-Quantenzahlen ineffizienter gekühlt als solche mit kleinen J und bleiben daher nach Erreichen der „quitting surface“ (vgl. Abschnitt 3.3) populiert. Generell ist daher auch beim Vergleich zwischen Rotations- bzw. Schwingungsfreiheitsgraden eine unterschiedliche Kühleffizienz im Molekularstrahl zu erwarten. Darauf beruht auch die Faustregel für Temperaturwerte im Molekularstrahl  $T_{\text{Vib}}:T_{\text{Rot}}:T_{\text{Trans}} = 100 \text{ K}:10 \text{ K}:1 \text{ K}$ , wobei zu beachten bleibt, dass nur in seltenen Fällen von Temperaturen im Molekularstrahl im Sinne eines thermischen Gleichgewichts gesprochen werden kann [Pau00], wie anhand des Rotationsfreiheitsgrads des Pc ersichtlich wird (Panel a in Abbildung 5.21). Für Pc beträgt beispielsweise der energetische Abstand für die Schmetterlings-Mode im elektronischen Grundzustand  $18 \text{ cm}^{-1}$  und unter Verwendung von Argon als Trägergas konnte anhand von spektral aufgelösten Sequenzbanden eine Schwingungstemperatur von  $T_{\text{Vib}} = 46(5) \text{ K}$  bestimmt werden (vgl. Kapitel 5, Abschnitt 5.1). Der energetische Abstand zwischen den Rotationsniveaus hingegen liegt in der Größenordnung von  $10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ , was eine effizientere Kühlung der Rotationsfreiheitsgrade mittels binärer Stöße ermöglicht. Allerdings sei darauf hingewiesen, dass die Besetzungsverteilung der Schwingungsniveaus mithilfe einer Boltzmannverteilung angepasst werden konnte (Abbildung 5.5 unten), während die Population der Rotationszustände des Pc unter Verwendung einer Nicht-Boltzmannverteilung zu beschreiben ist (Abbildung 5.21 Panele a) und b)).

Tabelle 5.5: Gewichtungsfaktoren  $A_n$  und Rotationstemperaturen  $T_n$  nach Gleichung 5.8 zur Erzeugung der Nicht-Boltzmann-Verteilung.

$T_n / \text{K}$	2	4	8	12	30	90	200
$A_n$	5	3	3	2.5	1.2	0.08	0.01



Des Weiteren ist in Teil c) und Teil d) von Abbildung 5.21 in analoger Weise wie in a) und b) gezeigt, aus welchen einzelnen Beiträgen sich die Nicht-Boltzmann-Verteilung nach Gleichung 5.8 zusammensetzt. Die Rotationstemperaturen  $T_n$  und die zugehörigen Gewichtungsfaktoren  $A_n$  sind in Tabelle 5.5 aufgelistet. Sowohl die Besetzungsverteilungen auf der linken Seite, die im Farbverlauf von violett zu orange nach aufsteigender Temperatur sortiert sind, als auch die zugehörigen Simulationen rechts davon ergeben in Summe die jeweils rote Kurve. Teil e) ergänzt diese Aufteilung mit den entsprechenden relativen Anteilen eines jeden Temperaturbeitrags an der Gesamtpopulationsverteilung. Diese wurden aus den Flächen der darin gezeigten Boltzmannverteilungen zu den Temperaturen  $T_n$  erhalten, da die Fläche der Nicht-Boltzmann-Verteilung auf 1 normiert ist. Panel c) zeigt, wie der Populationsüberschuss bei hohen Rotationsenergien maßgeblich durch die Hinzunahme der Temperaturbeiträge  $T_5 = 30$  K,  $T_6 = 90$  K und  $T_7 = 200$  K zustande kommt. Diese wirken sich auf die Simulation in Form spektral auslaufender Flanken in P- und R-Zweig aus (Panel d) grün, gelb, orange). Überdies wird aus Panel d) ersichtlich, dass die spektrale Ausdehnung der Rotationsbande mit zunehmender Rotationstemperatur ansteigt. Dies ist in Übereinstimmung mit der Abschätzung des Abstands zwischen dem Intensitätsmaximum von P- und R-Zweig  $\Delta(\text{PR})$  bei rotationsaufgelöster Schwingungsspektroskopie asymmetrischer Kreisel nach Ueda [US68]:

$$\Delta(\text{PR}) \propto \sqrt{(A + B + C) \cdot T_{\text{Rot}}} \quad (5.10)$$

Darin sind A, B und C die Rotationskonstanten entlang der Hauptträgheitsachsen a, b und c und  $T_{\text{Rot}}$  die Rotationstemperatur. Gleichung 5.10 besagt, dass die spektrale Ausdehnung einer Rotationsbande sowohl mit steigender Rotationstemperatur als auch mit größeren Rotationskonstanten, also kleineren Molekülen, zunimmt.

Dieser Ausdruck lässt sich beispielsweise für die rovibronische Spektroskopie eines linearen Rotators (Rotationskonstante  $B''$  in  $S_0$  und  $B'$  in  $S_1$  in Wellenzahlen) wie folgt nachvollziehen. Unter der Annahme, dass das Übergangsdipolmoment für alle Rotationsübergänge annähernd gleich ist, tritt das Intensitätsmaximum in P- und R-Zweig bei der Energie auf, welche die maximale Besetzung des Ausgangszustands aufweist. Die Besetzungswahrscheinlichkeit  $P$  ist im thermischen Gleichgewicht durch die Boltzmannverteilung gegeben.

$$P = (2 \cdot J'' + 1) \cdot e^{-\frac{B'' \cdot h \cdot c \cdot J'' \cdot (J'' + 1)}{k_B \cdot T_{\text{Rot}}}} \quad (5.11)$$

Diese Verteilung besitzt ein von der Rotationstemperatur  $T_{\text{Rot}}$  und der Rotationskonstanten  $B''$  im elektronischen Grundzustand abhängiges Maximum bei:

$$J''_{\text{Max}} = \sqrt{\frac{k_B \cdot T_{\text{Rot}}}{2 \cdot B'' \cdot h \cdot c}} - \frac{1}{2} \quad (5.12)$$

Die mit diesem  $J''_{\text{Max}}$  assoziierte Übergangsenergie im P-Zweig ( $\Delta J = -1$ ) bzw. R-Zweig ( $\Delta J = +1$ ) bei näherungsweise gleichen Rotationskonstanten im  $S_0$ - und  $S_1$ -Zustand ( $B' \approx B''$ ) lautet:

$$E_{\text{P-Zweig}}(J'') = -2 \cdot B'' \cdot h \cdot c \cdot J'' \Rightarrow E_{\text{P-Zweig}}(J''_{\text{Max}}) = -2 \cdot B'' \cdot h \cdot c \cdot \left( \sqrt{\frac{k_B \cdot T_{\text{Rot}}}{2 \cdot B'' \cdot h \cdot c}} - \frac{1}{2} \right) \quad (5.13)$$

$$E_{\text{R-Zweig}}(J'') = 2 \cdot B'' \cdot h \cdot c \cdot (J'' + 1) \Rightarrow E_{\text{R-Zweig}}(J''_{\text{Max}}) = 2 \cdot B'' \cdot h \cdot c \cdot \left( \sqrt{\frac{k_B \cdot T_{\text{Rot}}}{2 \cdot B'' \cdot h \cdot c}} + \frac{1}{2} \right) \quad (5.14)$$

Damit ist der energetische Abstand zwischen der Peakintensität des P-Zweigs und der Peakintensität des R-Zweigs gegeben durch:

$$\begin{aligned} \Delta(\text{PR}) &= E_{\text{R-Zweig}}(J''_{\text{Max}}) - E_{\text{P-Zweig}}(J''_{\text{Max}}) = 4 \cdot B'' \cdot h \cdot c \cdot \sqrt{\frac{k_B \cdot T_{\text{Rot}}}{2 \cdot B'' \cdot h \cdot c}} = \\ &= \sqrt{8 \cdot B'' \cdot h \cdot c \cdot k_B \cdot T_{\text{Rot}}} \propto \sqrt{B'' \cdot T_{\text{Rot}}} \end{aligned} \quad (5.15)$$

Gleichung 5.15 stellt die Analogie zu Gleichung 5.10 für die rovibronische Spektroskopie eines linearen Moleküls mit  $B' \approx B''$  und konstanten Hönl-London-Faktoren dar. Abbildung 5.22 stellt den P-R-Abstand der in Panel d) aus Abbildung 5.21 gezeigten Simulationen für  $T_1$  bis  $T_7$  aufgetragen gegen die Wurzel der zugehörigen Temperatur dar. Wie nach Gleichung 5.10 bzw. auch 5.15 zu erwarten, offenbart dieser Graph einen linearen Zusammenhang. Die Abweichungen bei größeren Temperaturen ist dem Fehler des näherungsweise Ablesens des P-Zweig- und R-Zweig-Maximums geschuldet.

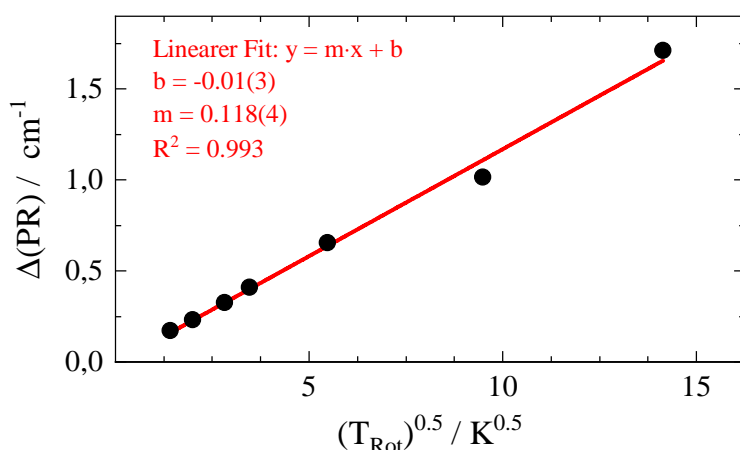


Abbildung 5.22: Auftragung der abgelesenen Abstände  $\Delta(\text{PR})$  zwischen den Intensitätsmaxima des P-Zweigs bzw. R-Zweigs der Simulationen aus Panel d) in Abbildung 5.21 gegen die Wurzel der zugehörigen Temperatur ( $T_1$  bis  $T_7$ : 2 K bis 200 K). Die rote Gerade zeigt die Anpassung einer linearen Funktion an die Punkte.

Nun sei der Fokus auf die beiden Parameter  $\Delta\nu_D$ ,  $\Delta\nu_L$  und die daraus abgeleitete Lebensdauer des elektronisch angeregten Zustands  $\tau$  aus Tabelle 5.4 gelegt.  $\Delta\nu_D$  ist der inhomogene und  $\Delta\nu_L$  ist der homogene Beitrag zu einem Voigt-Profil, mit dem das Stick-Spektrum der Rotationsübergänge gefaltet wird, um die experimentelle Linienform wiederzugeben.  $\Delta\nu_D$  resultiert aus der Dopplerbreite des Pc im Molekularstrahl aufgrund der verbleibenden Geschwindigkeitskomponente der Pc-Moleküle entlang der Laserstrahlachse. Dieser Beitrag wird mithilfe einer Gaußfunktion beschrieben, deren FWHM gleich  $\Delta\nu_D$  ist. Der Wert von  $\Delta\nu_D = 0.0007 \text{ cm}^{-1}$  wurde aus vorausgehenden Iod-Düsenstrahllexperimenten als Obergrenze abgeschätzt (vgl. genauere

Beschreibung in Kapitel 4, Abschnitt 4.1). Daher stellt die FWHM der Lorentzfunktion  $\Delta\nu_L = 0.0015(2) \text{ cm}^{-1}$  eine untere Grenze für den homogenen Beitrag zum Voigt-Profil dar. Da sich das Pc-Molekül bei der Messung in der stoßfreien Umgebung eines Molekularstrahls befindet, wodurch etwaige Wechselwirkungen mit anderen Atomen oder Molekülen weitestgehend eliminiert werden, ist die homogene Linienbreite im Wesentlichen auf die Verringerung der Besetzung des elektronisch angeregten Zustands mit zunehmender Zeit durch spontane Emission zurückzuführen. Aus  $\tau = \frac{1}{2\pi\nu_L c}$ , mit der Lichtgeschwindigkeit  $c$  in Zentimeter pro Sekunde, ergibt sich eine Lebensdauer des  $S_1$ -Zustands von Pc in der Gasphase von  $\tau = 3.5(5) \text{ ns}$  als obere Grenze. Dieser Wert ist kleiner als die in von Stadelmann [Sta72] gemessene Lebensdauer von rund 6 ns des Pc in niedrig konzentrierter 1-Chlornaphthalin-Lösung ( $10^{-6} \text{ M}$ ). Diese Lebensdauer entspräche wiederum einer FWHM des Lorentzanteils im Voigt-Profil von nur  $0.0009 \text{ cm}^{-1}$ . Um damit dieselbe FWHM der Voigt-Linienform (näherungsweise  $\Delta\nu_V \approx \sqrt{\Delta\nu_L^2 + \Delta\nu_D^2}$  [DG53]) zu erhalten, müsste die Dopplerbreite  $\Delta\nu_D = 0.0014 \text{ cm}^{-1}$  betragen. Das würde bedeuten, dass die Geschwindigkeit des Pc im Molekularstrahl doppelt so groß sein müsste wie für Iod als eingesätes Molekül. Angesichts des größeren Geschwindigkeitsschlupfs zwischen Pc und dem Trägergas Argon im Vergleich zu Iod und Argon erscheint diese Lebensdauer, die aus der Messung in Lösung erhalten wurde, für Pc in der Gasphase nicht plausibel. Dieses Ergebnis ist zunächst überraschend, da zu erwarten wäre, dass die Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel die Lebensdauer des angeregten Zustands verringert. Eine mögliche Erklärung für die Diskrepanz zwischen der hier ermittelten Lebensdauer und dem Literaturwert wäre eine erhöhte Intersystem-Crossing-Rate (ISC-Rate) in der Gasphase verglichen zu Pc in Lösung, da dieser Prozess neben der spontanen Emission die Population des elektronisch angeregten Singulett-Zustands abbaut. In Lösung beträgt die Quantenausbeute des ISC für Pc in 1-Chlornaphthalin-Lösung etwa 14 %, das heißt ISC trägt wesentlich zur strahlungslosen Desaktivierung des  $S_1$ -Zustands bei. Die Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel beeinflusst die relative energetische Lage des Singulett- und des Triplett-Zustands, was eine Änderung der ISC-Rate zur Folge hat. Die im Folgenden diskutierten Einträge in Tabelle 5.4 basieren auf den sieben im Rahmen des CARF-Verfahrens optimierten Fitparametern:  $A''$ ,  $B''$ ,  $C''$ ,  $A'$ ,  $B'$ ,  $C'$  und der relative Anteil an b-Typ-Übergängen.

Es sei nochmals darauf hingewiesen, dass im CARF-Verfahren keine c-Typ-Übergänge berücksichtigt wurden (vgl. Abbildung 5.13). Deren Auswirkung auf die spektrale Bandenform würde sich weitestgehend auf eine Intensitätszunahme auf der niederfrequenten Seite des Q-Zweigs beschränken. Das Simulationsergebnis in Abbildung 5.17 legt nahe, dass dort keine signifikanten Diskrepanzen zwischen der Simulation und dem experimentellen Spektrum durch die Vernachlässigung von c-Typ-Übergängen auftreten. Somit ist das Übergangsdipolmoment des Pc in der Molekülebene, die durch die beiden Trägheitsachsen  $a$  und  $b$  aufgespannt wird, orientiert. Das Verhältnis zwischen a-Typ- und b-Typ-Übergängen für die Simulation aus Abbildung 5.17 beträgt 90:10. Daraus lässt sich der Winkel  $\theta$  zwischen dem Übergangsdipolmoment und der a-Hauptträgheitsachse zu  $|\theta| = 6.6(15)^\circ$  berechnen. Aus den gezeigten Messungen kann nicht auf die absolute Lage des Übergangsdipolmoments im Hauptträgheitsachsensystem des Pc geschlossen werden, sodass nur der Betrag des Winkels, nicht aber dessen Vorzeichen eindeutig bestimmt werden kann (blaue Doppelpfeile in Abbildung 5.26 unten). Für die Bestimmung der absoluten Lage des Übergangsdipolmoments wären Messungen an asymmetrisch isotopensubstituierten Pc-Derivaten nötig, da dadurch das Hauptträgheitsachsensystem des Pc gedreht wird, jedoch das Übergangsdipolmoment als eine Eigenschaft der

Änderung der Elektronendichteverteilung bei elektronischer Anregung näherungsweise unverändert bleibt. Abbildung 5.23 veranschaulicht die Auswirkungen der Drehung des Übergangsdipolmoments auf die spektrale Bandenform der Simulation. Ohne die Hinzunahme der b-Typ-Übergänge, also im reinen a-Typ-Spektrum (grüne Kurve), ergeben sich deutliche Abweichungen zum experimentellen Spektrum (schwarz), welche sich hauptsächlich auf der hochfrequenten Seite des Q-Zweigs niederschlagen. Dies verdeutlicht die Signifikanz der Beimischung von rund 10 % b-Typ-Übergängen bei der Simulation der Rotationssubstruktur des elektronischen Bandenursprungs von Pc. Demnach handelt sich bei der Anregung des  $S_1$ -Zustands des Pc nicht um einen reinen a-Typ-Übergang, wie es bisher in der Literatur beschrieben wurde.

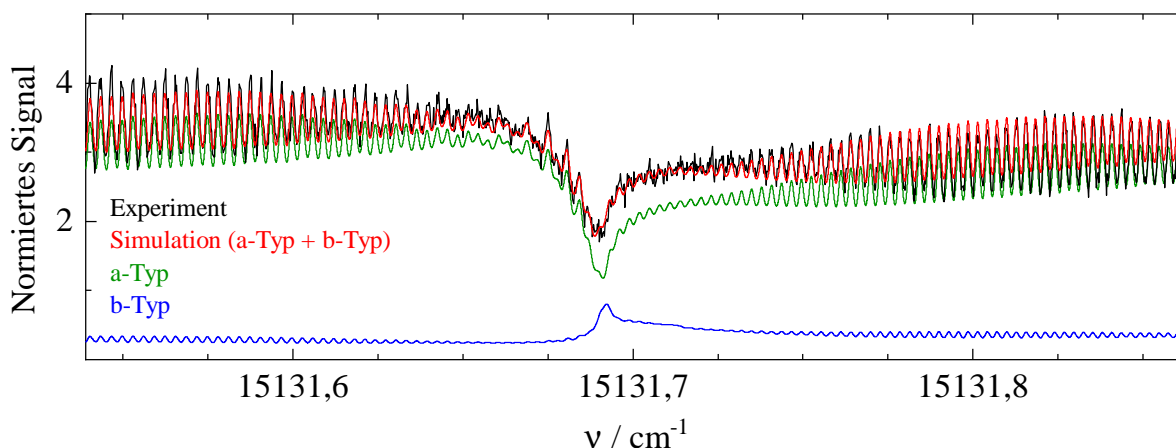


Abbildung 5.23: Einfluss der a-Typ- und b-Typ-Übergänge (grün bzw. blau) im Verhältnis 90:10 auf die spektrale Form der Simulation (rot). Die schwarze Kurve ist das experimentelle Spektrum des elektronischen Bandenursprungs von Pc in der Nähe des scharfen Einschnitts.

Wie eingangs erwähnt, werden die beiden niederenergetischen elektronisch angeregten Zustände des Pc als  $Q_x$ -Zustand bzw.  $Q_y$ -Zustand und deren zugehörige Absorptionsbanden als  $Q_x$ -Bande bzw.  $Q_y$ -Bande bezeichnet. Diese beiden Zustände resultieren hauptsächlich aus den Übergängen zwischen vier  $\pi$ - bzw.  $\pi^*$ -Orbitalen deren erste Beschreibung auf Arbeiten von M. Gouterman et al. ([Gou61, GWS63]) über die Elektronenstruktur der zu Pc strukturverwandten Porphine zurückgeht. Bei diesen vier Orbitalen handelt es sich um die beiden energetisch am höchsten liegenden besetzten Orbitale (highest occupied molecular orbital HOMO, HOMO-1) und die beiden energetisch am tiefsten liegenden unbesetzten Orbitale (lowest unoccupied molecular orbital LUMO, LUMO+1) des Pc-Moleküls. Die Grundzüge des 4-Orbital-Modells werden auch durch neuere quantenchemische Rechnungen bestätigt (*ab initio* SAC/CI [THN97], TD-DFT [MMM<sup>+</sup>19]). Jedoch ist zu beachten, dass im Gegensatz zu Porphin die beiden hier betrachteten besetzten Orbitale von Pc nicht annähernd entartet sind [THN97, EHN05]. Der Grund dafür liegt in den strukturellen Unterschieden zwischen Porphin und Pc in Form der vierfachen Substitution von Kohlenstoff durch Stickstoff in meso-Position sowie der Hinzunahme der vier tetrabutadien-Einheiten an den Pyrrol-Ringen im Pc-Molekül. Eine Konsequenz des größeren energetischen Abstands zwischen HOMO und HOMO-1 des Pc ist beispielsweise die um mindestens eine Größenordnungen höhere Oszillatorenstärke der Q-Banden desselben verglichen mit den Q-Banden des Porphins [EG70, EDGA71, THN97].

Abbildung 5.24 zeigt die vier Grenzorbitale (HOMO-1, HOMO, LUMO, LUMO+1) des Pc wie diese aus TD-DFT-Rechnungen erhalten wurden [MMM<sup>+</sup>19]. Die qualitative Form dieser Orbitale stimmt mit der *ab initio* SAC/CI-Rechnung von Toyota et al. [THN97] überein. Sowohl die TD-DFT- als auch die SAC/CI-Methode beschreiben den ersten elektronisch angeregten Singulett-Zustand des Pc ( $S_1$ - bzw.  $Q_x$ -Zustand) als Kombination der Anregungen  $LUMO+1 \leftarrow HOMO$  und  $LUMO \leftarrow HOMO-1$ , wobei letzterer Beitrag wesentlich geringer ist. Ferner ergibt sich der  $S_2$ - bzw.  $Q_y$ -Zustand hauptsächlich aus der Anregung  $LUMO \leftarrow HOMO$ . Darüber hinaus wurde bei Untersuchungen des Pc mithilfe von scanning tunnelling microscopy induced fluorescence (STM-F) auf NaCl beschichteten Silberkristallen eine zu diesen theoretischen Vorhersagen sehr ähnliche Elektronendichteverteilung für die  $Q_x$ - und  $Q_y$ -Bande gemessen (siehe Abbildung 2 b-k in [DNSM<sup>+</sup>20]). Beim Vergleich dieser Experimente mit den hier gezeigten Messungen und den beschriebenen quantenchemischen Rechnungen ist jedoch zu beachten, dass in der STM-F-Methode das Pc-Molekül unter dem Einfluss der Wechselwirkung mit der Festkörperoberfläche sowie der Abtast-Spitze steht. Es handelt sich dabei also nicht um das freie Molekül in der Gasphase. Die Symmetriespezies der beteiligten Orbitale sind ebenfalls in Abbildung 5.24 aufgeführt. Demnach entspricht der Übergang  $LUMO+1 \leftarrow HOMO$  einer Symmetrieänderung von  $b_{3g} \leftarrow a_u$  und  $LUMO \leftarrow HOMO-1$  ist  $b_{2g} \leftarrow b_{1u}$  zuzuordnen. Die Symmetriespezies der Anregung  $LUMO \leftarrow HOMO$  lauten  $b_{2g} \leftarrow a_u$ . Nach diesen Resultaten der quantenchemischen Rechnungen weisen der  $S_1$ -Zustand des Pc  $b_{3g} \otimes a_u \cong B_{3u}$ -Symmetrie (kleiner Beitrag mit  $b_{2g} \otimes b_{1u} \cong B_{3u}$ ) und der  $S_2$ -Zustand  $b_{2g} \otimes a_u \cong B_{2u}$ -Symmetrie auf.

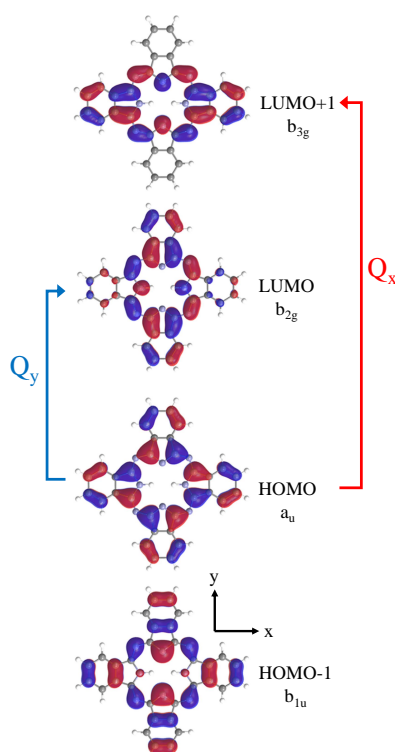


Abbildung 5.24: Die vier Grenzorbitale des Pc samt irreduzibler Darstellung unter  $D_{2h}$ -Symmetrie nach der TDDFT-Rechnung von Martynov et al. [MMM<sup>+</sup>19] (Dichtefunktional/Basissatz: CAM-B3LYP/6-31G(d) mit optimierter Geometrie aus BP86/def2-SVP+D3BJ, siehe [MMM<sup>+</sup>19]). Die Pfeile zeigen die Hauptkonfigurationen des  $Q_x$ - bzw. des  $Q_y$ -Zustands an.

Um die Lage des mit diesen Übergängen assoziierten Übergangsdipolmoments im Hauptträgheitsachsensystem des Moleküls zu ermitteln, kann die Charaktertafel der Punktgruppe  $D_{2h}$  in Tabelle 5.6 herangezogen werden.

Tabelle 5.6: Charaktertafel der Punktgruppe  $D_{2h}$ . Die Bezeichnung a, b, c in der letzten Spalte bezieht sich auf die Hauptträgheitsachsen des Pc, siehe Abbildung 5.10 links.

$D_{2h}$	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	
$A_g$	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	
$B_{1g}$	+1	+1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	
$B_{2g}$	+1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	
$B_{3g}$	+1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	
$A_u$	+1	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-1	
$B_{1u}$	+1	+1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	z (c)
$B_{2u}$	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	y (b)
$B_{3u}$	+1	-1	-1	+1	-1	+1	+1	-1	x (a)

Eine Voraussetzung für die Beobachtung elektronischer Dipolübergänge in Molekülen ist ein von null verschiedenes Übergangsdipolmoment (siehe Gleichung 3.18). Diese ist nur dann erfüllt, wenn das direkte Produkt der irreduziblen Darstellungen des Ausgangszustands  $\Psi_i$  und des Endzustands  $\Psi_f$  sowie des Dipoloperators die totalsymmetrische Darstellung enthält. Letzterer setzt sich aus dem Produkt der Elementarladung  $e$  und dem Ortsvektor  $\vec{r}$  zusammen, welcher wiederum wie die Koordinaten  $x$ ,  $y$  und  $z$  transformiert. Da es sich bei Pc um ein geschlossenschaliges Molekül handelt, ist der elektronische Grundzustand totalsymmetrisch. Unter Berücksichtigung der Eindimensionalität der irreduziblen Darstellungen der Punktgruppe  $D_{2h}$  (Tab. 5.6) folgt, dass obige Bedingung gleichbedeutend mit der Forderung identischer irreduzibler Darstellungen des Endzustands und des Ortsvektors ist. Damit ergibt sich für die Anregung des  $S_1$ -Zustands ( $B_{3u}$ ) das Übergangsdipolmoment entlang der  $x$ -Achse (a-Hauptträgheitsachse) und in analoger Weise für den  $S_2$ -Zustand ( $B_{2u}$ ) eine Polarisierung in  $y$ -Richtung (b-Hauptträgheitsachse). Daher deuten die vorgestellten quantenchemischen Rechnungen darauf hin, dass es sich bei der ersten elektronischen Anregung des Pc  $S_1 \leftarrow S_0$  um einen reinen a-Typ-Übergang handelt.

Die aus der CARF-Optimierung der Simulation des hochaufgelösten elektronischen Bandenursprungs des Pc erhaltene Information über die Lage des Übergangsdipolmoments im Hauptträgheitsachsensystem des Moleküls zeigt hingegen, dass die Rotationsbande ein ab-Hybridspektrum mit 90 % a-Typ-Anteil und 10 % b-Typ-Anteil darstellt. Dieser experimentelle Befund legt nahe, dass es sich bei der vormals als  $Q_x$ -Übergang beschriebenen Anregung um eine Mischung von elektronischen Anregungen handelt, die über das einfache 4-Orbital-Modell hinausgehen. Entsprechendes wäre dann natürlich auch für den  $S_2 \leftarrow S_0$ -Übergang festzustellen. Damit ist die Beschreibung der ersten beiden elektronisch angeregten Zustände des Pc in der Basis des  $Q_x$ - und  $Q_y$ -Zustands unpassend. Möglicherweise ist für die theoretische Beschreibung des  $S_1$ - und  $S_2$ -Zustands des Pc eine umfassendere Behandlung von Konfigurationswechselwirkung nötig, um alle beteiligten Anregungen zu erfassen.

## Die molekulare Gestalt des Pc

Nachfolgend werden die Rotationskonstanten des Pc im elektronischen Grundzustand ( $A''$ ,  $B''$ ,  $C''$ ) sowie im elektronisch angeregten Zustand ( $A'$ ,  $B'$ ,  $C'$ ), die dem CARF-Verfahren entstammen, diskutiert. Außerdem werden die daraus abgeleiteten Größen aus Tabelle 5.4 wie der Inertialdefekt  $\Delta I$  (Gleichung 3.10), der Asymmetrie-Parameter nach Ray  $\kappa$  [Ray32] (Gleichung 3.11) und die Änderungen der Rotationskonstanten bei elektronischer Anregung ( $\Delta A$ ,  $\Delta B$ ,  $\Delta C$ ) beschrieben. Schließlich werden daraus abgeleitete Erkenntnisse über die Struktur des Pc in  $S_0$  und  $S_1$  dargelegt.

Die Rotationskonstanten des elektronischen Grundzustands des Pc gemäß der Simulation in Abbildung 5.17 betragen:

$$A'' = 0.0029903(12) \text{ cm}^{-1} (89.65(4) \text{ MHz}),$$

$$B'' = 0.0029758(10) \text{ cm}^{-1} (89.21(3) \text{ MHz}),$$

$$C'' = 0.0014930(2) \text{ cm}^{-1} (44.759(6) \text{ MHz}).$$

Die Trägheitsmomente können aus den Rotationskonstanten berechnet werden:

$$I_A = 5637.4(23) \text{ amu}\cdot\text{\AA}^2,$$

$$I_B = 5664.9(19) \text{ amu}\cdot\text{\AA}^2$$

$$I_C = 11291.1(15) \text{ amu}\cdot\text{\AA}^2$$

Demnach bestätigen diese Ergebnisse die Erwartung eines annähernd oblaten Kreisels, was auch durch den Wert des Asymmetrie-Parameters  $\kappa'' = 0.981(3)$  ausgedrückt wird (vgl. perfekter oblater Kresel mit  $A'' = B''$  gibt  $\kappa = 1$ ). Vergleicht man die experimentell ermittelten Rotationskonstanten mit denen aus zwei aktuellen DFT-Rechnungen [MMM<sup>+</sup>19, ZLMD21] des Pc, so ist bemerkenswert, dass die experimentellen Rotationskonstanten in sehr guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Zhou et al. [ZLMD21] sind. Jedoch ist in letzterer Arbeit die Asymmetrie des Rotatormodells etwas weniger stark ausgeprägt (vgl.  $\kappa''_{\text{exp}} = 0.981(3)$  und  $\kappa''_{\text{calc}} = 0.989$ ). Dies könnte womöglich mit einer Unterschätzung des Einflusses der zentralen H-Atome entlang der a-Hauptträgheitsachse (siehe Abbildung 5.10 links) auf das übrige Kerngerüst des Pc zusammenhängen. Das Trägheitsmoment, welches die inneren H-Atome beitragen, reicht alleine nicht aus, um die asymmetrische Kresel-Natur, welche aus der Analyse der experimentellen Daten hervorgeht, zu erklären. Der Unterschied im Trägheitsmoment entlang der a- und b-Hauptträgheitsachse beträgt  $\delta I = I_B - I_A = 27.5(42) \text{ amu}\cdot\text{\AA}^2$ . Würde dieser nur durch die beiden H-Atome im Zentrum des Pc-Moleküls verursacht werden, müsste deren Abstand  $7.4(6) \text{ \AA}$  betragen. Der Abstand zwischen zwei gegenüberliegenden Pyrrol-Stickstoffatomen ist allerdings nur rund  $4 \text{ \AA}$  (siehe Tabelle 1 in [ZLMD21]) und die gesamte Ausdehnung des Pc entlang der a- oder b-Achse beläuft sich auf etwa  $15 \text{ \AA}$  [ZLMD21, MMM<sup>+</sup>19]. Daher ist die Kavität in der sich diese H-Atome befinden zu klein, um  $\delta I$  allein auf deren Beitrag zum Trägheitsmoment entlang der b-Hauptträgheitsachse zurückzuführen. Demnach bewirken die zentralen H-Atome eine Streckung des Moleküls entlang der H-H-Achse. Der Grund dafür ist nicht in der Abstoßung der beiden H-Atome zu suchen, da deren interatomarer Abstand weit über solchem liegt, ab dem etwaige repulsive Wechselwirkungen zu erwarten wären. Vielmehr sorgen die zentralen H-Atome

dafür, dass sich das konjugierte  $\pi$ -System des Pc entlang der a-Achse über alle Atome der Pyrrol-Einheiten erstreckt, während senkrecht dazu, entlang der b-Achse, nur die beiden dem Pyrrol-N-Atom benachbarten C-Atome darin einbezogen sind. Dies ist in Abbildung 5.10 links anhand der rot markierten Bindungen illustriert. Dies führt dazu, dass sich die Elektronendichte etwas weiter entlang der a-Achse verteilt, was dann eine entsprechende Streckung des Kerngerüsts in diese Richtung und somit die leichte Asymmetrie des Rotatormodells des Pc nach sich zieht. Es seien beim Vergleich mit den Rotationskonstanten aus quantenchemischen Rechnungen zwei Dinge angemerkt. Zum einen bilden die experimentell ermittelten Rotationskonstanten die sogenannte schwingungsgemittelte Struktur des Pc-Moleküls ab. Das bedeutet, dass durch die Nullpunktsschwingung die Abstände zwischen den Atomen variieren und somit nur die Mittelwerte dieser Abstände über die Schwingungsperiode aus den hier gezeigten Messungen abgeleitet werden können. Die Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen hingegen spiegeln die Gleichgewichtsstruktur und damit die Abstände zwischen den Atomen eines hypothetischen, schwingungslosen Moleküls wider. Der Zusammenhang zwischen beiden Größen ist [HL62, GCW84, Hel98]

$$\begin{aligned} A_v &= A_e - \sum_s \alpha_s^a \left( \nu_s + \frac{d_s}{2} \right) \\ B_v &= B_e - \sum_s \alpha_s^b \left( \nu_s + \frac{d_s}{2} \right) \\ C_v &= C_e - \sum_s \alpha_s^c \left( \nu_s + \frac{d_s}{2} \right) \end{aligned} \quad (5.16)$$

Darin steht z.B.  $A_v$  für die schwingungsgemittelte Rotationskonstante entlang der a-Hauptträgheitsachse und  $A_e$  für die entsprechende Größe im schwingungslosen Grundzustand. Die Summe erstreckt sich über alle Schwingungsmoden  $s$  mit Schwingungsfrequenz  $\nu_s$  und deren Entartungsgrad  $d_s$ . Die Parameter  $\alpha_s^{a,b,c}$  stehen für Schwingungs-Rotations-Kopplungskonstanten. Deren Einfluss ist vor allem bei Schwingungsmoden mit ausgeprägter Anharmonizität merklich.

Zum anderen hängen die Ergebnisse der DFT-Rechnungen kritisch - bezogen auf die experimentelle Genauigkeit - sowohl von der Wahl des Elektronendichte-Funktional als auch vom verwendeten Basissatz ab (vgl. Referenzen [ZLMD21, MMM<sup>+</sup>19] in Tabelle 5.4). Dies bedeutet auch, dass präzise experimentelle Strukturdaten eines Moleküls in der Gasphase sowie im ersten elektronisch angeregten Singulett-Zustand als Vergleichsmaßstab herangezogen werden können, um die Genauigkeit quantenchemischer Rechnungen weiter zu verbessern. Damit ist nach bestem Wissen Pc das bisher größte Molekül (mit den kleinsten Rotationskonstanten) dessen Rotationsfreiheitsgrade jemals analysiert wurden. Moleküle mit teils vergleichbaren Rotationskonstanten sind beispielsweise Terrylen ( $A'' = 423$  MHz,  $B'' = 96$  MHz,  $C'' = 78$  MHz) [HH06] oder die in der Gruppe von M. Schnell mithilfe von Chirped-Pulse-Fourier-Transform-Mikrowellen-(CPFTMW)-Spektroskopie untersuchte molekulare Maschine  $C_{27}H_{20}$  aus [DCB<sup>+</sup>17] ( $A'' = 307$  MHz,  $B'' = 165$  MHz,  $C'' = 122$  MHz).

Bei der Untersuchung der Struktur des Pc stellt sich die Frage, ob das Molekül in beiden betrachteten elektronischen Zuständen planar ist. Dies kann anhand des Inertialdefekts  $\Delta I$  beurteilt werden. In Tabelle 5.4 sind die Inertialdefekte des  $S_0$  als  $\Delta I''$  und des  $S_1$  als  $\Delta I'$  aufgeführt, welche aus den experimentell ermittelten Rotationskonstanten nach Gleichung 3.10 berechnet wurden. Demnach ergibt sich in beiden Fällen ein



negativer Inertialdefekt von  $\Delta I = -11(6) \text{ amu}\cdot\text{\AA}^2$ . Typischerweise deutet ein negativer Inertialdefekt auf eine Abweichung des molekularen Kerngerüsts von der Planarität ( $\Delta I = 0 \text{ amu}\cdot\text{\AA}^2$ ) hin. Jedoch ist zu beachten, dass der Inertialdefekt hier aus der Differenz sehr großer Trägheitsmomente ( $I_A = 5637.4(23) \text{ amu}\cdot\text{\AA}^2$ ,  $I_B = 5664.9(19) \text{ amu}\cdot\text{\AA}^2$  und  $I_C = 11291.1(15) \text{ amu}\cdot\text{\AA}^2$ ) berechnet wird. Daher beträgt dieser nur ca. 0.2 % der Trägheitsmomente der a- und b-Hauptträgheitsachse und 0.1 % der Trägheitsmomente der c-Hauptträgheitsachse. Die marginale Abweichung von  $\Delta I = -11(6) \text{ amu}\cdot\text{\AA}^2$  ist auf die niederenergetischen out-of-plane Schwingungsmoden des Pc, wie beispielsweise die Schmetterlings-Mode ( $\nu_{\text{vib}} \approx 18 \text{ cm}^{-1}$ ) und die Regenschirm-Mode ( $\nu_{\text{vib}} \approx 25 \text{ cm}^{-1}$ ) zurückzuführen. Diese Moden steuern einen negativen Beitrag zum Inertialdefekt im Schwingungsgrundzustand bei [HL64, Wat93, Oka95]. Daher resultiert der im Vergleich zu anderen, wesentlich kleineren Molekülen, hohe negative Inertialdefekt des Pc nicht aus einer Abweichung des Kerngerüsts von der Planarität, sondern ist ein Ausdruck des Einflusses der niederfrequenten out-of-plane Schwingungsmoden des Moleküls auf die schwingungsgemittelten Rotationskonstanten und der Größe des molekularen Systems. Somit ist das Pc sowohl in  $S_0$  als auch in  $S_1$  im Rahmen der experimentellen Genauigkeit planar. Wie aus Tabelle 5.4 ersichtlich wird, sind die Änderungen der Rotationskonstanten des Pc bei elektronischer Anregung äußerst klein. Bezogen auf die Rotationskonstanten des elektronischen Grundzustands ergeben sich relative Änderungen von -3.3(8) % für A, +0.8(7) % für B und -1.3(3) % für C. Somit bewegen sich diese im ‰-Bereich. Die Signifikanz dieser marginalen Änderungen der Rotationskonstanten ist in Abbildung 5.25 veranschaulicht.

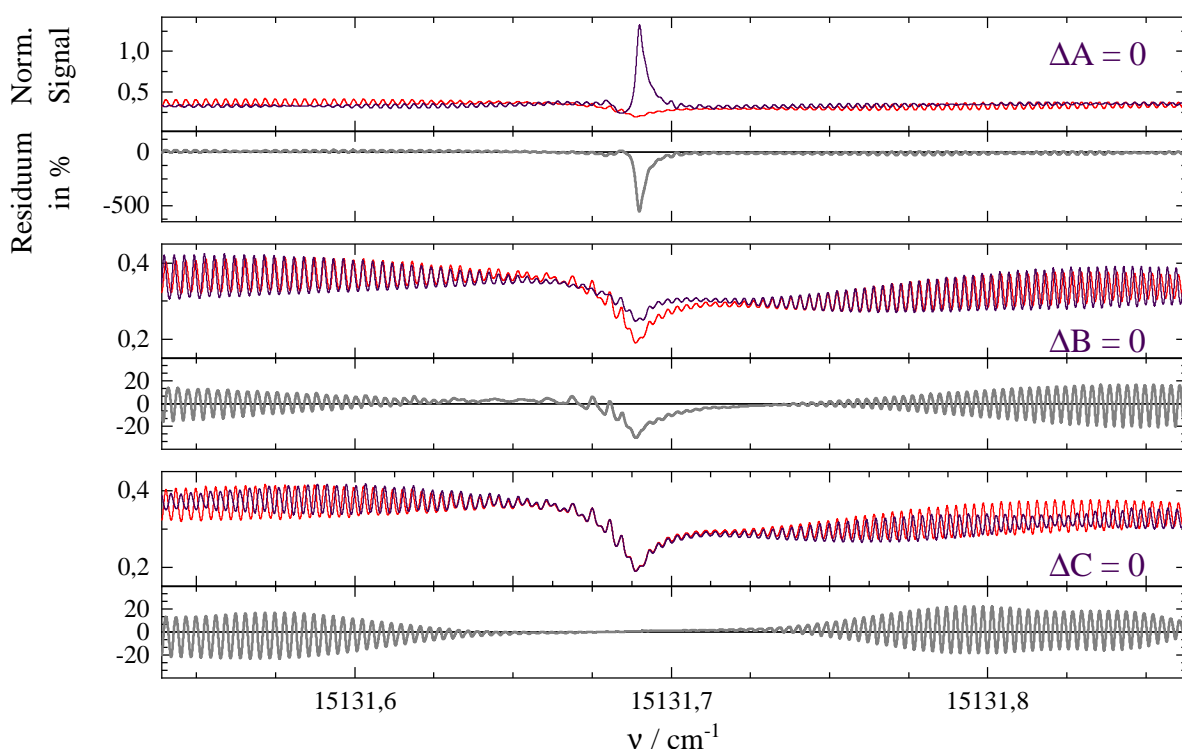


Abbildung 5.25: Vergleich der Simulation mit den Parametern aus Tabelle 5.4 (jeweils in rot) und Simulationen (jeweils in violett) mit  $A'' - A' = 0$  (oben),  $B'' - B' = 0$  (mittig) und  $C'' - C' = 0$  (unten). Alle übrigen Parameter sind identisch zu der roten Kurve. Das entsprechende Residuum zwischen der roten und der violetten Kurve ist als graue Kurve darunter beigefügt.

Darin sind drei Doppelpanels gezeigt, die jeweils oben die Simulation mit den Parametern aus Tabelle 5.4 in rot und eine Simulation mit ebenjenen Parametern jedoch mit  $\Delta A = 0$  ( $A'' = A'$ ),  $\Delta B = 0$  ( $B'' = B'$ ) und  $\Delta C = 0$  ( $C'' = C'$ ) in violett beinhalten. Darunter ist das zugehörige Residuum zwischen den beiden Simulationen (rot - violett) dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich die Änderung der C-Rotationskonstante hauptsächlich auf die regelmäßige Peakfolge in P- und R-Zweig auswirkt. Die Substruktur im Q-Zweig bleibt hingegen nahezu unverändert, wenn  $\Delta C = 0$ . Dies erklärt die höhere Genauigkeit, mit der die C-Rotationskonstanten bestimmt werden konnten, da die Peakfolge in P- und R-Zweig größtenteils das Qualitätskriterium ausmacht. Außerdem wird aus Abbildung 5.25 ersichtlich, dass die Änderung der A- und B-Rotationskonstanten bei elektronischer Anregung großen Einfluss auf die Rotationssignatur hat.  $\Delta B = 0$  verändert die markante Substruktur auf der niederfrequenten Seite des Q-Zweigs und den spektralen Abstand der Peakfolge in P- und R-Zweig. Ist  $\Delta A = 0$  führt dies zu einer dominanten, spektral scharfen Spitze im Q-Zweig, also im Zentrum des elektronischen Bandenursprungs. Auf diese spektrale Form bezieht sich die zu Beginn dieses Abschnitts erwähnte Äußerung in [FHL80] hinsichtlich der zu erwartenden Rotationseinhüllenden des Pc. Diese Erwartung wurde in [FHL80] aus der Ähnlichkeit der Struktur des Pc in  $S_0$  und  $S_1$  abgeleitet. Jedoch zeigt Abbildung 5.25, dass diese Vermutung auf einer Singularität von  $\Delta A = 0$  beruht. Bereits minimale Änderungen der A-Rotationskonstante ( $-3.3(8) \%$ ) haben statt eines intensiven Q-Zweigs einen spektral scharfen Einschnitt an dessen Stelle zur Folge. Somit kann anhand der qualitativ aus der Intensität der vibronischen Banden des Fluoreszenzanregungsspektrums ermittelten strukturellen Ähnlichkeit des Kerngerüsts in beiden elektronischen Zuständen des Pc nicht auf die spektrale Form der Rotationsbanden geschlossen werden. Vielmehr wird die Strukturänderung des Pc bei elektronischer Anregung erst mittels hochaufgelöster Messungen und der Analyse der Rotationsfreiheitsgrade quantitativ zugänglich. Weiterhin mussten für die Simulation in Abbildung 5.17 keine Dehnungskonstanten berücksichtigt werden. Dies legt nahe, dass Zentrifugalaufweitungseffekte bis  $J = 50$  im betrachteten Spektralbereich des elektronischen Bandenursprungs (vgl. Abbildung 5.17 Teil b) vernachlässigbar sind. Aufgrund der Unsicherheit in der Wellenzahlenachse als Folge der Segmentwechsel im Durchstimmprozess des Lasers (vgl. Kapitel 4.1) kann über diesen Spektralbereich hinaus und damit für größere  $J$ , keine Aussage bezüglich der Auswirkungen von Dehnungskonstanten getroffen werden. Es handelt sich beim betrachteten Rotatormodell also um das Modell eines starren Rotators. Dies und die marginalen Änderungen der Rotationskonstanten bei elektronischer Anregung sind im Einklang mit der Interpretation eines starren Kerngerüsts des Pc, welches sich auch beim Übergang von  $S_0$  nach  $S_1$  nur minimal verändert. Diese Änderung ist in Abbildung 5.26 verbildlicht.

Unter der Annahme, dass sich das Pc-Molekül entlang der Hauptträgheitsachsen bei elektronischer Anregung kollektiv staucht oder dehnt, ergibt sich folgende Beziehung der Struktur des Pc zu den Änderungen der Rotationskonstanten. Die A-Rotationskonstante ist im  $S_1$ -Zustand um rund  $3 \%$  kleiner als im elektronischen Grundzustand. Da die Rotationskonstanten in reziprokem Verhältnis zum Quadrat des senkrechten Abstands zur Drehachse stehen, nimmt der senkrechte Abstand der Atome zur a-Hauptträgheitsachse um  $1.5 \%$  zu ( $\frac{A''}{A'} \approx 1.003 = \frac{(r'_\perp)^2}{(r''_\perp)^2} \Rightarrow \frac{r'_\perp}{r''_\perp} = 1.0015$ ). Das Molekül dehnt sich also entlang der b-Hauptträgheitsachse im  $S_1$  verglichen mit dem elektronischen Grundzustand aus. Die B-Rotationskonstante nimmt um etwa  $0.8 \%$  zu, was zu einer Verringerung der senkrechten Atomabstände zur b-Hauptträgheitsachse um  $0.4 \%$  führt. Das Molekül wird somit bei elektronischer Anregung in geringerem Maß entlang der

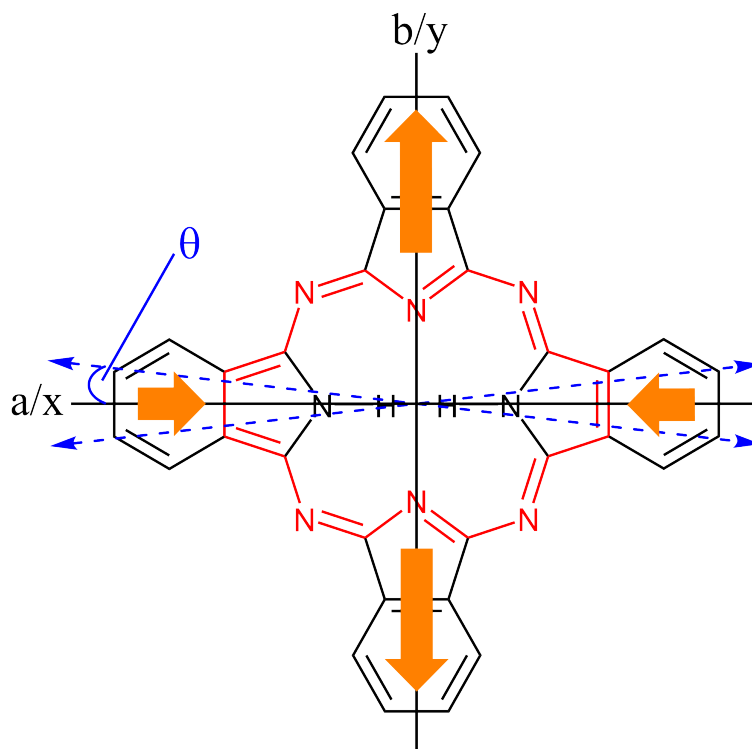


Abbildung 5.26: Ergebnisse der Rotationsanalyse des elektronischen Bandenursprungs von Pc.  $\theta$  bezeichnet den Winkel zwischen dem Übergangsdipolmoment, dessen Lage mithilfe der blauen gestrichelten Doppelpfeile angezeigt wird, und der a-Hauptträgheitsachse. Die orangen Pfeile stellen qualitativ die Änderung der Struktur des Pc nach elektronischer Anregung dar.

a-Hauptträgheitsachse gestaucht. Die Änderung der C-Rotationskonstante erfolgt schließlich so, dass mit  $\Delta A$  und  $\Delta B$  die Planarität erhalten bleibt. Da die Dehnung entlang der b-Hauptträgheitsachse größer als die Stauchung senkrecht dazu ist, resultiert insgesamt eine Vergrößerung des mittleren Atomabstands relativ zur c-Hauptträgheitsachse und damit die Verringerung der C-Rotationskonstante bei elektronischer Anregung. Diese Überlegungen sind in Abbildung 5.26 anhand der orangen Pfeile qualitativ dargestellt. Diese Form der Strukturänderung führt dazu, dass das Pc im elektronisch angeregten Zustand näher an einen symmetrischen Rotator heranreicht, wie auch anhand des Asymmetrieparameters  $\kappa'$  aus Tabelle 5.4 ersichtlich wird. Dies kann auch mithilfe des Orbitalbildes in Abbildung 5.24 nachvollzogen werden. Wie oben bereits ausgeführt, ist der  $Q_x$ -Übergang hauptsächlich durch die  $LUMO+1 \leftarrow HOMO$ -Anregung beschreibbar. Eine zum  $LUMO+1$  ähnliche Elektronendichteverteilung im  $Q_x$ -Zustand wurde auch von Doppagne et al. aus STM-F-Messungen des Pc erhalten (Abbildung 2 d,f ind [DNSM<sup>+</sup>20]). Wie in Abbildung 5.24 zu sehen ist, wird die 1-Elektronendichteverteilung im  $LUMO+1$  entlang der x- bzw. a-Achse elongiert, während senkrecht dazu eine Verarmung der Elektronendichte im Vergleich zum HOMO festzustellen ist. Dies bedingt eine größere elektrostatische Abstoßung der beiden Isoindol-Einheiten entlang der y- bzw. b-Achse, was die oben beschriebene dazu koaxiale Ausdehnung des Kerngerüsts erklärt. Im vorangegangenen Abschnitt wurde der hochaufgelöste elektronische Bandenursprung des Pc-Moleküls mithilfe eines modifizierten CARF-Algorithmus analysiert. Pc stellt

das größte Molekül, dessen Rotationsfreiheitsgrade bisher untersucht wurden, dar. Besonders hervorzuheben ist dabei die Lage des elektronischen Übergangsdipolmoments im Hauptträgheitsachsensystem des Pc. Die kleine, aber dennoch signifikante Abweichung des Übergangsdipolmoments von der a-Hauptträgheitsachse stellt die von theoretischer Seite propagierte Zuordnung als  $Q_x$ -Bande in Frage. Der  $S_1$ -Zustand ist vielmehr als Linearkombination von  $Q_x$ - und  $Q_y$ -Beiträgen zu interpretieren. Aus den drei Rotationskonstanten, die den beiden betrachteten elektronischen Zuständen zuzuordnen sind, kann natürlich nicht auf die Atomabstände in einem Molekül mit 58 Atomen geschlossen werden. Dennoch ist es mithilfe der Rotationskonstanten des elektronischen Grundzustands und des ersten elektronisch angeregten Zustands des Pc erstmals möglich, quantitative Aussagen über die kollektive Strukturänderung bei elektronischer Anregung dieses Moleküls zu treffen. Die Unterschiede zwischen den Rotationskonstanten der beteiligten elektronischen Zustände liegen dabei im Promille-Bereich. Diese bestätigen die aus den Intensitätsverhältnissen der vibronischen Signale abgeleitete Rigidität des Pc beim Übergang in den  $S_1$ -Zustand [FHL80]. Jedoch wurde gezeigt, dass selbst marginale Änderungen der Rotationskonstanten und damit der Struktur des Moleküls großen Einfluss auf die spektrale Form der Rotationssignatur haben. Somit stellt die hochaufgelöste elektronische Spektroskopie eine empfindliche Methode dar, um daraus Informationen über die Struktur solch großer Moleküle wie Pc abzuleiten. Der Vergleich der experimentellen Strukturparameter mit quantenchemischen Rechnungen ermöglicht zudem die Beurteilung der Genauigkeit derselben in der Behandlung großer Moleküle. Abschließend sei erwähnt, dass es Miyamoto et al. [MTT<sup>+</sup>22] kürzlich gelungen ist, Pc in einer buffer-gas-Zelle auf vermutlich etwa 10 K Gleichgewichtstemperatur zu kühlen und hochauflösende Messungen durchzuführen. Das resultierende Spektrum weist allerdings ein kleineres S/N-Verhältnis auf. Außerdem basiert die in [MTT<sup>+</sup>22] präsentierte, vorläufige Rotationsanalyse auf der falschen Annahme eines reinen b-Typ-Übergangs für den elektronischen Bandenursprung des Pc und liefert dementsprechend eine Simulation, die sehr deutlich vom experimentellen Spektrum abweicht. Nach den hier angesetzten strengen Bewertungsmaßstäben für die Güte einer Simulation würde sich dafür somit ein sehr niedriges Qualitätskriterium ergeben.

### 5.2.3 Stark-Spektroskopie des Pc

Wie in Kapitel 3 beschrieben wurde, können Informationen über Dipolmomente (Stark-Effekt 1.Ordnung) und Polarisierbarkeiten (Stark-Effekt 2.Ordnung) eines Moleküls mittels hochauflösender elektronischer Stark-Spektroskopie gewonnen werden. Da Pc der Punktgruppe  $D_{2h}$  in  $S_0$  und  $S_1$  zuzurechnen ist (vgl. oben Diskussion der Planarität) und damit ein Inversionszentrum aufweist, besitzt Pc kein permanentes elektrisches Dipolmoment in beiden elektronischen Zuständen. Somit ist für dieses Molekül ausschließlich ein Stark-Effekt 2.Ordnung zu erwarten. Ähnliche experimentelle Untersuchungen wurden in der Arbeitsgruppe von A. Hese an Pyrazin [OMH99, Okr05], s-Tetrazin [HWH91a] sowie an den polyaromatischen Kohlenwasserstoffen (PAH) Benzol [OMH99], Naphthalin [HWH91b, HWRH92], Anthracen [BHH07] und Pentacen [HHH03] durchgeführt. Der dort verwendete experimentelle Aufbau erlaubte statische elektrische Felder bis 250 kV/cm. Aus der beobachteten Rotverschiebung und Aufspaltung einzelner Rotationslinien des elektronischen Bandenursprungs und entsprechender Simulation konnten beispielsweise die Änderungen der mittleren Polarisierbarkeit der PAHs (Benzol:  $\Delta\bar{\alpha} = 6$  a.u., Naph-

thalin:  $\Delta\bar{\alpha} = 11$  a.u., Anthracen:  $\Delta\bar{\alpha} = 123$  a.u.) bei elektronischer Anregung präzise bestimmt werden. Im Stark-Spektrum des Pentacens wurde ebenfalls eine ausgeprägte Veränderung der spektralen Bandenform der stark überlappenden Rotationsbanden sowie eine spektrale Rotverschiebung gemessen. Jedoch war es nicht möglich, jene experimentellen Befunde im gesamten Spektralbereich simultan mit einem Parametersatz zu finden. Dies wurde zum Teil auf die Nichtanwendbarkeit der Störungsrechnung 2.Ordnung für hohe Feldstärken zurückgeführt. Die resultierende Änderung der mittleren Polarisierbarkeit von  $\Delta\bar{\alpha} = 6100$  a.u. liegt deutlich über dem zu erwartenden Polarisierbarkeitsunterschied zwischen  $S_0$  und  $S_1$ , wie er für dieses Molekül in Festkörpermatrizen gefunden wurde ( $\Delta\bar{\alpha}_{\text{Festkörper}} = 295$  a.u. [Hei99]). Spätere optisch-optische Doppelresonanz-Experimente (OODR) [Hoh04] mit wesentlich geringeren Stark-Feldern bestätigten das aus den Fluoreszenzanregungs-Stark-Spektren des Pentacens erhaltene Ergebnis. Außerdem wurde die enorme Zunahme des Polarisierbarkeitsunterschieds nach elektronischer Anregung bei der Betrachtung des Anthracens und Pentacens mit dem Beitrag niederfrequenter Schwingungsmoden zur Polarisierbarkeit in letzterem Fall erklärt. Schließlich dienten die mithilfe der hochauflösenden Stark-Spektroskopie erhaltenen Polarisierbarkeitsunterschiede zwischen  $S_0$ - und  $S_1$ -Zustand als Maßstab zur Beurteilung der Qualität quantenchemischer Ansätze zur Berechnung von molekularen Polarisierbarkeiten [GFWH15]. Für Pc wurden bereits DFT-Rechnungen der Polarisierbarkeit des elektronischen Grundzustands veröffentlicht [RS06]. Danach betragen die Diagonalelemente des Polarisierbarkeitstensors  $\alpha_{aa} \approx 916$  a.u.,  $\alpha_{bb} \approx 944$  a.u.,  $\alpha_{cc} \approx 186$  a.u. und die mittlere Polarisierbarkeit ist  $\bar{\alpha}_{\text{calc}} = 682$  a.u. im  $S_0$ -Zustand.

Wie die kurz vorgestellten Messungen der Arbeitsgruppe von A. Hese exemplarisch zeigen, bedarf es hoher elektrischer Feldstärken von über 50 kV/cm, um den Stark-Effekt 2.Ordnung an unpolaren Molekülen in Fluoreszenzanregungsspektren messen zu können. Um dies im vorliegenden experimentellen Aufbau mit einer maximalen Gleichspannung von 25 kV zu realisieren, musste der Abstand der Kondensatorplatten auf  $d_{\text{Kond}} = 3$  mm verringert werden. Damit kann nominell die elektrische Feldstärke auf maximal 83 kV/cm verdreifacht werden. De facto ist allerdings nur eine Spannung von 24 kV zwischen den Stark-Elektroden möglich, um elektrische Überschlüge zwischen denselben aufgrund des geringen Abstands weitestgehend zu vermeiden. Unter Berücksichtigung der in Kapitel 4.1 abgeschätzten Fehler der Spannung sowie des Plattenabstands resultiert eine maximale Feldstärke des Stark-Feldes von 80(3) kV/cm oder 8.0(3) MV/m. Ferner bedingt der kleine Plattenabstand eine massive Zunahme des Laserstreulichts. Dem wurde mit der Verwendung eines Kantenfilter (RG695) begegnet. Da dadurch auch die detektierbare integrale Fluoreszenz auf etwa ein Fünftel verringert wird, musste wiederum die verwendete Laserintensität erhöht werden, um einen signifikanten Signalpegel zu bewahren. Dies führt zu einer kleineren spektralen Auflösung aufgrund von Sättigung, wie anhand von Abbildung 5.11 nachvollzogen werden kann. Bei der Wahl der experimentellen Bedingungen für die hochauflösende Stark-Spektroskopie an Pc im Molekularstrahl, muss hier also teilweise die Sättigung molekularer Übergänge in Kauf genommen werden.

Die im Folgenden diskutierten Stark-Messungen wurden mit paralleler Polarisation des Laserfeldes bezogen auf das Stark-Feld durchgeführt. Dies impliziert die Auswahlregel  $\Delta M = 0$  (vgl. Abschnitt 3.1.3). Die Messung in Abbildung 5.27 wurde auch mit senkrechter Polarisation  $E_{\text{Laser}} \perp E_{\text{Stark}}$  ( $\Delta M \pm 1$ ) durchgeführt. Dabei konnten keine Veränderungen des Stark-Effektes im Vergleich zu  $E_{\text{Laser}} \parallel E_{\text{Stark}}$  festgestellt werden. Abbildung 5.27 zeigt einen spektralen Ausschnitt um das Zentrum des elektronischen Bandenursprungs herum aus dem Fluoreszenzanregungsspektrum des Pc. Das Signal nimmt über den dargestellten

Spektralbereich ab, da sich das Pc während der Messung in der Düse zersetzt hat. Der Grund dafür ist, dass die Düsenteperatur in dieser Messung oberhalb des Optimums gewählt wurde, um möglichst viel Signal zu erhalten. Aufgrund des Messmodus mit abwechselnder Intensitätsmessung mit und ohne Stark-Feld im Sekundentakt, hat der abnehmende Signalpegel keinen Einfluss auf die Beobachtung eines etwaigen Stark-Effekts. In Abbildung 5.27 ist die grüne Kurve das zugehörige Spektrum unter Anwendung eines Stark-Feldes von rund 8 MV/m. Der Offset des Stark-Spektrums beträgt 55 counts/s und wurde korrigiert. Die graue Kurve darunter stellt die relative feldinduzierte Änderung des Signals dar. Diese berechnet sich aus der Differenz zwischen dem Stark-Spektrum (mit Feld, mF) und dem feldfreien Spektrum (ohne Feld, oF), dividiert durch die Intensität des feldfreien Spektrums, also  $(mF-oF)/oF$ , an jedem Messpunkt. Wiederum darunter sind drei kleinere spektrale Fenster (a, b, c) mit einer Breite von  $0.04 \text{ cm}^{-1}$  aus dem obersten Panel vergrößert zu sehen. Diese Bereiche und insbesondere die relative feldinduzierte Änderung geben die Auswirkung des Stark-Feldes auf die Rotationsstruktur am elektronischen Bandenursprung des Pc deutlich zu erkennen. So wird eine spektrale Verschiebung hin zu größeren Wellenzahlen ersichtlich. Eine Aufspaltung der einzelnen Rotationsbanden in P- und R-Zweig ist nicht festzustellen. Das deutet darauf hin, dass eine solche Aufspaltung kleiner als die Halbwertsbreite des hier vorliegenden sättigungsverbreiterten Voigt-Profiles ist. Im unteren Teil der Abbildung 5.27 sind analoge Darstellungen zum oberen Teil gezeigt, jedoch wurde hier das Stark-Spektrum um drei Messpunkte (15 MHz) rotverschoben. Wie anhand der relativen feldinduzierten Änderung sowie der spektralen Fenster in a, b und c klar wird, führt dies zu einer größeren Überlappung zwischen feldfreiem Spektrum und Stark-Spektrum. Die im oberen Teil prominente Modulation wird vollständig verwischt. Somit kann im untersuchten Spektralbereich keine signifikante Abhängigkeit der Stark-Verschiebung der einzelnen Rotationsbanden im P- und R-Zweig von der J-Quantenzahl festgestellt werden. Es ergibt sich eine äußerst kleine Stark-Verschiebung von nur 15 MHz hin zu größeren Wellenzahlen bei einer Feldstärke von 8 MV/m (vgl. Pentacen: 100 MHz Rotverschiebung bei 1 MV/m [Hoh04]). Um diesen Befund genauer zu untersuchen, wurden Stark-Spektren des Pc bei verschiedenen elektrischen Feldstärken aufgenommen. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abbildung 5.28 dargestellt.

Auf der linken Seite dieser Abbildung sind fünf Messungen zwischen  $15131.5315 \text{ cm}^{-1}$  und  $15131.549 \text{ cm}^{-1}$  im P-Zweig gezeigt. Die Schrittweite der Durchstimmung des Lasers beträgt hier nur 1 MHz. In grün ist jeweils das zugehörige Stark-Spektrum eingezeichnet. Die relative feldinduzierte Änderung (grau) ist mit einer Glättung (rot, gleitender Durchschnitt über 30 Punkte) versehen, um die Modulationen derselben zu verdeutlichen. In den nebenstehenden Spektren ist die Stark-Messung um den Wert von  $\Delta\nu$ , der in der jeweiligen Abbildung angegeben ist, rotverschoben worden. Die Stark-Verschiebung und deren Fehlergrenze in Abhängigkeit des Stark-Feldes wurde bestimmt, indem zunächst die Intensität des Stark-Spektrums so erhöht wurde, dass der Mittelwert der relativen feldinduzierten Änderung nahe bei null liegt (8 MV/m: +35 counts/s, 7: +35, 6: +30, 5: +22, 4: +9). Daraufhin wurde das Stark-Spektrum sukzessive um einen Messpunkt rot- oder blauverschoben. Zu jeder dieser Verschiebungen wurde die relative feldinduzierte Differenz zum feldfreien Spektrum berechnet, geglättet und entlang der Wellenzahlenachse integriert. Dabei wurden einige Anfangs- und Endpunkte außer Acht gelassen, um Glättungsartefakte zu vermeiden. Somit wird jeder Verschiebung eine Zahl, die den Überlapp zum feldfreien Spektrum ausdrückt, zugeordnet. Dies ist im mittleren Teil von Abbildung 5.28 verbildlicht. Dort ist dieses Integral relativ zum Minimum gegen die Ver-

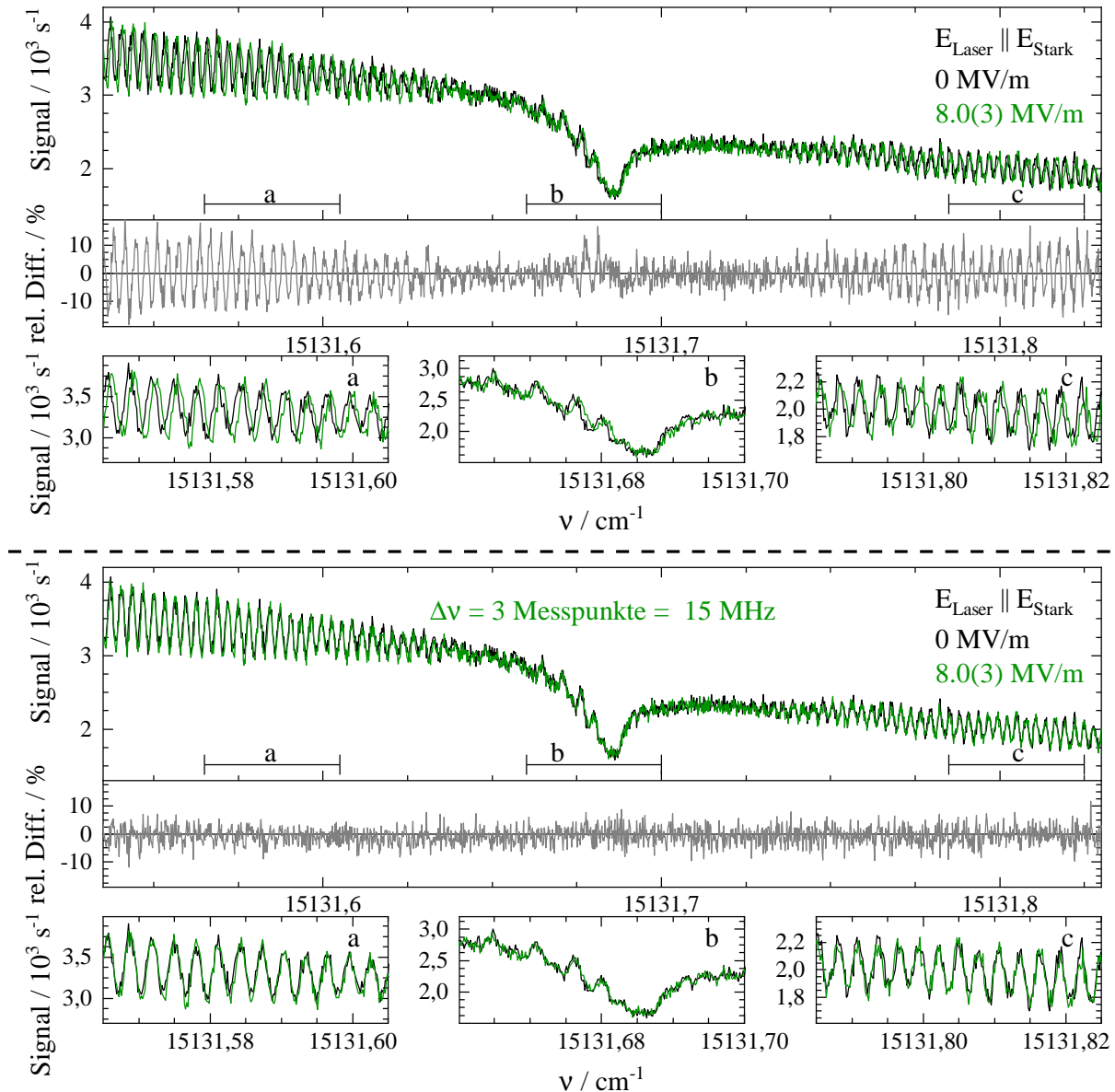


Abbildung 5.27: Stark-Spektroskopie am elektronischen Bandenursprung des Pc. Die schwarze Kurve ist jeweils das Spektrum ohne Stark-Feld (oF), die grüne Kurve entsprechend mit einer Feldstärke des Stark-Feldes von ca. 8 MV/m (mF) und der Korrektur des Offsets (+55 counts/s). Die graue Kurve zeigt die relative feldinduzierte Änderung des Spektrums und berechnet sich aus  $(\text{mF}-\text{oF})/\text{oF}$ . Die Panele a), b) und c) zeigen kleine spektrale Ausschnitte. Unterhalb der gestrichelten Linie wurde das Stark-Spektrum um drei Messpunkte (15 MHz) rotverschoben.

$P_{\text{Ar}} = 200 \text{ mbar}$ ,  $T_{\text{D}} = 500 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $I_{\text{L}} = 0.5 \text{ mW}$ ,  $d_{\text{D}} \approx 200 \text{ } \mu\text{m}$ ,  $\Delta x_{\text{DS}} \text{ ca. } 35 \text{ mm}$ ,  $\Delta\nu = 5 \text{ MHz}$ ,  $d_{\text{Kond}} = 3 \text{ mm}$ ,  $U_{\text{Stark}} = 24 \text{ kV}$ , mit Skimmer, mit RG695-Filter

schiebung des Stark-Spektrums aufgetragen.  $\Delta\nu = 0$  entspricht dem Integral über die rote Glättung ganz links. Ist  $\Delta\nu > 0$ , so bedeutet dies, dass das Stark-Spektrum zu kleineren Wellenzahlen verschoben wurde. Die Minima dieser Auftragungen sowie die zugehörigen Fehlergrenzen sind in der Tabelle auf der rechten Seite von Abbildung 5.28 aufgeführt. Beträgt der relative Unterschied des Integrals zweier benachbarter Punkte weniger als 1 %, so wurde der Mittelwert dieser beiden Punkte als Minimum verwendet (siehe 8 MV/m und 4 MV/m). Die Fehlergrenzen der Stark-Verschiebung wurde dort festgesetzt, wo ausgehend vom Minimum wieder eine sichtbare Modulation in der relativen feldinduzierten Änderung eintritt. Dies ist bei einer Zunahme des relativen Integrals um rund 30 % der Fall. Dieser Wert ist mithilfe von blauen Horizontalen in Abbildung 5.28 gekennzeichnet. Die tabellierten Werte sind darunter graphisch dargestellt. Darin ist die spektrale Verschiebung gegen das Quadrat der elektrischen Feldstärke des Stark-Feldes aufgetragen. Der lineare Fit der Messpunkte unter der Prämisse  $y(0) = 0$  ist als rote Gerade eingezeichnet. Die Fehlergrenzen von  $E_{\text{Stark}}^2$  wurden aus der Unsicherheit der angelegten Spannung ( $\Delta U = 0.1$  kV) und des Plattenabstands ( $\Delta d_{\text{Kond}} = 0.1$  mm) mittels Fehlerfortpflanzung berechnet.

Es ist bemerkenswert, dass eine signifikante Stark-Verschiebung des elektronischen Bandenursprungs des Pc erst ab einer elektrischen Feldstärke von 5 MV/m gemessen werden kann. Darüber hinaus sind alle experimentell bestimmten Verschiebungen hin zu größeren Wellenzahlen beobachtet worden. Es liegt also eine Blauverschiebung des Stark-Spektrums relativ zum feldfreien Fluoreszenzanregungsspektrum vor. Der Maximalwert derselben im vorliegenden Experiment beträgt rund 18(3) MHz unter Anwendung eines Stark-Feldes von ca. 8 MV/m. Der lineare Verlauf der gemessenen Stark-Verschiebungen bezogen auf  $E_{\text{Stark}}^2$  weist eindeutig auf den Stark-Effekt 2.Ordnung des Pc hin. Aus der Steigung  $m$  des linearen Fits in Abbildung 5.28 kann der Polarisierbarkeitsunterschied zwischen  $S_0$  und  $S_1$  des Pc-Moleküls abgeschätzt werden. Die Steigung beträgt:

$$m = 0.27(1) \frac{\text{MHz}}{(\text{MV/m})^2} = 0.27(1) \cdot h \cdot 10^{-6} \frac{\text{J}}{(\text{V/m})^2} = 11 \text{ a.u.} \quad (5.17)$$

mit dem Planckschen Wirkungsquantum  $h$  und der Umrechnung in a.u. mit dem Faktor  $4\pi\epsilon_0 a_0^3 = 1.65 \cdot 10^{-41} \text{ C}^2 \text{m}^2 \text{J}^{-1}$  ( $\epsilon_0$ : Dielektrizitätskonstante des Vakuums,  $a_0$ : Bohr-Radius). Setzt man in grober Näherung den klassischen Ansatz der Stabilisierung eines polarisierbaren Zustands im äußeren elektrischen Feld ( $E_{\text{Pol}} = -\bar{\alpha} \cdot E_{\text{Stark}}^2$ ) an, so ergibt sich für den Unterschied der mittleren Polarisierbarkeit zwischen  $S_0$  und  $S_1$ :

$$\Delta\bar{\alpha} = \bar{\alpha}(S_1) - \bar{\alpha}(S_0) = -m = -11 \text{ a.u.} \quad (5.18)$$

Daraus kann mithilfe der berechneten mittleren Polarisierbarkeit des Pc im elektronischen Grundzustand von  $\bar{\alpha}(S_0) = 682$  a.u. [RS06]) dieselbe im  $S_1$ -Zustand zu  $\bar{\alpha}(S_1) = 671$  a.u. ermittelt werden. Folglich nimmt die mittlere Polarisierbarkeit des Pc im elektronisch angeregten Zustand ab. Dies steht im Gegensatz zu den bisher mittels hochauflösender elektronischer Stark-Spektroskopie untersuchten Molekülen, die eingangs erwähnt wurden. Dort wurden ausschließlich Stark-Verschiebungen zu kleineren Wellenzahlen und damit größere Polarisierbarkeiten im elektronisch angeregten Zustand ermittelt. Eine mögliche Erklärung für dieses unterschiedliche Verhalten kann die Betrachtung der einzelnen Beiträge zur mittleren Polarisierbarkeit aus dem Polarisierbarkeitsensor liefern. Die mittlere Polarisierbarkeit berechnet sich aus dem Mittelwert der Eigenwerte des Polarisierbarkeitsensors.

Informationen über die Komponente entlang der  $c$ -Hauptträgheitsachse können aus der



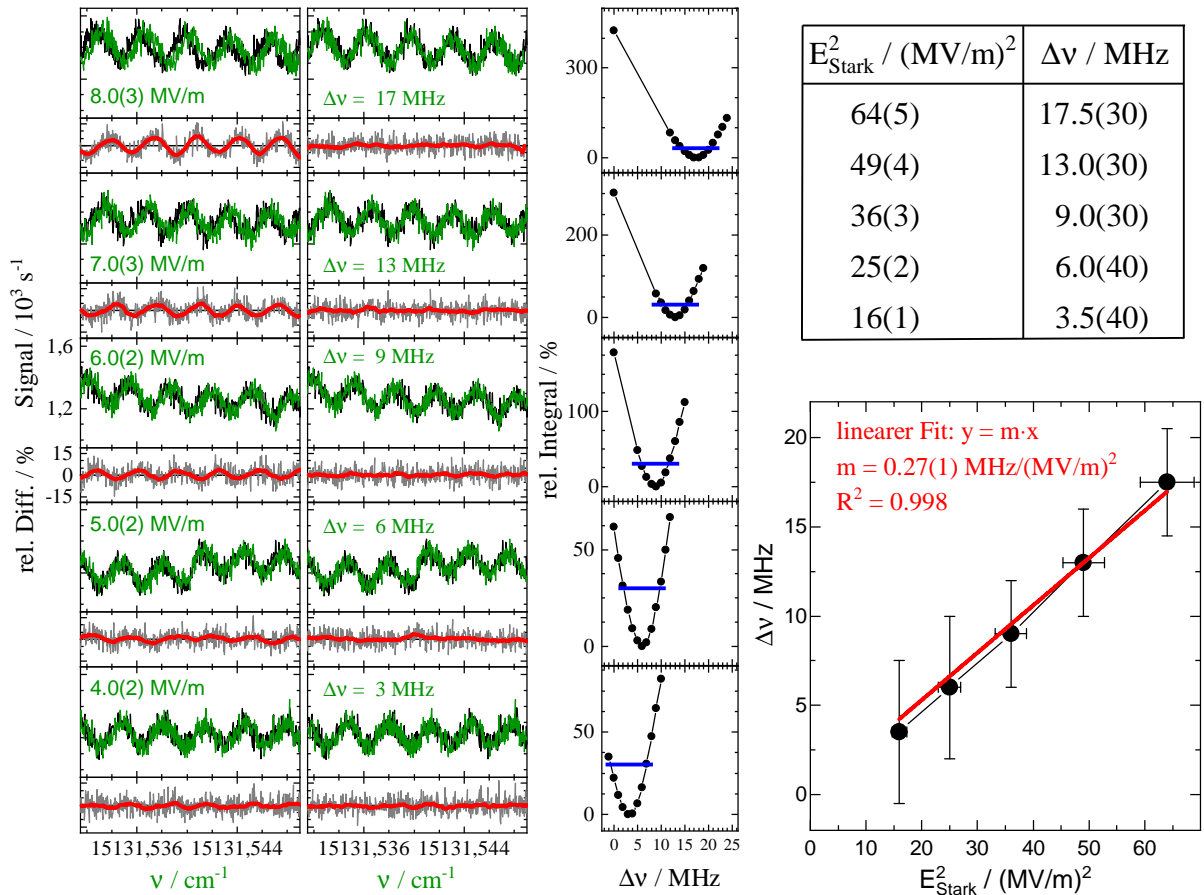


Abbildung 5.28: Abhängigkeit der feldinduzierten spektralen Verschiebung von der Feldstärke des Stark-Feldes.

Linke Seite: Feldfreie Messungen sind in schwarz, Stark-Spektren ( $E_{\text{Laser}} \parallel E_{\text{Stark}}$ ) in grün dargestellt. Die grauen Kurven sind die zugehörigen relativen feldinduzierten Änderungen, die mit einer Glättung (gleitender Durchschnitt über 30 Punkte) derselben in rot überlagert wurden. Rechts davon wurde jeweils das Stark-Spektrum um  $\Delta\nu$  rotverschoben.

Mitte: Zu den Spektren links gehörende Fehlerbestimmung der Stark-Verschiebung. Die blauen Horizontalen zeigen eine relative Veränderung des Integrals über die geglättete relative feldinduzierte Änderung im Vergleich zum Minimum von 30 % an.  $\Delta\nu > 0$  bedeutet, dass das Stark-Spektrum blauverschoben zum feldfreien Spektrum liegt.

Rechte Seite: Tabelle mit den experimentell bestimmten spektralen Verschiebungen  $\Delta\nu$  bei verschiedenen Feldstärken des Stark-Feldes. Darunter die zugehörige graphische Auftragung mit linearem Fit der Messdaten (rote Gerade).

$P_{\text{Ar}} = 200 \text{ mbar}$ ,  $T_{\text{D}} = 460 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $I_{\text{L}} = 1.3 \text{ mW}$ ,  $d_{\text{D}} \approx 200 \text{ } \mu\text{m}$ ,  $\Delta x_{\text{DS}} \text{ ca. } 35 \text{ mm}$ ,  $\Delta\nu = 1 \text{ MHz}$ ,  $d_{\text{Kond}} = 3 \text{ mm}$ ,  $U_{\text{Stark}} = \text{siehe Legende}$ , mit Skimmer, mit RG695-Filter.

Betrachtung des  $\text{Pc-He}_1$ -Clusters gewonnen werden. Die plausibelste Struktur dieses van-der-Waals-Clusters entspricht jener des  $\text{Pc-Ar}_1$ -Clusters, in der das Edelgasatom über dem Zentrum des  $\text{Pc}$ -Moleküls lokalisiert ist [CYK00, LSS07]. Das Heliumatom ist über London-Dispersions-Wechselwirkung, welche auf den Polarisierbarkeiten der beteiligten Clusterbildner basiert, an das  $\text{Pc}$  gebunden. Folglich ist hauptsächlich die Polarisierbarkeit senkrecht zur Molekülebene für die Clusterbildung verantwortlich. Die beobachtete Rotverschiebung des elektronischen Bandenursprungs des  $\text{Pc-He}_1$ -Clusters von  $0.92(7) \text{ cm}^{-1}$  spricht für eine etwas größere Polarisierbarkeit entlang der  $c$ -Hauptträgheitsachse im elektronisch angeregten Zustand im Vergleich zum  $S_0$  ( $\alpha_{cc}' > \alpha_{cc}''$ ). Um also insgesamt eine kleinere mittlere Polarisierbarkeit im  $S_1$ -Zustand zu erhalten, wie es die hier vorgestellten Stark-Messungen nahelegen, muss die Summe der Polarisierbarkeitswerte in der  $\text{Pc}$ -Ebene im elektronisch angeregten Zustand kleiner sein als im elektronischen Grundzustand ( $\alpha_{aa}' + \alpha_{bb}' < \alpha_{aa}'' + \alpha_{bb}''$ ). Dies kann anhand des Orbitalbilds in Abbildung 5.24 qualitativ nachvollzogen werden. Dort ist zu sehen, dass der  $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergang hauptsächlich aus der HOMO-LUMO+1-Anregung besteht. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Elektrons im LUMO+1-Orbital ist hauptsächlich entlang der NHHN-Achse ( $a$ -Hauptträgheitsachse) des  $\text{Pc}$  zu finden, während diese senkrecht dazu entlang der  $b$ -Hauptträgheitsachse weniger stark ausgeprägt ist als im HOMO-Orbital. Überträgt man dies auf die Komponenten des Polarisierbarkeitstensors, so bleibt  $\alpha_{aa}$  bei elektronischer Anregung nahezu unverändert. Im Gegensatz dazu ist  $\alpha_{bb}$  im elektronisch angeregten Zustand kleiner als im elektronischen Grundzustand, da die Ausdehnung der Elektronendichte entlang der  $b$ -Hauptträgheitsachse reduziert ist. Diese Bemerkung stimmt auch mit den Ergebnissen der Analyse der Rotationssignatur des elektronischen Bandenursprungs des  $\text{Pc}$  überein, wonach die Strukturänderung im  $S_1$ -Zustand entlang der  $b$ -Hauptträgheitsachse, also die Änderung der  $A$ -Rotationskonstante, auf die zunehmende elektrostatische Abstoßung der Benzol-Einheiten zurückzuführen ist. Es bleibt jedoch zu beachten, dass die in Abbildung 5.24 dargestellten Orbitale nur Einelektronenfunktionen darstellen und somit nicht die Elektronendichteverteilung aller Elektronen des  $\text{Pc}$  widerspiegeln.

Die Betrachtungen des Stark-Effektes 2.Ordnung des  $\text{Pc}$  in der Gasphase schließen das vorangegangene Kapitel ab. Dabei wurde eine Blauverschiebung des Fluoreszenzanregungsspektrums gemessen, die eine Verringerung der mittleren Polarisierbarkeit bei elektronischer Anregung nahelegt. Diese Blauverschiebung nimmt mit einer Steigung von nur  $0.27(1) \text{ MHz}/(\text{MV}/\text{m})^2$  mit größer werdender Feldstärke des Stark-Feldes zu. Daher sind sehr hohe elektrische Feldstärken nötig, um diese Verschiebung signifikant messen zu können. Dies wurde erst durch die Verringerung des Plattenabstands der Stark-Elektroden erreicht.

Die in diesem Kapitel gewonnenen Erkenntnisse über elektronische und strukturelle Charakteristika des  $\text{Pc}$  in der Gasphase werden im nachfolgenden Kapitel verwendet, um hochaufgelöste elektronische Spektren des  $\text{Pc}$  in superflüssigen Heliumtröpfchen im Hinblick auf die Wechselwirkung des Heliums mit dem Dotanden zu untersuchen. Damit sollen neue Beiträge zum Verständnis der Mikrosolvatation des  $\text{Pc}$  in superflüssigen Heliumtröpfchen erlangt werden.

## 6 Mikrosolvatation des Pc in superflüssigen Heliumtröpfchen

In diesem Kapitel wird zunächst kurz auf die Bedeutung der Mikrosolvatation in der elektronischen Spektroskopie in superflüssigen Heliumtröpfchen eingegangen. Anschließend werden einige für dieses Kapitel besonders relevante Ergebnisse aus früheren Arbeiten an einfachdotierten Heliumtröpfchen zusammengestellt, die als Ausgangspunkt der vorliegenden Untersuchung dienen. Daraufhin soll die quantitative Analyse der spektralen Bandenform des elektronischen Bandenursprungs des Pc in superflüssigen Heliumtröpfchen vorgestellt werden, bevor abschließend die Verknüpfung der hier erlangten Erkenntnisse mit Beobachtungen an anderen Spezies in superflüssigen Heliumtröpfchen diskutiert wird.

Das Phänomen der Mikrosolvatation gehört zu den fundamentalen Eigenschaften eines in einem Lösungsmittel befindlichen Moleküls. Unter Mikrosolvatation versteht man dabei die gegebenenfalls lokale Struktur einzelner Solvensteilchen um das solvatisierte Molekül. Diese wird auch als Solvatkomplex bezeichnet. Die Mikrosolvatation wird maßgeblich durch die Wechselwirkung zwischen dem gelösten Molekül und dem Lösungsmittel bestimmt. Im vorliegenden Fall handelt es sich bei Ersterem um Pc und bei Letzterem um superflüssiges Helium. Daher ist die zugrunde liegende Wechselwirkung hauptsächlich auf London-Dispersionskräfte zwischen induzierten elektrischen Dipolen zurückzuführen. Die Betrachtung der Mikrosolvatation des Pc in superflüssigen Heliumtröpfchen eröffnet damit die Möglichkeit, diese Wechselwirkung zu untersuchen.

Das Studium der Dispersionswechselwirkung bzw. der Mikrosolvatation in superflüssigen Heliumtröpfchen ist bereits seit der Geburtsstunde der Heliumtröpfchenisolationstechnik eng mit spektroskopischen Methoden verknüpft [HMTV95, HMTV96, PTV02]. Eine besondere Rolle spielt dabei die elektronische Spektroskopie, weil die Dispersionswechselwirkung zwischen dem Dotanden und dem umgebenden Helium empfindlich auf die Änderungen der Elektronendichteverteilung bei elektronischer Anregung reagiert. Im Zusammenhang mit der Untersuchung der Mikrosolvatation kommt den Rotationsfreiheitsgraden eine besondere Bedeutung zu, da sich die Trägheitsmomente des mit Helium-Atomen solvatisierten Dotanden von denselben des Moleküls in der Gasphase unterscheiden. Damit eröffnet die hochauflösende elektronische Spektroskopie in superflüssigen Heliumtröpfchen prinzipiell die Möglichkeit, Informationen über die Struktur und Dynamik bei elektronischer Anregung des Solvatkomplexes zwischen Dotand und Helium-Atomen zu untersuchen. Neben diesem Einfluss der Helium-Atome in unmittelbarer Nähe zum Dotanden, ist in Heliumtröpfchen zusätzlich die inhomogene Verbreiterung durch die Tröpfchengrößenverteilung zu beachten (vgl. Abschnitt 3.4.2), welche die spektrale Bandenform je nach experimentellen Konditionen mehr oder weniger stark bestimmt. Ist beispielsweise die inhomogene Verbreiterung klein, so dominiert die Rotationssignatur des Solvatkomplexes die spektrale Bandenform des elektronischen Bandenursprungs. Andersherum ist eine zunehmende Verwischung der Rotationssignatur zu erwarten, bis das Erscheinungsbild des elektronischen Bandenursprungs im Spektrum

nahezu ausschließlich die Linienformfunktion des inhomogenen Verbreiterungsmechanismus aufgrund der Tröpfchengrößenverteilung widerspiegelt.

Anhand obiger Ausführungen wird deutlich, dass das komplexe Zusammenspiel zwischen Dotand und superflüssigem Helium die Analyse der spektroskopischen Signaturen wie beispielsweise der spektralen Bandenform oder der spektralen Verschiebung des elektronischen Bandenursprungs relativ zur Gasphase verkompliziert. Ein vielversprechender Ansatz zur Vereinfachung dieses Problems ist, die molekulspezifischen Eigenschaften von den heliuminduzierten Effekten zu separieren. Dazu werden hochaufgelöste elektronische Spektren des Dotanden in der Gasphase benötigt, die Informationen über das Molekül ohne den Einfluss des superflüssigen Heliums beinhalten. Der Vergleich zwischen den spektroskopischen Charakteristika in Heliumtröpfchen und in der Gasphase erlaubt dann, Erkenntnisse über die Mikrosolvatation und die Dynamik bei elektronischer Anregung des Dotanden in superflüssigem Helium zu erlangen.

### Heliumtröpfchen vs. Gasphase

An dieser Stelle seien zwei Beispiele dieses Vorgehens vorgestellt. Bei Untersuchungen der vibronischen Resonanzen des Pc in superflüssigen Heliumtröpfchen, wurden durchweg lorentzförmige Signale gefunden [Leh04, PRV<sup>+</sup>11, Sle17]. Die zugehörigen Schwingungsfrequenzen stimmen mit einer relativen Abweichung von weniger als 1 % mit den Gasphasendaten überein [Leh04]. Demnach ist der Einfluss der Heliumumgebung auf die Schwingungsmoden vernachlässigbar. Aus den Halbwertsbreiten der Lorentzfunktionen wurden Lebensdauern der vibronischen Zustände des Pc in superflüssigen Heliumtröpfchen zwischen 3 ps ( $\Delta\nu_L \approx 1.6 \text{ cm}^{-1}$ ) und 20 ps ( $\Delta\nu_L \approx 0.1 \text{ cm}^{-1}$ ) bestimmt. Die zugehörigen Lorentzlinienbreiten für die beiden in Abbildung 5.9 gezeigten Schwingungsmoden beläuft sich beispielsweise auf  $0.84(1) \text{ cm}^{-1}$  für  $\nu_{\text{vib}} \approx 127 \text{ cm}^{-1}$  sowie auf  $0.728(4) \text{ cm}^{-1}$  für  $\nu_{\text{vib}} \approx 676 \text{ cm}^{-1}$ . Dabei wurden in der Literatur [PRV<sup>+</sup>11, SFS22] bereits zwei Möglichkeiten zur Erklärung dieses Effekts diskutiert. Zum einen könnte es sich dabei um die Auswirkung des IVR in Pc handeln, wodurch die Population des ursprünglich angeregten Schwingungszustands im  $S_1$ -Zustand schnell auf andere, niederfrequente Schwingungsmoden desselben elektronischen Zustands in hohen Schwingungsquantenzahlen unverteilt wird. Letztere werden anschließend durch effiziente Dissipation der Schwingungsenergie in kleinen Beträgen in die Heliumtröpfchenumgebung entleert. Diese Möglichkeit bezieht sich auf eine molekulare Eigenschaft des Pc. Zum anderen könnte die Schwingungsenergie, die bei vibronischer Anregung im Molekül gespeichert wird, auch direkt, also ohne vorgeschaltete IVR, in das Heliumtröpfchen dissipieren. Diese Erklärung wiederum führt die experimentelle spektrale Linienform auf ein Charakteristikum des superflüssigen Heliums zurück. Eine Kombination dieser beiden Möglichkeiten in Form eines durch die Heliumtröpfchenumgebung beeinflussten IVR-Prozesses kann anhand des fehlenden Einflusses derselben auf die Schwingungsfrequenzen ausgeschlossen werden.

Es ist aus IR-spektroskopischen Untersuchungen von HF in Heliumtröpfchen [NM00] bekannt, dass die Kopplung von hochfrequenten Moden an die Heliumumgebung schwach und damit die Dissipation in das Heliumtröpfchen unwahrscheinlich ist. Die Schwingungsenergie niederfrequenter Schwingungsmoden hingegen, dissipiert meist sehr schnell in das superflüssige Heliumtröpfchen. Daher würde man für die direkte Dissipation eine Korrelation zwischen der Schwingungsfrequenz und der Lebensdauer des angeregten Zustands erwarten. Größere Schwingungsfrequenzen sollten größere

---

Lebensdauern und damit kleinere Lorentzbreiten zur Folge haben. Da diese Korrelation in den gemessenen vibronischen Anregungen ( $\nu_{\text{Vib}} \approx 74 \text{ cm}^{-1}$  bis  $\nu_{\text{Vib}} \approx 793 \text{ cm}^{-1}$ , cf. Abbildung 2 in [PRV<sup>+</sup>11]) von Pc in superflüssigen Heliumtröpfchen nicht nachweisbar ist, wurde diese Erklärungsmöglichkeit in [PRV<sup>+</sup>11] zunächst verworfen. Vielmehr wurde die Lorentzbreite in Heliumtröpfchen als effizientes IVR von Pc, gefolgt von Dissipation der Schwingungsenergie aus den niederfrequenten Moden in die Heliumumgebung, interpretiert.

Mit der hier angestellten Untersuchung der Linienformen der vibronischen Signale im Fluoreszenzanregungsspektrum von Pc in der Gasphase und dem Vergleich mit entsprechenden Messungen in Heliumtröpfchen, kann zwischen molekularen Eigenschaften des Dotanden und heliuminduzierten Effekten unterschieden werden. Die FWHM dieser Signale in der Gasphase ( $0.7 \text{ cm}^{-1}$ ) ist ähnlich groß wie diejenige in Heliumtröpfchen ( $0.3 - 0.8 \text{ cm}^{-1}$ ). Wie allerdings im unteren Teil der Abbildung 5.9 ersichtlich wird, weisen diese Signale die charakteristische Form eines Doppelpeaks mit spektral scharfem Einschnitt im Zentrum, die auch der elektronische Bandenursprung des Pc zeigt, auf. Diese Bandenform würde aber bereits durch eine Lorentzbreite von unter  $0.1 \text{ cm}^{-1}$  deutlich sichtbar verändert werden. Somit ist nicht der IVR-Prozess für die Lebensdauerverbreiterung in Heliumtröpfchen verantwortlich, sondern die direkte Dissipation der Schwingungsenergie in die Heliumumgebung. Somit lassen sich aus dem Vergleich zwischen dem Heliumtröpfchen- und dem Gasphasenexperiment Erkenntnisse über heliuminduzierte Kopplungen des Dotanden mit dem Heliumtröpfchen erhalten.

Die fehlende Korrelation zwischen der überschüssigen Schwingungsenergie und der Lorentzbreite in superflüssigen Heliumtröpfchen suggeriert eine modenspezifische Dissipationswahrscheinlichkeit. Demnach wird die Kopplung zwischen einer Schwingungsmode von Pc und der Heliumumgebung in dem untersuchten Schwingungsfrequenzbereich von unter  $800 \text{ cm}^{-1}$  maßgeblich durch die konkrete Schwingungsbewegung des Moleküls und weniger von der Schwingungsfrequenz bestimmt.

Das zweite Beispiel betrachtet die spektrale Umgebung des elektronischen Bandenursprungs des Pc in superflüssigen Heliumtröpfchen. Dies ist in Abbildung 6.1 veranschaulicht. Das blaue Spektrum auf der linken Seite in Abbildung 6.1 reproduziert die bekannten Eigenschaften des elektronischen Bandenursprungs des Pc in superflüssigen Heliumtröpfchen (vgl. [LSK<sup>+</sup>04, Leh04]). Die asymmetrische Bandenform soll weiter unten diskutiert werden. Daneben ist auch ein schwaches Signal mit einer Blauverschiebung von  $0.6 \text{ cm}^{-1}$  sowie einer relativen Intensität von nur 6.4 % bezogen auf den elektronischen Bandenursprung zu finden [LSK<sup>+</sup>04, Leh04]). Es stellt sich die Frage, ob es sich dabei um eine Variante des Solvatkomplexes des Pc oder aber um ein Isotop des Dotanden handelt. Aufgrund des Intensitätsverhältnisses wurde das Signal einer Isotopenvariante des Pc, in welcher ein einziges Kohlenstoffatom durch sein  $^{13}\text{C}$ -Isotop (natürliche Häufigkeit 1.1 %) ersetzt ist, zugeordnet [LSK<sup>+</sup>04, Leh04]). Allerdings wurde bei der Abschätzung des zu erwartenden Intensitätsverhältnisses angenommen, dass Pc vier äquivalente Gruppen von Kohlenstoffatomen aufweist und damit der Einfluss der inneren H-Atome zur Unterscheidung der spektralen Verschiebung der verschiedenen Isotopenvarianten des Pc vernachlässigbar ist. Berücksichtigt man die Symmetrierniedrigung durch die zentralen H-Atome, so liegen nur zwei äquivalente Gruppen vor. Damit beträgt die Wahrscheinlichkeit, ein  $^{13}\text{C}$ -Isotop des Pc zu erhalten, nur rund 3 %.

Eine eindeutige Unterscheidung zwischen den beiden oben genannten Möglichkeiten zur Interpretation dieses Signalbeitrags ist aus der Betrachtung der näheren Umgebung des elektronischen Bandenursprungs des Pc im Molekularstrahl zu erwarten. In der

Abbildung ist das Heliumtröpfchen-Spektrum mit dem elektronischen Bandenursprung des Pc in der Gasphase (schwarz) überlagert. Diese Messung wurde ohne Skimmer und mit hohem Heliumdruck ( $P_{\text{He}} = 100 \text{ bar}$ ) durchgeführt. Es ist beachtlich, welchen Einfluss die Einbettung des Pc in superflüssigen Heliumtröpfchen auf die spektrale Halbwertsbreite des Signals hat. Diese beträgt in Heliumtröpfchen nur rund  $0.07 \text{ cm}^{-1}$ , während jene sich in der Gasphase auf  $0.6 \text{ cm}^{-1}$  beläuft. Diese Diskrepanz ist auf die enorme Kühlung zur Gleichgewichtstemperatur von  $0.37 \text{ K}$  sowie die Renormalisierung der Rotationskonstanten des Dotanden in superflüssigen Heliumtröpfchen zurückzuführen (vgl. Gleichung 5.10:  $\Delta(\text{PR}) \propto \sqrt{(A + B + C)} \cdot T_{\text{Rot}}$  [US68]).

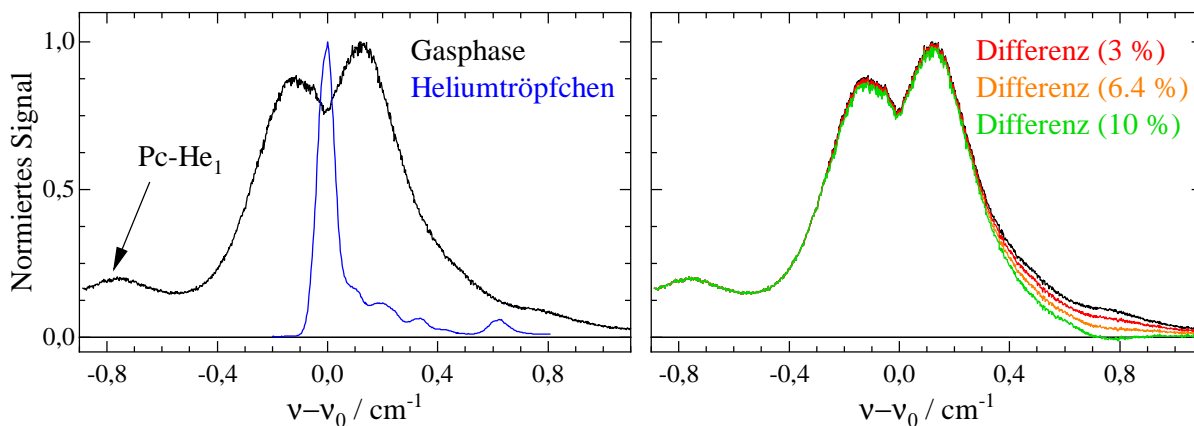


Abbildung 6.1: Links: Auf das jeweilige Signalmaximum normierte Spektren des elektronischen Bandenursprungs des Pc in superflüssigen Heliumtröpfchen (blau,  $\nu_0 = 15088.9 \text{ cm}^{-1}$ ,  $P_0 = 20 \text{ bar}$ ,  $T_0 = 10.6 \text{ K}$ ,  $I_{\text{Laser}} \approx 1 \text{ mW}$ ,  $\Delta\nu = 100 \text{ MHz}$  [Sch18]) und in der Gasphase (schwarz, untergrundkorrigiert,  $\nu_0 = 15131.72 \text{ cm}^{-1}$ , experimentelle Bedingungen siehe Abbildung 5.7 mit  $P_{\text{He}} = 100 \text{ bar}$  und  $\Delta\nu = 50 \text{ MHz}$ ).

Rechts: Differenzspektren zwischen dem Gasphasenexperiment (schwarz, wie links) und demselben, welches um  $0.62 \text{ cm}^{-1}$  blauverschoben und mit 0.03 (rot), 0.064 (orange) oder 0.1 (grün) multipliziert wurde.

Auf der niederfrequenten Seite des schwarzen Spektrums kommt der  $0_0^0$ -Übergang des Pc-He<sub>1</sub>-Clusters, welcher nur mit extrem hohen Heliumdrücken bei der Düsenstrahlexpansion messbar ist, deutlich zum Vorschein (vgl. Abbildung 5.7). Der große Helium-Stagnationsdruck im Gasphasenexperiment bedingt auch eine Verringerung der FWHM der Rotationseinhüllenden im Vergleich zu ähnlichen Experimenten mit Argon als Trägergas (FWHM  $\approx 1 \text{ cm}^{-1}$ ) aufgrund effizienterer Kühlung. Erst dadurch wird auf der hochfrequenten Seite eine sehr schwache Schulter sichtbar (vgl. auch Abbildung 5.6 links). Die Analyse dieses Signals ist auf der rechten Seite der Abbildung 6.1 dargestellt. Wenn es sich dabei um ein  $^{13}\text{C}$ -Isotop des Pc handelt, so ist zu erwarten, dass in der Gasphase dasselbe Intensitätsverhältnis (6.4 %) wie in superflüssigen Heliumtröpfchen relativ zum elektronischen Bandenursprung besteht. Um dies zu überprüfen, wurde das Gasphasenspektrum um  $0.62 \text{ cm}^{-1}$  zu größeren Wellenzahlen verschoben, mit dem Faktor 0.064 (orange) bzw. knapp der Hälfte davon (0.03, rot) und dem 1.5-fachen (0.1, grün) multipliziert und jeweils vom experimentellen Spektrum (schwarze Kurve) abgezogen. In dieser Darstellung ist zu erkennen, dass die Signalintensität in der auslaufenden Flanke auf der hochfrequenten Seite am besten für den Faktor 0.064 einen monotonen

Abfall widerspiegelt. Für ein Intensitätsverhältnis von 3 % verbleibt noch ein sichtbarer Beitrag des R-Zweigs der Isotopenvariante, während für ein Intensitätsverhältnis von 10 % eine entsprechende Schulter bei negativen Signalintensitäten auftritt. Dies legt nahe, dass das Intensitätsverhältnis zwischen dem Isotopenpeak und dem elektronischen Bandenursprung in der Gasphase ebenfalls nahe an 6.4 % liegt. Somit bekräftigen die hier gezeigten Gasphasenmessungen an Pc die Zuordnung dieses Signals in superflüssigen Heliumtröpfchen als  $^{13}\text{C}$ -Isotop des Pc und schließen die Interpretation desselben als Variante des Solvatkomplexes aus.

Die angeführten Beispiele veranschaulichen, wie aus dem Vergleich zwischen den Gasphasendaten und selbigen in Heliumtröpfchen Erkenntnisse über heliuminduzierte Effekte (z.B. Dissipation von Schwingungsenergie bzw. Solvatvarianten) gewonnen werden können.

Die nächsten Abschnitte beschränken sich auf die Betrachtung des elektronischen Bandenursprungs, da dieser zumeist das am umfassendsten untersuchte Signal darstellt und keine störenden Einflüsse durch Lebensdauererweiterung aufgrund von Dissipation (siehe oben) zu erwarten sind. Daher lassen sich aus der Analyse desselben zahlreiche Informationen über Mikrosolvatation und die Auswirkung der Dispersionswechselwirkung auf die spektralen Signaturen des Dotanden erhalten, wie im Folgenden erläutert wird.

## 6.1 Hochauflösende elektronische Spektroskopie von Molekülen in He-Tropfen

Es wurden bereits mehrere Untersuchungen der hochauflösenden elektronischen Spektroskopie organischer Moleküle in superflüssigen Heliumtröpfchen veröffentlicht. Eine Übersicht findet sich in [SFS22]. Zu den untersuchten Spezies zählen Glyoxal [Pör00, PTV02], Tetracen [PTVS12], Porphin [RPS13, FFS<sup>+</sup>18a] und Pc [Har97, SDHT01, DS01, LSK<sup>+</sup>04, FFS<sup>+</sup>18b]. Daneben wurden auch van-der-Waals-Cluster einiger Dotanden mit Atomen oder kleinen Molekülen wie  $\text{H}_2\text{O}$  mit hoher spektraler Auflösung gemessen, die aber hier nicht weiter berücksichtigt werden. Aus den oben genannten Arbeiten sollen im Folgenden die Informationen exzerpiert werden, welche für die vorliegende Behandlung von besonderer Bedeutung sind.

### Glyoxal

Das erste Molekül, dessen hochaufgelöstes elektronisches Spektrum in superflüssigen Heliumtröpfchen analysiert wurde, ist Glyoxal ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$ ) [Pör00, PTV02]. Der elektronische Ursprung des Glyoxals weist eine Rotverschiebung von  $31.32(1) \text{ cm}^{-1}$  relativ zur entsprechenden Gasphasenfrequenz auf. Weiterhin zeigt der elektronische Ursprung spektral isolierte Rotationslinien, die mit hoher Präzision dem Rotatormodell eines asymmetrischen Kreisels im  $S_0$ - und  $S_1$ -Zustand zugeordnet werden konnten [PTV02]. Diese Messung demonstriert eindrucksvoll die freie Rotation von Dotanden in superflüssigen Heliumtröpfchen. Die zugehörigen Rotationskonstanten, welche aus dem Fit des linienaufgelösten elektronischen Ursprungs erhalten wurden, erwiesen sich als viel kleiner im Vergleich zu entsprechenden Daten aus Gasphasenexperimenten ( $A_{\text{Gasphase}}/A_{\text{Heliumtröpfchen}} \approx 2.6$ ,  $B_{\text{Gasphase}}/B_{\text{Heliumtröpfchen}} \approx 2.8$ ,  $C_{\text{Gasphase}}/C_{\text{Heliumtröpfchen}} \approx 2.8$ ). Das bedeutet, dass die Heliumumgebung eine Erhöhung des Trägheitsmoments des Systems bewirkt. Dies wird auch als Renormalisierung der Rotationskonstanten bzw. Trägheitsmomente bezeichnet

[VTOV19]. Ferner wurden von Pörtner et al. [PTV02] große Änderungen (A: +17 %, B: -24 %, C:-27 %) der Rotationskonstanten des Glyoxals in Heliumtröpfchen bei elektronischer Anregung verglichen mit Glyoxal in der Gasphase (A: +6.52 %, B: -3.17 %, C:-2.54 %) gefunden. Daraus wird ersichtlich, dass Helium als äußerst empfindlicher Sensor der Elektronendichteverteilung des Dotanden agiert. Der Grund dafür ist, dass die Änderung derselben durch den  $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergang aufgrund der Pauli-Repulsion zwischen der Elektronendichte und den Heliumatomen und des vergleichsweise großen mittleren Abstands der Heliumatome zu den Hauptträgheitsachsen als eine große Änderung der Trägheitsmomente des Systems deutlich sichtbar wird. Weitere bemerkenswerte experimentelle Beobachtungen sind die Variation der Halbwertsbreite und der spektralen Position der einzelnen Rotationslinien des elektronischen Ursprungs des Glyoxals, das in Heliumtröpfchen mit verschiedenen mittleren Tröpfchengrößen ( $2.8 \cdot 10^3 < N_{av} < 2.1 \cdot 10^4$ ) eingebettet wurde [Pör00]. Während Erstere mit zunehmender mittlerer Tröpfchengröße ansteigt, nimmt die heliuminduzierte spektrale Rotverschiebung ab. Das bedeutet also, dass der Betrag der spektralen Verschiebung des elektronischen Bandenursprungs des Dotanden in superflüssigen Heliumtröpfchen mit zunehmender Tröpfchengröße abnimmt. Dieses Phänomen wird im Folgenden als Verschiebungsumkehr (engl. turnaround) bezeichnet. Diese Beobachtung widerspricht dem in Abschnitt 3.4.2 vorgestellten Dispersion-Linienformmodell, welches in Anlehnung an das excluded-volume-Modell eine monotone Annäherung der spektralen Verschiebung an den Grenzwert in einer unendlich großen Umgebung von Heliumatomen ergibt. Zudem sagt dieses Modell eine Verringerung der Halbwertsbreite des inhomogen verbreiterten elektronischen Ursprungs bei zunehmender Tröpfchengröße voraus, was ebenfalls konträr zu den experimentellen Beobachtungen an Glyoxal in superflüssigen Heliumtröpfchen ist. Weder die tröpfchengrößenabhängige Halbwertsbreite noch die Verschiebungsumkehr des elektronischen Ursprungs des Glyoxals in superflüssigen Heliumtröpfchen konnten bislang quantitativ im Rahmen eines physikalisch sinnvollen Modells erklärt werden. Glyoxal stellt bis zum jetzigen Zeitpunkt das einzige Beispiel eines, im Hinblick auf das Rotationsverhalten, linienaufgelösten elektronischen Ursprungs in superflüssigen Heliumtröpfchen dar.

## Tetracen

Das Tetracen-Molekül ( $C_{18}H_{12}$ ) weist eine wesentlich größere räumliche Ausdehnung und damit kleinere Rotationskonstanten als Glyoxal auf. Dementsprechend ist der spektrale Abstand einzelner Rotationslinien des elektronischen Bandenursprungs des Tetracens in der Gasphase so klein, dass eine Linienzuordnung zu einzelnen Übergängen nicht mehr an allen Stellen möglich ist [vHMD87]. Daher ist auch im Gegensatz zu Glyoxal kein linienaufgelöstes Spektrum eines möglichen Solvatkomplexes des Tetracens in Heliumtröpfchen zu erwarten, sondern allenfalls eine Rotationssubstruktur aus stark überlappenden Banden. Der elektronische Bandenursprung des Tetracens in superflüssigen Heliumtröpfchen zeigt eine Aufspaltung von ca.  $1 \text{ cm}^{-1}$  in zwei Signale [HLTV98, HLTVO1], die meist als  $\alpha$ -Peak und  $\beta$ -Peak bezeichnet werden. Diese Aufspaltung wurde auch mithilfe von Pump-Probe-Experimenten [LTV01, HLTVO1] zwei unterschiedlichen Solvatkomplexen zwischen Tetracen und einzelnen Heliumatomen zugerechnet (vgl. auch quantenchemische Rechnungen in Ref. [WDW09, WDW11]) in Analogie zu verschiedenen Einbaulagen in Festkörpermatrizen. Die  $\alpha/\beta$ -Aufspaltung resultiert daher nicht aus dem Rotationsverhalten des Moleküls in superflüssigen Heliumtröpfchen. Auf der Suche nach etwaigen Rotationssignaturen wurden Untersuchungen



des  $\alpha$ - und  $\beta$ -Peaks mittels hochauflösender elektronischer Spektroskopie durchgeführt [PTVS12]. Dabei wurde eine weitere Aufspaltung des  $\beta$ -Peaks in eine Substruktur, die auch deckungsgleich am elektronischen Bandenursprung des Pentacens in superflüssigen Heliumtröpfchen gefunden wurde [PTVS12], beobachtet. Dies und die Tatsache, dass diese Aufspaltung des  $\beta$ -Peaks nicht quantitativ simuliert werden konnte [PVH03], stellt die Zuordnung zu einer Rotationssubstruktur des zugehörigen Solvatkomplexes infrage. In Referenz [PTVS12] werden zudem tröpfchengrößenabhängige Messungen diskutiert. Dabei wurden mit zunehmender mittlerer Tröpfchengröße ( $8.1 \cdot 10^3 < N_{av} < 3.5 \cdot 10^7$ ) zwei Effekte festgestellt. Einerseits nimmt die Rotverschiebung des  $\alpha$ - und  $\beta$ -Peaks relativ zur Gasphasenfrequenz bei gleichbleibender Aufspaltung ab (Verschiebungsumkehr), wobei allerdings die Substruktur des  $\beta$ -Peaks bei festen Frequenzpositionen verharret. Andererseits wird diese Substruktur des  $\beta$ -Peaks zusehends verwischt, da ein Signalbeitrag in der hochfrequenten Flanke des  $\beta$ -Peaks dominiert. Auch am Beispiel des Tetracens wird damit der komplexe Einfluss der Heliumumgebung auf die spektralen Charakteristika des Dotanden in superflüssigen Heliumtröpfchen deutlich, welche überhaupt erst mit spektral hochauflösenden Techniken untersucht werden können. Weitere wertvolle Beobachtungen resultierten aus tröpfchengrößenabhängigen Studien des elektronischen Bandenursprungs, obwohl diese auch für Tetracen in Heliumtröpfchen nicht innerhalb eines physikalisch konsistenten Modells analysiert werden konnten.

## Porphin

Ein wiederum größeres Molekül, welches mittels hochauflösender elektronischer Spektroskopie in superflüssigen Heliumtröpfchen untersucht wurde, ist das Porphin ( $C_{20}H_{14}N_4$ ) [RPS13, FFS<sup>+</sup>18a]. Der elektronische Bandenursprung des Porphins in Heliumtröpfchen zeigt eine Aufspaltung in drei Peaks mit einem spektralen Abstand von  $0.4 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $0.7 \text{ cm}^{-1}$ , die wohl ebenfalls verschiedenen Solvatkomplexvarianten zuzuordnen sind. Eine Bestätigung dieser Zuordnung mit dispergierten Emissionsspektren ist aufgrund der niedrigen Oszillatorenstärke und Fluoreszenzquantenausbeute des Porphins bisher nicht möglich. Die Frequenzposition des intensivsten Peaks beträgt  $16312.35(10) \text{ cm}^{-1}$  in superflüssigen Heliumtröpfchen. Es ist bemerkenswert, dass dieses Signal eine asymmetrische Bandenform mit einer steilen Kante auf der hochfrequenten Seite und einer auslaufenden Flanke auf der niederfrequenten Seite besitzt. Wie in Kapitel 3, Abschnitt 3.4.2 erläutert wurde, ist die asymmetrische Bandenform eine Konsequenz des Zusammenwirkens der langreichweitigen Dispersionswechselwirkung und der Tröpfchengrößenverteilung [DS01, SDHT01]. Jedoch ist in einem solchem Fall die auslaufende Flanke zur Gasphasenfrequenz hin gerichtet. Bei Porphin ist hingegen die Asymmetrie invertiert, was in Referenz [FFS<sup>+</sup>18a] in Ermangelung hinreichend genauer Gasphasendaten als Hinweis auf eine mögliche Blauverschiebung des elektronischen Bandenursprungs in superflüssigen Heliumtröpfchen im Vergleich zur Gasphase gedeutet wurde. Die in Kapitel 9 vorgestellten hochauflösenden Messungen des Porphins in der Gasphase ergeben eine Frequenzposition des elektronischen Bandenursprungs von  $16318.23(1) \text{ cm}^{-1}$  (vgl. Tabelle 9.1). Somit weist dieses Signal des Porphins in Heliumtröpfchen eindeutig eine spektrale Rotverschiebung von  $5.9(1) \text{ cm}^{-1}$  relativ zur zugehörigen Gasphasenfrequenz auf. Die gemessene Asymmetrie der spektralen Bandenform steht also im Widerspruch zu der nach dem Dispersion-Linienformmodell [DS01] zu erwartenden inhomogen verbreiterten Bandenform. Weitergehende Untersuchungen des elektronischen Bandenursprungs des Porphins in Heliumtröpfchen mit

verschiedenen mittleren Tröpfchengrößen ( $6.9 \cdot 10^3 < N_{\text{av}} < 1.7 \cdot 10^4$ ) [FFS<sup>+</sup>18a] ergaben drei weitere interessante Effekte. Mit zunehmender mittlerer Tröpfchengröße wurde eine abnehmende Rotverschiebung (Verschiebungsumkehr) und eine Abnahme der Halbwertsbreite des Signals gemessen. Darüber hinaus wurde eine Substruktur in Form eines spektral scharfen, lorentzförmigen Peaks gefunden [FFS<sup>+</sup>18a]. Dieser weist eine tröpfchengrößenunabhängigen Frequenzposition auf und tritt erst in vergleichsweise kleinen Tröpfchen ( $N_{\text{av}} \leq 9.5 \cdot 10^3$ ) hervor. Diese Beobachtungen an Porphin weisen Parallelen zu der Substruktur in der  $\beta$ -Bande des elektronischen Bandenursprungs des Tetracens in Heliumtröpfchen auf. Es sei weiterhin angemerkt, dass die Entwicklung der Halbwertsbreite mit zunehmender mittlerer Tröpfchengröße mithilfe einer  $\frac{1}{N}$ -Abhängigkeit der spektralen Verschiebung (siehe Gleichung 3.35), wie im Dispersion-Linienformmodell aus [DS01] quantitativ beschrieben werden konnte [FFS<sup>+</sup>18a]. Dieser Analyse liegt jedoch die falsche Annahme eines spektral blauverschobenen elektronischen Bandenursprungs im bulk-Limit des Porphins relativ zum Gapsphasensignal zugrunde. In den experimentellen Beobachtungen am elektronischen Bandenursprung des Porphins in superflüssigen Heliumtröpfchen konnten bislang keine Hinweise auf Rotationssignaturen entdeckt werden.

## Pc

Zuletzt sei überblicksartig auf die hochauflösende elektronische Spektroskopie des Pc in superflüssigen Heliumtröpfchen eingegangen. Wie bereits anhand der vorangegangenen Spezies verdeutlicht, spielt auch in diesem Fall die Untersuchung der spektralen Form des elektronischen Bandenursprungs eine wichtige Rolle. Schon in den ersten Messungen elektronischer Spektren in Heliumtröpfchen wurde Pc aufgrund seiner für die Fluoreszenzanregungsspektroskopie vorteilhaften photophysikalischen Eigenschaften als Dotand eingesetzt [Har97]. In letztgenannter Arbeit wurden mehrere spektrale Charakteristika des elektronischen Bandenursprungs gemessen. Jener liegt in superflüssigen Heliumtröpfchen mit einer mittleren Tröpfchengröße von rund  $2 \cdot 10^4$  Atomen bei  $15088.9 \text{ cm}^{-1}$  [Har97, Leh04] und erfährt damit eine Rotverschiebung von  $42.8 \text{ cm}^{-1}$  im Vergleich zu Pc in der Gasphase (vgl. Tabelle 5.1). Des Weiteren weist er eine asymmetrische Bandenform mit einem steilen Intensitätsanstieg auf der niederfrequenten Seite und einer auslaufenden Flanke hin zu höheren Frequenzen, also in Richtung Gasphasenfrequenz, auf. Außerdem wurden in [Har97] auch Untersuchungen in größeren Heliumtröpfchen ( $N_{\text{av}} \approx 4 \cdot 10^6$  und  $N_{\text{av}} \approx 4 \cdot 10^7$ ) angestellt. Dabei wurde festgestellt, dass die spektrale Bandenform des elektronischen Bandenursprungs des Pc in größeren Tröpfchen einen schmalen Doppelpeak darstellt. Der Doppelpeak zeigt eine geringere Rotverschiebung als die Messungen in kleineren Tröpfchen ergeben (Verschiebungsumkehr). Diese Beobachtungen in den ersten Experimenten zur hochauflösenden elektronischen Spektroskopie des Pc in superflüssigen Heliumtröpfchen markierten den Startpunkt für intensive Forschung an den physikalischen Ursachen der aufgeführten Phänomene. Eine entscheidende Rolle spielten dabei tröpfchengrößenabhängige Messungen. Diese werden im Folgenden in der Reihenfolge aufsteigender mittlerer Tröpfchengröße kurz beschrieben.

Die ersten systematischen Untersuchungen dieser Art im Tröpfchengrößenbereich von rund  $1.4 \cdot 10^4 < N_{\text{av}} < 4.8 \cdot 10^4$  wurden 2001 veröffentlicht [SDHT01, DS01]. In diesem Tröpfchengrößenbereich verschiebt sich die Peakposition des elektronischen Bandenursprungs des Pc mit zunehmender mittlerer Tröpfchengröße hin zu größeren spektralen Rotverschiebungen. Darüber hinaus nimmt dessen spektrale Halbwertsbreite

ab. Dieses Verhalten konnte mit hoher Präzision quantitativ mithilfe eines auf dem excluded-volume-Modell basierenden Linienformmodells (Dispersion-Linienformmodell) beschrieben werden [DS01] (Details siehe auch Abschnitt 3.4.2). Demnach resultieren die asymmetrische Bandenform sowie die spektrale Halbwertsbreite aus einem inhomogenen Verbreiterungsmechanismus, der durch die verschiedenen Tröpfchengrößen in der Expansion des Heliums zustande kommt. Jede Tröpfchengröße bewirkt eine leicht unterschiedliche Rotverschiebung des Signals, da der Dotand von unterschiedlich vielen Heliumatomen über die Dispersionswechselwirkung beeinflusst wird. Damit lässt sich die Tröpfchengrößenverteilung direkt in eine Verteilung der Rotverschiebungen, also eine Linienformfunktion, umrechnen. Setzt man die Abstandsabhängigkeit des langreichweitigen Teils der Dispersionswechselwirkung ( $\propto R^{-6}$ ) voraus, so ergibt sich eine  $\frac{1}{N}$ -Beziehung (vgl. Gleichung 3.35) zwischen der Rotverschiebung und der Tröpfchengröße  $N$ . Die gesamte spektrale Rotverschiebung ergibt sich dann durch Subtraktion dieses Terms vom sogenannten bulk-Limit der spektralen Verschiebung. Somit nähert sich nach diesem Modell die Rotverschiebung mit zunehmender Tröpfchengröße diesem Grenzwert an und die Linienformfunktion wird dabei spektral sehr schmal, da in großen Tröpfchen nahezu alle Tröpfchengrößen dieselbe Rotverschiebung verursachen. Dies ist das Resultat der Überschreitung der effektiven Reichweite des attraktiven Teils des London-Dispersionspotentials zwischen dem Dotanden und dem umgebenden, superflüssigen Helium.

Erst kürzlich wurde der elektronische Bandenursprung des Pc in superflüssigen Heliumtröpfchen mit mittleren Tröpfchengrößen zwischen  $2 \cdot 10^4 < N_{\text{av}} < 10^7$  systematisch untersucht [FFS<sup>+</sup>18b]. Nach dem Dispersion-Linienformmodell ist in sehr großen Tröpfchen eine Verringerung des Beitrags der inhomogenen Linienformfunktion zur spektralen Bandenform zu erwarten, sodass im bulk-Limit nur noch der Beitrag einer etwaigen Rotationssignatur des Solvatkomplexes bestehend aus dem Dotanden und der Solvathülle verbleibt. Von Fuchs et al. [FFS<sup>+</sup>18b] wurde, ausgehend von der bereits bekannten asymmetrischen Bandenform in kleinen Tröpfchen ( $T_0 > 10$  K,  $P_0 = 20$  bar,  $N_{\text{av}} \approx 2 \cdot 10^4$ ) [SDHT01], zunächst eine Tripelpeak-Bandenform gemessen ( $T_0 < 10$  K,  $P_0 = 20$  bar,  $N_{\text{av}} \approx 10^5$ - $10^6$ ), welche schließlich in eine Doppelpeak-Bandenform in größeren Tröpfchen ( $T_0 \approx 7$  K,  $P_0 = 20$  bar,  $N_{\text{av}} \approx 2 \cdot 10^7$ ) übergeht. Zudem wurden alle diese Signale mit einer geringeren Rotverschiebung im Vergleich zum Spektrum bei  $N_{\text{av}} \approx 2 \cdot 10^4$  gefunden. Die tröpfchengrößenabhängige Variation der Bandenform wurde zunächst rein empirisch durch einer Summe von drei Gaußfunktionen mit veränderlicher Halbwertsbreite, Peakfläche und in geringem Ausmaß variabler Frequenzposition wiedergegeben [FFS<sup>+</sup>18b]. Anhand des Auftretens einer tröpfchengrößenabhängigen spektralen Bandenform wurde die Zuordnung dieser Mehrfachpeak-Substruktur zu einer Rotationseinhüllenden eines etwaigen Solvatkomplexes in Frage gestellt. Zu dieser Vermutung trägt auch bei, dass die Halbwertsbreiten der Gaußfunktionen nicht mit derselben eines solchen Solvatkomplexes in Verbindung gebracht werden konnten [FFS<sup>+</sup>18b].

Die beiden letzten Punkte stehen im Gegensatz zu einer Untersuchung aus dem Jahr 2004 [LSK<sup>+</sup>04], in welcher der Doppelpeak des elektronischen Bandenursprungs des Pc in großen Heliumtröpfchen ( $N_{\text{av}} \approx 2 \cdot 10^7$ ) einer solchen Rotationseinhüllenden zugeschrieben wurde (siehe Abbildung 8 in [LSK<sup>+</sup>04]). Besondere Beachtung ist jedoch den zugrunde liegenden Parametern zu schenken. Zuerst ist davon die spektrale Verbreiterung der Rotationseinhüllenden zu erwähnen. Diese wurde zur Simulation des elektronischen Bandenursprungs des Pc in Heliumtröpfchen als  $0.02 \text{ cm}^{-1}$  festgelegt. Aus den hochauflösenden Gasphasenexperimenten ist bekannt, dass die Lebensdauererbreiterung

des S<sub>1</sub>-Zustands des Pc-Moleküls ( $\Delta\nu_L = 0.0015 \text{ cm}^{-1}$ , siehe Tabelle 5.4) rund eine Größenordnung kleiner als dieser Wert ist. Weiterhin ist die Dopplerverbreiterung (siehe Gleichung 3.30) in Heliumtröpfchen mit einer Tröpfchengeschwindigkeit von  $350 \frac{\text{m}}{\text{s}}$  [TV04] und einem vollen Öffnungswinkel des Tröpfchenstrahls von  $1.3^\circ$  (Skimmerdurchmesser ca. 0.7 mm, Düse-Skimmer-Abstand ca. 30 mm [Leh04]) nur  $\Delta\nu_D \approx 0.0007 \text{ cm}^{-1}$  groß. Auch eine residuelle inhomogene Verbreiterung nach dem Dispersion-Linienformmodell ist auszuschließen, da die volle Halbwertsbreite der daraus resultierenden Linienformfunktion bei einer mittleren Tröpfchengröße von  $N_{\text{av}} = 10^7$  (übrige Parameter wie in Abschnitt 3.4.2 nur  $0.001 \text{ cm}^{-1}$  beträgt. Der physikalische Ursprung dieser spektralen Verbreiterung ist also unklar und wird auch in [LSK<sup>+</sup>04] nicht näher beschrieben. Des Weiteren sind die Rotationskonstanten im elektronischen Grundzustand des Pc in Heliumtröpfchen hervorzuheben, die in [LSK<sup>+</sup>04] angenommen wurden. Diese wurden durch Reduktion der Rotationskonstanten aus quantenchemischen Rechnungen [DWP98] (siehe Tabelle 5.2) mit einem Renormalisierungsfaktor von  $\frac{1}{3}$  erhalten. Dieser Faktor entstammt einer Daumenregel, welche für langsame Rotatoren ( $B \leq 1 \text{ cm}^{-1}$ ) aus rotationsaufgelöster IR-Spektroskopie in superflüssigen Heliumtröpfchen abgeleitet wurde [CLSS01, CDF<sup>+</sup>06, VTOV19, Dou22]. Der Renormalisierungsfaktor war für alle Rotationskonstanten (A,B,C) gleich, sodass der Pc-Helium-Solvatkomplex als planarer symmetrischer Rotator modelliert wurde. Planarität ließe sich aber nur dann realisieren, wenn die Heliumatome der Solvathülle ausschließlich in einer Ebene mit dem Pc-Kerngerüst lägen. Ein solcher Solvatkomplex widerspricht nicht nur der chemischen Intuition, sondern auch Pfadintegral-Monte-Carlo-(PIMC)-Simulationen eines Pc-He<sub>150</sub>-Clusters aus der Gruppe von K. B. Whaley [WHKW05]. Letztere Arbeit wird weiter unten ausführlicher diskutiert. Ferner ist zu fordern, dass die Rotationseinhüllende aus [Leh04] nicht nur den Doppelpeak des elektronischen Bandenursprungs in superflüssigen Heliumtröpfchen mit  $N_{\text{av}} = 10^7$  wiedergibt, sondern ebenso für die Beschreibung der asymmetrischen Bandenform desselben in kleineren Tröpfchen ( $N_{\text{av}} \approx 10^4$ ) unter dem Einfluss der inhomogenen Tröpfchengrößenverbreiterung herangezogen werden kann. Dies muss mithilfe der Faltung der Linienformfunktion nach dem Dispersion-Linienformmodell und der Rotationseinhüllenden aus [Leh04] erfolgen. Abbildung 6.2 zeigt in Panel a) die Rotationseinhüllende von Lehnig et al. [Leh04] (Parameter siehe Abbildung 8 ibid.), wobei die oben diskutierte spektrale Verbreiterung von  $0.02 \text{ cm}^{-1}$  durch die Lebensdauer- verbreiterung des Pc ( $\Delta\nu_L = 0.0015 \text{ cm}^{-1}$ ) und die abgeschätzte Dopplerverbreiterung in Heliumtröpfchen ( $\Delta\nu_D = 0.0007 \text{ cm}^{-1}$ ) ersetzt wurde. Daneben (Panel b) ist die Linienformfunktion nach dem Dispersion-Linienformmodell bei einer mittleren Tröpfchengröße von  $N_{\text{av}} = 3.1 \cdot 10^4$  Heliumatomen dargestellt. Die übrigen Parameter (D, n, L) entsprechen denjenigen, die schon für Abbildung 3.6 aus Abschnitt 3.4.2 verwendet wurden. Die Faltung der beiden Spektren aus a) und b) ist in Teil c) als rote Kurve mit dem experimentellen Spektrum des elektronischen Bandenursprungs des Pc in superflüssigen Heliumtröpfchen verglichen. Die Messkonditionen sind in der Abbildungsbeschriftung aufgeführt. Der Stagnationsdruck ( $P_0 = 20 \text{ bar}$ ) und die Düsenteperatur ( $T_0 = 10.6 \text{ K}$ ) dieses Experiments lassen nach Abbildung 6 in [TV04] eine mittlere Tröpfchengröße der log-normal-Tröpfchengrößenverteilung von  $N_{\text{av}} = 1.1 \cdot 10^4$  erwarten.

Die Simulation der spektralen Bandenform in Teil c) wurde mithilfe eines Downhill-Simplex-Algorithmus optimiert, wobei der einzige Fitparameter die mittlere Tröpfchengröße, die der Linienformfunktion zugrunde liegt, ist. Anhand von Panel c) der Abbildung 6.2 ist klar zu erkennen, dass die Faltung der optimierten Linienformfunktion und der Rotationseinhüllenden nach [LSK<sup>+</sup>04] spektral breiter ist als das

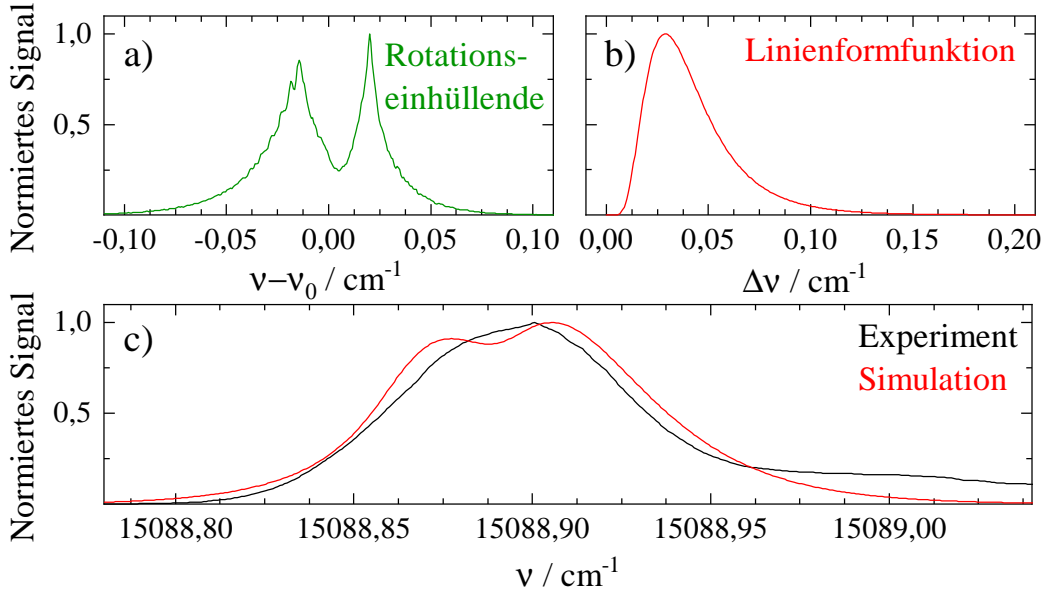


Abbildung 6.2: Panel a): Rotationseinhüllende des Pc-He-Solvatkomplexes nach Abbildung 8 in [LSK<sup>+</sup>04], ohne die spektrale Verbreiterung von  $0.02 \text{ cm}^{-1}$ . Panel b): Linienformfunktion nach dem Dispersion-Linienformmodell ( $N_{\text{av}} = 3.1 \cdot 10^4$ ) aus der Anpassung der Simulation an das experimentelle Spektrum in c). Panel c): Ergebnis der Faltung (rot) der beiden Spektren in a) und b). Experimentelles Spektrum (schwarz) des elektronischen Bandenursprungs des Pc in superflüssigen Heliumtröpfchen (experimentelle Bedingungen siehe Abbildung 6.1 mit  $\Delta\nu = 100 \text{ MHz}$ ) mit  $N_{\text{av}} = 1.1 \cdot 10^4$  nach [TV04].

gemessene Spektrum. Zudem weist sie eine ausgeprägte Schulter auf der niederfrequenten Seite auf, die in dieser Deutlichkeit nicht in der Messung zu beobachten ist. Weiterhin ist die mittlere Tröpfchengröße der Linienformfunktion um den Faktor drei größer als die aufgrund der experimentellen Rahmenbedingungen zu erwartende mittlere Tröpfchengröße. Diese Analyse legt nahe, dass sich die Rotationseinhüllende aus [LSK<sup>+</sup>04] in Kombination mit der inhomogenen Verbreiterung aufgrund der Tröpfchengrößenverteilung nicht für die Beschreibung der asymmetrischen Bandenform des elektronischen Bandenursprungs des Pc in superflüssigen Heliumtröpfchen eignet. Der Grund dafür ist in dem unphysikalischen Rotatormodell zu suchen, auf dem diese Rotationseinhüllende basiert.

Es zeigt sich also, dass die spektralen Charakteristika des Pc in kleineren Heliumtröpfchen mit mittleren Größen  $N_{\text{av}} < 10^5$  anhand des Dispersion-Linienformmodells quantitativ verstanden werden können, da dort die inhomogene Verbreiterung über spektrale Rotationssignaturen dominiert. In größeren Tröpfchen ergibt sich hingegen ein anderes Bild. Zuerst ist zu nennen, dass auch bei Pc mit zunehmender mittlerer Tröpfchengröße oberhalb von  $10^5$  Heliumatomen eine Verkleinerung der Rotverschiebung (Verschiebungsumkehr) zutage tritt. Des Weiteren konnte insbesondere die tröpfchengrößenabhängige Linienform bis hin zu einem Doppelpeak unter quasi-bulk-Konditionen bisher nicht mit einem physikalisch schlüssigen Modell quantitativ beschrieben werden. Frühe Versuche der Zuordnung einer Rotationseinhüllenden zur Doppelpeak-Struktur des elektronischen Bandenursprungs des Pc in großen Heliumtröpfchen, entstammen einer Daumenregel für den Renormalisierungsfaktor der Rotationskonstanten eines Dotanden

in superflüssigen Heliumtröpfchen und spiegeln keinen plausiblen Solvatkomplex des Pc mit Helium wider. Zudem ist diese Rotationseinhüllende in Verbindung mit dem Dispersion-Linienformmodell keinesfalls für die Beschreibung der spektralen Bandenform in Heliumtröpfchen mit  $N_{av} < 10^5$  geeignet. Somit bleibt die Frage nach einer Rotations-signatur des Pc in superflüssigen Heliumtröpfchen und damit nach der Mikrosolvatation dieses großen Moleküls weiterhin offen.

Genau mit dieser Frage beschäftigen sich die folgenden beiden Abschnitte. Im ersten Abschnitt wird zunächst das Vorgehen erläutert und dessen Ergebnis aufgeführt. Zudem wird dieses hinsichtlich der Tröpfchengrößenverteilungen interpretiert. Der zweite Abschnitt diskutiert die Ergebnisse mit besonderem Augenmerk auf der Betrachtung der Mikrosolvatation des Pc in superflüssigen Heliumtröpfchen.

## 6.2 Analytische Herangehensweise und Ergebnisse

Die im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Untersuchungen des elektronischen Bandenursprungs des Pc in superflüssigen Heliumtröpfchen bilden die Grundlage der nachfolgenden Betrachtungen. Deren Ausgangspunkt ist die Idee, die spektrale Bandenform des  $0_0^0$ -Übergangs als Faltung zwischen einer Linienformfunktion und einer Rotationseinhüllenden zu beschreiben. Dieses Vorgehen wurde bereits anhand von Abbildung 6.2 demonstriert. Damit wurde gezeigt, dass die von Lehnig et al. [LSK<sup>+</sup>04] postulierte Rotationseinhüllende eines planaren Pc-Solvatkomplexes in Heliumtröpfchen nicht verwendet werden kann, um die spektrale Form des elektronischen Bandenursprungs in Verbindung mit dem Dispersion-Linienformmodell in Tröpfchen mit mittleren Größen von rund  $10^4$  Heliumatomen zu beschreiben. Zudem ist die Tröpfchengrößenabhängigkeit der spektralen Bandenform in [LSK<sup>+</sup>04] für mittlere Tröpfchengrößen zwischen  $N_{av} = 10^5$  und  $N_{av} = 10^7$  nicht betrachtet worden, da diese erst später in der Arbeit von Fuchs. et al. [FFS<sup>+</sup>18b] beobachtet wurde. Gesucht ist also die Rotationseinhüllende eines realistischen Pc-Solvatkomplexes, welche die spektrale Bandenform des elektronischen Bandenursprungs des Pc in Heliumtröpfchen über den gesamten gemessenen Tröpfchengrößenbereich in der Faltung mit verschiedenen, ergo tröpfchengrößenabhängigen, Linienformfunktionen wiedergibt. Das Problem setzt sich folglich aus zwei Teilen zusammen. Zum einen wird ein Modell für die Beschreibung der Linienformfunktion im betrachteten Tröpfchengrößenbereich benötigt. Zum anderen müssen die Rotationskonstanten im  $S_0$ - und  $S_1$ -Zustand des Pc-Solvatkomplexes in Heliumtröpfchen sowie weitere Parameter (z.B. Lage des Übergangsdipolmoments im Hauptträgheitsachsensystem, Lebensdauer- und Dopplerverbreiterung) desselben, welche das spektrale Erscheinungsbild der Rotationseinhüllenden beeinflussen, ermittelt werden. Im Folgenden wird zunächst der letztgenannte Teil behandelt, bevor dann auf die Linienformfunktionen eingegangen wird.

Die Trägheitsmomente eines hypothetischen Pc-Solvatkomplexes werden durch die Summe aus denselben des Pc-Moleküls in der Gasphase und der Solvathülle bestehend aus Heliumatomen beschrieben. Diese Solvathülle beinhaltet alle Informationen über die Mikrosolvatation des Pc in superflüssigen Heliumtröpfchen. Des Weiteren ist anzunehmen, dass die Lage des Übergangsdipolmoments sowie die Lebensdauererbreiterung unabhängig von der Heliumumgebung sind und daher den Werten aus der Gasphase entsprechen. Der zweite Punkt ergibt sich aus dem im Vergleich zu Schwingungsanregungen großen Energiebetrag, der mit der elektronischen Anregung einhergeht und damit die

Dissipation in Heliumtröpfchen unwahrscheinlich macht. Infolgedessen ist es von immenser Bedeutung, die Trägheitsmomente und die übrigen Rotationsparameter des Moleküls in der Gasphase zu kennen, um diese Unbekannten für die Analyse zu fixieren. Wie in Abschnitt 5.2 erläutert wurde und speziell in Tabelle 5.4 ersichtlich ist, stimmen die experimentell ermittelten Rotationskonstanten des Pc im elektronischen Grundzustand sehr gut mit denselben aus quantenchemischen Rechnungen [ZLMD21] überein. Somit kann die gerechnete Struktur von Zhou et al. [ZLMD21] als Modell für die Geometrie des Pc im elektronischen Grundzustand angesetzt werden. Zudem werden die Lage des Übergangsdipolmoments im Hauptträgheitsachsensystem ( $|\theta| = 6.6^\circ$ ) und die Lebensdauererweiterung ( $\Delta\nu_L = 0.0015 \text{ cm}^{-1}$ ) des Pc in der Gasphase übernommen (Tabelle 5.4). Die Dopplerverbreiterung in Heliumtröpfchen wird zu  $\Delta\nu_D = 0.0007 \text{ cm}^{-1}$  (siehe oben) abgeschätzt. Die Gleichgewichtstemperatur in Heliumtröpfchen beträgt  $T_{\text{Rot}} = 0.37 \text{ K}$ . Nun bleiben also noch der Einfluss der Solvathülle auf die Trägheitsmomente des elektronischen Grundzustands des Pc-Solvatkomplexes sowie die Änderung derselben bei elektronischer Anregung zu berücksichtigen. Die Solvathülle des Pc in superflüssigen Heliumtröpfchen wurde in der Gruppe von Whaley mithilfe von Pfadintegral-Monte-Carlo-(PIMC)-Rechnungen basierend auf empirischen Atom-Atom-Paarpotentialen untersucht [WHKW05]. Dabei wurde die Wechselwirkung des Pc-Moleküls mit bis zu 150 Heliumatomen ( $\text{Pc}@He_{150}$ ) betrachtet. Es ist zudem erwähnenswert, dass die Temperatur, bei der die PIMC-Rechnungen durchgeführt wurden,  $T = 0.625 \text{ K}$  beträgt. Die Ergebnisse der Rechnungen unterscheiden zwischen einer kommensuraten und einer inkommensuraten Anordnung von Heliumatomen auf der Oberfläche des Pc-Moleküls (Solvatschale). Der Bezugspunkt ist dabei das Pc-He-Wechselwirkungspotential, welches auf den empirischen C-He-, H-He- und N-He-Paar-Potentialparametern beruht. Folglich ist die kommensurate Anordnung maßgeblich durch die Wechselwirkung zwischen Pc und Helium bestimmt, während die inkommensurate Anordnung von der lateralen Wechselwirkung zwischen Heliumatomen dominiert wird. Dementsprechend ist Letztere analog zur hexagonal dichtesten Kugelpackung. Als globale Minimumsstruktur wurde die inkommensurate Anordnung ausgemacht [WHKW05]. Zusätzlich wurde auch ein metastabiler Punkt in Form einer gemischten Anordnung (eine Seite des Pc inkommensurat mit Helium bedeckt, andere Seite kommensurat) gefunden. Im Rahmen der hier vorliegenden Betrachtung spielt die Unterscheidung zwischen kommensurater bzw. inkommensurater Struktur der Helium-Schichten allerdings keine Rolle, denn deren Differenz bezüglich der Trägheitsmomente des Solvatkomplexes ist vernachlässigbar. Im Folgenden wird also nur die kommensurate Anordnung der Helium-Atome auf der Oberfläche des Pc verwendet, da diese das Pc-He-Wechselwirkungspotential widerspiegelt. Es sei weiterhin angemerkt, dass keine Dehnungskonstanten berücksichtigt wurden, da weder experimentelle noch theoretische Anhaltspunkte für diese vorliegen. Nach der ockhamschen Regel ist also das Modell eines starren Rotators anzusetzen.

### Rotationseinhüllende

Ausgehend von den Ergebnissen der oben genannten Arbeit von Whitley et al. [WHKW05] wurden zunächst zwei Modelle des Pc-Solvatkomplexes in superflüssigen Heliumtröpfchen angesetzt (Strukturen in Abbildung 6.3, Trägheitsmomente in Tabelle 6.1, Rotationskonstanten in Tabelle 6.2). Das erste Modell setzt sich aus nur einer Heliumschicht auf jeder Seite des Pc zusammen (1-Schalenmodell).

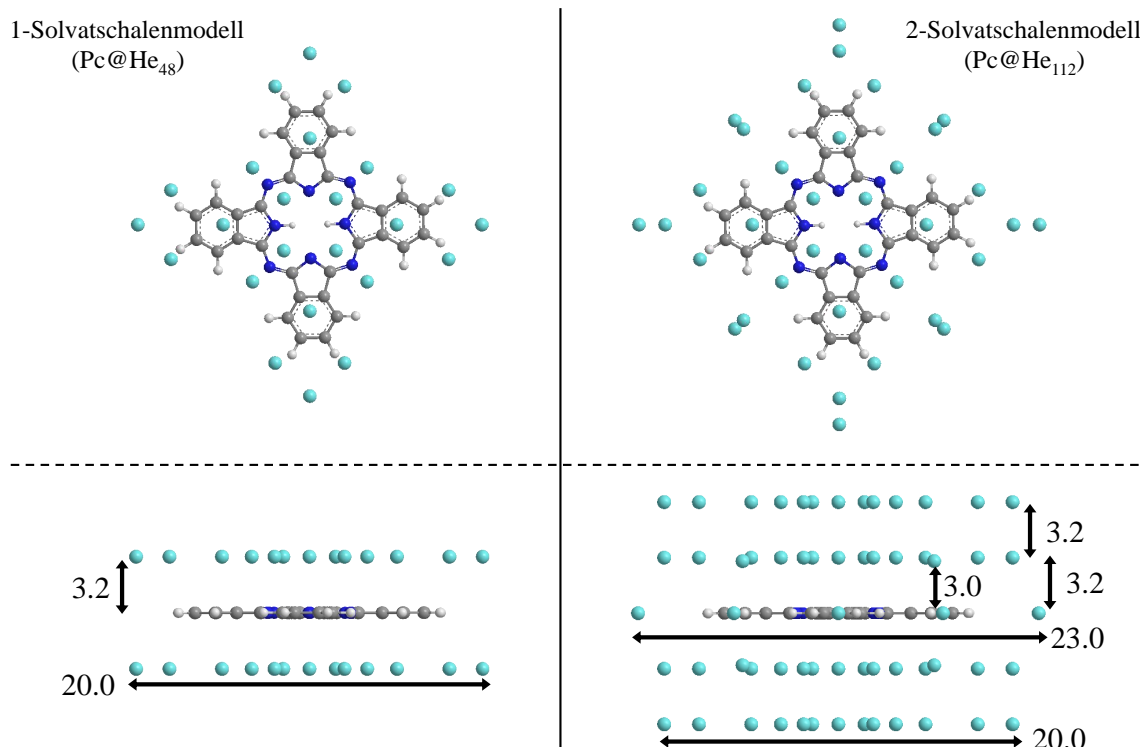


Abbildung 6.3: Strukturen der beiden Ausgangspunkte (Links: 1-Schalenmodell, Rechts: 2-Schalenmodell) für die Rotatormodelle des Pc-Solvatkomplexes (C = dunkelgrau, H = hellgrau, N = blau, He = hellblau) in Draufsicht (oben) und Seitenansicht (Drehung um NHHN-Achse des Pc, unten). Die Doppelpfeile und Zahlen markieren Abstände in Å. Die zugehörigen Rotationskonstanten sind in Tabelle 6.2 (RM9 bzw. RM2) aufgeführt.

Diese Heliumschicht besteht aus 24 Heliumatomen in einem Abstand von 3.2 Å senkrecht zur Pc-Molekülebene (vgl. Abbildung 4 links in [WHKW05]). Demnach weist das 1-Schalenmodell insgesamt 48 Heliumatome auf, die an das Pc über Dispersionswechselwirkungen gebunden sind. Wie in Tabelle 6.1 erkennbar, beträgt der Unterschied der Trägheitsmomente entlang der a- bzw. b-Hauptträgheitsachse nur knapp 1 %. Daher handelt es sich beim 1-Schalenmodell in guter Näherung um einen symmetrischen Kreisel (vgl. 6.2). Anhand der in Tabelle 6.1 aufgelisteten Trägheitsmomente können die Renormierungsfaktoren der Trägheitsmomente zu den jeweiligen Hauptträgheitsachsen (wie bei Pc) als Konsequenz der Anlagerung von Heliumatomen an Pc berechnet werden. Diese betragen für die a- und b-Hauptträgheitsachse 2.2 und für die c-Hauptträgheitsachse 1.8. Das bedeutet, dass das zusätzliche Trägheitsmoment durch die Solvathülle in a-, b- und c-Richtung in etwa genauso groß ist, wie das Trägheitsmoment des Pc entlang der entsprechenden Hauptträgheitsachse. Infolgedessen wird der Unterschied zwischen der a- bzw. b-Hauptträgheitsachse des Pc-Solvatkomplexes durch das zusätzliche Trägheitsmoment der Solvatschale vernachlässigbar (symmetrischer Kreisel). Die Verschiedenheit dieser Renormierungsfaktoren der a- und b-Hauptträgheitsachsen bezüglich desselben entlang der c-Hauptträgheitsachse drückt die Abkehr vom Modell eines planaren Rotators aus. Ein weiteres Maß für diesen Vorgang ist der Inertialdefekt ( $\Delta I = I_c - (I_a + I_b)$ ), welcher sich für das 1-Schalenmodell zu  $\Delta I = -3935 \text{ amu}\text{\AA}^2$  berechnet. Für einen planaren Rotator müsste  $\Delta I = 0$  gelten. Dass es sich bei dem 1-Schalenmodell nicht mehr um einen planaren Rotator handelt, kann schließlich ebenso mithilfe des Verhältnisses der Rotationskonstanten



Tabelle 6.1: Hauptträgheitsmomente (in  $\text{amu}\text{\AA}^2$ ) im elektronischen Grundzustand des 1-Schalenmodells bzw. 2-Schalenmodells aus Abbildung 6.3 im Vergleich zu denselben des Pc in der Gasphase (aus quantenchemischer Rechnung [ZLMD21] in hoher Übereinstimmung mit dem Experiment).

	Pc [ZLMD21]	1-Schalenmodell	2-Schalenmodell
$I_a''$	5637	12175	27564
$I_b''$	5652	12191	27580
$I_c''$	11289	20430	34894

$A'' : C''$  in der letzten Spalte von Tabelle 6.2 quantifiziert werden. Dieses Verhältnis ist für einen planaren, symmetrischen Kreisel immer gleich 2 (vgl. Pc in der Gasphase). Im 1-Schalenmodell ist  $A'' : C'' = 1.66$ , was die Abweichung von der Planarität verdeutlicht. Das zweite Modell beinhaltet 112 Heliumatome, die das Pc-Kerngerüst umgeben (2-Schalenmodell). Diese verteilen sich auf zwei Heliumschichten mit je 24 Heliumatomen auf jeder Seite des Pc-Moleküls. Die erste Schicht ist im Abstand von  $3.2 \text{\AA}$  senkrecht zur Pc-Ebene lokalisiert [WHKW05]. Für die zweite Schicht wird zunächst der doppelte Abstand ( $6.4 \text{\AA}$ ) festgelegt. Daneben wurden insgesamt acht Heliumatome in der ersten Heliumschicht mit einem Abstand von nur  $3.0 \text{\AA}$  zu Pc sowie weitere acht Heliumatome koplanar in der Peripherie der Pc-Ebene ergänzt (vgl. Abbildung 6.3 rechts). Die zugehörigen Trägheitsmomente sind in Tabelle 6.1 und die Rotationskonstanten in Tabelle 6.2 aufgeführt. Die Renormalisierungsfaktoren betragen 4.9 (a- und b-Hauptträgheitsachse) und 3.1 (c-Hauptträgheitsachse). Hier macht also die Solvathülle bereits den überwiegenden Teil der Trägheitsmoments des Pc-Solvatkomplexes aus. Dementsprechend ist der Unterschied zwischen a- und b-Hauptträgheitsachse in diesem Fall noch kleiner als im 1-Schalenmodell und es handelt sich in guter Näherung um einen symmetrischen Kreisel. Der Inertialdefekt beträgt  $\Delta I = -20250 \text{amu}\text{\AA}^2$  und das Verhältnis der Rotationskonstanten  $A'' : C'' = 1.27$ . Zum Vergleich: Für einen perfekt sphärischen Rotator beträgt  $A'' : C'' = 1$ . Daran lässt sich die Entwicklung des Modells eines Pc-Solvatkomplexes in Richtung eines sphärischen Kreisels durch die Hinzunahme von mehr Heliumatomen quantitativ zeigen. Um dieser Beobachtung Rechnung zu tragen, wurden nicht nur die beiden eben diskutierten Modelle (1-Schalenmodell und 2-Schalenmodell) als Grundlage der Simulationen von Rotationseinhüllenden verwendet. Vielmehr wurden sieben weitere Rotatormodelle (siehe Tabelle 6.2, RM1 bis RM9) zwischen dem 1-Schalenmodell als am wenigsten sphärisch (RM9,  $A'' : C'' = 1.66$ ) und einem Rotatormodell, welches etwas sphärischer als das 2-Schalenmodell ist, angesetzt (RM1). Insgesamt werden also neun Modelle symmetrischer Kreisel mit zunehmender Sphärizität für den elektronischen Grundzustand des Pc-Solvatkomplexes untersucht.

Neben den Informationen über die Rotationskonstanten des  $S_0$ -Zustands der neun Rotatormodelle werden im Rahmen der rotationsaufgelösten elektronischen Spektroskopie ebenso dieselben des  $S_1$ -Zustands benötigt. Diese sind hier in Form der Änderung gegenüber den entsprechenden Daten des elektronischen Grundzustands festgelegt. In Gleichung 6.1 sind die Bereiche der relativen Änderungen für die A-, B- und C-Rotationskonstante für jedes der neun Rotatormodelle beschrieben. Diese werden in 1 % Schritten abgerastert. Die Prämisse der relativen Änderungen lautet  $\Delta A \geq \Delta B$ , sodass  $A' \geq B'$  garantiert ist. Es wird also nicht ausgeschlossen, dass der Pc-Solvatkomplex im elektronisch angeregten Zustand ein asymmetrischer Kreisel ist. Aus diesem Grund

Tabelle 6.2: Rotationskonstanten (in  $10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ ) der Rotatormodelle (RM) des Pc-Solvatkomplexes im elektronischen Grundzustand im ersten Fit-Durchgang.

Bezeichnung	$A'' = B''$	$C''$	$A'' : C''$
RM1	50	43	1.16
RM2 (2-Schalenmodell)	61	48	1.27
RM3	72	53	1.36
RM4	83	58	1.43
RM5	94	63	1.49
RM6	105	68	1.54
RM7	116	73	1.59
RM8	127	78	1.63
RM9 (1-Schalenmodell)	138	83	1.66

muss auch die Lage des Übergangsdipolmoments im Hauptträgheitsachsensystem des Pc berücksichtigt werden, da a priori nicht klar ist, ob dieser ein symmetrischer Kreisel bleibt. Es werden also für jedes der neun Rotatormodelle gemäß der Rasterung von  $\Delta A$ ,  $\Delta B$  und  $\Delta C$  1800 Kombinationen abgetastet, was insgesamt  $9 \cdot 1800 = 16200$  Rotationseinhüllende ergibt.

$$\begin{aligned}
 -9\% &\leq \Delta A \leq +5\% \\
 -9\% &\leq \Delta B \leq +5\% \\
 -7\% &\leq \Delta C \leq +7\%
 \end{aligned}
 \tag{6.1}$$

Diese Rotationseinhüllenden wurden mit gefitteten Linienformfunktionen (vide infra) gefaltet und mit dem Experiment verglichen (Erster Fit-Durchgang). Danach wurden 23 weitere Rotatormodelle für den elektronischen Grundzustand in der Umgebung des Optimums aus dem ersten Fit-Durchgang angesetzt und mit einer kleinschrittigeren Variation von  $\Delta A$ ,  $\Delta B$  und  $\Delta C$  (Gleichung 6.2) abgetastet (Zweiter Fit-Durchgang). In dieser zweiten Iteration des Fit-Verfahrens, wird die Umgebung des Optimums aus dem ersten Fit-Durchgang also mit höherer Datendichte abgerastert. Die Rotationskonstanten dieser Rotatormodelle betragen in Einheiten von  $10^{-5} \text{ cm}^{-1}$   $A'' = B'' = 50, 51, \dots, 71, 72$  und  $C'' = 43, 43.46, \dots, 52.56, 53.01$ . Diese Werte bilden analog zum ersten Fit-Durchgang die Entwicklung der Sphärizität des Rotatormodells in engeren Grenzen der Rotationskonstanten ab. Die resultierenden Rotationseinhüllenden wurden in gleicher Weise wie im ersten Fit-Durchgang behandelt. Damit wird eine genauere Bestimmung des optimalen Rotatormodells des Pc-Solvatkomplexes in superflüssigen Heliumtröpfchen angestrebt.

$$\begin{aligned}
 -5\% &\leq \Delta A \leq -1\% \\
 -5\% &\leq \Delta B \leq -1\% \\
 0\% &\leq \Delta C \leq +4\%
 \end{aligned}
 \tag{6.2}$$

Auch im zweiten Fit-Durchgang gilt  $\Delta A \geq \Delta B$ . Die Änderungen der Rotationskonstan-

ten bei elektronischer Anregung wurden in 0.5 %-Schritten variiert. Somit ergeben sich insgesamt  $23 \cdot 405 = 9315$  Rotationseinhüllende im zweiten Fit-Durchgang.

Einige ausgewählte Beispiele der Rotationseinhüllenden aus dem ersten Fit-Durchgang sind in Abbildung 6.4 dargestellt.

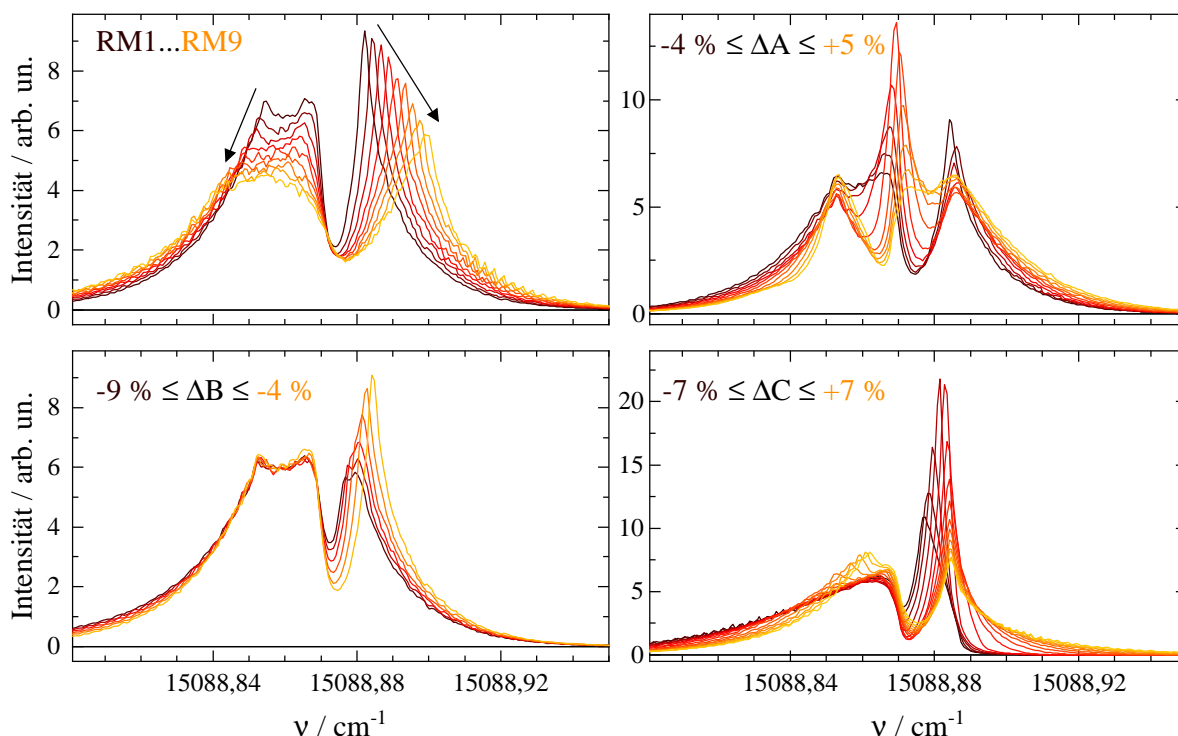


Abbildung 6.4: Ausgewählte Rotationseinhüllende aus dem ersten Fit-Durchgang.

Links oben: Verschiedene Rotatormodelle (Tabelle 6.2) mit  $\Delta A = -4 \%$ ,  $\Delta B = -4 \%$  und  $\Delta C = +3 \%$ . Die Pfeile zeigen die Entwicklung des Abstands zwischen P- und R-Zweig an.

Rechts oben: RM2 mit  $\Delta A$  siehe Legende,  $\Delta B = -4 \%$  und  $\Delta C = +3 \%$ .

Links unten: RM2 mit  $\Delta A = -4 \%$ ,  $\Delta B$  siehe Legende und  $\Delta C = +3 \%$ .

Rechts unten: RM2 mit  $\Delta A = -4 \%$ ,  $\Delta B = -4 \%$  und  $\Delta C$  siehe Legende.

Die Abbildung veranschaulicht exemplarisch die Auswirkungen der verschiedenen Rotatormodelle und der relativen Änderungen der Rotationskonstanten auf die spektrale Bandenform der Rotationseinhüllenden. Links oben wird ersichtlich, dass die Variation des Rotatormodells im Wesentlichen den spektralen Abstand zwischen P- und R-Zweig verändert. Dies wird auch anhand der schwarzen Pfeile angezeigt. Jener spektrale Abstand ist aufgrund der absoluten Größe der Rotationskonstanten (vgl. Gleichung 5.10) für das Rotatormodell RM1 am kleinsten und für das 1-Schalenmodell (RM9) am größten. Die relative Änderung der A-Rotationskonstante hat großen Einfluss auf das spektrale Erscheinungsbild der Rotationseinhüllenden (rechts oben), da es sich hauptsächlich um einen a-Typ-Übergang handelt (a-Typ:b-Typ = 90:10).  $\Delta B$  und  $\Delta C$  verändern vorwiegend die Intensitäten des R-Zweiges (links bzw. rechts unten).

Im obigen Abschnitt wurde das Vorgehen zur Erzeugung einer Vielzahl von Rotationseinhüllenden ausgehend von Modellen für den Pc-Solvatkomplex (1-Schalenmodell bzw. 2-Schalenmodell) erläutert. Diese Rotationseinhüllenden wurden dann in einem zweiten Schritt mit tröpfchengrößenabhängigen Linienformfunktionen gefaltet und mit experimentellen Spektren des elektronischen Bandenursprungs des Pc in superflüssigen

Heliumtröpfchen verglichen. Dieser zweite Schritt soll in nachstehenden Ausführungen genauer erklärt werden.

### Linienformfunktionen

Das Ziel der vorliegenden Analyse der spektralen Bandenform des elektronischen Bandenursprungs des Pc in superflüssigen Heliumtröpfchen ist, die Rotationseinhüllende des Pc-Solvatkomplexes zu finden, welche sowohl für die Beschreibung der Doppelpeak-Struktur in sehr großen Tröpfchen  $N_{av} \approx 10^7$  als auch der asymmetrischen Bandenform in kleinen Tröpfchen  $N_{av} \approx 10^4$  herangezogen werden kann. Letzteres insbesondere unter Berücksichtigung der inhomogenen Linienverbreiterung aufgrund der Tröpfchengrößenverteilung. Dazu wurde das in Abbildung 6.5 skizzierte Verfahren angewandt. Wie oben bereits erwähnt, setzt sich die jeweilige spektrale Bandenform aus dem Beitrag der Rotationseinhüllenden und dem Beitrag einer Linienformfunktion zusammen. Nur letzterer Teil hängt von der Tröpfchengröße und damit von den experimentellen Bedingungen der Heliumtröpfchenquelle ab. Demnach liegen der Doppelpeak-Struktur und der asymmetrischen Bandenform verschiedene Linienformfunktionen, aber eine identische Rotationseinhüllende zugrunde. Die Modellierung der Linienformfunktionen ist für beide Tröpfchengrößenbereiche unterschiedlich und wird im Folgenden genauer erläutert. Dabei werden auch die in Abbildung 6.5 in geschweiften Klammern angeführten Parameter der Linienformfunktionen und das Fit-Verfahren präzisiert. Die beiden experimentellen Spektren bei der Düsentemperatur  $T_0 = 10.6$  K ( $N_{av} \approx 10^4$ ) und  $T_0 = 7.3$  K ( $N_{av} \approx 10^7$ ) repräsentieren Messungen an den Grenzen des bisher untersuchten Tröpfchengrößenbereichs. Daher werden diese beiden Messungen zur Ermittlung des Qualitätskriteriums einer Rotationseinhüllenden verwendet (siehe unten). Die zwei experimentellen Spektren sind auf der linken Seite von Abbildung 6.8 ganz unten bzw. ganz oben dargestellt.

Den Ausgangspunkt der Modellierungen bilden die Resultate der tröpfchengrößenabhängigen Messungen des Pc in superflüssigen Heliumtröpfchen [Har97, SDHT01, DS01, LSK<sup>+</sup>04, FFS<sup>+</sup>18b]. Dabei sind drei Aspekte hinsichtlich der spektralen Charakteristika des elektronischen Bandenursprungs hier besonders hervorzuheben:

- In Heliumtröpfchen der mittleren Größe  $N_{av} \approx 10^4$  dominiert die inhomogene Verbreiterung aufgrund der Tröpfchengrößenverteilung [SDHT01, DS01] über die spektrale Signatur der Rotationseinhüllenden.
- In größeren Heliumtröpfchen ( $N_{av} \geq 10^5$ ) ist eine Verschiebungsumkehr zu beobachten [Har97, LSK<sup>+</sup>04, FFS<sup>+</sup>18b].
- In größeren Heliumtröpfchen ( $N_{av} \geq 10^5$ ) treten spektrale Substrukturen auf, die tröpfchengrößenabhängig sind [FFS<sup>+</sup>18b].

Der erste Punkt suggeriert, dass die Linienformfunktion für vergleichsweise kleine Tröpfchen ( $N_{av} \approx 10^4$ ) nach dem Dispersion-Linienformmodell beschrieben werden kann [DS01]. Einzelheiten dieses Modells wurden in Abschnitt 3.4 rekapituliert. Die fundamentale Gleichung, welche die Tröpfchengröße  $N$  mit der spektralen Verschiebung  $\Delta\nu$  aufgrund von Dispersionswechselwirkung des Dotanden mit einer homogenen polarisierbaren Umgebung verknüpft, lautet:

$$\Delta\nu(N) = \Delta\nu_\infty - \frac{D}{N} \quad (6.3)$$

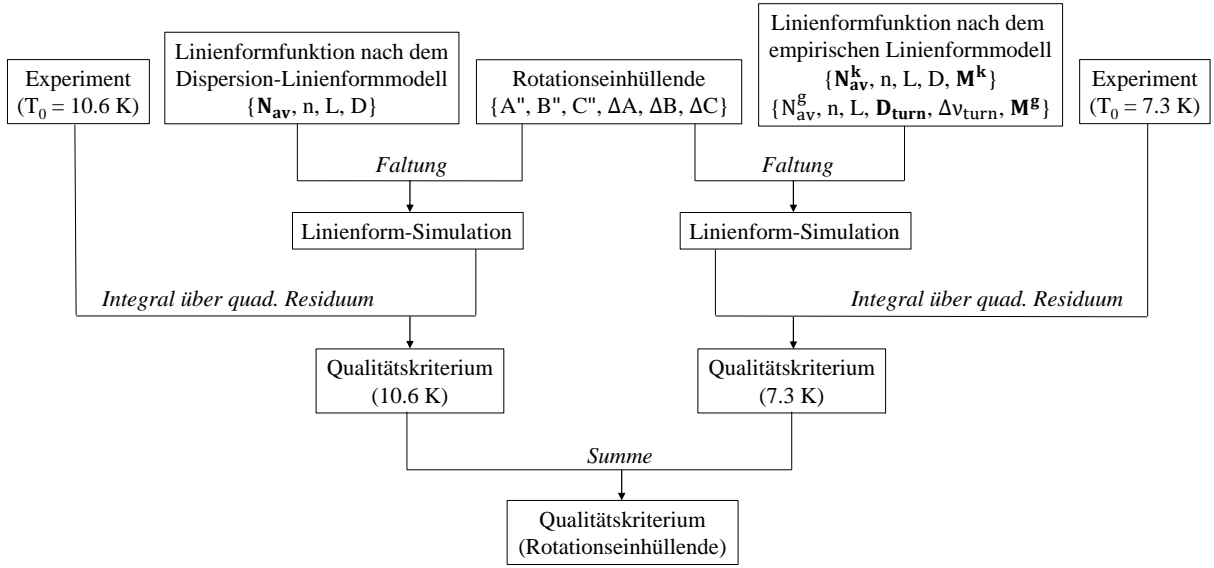


Abbildung 6.5: Schematische Darstellung der Berechnung des Qualitätskriteriums im Fit-Verfahren zur Identifizierung der optimalen Rotationseinhülle und Linienformfunktionen für die Beschreibung der experimentellen Bandenform des elektronischen Bandenursprungs des Pc in superflüssigen Heliumtröpfchen. Fit-Parameter sind fettgedruckt.

Darin bezeichnet  $\Delta\nu_\infty$  die spektrale Verschiebung des elektronischen Bandenursprungs relativ zum selbigen in der Gasphase im sogenannten bulk-Limit, also unendlich großen Heliumtröpfchen. Im vorliegenden Fall des Pc-Moleküls ist  $\Delta\nu_\infty = -42.8 \text{ cm}^{-1}$ . Die Einbettung des Pc in superflüssige Heliumtröpfchen bedingt folglich eine Rotverschiebung. Der Parameter D beschreibt den Unterschied im langreichweitigen Teil der Dispersionswechselwirkung in beiden elektronischen Zuständen. Zur Beschreibung der Linienformfunktionen im Tröpfchengrößenbereich  $N_{\text{av}} \approx 10^4$  wurde hier  $D = -860 \text{ cm}^{-1}$  festgelegt. Um aus Gleichung 6.3 eine Linienformfunktion zu erhalten, muss die Tröpfchengrößenverteilung der mit einzelnen Pc-Molekülen dotierten Heliumtröpfchen berücksichtigt werden. Diese ergibt sich aus der Multiplikation der Pick-up-Wahrscheinlichkeit (Poisson-Verteilung für  $k = 1$ , siehe Abschnitt 3.4) mit der naszenten Tröpfchengrößenverteilung. Letztere weist als Parameter die mittlere Tröpfchengröße  $N_{\text{av}}$  auf (vgl. Gleichung 3.31 mit Gleichung 3.32 in Abschnitt 3.4) und wird durch die experimentellen Bedingungen der Überschall-expansion bestimmt. Für das unterste Spektrum in Abbildung 6.8 beträgt die Düsentemperatur 10.6 K und der Helium-Stagnationsdruck 20 bar. Somit ist für diese experimentellen Bedingungen  $N_{\text{av}} \approx 10^4$  [TV04] zu erwarten. Die Poisson-Verteilung beinhaltet als Parameter die Teilchendichte  $n$  in der Pick-up-Zelle sowie deren Länge ( $L = 3 \text{ cm}$ ). Das Experiment bei der Düsentemperatur von 10.6 K in Abbildung 6.8 wurde unter solchen Konditionen gemessen, dass die Signalintensität maximal ist. Daher wurde die Teilchendichte  $n = 4.2 \cdot 10^{17} \frac{1}{\text{m}^3}$  für die Linienformfunktion nach dem Dispersion-Linienformmodell festgelegt, sodass das Maximum der Poisson-Verteilung für  $k = 1$  in etwa am Maximum einer log-normal-Verteilung mit  $N_{\text{av}} = 2 \cdot 10^4$  liegt. Diese Teilchendichte entspricht einem Partialdruck des Pc in der Pick-up-Zelle von rund  $3 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$ . Die resultierende Lini-

enformfunktion hängt also nur von der mittleren Tröpfchengröße als Fit-Parameter ab. Beispiele für Linienformfunktionen nach dem Dispersion-Linienformmodell mit verschiedenen  $N_{av}$  sind in Panel a) der Abbildung 6.6 dargestellt (siehe auch Diskussion von Abbildung 3.6 in Abschnitt 3.4.2). Darin sind auch erneut die beschriebenen Parameter aufgeführt.

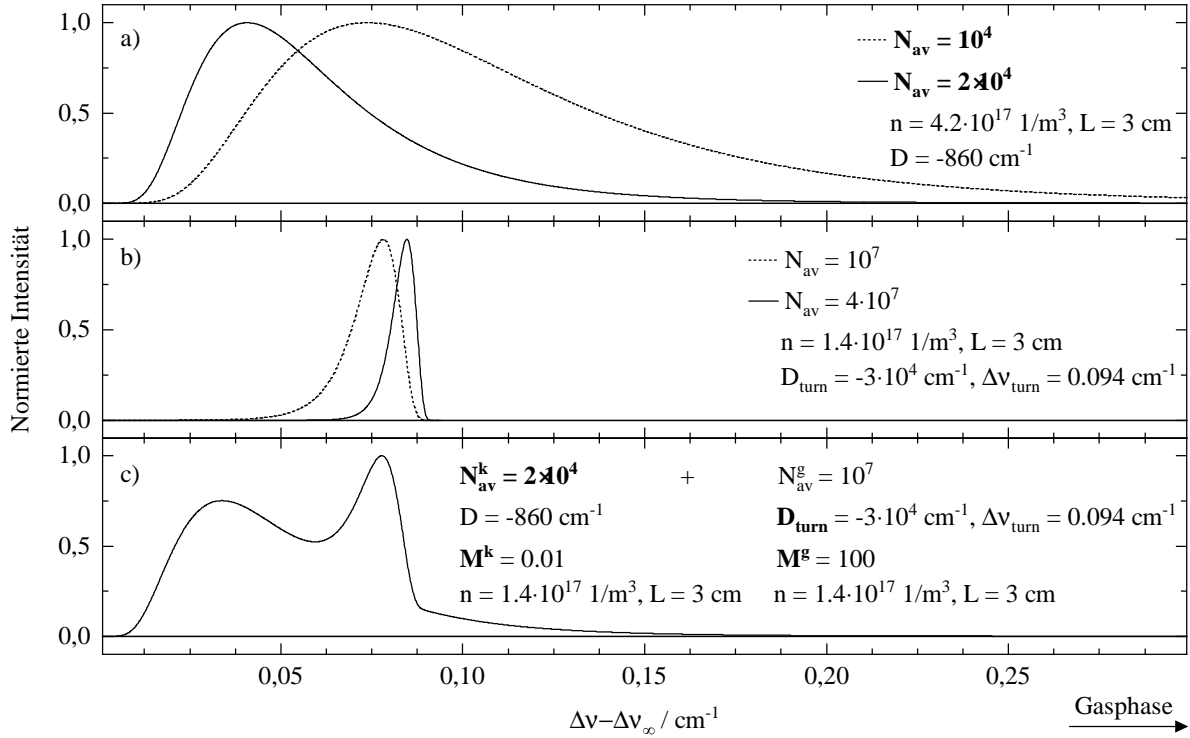


Abbildung 6.6: Exemplarische Linienformfunktionen basierend auf verschiedenen Linienformmodellen und deren zugehörige Parameter (siehe Text). Der Pfeil rechts unten deutet die Frequenzposition des elektronischen Ursprungs in der Gasphase bei  $\Delta\nu = 0$  ( $\Delta\nu - \Delta\nu_\infty = 42.8 \text{ cm}^{-1}$ ) an.

Panel a): Nach dem Dispersion-Linienformmodell in kleinen Tröpfchen (vgl. Gleichung 6.3).

Panel b): Nach dem empirischen Linienformmodell für große Tröpfchen (vgl. Gleichung 6.4).

Panel c): Linienformfunktion für bimodale Tröpfchengrößenverteilung.

Der zweite Punkt, die Verschiebungsumkehr in großen Tröpfchen mit  $N_{av} \geq 10^5$ , stellt eine experimentelle Beobachtung dar, die bisher mit keinem physikalisch plausiblen Modell erklärt werden kann und die in der Literatur bis zum jetzigen Zeitpunkt nur spärlich adressiert wurde. Daher wurde dieses Phänomen mithilfe empirischer Modifikationen des ursprünglichen Dispersion-Linienformmodells beschrieben. Diese sind in Gleichung 6.4 zu erkennen.

$$\Delta\nu(N) = \Delta\nu_\infty + \Delta\nu_{\text{turn}} + \frac{D_{\text{turn}}}{N} \quad (6.4)$$

Die Unterschiede zu Gleichung 6.3 sind der Parameter  $\Delta\nu_{\text{turn}}$  sowie das Vorzeichen des tröpfchengrößenabhängigen Terms. Der Term  $\Delta\nu_{\text{turn}}$  entstammt der experimentellen Beobachtung der Verschiebungsumkehr und kann als Verringerung der spektralen Rotverschiebung im bulk-Limit ( $\Delta\nu_\infty$ ) aufgefasst werden. Der Wert von  $\Delta\nu_{\text{turn}} = 0.094 \text{ cm}^{-1}$

orientiert sich an der experimentellen spektralen Verschiebung des elektronischen Bandenursprungs des Pc in großen Heliumtröpfchen ( $T_0 = 7.3$  K, oben in Abbildung 6.8) im Vergleich zu jener in kleineren Heliumtröpfchen ( $T_0 = 10.6$  K, unten in Abbildung 6.8)). Das Vorzeichen des  $\frac{1}{N}$ -Terms hat Auswirkungen auf die Richtung der spektralen Verschiebung mit zunehmender Tröpfchengröße. Die tröpfchengrößenabhängigen Messungen des Pc sowie insbesondere auch der anderen, mittels hochauflösender elektronischer Spektroskopie untersuchten, Spezies in superflüssigen Heliumtröpfchen (Glyoxal, Tetracen, Porphin) legen nahe, dass die Abnahme der spektralen Rotverschiebung mit zunehmender Tröpfchengröße zunimmt. Dies ist gleichbedeutend mit einer Verschiebung der Frequenzposition des elektronischen Bandenursprungs hin zur Gasphasenfrequenz bei steigendem  $N_{av}$ . Dieser Trend ist gegenläufig zu dem aufgrund von Dispersionswechselwirkungen zwischen dem Dotanden und der Heliumumgebung zu erwartenden, monotonen Verlauf der spektralen Verschiebung nach dem Dispersion-Linienformmodell [DS01]. Dieser experimentelle Befund wird durch das positive Vorzeichen des  $\frac{1}{N}$ -Terms in Gleichung 6.4 berücksichtigt. Der Parameter  $D_{turn}$  ist zunächst unbekannt und fungiert im Rahmen des Fit-Verfahrens (Abbildung 6.5) als Fit-Parameter. Die mittlere Tröpfchengröße wird für die Messung bei  $T_0 = 7.3$  K zu  $N_{av} = 10^7$  in Übereinstimmung mit Gomez et al. [GLSV11] festgelegt. Die Teilchendichte in der Pick-up-Zelle ( $L = 3$  cm) wird in diesem Experiment zu  $n = 1.4 \cdot 10^{17} \frac{1}{m^3}$  abgeschätzt. Diese ist damit etwas niedriger als in der Messung bei  $T_0 = 10.6$  K, da die Heiztemperatur der Pick-Up-Einheit verringert wurde, um die Einfachdotierung in Richtung größerer Heliumtröpfchen zu verlagern. Diese Teilchendichte entspricht einem Partialdruck von rund  $10^{-5}$  mbar. Die spektrale Bandenform einer auf Gleichung 6.4 basierenden Linienformfunktion ist in Panel b) der Abbildung 6.6 veranschaulicht. Für diese Abbildung wurde  $D_{turn} = -30000$  verwendet. Darin ist deutlich zu erkennen, welche Auswirkungen die empirischen Änderungen in Gleichung 6.4 auf die Linienformfunktionen haben. Man beachte auch den Unterschied zu Panel a). Die auslaufenden Flanken der Linienformfunktionen weisen von der Gasphasenfrequenz weg im Gegensatz zu denselben in Panel a). Ferner verschieben sich diese mit zunehmender mittlerer Tröpfchengröße in Richtung Gasphasenfrequenz. Beide Effekte sind dem Vorzeichen des  $\frac{1}{N}$ -Terms geschuldet. Des Weiteren ist der  $\Delta\nu_{turn}$ -Parameter als Verschiebung des Intensitätsmaximums der Linienformfunktion mit  $N_{av} = 10^7$  entlang der Abszisse erkennbar. Die Verringerung der Halbwertsbreite der Linienformfunktionen in Analogie zu Panel a) ergibt sich aus der in beiden Modellen identischen reziproken Abhängigkeit der spektralen Verschiebung von der Tröpfchengröße  $N$  (siehe Gleichungen 6.3, 6.4).

Der dritte Punkt in obiger Aufzählung, die tröpfchengrößenabhängige spektrale Bandenform mit  $N_{av} \geq 10^5$ , wurde in [FFS<sup>+</sup>18b] als Argument gegen die von Lehnig et al. [LSK<sup>+</sup>04] vorgestellte Rotationsanalyse der Doppelppeakstruktur vorgebracht. Damit erlangte die Frage nach der Rotationssignatur in elektronischen Spektren großer Moleküle in superflüssigen Heliumtröpfchen erneut Bedeutung. Zugleich wurde darin festgestellt, dass sich die Variation der Substruktur des elektronischen Bandenursprungs des Pc in Heliumtröpfchen unter verschiedenen experimentellen Bedingungen als Summe dreier Gaußfunktionen beschreiben lässt. Die physikalische Ursache für diese drei Beiträge blieb allerdings offen. In Kapitel 3, Abschnitt 3.4 wurde bereits erwähnt, dass bei der Untersuchung der aus Überschallexpansionen in Regime II und Regime III (vgl. Abbildung 3.5 mit  $P_0 = 20$  bar,  $T_0 \leq 10$  K [BKN<sup>+</sup>90])) resultierenden Tröpfchengrößen mithilfe verschiedener experimenteller Methoden multimodale Tröpfchengrößenverteilungen gefunden wurden. Diese Beobachtungen werden im Rahmen der hier vorgestellten Analyse miteinbezogen,

da die Messbedingungen der betrachteten Spektren des Pc in Abbildung 6.8 ebenfalls in Regime II bzw. III angesiedelt sind. Demnach kann unter diesen Expansionskonditionen die naszente Tröpfchengrößenverteilung als Summe von log-normal-Verteilungen zu jeweils verschiedenen mittleren Tröpfchengrößen aufgefasst werden. Es ist allerdings auch hier zu beachten, dass nur die einfach dotierten Tröpfchen zum Signal beitragen. Somit muss die naszente (multimodale) Tröpfchengrößenverteilung noch mit der Poisson-Verteilung für die vorliegenden Bedingungen in der Pick-up-Zelle multipliziert werden. Die daraus resultierende effektive (multimodale) Tröpfchengrößenverteilung kann ein völlig anderes Intensitätsprofil als die naszente Form aufweisen, weil jenes maßgeblich auch durch die Lage der Poisson-Verteilung im Tröpfchengrößenraum bestimmt wird. Ein Beispiel der Auswirkungen der Berücksichtigung etwaiger Multimodalität der Tröpfchengrößenverteilung für die Linienformfunktion ist in Panel c) der Abbildung 6.6 zu sehen. Dort wurde eine bimodale Tröpfchengrößenverteilung aus der Summe eines Beitrags kleinerer Tröpfchen mit  $N_{av}^k = 2 \cdot 10^4$  und eines Beitrags größerer Tröpfchen mit  $N_{av}^g = 10^7$  gebildet. Die Parameter  $M^k$  und  $M^g$  sind die zugehörigen Skalierungsfaktoren mit denen die jeweilige Tröpfchengrößenverteilung gewichtet wird. Hieran kann auch der Einfluss der Poisson-Statistik quantifiziert werden. Die naszente bimodale Tröpfchengrößenverteilung weist in diesem Beispiel einen relativen Anteil von nur 0.01 % in der Tröpfchengrößenverteilung mit  $N_{av}^k$  auf. Wird jedoch die Poisson-Verteilung mit den Parametern  $n = 1.4 \cdot 10^{17} \frac{1}{m^3}$  und  $L = 3$  cm berücksichtigt, so ergibt sich ein relativer Anteil von 76 % des Beitrags mit mittlerer Tröpfchengröße  $N_{av}^k$  an der bimodalen effektiven Tröpfchengrößenverteilung. Der Grund dafür ist, dass das Maximum der Poisson-Verteilung auch mit der niedrigeren Teilchendichte im Vergleich zum Experiment bei  $T_0 = 10.6$  K immer noch näher am Maximum der Tröpfchengrößenverteilung mit  $N_{av}^k = 2 \cdot 10^4$  liegt. Somit wird der Beitrag zur bimodalen Tröpfchengrößenverteilung mit  $N_{av}^g = 10^7$  nur mit exponentiell abnehmenden Flanke der Poisson-Verteilung multipliziert und dementsprechend stark abgeschwächt. Das Maximum der Poisson-Verteilung verschiebt sich mit abnehmender Teilchendichte hin zu steigenden Tröpfchengrößen. Es ist allerdings zu beachten, dass bei der Einstellung der Teilchendichte in der Pick-up-Zelle nicht beliebig kleine Werte realisiert werden können, da dann die Signalintensität deutlich abnimmt. Weiterhin wurde zur Berechnung der Linienformfunktion in Panel c) für den Beitrag mit  $N_{av}^k = 2 \cdot 10^4$  das Dispersion-Linienformmodell nach Gleichung 6.3 zugrunde gelegt, während der Beitrag mit  $N_{av}^g = 10^7$  anhand des empirischen Linienformmodells entsprechend Gleichung 6.4 transformiert wurde. Die resultierende Linienformfunktion weist zwei Maxima auf, die den beiden Beiträgen in der naszenten Tröpfchengrößenverteilung zuzuordnen sind. Das Maximum bei kleinen Werten von  $\Delta\nu - \Delta\nu_\infty$  basiert auf dem Beitrag mit mittlerer Tröpfchengröße  $N_{av}^k$ . Das zweite Maximum bei reduzierter Rotverschiebung ist dem Beitrag mit mittlerer Tröpfchengröße  $N_{av}^g$  zuzurechnen. Aus der Faltung einer solchen ebenfalls multimodalen Linienformfunktion mit einer Rotationseinhüllenden (siehe oben) ergeben sich dann Linienform-Simulationen, die mit den experimentellen Spektren in Abbildung 6.8 zu vergleichen sind. Demnach schließt also die tröpfchengrößenabhängige spektrale Bandenform bei Messungen im Expansionsregime II und III die freie Rotation des Pc in superflüssigen Heliumtröpfchen prinzipiell nicht aus, sofern multimodale Tröpfchengrößenverteilungen beteiligt sind. Nachdem nun beide Bestandteile (Rotationseinhüllende und Linienformfunktionen) der Linienform-Simulationen beschrieben wurden, soll im Folgenden die Fit-Routine detailliert vorgestellt werden.



## Anpassung der Linienform-Simulation

Anhand von Abbildung 6.5 kann das Fit-Verfahren zur Anpassung von Linienform-Simulationen an experimentelle Spektren in superflüssigen Heliumtröpfchen nachvollzogen werden. Wie oben erwähnt, werden zunächst nur zwei Messungen ( $T_0 = 10.6$  K und  $T_0 = 7.3$  K, siehe Abbildung 6.8) betrachtet. Die experimentellen Spektren wurden untergrundkorrigiert. Zudem wurde die Messung bei  $T_0 = 10.6$  K interpoliert, sodass eine identische Anzahl an Punkten wie bei der Messung mit  $T_0 = 7.3$  K vorliegt. Letztere wurde mit einer 5-Punkt gleitender Durchschnitt-Glättung versehen. Der Nullpunkt der Wellenzahlenachse der jeweiligen Spektren wurde auf das Intensitätsmaximum festgelegt. Aus einer Rotationseinhüllenden werden dann zwei Linienform-Simulationen erzeugt, indem diese einerseits mit einer Linienformfunktion nach dem Dispersion-Linienformmodell und andererseits mit einer solchen nach dem empirischen Linienformmodell und unter Berücksichtigung einer bimodalen Tröpfchengrößenverteilung gefaltet wird. Diese Linienform-Simulationen werden daraufhin mit den gemessenen Spektren verglichen. Für das Experiment bei  $T_0 = 10.6$  K wird eine monomodale Tröpfchengrößenverteilung mithilfe des Dispersion-Linienformmodells in eine Linienformfunktion übertragen. Für das Experiment bei  $T_0 = 7.3$  K wird eine bimodale Tröpfchengrößenverteilung herangezogen, die sich aus einem Beitrag mit  $N_{av}^k \approx 2 \cdot 10^4$ , welcher nach dem Dispersion-Linienformmodell behandelt wird, und einem Beitrag mit  $N_{av}^g \approx 10^7$ , der nach dem empirischen Linienformmodell mit Verschiebungsumkehr in eine Linienformfunktion überführt wird. Das Qualitätskriterium ergibt sich aus dem Integral über das quadrierte Residuum des jeweiligen Experiments und der zugehörigen Linienform-Simulation im Bereich zwischen  $-0.1 \text{ cm}^{-1}$  und  $+0.09 \text{ cm}^{-1}$  um das Intensitätsmaximum der Messung. Das Übereinstimmungsmaß wird dabei an verschiedenen relativen Positionen des Intensitätsmaximums der Linienform-Simulation bezogen auf dasselbe des Experiments evaluiert. Die so geartete Verschiebung der Linienform-Simulation beträgt rund  $0.05 \text{ cm}^{-1}$  in beide Richtungen der Wellenzahlenachse. Das Inkrement der Verschiebung entspricht der experimentellen Schrittweite von ca.  $0.000667 \text{ cm}^{-1}$  (20 MHz). Bei diesem Vorgehen wird das Qualitätskriterium folglich für verschiedene relative Lagen der zu vergleichenden spektralen Bandenformen ermittelt, um kein aufgrund marginaler spektrale Verschiebungen oder wegen wechselnder Frequenzpositionen des Intensitätsmaximums der Linienform-Simulation im Fit-Prozess verfälschtes Ergebnis zu erhalten. Das Qualitätskriterium bei der optimalen relativen Positionierung ist als Qualitätskriterium (10.6 K) bzw. Qualitätskriterium (7.3 K) in Abbildung 6.5 bezeichnet. Jede dieser Größen wird separat unter Verwendung des Downhill-Simplex-Algorithmus [NM65, Vea20] optimiert. Dabei dient im Fall des Spektrums bei  $T_0 = 10.6$  K einzig die mittlere Tröpfchengröße als Fit-Parameter. Die übrigen Parameter ( $n$ ,  $L$ ,  $D$ ) wurden bereits oben beschrieben und sind konstant (vgl. Legende in Panel b) der Abbildung 6.6). Für die Messung bei  $T_0 = 7.3$  K werden als Fit-Parameter der Linienform-Simulation die mittlere Tröpfchengröße des Beitrags kleinerer Tröpfchen ( $N_{av}^k$ ), der zugehörige Skalierungsfaktor  $M^k$ , die Tröpfchengrößenabhängigkeit der spektralen Verschiebung nach Gleichung 6.4 ( $D_{turn}$ ) und der Skalierungsfaktor des Beitrags größerer Tröpfchen ( $M^g$ ) eingesetzt. Die Teilchendichte in der Pick-up-Zelle ist hier natürlich in beiden Beiträgen zur effektiven bimodalen Tröpfchengrößenverteilung identisch ( $n = 1.4 \cdot 10^{17} \frac{1}{\text{m}^3}$ ). Die Modellierung beider Beiträge nach Gleichungen 6.3 und 6.4 wurde in Punkt zwei und drei beschrieben (vide supra). Dort sind auch die Werte der übrigen Parameter aufgeführt (siehe auch Panel c) in Abbildung 6.6).

Nachdem die Übereinstimmungsmaße für das Experiment bei  $T_0 = 10.6$  K und bei  $T_0 = 7.3$  K optimiert worden sind, wird aus den entsprechenden Endpunkten der Anpassung die Summe gebildet. Der so berechnete Wert dient wiederum als Qualitätskriterium der Rotationseinhüllenden (Qualitätskriterium(Rotationseinhüllende) in Abbildung 6.5). Somit wird jeder Rotationseinhüllenden eine Zahl zugeordnet, welche in gleichen Teilen die Übereinstimmung der daraus erhaltenen Linienform-Simulation mit Heliumtröpfchenexperimenten bei mittleren Tröpfchengrößen von  $N_{av} \approx 2 \cdot 10^4$  (mit  $T_0 = 10.6$  K) und zugleich bei mittleren Tröpfchengrößen von  $N_{av} \approx 10^7$  (mit  $T_0 = 7.3$  K) widerspiegelt.

Die Ergebnisse der soeben vorgestellten Fit-Prozedur sind in Abbildung 6.7 dargestellt.

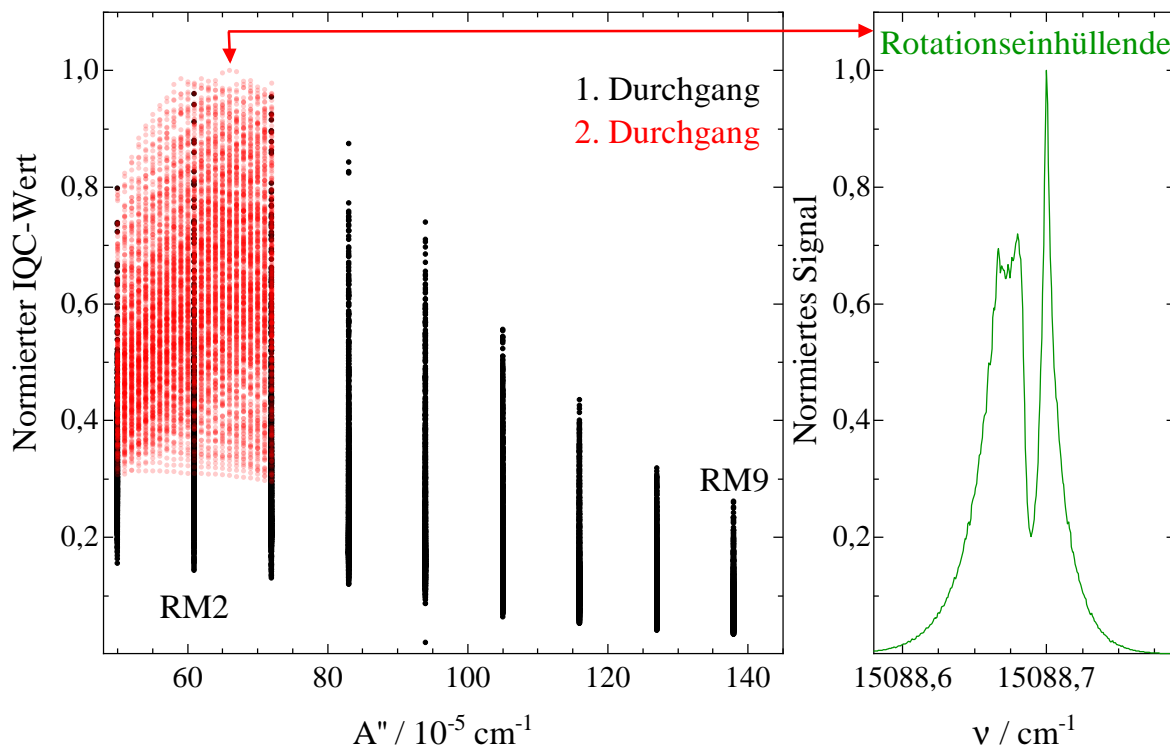


Abbildung 6.7: Ergebnis des Fit-Verfahrens nach Abbildung 6.5.

Links: Auf das Maximum normiertes, inverses Qualitätskriterium (IQC) aufgetragen gegen die A-Rotationskonstante der verschiedenen Rotatormodelle in  $S_0$  (siehe Tabelle 6.2 bzw. Text) im 1. Fit-Durchgang (schwarze Punkte) sowie im 2. Fit-Durchgang (rote Punkte). Die ursprünglich angesetzten Rotatormodelle des Pc-Solvatkomplexes sind mit RM9 (1-Schalenmodell) und RM2 (2-Schalenmodell) markiert (Strukturen in Abbildung 6.3).

Rechts: Rotationseinhüllende des globalen Optimums der beiden Fit-Durchgänge (roter vertikaler Pfeil links).

Darin ist auf der linken Seite der Kehrwert des oben (vgl. Abbildung 6.5) beschriebenen Qualitätskriterium(Rotationseinhüllende) in Abhängigkeit von der A-Rotationskonstante im elektronischen Grundzustand des jeweiligen Rotatormodells verbildlicht. Große IQC-Werte bedeuten eine hohe Übereinstimmung zwischen den Linienform-Simulationen, welche auf der jeweils betrachteten Rotationseinhüllenden basieren, und den beiden Experimenten bei  $T_0 = 10.6$  K und  $T_0 = 7.3$  K. Alle IQC-Werte sind dabei auf das Maximum (siehe roter vertikaler Pfeil) normiert worden. Jeder schwarze Punkt in Abbildung 6.7

Tabelle 6.3: Konvergierte Endwerte der Fit-Parameter der Optimierung (vgl. Abbildung 6.5) für das Maximum in Abbildung 6.7.

Fit-Parameter	Wert
$N_{\text{av}}^{\text{k}}$	$8.24 \cdot 10^3$
$M^{\text{k}}$	0.0098
$M^{\text{g}}$	$3.9 \cdot 10^2$
$D_{\text{turn}} / \text{cm}^{-1}$	32038
$N_{\text{av}}$	$2.6 \cdot 10^4$

entspricht dem Endpunkt der Optimierung der Linienformfunktion für eine der 18200 Rotationseinhüllenden, die auf den Rotatormodellen in Tabelle 6.2 und den Änderungen der Rotationskonstanten aus Gleichung 6.1 basieren (1. Fit-Durchgang). RM9 und RM2 bezeichnen die entsprechenden Rotatormodelle des 1-Schalen- bzw. 2-Schalenmodells (siehe Abbildung 6.3). In analoger Weise sind die normierten IQC-Werte der Endpunkte der Optimierung der Linienformfunktionen im zweiten Fit-Durchgang mit 9315 Rotationseinhüllenden aus den nunmehr 23 Rotatormodellen und den zugehörigen Änderungen der Rotationskonstanten bei elektronischer Anregung nach Gleichung 6.2 als rote Punkte veranschaulicht. Die Rotatormodelle des zweiten Fit-Durchgangs stellen eine genauere Abstimmung um das Maximums des ersten Fit-Durchgangs dar.

Das Optimum der Analyse ist mit einem vertikalen roten Pfeil in Abbildung 6.7 markiert. Die zugehörige Rotationseinhüllende ist ebenda auf der rechten Seite als grüne Kurve dargestellt. Die zugehörigen Rotationskonstanten sind weiter unten in Tabelle 6.5 aufgeführt. Die aus dieser Rotationseinhüllenden ableitbaren Erkenntnisse werden im nachfolgenden Abschnitt 6.3 detailliert erläutert.

Die Endwerte der Fit-Parameter sind in Tabelle 6.3 zusammengestellt. Demnach liegt die mittlere Tröpfchengröße im Experiment mit  $T_0 = 10.6$  K bei  $N_{\text{av}} = 26000$  Heliumatomen, was in der zu erwartenden Größenordnung liegt [SDHT01, DS01, TV04, GLSV11]. Für das Experiment mit  $T_0 = 7.3$  K ergibt sich eine bimodale Tröpfchengrößenverteilung mit einem Anteil kleiner Heliumtröpfchen mit  $N_{\text{av}}^{\text{k}} = 8200$  und einem Anteil größerer Heliumtröpfchen mit  $N_{\text{av}}^{\text{g}} = 10^7$  Heliumatomen (siehe oben).

Bevor die optimale Rotationseinhüllende analysiert wird, ist noch die tröpfchengrößenabhängige spektrale Bandenform des elektronischen Bandenursprungs genauer zu betrachten (linke Seite in Abbildung 6.8). Der globale Charakter der optimalen Rotationseinhüllenden des Pc-Solvatkomplexes zur gleichzeitigen Beschreibung der experimentellen spektralen Bandenform bei  $T_0 = 10.6$  K und  $T_0 = 7.3$  K kann mithilfe der übrigen Spektren in Abbildung 6.8 überprüft werden. Dazu wird die optimale Rotationseinhüllende mit verschiedenen Linienformfunktionen gefaltet, um Linienform-Simulationen für jedes experimentelle Spektrum zu erhalten (vgl. Abbildung 6.5 ohne die Summation der Qualitätskriterien als letzten Schritt). Die Optimierung der Fit-Parameter basiert auf dem Downhill-Simplex-Algorithmus. Um die Tripelpeakstruktur des elektronischen Bandenursprungs des Pc in superflüssigen Heliumtröpfchen zwischen den Düsentemperaturen  $T_0 = 8.3$  K und  $T_0 = 9.3$  K zu beschreiben, wurde eine trimodale Tröpfchengrößenverteilung angesetzt. Erste Hinweise auf trimodale Tröpfchengrößenverteilungen wurden bereits von U. Henne in der Arbeitsgruppe von J. P. Toennies bei der Untersuchung von ionisierten Heliumtröpfchen gefunden, die bei

Tabelle 6.4: Ergebnis der Optimierung der Linienformfunktionen in der Faltung mit der optimalen Rotationseinhüllenden aus Abbildung 6.7 rechts zur Beschreibung der experimentellen spektralen Bandenform des Pc in superflüssigen Heliumtröpfchen bei Düsentemperaturen zwischen  $T_0 = 8.3$  K und  $T_0 = 9.3$  K. Fit-Parameter sind fettgedruckt. Die letzten drei Spalten beinhalten die relativen Anteile (rel.Ant.) der drei Beiträge an der Linienform-Simulation.

$T_0$ /K	$N_{av}^k$ / $10^4$	$M^k$ / $10^{-4}$	$N_{av}^g$ / $10^7$	$M^g$	$N_{av}^r$ / $10^7$	$M^r$ / $10^3$	rel.Ant. <sup>k</sup> /%	rel.Ant. <sup>g</sup> /%	rel.Ant. <sup>r</sup> /%
8.3	1.5	1.8	1	2.1	4	3.8	69	27	4
8.5	1.5	1.3	1	1.4	4	3.2	69	26	5
8.7	1.2	2.6	1	1.4	4	6.1	78	16	6
8.9	1.1	1.2	1	0.45	2.5	0.26	70	11	19
9.1	1.1	0.88	1	0.72	2.5	0.37	53	18	29
9.3	0.91	5.7	1	5.3	1.5	0.11	45	18	37

ähnlichen Quellbedingungen ( $T_0 = 8$  K bis  $T_0 = 10$  K,  $P_0 = 20$  bar) erzeugt wurden [Hen96]. Die Trimodalität der Tröpfchengrößenverteilung spiegelt außerdem die Ergebnisse aus der Arbeit von Fuchs et al. [FFS<sup>+</sup>18b], in welcher die tröpfchengrößenabhängige spektrale Bandenform mithilfe dreier Gaußfunktionen angenähert wurde, wider. Der dritte Beitrag weist die größte mittlere Tröpfchengröße ( $N_{av}^r$ , siehe Tabelle 6.4) auf und wird mit  $D_{turn} = 32038$  cm<sup>-1</sup> in eine Linienformfunktion nach dem empirischen Linienformmodell (Gleichung 6.4) übertragen. Um der beobachteten verminderten Rotverschiebung dieses Beitrags (vgl. Frequenzposition der Gaußfunktionen in [FFS<sup>+</sup>18b]) Rechnung zu tragen, wird dafür  $\Delta\nu_{turn} = 0.12$  cm<sup>-1</sup> festgelegt. Folglich ergeben sich als Fit-Parameter der trimodalen Tröpfchengrößenverteilung zur Beschreibung der Spektren zwischen  $T_0 = 8.3$  K und  $T_0 = 9.3$  K die mittlere Tröpfchengröße des Beitrags kleinster Tröpfchen und die drei Skalierungsfaktoren ( $M^k$ ,  $M^g$ ,  $M^r$ ) der einzelnen Beiträge. Die Resultate des Fit-Verfahrens mit der optimalen Rotationseinhüllenden sind in Abbildungen 6.8 und 6.9 sowie in Tabelle 6.4 dargestellt.

Abbildung 6.8 veranschaulicht auf der linken Seite experimentelle Spektren des elektronischen Bandenursprungs des Pc in superflüssigen Heliumtröpfchen bei verschiedenen Düsentemperaturen zwischen 7.3 K und 10.6 K (jeweils schwarz). Weiterhin sind dort die Linienformsimulationen (rot) samt der einzelnen Beiträge der multimodalen Tröpfchengrößenverteilungen ( $N_{av} \approx 10^4$ : grün,  $N_{av} = 10^7$ : blau,  $N_{av} > 10^7$ : violett) eingezeichnet. Es sei erwähnt, dass die absolute Wellenzahlenskala der Linienform-Simulationen um nicht mehr als  $5 \cdot 10^{-3}$  cm<sup>-1</sup> manuell nachjustiert wurde, um maximalen Überlapp mit dem zugehörigen experimentellen Spektrum zu erhalten. Diese marginale Diskrepanz resultiert aus der schwachen Abhängigkeit des Intensitätsmaximums der Linienform-Simulation von der mittleren Tröpfchengröße des Beitrages kleinster Tröpfchen (grüne Kurven) und ist im Rahmen der Messunsicherheit nicht signifikant. Der mittlere Teil der Abbildung 6.8 zeigt die gefitteten Linienformfunktionen, welche mit der optimalen Rotationseinhüllenden, die auf der rechten Seite von Abbildung 6.7 dargestellt ist, gefaltet wurden, um die Linienform-Simulationen zu erhalten. Die einzelnen Beiträge sind in selber Kolorierung gehalten wie im linken Teil. Das Doppelpanel auf der rechten Seite enthält die mittleren Tröpfchengrößen mit logarithmischer Abszisse der drei Beiträge

multimodaler Tröpfchengrößenverteilungen sowie deren relative Anteile an der Linienform-Simulation. Letztere Graphik ermöglicht, die Entwicklung der einzelnen Beiträge zur Tröpfchengrößenverteilung bei Veränderung der Düsentemperatur nachzuvollziehen. Demnach wird die spektrale Bandenform bis einschließlich  $T_0 = 8.3$  K maßgeblich durch den Anteil kleinster Tröpfchen ( $N_{av} \approx 10^4$ : grün) beeinflusst. Erst bei weiterer Abkühlung der Düse auf  $T_0 = 7.3$  K dominiert der Beitrag größerer Tröpfchen ( $N_{av} = 10^7$ : blau). Dies ist auch der Punkt, an dem die Substruktur im elektronischen Bandenursprung des Pc in superflüssigen Heliumtröpfchen am deutlichsten ausgeprägt ist, da dann die Verwischung der spektralen Bandenform der Rotationseinhüllenden des Pc-Solvatkomplexes durch die inhomogene Verbreiterung aufgrund der Tröpfchengrößenverteilung deutlich abnimmt.

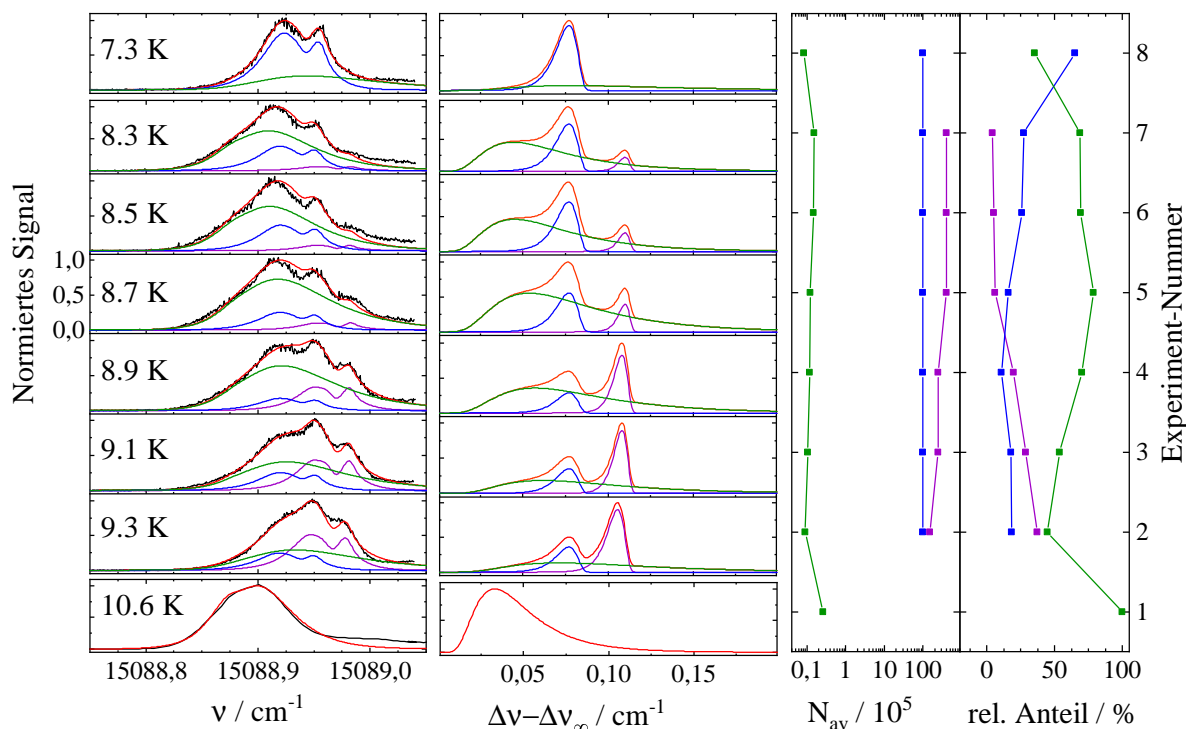


Abbildung 6.8: Links: Messungen (schwarz) der ZPL des Pc in superflüssigen Heliumtröpfchen bei verschiedenen Düsentemperaturen (siehe Legende,  $P_0 = 20$  bar,  $I_{\text{Laser}} \approx 1$  mW,  $\Delta\nu = 20$  MHz (100 MHz für  $T_0 = 10.6$  K) [Sch18]), Linienform-Simulationen (rot) und deren Beiträge aus (multimodalen) Tröpfchengrößenverteilungen ( $N_{av} \approx 10^4$ : grün,  $N_{av} = 10^7$ : blau,  $N_{av} > 10^7$ : violett).

Mitte: Linienformfunktionen für (multimodale) Tröpfchengrößenverteilungen in gleicher Farbkodierung wie links zur Faltung mit der Rotationseinhüllenden aus Abbildung 6.7.

Rechts (Doppelpanel): Logarithmische Auftragung der mittleren Tröpfchengrößen der ggf. drei Beiträge zur naszenten Tröpfchengrößenverteilung. Daneben die relativen Anteile jener Beiträge zu den Linienform-Simulationen, die ganz links zu sehen sind (siehe auch Tabellen 6.3 und 6.4).

Die Messungen im linken Teil der Abbildung sind mit denjenigen aus der Arbeit von Fuchs et al. [FFS+18b] zu vergleichen. Die Trends hinsichtlich spektraler Bandenform (Doppel- und Tripelpeak) sowie spektraler Verschiebungen werden hier reproduziert.

Auffällig ist jedoch, dass die Intensitätsverhältnisse der einzelnen Schultern der spektralen Substruktur nicht denjenigen in [FFS<sup>+</sup>18b] entsprechen. Man vergleiche auch das Intensitätsverhältnis des Doppelpeaks des elektronischen Bandenursprungs von Pc in großen Heliumtröpfchen, welcher von Lehnig et al. [LSK<sup>+</sup>04] analysiert wurde. Offensichtlich sind diese Intensitätsverhältnisse nur bedingt reproduzierbar. Die Begründung dafür ist einerseits in der Thermodynamik der Bildung von multimodalen Tröpfchengrößenverteilungen aufgrund von Expansionsbedingungen in Regime II und III (vgl. Abbildung 3.5 in Abschnitt 3.4) zu suchen. Wie bei der Diskussion von ebenjener Abbildung erläutert, kann die Multimodalität der Tröpfchengrößenverteilung mit der Expansion von flüssigem Helium, dem Aufbrechen in große Tröpfchen und anschließender sekundärer Kondensation der abdampfenden Heliumatome in kleine Tröpfchen einhergehen. Das Ergebnis dieses Prozesses hängt kritisch von den Startbedingungen im Phasendiagramm des Heliums ab. Demnach können bereits kleine Variationen der Düsentemperatur, des Stagnationsdrucks oder auch des Hintergrunddrucks in der Vakuumkammer zu anderen Anteilen der einzelnen Beiträge in der naszenten Tröpfchengrößenverteilung führen. Andererseits spielt auch die vorliegende Poisson-Verteilung, die die effektive multimodale Tröpfchengrößenverteilung entscheidend beeinflusst, eine wichtige Rolle. Diese hängt von der Teilchendichte in der Pick-up-Zelle ab, welche nicht nur durch die Temperatur des Heizdrahtes derselben bestimmt wird, sondern beispielsweise auch von der Heizdauer der Probe, da Pc bei längerer Erhitzung zusehends karbonisiert. Diese Einflüsse zusammengenommen beschränken eine exakte Reproduktion der effektiven Tröpfchengrößenverteilung und damit der Intensitätsverhältnisse der spektralen Bandenform des Pc auf zufällige Übereinstimmungen. Zuletzt sei als wichtiger Punkt in diesem Zusammenhang die kürzlich erschienene Arbeit von Ulmer et al. [Ulm23] genannt. Darin wurde festgestellt, dass mit verschiedenen Geometrien der Düsenöffnung bei der Erzeugung superflüssiger Heliumtröpfchen drastisch unterschiedliche Ergebnisse hinsichtlich mittlerer Tröpfchengröße der Tröpfchengrößenverteilung, aber auch beispielsweise Vortizes (siehe Abschnitt 3.4) erhalten werden. So sind für  $T_0 = 10$  K und  $P_0 = 20$  bar mittlere Tröpfchengrößen im Bereich von  $10^7$  realisierbar, wenn anstatt einer einfachen Apertur eine konische Düse verwendet wird (siehe Supplementary Material in [Ulm23]). Außerdem wurden in jener Arbeit multimodale Tröpfchengrößenverteilungen bei  $T_0 = 5$  K gefunden. Die Untersuchungen von Ulmer et al. zeigen, dass auch die Düsengeometrie entscheidenden Einfluss auf die Tröpfchengrößenverteilung hat und die Vergleichbarkeit der experimentellen Ergebnisse aus verschiedenen Heliumtröpfchenquellen dadurch kritisch hinterfragt werden muss.

Im mittleren Teil der Abbildung 6.8 wird die physikalische Grundlage des hier vorgeschlagenen Analysemodells der spektralen Substruktur der ZPL des Pc in superflüssigen Heliumtröpfchen deutlich. Wie aus den Linienformfunktionen ersichtlich wird, beinhalten diese drei Beiträge, die aus der multimodalen Tröpfchengrößenverteilung hervorgehen. Anhand dieser Linienformfunktionen kann auch die Änderung der relativen Intensitäten der einzelnen Beiträge anschaulich verfolgt werden. Die Linienformfunktionen basieren auf der Abhängigkeit der spektralen Verschiebung von der Tröpfchengröße nach dem Dispersion-Linienformmodell ausgedrückt durch Gleichung 6.3 ( $N_{av} \approx 10^4$ : grün) oder nach dem empirischen Linienformmodell mit Gleichung 6.4 ( $N_{av} = 10^7$ : blau und  $N_{av} > 10^7$ : violett). Die zugrunde liegenden effektiven Tröpfchengrößenverteilungen, also Tröpfchengrößenverteilungen unter Berücksichtigung der Einbettungswahrscheinlichkeit für Einfachdotierung, sind auf der linken Seite der Abbildung 6.9 dargestellt. Außerdem sind auf der rechten Seite von Abbildung 6.9 experimentelle Tröpfchengrößenverteilungen, welche aus der elektrostatischen Ablenkung negativ geladener Heliumtröpfchen bestimmt

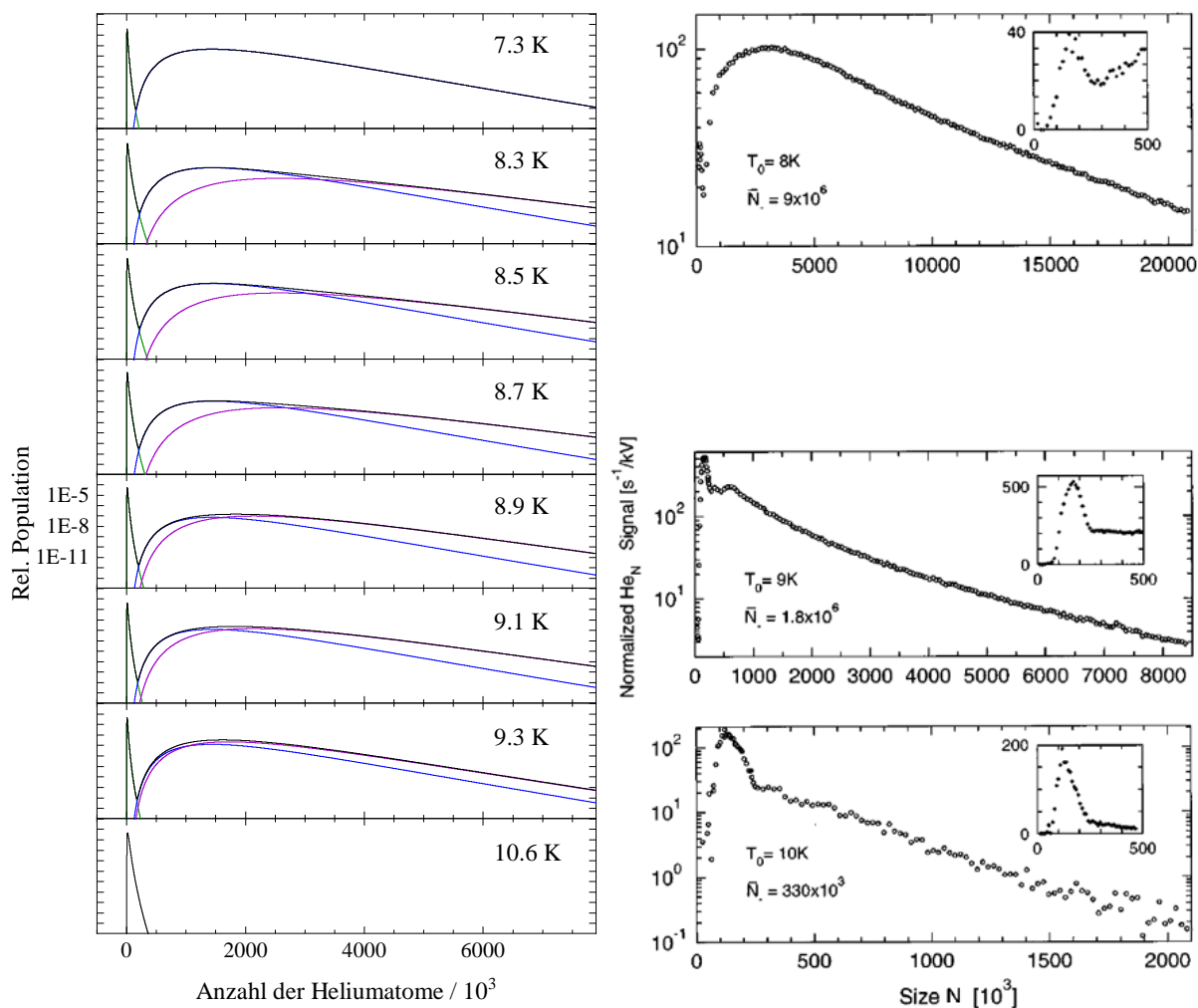


Abbildung 6.9: Links: Effektive (multimodale) Tröpfchengrößenverteilungen einfach dotierter Heliumtröpfchen (schwarz) und deren Beiträge ( $N_{av} \approx 10^4$ : grün,  $N_{av} = 10^7$ : blau,  $N_{av} > 10^7$ : violett) mit logarithmischer Ordinate. Rechts: Tröpfchengrößenverteilungen negativ geladener Heliumtröpfchen aus Ablenkungsexperimenten (in veränderter Reihenfolge entnommen aus [HT98] Fig. 3).

wurden [Hen96, HT98], zu sehen. Die qualitative Ähnlichkeit der Kurven auf der linken und rechten Seiten ist bemerkenswert. Auch in den Experimenten aus der Gruppe von Toennies wurden multimodale Tröpfchengrößenverteilungen unter Expansionsbedingungen in Regime II und III des Phasendiagramms des Heliums gefunden, die sich in der logarithmischen Auftragung der Intensität bzw. der Besetzungswahrscheinlichkeit gegen die Anzahl der Heliumatome  $N$  als mehrere Peaks abheben. Während die scharfen Signale Beiträgen mit kleinerer mittlerer Tröpfchengröße zuzuordnen sind, entsprechen die linearen Signalabnahmen den Beiträgen mit großen Tröpfchengrößen. Dies ist mit der exponentiell abnehmenden Flanke hin zu größeren  $N$  letzterer Beiträge zu begründen.

Von Fuchs et al. [FFS<sup>+</sup>18b] wurde anhand der Halbwertsbreite der Gaußfunktionen im Vergleich mit Halbwertsbreiten von Rotationseinhüllenden verschiedener Rotatormodelle des Pc vermutet, dass die einzelnen Gaußfunktionen nicht mit der freien Rotation eines Pc-Solvatkomplexes vereinbar sind. Im Rahmen der vorliegenden Analyse zeigt sich jedoch, dass einerseits die Berücksichtigung multimodaler Tröpfchengrößenverteilungen

die Präsenz mehrerer Beiträge zur spektralen Bandenform ergibt. Andererseits wird aber auch klar, dass die Faltung der resultierenden Linienformfunktionen mit einer Rotationseinhüllenden der Beschreibung der Substruktur des elektronischen Bandenursprungs des Pc in superflüssigen Heliumtröpfchen unter variablen Expansionsbedingungen nicht im Wege steht. Vielmehr bekräftigt die Tatsache, dass eine einzige Rotationseinhüllende für die quantitative Analyse der in Abhängigkeit von der Tröpfchengröße vielfältigen spektralen Bandenformen der ZPL des Pc herangezogen werden kann, die freie Rotation des Pc in superflüssigen Heliumtröpfchen. Mit der genaueren Betrachtung dieser Rotationseinhüllenden und deren Implikationen bezüglich eines etwaigen Pc-Solvatkomplexes befasst sich der folgende Abschnitt.

### 6.3 Der Solvatkomplex des Pc in superflüssigen Heliumtröpfchen

Der Schlüssel zur Aufklärung der Mikrosolvatation des Pc in superflüssigen Heliumtröpfchen ist der Pc-Solvatkomplex. Mit den im vorangegangenen Abschnitt vorgestellten Ergebnissen wurde Zugang zu einer Rotationseinhüllenden desselben erhalten, welche die quantitative Beschreibung der spektralen Bandenform der ZPL des Pc ermöglicht. Diese soll nun im Hinblick auf die Struktur und Dynamik des Pc-Solvatkomplexes analysiert werden, um damit tiefere Erkenntnisse über die Mikrosolvatation des Pc in superflüssigen Heliumtröpfchen zu erlangen.

An dieser Stelle sei bemerkt, dass, wie schon bei der Analyse der hochaufgelösten Rotationssignatur des elektronischen Bandenursprungs des Pc in der Gasphase, aus der Anpassung der Rotationseinhüllenden nicht auf einzelne Atompositionen im Pc-Solvatkomplex geschlossen werden kann. Vielmehr ist das Ergebnis so zu interpretieren, dass die erhaltenen Rotationsparameter ein physikalisch sinnvolles Modell des Pc-Solvatkomplexes darstellen, welches dazu geeignet ist, die spektralen Signaturen des Pc in superflüssigen Heliumtröpfchen quantitativ zu beschreiben.

Die Rotationskonstanten der optimierten Rotationseinhüllenden (siehe rechte Seite der Abbildung 6.7) sind in Tabelle 6.5 aufgeführt. Demnach handelt es sich bei dem zugrunde liegenden Rotatormodell in beiden elektronischen Zuständen um einen symmetrischen Kreisel. Die Renormalisierungsfaktoren ( $RF = A_{\text{Gasphase}}/A_{\text{Heliumtröpfchen}}$ , B und C analog) zeigen an, dass die Renormalisierungsfaktoren für die A- und B-Rotationskonstante  $RF = 4.5$  ( $S_0$ ) bzw.  $RF = 4.7$  ( $S_1$ ) und für die C-Rotationskonstanten  $RF = 3$  ( $S_0$ ) bzw.  $RF = 2.9$  ( $S_1$ ) betragen. Diese Unterschiede in den Renormalisierungsfaktoren innerhalb eines elektronischen Zustands zeigen die nicht-planare sondern vielmehr sphärische Natur des Pc-Solvatkomplexes an. Dies wird auch anhand des A/C-Verhältnisses verdeutlicht, welches sich hier auf 1.3 ( $S_0$ ) bzw. 1.2 ( $S_1$ ) beläuft (vgl. sphärischer Kreisel:  $A/C = 1$  und planarer Rotator:  $A/C = 2$ ).

Für die weitere Analyse sei zunächst noch einmal Abbildung 6.7 betrachtet. Anhand der darin dargestellten schwarzen Punkte ist deutlich zu erkennen, dass das Rotatormodell in Form des Parameters  $A''$  einen erheblichen Einfluss auf die Güte der Linienformsimulationen zur Beschreibung der spektralen Bandenform des Pc in kleinen und großen Heliumtröpfchen ausübt. Die Veränderung der A-Rotationskonstanten von rechts (RM9) nach links (RM1) in Abbildung 6.7 symbolisiert einerseits die zunehmende Annäherung des Pc-Solvatkomplexes an einen sphärischen Rotator (vgl. Tabelle 6.2). Andererseits geht ganz allgemein eine Verkleinerung der Rotationskonstanten auch mit einer Zunah-



Tabelle 6.5: Rotationskonstanten und daraus berechnete Trägheitsmomente der optimalen Rotationseinhüllenden aus Abbildung 6.7 im Vergleich zu den Werten des Pc in der Gasphase (vgl. Tabelle 5.4) sowie Renormalisierungsfaktoren (RF).  $\Delta A/B/C$  sind die relativen Änderungen der Rotationskonstanten und  $\Delta I_{a/b/c}$  sind die absoluten Änderungen der Trägheitsmomente bei elektronischer Anregung.  $\Delta$ -Verhältnis ist der Betrag der jeweiligen relativen bzw. absoluten Änderung in Heliumtröpfchen geteilt durch denselben in der Gasphase.

	Gasphase	Heliumtröpfchen	RF
$A'' / 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$	299.03	66	4.5
$B'' / 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$	297.58	66	4.5
$C'' / 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$	149.30	50.3	3.0
$I_a'' / \text{amu}\text{Å}^2$	5637.4	$26 \cdot 10^3$	
$I_b'' / \text{amu}\text{Å}^2$	5664.9	$26 \cdot 10^3$	
$I_c'' / \text{amu}\text{Å}^2$	11291.1	$34 \cdot 10^3$	
$A' / 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$	298.05	63	4.7
$B' / 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$	297.83	63	4.7
$C' / 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$	149.11	51.8	2.9
$I_a' / \text{amu}\text{Å}^2$	5656.0	$27 \cdot 10^3$	
$I_b' / \text{amu}\text{Å}^2$	5660.2	$27 \cdot 10^3$	
$I_c' / \text{amu}\text{Å}^2$	11305.5	$33 \cdot 10^3$	
			$\Delta$ -Verhältnis
$\Delta A / \%$	-0.33	-4	12
$\Delta B / \%$	+0.08	-4	50
$\Delta C / \%$	-0.13	+3	23
$\Delta I_a / \text{amu}\text{Å}^2$	+19	$+1.0 \cdot 10^3$	53
$\Delta I_b / \text{amu}\text{Å}^2$	-5	$+1.0 \cdot 10^3$	200
$\Delta I_c / \text{amu}\text{Å}^2$	+14	$-1.0 \cdot 10^3$	71

me des Trägheitsmoments einher. Dies kann ausgehend vom 1-Schalenmodell ( $\text{Pc}@He_{48}$ ) entweder aus der Vergrößerung des Abstands der Heliumatome in der Solvatschale zu den Hauptträgheitsachsen des Pc oder aus der Anlagerung weiterer Heliumatome, wie beispielsweise für das 2-Schalenmodell (RM2,  $\text{Pc}@He_{150}$ ), resultieren. Letztere Möglichkeit erscheint plausibler, da ansonsten der Abstand zwischen Pc und den Heliumatomen der Solvathülle wesentlich größer als die typische van-der-Waals-Bindungslänge sein müsste. Infolgedessen spiegelt die Abszisse der linken Seite in Abbildung 6.7 die Verkleinerung des Pc-Solvatkomplexes von RM1 nach RM9 wider. Daraus wird ersichtlich, dass das 1-Schalenmodell (RM9) für die simultane Beschreibung der spektralen Bandenform des Pc in kleinen und großen Heliumtröpfchen nicht geeignet ist. Die Ursache dafür ist in der spektralen Separation des P- und R-Zweiges für dieses Rotatormodell zu suchen. Wie bereits anhand von Gleichung 5.10 erläutert und mithilfe von Abbildung 6.4 links oben anschaulich dargestellt, nimmt der spektrale Abstand zwischen P- und R-Zweig-Intensitätsmaximum mit steigender Größe der Rotationskonstanten zu. Die entsprechen-

de Rotationseinhüllende ergibt nach der Faltung mit einer Linienformfunktion nach dem Dispersion-Linienformmodell eine spektral breitere Linienform-Simulation verglichen mit Rotatormodellen, welche kleinere Rotationskonstanten aufweisen. Diese Linienform-Simulation ist dann zu breit, um das experimentelle Spektrum bei  $T_0 = 10.6$  K adäquat zu beschreiben und ergibt einen kleinen IQC-Wert in Abbildung 6.7. Eine analoge Argumentation wurde auch bereits bei der Betrachtung der Rotationseinhüllenden aus der Arbeit von Lehnig et al. [LSK<sup>+</sup>04] vorgebracht und in Panel c) der Abbildung 6.2 veranschaulicht. Das heißt, dass der Pc-Solvatkomplex aus mehr als einer Solvatschale bestehen muss, um auch die spektrale Bandenform des elektronischen Bandenursprungs des Pc in superflüssigen Heliumtröpfchen mit vergleichsweise kleiner mittlerer Tröpfchengröße wiedergeben zu können.

Wie kann man sich also den Pc-Solvatkomplex im elektronischen Grundzustand und im elektronisch angeregten Zustand vorstellen, der den Rotationskonstanten der optimalen Rotationseinhüllenden aus Tabelle 6.5 genügt?

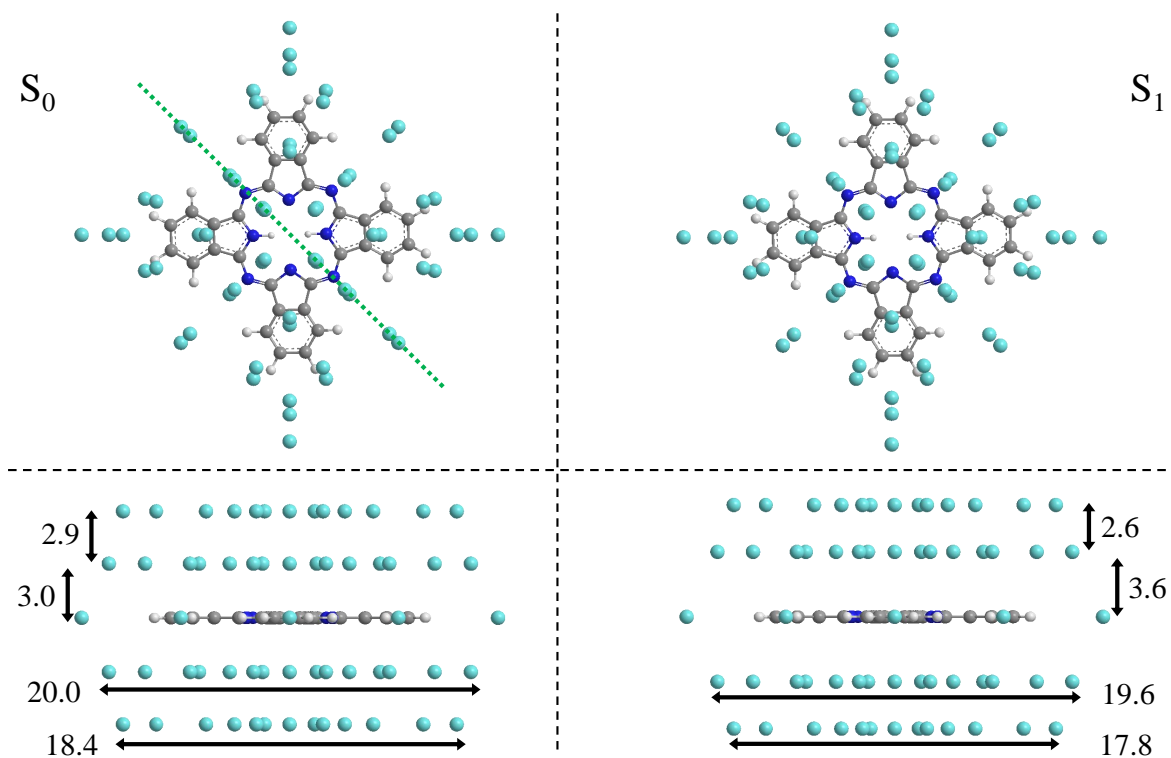


Abbildung 6.10: Struktur des Pc-Solvatkomplexes, der die Rotationskonstanten in Tabelle 6.5 im elektronischen Grundzustand (links) und elektronisch angeregten Zustand (rechts) ergibt. Oben ist die Draufsicht unten die zugehörige Seitenansicht nach Drehung um die NHHN-Achse des Pc gezeigt. Die gestrichelte grüne Linie auf der linken Seite markiert die Schnittebene für die Darstellung in Abbildung 6.11. Doppelpfeile geben Abstände in Å an.

Zur Beantwortung dieser Frage ist es hilfreich, die Rotationskonstanten des 2-Schalenmodells (Tabelle 6.2) mit denen aus Tabelle 6.5 zu vergleichen. Dabei fällt auf, dass letztere Werte für die A-, B- und C-Rotationskonstante etwas größer sind als jene des 2-Schalenmodells. Um dieser Diskrepanz Rechnung zu tragen, wurde ausgehend vom 2-Schalenmodell die Solvathülle des Pc in superflüssigem Helium kollektiv gestaucht.

Dazu wurde zunächst der Abstand der beiden Heliumschichten zur Pc-Ebene verringert. Darüber hinaus wurde die laterale Ausdehnung der äußeren Heliumschicht verkleinert, indem alle x-y-Koordinaten der darin befindlichen Heliumatome mit dem Kompressionsfaktor 0.922 multipliziert wurden. Diese Modifikationen des 2-Schalenmodells stellen eine Möglichkeit dar, die Rotationskonstanten des Pc-Solvatkomplexes, wie sie in Tabelle 6.5 aufgelistet sind, zu erhalten. Das zugehörige Strukturbild ist in Abbildung 6.10 auf der linken Seite dargestellt. Die Stauchungen des 2-Schalenmodells entspringen einer physikalischen Motivation. Diese liegt im Unterschied des Einflusses der Pc-He-Wechselwirkung bzw. der He-He-Wechselwirkung. Demnach wird die innere Heliumschicht hauptsächlich durch Erstere bestimmt, während die äußere Heliumschicht aufgrund ihres größeren Abstands zu Pc (5.9 Å) zwar immer noch von der Pc-He-Wechselwirkung dominiert wird, aber die He-He-Wechselwirkung etwas stärker ins Gewicht fällt als bei der inneren Heliumschicht. Deshalb nähert sich im Randbereich des Solvatkomplexes der Abstand der Heliumatome untereinander dem Gleichgewichtsabstand in flüssigem Helium ( $r_0 = 2.22$  Å [BS90, TV04]) an. Es ist außerdem bemerkenswert, dass das vorgestellte Modell des Pc-Solvatkomplexes im elektronischen Grundzustand, welches aus der Analyse experimenteller Spektren des Pc in superflüssigen Heliumtröpfchen gewonnen wurde, eine hohe Übereinstimmung mit der Vorhersage desselben mit den PIMC-Rechnungen aus der Gruppe von Whaley [WHKW05] aufweist. Dies ist in Abbildung 6.11 veranschaulicht. Dabei ist zu beachten, dass es sich bei dem Konturdiagramm um die radiale Dichteverteilung  $\rho(R,z)$  der Heliumatome handelt, welche über den Azimutwinkel gemittelt wurde. Mit  $z$  ist der Abstand senkrecht zur Pc-Ebene und mit  $R$  der radiale Abstand zum Schwerpunkt des Pc bezeichnet.

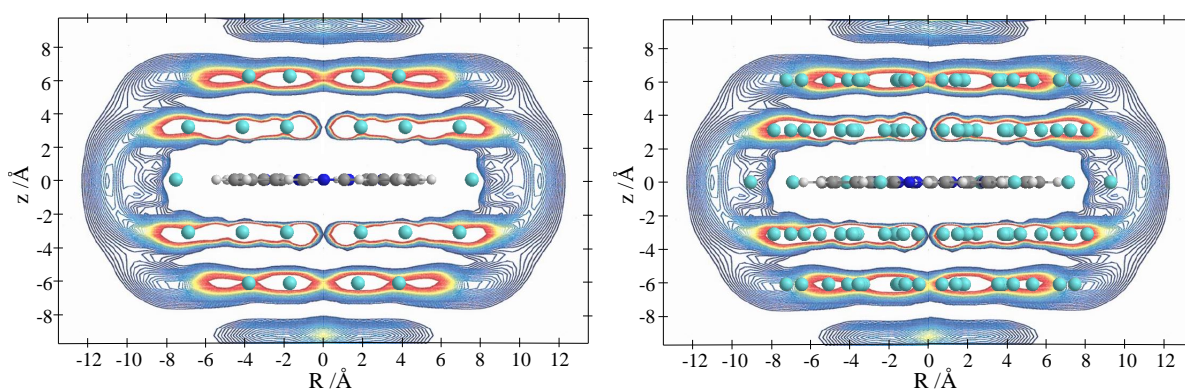


Abbildung 6.11: Zwei Ansichten des elektronischen Grundzustands des Pc-Solvatkomplexes (Links: Schnitt entlang der gestrichelten grünen Linie in Abbildung 6.10, Rechts: Seitenansicht aus Abbildung 6.10 mit 25°-Drehung um die c-Hauptträgheitsachse) aus der Analyse der experimentellen spektralen Bandenform des elektronischen Bandenursprungs des Pc überlagert mit der berechneten, radialen Heliumdichteverteilung (Konturdiagramm, rot = hohe Dichte, blau = niedrige Dichte) aus der PIMC-Rechnung von Whitley et al. [WHKW05] (vgl. Abbildung 3 *ibid.*).

Sowohl die PIMC-Rechnung als auch das gezeigte Modell des Pc-Solvatkomplexes geben die zwei Heliumschichten wie auch die etwas geringere laterale Ausdehnung der äußeren Heliumschicht wieder. Somit bestätigt die aus den experimentellen Spektren ermittelte Konfiguration des Pc-Solvatkomplexes die theoretische Vorhersage von Whitley et al.

[WHKW05]. Ferner wurden für die Analyse der spektralen Substruktur der ZPL des Pc keinerlei Dehnungseffekte berücksichtigt. Dies ist bemerkenswert, da die Wechselwirkung zwischen Pc und Helium ausschließlich auf London-Dispersion zurückzuführen ist. Auch für das bisher einzige Molekül mit hinsichtlich der Rotation linienaufgelöstem elektronischem Spektrum in superflüssigen Heliumtröpfchen, dem Glyoxal, wurden keine Hinweise auf Zentrifugalaufweitung gefunden. Hingegen wurden aus IR-spektroskopischen Untersuchungen verschiedener Spezies extrem große Dehnungskonstanten im Vergleich zum entsprechenden Molekül in der Gasphase erhalten [VTOV19]. Die hohe Übereinstimmung der Linienform-Simulationen mit den gemessenen Spektren (Abbildung 6.8 links) legt nahe, dass Dehnungseffekte nicht notwendigerweise zur Beschreibung der experimentellen spektralen Form des elektronischen Bandenursprungs des Pc in superflüssigen Heliumtröpfchen herangezogen werden müssen.

Neben den Rotationskonstanten des elektronischen Grundzustands ermöglicht die Messung von hochaufgelösten Fluoreszenzanregungsspektren auch die Bestimmung derselben im elektronisch angeregten Zustand. Letztere sowie die zugehörigen Trägheitsmomente sind ebenfalls in Tabelle 6.5 aufgeführt. Des Weiteren sind dort auch die relativen Änderungen der Rotationskonstanten ( $\Delta A = (A' - A'')/A''$ ,  $\Delta B$  und  $\Delta C$  analog) und die absoluten Änderungen der Trägheitsmomente ( $\Delta I_a = I_a' - I_a''$ ,  $\Delta I_b$  und  $\Delta I_c$  analog) bei elektronischer Anregung zu finden. Anhand dieser Daten lassen sich zahlreiche Informationen über die Dynamik des Pc-Solvatkomplexes beim Übergang vom  $S_0$ -Zustand in den  $S_1$ -Zustand ableiten. Es ist bemerkenswert, dass für die Rotationseinhüllende aus der Arbeit von Lehnig et al. [LSK<sup>+</sup>04] (siehe auch Panel a) in Abbildung 6.2) relative Änderungen der Rotationskonstanten ( $\Delta A = \Delta B = -4\%$ ,  $\Delta C = +3\%$ ) bei elektronischer Anregung gefunden wurden, die identisch zu denen aus vorliegender Arbeit sind. Bereits bei der Analyse der Rotationsstruktur des elektronischen Bandenursprungs des Pc in der Gasphase wurde die Sensitivität der spektralen Signaturen im Hinblick auf die Änderungen der Rotationskonstanten festgestellt. Diese schlägt sich auch in der spektralen Bandenform der Rotationseinhüllenden nieder. Die Rotationskonstanten des Pc-Solvatkomplexes im  $S_1$ -Zustand aus Tabelle 6.5 zeigen, dass es sich im Rahmen der Genauigkeit der Zahlenangaben auch im elektronisch angeregten Zustand um das Modell eines symmetrischen Rotators handelt.

Auf der rechten Seite von Abbildung 6.10 ist eine Möglichkeit des Pc-Solvatkomplexes dargestellt, welcher die Rotationskonstanten in Tabelle 6.5 repräsentiert. Die Struktur des Pc-Solvatkomplexes im  $S_1$ -Zustand wurde ausgehend vom elektronischen Grundzustand erhalten. Dabei wurde angenommen, dass die Anzahl der Heliumatome der Solvathülle identisch bleibt und keine Krümmung der Heliumschichten stattfindet. Unter diesen Prämissen wurde zunächst der Abstand der inneren Heliumschicht zur Pc-Ebene auf 3.6 Å erhöht. Gleichzeitig wurde der Abstand zwischen den Heliumschichten auf 2.6 Å verringert. Insgesamt wurde also die Ausdehnung der Solvathülle entlang der c-Hauptträgheitsachse von 11.8 Å im  $S_0$ -Zustand auf 12.4 Å im  $S_1$ -Zustand vergrößert, um der Abnahme der A- und B-Rotationskonstanten bei elektronischer Anregung Rechnung zu tragen. Um die Zunahme der C-Rotationskonstante im elektronisch angeregten Zustand zu beschreiben, wurde die laterale Ausdehnung der inneren Heliumschicht mittels eines Kompressionsfaktors von 0.98 und dieselbe der äußeren Heliumschicht mit einem Kompressionsfaktor von 0.89 eingeschränkt. Man beachte die Entwicklung der Kompressionsfaktoren mit zunehmendem Abstand von der Pc-Molekülebene. Im elektronischen Grundzustand beträgt derselbe für die äußere Heliumschicht im Abstand von 5.9 Å zu Pc 0.922. Im elektronisch angeregten Zustand für die innere Heliumschicht

bei  $3.6 \text{ \AA}$   $0.98$  und für die äußere Heliumschicht im Abstand von  $6.2 \text{ \AA}$  ist die Stauchung mit einem Kompressionsfaktor von  $0.89$  am größten. Ebenso wie bei der Ableitung der Struktur des Pc-Solvatkomplexes aus dem 2-Schalenmodell orientiert sich hier die qualitative Änderung der Heliumschichten im Vergleich zum elektronischen Grundzustand an dem zunehmenden Einfluss der He-He-Wechselwirkung bei größeren Abständen der Heliumatome zu Pc. Dadurch nähern sich die interatomaren Abstände der Heliumatome dem Gleichgewichtsabstand in flüssiger Phase ( $r_0 = 2.22 \text{ \AA}$ ) an. Anhand des Strukturbilds in Abbildung 6.10 wird ersichtlich, dass die elektronische Anregung des Pc hauptsächlich dazu führt, dass die Heliumatome der inneren Heliumschicht einen größeren Abstand zu Pc aufweisen. Diese Beobachtung ist Ausdruck der Ausdehnung der Elektronendichte des Pc durch den  $\pi^* \leftarrow \pi$ -Übergang senkrecht zur Molekülebene. Aufgrund der Heliophobie von Elektronen, wirkt sich dies infolgedessen in analoger Weise auf den vertikalen Abstand der inneren Heliumschicht aus. In theoretischen Untersuchungen wurde gezeigt, dass Elektronen in superflüssigen Heliumtröpfchen eine Kavität bzw. Blase (engl. bubble) umgibt, deren Durchmesser rund  $34 \text{ \AA}$  beträgt [RJ94, RJ95]. Der Grund dafür ist die starke Pauli-Repulsion zwischen dem freien Elektron und der Elektronendichte der Heliumatome. Diese Vorhersage wurde unter anderem bei Messungen von Henne et al. [HT98] (siehe auch [Nor01]) in superflüssigen Heliumtröpfchen bestätigt. Somit ist dieses Verhalten des Pc-Solvatkomplexes bei elektronischer Anregung ein Ausdruck der Repulsion zwischen Helium und der Elektronendichte des Moleküls.

### Rotation des Pc und des Pc-Solvatkomplexes im $S_0$ - und $S_1$ -Zustand

Es ist aufschlussreich, die relativen Änderungen der Rotationskonstanten sowie die absoluten Änderungen der Trägheitsmomente als Resultat des  $0_0^0$ -Übergangs mit denselben des Pc in der Gasphase zu vergleichen. Dies soll anhand von Tabelle 6.5 erfolgen. Daraus wird unter anderem ersichtlich, dass sich der Pc-Solvatkomplex als Konsequenz der elektronischen Anregung weiter an einen sphärischen Kreisel annähert, wie anhand des Verhältnisses der A- und C-Rotationskonstante ( $A/C = 1.2$ ) im Vergleich zum elektronischen Grundzustand ( $A/C = 1.3$ ) verdeutlicht wird.

Für Pc in der Gasphase sind die Beträge von  $\Delta A$ ,  $\Delta B$  und  $\Delta C$  bzw.  $\Delta I_a$ ,  $\Delta I_b$  und  $\Delta I_c$  um mindestens eine Größenordnung (siehe  $\Delta$ -Verhältnis in Tabelle 6.5) kleiner und auch die Vorzeichen unterscheiden sich für die mit den b- und c-Hauptträgheitsachsen assoziierten Größen. Ersteres wurde auch bei der Analyse der rotationsaufgelösten ZPL des Glyoxals von Pörtner et al. [PTV02] gefunden und mit der Pauli-Repulsion zwischen den Heliumatomen und der Elektronendichteverteilung begründet. Daneben wurde auch auf die hervorragende Eignung der Heliumumgebung als Sensor der Elektronendichteverteilung hingewiesen. Diese Eigenschaft bestätigt sich auch anhand der beschriebenen Diskrepanzen zwischen den Auswirkungen der elektronischen Anregung auf die Rotationskonstanten des Pc in der Gasphase und in superflüssigen Heliumtröpfchen. Dabei spielen die unterschiedlichen Bindungsverhältnisse innerhalb des Pc-Moleküls bzw. des Pc-Solvatkomplexes eine entscheidende Rolle. Beide Systeme sind einer identischen Änderung der Elektronendichteverteilung durch die Absorption eines Photons unterworfen, sofern die Heliumumgebung jene nur marginal stört. Im Pc-Molekül reagieren die über kovalente Bindungen verknüpften Atome auf die veränderte Elektronendichteverteilung, indem sich die Gleichgewichtsstruktur an dieselbe anpasst, um die Energie zu minimieren. Dabei wurde anhand der Analyse der Rotationssignatur des elektronischen Bandenursprungs sowie der Intensitätsverteilung der vibronischen Resonanzen des Pc in der

Gasphase gezeigt, dass diese Strukturänderung aufgrund elektronischer Anregung äußerst klein ist. Im Gegensatz dazu sind die Heliumatome der Solvatschale im Pc-Solvatkomplex nur über die relativ schwache London-Dispersions-Wechselwirkung an das Pc gebunden. Ändert sich nun die Elektronendichteverteilung des Pc im Pc-Solvatkomplex durch elektronische Anregung, so unterscheiden sich die flexibleren Bindungsabstände der Heliumatome in dieser modifizierten Elektronendichteverteilung in größerem Maß von denjenigen im elektronischen Grundzustand des Pc-Solvatkomplexes im Vergleich zu Pc in der Gasphase. Folglich spiegelt die Änderung der Rotationskonstanten bzw. der Trägheitsmomente des Pc-Solvatkomplexes die Änderung der Elektronendichteverteilung beim  $\pi^* \leftarrow \pi$ -Übergang des Pc wider. Die Heliumatome im Solvatkomplex dienen also aufgrund ihrer schwachen Bindung zum Dotanden und der heliophoben Natur der Elektronendichteverteilung als empfindlicher Sensor der Änderung derselben im Dotanden bei elektronischer Anregung. Über die Bestimmung der Rotationskonstanten des Solvatkomplexes im elektronisch angeregten Zustand wird somit experimenteller Zugang zu dieser Eigenschaft des Dotanden erlangt.

Abschließend seien noch zwei weitere Aspekte der optimalen Rotationseinhüllenden aus Abbildung 6.7 bzw. des Pc-Solvatkomplexes erwähnt. Zum einen ist in Abbildung 6.12 eine Rotationseinhüllende mit den Rotationskonstanten aus Tabelle 6.5 (Heliumtröpfchen) gezeigt, wobei anstatt des Voigt-Profiles mit  $\Delta\nu_L = 0.0015 \text{ cm}^{-1}$  und  $\Delta\nu_D = 0.0007 \text{ cm}^{-1}$  nur eine Lorentzbreite von  $0.0005 \text{ cm}^{-1}$  verwendet wurde.

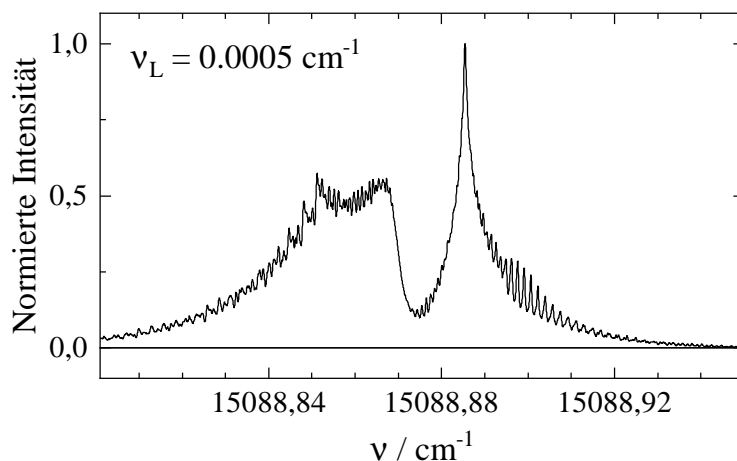


Abbildung 6.12: Rotationseinhüllende mit den Rotationskonstanten aus Tabelle 6.5 (Heliumtröpfchen) und einer Rotationstemperatur von 0.37 K. Im Unterschied zur Rotationseinhüllenden in Abbildung 6.7 wird hier ausschließlich eine Lorentzbreite von nur  $0.0005 \text{ cm}^{-1}$  berücksichtigt.

In der Abbildung ist zu erkennen, dass bei dieser verringerten Lorentzbreite eine regelmäßige Peakfolge im P- und Q-Zweig sowie der auslaufenden Flanke des R-Zweigs sichtbar wird. Diese Substrukturen stellen die spektral stark überlappenden Rotationsübergänge des Pc-Solvatkomplexes dar, wie sie in ähnlicher Weise auch bei Pc in der Gasphase gefunden wurden. Um eine höher aufgelöste Rotationssignatur des Pc-Solvatkomplexes in superflüssigen Heliumtröpfchen messen zu können, müsste also die spektrale Verbreiterung auf  $0.0005 \text{ cm}^{-1}$  oder weniger reduziert werden. Da die Lebensdauererweiterung des  $S_1$ -Zustands des Pc bereits dreimal so groß ist (siehe Tabelle 5.4), ist dies nicht möglich.

Zum anderen sei kurz auf den Vergleich zwischen dem Stark-Effekt zweiter Ordnung

des Pc in der Gasphase und demselben des Pc-Solvatkomplexes in superflüssigen Heliumtröpfchen [Fuc17, Fis23] hingewiesen. In Kapitel 5, Abschnitt 5.2.3 wurde gezeigt, dass der elektronische Bandenursprung des Pc in der Gasphase in einem Stark-Feld von 8 MV/m eine Blauverschiebung von ca. 18 MHz erfährt. Dies wurde mit einer Verringerung der mittleren Polarisierbarkeit des Pc bei elektronischer Anregung in Verbindung gebracht. Entsprechende Messungen in superflüssigen Heliumtröpfchen [Fuc17] ergaben hingegen eine Rotverschiebung ähnlichen Betrages bereits bei einer Stark-Feldstärke von nur rund 2 MV/m. In Heliumtröpfchen wäre demnach in einem Stark-Feld von 8 MV/m eine spektrale Verschiebung von rund 300 MHz zu erwarten. Dies legt nahe, dass die mittlere Polarisierbarkeit des Pc-Solvatkomplexes im  $S_1$ -Zustand größer ist als jene des  $S_0$ -Zustands. Außerdem ist der Betrag des Unterschieds der mittleren Polarisierbarkeiten in beiden elektronischen Zuständen des Pc-Solvatkomplexes in Heliumtröpfchen wesentlich größer als von Pc in der Gasphase. Eine mögliche Erklärung für diese Diskrepanzen in der Polarisierbarkeitsänderung bei elektronischer Anregung zwischen Pc in der Gasphase und dem Pc-Solvatkomplex in superflüssigen Heliumtröpfchen folgt obiger Argumentation der Strukturänderung des Pc bzw. des Pc-Solvatkomplexes. In Kapitel 5, Abschnitt 5.2.3 wurde die Änderung der mittleren Polarisierbarkeit anhand der einzelnen Komponenten des im Hauptträgheitsachsensystem des Pc diagonalen Polarisierbarkeitstensors diskutiert. Dabei wurde mithilfe des Stark-Effekts zweiter Ordnung sowie der Rotverschiebung des Pc-He<sub>1</sub>-Clusters festgestellt, dass  $\alpha_{aa}' \ll \alpha_{aa}''$ ,  $\alpha_{bb}' \approx \alpha_{bb}''$  und  $\alpha_{cc}' > \alpha_{cc}''$  für das Pc-Molekül gilt. Betrachtet man nun die Komponenten des Polarisierbarkeitstensors im Pc-Solvatkomplex, so dominiert der Einfluss der Solvathülle. Dies kann anhand von Abbildung 6.10 qualitativ nachvollzogen werden. Demnach komprimiert sich die Solvathülle minimal entlang der a- und b-Hauptträgheitsachse bei elektronischer Anregung, während sie sich senkrecht zur Pc-Ebene ausdehnt. Ersteres führt zu verringerten Polarisierbarkeitskomponenten in der Pc-Ebene, während zweiteres  $\alpha_{cc}' \gg \alpha_{cc}''$  zur Folge hat. Die Rotverschiebung im Stark-Feld legt nahe, dass die mittlere Polarisierbarkeit des  $S_1$  größer ist als jene des  $S_0$ . Folglich ist die Vergrößerung der Polarisierbarkeitskomponente entlang der c-Hauptträgheitsachse aufgrund der Ausdehnung der Solvathülle ausgeprägter als eine etwaige Verringerung der Komponenten in der Pc-Ebene. Es ist zudem zu erwarten, dass die mittlere Polarisierbarkeit des Pc-Solvatkomplexes insgesamt größer ist als für Pc ohne Solvathülle, da das System eine größere räumliche Ausdehnung aufweist. Infolgedessen ist der Betrag der Polarisierbarkeitsänderung im Vergleich zu Pc deutlich erhöht und führt zu einer signifikanten Stark-Verschiebung bereits bei wesentlich geringeren Stark-Feldstärken.

In diesem Abschnitt wurden anhand der optimalen Rotationseinhüllenden aus der quantitativen Analyse der tröpfchengrößenabhängigen spektralen Bandenform der ZPL des Pc in superflüssigen Heliumtröpfchen die Struktur und Dynamik des Pc-Solvatkomplexes detailliert diskutiert. Im nachfolgenden Abschnitt soll dieses Kapitel mit einer kurzen Betrachtung des Phänomens der Verschiebungsumkehr des elektronischen Bandenursprungs aus den in Abschnitt 6.1 vorgestellten Arbeiten zu Glyoxal, Tetracen, Porphin und Pc abgeschlossen werden.

## 6.4 Über die Verschiebungsumkehr in superflüssigen Heliumtröpfchen

Die hochauflösende elektronische Spektroskopie des Glyoxals [Pör00, PTV02], Tetracens [HLTV98, HLTVO2, PTVS12], Porphins [FFS<sup>+</sup>18a] und des Pc [LSK<sup>+</sup>04] wurde in Abschnitt 6.1 überblicksartig dargestellt. In tröpfchengrößenabhängigen Messungen wurde dabei eine Verschiebungsumkehr, also eine verringerte Rotverschiebung, der ZPL all dieser Dotanden mit zunehmender Tröpfchengröße gefunden. Außerdem wurde für Glyoxal eine spektrale Verbreiterung, jedoch für die übrigen Substanzen eine abnehmende spektrale Halbwertsbreite mit steigender mittlerer Tröpfchengröße festgestellt. Neben der Verschiebungsumkehr wurde für Porphin bei kleinen mittleren Tröpfchengrößen ein frequenzfester lorentzförmiger Peak in der spektralen Form des elektronischen Bandenursprungs erhalten. Zuletzt sei erwähnt, dass Tetracen und Pc eine Veränderung der Intensitätsverteilung ihrer jeweiligen Mehrfachpeakstruktur im elektronischen Bandenursprung bei zunehmender mittlerer Tröpfchengröße aufweisen. Zudem zeigt der  $\beta$ -Peak der ZPL des Tetracens eine frequenzfeste Substruktur auf einem spektral breiteren Signalbeitrag, der die tröpfchengrößenabhängige spektrale Verschiebung bedingt [PTVS12].

Es ist bemerkenswert, dass die Verschiebungsumkehr, welche den Vorhersagen des Dispersion-Linienformmodells widerspricht, für diese Dotanden in sehr unterschiedlichen Tröpfchengrößenbereichen beobachtet wurde. Glyoxal ist in Tröpfchen mit mittleren Größen zwischen  $2.8 \cdot 10^3 < N_{av} < 2.1 \cdot 10^4$  [Pör00], Tetracen zwischen  $8.1 \cdot 10^3 < N_{av} < 3.5 \cdot 10^7$  [PTVS12], Porphin zwischen  $6.9 \cdot 10^3 < N_{av} < 1.7 \cdot 10^4$  [FFS<sup>+</sup>18a] und Pc zwischen  $1.4 \cdot 10^4 < N_{av} < 10^7$  [SDHT01, LSK<sup>+</sup>04, FFS<sup>+</sup>18b] untersucht worden. Demnach sind die experimentellen Expansionsbedingungen für die Messungen an Glyoxal und Porphin in Regime I des Phasendiagramms des Heliums (vgl. Abbildung 3.5) angesiedelt, während diese Effekte bei Tetracen und Pc unter Expansionsbedingungen in Regime II und III beobachtet wurden. Daher besteht die Möglichkeit, dass auch die Tröpfchengrößenabhängigkeit der spektralen Bandenform des  $\beta$ -Peaks des Tetracens mit der etwaigen Multimodalität der Tröpfchengrößenverteilung zusammenhängt.

Besonderer Fokus sei im Folgenden auf die experimentell beobachtete Verschiebungsumkehr der verschiedenen Dotanden gelegt. Diese soll qualitativ anhand von Abbildung 6.13 erörtert werden. Dazu ist der hypothetische, generische Graph der Abhängigkeit der spektralen Verschiebung von der Tröpfchengröße eines Systems mit Verschiebungsumkehr in Abbildung 6.13 dargestellt. Der Bereich, in dem die nächste Umgebung des Dotanden in superflüssigen Heliumtröpfchen nicht als eine homogene Heliumdichte, sondern vielmehr durch die spezifischen Wechselwirkungen der einzelnen Heliumatome mit dem Dotanden und mit den übrigen Heliumatomen der Solvathülle zu beschreiben [Jor92, Jor95] ist, wird in Abbildung 6.13 nicht gezeigt. Dieser Bereich macht aufgrund der Abstandsabhängigkeit der London-Dispersions-Wechselwirkung ( $\propto \frac{1}{R^6}$ ) den Großteil der beobachteten spektralen Verschiebung aus.

In Abbildung 6.13 ist oben die schematische Auftragung der spektralen Verschiebung  $\Delta\nu$  gegen die Tröpfchengröße  $N$  zu sehen. Unterhalb von  $N_{turn}$  erfährt das Signal eine zunehmende Rotverschiebung bei steigender Tröpfchengröße bis zu einer maximalen spektralen Rotverschiebung. Ein ähnlicher Verlauf ist zu erwarten, wenn die spektrale Verschiebung durch die London-Dispersions-Wechselwirkung mit einer polarisierbaren Umgebung zustande kommt [SDHT01, DS01]. Allerdings konvergiert jene dann gegen  $\Delta\nu_\infty$ . Der empirische Befund zeigt jedoch, dass bei sich bei weiterer Zunahme der Tröpfchengröße über  $N_{turn}$  hinaus eine reduzierte Rotverschiebung (Verschiebungsumkehr) ergibt, welche



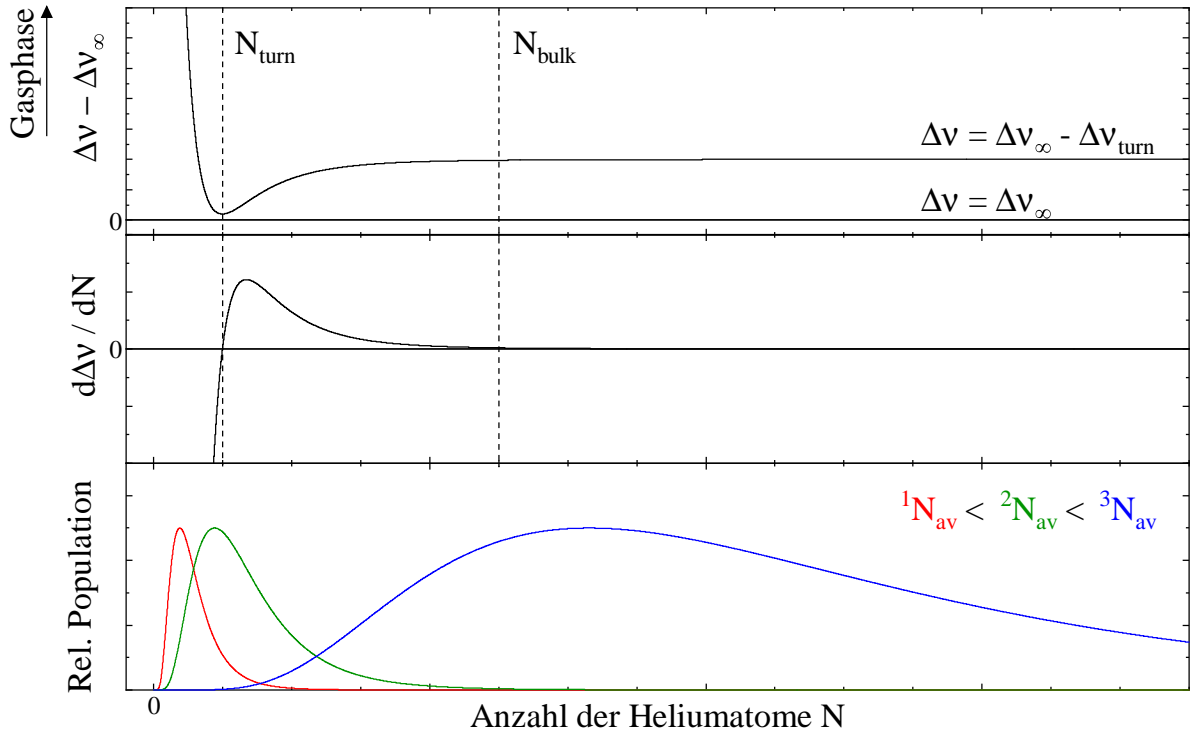


Abbildung 6.13: Schematische Darstellung der zu erwartenden  $\Delta\nu(N)$ -Abhängigkeit eines Systems mit Verschiebungsumkehr (oben), der zugehörigen Ableitung  $\frac{d\Delta\nu}{dN}$  und exemplarischer Tröpfchengrößenverteilungen für verschiedene mittlere Tröpfchengrößen. Die gestrichelte Vertikalen markieren das Minimum im oberen Panel bei  $N_{\text{turn}}$  sowie das Erreichen konstanter spektraler Verschiebung bei  $N_{\text{bulk}}$ .

letztlich gegen einen Grenzwert  $\Delta\nu_{\infty} - \Delta\nu_{\text{turn}}$  konvergiert. Dieser Grenzwert ist ab  $N_{\text{bulk}}$  erreicht. Im mittleren Panel ist die zugehörige Ableitung  $\frac{d\Delta\nu}{dN}$  eingezeichnet. Darin äußert sich  $N_{\text{turn}}$  als die Nullstelle der Funktion. Ab  $N_{\text{bulk}}$  verschwindet die Änderung der spektralen Verschiebung mit der Tröpfchengröße. Die Größe  $\frac{d\Delta\nu}{dN}$  ist ebenfalls nützlich bei der Betrachtung der tröpfchengrößenabhängigen spektralen Verbreiterung eines Signals in superflüssigen Heliumtröpfchen. Die spektrale Halbwertsbreite ergibt sich dabei aus der Fläche der  $\frac{d\Delta\nu}{dN}$ -Kurve zwischen  $N_{\frac{1}{2}k}$  (kleineres  $N$  bei halber Höhe der Tröpfchengrößenverteilung) und  $N_{\frac{1}{2}g}$  (größeres  $N$  bei halber Höhe der Tröpfchengrößenverteilung). Im untersten Panel sind drei Tröpfchengrößenverteilungen mit verschiedenen mittleren Tröpfchengrößen ( ${}^1N_{\text{av}} < {}^2N_{\text{av}} < {}^3N_{\text{av}}$ ) dargestellt. Anhand dieser Abbildung können einige der beobachteten spektralen Eigenschaften der ZPL der oben genannten Dotanden qualitativ nachvollzogen werden. In kleinen Tröpfchen ( ${}^1N_{\text{av}}$ ) unterhalb von  $N_{\text{turn}}$  ist  $|\frac{d\Delta\nu}{dN}|$  groß und nimmt bis  $N_{\text{turn}}$  ab. Dies bedingt eine asymmetrische spektrale Bandenform. Folglich ergibt sich im Tröpfchengrößenbereich bis  $N_{\text{turn}}$  mit zunehmender mittlerer Tröpfchengröße eine kleinere spektrale Verbreiterung und eine zunehmende Rotverschiebung hin zu  $\Delta\nu_{\infty}$ . Dies wurde bei Pc beobachtet und im Rahmen des Dispersion-Linienformmodells ( $\Delta\nu \propto \frac{1}{N}$ ) quantitativ beschrieben [SDHT01, DS01].

Liegt eine Tröpfchengrößenverteilung mit einer mittleren Tröpfchengröße in der Nähe von  $N_{\text{turn}}$  vor ( ${}^2N_{\text{av}}$ ), so resultiert ein spektral extrem scharfer Peak in der Linienformfunktion bei  $\Delta\nu = \Delta\nu_{\infty}$ , da dort  $|\frac{d\Delta\nu}{dN}| = 0$  gilt. Je nach Ausdehnung der Tröpfchengrößenverteilung

befindet sich dieser Peak auf einer (schmalen) asymmetrischen Linienformfunktion. Außerdem ist zunächst nur eine geringe spektrale Verschiebung des Signals mit zunehmender mittlerer Tröpfchengröße zu erwarten. Dies erinnert zum einen an den spektral scharfen lorentzförmigen Peak, der am elektronischen Bandenursprung des Porphins experimentell nachgewiesen wurde [FFS<sup>+</sup>18a] und zum anderen an die frequenzfeste Substruktur des  $\beta$ -Peaks der ZPL des Tetracens. Allerdings ist zu beachten, dass die Linienformfunktion mit dem spektral scharfen Peak bei  $\Delta\nu = \Delta\nu_\infty$  noch mit einer etwaigen Rotations-einhüllenden des Porphin- bzw. Tetracen-Solvatkomplexes gefaltet werden müsste, um die gemessene spektrale Bandenform wiederzugeben. Es ist jedoch ohne weitergehende Untersuchungen nicht zu erkennen, wie daraus die beobachteten spektrale Bandenformen hervorgehen könnten. Zwischen  $N_{\text{turn}}$  und  $N_{\text{bulk}}$  tritt eine abnehmende Rotverschiebung (Verschiebungsumkehr) mit steigender Tröpfchengröße ein. Ferner ist in diesem Bereich  $|\frac{d\Delta\nu}{dN}|$  größer als in der Nähe von  $N_{\text{turn}}$ , was in eine spektrale Verbreiterung des Signals resultiert. Dieses Verhalten wurde beim rotationsaufgelösten elektronischen Ursprung des Glyoxals in superflüssigen Heliumtröpfchen gefunden [Pör00, PTV02]. Außerdem könnte ein solcher Verbreiterungsmechanismus auch der Entwicklung der spektralen Bandenform des Tetracens unter Einbezug multimodaler Tröpfchengrößenverteilungen zugrunde liegen.

Ist die mittlere Tröpfchengröße größer als  $N_{\text{bulk}}$  ( ${}^3N_{\text{av}}$ ), so konvergiert die spektrale Verschiebung gegen einen Grenzwert, der um einen Betrag von  $\Delta\nu_{\text{turn}}$  oberhalb der maximalen Rotverschiebung  $\Delta\nu_\infty$  liegt. In der Auftragung von  $\frac{d\Delta\nu}{dN}$  gegen  $N$  äußert sich dies als Annäherung der Kurve an den Wert null. Dementsprechend führt die Tröpfchengrößenverteilung in diesem Bereich, trotz ihrer vergleichsweise großen Ausdehnung, zu nahezu identischen spektralen Verschiebungen über den ganzen Bereich der Verteilung. Dies bedingt eine abnehmende spektrale Verbreiterung und eine nur in geringem Ausmaß verringerte Rotverschiebung des Signals. Eine solche Situation ist für Pc in großen Tröpfchen zutreffend (vgl. experimentelle Spektren in Abbildung 6.8 und [FFS<sup>+</sup>18b]).

Aus der Betrachtung des hypothetischen  $\Delta\nu(N)$ -Verlaufs eines Systems mit Verschiebungsumkehr in Abbildung 6.13 wird also ersichtlich, dass verschiedene Szenarien hinsichtlich der inhomogenen Verbreiterung, also der Linienformfunktion in superflüssigen Heliumtröpfchen, aufgrund der Tröpfchengrößenverteilung denkbar sind. Diese sind auch zum Teil in den experimentellen Untersuchungen des Glyoxals, Tetracens, Porphins und des Pc erkennbar. Welches Szenario auf welchen Dotanden zutrifft, hängt dabei maßgeblich von zwei Faktoren ab. Einerseits variiert der in den tröpfchengrößenabhängigen Messungen abgetastete Tröpfchengrößenbereich für die unterschiedlichen Systeme. Andererseits ist auch zu erwarten, dass die Ausprägung der  $\Delta\nu(N)$ -Kurve für jeden Dotanden spezifisch ist.

Nach dieser rein empirischen Analyse der Tröpfchengrößenabhängigkeit der spektralen Verschiebung des elektronischen Bandenursprungs mitsamt der Verschiebungsumkehr, soll nun die physikalische Ursache der Letzteren diskutiert werden. Anhand der in Tabelle 6.6 gegenübergestellten photophysikalische Eigenschaften, können Gemeinsamkeiten und Unterschiede der betrachteten Dotanden identifiziert werden. Ferner beinhaltet die Tabelle eine Zusammenstellung der experimentellen spektralen Verschiebungen des  $0_0^0$ -Übergangs des jeweiligen Moleküls in der Gasphase, die durch Clusterbildung mit bis zu zwei Argon- oder Helium-Atomen zustande kommt. Darin ist zu erkennen, dass Glyoxal eine um drei Größenordnungen niedrigere Oszillatorenstärke als beispielsweise Porphin aufweist. Die Oszillatorenstärke des Porphins liegt wiederum eine Größenordnung unterhalb derjenigen des Tetracens und des Pc.

Tabelle 6.6: Photophysikalische Eigenschaften sowie spektrale Verschiebungen ( $\Delta\nu$  aus Gasphasenexperiment in Wellenzahlen, positiv für Blauverschiebung, negativ für Rotverschiebung) durch Clusterbildung des  $0_0^0$ -Übergangs der Dotanden, die mittels hochauflösender elektronischer Spektroskopie in superflüssigen Heliumtröpfchen untersucht wurden.

Merkmal	Glyoxal	Porphin	Tetracen	Pc
Lebensdauer / ns	2410 [a]	11 [d]	20 [g]	3.5 [k]
Oszillatorenstärke	$4 \cdot 10^{-5}$ [b]	0.01 [e]	0.11 [h]	0.4 [l]
$\Delta\nu(\text{Ar}_1\text{-Cluster})$	+15 [c]	+8 [f]	-43 [i]	-15.1 [m]
$\Delta\nu(\text{Ar}_2\text{-Cluster})$	-21 [c]	+13.3 [f]	-82 [i]	-29.8 [m]
$\Delta\nu(\text{He}_1\text{-Cluster})$	—	—	-3.5 [j]	-0.9 [k]
$\Delta\nu(\text{He}_2\text{-Cluster})$	—	—	-7 [j]	—

[a]: [BZL75], [b]: [McM41], [c]: [LFD92] insgesamt drei Isomere des  $\text{Ar}_1$ -Clusters mit einer Verschiebung von  $+15 \text{ cm}^{-1}$ ,  $+36 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $+75 \text{ cm}^{-1}$ , [d]: [EJ82], [e]: [EDGA71], [f]: [EJBY85], [g]: [AEJ81], [h]: [BL60], [i]: [BEJL92], [j]: [EAHJ01, WDW09], [k]: Diese Arbeit, [l]: für  $\text{ZnPc}$  in Lösung [EG70], [m]: [CYK00].

Es ist zudem auffällig, dass die Verschiebungsumkehr der ZPLs in der Serie Glyoxal, Porphin, Tetracen und Pc erst in immer größer werdenden Tröpfchen ( $N_{\text{av}} \approx 10^3$  bis  $N_{\text{av}} \approx 10^7$ ) beobachtet werden kann. Da die spektrale Rotverschiebung aufgrund von London-Dispersions-Wechselwirkung mit der Oszillatorenstärke (vgl. Gleichung 3.36) des betrachteten Übergangs zusammenhängt, liegt eine Korrelation zwischen der Oszillatorenstärke und der Tröpfchengröße, bei der die Verschiebungsumkehr zu messen ist, nahe. Demnach wird in Systemen mit großer Oszillatorenstärke die Entwicklung der spektralen Verschiebung mit der Tröpfchengröße zunächst von der London-Dispersions-Wechselwirkung zwischen der homogenen Heliumumgebung und dem Dotanden-Solvatkomplex bestimmt. Anhand der spektralen Rotverschiebung der van-der-Waals-Cluster des Tetracen und des Pc wird der Einfluss der Dispersions-Wechselwirkung deutlich (Tabelle 6.6). Dieser Beitrag nimmt aber mit zunehmender Tröpfchengröße in reziproker Abhängigkeit von  $N$  ab (vgl. qualitativ in Abbildung 6.13 oben vor  $N_{\text{turn}}$ ) und wird schließlich durch einen Beitrag verringerter Rotverschiebung dominiert (nach  $N_{\text{turn}}$ ). Von Letzterem ist ebenfalls zu erwarten, dass dieser für jeden Dotanden unterschiedlich stark ausgeprägt ist. Wenn die Oszillatorenstärke gering ist, so äußerte sich dies, je nach Größe des Beitrages der Verschiebungsumkehr, in Abbildung 6.13 als ein kleiner Wert von  $N_{\text{turn}}$ , da das Gleichgewicht zwischen beiden Beiträgen schon in kleineren Tröpfchen erreicht wird. Damit kann also die Korrelation zwischen der Tröpfchengröße, bei der die Verschiebungsumkehr beobachtet wurde, und der Oszillatorenstärke begründet werden. Um diese Hypothese zu stützen, bedarf es systematischer, tröpfchengrößenabhängiger Untersuchungen von Dotanden mit wohlbekannten Oszillatorenstärken. Dennoch bleibt weiterhin unklar, welcher Natur der Beitrag ist, der für die Verschiebungsumkehr verantwortlich ist.

Eine mögliche Erklärung könnte die Wechselwirkung zwischen dem jeweiligen Dotanden und Vortices sein. Vortices sind Quantenwirbel in denen der Drehimpuls einer Superflüssigkeit quantisiert ist (siehe Abschnitt 3.4). Dabei liegt ein Heliumdichtegradient vom Randbereich zum Zentrum der Vortex vor, ähnlich einem Strudel in klassischen Flüssigkeiten. In superflüssigen Heliumtröpfchen durchziehen eine oder mehrere

Vortex-Linien das Heliumtröpfchen. Es wurde theoretisch vorhergesagt [CAB<sup>+</sup>17] und experimentell gezeigt [GLV12], dass Fremdteilchen (Dotanden), die in das Heliumtröpfchen eingebettet worden sind, von einer Vortex „eingefangen“ werden können. Das bedeutet, dass sich der Dotand im Zentrum der Vortex-Linie befindet. Neben den etwaigen Auswirkungen auf die freie Rotation des Dotanden, spielt hier auch das Heliumdichteprofil der Vortex eine Rolle. So nimmt die Heliumdichte in der Vortex-Linie radial von außen nach innen ab. Das bedeutet, dass das von der Vortex eingefangene Teilchen einer niedrigeren Heliumdichte in nächster Umgebung ausgesetzt ist, als dies ohne die Vortex der Fall wäre. Anhand dieses qualitativen Bildes ist intuitiv zu erwarten, dass die Vortex-Dotand-Wechselwirkung zu einer Verringerung der spektralen Rotverschiebung, die durch die Nahordnung der Heliumatome verursacht wird, führen kann. Ob Vortices tatsächlich für die Verschiebungsumkehr verantwortlich sind, können nur quantitative Simulationen der tröpfchengrößenabhängigen hochauflösenden Spektren der betrachteten Dotanden zeigen.

Es lässt sich festhalten, dass die physikalische Ursache der Verschiebungsumkehr weiterhin unbekannt ist. Als hypothetischer Erklärungsansatz wurde die Wechselwirkung zwischen den Vortices in superflüssigen Heliumtröpfchen und dem Dotanden kurz angesprochen. Zudem wurde eine Korrelation der Tröpfchengröße, bei der die Verschiebungsumkehr zu messen ist, und der Oszillatorenstärke des beteiligten elektronischen Übergangs des Dotanden festgestellt. Überdies wurden anhand des generischen Verlaufs der  $\Delta\nu(N)$ -Kurve empirische Einzelheiten der tröpfchengrößenabhängigen spektralen Signaturen von Glyoxal, Porphin, Tetracen und Pc diskutiert. Aus diesen Betrachtungen ergibt sich, dass der systematischen, tröpfchengrößenabhängigen Messung von spektralen Halbwertsbreiten sowie Frequenzpositionen mit hoher spektraler Auflösung eine Schlüsselrolle bei der Erforschung der spektroskopischen Effekte in superflüssigen Heliumtröpfchen zukommt. Es ist zu erwarten, dass eine Ausweitung der experimentellen Anstrengungen im Hinblick auf die eingesetzten Tröpfchengrößenbereiche und der untersuchten Dotanden ein umfassenderes empirisches Bild von der Verschiebungsumkehr bzw. der  $\Delta\nu(N)$ -Kurve liefert. Diese kann dann als Referenz etwaiger theoretischer Ansätze eines physikalischen Modells zur quantitativen Beschreibung der Verschiebungsumkehr dienen.

## 6.5 Kurzzusammenfassung

In diesem Kapitel wurde anhand mehrerer Beispiele gezeigt, wie aus dem Vergleich zwischen den Ergebnissen der hochauflösenden Fluoreszenzanregungsspektroskopie des Pc in der Gasphase und komplementären Resultaten des Pc in superflüssigen Heliumtröpfchen neue Erkenntnisse über heliuminduzierte spektrale Charakteristika und deren physikalische Grundlagen abgeleitet werden können. Des Weiteren wurde die quantitative Analyse der tröpfchengrößenabhängigen spektralen Bandenform des elektronischen Bandenursprungs des Pc in superflüssigen Heliumtröpfchen vorgestellt. Jene basiert auf der Idee, die spektrale Bandenform als Verknüpfung von multimodalen Tröpfchengrößenverteilungen mit einer Rotationseinhüllenden des Pc-Solvatkomplexes zu beschreiben. Die multimodalen Tröpfchengrößenverteilungen erklären dabei die Abhängigkeit der spektralen Bandenform von den Expansionsbedingungen im Heliumtröpfchen-Experiment. Mithilfe eines empirischen Linienformmodells wurde die Verschiebungsumkehr in die Linienformanalyse implementiert. Jedoch bleibt die Frage nach der physikalischen Ursache der Verschiebungsumkehr weiterhin offen. Eine übergreifende Betrachtung der bisher

veröffentlichten tröpfchengrößenabhängigen spektralen Charakteristika verschiedener Dotanden diene als Sammlung und Verknüpfung der beobachteten Trends anhand eines generischen Kurvenverlaufs der spektralen Verschiebung in Abhängigkeit von der Tröpfchengröße. Aus der Rotationseinhüllenden des Pc-Solvatkomplexes, die der Analyse aller tröpfchengrößenabhängigen Messungen des Pc zugrunde liegt, wurde eine Vielzahl an Informationen über die Struktur und Dynamik des Pc-Solvatkomplexes in zwei elektronischen Zuständen erhalten. Der gefundene Pc-Solvatkomplex weist darüber hinaus hohe Übereinstimmung mit theoretischen Vorhersagen [WHKW05] auf. Insgesamt konnten also aus der quantitativen Analyse tröpfchengrößenabhängiger Messungen in superflüssigen Heliumtröpfchen im Verbund mit den im Rahmen dieser Arbeit bestimmten Eigenschaften des Pc in der Gasphase neue Erkenntnisse über die Mikrosolvatation des Pc in superflüssigen Heliumtröpfchen erlangt werden.



# 7 Der $\text{Pc}-(\text{H}_2\text{O})_1$ -Cluster im Molekularstrahl

Dieses Kapitel befasst sich mit dem Wassercluster des Pc. Der  $\text{Pc}-(\text{H}_2\text{O})_1$ -Cluster stellt den ersten fundamentalen Schritt der Solvation des Pc in Wasser auf molekularer Ebene dar. Die Wechselwirkung des Pc mit einem Wassermolekül wird nicht wie bei Pc und Helium ausschließlich durch London-Dispersionswechselwirkung, sondern auch durch die Bildung von Wasserstoffbrücken zwischen den Wasserstoffatomen des  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküls und den Stickstoffatomen des Pc bestimmt. Folglich handelt es sich bei diesem System ebenfalls um einen van-der-Waals-Cluster, jedoch mit anderen Einflüssen auf die Bindungssituation. Bei der Untersuchung von Clustern jedweder Natur und der zugrunde liegenden Wechselwirkungen spielt die Aufklärung der Clusterstruktur, also der Konstitution des Clusters, eine entscheidende Rolle. In den nachfolgenden Abschnitten werden daher nach einem kurzen Überblick über bisherige Arbeiten zu  $\text{Pc}-(\text{H}_2\text{O})$ -Clustern die spektralen Signaturen im Fluoreszenzanregungsspektrum dieses Systems mit besonderem Augenmerk auf der Struktur des Clusters analysiert. Dabei werden zuerst vibronische Banden und Beiträge heißer Banden diskutiert, bevor im Anschluss auf das hochaufgelöste Spektrum des elektronischen Bandenursprungs des  $\text{Pc}-(\text{H}_2\text{O})_1$ -Clusters im Molekularstrahl eingegangen wird. Abschließend soll dann die Stark-Spektroskopie dieses van-der-Waals-Clusters betrachtet werden.

## 7.1 Bekanntes und Unbekanntes über Pc-Wassercluster

Der aktuelle Stand der Forschung an den Wasserclustern des Pc ist hauptsächlich drei Artikeln zu entnehmen. Einer davon beschäftigt sich unter anderem mit dem van-der-Waals-Cluster des Pc in der Gasphase im Verbund mit einer Normalmodenanalyse und Berechnungen der Clusterstruktur anhand eines klassischen, auf empirischen Parametern basierenden Atom-Atom-Wechselwirkungspotentials [MB87b]. Die beiden anderen, aktuelleren Arbeiten behandeln die Spektroskopie des  $\text{Pc}-(\text{H}_2\text{O})_1$ -Clusters eingebettet in superflüssigen Heliumtröpfchen [FSL<sup>+</sup>19, FS23] und quantenchemische Rechnungen des Systems in der Gasphase [FSL<sup>+</sup>19].

Die Untersuchung von Menapace et al. [MB87b] basiert auf einem ähnlichen experimentellen Ansatz wie in der vorliegenden Arbeit, jedoch mit wesentlich geringerer spektraler Auflösung. Darin wurde Pc in einer Düsenstrahlexpansion mit Helium als Trägergas und einer geringen Beimischung von verschiedenen Molekülen, darunter auch Wasser, gekühlt. Fluoreszenzanregungsspektren wurden dann ohne Skimmer in geringem Abstand zur Düsenöffnung mit einem gepulsten Farbstofflaser gemessen. Die experimentellen Bedingungen in [MB87b] erlauben die Messung vibronischer Banden, aber nicht eine weitergehende Analyse der Rotationsfreiheitsgrade, da die spektrale Linienbreite von der Bandbreite des gepulsten Lasers und vom Dopplereffekt dominiert wird (vgl. auch Kapitel 5, Abschnitt 5.2 z.B. Abbildung 5.11). Dabei wurde ein intensives Signal rotverschoben zum elektronischen Bandenursprung des Pc gefunden (vgl. 7.2), welches dem elektronischen

Bandenursprung des  $\text{Pc}-(\text{H}_2\text{O})_1$ -Clusters zuzuordnen ist. Auf der hochfrequenten Seite desselben wurden vier deutlich schwächeren Signale gemessen, welche in [MB87b] mit vibronischen Banden des  $\text{Pc}-(\text{H}_2\text{O})_1$ -Clusters in Verbindung gebracht worden sind. Diese Zuordnung stützt sich dabei im Wesentlichen auf die Normalmodenanalyse des Pc in [MB87b], wonach drei dieser Signale Anregungen bzw. Obertöne der Schmetterlings-Mode A (vgl. Tabelle 5.1) und eines den ersten Oberton der Regenschirmmode B darstellen. Die Schwingungsmoden A und B, die in der  $D_{2h}$ -Punktgruppe des Pc wie  $b_{1u}$  transformieren, entsprechen in der höchstmöglichen Symmetrie des  $\text{Pc}-(\text{H}_2\text{O})_1$ -Clusters ( $C_{2v}$ ) totalsymmetrischen Schwingungen [MB87b]. Folglich sollten die Fundamentale dieser Moden des Wasserclusters im Gegensatz zu Pc gemäß den Auswahlregeln erlaubt sein. Außerdem ist die Laserintensität im Experiment von Menapace et al. verglichen mit derselben in vorliegender Arbeit sehr hoch, was für die Detektion der vibronischen Banden mit niedriger Oszillatorenstärke im Vergleich zum elektronischen Bandenursprung vorteilhaft ist. Insofern wirft die Zuordnung der Signale in [MB87b] die Frage auf, warum nur der Oberton der Regenschirmmode, aber nicht deren Fundamentale sichtbar ist. Basierend auf empirischen Atom-Atom-Potentialen wurde in [MB87b] der einzige gemessene elektronische Bandenursprung des  $\text{Pc}-(\text{H}_2\text{O})_1$ -Clusters der Konstitution zugeordnet, in der das Wassermolekül über der Pc-Ebene liegt und zwei Wasserstoffbrückenbindungen zu den zentralen unprotonierten Pyrrol-Stickstoffatomen ausbildet. Diese Struktur wird im Folgenden auch als Center-Cluster bezeichnet. Es sei angemerkt, dass sich die Schwingungsanalyse maßgeblich auf die Form der zugrunde liegenden Potentiale stützt. Davon unabhängige Informationen über die Struktur des Systems wären hingegen aus der Betrachtung der Rotationsfreiheitsgrade mit den entsprechenden Rotationskonstanten zu erlangen, welche aber bei Menapace et al. [MB87b] experimentell nicht zugänglich waren (vide supra).

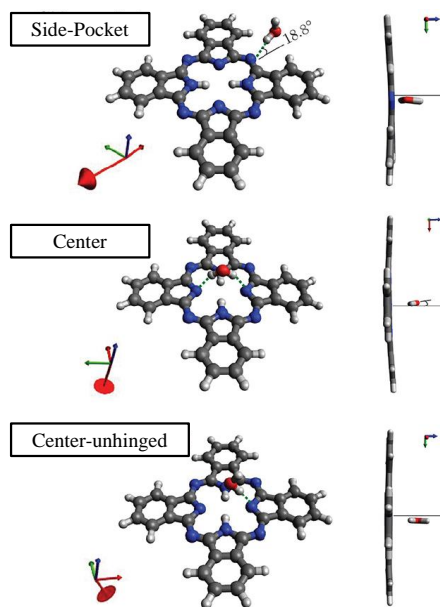


Abbildung 7.1: Drei Strukturisomere des  $\text{Pc}-(\text{H}_2\text{O})_1$ -Clusters in der Gasphase nach quantenchemischen Rechnungen. Das Koordinatensystem links unten zeigt jeweils die Hauptträgheitsachsen sowie die Orientierung des elektrischen Dipolmoments (Pfeil mit rotem Konus als Spitze). Nach [FSL<sup>+</sup>19].

Im Gegensatz zum einzelnen elektronischen Bandenursprung in der Gasphase in [MB87b], wurden in Heliumtröpfchen insgesamt sechs verschiedene  $0_0^0$ -Übergänge von Wasserclus-



tern des Pc mit 1:1-Stöchiometrie gefunden [FS23]. Drei davon treten spektral rotverschoben [FSL<sup>+</sup>19] und drei weitere spektral blauverschoben [FS23] zum entsprechenden Signal des Pc ohne Wasserzugabe in superflüssigen Heliumtröpfchen auf. Es ist zu betonen, dass in Heliumtröpfchen eine eindeutige Aufklärung der Stöchiometrie von Clustern mittels Poisson-Statistik [LST95, HMTV96, HLTV98] erreicht werden kann. Demnach sind die sechs elektronischen Ursprünge auf 1:1-Cluster zwischen Pc und H<sub>2</sub>O zurückzuführen [FS23]. Darüber hinaus wurden in [FSL<sup>+</sup>19] quantenchemische Rechnungen (DFT/BP86-D2 und MP2, Basissatz jeweils: aug-cc-pVDZ) des Pc-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>-Clusters in der Gasphase durchgeführt. Die theoretische Behandlung ergab insgesamt drei Clusterkonstitutionen, die in Abbildung 7.1 verbildlicht sind. Diese werden in der Reihenfolge abnehmender Stabilität als Side-Pocket-, Center- und Center-unhinged-Cluster bezeichnet [FSL<sup>+</sup>19].

Tabelle 7.1: Rotationskonstanten in  $10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ , daraus berechneter Inertialdefekt  $\Delta I''$  in  $\text{amu}\text{\AA}^2$  und Asymmetrie-Parameter  $\kappa''$ , Komponenten des permanenten elektrischen Dipolmoments (Koordinatensystem siehe Abbildung 7.1) und dessen Betrag in Debye im elektronischen Grundzustand der drei Strukturisomere des Pc-Wasserclusters in der Gasphase aus quantenchemischen Rechnungen (siehe auch Tabelle 2 in [FSL<sup>+</sup>19]).

Bezeichnung	$A''$	$B''$	$C''$	$\Delta I''$	$\kappa''$	$\mu_a$	$\mu_b$	$\mu_c$	$ \mu $
Side-Pocket	292.9	264.4	139.4	-38	0.629	-2.05	0.24	0.73	2.19
Center	290.4	288.8	147.6	-221	0.978	0.19	0.00	-2.21	2.22
Center-unhinged	287.7	287.1	146.9	-256	0.991	0.27	-0.06	-1.81	1.84

Das überraschende Ergebnis dieser quantenchemischen Rechnungen ist, dass die Side-Pocket-Struktur die stabilste Konstitution des Pc-Wasserclusters darstellt. Der Energieunterschied zu den beiden anderen Konstitutionen beträgt rund  $600 \text{ cm}^{-1}$ , während sich dieser zwischen Center- und Center-unhinged-Struktur auf nur rund  $40 \text{ cm}^{-1}$  beläuft und damit kaum signifikant ist. Obwohl der Side-Pocket-Cluster nur eine H-Brücke aufweist, ist diese Konstitution stabiler als jene mit zwei Wasserstoffbrückenbindungen in der Center-Anordnung. Mögliche Erklärungen dafür sind zum einen die Länge der H-Brücken (Side-Pocket:  $1.9 \text{ \AA}$ , Center: jeweils  $2.2 \text{ \AA}$  [FSL<sup>+</sup>19]) und zum anderen in der London-Dispersionswechselwirkung zwischen den freien Elektronenpaaren des Sauerstoffatoms im Wassermolekül und den Tetrabutadien-Einheiten in der Peripherie des Pc-Rings, welche nur im Side-Pocket-Cluster vorliegt, zu suchen. Das Ergebnis der quantenchemischen Rechnungen in Referenz [FSL<sup>+</sup>19] im Hinblick auf das stabilste Strukturisomer des Pc-Wasserclusters steht im Widerspruch zu den oben erwähnten Resultaten von Menapace et al. [MB87b]. Neben der Bindungsenergie unterscheidet die drei Strukturisomere auch das resultierende Rotatormodell, welches sich aus den berechneten Rotationskonstanten (Tabelle 7.1) ergibt. Dies soll wie in [FSL<sup>+</sup>19] anhand des Asymmetrie-Parameters  $\kappa$  nach Gleichung 3.11 deutlich gemacht werden. Dieser beträgt für das Side-Pocket-Isomer  $\kappa = 0.629$  und für das Center- bzw. Center-unhinged-Isomer  $\kappa = 0.978$  bzw.  $0.991$ . Folglich sind letztere Isomere nahezu symmetrische Kreisel, während das Side-Pocket-Strukturisomer einen asymmetrischen Rotator darstellt. Es ist weiterhin zu bemerken, dass sich die drei berechneten Strukturisomere hinsichtlich der Orientierung des permanenten elektrischen Dipolmoments voneinander abgrenzen. Während jenes in der Side-Pocket-Konstitution nahezu entlang der a-Hauptträgheitsachse, also koplanar zur Pc-Ebene, liegt, steht es in der Center- und Center-unhinged-Anordnung annähernd

senkrecht auf dieser Ebene. Das wird durch die rote Linie mit dem Konus an der Spitze in Abbildung 7.1 angedeutet. Das permanente elektrische Dipolmoment wird weiter unten in Abschnitt 7.4 bei der Diskussion der Stark-Spektroskopie des Pc-Wasserclusters eine wichtige Rolle spielen.

Insgesamt bleibt festzuhalten, dass sich bisher kein einfaches Verständnis der Struktur des  $\text{Pc}-(\text{H}_2\text{O})_1$ -Clusters ergibt. Vielmehr ist unklar, wie die Diskrepanz zwischen der Anzahl der elektronischen Bandenursprünge des Wasserclusters des Pc in superflüssigen Heliumtröpfchen (sechs), in der Gasphase (eins) und den berechneten Strukturisomeren (drei) zustande kommt. Dabei ist zu bemerken, dass den beiden experimentellen Ansätzen unterschiedliche Bildungsmechanismen zugrunde liegen, deren Auswirkungen in quantenchemischen Rechnungen nicht berücksichtigt werden. So stellt beispielsweise die Zuordnung der sechs  $0_0^0$ -Übergänge in superflüssigen Heliumtröpfchen zu Konstitutionsisomeren des Pc-Wasserclusters aufgrund des unbekanntes Einflusses der Heliumumgebung der Dotanden auf die Clusterbildung eine große Herausforderung dar [FS23]. Infolgedessen ist es nötig, die Struktur des  $\text{Pc}-(\text{H}_2\text{O})_1$ -Clusters in der Gasphase zu bestimmen, um etwaige Einflüsse des superflüssigen Heliums von molekülspezifischen Charakteristika in den Spektren unterscheiden zu können. Wie die oben betrachteten Arbeiten zeigen, ist jedoch offen, ob der elektronische Bandenursprung des  $\text{Pc}-(\text{H}_2\text{O})_1$ -Clusters in der Gasphase der Center- (vgl. [MB87b]) oder der Side-Pocket-Konstitution (stabilstes Isomer [FSL<sup>+</sup>19]) zuzuordnen ist. Diese Problematik kann mithilfe von Informationen über die Rotationsfreiheitsgrade der Clusterisomere aus hochauflösender elektronischer Spektroskopie adressiert werden. Das soll im Folgenden nach einer überblicksartigen Betrachtung des Fluoreszenzanregungsspektrums des  $\text{Pc}-(\text{H}_2\text{O})_1$ -Clusters im Molekularstrahl diskutiert werden.

## 7.2 Das Fluoreszenzanregungsspektrum in der Übersicht

In Kapitel 4, Abschnitt 4.1 wurde erläutert, mit welchen experimentellen Feinheiten der mit Pc eingesäte Trägergas-Molekularstrahl um eine weitere Komponente erweitert werden kann. Abbildung 7.2 zeigt das bereits bekannte Fluoreszenzanregungsspektrum des Pc unter Verwendung von Helium oder Argon als Trägergas (Panel a und d). Dazwischen sind zwei Spektren des Pc mit Helium (Panel b) bzw. Argon (Panel c) als Trägergas jeweils mit einer kleinen Beimischung an Wasser dargestellt. Es sei zunächst Panel b) im Vergleich zu Panel a) betrachtet. Darin wird deutlich, dass die Zugabe von Wasser zum Trägergas Helium fünf spektral scharfe Signale auf der niederfrequenten Seite des elektronischen Bandenursprungs des Pc hervorbringt, die ohne die Beimischung von Wasser nicht vorhanden sind. Die zugehörigen Wellenzahlen und relativen Intensitäten bezogen auf den  $0_0^0$ -Übergang des Pc sind in Tabelle 7.2 aufgeführt. Die bei weitem intensivste Resonanz dieser fünf Signale bei  $15064.032(3) \text{ cm}^{-1}$  wird in Anlehnung an Menapace et al. [MB87b] dem elektronischen Bandenursprung des  $\text{Pc}-(\text{H}_2\text{O})_1$ -Clusters zugeordnet. Demnach führt die Anlagerung des Wassermoleküls an das Pc-Molekül in der Gasphase zu einer spektralen Rotverschiebung von  $67.69(7) \text{ cm}^{-1}$ . Die Intensität dieses Signals beträgt rund 14 % des elektronischen Bandenursprungs des Pc. Wie anhand der Gegenüberstellung der im Molekularstrahl experiment von Menapace et al. [MB87b] beobachteten Resonanzfrequenzen in Tabelle 7.2 ersichtlich wird, treten Diskrepanzen zwischen den absoluten und den relativen Positionen der Signale aus [MB87b] mit den hier gemessenen Werten auf. Dies betrifft am deutlichsten den elektronischen Bandenursprung des  $\text{Pc}-(\text{H}_2\text{O})_1$ -Clusters und die relative spektrale Verschiebung des Signals bei  $15089.93(2) \text{ cm}^{-1}$ . Die hier angegebenen absoluten Positionen wurden mithilfe von mehreren Messungen, auch mit kleinerer Schrittweite

(50 MHz), dem simultan aufgezeichneten Iod-Absorptionsspektrum (siehe auch Kapitel 4.1) und dem Vergleich mit der Literatur [SR05] auf absolute Werte kalibriert.

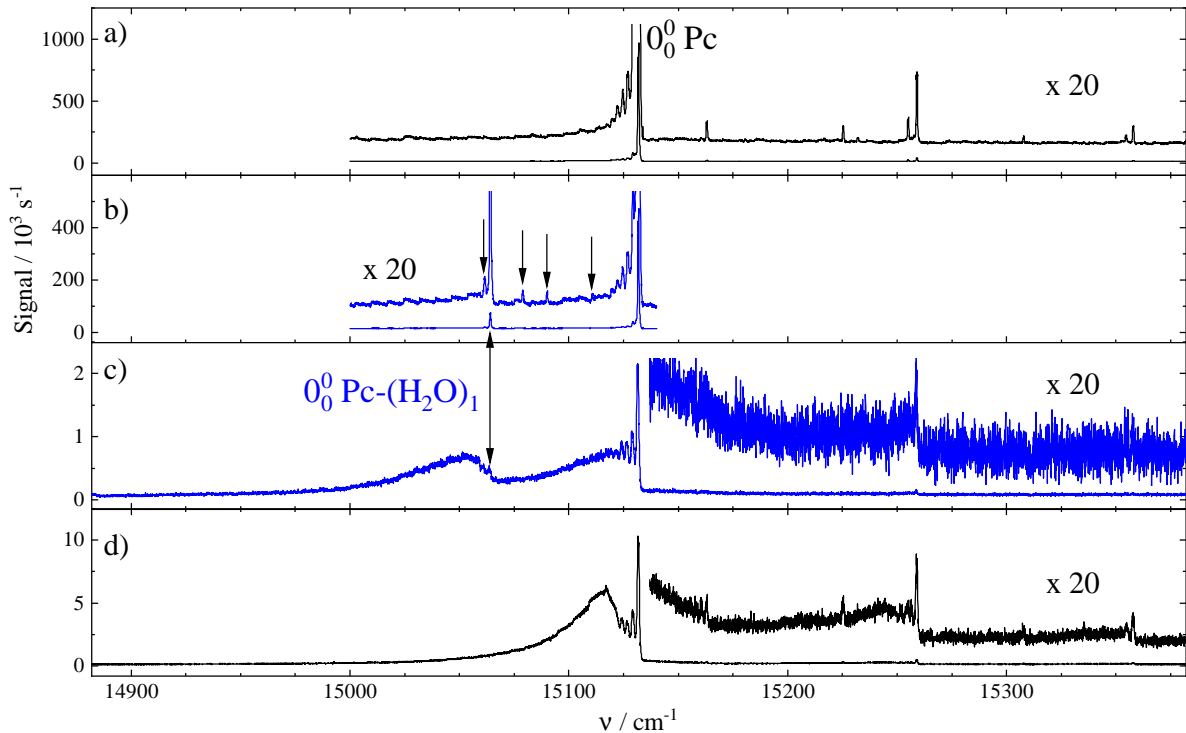


Abbildung 7.2: Vergleich des Fluoreszenzanregungsspektrums des Pc im Molekularstrahl mit (blaue Kurven in Panel b und c) und ohne (schwarze Kurven in Panel a und d) Beimischung von Wasser im Trägergas (Panele a und b: Helium, Panele c und d: Argon).  $0_0^0$  bezeichnet elektronische Bandenursprünge. Die Intensitäten in ausgewählten Spektralbereichen sind um den Faktor 20 vergrößert dargestellt. Die Pfeile markieren spektral scharfe Signale, die nur durch Wasserzugabe messbar sind. Der Doppelpfeil hebt den elektronischen Bandenursprung des Wasserclusters des Pc hervor. Experimentelle Bedingungen für Spektren in den Panelen a und d siehe Abbildung 5.1.

Panel b)  $P_{\text{He}+\text{H}_2\text{O}} = 30 \text{ bar}$ ,  $T_D = 510 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $I_L = 2.5 \text{ mW}$ ,  $d_D \approx 25 \text{ } \mu\text{m}$ ,  $\Delta x_{DL} = 6 \text{ mm}$ ,  $\Delta\nu = 2 \text{ GHz}$ , ohne Skimmer, mit NIR-Filter.

Panel c):  $P_{\text{Ar}+\text{H}_2\text{O}} = 190 \text{ mbar}$ ,  $T_D = 455 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $I_L = 1.5 - 3.5 \text{ mW}$  (Anfang bis Ende),  $d_D \approx 200 \text{ } \mu\text{m}$ ,  $\Delta x_{DS} = 35 \text{ mm}$ ,  $\Delta\nu = 2 \text{ GHz}$ , mit Skimmer.

In einer Arbeit aus der Gruppe von Bernstein [BLS84] wird darauf verwiesen, dass die absolute Unsicherheit der Wellenzahlenachse zu  $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$  aus der Reproduzierbarkeit der Wellenlängenanzeige des gepulsten Farbstofflasers abgeschätzt werden kann. Eine externe Kalibrierung wurde nicht durchgeführt. Demnach ist die Ursache der Diskrepanz in den hier gemessenen Wellenzahlenpositionen und denen von Menapace et al. [MB87b] vermutlich auf die zu große Ungenauigkeit der absoluten Wellenlängenachse des darin verwendeten gepulsten Farbstofflasers zurückzuführen. Das Signal bei  $15061.5(3) \text{ cm}^{-1}$  ist aufgrund der spektralen Verschiebung und der relativen Intensität einer Sequenzbande der Schmetterlings-Mode ( $A_1^1$ ) des  $\text{Pc}-(\text{H}_2\text{O})_1$ -Clusters zuzuordnen (vgl. Tabelle 5.1 und Abbildung 5.4). Dieses Signal ist in [MB87b] nicht gemessen worden, da die dortige Düsenstrahlexpansion eine höhere Kühleffizienz aufweist (gepulste Expansion

mit  $P_0 \cdot d_D \approx 1000 \mu\text{m} \cdot \text{bar}$ ) und die daraus resultierende niedrigere Schwingungstemperatur nicht nur die Sequenzbanden des Pc-Wasserclusters sondern auch die des Pc vollkommen ausfriert. Des Weiteren wurde in der vorliegenden Arbeit kein Signal bei  $15115.7 \text{ cm}^{-1}$  gefunden. Dies ist mit der deutlich größeren Laserintensität im Experiment von Menapace et al. zu begründen, wodurch auch äußerst schwache vibronische Signale sichtbar werden. Bereits beim Vergleich der vibronischen Resonanzen des Pc wurden in [MB87b] zusätzliche Signale gefunden, die bei niedriger Laserintensität zu schwach sind, um messbar zu sein (Tabelle 5.1).

Tabelle 7.2: Resonanzfrequenzen  $\nu$ , Verschiebungen  $\Delta\nu$  und Intensitäten  $I_{\text{rel}}$  relativ zum elektronischen Bandenursprung des  $\text{Pc}-(\text{H}_2\text{O})_1$ -Clusters (zum Teil aus Messungen mit kleinerer Schrittweite wie z.B. aus Abbildung 7.6 links) und Gegenüberstellung zu den Ergebnissen von Menapace et al. [MB87b].  $\Delta\nu_{\text{H}_2\text{O}}$  ist die spektrale Verschiebung des  $0_0^0$ -Übergangs des  $\text{Pc}-(\text{H}_2\text{O})_1$ -Clusters zum elektronischen Bandenursprung des Pc. Die Intensität ist in Prozent, alle übrigen Werte sind in Wellenzahlen angegeben. Die Unsicherheit von  $\nu^{[\text{MB87b}]}$  beträgt  $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$  [BLS84] und selbige von  $\Delta\nu^{[\text{MB87b}]}$  sowie  $\Delta\nu_{\text{H}_2\text{O}}^{[\text{MB87b}]}$  demnach  $\pm 4 \text{ cm}^{-1}$ .

$\nu$	$\Delta\nu$	$\Delta\nu_{\text{H}_2\text{O}}$	$I_{\text{rel}}$	$\nu^{[\text{MB87b}]}$	$\Delta\nu^{[\text{MB87b}]}$	$\Delta\nu_{\text{H}_2\text{O}}^{[\text{MB87b}]}$
15061.5(3)	-2.5(3)		9			
15064.032(3)	0	-67.69(7)	100	15060.6	0	-71.2
15078.94(4)	14.91(4)		4	15076.3	15.7	
15089.93(2)	25.89(2)		3	15091.8	31.2	
15110.77(2)	46.74(2)		2	15108.2	47.6	
				15115.7	55.1	

Die relativen Intensitäten der drei Signale blauverschoben zum elektronischen Bandenursprung des Pc-Wasserclusters liegen im Prozentbereich und ähneln denjenigen, welche auch schon für die vibronischen Signale des Pc gefunden wurden (Tabelle 5.1). Somit handelt es sich dabei mit hoher Wahrscheinlichkeit um vibronische Resonanzen des  $\text{Pc}-(\text{H}_2\text{O})_1$ -Clusters und nicht etwa um drei weitere elektronische Ursprünge etwaiger Strukturisomere desselben. Wie in Abschnitt 7.1 erläutert wurde, sind diese Signale von Menapace et al. [MB87b] mit der Fundamentalen  $A_0^1$  und den Obertönen  $A_0^2$  sowie  $A_0^3$  der Schmetterlings-Mode des Pc-Kerngerüsts assoziiert worden. Allerdings ist die Unsicherheit der spektralen Verschiebungen in [MB87b] von  $\pm 4 \text{ cm}^{-1}$  zu groß, um die Signale eindeutig zuordnen zu können. Die hier genauer ausgemessenen relativen Abstände zum  $0_0^0$ -Übergang des  $\text{Pc}-(\text{H}_2\text{O})_1$ -Clusters stellen diese Zuordnung infrage. Vielmehr ist es naheliegend, dass das Signal bei  $15078.94(4) \text{ cm}^{-1}$  der vibronischen Anregung der Schmetterlings-Mode ( $A_0^1$ ), das Signal bei  $15089.94(2) \text{ cm}^{-1}$  der Anregung der Regenschirmmode ( $B_0^1$ ) entspricht. Die Fundamentalen dieser Schwingungsmoden werden erst durch die Symmetrierniedrigung von  $D_{2h}$  in Pc zu maximal  $C_{2v}$  im Pc-Wassercluster erlaubt und damit messbar. Das Signal bei  $15110.77(2) \text{ cm}^{-1}$  könnte entweder auch einer niederfrequenten Mode des Pc, die erst durch die verringerte Symmetrie als Folge der Clusterbildung mit Wasser sichtbar wird, zugeordnet werden, oder es handelt sich um eine van-der-Waals-Mode, die nur im Pc-Wassercluster auftritt.

Nach der Normalkoordinatenanalyse von Menapace et al. [MB87b] sind solche Moden bei einer Schwingungsfrequenz von rund  $50 \text{ cm}^{-1}$  zu erwarten.

In Panel d) der Abbildung 7.2 ist das Fluoreszenzanregungsspektren des Pc unter Verwendung von Argon als Trägergas gezeigt. Darüber ist in Panel c) selbiges mit Wasserbeimischung zu sehen. Mit dem Trägergas Argon ergibt sich der bekannte, spektral breite Signalbeitrag auf der niederfrequenten Seite des elektronischen Ursprungs des Pc, der aus heißen Banden und nicht vollständig gekühlten Clustern des Pc mit Argon resultiert (vgl. Kapitel 5, Abschnitt 5.1). Das ist der Grund, warum die drei schwachen Signale, die zwischen den beiden elektronischen Bandenursprüngen des Pc bzw. des  $\text{Pc}(\text{H}_2\text{O})_1$ -Clusters liegen (vgl. Panel b), unter Verwendung von Argon als Trägergas nicht aufgelöst werden können. Der spektral breite Signalbeitrag wird auch rotverschoben zum  $0_0^0$ -Übergang des  $\text{Pc}(\text{H}_2\text{O})_1$ -Clusters beobachtet (Panel c). Dieser weist dort eine wesentlich höhere Signalintensität relativ zum elektronischen Bandenursprung auf als dies bei Pc der Fall ist (siehe auch Kapitel 9, Abschnitt 9.3). Eingehendere experimentelle Untersuchungen dieses Signalbeitrags sind in Abbildung 7.3 dargestellt.

### Gemischte van-der-Waals-Cluster

In Abbildung 7.3 ist der Einfluss des Trägergasdrucks an Helium (Panel a) sowie Argon (Panel b) unter Beimischung von Wasser auf das Fluoreszenzanregungsspektrum zwischen  $15000 \text{ cm}^{-1}$  und  $15140 \text{ cm}^{-1}$  zu sehen. Die Spektren wurden jeweils untergrundkorrigiert und auf das Peakmaximum des elektronischen Bandenursprungs des Pc bei  $15131.72(7) \text{ cm}^{-1}$  normiert. Es sei zunächst Panel a) betrachtet. Dort ist ein Ausschnitt von  $14 \text{ cm}^{-1}$  in der Nähe des elektronischen Bandenursprungs des Pc-Wasserclusters mit vergrößerter Ordinaten- (Faktor 15) und Abszissenskalierung (Faktor 2) dargestellt. Daraus wird ersichtlich, dass mit steigendem Trägergasdruck die Signalintensität des  $0_0^0$ -Übergangs bei  $15064.032(3) \text{ cm}^{-1}$  zunimmt, während der relative Anteil der Sequenzbande bei  $15061.5(3) \text{ cm}^{-1}$  im Vergleich dazu nahezu verschwindet. Das ist das Resultat der besseren Kühlung aller Spezies im Helium-Düsenstrahl, wenn der Stagnationsdruck erhöht wird. Dies führt zur zunehmenden Depopulation schwingungsangeregter Zustände des elektronischen Grundzustands, einschließlich der niederfrequenten Schwingungsmoden (siehe auch Diskussion von Abbildung 5.1) und verringert somit die Intensität der damit assoziierten Signale. Daneben wird dadurch auch die Bildung des Pc-Wasserclusters begünstigt, da die Dissoziation desselben durch im Pc verbliebene Schwingungsenergie unterbunden wird. Dies schlägt sich insbesondere in der Zunahme der Signalintensität des elektronischen Bandenursprungs des  $\text{Pc}(\text{H}_2\text{O})_1$ -Clusters beim Übergang von  $P_{\text{He}+\text{H}_2\text{O}} = 40 \text{ bar}$  nach  $P_{\text{He}+\text{H}_2\text{O}} = 52 \text{ bar}$  nieder. Bei  $P_{\text{He}+\text{H}_2\text{O}} = 40 \text{ bar}$  sind zwar die Sequenzbanden bereits ausgefroren, aber die relative Intensität des Wassercluster-Signals bezogen auf das Pc-Signal nimmt weiter zu, wenn der Stagnationsdruck erhöht wird.

Bei sehr hohen Heliumdrücken bei rund  $65 \text{ bar}$  (siehe blaues Spektrum in Panel a) wird außerdem ein schwaches Signal mit einer spektralen Rotverschiebung von nur  $1.0(4) \text{ cm}^{-1}$  bezogen auf den elektronischen Bandenursprung des  $\text{Pc}(\text{H}_2\text{O})_1$ -Clusters sichtbar. Die spektralen Charakteristika dieses Signals gleichen denjenigen des elektronischen Bandenursprungs des  $\text{Pc}\text{-He}_1$ -Clusters (vgl. Abbildung 5.7). Folglich ist es naheliegend, dieses Signal dem gemischten van-der-Waals-Cluster  $\text{Pc}(\text{H}_2\text{O})_1\text{-He}_1$  zuzuordnen. Im Rahmen des experimentellen Fehlers der spektralen Verschiebung stimmt dessen Rotverschiebung mit derjenigen des Pc überein. Das bedeutet, dass der Unterschied der Stabilisierungsenergie des  $S_0$ - und des  $S_1$ -Zustands des Pc bzw. des

$\text{Pc}$ -Wasserclusters im Rahmen der Fehlergrenzen gleich ist. Eine mögliche Interpretation dieser Beobachtung bedeutet, dass die Gleichgewichtsposition des Heliumatoms im  $\text{Pc}\text{-He}_1$ -Cluster nicht merklich von der Präsenz des Wassermoleküls gestört wird. Dies gilt auch umgekehrt. Die Anlagerung des Wassermoleküls ist im Rahmen der Fehlergrenzen unabhängig von der Bindung eines Heliumatoms an das  $\text{Pc}$ -Molekül. Da aber nur die Energiedifferenz der beiden beteiligten elektronischen Zustände gemessen wird, ist keine strenge Schlussfolgerung über die Struktur des  $\text{Pc}-(\text{H}_2\text{O})_1\text{-He}_1$ -Clusters im Vergleich zum  $\text{Pc}\text{-He}_1$ -Cluster möglich.

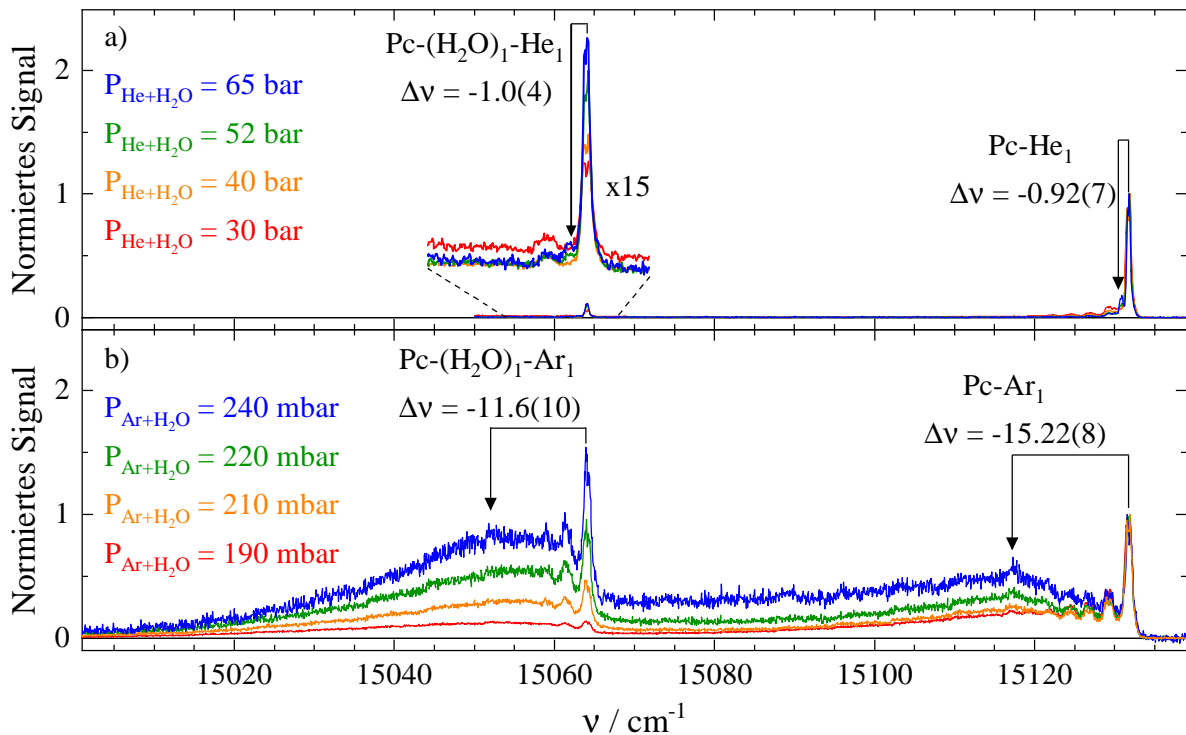


Abbildung 7.3: Fluoreszenzanregungsspektrum des  $\text{Pc}$  unter Wasserbeimischung im Trägergas Helium (Panel a) bzw. Argon (Panel b) bei verschiedenen Drücken. Die Pfeile markieren schwache Signale der gemischten  $\text{Pc}-(\text{H}_2\text{O})_1$ -Edelgas-Cluster und der entsprechenden  $\text{Pc}$ -Edelgas-Cluster.  $\Delta\nu$  ist die spektrale Verschiebung zum zugehörigen elektronischen Bandenursprung ohne Edelgas in Wellenzahlen. Die Spektren wurden jeweils untergrundkorrigiert und auf das Peakmaximum des  $0_0^0$ -Übergangs des  $\text{Pc}$  normiert. In Panel a) ist ein Ausschnitt in der Nähe des elektronischen Bandenursprungs des  $\text{Pc}-(\text{H}_2\text{O})_1$ -Clusters vergrößert und gestreckt gezeigt.

Experimentelle Bedingungen: Panel a):  $P_{\text{He}+\text{H}_2\text{O}}$  = siehe Legende,  $T_D = 506\text{-}508 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $I_L = 2 \text{ mW}$ ,  $d_D \approx 25 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $\Delta x_{DL} = 6 \text{ mm}$ ,  $\Delta\nu = 2 \text{ GHz}$ , ohne Skimmer, mit NIR-Filter.

Panel b):  $P_{\text{Ar}+\text{H}_2\text{O}}$  = siehe Legende,  $T_D = 465 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $I_L = 0.9 \text{ mW}$ ,  $d_D \approx 200 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $\Delta x_{DS} = 35 \text{ mm}$ ,  $\Delta\nu = 2 \text{ GHz}$ , mit Skimmer.

Nun wird Teil b) der Abbildung 7.3 analysiert. Zunächst ist auffällig, dass der relative Anteil der Wassercluster-Signale unter Verwendung von Argon als Trägergas deutlich größer ist als mit Helium. Dies liegt am größeren Wasseranteil (Dampfdruck bei  $25^\circ\text{C}$ : ca. 30 mbar [Sti69]) im Argon-Wasser-Trägergasgemisch, da dessen Gesamtdruck nur bei rund

200 mbar liegt, während derselbe für die Heliumexpansionen zwei Größenordnungen höher ist. Wie bereits bei der Diskussion von Abbildung 5.2 festgestellt wurde, nimmt der Anteil des spektral breiten Signalbeitrags auf der niederfrequenten Seite des  $0_0^0$ -Übergangs des Pc bei Argondrücken über dem optimalen Wert zu. Dafür ist die extensive Clusterbildung zwischen Pc und Argon verantwortlich zu machen, welche nicht nur spektral überlappende Clustersignale hervorbringt, sondern auch die Kühlung im Düsenstrahl vermindert (vgl. auch Abbildung 5.3) und damit heiße Banden begünstigt.

Für den Wassercluster des Pc nimmt die Signalintensität des elektronischen Bandenursprungs bei  $15064.032(3) \text{ cm}^{-1}$  auf Kosten des spektral breiten Signalbeitrags mit steigendem Argon-Stagnationsdruck zu, bis diese bei  $P_{\text{Ar}+\text{H}_2\text{O}} = 240 \text{ mbar}$  sogar gleich derjenigen des elektronischen Bandenursprungs des Pc ist. Dieser Befund deutet auf eine effizientere Kühlung des Pc-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>-Clusters bei höheren Argondrücken hin. Dass der spektral breite Signalbeitrag für Pc bei diesen Drücken bereits durch die Clusterbildung mit Argon zunimmt, für den Pc-Wassercluster jedoch noch nicht, ist eine Konsequenz der Stoßkinetik der Düsenstrahlexpansion. Bei der Clusterbildung, muss die Bindungsenergie aus dem resultierenden Cluster abgeführt werden, damit dieser intakt bleibt. Dies erfolgt entweder über Dreierstöße (Pc, Wasser, Argon) oder durch IVR und anschließende Zweierstöße (Pc-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>, Argon). Letzteres ist wahrscheinlicher, birgt jedoch die Möglichkeit, dem Cluster nicht die gesamte Bindungsenergie zu entziehen, wenn die Anzahl der Stöße in der Expansion bis zum Erreichen des stoßfreien Bereichs (quitting-surface) dafür nicht mehr ausreicht. Infolgedessen ist die innere Energie des Clusters im Vergleich zum ungeclusterten Molekül im Düsenstrahl erhöht, wenn die Anzahl der Stöße in der Expansion zu klein ist. Dies schlägt sich in der Population von angeregten Schwingungsniveaus nieder, die dann als heiße Banden spektral messbar sind. Dementsprechend ist die extensive Clusterbildung zwischen dem Pc-Wassercluster und Argon erst bei höheren Trägergasdrücken nach zwischenzeitlich effektiverer Kühlung der heißen Banden desselben (vgl. Abbildung 5.3) zu erwarten. Dieses Argument erklärt ebenso, warum unter Verwendung von Helium als Trägergas (Paneele a und b in Abbildung 7.2 bzw. Panel a in Abbildung 7.3) dieser Signalbeitrag auch im Pc-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>-Cluster nicht zu beobachten ist, da dort die Kühlung unter den vorliegenden Expansionsbedingungen mit Helium effizienter ist (vgl. auch Diskussion der Abbildung 5.3).

Ein weiterer experimenteller Befund aus Abbildung 7.3 ist das äußerst schwache Signal bei  $15052.5(10) \text{ cm}^{-1}$ , welches auf dem spektral breiten Signalbeitrag auf der niederfrequenten Seite des elektronischen Bandenursprung des Pc-Wasserclusters zu sehen ist. Dieses ist mit einem vertikalen Pfeil im Spektrum markiert. Die spektrale Rotverschiebung zum  $0_0^0$ -Übergang des Pc-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>-Clusters beträgt  $11.6(10) \text{ cm}^{-1}$ . Dieses Signal weist große Ähnlichkeit hinsichtlich relativer Intensität und spektraler Verschiebung mit dem elektronischen Bandenursprung des Pc-Ar<sub>1</sub>-Clusters bei  $15116.51(1) \text{ cm}^{-1}$  (siehe Abbildung A.1 im Appendix) auf, der ebenfalls mit einem vertikalen Pfeil in Abbildung 7.3 hervorgehoben ist [CYK00]. Dessen spektrale Rotverschiebung zum elektronischen Bandenursprung des Pc beträgt wiederum  $15.21(8) \text{ cm}^{-1}$ . Es ist daher naheliegend, das schwache Signal bei  $15052.5(10) \text{ cm}^{-1}$  dem Pc-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>-Ar<sub>1</sub>-Cluster zuzuordnen. Diese Spezies stellt wie schon der Pc-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>-He<sub>1</sub>-Cluster einen gemischten van-der-Waals-Cluster zwischen dem Chromophoren Pc und den beiden über Wasserstoffbrückenbindungen sowie London-Dispersionswechselwirkung gebundenen Komponenten Wasser und einem Edelgas, in diesem Fall Argon, dar. Es ist bemerkenswert, dass die Anlagerung eines Argonatoms an den Wassercluster des Pc eine etwas kleinere spektrale Rotverschiebung ( $11.6(10) \text{ cm}^{-1}$ ) zur Folge hat, als wenn das Argon-Atom an Pc gebunden ist ( $15.21(8) \text{ cm}^{-1}$ ). Dies legt nahe,

dass die Präsenz des Argonatoms die Geometrie des  $\text{Pc}-(\text{H}_2\text{O})_1$ -Clusters oder umgekehrt, dass das Wassermolekül die Geometrie des  $\text{Pc}-\text{Ar}_1$ -Clusters stört.

Schließlich sei die hochfrequente Seite des elektronischen Bandenursprungs des Pc in Panel c) und d) in Abbildung 7.2 betrachtet. Daraus wird ersichtlich, dass bis zu einer spektralen Blauverschiebung von  $250 \text{ cm}^{-1}$  keine neuen Signale, die eine ähnlich hohe Intensität wie der elektronische Bandenursprung des  $\text{Pc}-(\text{H}_2\text{O})_1$ -Clusters auf der niederfrequenten Seite aufweisen, durch die Wasserzugabe messbar sind. Folglich liegt in der Gasphase nur ein einziges Strukturisomer vor. Wie im vorangegangenen Abschnitt erläutert, steht dies im Gegensatz zu entsprechenden Messungen in superflüssigen Heliumtröpfchen [FSL<sup>+</sup>19, FS23] mit mindestens sechs elektronischen Bandenursprüngen, von denen die Hälfte eine spektrale Blauverschiebung zum elektronischen Bandenursprung des Pc in Heliumtröpfchen aufweisen. Zum anderen wurden in quantenchemischen Rechnungen des Pc-Wasserclusters in der Gasphase [FSL<sup>+</sup>19] drei stabile Strukturisomere (Abbildung 7.1) gefunden. Es sei hier nochmals darauf hingewiesen, dass die Fluoreszenzanregungsspektroskopie nur solche Spezies bzw. Zustände identifizieren kann, deren Relaxation nach elektronischer Anregung einen radiativen Schritt enthält. Infolgedessen ist es zwar unwahrscheinlich aber auch nicht ausgeschlossen, dass im Gasphasenexperiment weitere Strukturisomere des Pc-Wasserclusters gebildet werden, aber diese nicht fluoreszieren.

Die Diskrepanz zu den Ergebnissen in Heliumtröpfchen deutet auf den Einfluss der Heliumumgebung auf die Clusterbildung hin. Demnach fungieren die Heliumatome der Solvathülle nicht nur als Stabilisator etwaiger metastabiler Strukturisomere des Pc-Wasser-Systems, sondern können möglicherweise auch zusätzlich als Clusterbaustein verstanden werden. Während Ersteres eine bekannte und experimentell oftmals ausgenutzte Eigenschaft von Heliumtröpfchen darstellt [TV04, YE13], wurde Letzteres kürzlich anhand der vergleichenden Analyse der van-der-Waals-Cluster zwischen Anthracen und Argon in der Gasphase und in superflüssigen Heliumtröpfchen postuliert [LS19]. Darin wurde die verringerte spektrale Verschiebung einiger Anthracen-Argon-Clustersignale mit der Einlagerung von Heliumatomen zwischen einem Argonatom und Anthracen begründet, wodurch dessen Einfluss auf die elektronischen Zustände des Anthracens und damit die spektrale Verschiebung reduziert wird.

Zu den drei Strukturisomeren des  $\text{Pc}-(\text{H}_2\text{O})_1$ -Clusters in der Gasphase aus quantenchemischen Rechnungen [FSL<sup>+</sup>19] sei angemerkt, dass chemischer Intuition folgend nur eine kleine energetische Barriere zwischen der Center- und der Center-unhinged-Konstitution zu erwarten ist. Demnach ist im Gasphasenexperiment aufgrund des im Vergleich zu superflüssigen Heliumtröpfchen bei der Gleichgewichtstemperatur von 0.37 K deutlich größeren inneren Energiegehalts der van-der-Waals-Cluster (vgl. heiße Banden in Abbildung 7.2) nicht damit zu rechnen, dass diese beiden Strukturisomere gleichzeitig vorliegen. Vielmehr kann davon ausgegangen werden, dass das Center-unhinged-Strukturisomer unter Düsenstrahlbedingungen in die Center-Konstitution relaxiert. Ferner wurde im vorangegangenen Abschnitt die Ähnlichkeit dieser beiden Strukturisomere hinsichtlich des zugrunde liegenden Rotatortyps sowie der Richtung und Länge des permanenten elektrischen Dipolmomentvektors hervorgehoben, während sich diese Eigenschaften für das dritte Strukturisomer (Side-Pocket) wesentlich unterscheiden. Somit ist in der Gasphase lediglich die Distinktion zwischen dem Center- und dem Side-Pocket-Strukturisomer zu erwarten.

In diesem Bewusstsein kann die Beobachtung der gemischten van-der-Waals-Cluster  $\text{Pc}-(\text{H}_2\text{O})_1-\text{Ar}_1$  und  $\text{Pc}-(\text{H}_2\text{O})_1-\text{He}_1$  erste vorläufige Hinweise auf die vorliegende Clusterkonstitution des Wasserclusters geben. Es ist davon auszugehen, dass das Edelgasatom jeweils



über der zentralen Kavität, die durch die vier Pyrrol-Stickstoffatome gebildet wird, gebunden ist (siehe z.B. für Pc-Ar<sub>1</sub> [CYK00, LSS07]). Betrachtet man das Pc-Molekül in der Seitenansicht, so sind zwei chemisch äquivalente Positionen „oberhalb“ und „unterhalb“ der Molekülebene für das Edelgasatom vorhanden. Die Anlagerung eines Wassermoleküls, macht nun sowohl in der Center- als auch in der Side-Pocket-Konstitution diese Positionen unterscheidbar. Dabei ist jedoch zu erwarten, dass in der Side-Pocket-Anordnung des Wasserclusters der Unterschied zwischen „oberhalb“ und „unterhalb“ in der Positionen des Edelgasatoms einen kleineren Einfluss auf die spektrale Verschiebung aufweist als im Center-Cluster. Das hängt damit zusammen, dass eine der beiden Gleichgewichtspositionen („oberhalb“ bzw. „unterhalb“) eines Edelgasatoms im Center-Strukturisomer des Pc-Wasserclusters durch das Wassermolekül blockiert wird. Zudem wechselwirkt das Edelgasatom mit dem Wassermolekül. Es ist außerdem unwahrscheinlich, dass die beiden Spezies, in denen das Edelgasatom „oberhalb“ (beim Wassermolekül) bzw. „unterhalb“ der Pc-Molekülebene liegt, ineinander übergehen können, da die beiden Gleichgewichtslagen zu weit voneinander entfernt sind. Infolgedessen wären für den Pc-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>-Ar<sub>1</sub>- und Pc-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>-He<sub>1</sub>-Cluster zwei spektral getrennte Signale mit ähnlicher Intensität zu erwarten, wenn der Pc-Wassercluster in der Center-Konstitution vorläge. In der Side-Pocket-Struktur hingegen, ist von zwei spektral überlappenden elektronischen Bandenursprüngen auszugehen, da der Unterschied zwischen „oberhalb“ und „unterhalb“ marginal ist. In den Fluoreszenzanregungsspektren aus Abbildung 7.3 ist nur jeweils ein spektral breites Signal des Pc-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>-Ar<sub>1</sub>- bzw. Pc-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>-He<sub>1</sub>-Clusters erkennbar. Dies gibt mithin einen ersten Hinweis auf das Vorliegen der Side-Pocket-Struktur in der Gasphase. Das steht im Widerspruch zu der Analyse von Menapace et al. [MB87b], welche das Center-Strukturisomer ergab. Jedoch basierte diese Strukturzuordnung auch auf der vermeintlichen Beobachtung von Obertönen der Schmetterlings-Mode des Pc-Kerngerüsts. Die im Rahmen dieser Arbeit präzise gemessenen spektralen Positionen dieser Signale (vgl. Tabelle 7.2) stellen diese Interpretation infrage.

Da die gemischten van-der-Waals-Cluster aus Pc, Wasser und Edelgasatomen äußerst schwache Signalintensitäten aufweisen und die soeben angestellten Überlegungen einige Annahmen beinhalten, die aus den bisher diskutierten experimentellen Daten nicht ableitbar sind, kann diese Zuordnung nur als vorläufig betrachtet werden. Detailliertere Informationen über die Struktur des Pc-Wasserclusters sind aus der Analyse der Rotationsfreiheitsgrade dieses Systems zu erwarten. In den beiden nachfolgenden Abschnitten sollen daher hochaufgelöste Messungen im Hinblick auf die Zuordnung zu einem dieser beiden Strukturisomere diskutiert werden.

## 7.3 Über die Rotationssignatur des elektronischen Bandenursprungs

Nun soll der elektronische Bandenursprung des Pc-Wasserclusters in der Gasphase genauer betrachtet werden. In bisherigen Untersuchungen war die spektrale Auflösung zu gering, um Rotationsbanden des Pc-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>-Clusters zu messen. Somit stellen die im Folgenden präsentierten hochaufgelösten Messungen die ersten experimentellen Informationen über die Rotationsfreiheitsgrade dieses van-der-Waals-Clusters in der Gasphase dar.

Es sei zunächst Abbildung 7.4 betrachtet. Darin ist zu sehen, wie die spektrale Bandenform des 0<sub>0</sub><sup>0</sup>-Übergangs des Pc-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>-Clusters von den experimentellen Rahmenbedingungen beeinflusst wird. Dabei ist zum einen zwischen der Verwendung eines Skimmers (rechte

Spalte) und eines ungeskimmtten Düsenstrahls und zum anderen zwischen der Art des Trägergases, dem jeweils Wasser beigemischt wurde (oben: Helium, unten Argon), zu unterscheiden.

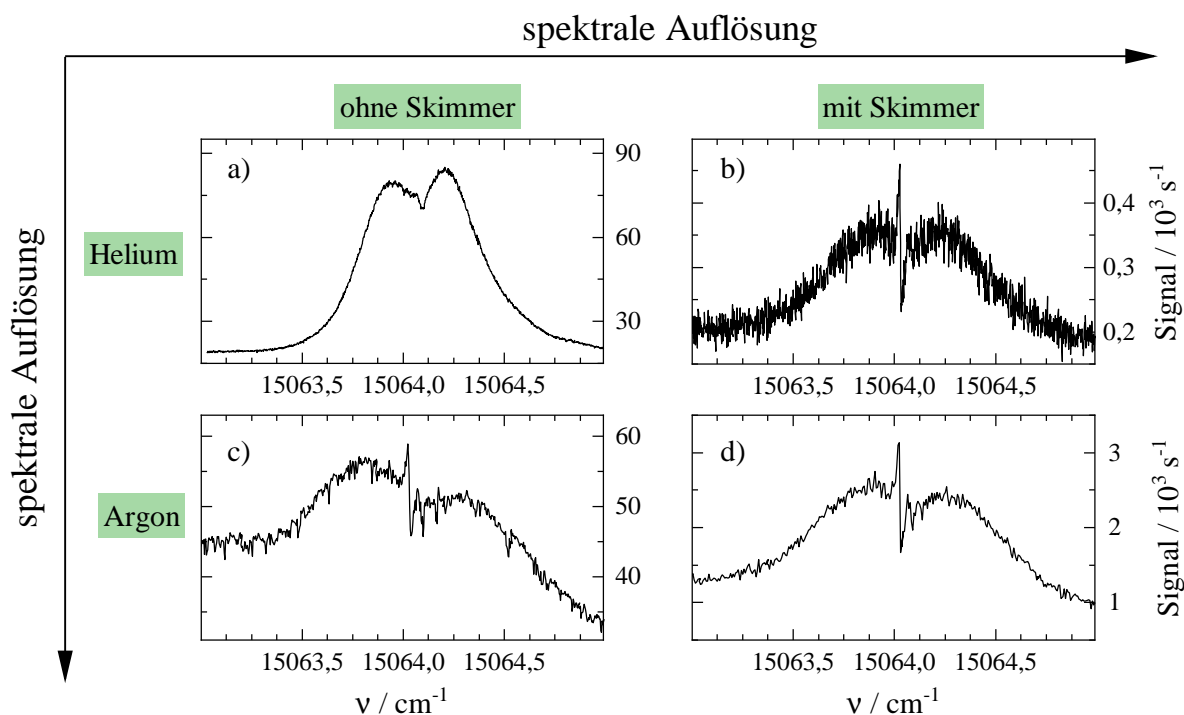


Abbildung 7.4: Einfluss der Verwendung eines Skimmers (Spalten) und der Trägergasart (Zeilen) auf die spektrale Bandenform des elektronischen Bandenursprungs des Pc-Wasserclusters.

Experimentelle Bedingungen: Panel a):  $P_{\text{He}+\text{H}_2\text{O}} = 30 \text{ bar}$ ,  $T_D = 508 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $I_L = 2.5 \text{ mW}$ ,  $d_D \approx 25 \text{ } \mu\text{m}$ ,  $\Delta x_{\text{DL}} = 6 \text{ mm}$ ,  $\Delta\nu = 50 \text{ MHz}$ , ohne Skimmer, mit NIR-Filter.

Panel b):  $P_{\text{He}+\text{H}_2\text{O}} = 20 \text{ bar}$ ,  $T_D = 500 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $I_L = 4.5 \text{ mW}$ ,  $d_D \approx 20 \text{ } \mu\text{m}$ ,  $\Delta x_{\text{DS}} = 35 \text{ mm}$ ,  $\Delta\nu = 50 \text{ MHz}$ , mit Skimmer.

Panel c):  $P_{\text{Ar}+\text{H}_2\text{O}} = 230 \text{ mbar}$ ,  $T_D = 413 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $I_L = 3 \text{ mW}$ ,  $d_D \approx 240 \text{ } \mu\text{m}$ ,  $\Delta x_{\text{DL}} = 10 \text{ mm}$ ,  $\Delta\nu = 100 \text{ MHz}$ , ohne Skimmer, mit NIR-Filter.

Panel d):  $P_{\text{Ar}+\text{H}_2\text{O}} = 240 \text{ mbar}$ ,  $T_D = 481 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $I_L = 0.9 \text{ mW}$ ,  $d_D \approx 200 \text{ } \mu\text{m}$ ,  $\Delta x_{\text{DS}} = 35 \text{ mm}$ ,  $\Delta\nu = 200 \text{ MHz}$ , mit Skimmer.

Die Abbildung veranschaulicht, dass sich die spektrale Auflösung maßgeblich auf die gemessene Bandenform des elektronischen Bandenursprungs des Pc-Wasserclusters auswirkt. Das Spektrum mit der kleinsten spektralen Auflösung aufgrund von ausgeprägter Dopplerverbreiterung im ungeskimmtten Molekularstrahl und unter Verwendung von Helium als Trägergas ist in Panel a) dargestellt. Dieses weist eine dem entsprechenden Signal des Pc sehr ähnliche spektrale Signatur in Form eines Doppelpeaks (P-/ R-Zweig) mit einem spektral scharfen Einschnitt im Zentrum (Q-Zweig) auf (vgl. Abbildung 5.11). Wird die Dopplerverbreiterung verringert, indem der Molekularstrahl geskimmt (Panel b) bzw. Argon als Trägergas (Paneele c und d) eingesetzt wird, so ist eine weitere Aufspaltung des Q-Zweiges zu beobachten. Diese Aufspaltung wird durch eine spektral extrem scharfe Kante charakterisiert, die sich als mit dem P-Zweig verschmelzende Signalspitze von den

Intensitätsmaxima in P- bzw. R-Zweig deutlich abhebt. Zudem treten auf der hochfrequenten Seite des spektral scharfen Einschnitts zwei weitere Peaks auf (vgl. Panel d). Diese Messungen zeigen erneut, dass es für die Analyse der Rotationsfreiheitsgrade solch großer Moleküle und van-der-Waals-Cluster von entscheidender Bedeutung ist, die spektrale Auflösung zu optimieren. Erst dadurch werden wie auch hier in diesem Fall die spektralen Signaturen sichtbar, welche durch die Anlagerung des Wassermoleküls an das Pc-Molekül hervorgerufen werden. Bei niedriger spektraler Auflösung hingegen sind die Rotationssignaturen im elektronischen Bandenursprung des Pc und dessen Wasserclusters kaum zu unterscheiden.

Dieser experimentelle Befund wird nochmals in Abbildung 7.5 verdeutlicht. Darin sind auf der linken Seite Messungen ohne Skimmer und bei verschiedenen Stagnationsdrücken des Trägergases aus Helium und der Wasserbeimischung des  $0_0^0$ -Übergangs des Pc und des  $\text{Pc}-(\text{H}_2\text{O})_1$ -Clusters mit relativer Wellenzahlskala übereinandergelegt. Die beiden Spektralbereiche wurden dabei jeweils unter identischen Bedingungen gemessen.

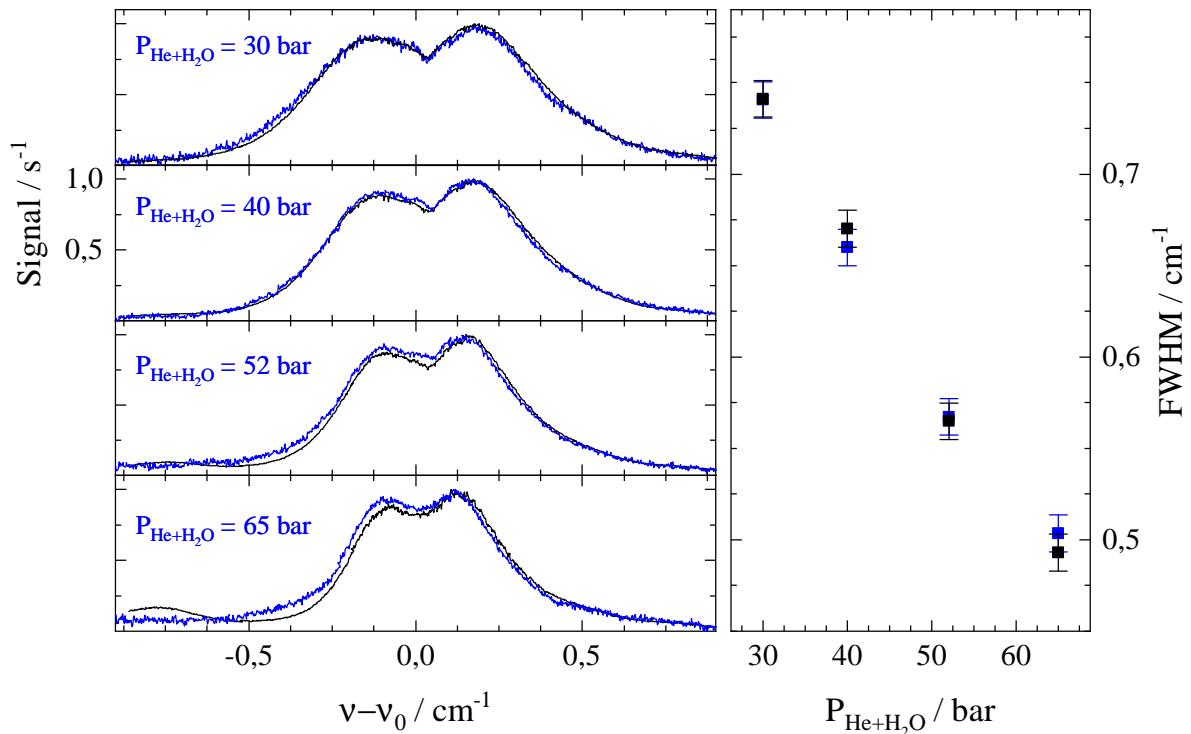


Abbildung 7.5: Links: Messungen des elektronischen Bandenursprungs des Pc (schwarz,  $\nu_0 = 15131.69 \text{ cm}^{-1}$ ) und des Pc-Wasserclusters (blau,  $\nu_0 = 15064.03 \text{ cm}^{-1}$ ) bei verschiedenen Stagnationsdrücken des Trägergases Helium mit Wasserzugabe. Rechts: Spektrale Halbwertsbreiten (FWHM, Farbkodierung wie links, Fehler wurden anhand der Schrittweite  $\Delta\nu$  und Ungenauigkeiten in der Bestimmung des Intensitätsmaximums abgeschätzt) in Abhängigkeit vom Stagnationsdruck. Experimentelle Bedingungen:  $P_{\text{He}+\text{H}_2\text{O}} =$  siehe Legende,  $T_D = 505\text{-}507 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $I_L = 2 \text{ mW}$ ,  $d_D \approx 25 \text{ } \mu\text{m}$ ,  $\Delta x_{\text{DL}} = 6 \text{ mm}$ ,  $\Delta\nu = 50 \text{ MHz}$ , ohne Skimmer, mit NIR-Filter.

Darüber hinaus zeigt die rechte Seite dieser Abbildung, dass die spektrale Halbwertsbreite des elektronischen Bandenursprungs sowohl des Pc als auch des Pc-Wasserclusters mit

zunehmendem Helium-Stagnationsdruck abnimmt und für beide Systeme nahezu gleich groß ist. Die Messung in Panel d) von Abbildung 7.4 unter Konditionen minimaler Dopp-  
 lerverbreiterung ist in Abbildung 7.6 mit kleinerer Schrittweite wiederholt worden.

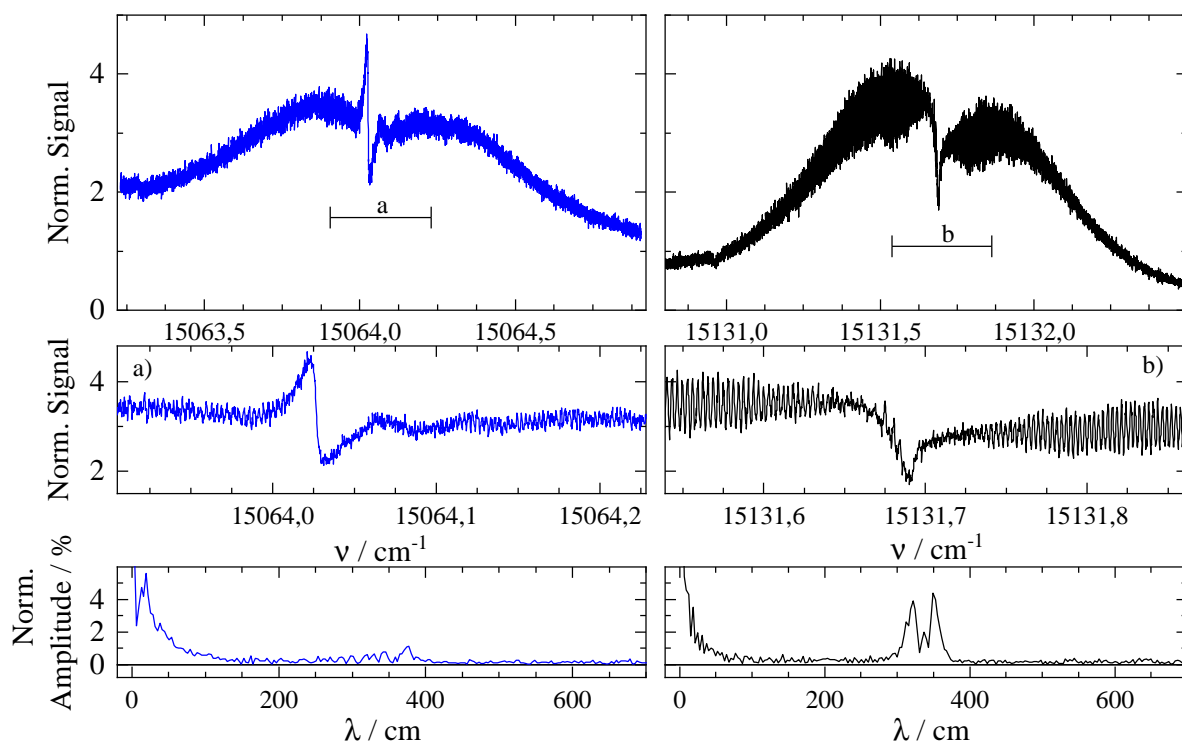


Abbildung 7.6: Hochaufgelöster elektronischer Bandenursprung des Pc-Wasserclusters (linke Seite, blau) in Gegenüberstellung zu demselben des Pc (rechte Seite, schwarz). Die Teile a) und b) stellen jeweils kleine Ausschnitte um den Q-Zweig dar. Die gemessenen Spektren wurden auf die Fläche des in a) und b) gezeigten Bereichs normiert. Darunter ist das zugehörige amplitudennormierte Fourierpektrum eingezeichnet. Die Ordinatenskalierung ist auf beiden Seiten identisch. Die Abszisse ist jeweils von gleicher Ausdehnung.

Experimentelle Bedingungen: Links siehe Teil d) in Abbildung 7.4 mit Schrittweite  $\Delta\nu = 7$  MHz. Rechts siehe Abbildung 5.12.

Abbildung 7.6 stellt die elektronischen Bandenursprünge des  $Pc-(H_2O)_1$ -Clusters und des Pc gegenüber. Weiterhin sind kleine Ausschnitte um den Q-Zweig des jeweiligen Spektrums vergrößert abgebildet (Bildmitte in Panel a) bzw. b)). Im unteren Teil von Abbildung 7.6 sind die zugehörigen Fouriertransformierten dieser spektralen Ausschnitte dargestellt. Aus der Abbildung wird nochmals ersichtlich, dass sich die spektrale Bandenform des elektronischen Bandenursprungs des Pc-Wasserclusters deutlich von derselben des Pc unterscheidet. Anstatt des spektral scharfen Einschnitts mit einer markanten Substruktur auf der niederfrequenten Seite im Spektrum des  $0_0^0$ -Übergangs des Pc, liegen beim  $Pc-(H_2O)_1$ -Cluster ein sehr intensiver Peak auf der niederfrequenten und zwei schwächere Peaks auf der hochfrequenten Seite des Q-Zweiges vor. Dies äußert sich im Fourierpektrum als Signal bei kleinen Werten für  $\lambda$ , welches im selbigen des Pc nicht vorhanden ist. Darüber hinaus ist auch am elektronischen Bandenursprung des Pc-Wasserclusters eine Rotationsstruktur in Form einer zum Teil regelmäßigen

Peakfolge in P- und R-Zweig zu erkennen. Jene ist allerdings im Vergleich zu Pc wesentlich weniger stark ausgeprägt und weist einen etwas kleineren Abstand zwischen den Peakmaxima auf. Dies lässt sich aus dem zugehörigen Fourierspektrum ablesen. Des Weiteren ist auffällig, dass die Signalintensität des elektronischen Bandenursprungs des Pc-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>-Clusters einen mit steigender Wellenzahl abnehmenden Signaluntergrund zeigt. Sowohl die geringere Intensität der regelmäßigen Peakfolge in P- und R-Zweig als auch dieser Versatz sind mit den experimentellen Bedingungen, unter denen die Messungen des Wasserclusters durchgeführt wurden, zu begründen. Wie oben bereits erläutert, ist die Kühlung des Pc-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>-Clusters in der Koexpansion des Pc mit dem Argon-Wasser-Gemisch geringer im Vergleich zu Pc, da zusätzliche Bindungsenergie abgeführt werden muss und der van-der-Waals-Cluster erst zu einem späteren Zeitpunkt (nach dessen Bildung) der Düsenstrahlexpansion durch Zweierstöße gekühlt werden kann. Folglich ist der spektral breite Signalbeitrag heißer Banden und von Sequenzbanden des Pc-Wasserclusters entsprechend ausgeprägt. Zudem ist die Signalintensität des elektronischen Bandenursprungs des Pc-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>-Clusters insgesamt vergleichsweise gering, sodass nur mit größerer Laserintensität (Abbildung 7.6 links:  $I_L \approx 0.9$  mW, rechts:  $I_L \approx 0.03$  mW) ein akzeptables Signal-zu-Rauschen-Verhältnis erreicht werden kann. Dies hat einerseits zur Folge, dass der Beitrag heißer Banden weiter zunimmt, da diese erst bei größeren Laserintensitäten gesättigt werden als der elektronische Bandenursprung (vgl. bei Pc in Abbildung 5.2). Andererseits führt ebenjene Sättigung des  $0_0^0$ -Übergangs zu Sättigungsverbreiterung der molekularen Übergänge und verringert damit die Brillanz der Rotationssubstruktur. Die experimentellen Rahmenbedingungen aufgrund der schwachen Signalintensität des elektronischen Bandenursprungs des Pc-Wasserclusters verhindern also die Messung der weitestgehend untergrund- und sättigungsfreien Rotationssubstruktur dieses van-der-Waals-Clusters, wie es bei Pc möglich war.

### Erste Simulationen

Um aus der gemessenen Rotationssignatur des elektronischen Bandenursprungs des Pc-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>-Clusters Informationen über die Struktur desselben zu extrahieren, können die Rotationsparameter einer entsprechenden Simulation herangezogen werden. Für die Analyse der Rotationssignatur des Pc (Abschnitt 5.2) und im weiteren Verlauf für dieselbe des Porphins (Abschnitt 9.2) wurde das adaptierte CARF-Verfahren, dessen Details in Abschnitt 4.2 beschrieben worden sind, angewendet. Es wurden mehrere Versuche mit verschiedenen Varianten des CARF-Algorithmus zur Anpassung des experimentellen Spektrums des Pc-Wasserclusters durchgeführt. Da die spektrale Form des elektronischen Bandenursprungs des Pc-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>-Clusters von der spektral extrem scharfen Kante im Q-Zweig dominiert wird (siehe Teil a) in Abbildung 7.6), haben marginale Unsicherheiten in der Ursprungsfrequenz großen Einfluss auf das Qualitätskriterium. Daher wurde jede Simulation schrittweise um 30 Messpunkte zu kleineren und zu größeren Wellenzahlen verschoben und jeweils das Qualitätskriterium für jede Verschiebung berechnet. Ein Messpunkt entspricht dabei einer spektralen Verschiebung von  $2.3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ . Dieses Vorgehen weist Ähnlichkeit zur Korrelation zwischen Experiment und Simulation auf. Der so erhaltene kleinste Wert für das Qualitätskriterium wurde dann dem zugehörigen Set von Rotationsparametern zugeordnet. Es wurde versucht, die Informationen aus quantenchemischen Rechnungen zu berücksichtigen, indem beispielsweise die Rotationskonstanten des elektronischen Grundzustandes auf die daraus bekannten Werte für das Side-Pocket- oder Center-Konstitutionsisomer (Tabelle 7.1) fixiert wurden. In diesem Fall wurden nur

die Rotationskonstanten des elektronisch angeregten Zustands sowie die Orientierung des Übergangsdipolmoments als Fitparameter eingesetzt. Letztere werden dabei durch den Azimutwinkel  $\theta$  und den Polarwinkel  $\phi$  beschrieben, die sich aus den Beiträgen der drei Komponenten des Übergangsdipolmoments im Hauptträgheitsachsensystem berechnen lassen. Weitere Versuche beinhalteten die Berücksichtigung der Rotationskonstanten des elektronischen Grundzustands als Fitparameter in engen Grenzen um die Werte derselben aus quantenchemischen Rechnungen. Allerdings ergaben die soeben beschriebenen CARF-Varianten keine zufriedenstellende Übereinstimmung zwischen dem experimentellen Spektrum und der Simulation, die jeweils das beste Qualitätskriterium aufweist.

Die Analyse des Pc-Wasserclusters unterscheidet sich von derselben des Pc und des Porphins in mehreren Punkten. Zum einen konnten die Spektren der beiden letztgenannten Systeme unter Vermeidung von Sättigungsverbreiterung (niedrige Laserintensität bei Pc bzw. kleine Oszillatorenstärke von Porphin) gemessen werden, wodurch die jeweilige Rotationssubstruktur im Gegensatz zu derselben des Pc-Wasserclusters mit hoher Brillanz hervortritt. Zum anderen ist auch der Signaluntergrund aufgrund heißer Banden bzw. Sequenzbanden für Pc und Porphin weniger stark ausgeprägt. Diese beiden Aspekte führen dazu, dass das Auffinden einer Simulation, welche die Rotationssignatur des  $Pc-(H_2O)_1$ -Clusters wiedergibt, erschwert wird. Darüber hinaus sei erwähnt, dass keine Dehnungskonstanten berücksichtigt wurden, sodass es sich um das Modell eines starren Rotators handelt. Die Gültigkeit dieses Modells ist insbesondere in Anbetracht der, im Vergleich zu den rein kovalent gebundenen Molekülen Pc bzw. Porphin, schwachen Wasserstoffbrückenbindungen des van-der-Waals-Clusters zwischen Pc und Wasser fragwürdig. Da allerdings keinerlei Anhaltspunkte für Dehnungskonstanten dieses Systems im  $S_0$ - und  $S_1$ -Zustand vorliegen, kann die Zentrifugalaufweitung in die Analyse des Pc-Wasserclusters nicht ohne Weiteres einbezogen werden. Darüber hinaus sind weitere Effekte denkbar, die Einfluss auf die Rotationssubstruktur haben und bei Pc bzw. Porphin nicht auftreten. Dazu gehört Torsionsaufspaltung durch innere Rotation des Wassermoleküls im van-der-Waals-Cluster [BMSK96, MS06] oder sogenanntes Axis-switching [HW65, Pra98]. Letzteres bedeutet, dass sich das Hauptträgheitsachsensystem des van-der-Waals-Clusters im elektronisch angeregten Zustand von jenem des elektronischen Grundzustands unterscheidet. Dies kann beispielsweise durch eine ausgeprägte Positionsänderung des Wassermoleküls durch elektronische Anregung des Pc hervorgerufen werden. Axis-switching und Torsionsaufspaltung würden die Analyse der Rotationssubstruktur weiter verkomplizieren und wurden aus den oben genannten Gründen hier ebenfalls nicht berücksichtigt.

Da aus den soeben genannten Gründen die CARF-Analyse der Rotationssignatur des elektronischen Bandenursprungs des  $Pc-(H_2O)_1$ -Clusters keine passende Simulation hervorbrachte, soll ein anderer Ansatz verfolgt werden, um Hinweise auf die Struktur dieses van-der-Waals-Clusters zu erhalten. Demnach werden Simulationen, die auf den Rotationskonstanten des elektronischen Grundzustandes des Side-Pocket- bzw. des Center-Konstitutionsisomers (siehe Tabelle 7.1) basieren, mit dem experimentellen Spektrum verglichen. Dabei liegt der Fokus nicht auf der Übereinstimmung der Signalintensität eines jeden einzelnen Messpunkts mit dem entsprechenden Punkt im experimentellen Spektrum (siehe CARF-Verfahren, Abschnitt 4.2) sondern auf Ähnlichkeiten der spektralen Bandenform der Simulation und des Experiments. Die übrigen Parameter der Simulationen, wie beispielsweise die Rotationskonstanten des elektronisch angeregten Zustands oder die Lage des Übergangsdipolmoments im Hauptträgheitsachsensystem

wurden heuristisch ermittelt. Es sei an dieser Stelle betont, dass die mit diesem Ansatz erhaltenen Hinweise auf die Struktur des Pc-Wasserclusters in der Gasphase nur im Kontext mit den weiteren, aus experimentellen Daten erhaltenen Informationen darüber interpretiert werden können (siehe auch Zusammenfassung in Abschnitt 7.5).

Abbildung 7.7 zeigt zwei Simulationen in Überlagerung mit dem gemessenen, hochaufgelösten Spektrum des elektronischen Bandenursprungs des Pc-Wasserclusters. Die zugehörigen Parameter sind in Tabelle 7.3 aufgeführt.

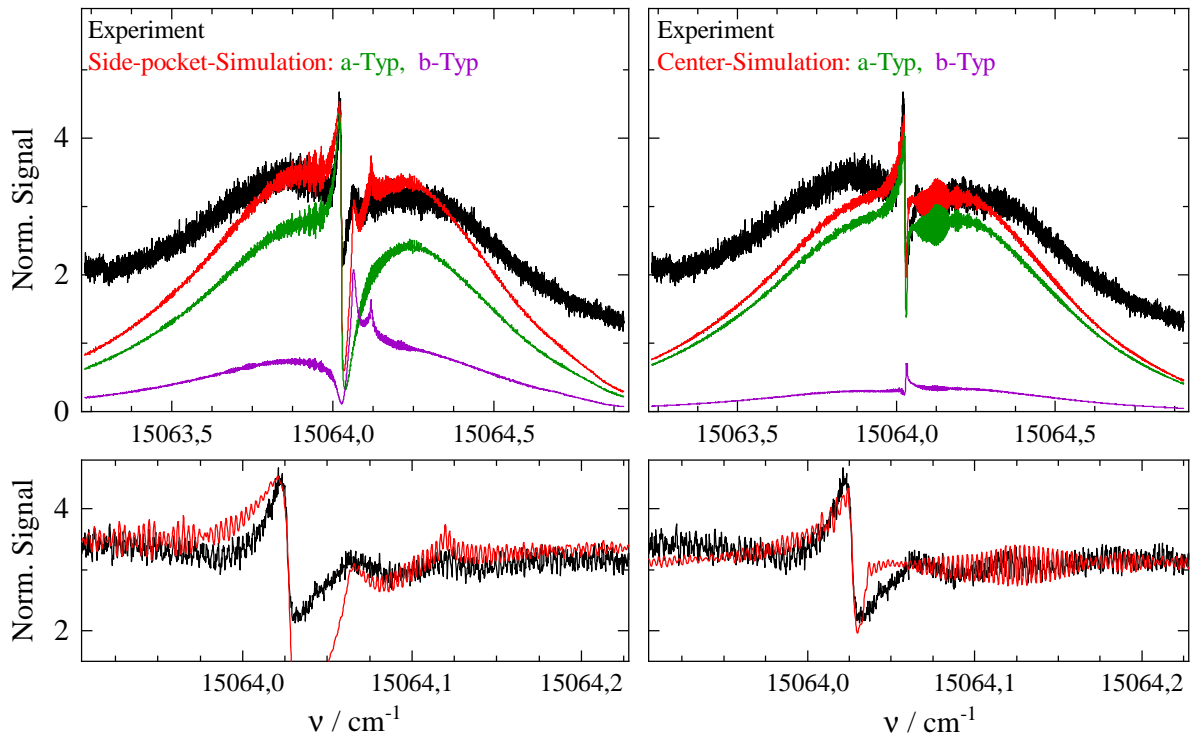


Abbildung 7.7: Simulationen (rot) als Summe aus a-Typ- und b-Typ-Übergängen (grün bzw. violett) des gemessenen elektronischen Bandenursprungs des Pc-Wasserclusters (schwarz) für das Side-Pocket- und das Center-Konstitutionsisomer (links bzw. rechts). Darunter ist jeweils ein kleiner spektraler Ausschnitt um den Q-Zweig in Vergrößerung (wie in Panel a) in Abbildung 7.6, ohne a- / b-Typ-Übergänge) dargestellt. Sowohl das Experiment als auch die Simulationen wurden auf das Integral entlang der Frequenzachse in diesem kleinen Ausschnitt normiert. Die zugehörigen Parameterwerte der Simulationen sind in Tabelle 7.3 aufgelistet. Experimentelle Bedingungen: Siehe Teil d) in Abbildung 7.4 mit Schrittweite  $\Delta\nu = 7$  MHz.

Bei der Betrachtung von Abbildung 7.7 wird deutlich, dass die spektrale Bandenform des Q-Zweigs des experimentellen Spektrums (schwarz) in groben Zügen von beiden Rotatormodellen wiedergegeben werden kann. Die Abweichungen in den Randbereichen des dargestellten Spektralbereichs sind jeweils auf die Signalbeiträge heißer Banden zurückzuführen. Neben den Simulationen (rote Kurven) sind auch deren Bestandteile bezüglich a- und b-Typ-Übergängen (grün bzw. violett) dargestellt. Übergänge mit c-Typ-Charakter wären ebenfalls denkbar, da die spektral scharfe Kante im Q-Zweig an deren spektrale Form erinnert (vgl. Abbildung 5.13). Außerdem führt die Anlagerung des Wassermoleküls zu

Tabelle 7.3: Parameter der Simulationen aus Abbildung 7.7 (links: Side-Pocket-Konstitutionsisomer, rechts: Center-Konstitutionsisomer). Die Rotationskonstanten des elektronischen Grundzustands sind das Ergebnis quantenchemischer Rechnungen [FSL<sup>+</sup>19]. Alle anderen Parameterwerte wurden heuristisch ermittelt. Die maximale Rotationsquantenzahl  $J_{\max}$  beträgt 800 bei beiden Simulationen.

Parameter	Side-Pocket	Center
$\nu_0 / \text{cm}^{-1}$	15064.0287	15064.0277
$\overline{T}_{\text{Rot}} / \text{K}$	10	10
$\Delta\nu_{\text{D}} / \text{cm}^{-1}$	0.0007	0.0007
$\Delta\nu_{\text{L}} / \text{cm}^{-1}$	0.0015	0.0015
$\tau / \text{ns}$	3.5	3.5
a-Typ:b-Typ:c-Typ	74:26:0	90:10:0
$ \phi  / ^\circ$	90	90
$ \theta  / ^\circ$	19	7
$A'' / 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$	2929	2904
$B'' / 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$	2644	2888
$C'' / 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$	1394	1476
$\Delta I'' / \text{amu}\text{\AA}^2$	-38	-221
$\kappa''$	0.629	0.978
$A' / 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$	2916	2901
$B' / 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$	2648	2887.5
$C' / 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$	1391.5	1473.5
$\Delta I' / \text{amu}\text{\AA}^2$	-33	-209
$\kappa'$	0.648	0.981
$\Delta A / 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$	-13 [- 4.4 ‰]	-3 [- 1.0 ‰]
$\Delta B / 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$	+4 [+ 1.5 ‰]	-0.5 [- 0.2 ‰]
$\Delta C / 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$	-2.5 [- 1.8 ‰]	-2.5 [- 1.7 ‰]

einer leichten Abweichung des Pc-Kerngerüsts von der Planarität, wie anhand der Seitenansicht auf der rechten Seite von Abbildung 7.1 erkennbar ist. Jedoch wurde im Rahmen des manuellen Anpassungsvorgangs kein signifikanter Beitrag der c-Typ-Übergänge gefunden, sodass das Übergangsdipolmoment in den Simulationen sowohl des Side-Pocket- als auch des Center-Modells ausschließlich in der Pc-Ebene liegt.

Für das Side-Pocket-Isomer, dessen zugehörige Simulation auf der linken Seite dargestellt ist, resultiert die spektral scharfe Kante aus dem Q-Zweig von a-Typ-Übergängen (grün) und die beiden Peaks auf der hochfrequenten Seite sind dem Q-Zweig von b-Typ-Übergängen (violett) zuzuschreiben. Beim Center-Isomer (rechts in Abbildung 7.7) ist die spektral scharfe Kante ebenfalls auf den Q-Zweig der a-Typ-Übergänge zurückzuführen, während die beiden Peaks auf der hochfrequenten Seite des Q-Zweigs nicht von der Simulation reproduziert werden. Die Simulation, die dem Side-Pocket-Strukturisomer zuzuordnen ist, ergibt demnach die grobe spektrale Bandenform des gemessenen Spektrums



etwas besser wieder. Dennoch verbieten die trotzdem bestehenden Diskrepanzen, insbesondere in der regelmäßigen Substruktur, zwischen der roten und schwarzen Kurve auf der linken Seite von Abbildung 7.7 eine detailliertere Analyse der Struktur. Diese Unterschiede zwischen dem experimentellen elektronischen Bandenursprung des Pc-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>-Clusters und der Simulation können durch die oben erwähnten Unsicherheiten bezüglich der experimentellen Signalintensitäten aufgrund des ausgeprägten Signalbeitrags heißer Banden sowie die Sättigungsverbreiterung und ebenso durch die Vernachlässigung der Zentrifugalaufweitung, Torsionsaufspaltung und Axis-switching zustande kommen.

Das Rotatormodell des Side-Pocket-Strukturisomers, welches der Simulation auf der linken Seite in Abbildung 7.7 zugrunde liegt, soll kurz anhand von Tabelle 7.3 diskutiert werden. Dabei muss allerdings immer berücksichtigt werden, dass auch diese Simulation nicht alle Facetten der Rotationssignatur des Pc-Wasserclusters wiedergibt und somit nur sehr begrenzt Aussagen über die Struktur des Systems möglich sind. Die offensichtlichen Unterschiede zwischen den beiden Strukturisomeren des Pc-Wasserclusters im elektronischen Grundzustand wurden bereits bei der Betrachtung von Abbildung 7.5 im Verbund mit Tabelle 7.1 besprochen. Die zusätzlichen Informationen aus den Simulationen über die Dynamik bei elektronischer Anregung und die Lage des Übergangsdipolmoments im Hauptträgheitsachsensystem können mit den intuitiven Erwartungen für dieses System und den quantitativen Erkenntnissen für das Pc-Molekül (Abschnitt 7.3) abgeglichen werden. Die beiden Hauptträgheitsachsen in der Pc-Ebene werden durch die Wasseranlagerung im Side-Pocket-Isomer im Vergleich zum Pc-Molekül um den Winkel  $\alpha \approx 45^\circ$  um die c-Hauptträgheitsachse gedreht (vgl. Abbildung 7.1). Hätte die van-der-Waals-Bindung zwischen dem Wassermolekül und Pc keine weiteren Auswirkungen auf die elektronische Anregung des Pc, so wäre nur durch die Drehung des Hauptträgheitsachsensystems Folgendes zu erwarten. Zum einen ist mit einem signifikant höheren Anteil an b-Typ-Übergängen im Vergleich zu freiem Pc (a-Typ:b-Typ ist 90:10, siehe Tabelle 5.4) zu rechnen. Das Übergangsdipolmoment weist in Pc einen Winkel zur a-Hauptträgheitsachse des Pc von  $\theta_{\text{Pc}} \approx \pm 7^\circ$  auf. Folglich bildet der Übergangsdipolmoment-Pseudovektor im neuen, durch die Wasseranlagerung an das Pc-Kerngerüst gedrehten Hauptträgheitsachsensystem einen Winkel von  $\theta_{\text{PcH}_2\text{O}} = -38^\circ$  oder  $\theta_{\text{PcH}_2\text{O}} = -52^\circ$  mit der a-Hauptträgheitsachse des Pc-Wasserclusters. Der in Tabelle 7.3 aufgeführte Wert von  $\theta = 19^\circ$  stimmt mit dieser Überlegung qualitativ überein.

Zum anderen bedingt das gedrehte Hauptträgheitsachsensystem des Pc-Wasserclusters auch andere Werte für  $\Delta A$ ,  $\Delta B$  und  $\Delta C$ . In Abbildung 5.26 wurde das Ergebnis der Rotationsanalyse des elektronischen Bandenursprungs des Pc qualitativ zusammengefasst. Demnach dehnt sich das Pc-Kerngerüst bei elektronischer Anregung entlang dessen b-Hauptträgheitsachse aus und wird senkrecht dazu entlang der a-Hauptträgheitsachse leicht gestaucht. Überträgt man diese strukturellen Änderungen auf das Hauptträgheitsachsensystem des Pc-Wasserclusters, so wäre zu erwarten, dass sowohl  $\Delta A$  als auch  $\Delta B$  negativ und von ähnlichem Betrag sind. Der Grund dafür ist, dass die oben beschriebene Ausdehnung wesentlich größer als die Stauchung ist und sich im Hauptträgheitsachsensystem des Side-Pocket-Konstitutionsisomers auf die A- und B-Rotationskonstante gleichermaßen auswirkt. Die Änderungen der Rotationskonstanten aus Tabelle 7.3 für die Simulation des Side-Pocket-Isomers in Abbildung 7.7 zeigen, dass diese Erwartung weder qualitativ noch quantitativ zutrifft. Dies kann einerseits daran liegen, dass die auf der linken Seite in Abbildung 7.7 dargestellte Simulation eben nur grob die spektrale Bandenform des elektronischen Bandenursprungs des Pc-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>-Clusters reproduziert und beispielsweise die Rotationssubstruktur in P- und R-Zweig nicht in vol-

lem Umfang wiedergegeben wird. Andererseits könnte dies auch ein Hinweis darauf sein, dass sich die Position des Wassermoleküls bei elektronischer Anregung des Pc verändert und somit  $\Delta A$ ,  $\Delta B$  und  $\Delta C$  nicht ausschließlich durch die Strukturänderung des Pc-Kerngerüsts beeinflusst werden.

Es bleibt festzuhalten, dass erstmals die Rotationssignatur am elektronischen Bandenursprung des Pc-Wasserclusters in der Gasphase gemessen wurde. Das Spektrum konnte aufgrund von Signalbeiträgen heißer Banden und Sättigungsverbreiterung nicht mit dem CARF-Algorithmus analysiert werden. Dennoch gehen aus Vergleichen mit den aus quantenchemischen Rechnungen [FSL<sup>+</sup>19] bekannten Strukturisomeren des  $\text{Pc}-(\text{H}_2\text{O})_1$ -Clusters und zugehörigen heuristischen Simulationen Hinweise auf die Side-Pocket-Anordnung des Pc-Wasserclusters in der Gasphase hervor. Im nachfolgenden Teil wird diese Analyse auf die Stark-Spektroskopie dieses Systems ausgedehnt, um weitere Anhaltspunkte für die Strukturzuordnung des  $\text{Pc}-(\text{H}_2\text{O})_1$ -Clusters zu erlangen.

## 7.4 Stark-Spektroskopie des $\text{Pc}-(\text{H}_2\text{O})_1$ -Clusters

In diesem Abschnitt wird der elektronische Bandenursprung des Pc-Wasserclusters im Molekularstrahl unter dem Einfluss eines äußeren statischen elektrischen Feldes betrachtet. Da die Anlagerung des Wassermoleküls an das Pc ein permanentes elektrisches Dipolmoment des Pc-Wasserclusters zur Folge hat, ist ein Stark-Effekt 1. Ordnung zu erwarten. Wie eingangs zu diesem Kapitel erwähnt wurde, unterscheiden sich die aus den quantenchemischen Rechnungen erhaltenen Strukturisomere (Side-Pocket und Center) unter anderem durch die Orientierung des permanenten elektrischen Dipolmoments bezogen auf die zu erwartende Lage des elektronischen Übergangsdipolmoments des jeweiligen Strukturisomers im Hauptträgheitsachsensystem des Pc-Wasserclusters. Inwiefern die elektronische Stark-Spektroskopie infolgedessen zur Unterscheidung der Clusterstrukturen herangezogen werden kann, wird nachfolgend dargelegt.

### Stark-Messungen

Um Stark-Spektren des  $\text{Pc}-(\text{H}_2\text{O})_1$ -Clusters messen zu können, muss die Düsenstrahlapparatur mit den Kondensatorplatten ausgerüstet werden (vgl. Abschnitt 4.1). Dabei wurden verschiedene Plattenabstände ( $d_{\text{Kond}} = 10$  mm, 5 mm und 3 mm) realisiert, um einen möglichst großen Feldstärkenbereich abdecken zu können. Das Einbringen der Kondensatorplatten in den Strahlengang des Lasers, macht für  $d_{\text{Kond}} < 10$  mm die Verwendung des Kantenfilters RG695 zur Abtrennung des dadurch erhöhten Laserstreulichts nötig. Abbildung 7.8 zeigt die Stark-Spektren des Pc-Wasserclusters im Spektralbereich von  $15063.2$   $\text{cm}^{-1}$  bis  $15065.1$   $\text{cm}^{-1}$  bei verschiedenen elektrischen Feldstärken mit paralleler (links) bzw. senkrechter (rechts) Orientierung des elektrischen Feldvektors des Lasers ( $\vec{E}_{\text{Laser}}$ ) relativ zu selbigem des Stark-Feldes ( $(\vec{E}_{\text{Stark}})$ ). Die elektrischen Stark-Feldstärken reichen dabei von 0.5 MV/m bis 7.2 MV/m. Ein kleinerer spektraler Ausschnitt von  $0.25$   $\text{cm}^{-1}$  um den Q-Zweig des elektronischen Bandenursprungs des Pc-Wasserclusters ist mit geringerer Schrittweite gemessen worden und in Abbildung 7.9 nach identischem Schema wie in Abbildung 7.8 aufgetragen. Es ist anzumerken, dass im Stark-Spektrum nicht von Q-Zweig gesprochen werden kann, da die Rotationsquantenzahl  $J$  nicht mehr zur Beschreibung des Systems herangezogen werden kann. Wenn im Folgenden der Q-Zweig erwähnt wird, so bezieht

sich dies auf die spektralen Strukturen im Zentrum des elektronischen Bandenursprungs des Pc-Wasserclusters (siehe Diskussion von Abbildung 7.6 links: spektral scharfe Kante, zwei spektral breite Peaks auf der hochfrequenten Seite) ohne äußeres elektrisches Feld. Die zugehörigen experimentellen Rahmenbedingungen sind in Tabelle 7.4 zu finden. Jede Teilabbildung in den Abbildungen 7.8 und 7.9 beinhaltet dabei den elektronischen Bandenursprung des Pc-Wasserclusters unter Einfluss des Stark-Feldes (grüne Kurve) und die entsprechende feldfreie Messung (schwarz) nach dem alternierenden Messprinzip, welches in Kapitel 4 erläutert wurde. Um den Stark-Effekt deutlich sichtbarer zu machen, ist zudem die relative feldinduzierte Änderung (grau) des Signals aufgetragen. Diese berechnet sich aus der Differenz zwischen dem Stark-Spektrum und dem feldfreiem Spektrum, welche auf die Signalintensität der feldfreien Messung normiert ist. Die Achsenskalierung dieser relativen feldinduzierten Änderungen ist für jede Teilabbildung gleich.

Tabelle 7.4: Experimentelle Bedingungen der Messungen in Abbildung 7.8 oberhalb und in Abbildung 7.9 unterhalb der roten Linie mit zur jeweiligen Abbildung identischer Nummerierung. FR zeigt die Verwendung des Fresnel-Rhomboeders an (siehe Kapitel 4). Alle Messungen wurden am geskimten Düsenstrahl durchgeführt.

Nummer	$P_{Ar+H_2O}$ /mbar	$T_D$ /°C	$I_L$ /mW	$d_D$ /μm	$\Delta x_{DS}$ /mm	$\Delta\nu$ /MHz	$d_{Kond}$ /mm	$U_{Stark}$ /kV	Zusätze
1) - 2)	250	488	3	200	35	100	3	18.3 - 21.6	RG695, FR
3) - 5)	250	475	3	200	35	100	5	17 - 25	RG695, FR
6) - 10)	250	473	3	240	35	50	10	5 - 25	
11) - 12)	250	488	3	200	35	100	3	18.3 - 21.6	RG695, FR
13) - 15)	250	486 - 488	3.5	200	35	100	5	17 - 25	RG695, FR
16) - 20)	300	470	3	240	35	50	10	5 - 25	FR
1) - 2)	250	488	3	200	35	10	3	18.3 - 21.6	RG695, FR
3) - 5)	250	483 - 488	3	200	35	10	5	17 - 25	RG695, FR
6) - 10)	250	473	3	240	35	10	10	5 - 25	
1) - 12)	250	488	3	200	35	10	3	18.3 - 21.6	RG695, FR
13) - 15)	250	482 - 488	3	200	35	10	5	17 - 25	RG695, FR
16) - 20)	300	470	3	240	35	10	10	5 - 25	FR

Es sei zunächst Abbildung 7.8 betrachtet. Darin ist klar zu erkennen, dass das Stark-Feld das spektrale Erscheinungsbild des elektronischen Bandenursprungs des Pc-Wasserclusters im Molekularstrahl deutlich beeinflusst. Sowohl bei paralleler Ausrichtung des Stark-Feldes und der Polarisation des Lasers ( $E_{Laser} \parallel E_{Stark}$ ) als auch im Falle von  $E_{Laser} \perp E_{Stark}$  sind im Wesentlichen zwei Effekte im Stark-Spektrum mit steigender Stark-Feldstärke zu beobachten. Einerseits nimmt die Signalintensität des Stark-Spektrums in beiden Fällen relativ zur feldfreien Messung zu. Dies ist gut anhand der jeweiligen relativen feldinduzierten Änderung nachzuvollziehen, die sich immer weiter von der Nulllinie zu positiven Werten hin abhebt. Das ist am deutlichsten im Zentrum des elektronischen Bandenursprungs zu beobachten. In den Randbereichen nähert sich das Stark-Spektrum wieder der feldfreien Messung an, wobei das für größere Stark-Feldstärken erst weiter vom Zentrum entfernt eintritt. Dies ist mit der zunehmenden

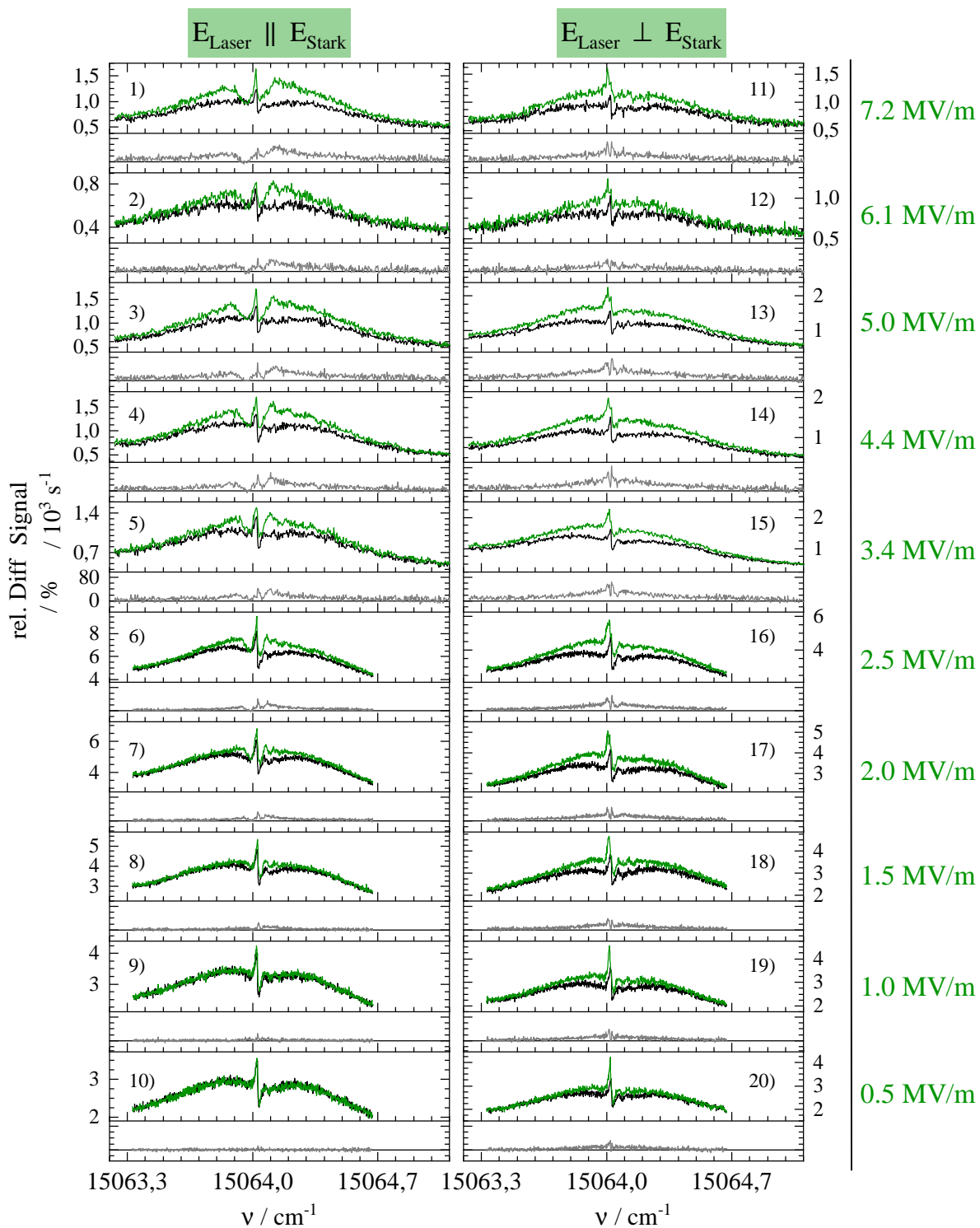


Abbildung 7.8: Stark-Spektroskopie am  $0_0^0$ -Übergang des  $Pc-(H_2O)_1$ -Clusters. Das elektrische Feld des Anregungslasers ist auf der linken Seite parallel zum Stark-Feld polarisiert ( $\Delta M = 0$ ), rechts senkrecht ( $\Delta M = \pm 1$ ) dazu. Die Stark-Feldstärke nimmt von unten nach oben zu. Das Stark-Spektrum ist jeweils in grün und das simultan gemessene Spektrum ohne äußeres elektrisches Feld in schwarz gezeigt. Letzteres wurde um den konstanten Signalversatz nach Tabelle 4.1 korrigiert. Darunter ist die zugehörige relative feldinduzierte Änderung in grau aufgetragen.

Experimentelle Bedingungen siehe Tabelle 7.4 oberhalb der roten Linie.

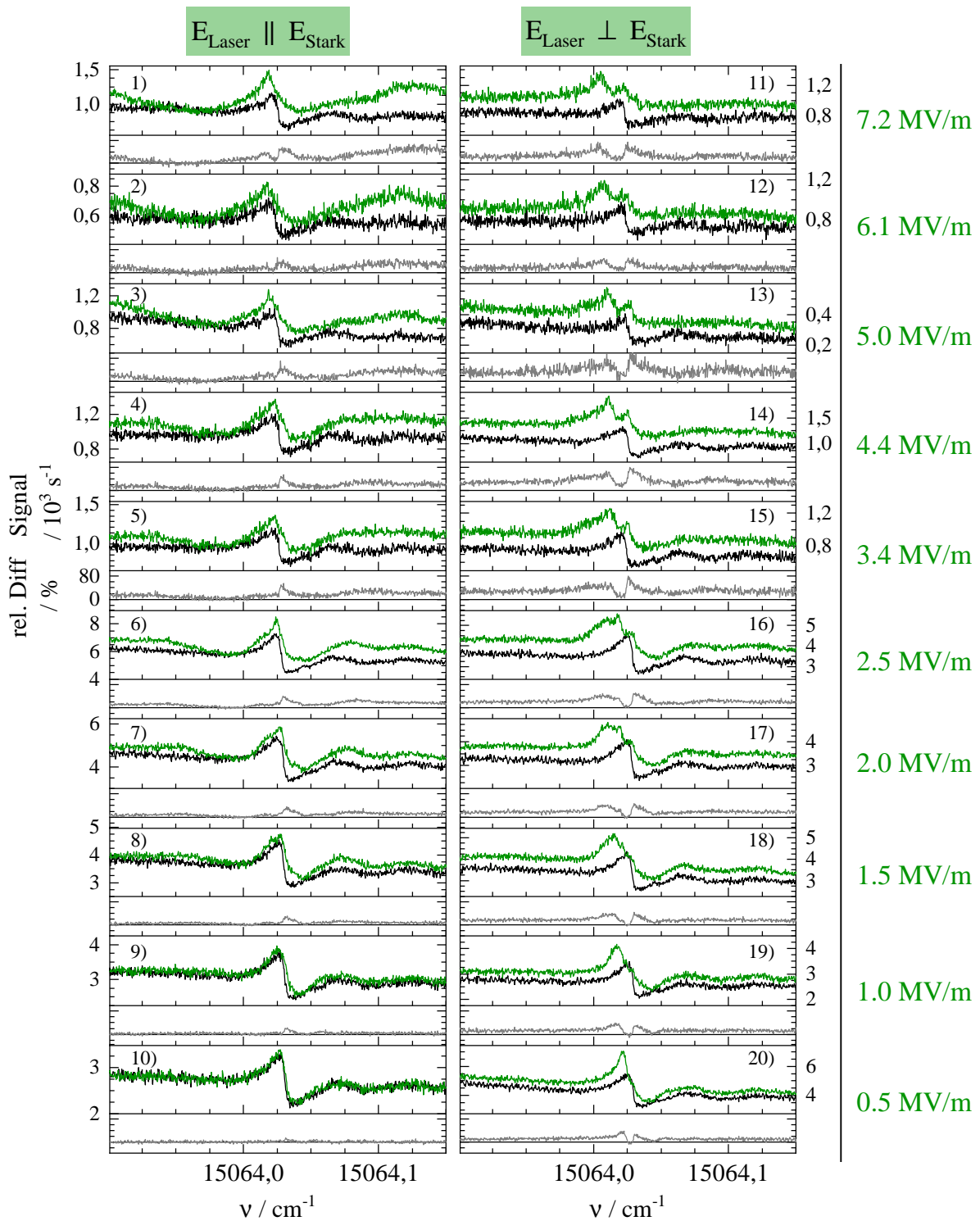


Abbildung 7.9: Spektrale Ausschnitte der hochaufgelösten Stark-Spektren aus Abbildung 7.8 in analoger Auftragsweise wie ebendort. Die Messungen wurden jeweils mit einer Schrittweite  $\Delta\nu = 10$  MHz durchgeführt. Der konstante Signalversatz im feldfreien Spektrum wurde nach Tabelle 4.1 korrigiert. Experimentelle Bedingungen siehe Tabelle 7.4 unterhalb der roten Linie.

Rotationsenergie der Zustände, die an den stark überlappenden Übergängen in den spektralen Randbereichen des elektronischen Bandenursprungs beteiligt sind, zu erklären. Demzufolge beeinflusst das Stark-Feld diese energiereichen Rotationszustände nicht mehr signifikant. Andererseits tritt eine Veränderung der spektralen Bandenform in der Nähe des Q-Zweigs im Zentrum des elektronischen Bandenursprungs unter dem Einfluss des Stark-Feldes auf. Die Ausprägung dieses Effekts nimmt mit steigender Stark-Feldstärke zu und unterscheidet sich für  $E_{\text{Laser}} \parallel E_{\text{Stark}}$  und  $E_{\text{Laser}} \perp E_{\text{Stark}}$ .

Ein genaueres Bild dieses Stark-Effektes am elektronischen Bandenursprung des Pc-Wasserclusters in der Gasphase kann mithilfe der hochaufgelösten Messungen in Abbildung 7.9 gewonnen werden. Auf der linken Seite in Teilabbildung 10) wird ersichtlich, dass unter der Auswahlregel  $\Delta M = 0$  ( $E_{\text{Laser}} \parallel E_{\text{Stark}}$ ) bei einer Stark-Feldstärke von 0.5 MV/m bereits ein marginaler, vor allem in der Differenzaufrichtung (graue Kurve) sichtbarer Stark-Effekt zu messen ist. Mit steigender Stark-Feldstärke nimmt die Signalintensität des niederfrequenten Peaks im Q-Zweig zu und die spektral scharfe Kante im feldfreien Spektrum wird zusehends spektral verbreitert. Darüber hinaus erfahren die beiden Peaks auf der hochfrequenten Seite des Q-Zweigs spektrale Blauverschiebung und auch auf der niederfrequenten Seite bildet sich ein spektral breites Intensitätsmaximum mit zunehmender Stark-Feldstärke. Insgesamt ergibt sich bei Stark-Feldern oberhalb von 2.5 MV/m also eine Tripelpeak-Struktur mit einem spektral scharfen Peak im Zentrum, der von zwei spektral breiteren Maxima eingerahmt wird (vgl. 1) bis 6) in Abbildung 7.8).

Hingegen führen die Auswahlregeln  $\Delta M = \pm 1$ , die dem System durch  $E_{\text{Laser}} \perp E_{\text{Stark}}$  aufgeprägt werden, bei sehr kleinen Feldstärken von nur 0.5 MV/m zu einer Erhöhung der Signalintensität und einer spektralen Verschiebung des Peaks bei der spektral scharfen Kante im Q-Zweig hin zu kleineren Wellenzahlen. Zudem wird Letztere spektral verwischt. Wird die Stark-Feldstärke weiter erhöht, so spaltet dieser Peak in zwei Beiträge auf. Der intensivere Beitrag erfährt eine zunehmende spektrale Rotverschiebung mit steigender Stark-Feldstärke, während der etwas schwächere Signalbeitrag in geringem Ausmaß spektral blauverschoben wird. Der spektrale Abstand zwischen beiden Signalbeiträgen beträgt ca.  $0.02(1) \text{ cm}^{-1}$  bei einer Stark-Feldstärke von 7.2 MV/m. Außerdem verschwinden die beiden spektral breiten Peaks auf der hochfrequenten Seite des Q-Zweigs graduell bei hohen Stark-Feldstärken. Folglich gleicht die spektrale Bandenform des Stark-Spektrums des elektronischen Bandenursprungs bei großen Stark-Feldstärken einem spektral scharfen und aufgespaltenen Peak im Zentrum, der auf einem spektral breiten Signalbeitrag liegt.

### Interpretation der Stark-Messungen

Wie in Kapitel 3 erläutert wurde, lässt sich der Einfluss des äußeren elektrischen Feldes auf die spektrale Bandenform anhand der spektralen Auflösung des zugrunde liegenden feldfreien Spektrums einteilen. Für Spektren ohne jegliche Rotationssignatur ist durch die Ausrichtung der Moleküle im Stark-Feld eine Signalzunahme bzw. -abnahme sowie eine spektrale Verschiebung in Abhängigkeit von den molekularen Eigenschaften in den beteiligten elektronischen Zuständen zu erwarten. Liegt ein linienaufgelöstes Spektrum vor, so treten spektrale Aufspaltungen und Verschiebungen der einzelnen Rotationslinien des elektronischen Bandenursprungs auf. Im vorliegenden Fall des  $0_0^0$ -Übergangs des  $Pc-(H_2O)_1$ -Clusters trifft jedoch keines dieser Extreme zu. Wie schon bei Pc handelt es sich dabei aufgrund der großen Ausdehnung des molekularen Systems

um eine Rotationsstruktur, die allerdings nicht einzelnen Rotationsübergängen zugeordnet werden kann, sondern aus sehr vielen überlappenden Rotationsbanden besteht. Diese Zwischenlage hinsichtlich der spektralen Auflösung schlägt sich auch in der Beobachtung des Stark-Effektes nieder. Neben den soeben beschriebenen spektralen Verschiebungen und Aufspaltungen, die sich am deutlichsten an der spektral scharfen Kante äußern, wird auch eine Signalintensitätszunahme des Stark-Spektrums durch das Stark-Feld gemessen. Allerdings ist diese Intensitätszunahme in beiden relativen Orientierungen der Polarisation des Laserlichts und der elektrischen Feldrichtung des Stark-Feldes ( $E_{\text{Laser}} \parallel E_{\text{Stark}}$  und  $E_{\text{Laser}} \perp E_{\text{Stark}}$ ) zu beobachten. Dies steht im Gegensatz zu den Bemerkungen in Kapitel 3 bezüglich der Ausrichtung von elektrischen Dipolen im Stark-Feld, wonach für  $E_{\text{Laser}} \parallel E_{\text{Stark}}$  eine Signalzunahme und für  $E_{\text{Laser}} \perp E_{\text{Stark}}$  eine Signalabnahme zu erwarten ist, wenn das Übergangsdipolmoment der elektronischen Anregung parallel zum permanenten elektrischen Dipolmoment des Moleküls liegt und umgekehrt. Daher wurde diese Beobachtung weiter experimentell untersucht, indem das Stark-Spektrum bei verschiedenen Laserintensitäten gemessen wurde. Die Ergebnisse dieser Experimente sind in Abbildung 7.10 zusammengestellt. Darin sind mittig die Stark-Spektren (grün), das jeweilige feldfreie Spektrum (schwarz) und die zugehörige relative feldinduzierte Änderung (grau) am elektronischen Bandenursprung des  $Pc-(H_2O)_1$ -Clusters bei paralleler Lage der Laserpolarisationsebene zum Stark-Feld  $E_{\text{Laser}} \parallel E_{\text{Stark}}$  und einer Stark-Feldstärke von 2.5 MV/m in Abhängigkeit von der Laserintensität aufgetragen. Jene variiert dabei um rund zwei Größenordnungen. Bei der Betrachtung der mittleren Spalte wird deutlich, dass die Signalintensität des Stark-Spektrums relativ zum feldfreien Spektrum mit steigender Laserintensität zunimmt. Dies wird insbesondere an der relativen feldinduzierten Änderung (graue Kurven) augenfällig. Letztere zeigt auch, dass die Änderung der Substruktur im Q-Zweig des elektronischen Bandenursprungs für alle Spektren bis auf spektrale Verbreiterung durch zunehmende Sättigung gleich ist. Folglich wirkt sich die Erhöhung der Laserintensität hauptsächlich auf die bereits anhand von Abbildung 7.8 beschriebene Signalintensitätszunahme des Stark-Spektrums relativ zur feldfreien Messung aus.

Nun sei das Augenmerk auf die Spektren-Serie der rechten Seite in Abbildung 7.10 gelegt. Daraus wird ersichtlich, dass die soeben festgehaltenen Merkmale für  $E_{\text{Laser}} \parallel E_{\text{Stark}}$  in analoger Weise auch auf die Situation bei senkrechter Lage der Laserpolarisation zur elektrischen Feldrichtung des Stark-Feldes ( $E_{\text{Laser}} \perp E_{\text{Stark}}$ ) zutreffen. Demnach wird auch hier mit steigender Laserintensität der Stark-Effekt bezüglich der Bandenform im Q-Zweig durch Sättigungsverbreiterung spektral verwischt und die Signalintensität des Stark-Spektrums nimmt auch hier in größerem Ausmaß verglichen mit der feldfreien Messung zu.

Auf der linken Seite in Abbildung 7.10 wurde unter gleichen Konditionen wie in der mittleren Spektren-Serie gemessen, allerdings bei verringerter Stark-Feldstärke von nur 1.0 MV/m. Diese Messungen zeigen, dass die Ausprägung der Signalintensitätszunahme im Stark-Spektrum bezogen auf das feldfreie Spektrum mit steigender Laserintensität zudem vom Stark-Feld abhängt. Bei 1.0 MV/m ist diese Signalintensitätszunahme wesentlich schwächer als im Stark-Feld mit 2.5 MV/m.

Es ist festzuhalten, dass die ungleiche Abhängigkeit der Signalintensität des Stark-Spektrums und des feldfreien Spektrums von der Laserintensität dazu führt, dass eine einfache Interpretation derselben nach dem Schema in Abschnitt 3.2 nicht möglich ist. Dies wird auch daran deutlich, dass sowohl für  $E_{\text{Laser}} \parallel E_{\text{Stark}}$  als auch für  $E_{\text{Laser}} \perp E_{\text{Stark}}$  eine Zunahme der Signalintensität der Stark-Messungen im Vergleich zu den feldfreien

Spektren zu beobachten ist, wenn die Laserintensität groß ist.

Bei niedriger Laserintensität ist jedoch der Signalpegel insgesamt zu gering, um eine eindeutige Aussage über die relative Signalintensität des Stark-Spektrums treffen zu können. Die Messdaten in Abbildung 7.8 und 7.10 zeigen, dass der gemessene Unterschied zwischen dem Stark-Spektrum und der feldfreien Messung auch von der Laserintensität abhängig ist. Somit können hier anhand der Signalintensität des Stark-Spektrums am elektronische Bandenursprung des Pc-Wasserclusters keine unmittelbaren Rückschlüsse auf die Struktur des van-der-Waals-Clusters gezogen werden.

Dies wirft die Frage auf, wodurch die unterschiedliche Laserintensitätsabhängigkeit des Stark-Signals und der feldfreien Messung in Abbildung 7.10 zustande kommt. Zusammengefasst äußert sich der Effekt durch eine stärkere Zunahme der Signalintensität des Stark-Spektrums mit steigender Laserintensität als für das feldfreie Spektrum. Außerdem hängt er im vorliegenden Fall nicht von der relativen Lage der Laserpolarisation zum Stark-Feld ab. Für größere elektrische Feldstärken ist der Effekt ausgeprägter. Auf diese Frage wird weiter unten im Rahmen des Abschnitts 8.4 über die Stark-Spektroskopie des Aluminiumchloro-Phthalocyanins (AlClPc) detaillierter eingegangen.

### **Hinweise auf die Struktur des Pc-Wasserclusters aus der Stark-Spektroskopie**

Es bleibt zu klären, ob aus dem hier beobachteten Stark-Effekt am Q-Zweig des elektronischen Bandenursprungs des Pc-Wasserclusters Informationen über die Struktur des zugrunde liegenden van-der-Waals-Clusters gewonnen werden können. Dies soll anhand von Simulationen des Stark-Effekts erster Ordnung für das Side-Pocket- bzw. Center-Isomer und dem Vergleich mit den experimentellen Signaturen versucht werden. Vorneweg sei auf die Beschränkungen dieses Vorgehens im vorliegenden Fall hingewiesen. Zum einen wurde im vorangegangenen Abschnitt diskutiert, dass den darin vorgestellten Simulationen der feldfreien Messungen, die nur in sehr groben Zügen den experimentellen Spektren ähneln (vgl. Abbildung 7.7 und Tabelle 7.3), nur begrenzte Aussagekraft im Hinblick auf Strukturinformationen zuzuschreiben ist. Zum anderen erfordert die Berechnung von Stark-Spektren ein Vielfaches an Rechenaufwand im Vergleich zu Simulationen ohne Einwirkung eines äußeren elektrischen Feldes. Dies liegt an der Beschreibung von Stark-Zuständen als Linearkombinationen von feldfreien Rotationszuständen (vgl. Kapitel 3). Somit können unter gleichen Computersystemvoraussetzungen wie für die feldfreien Simulationen hier nur Stark-Zustände berechnet werden, die einen Beitrag aus J-Zuständen mit maximal  $J = 35$  aufweisen. Da aber im experimentellen Spektrum des Pc-Wassercluster aufgrund von unvollständiger Kühlung mehrere hundert J-Zustände zur Rotationssignatur des elektronischen Bandenursprungs beitragen, können die hier gezeigten Simulationen der Stark-Spektren nicht über den gesamten Spektralbereich mit dem experimentellen Spektrum verglichen werden, sondern allenfalls am Q-Zweig. Jedoch ist damit zu rechnen, dass auch spektrale Signaturen von Stark-Zuständen in der Nähe des Q-Zweiges auftreten, die Beiträge von Rotationszuständen mit  $J > 35$  aufweisen. Diese können somit nicht von den Simulationen der Stark-Spektren erfasst werden. Von den im Folgenden gezeigten Simulationen ist also nicht zu erwarten, dass die experimentell beobachteten spektralen Signaturen der Stark-Spektren exakt reproduziert werden. Das Hauptaugenmerk liegt hier, wie schon oben bei der Diskussion der Simulationen der feldfreien Spektren, auf dem qualitativen Vergleich der Simulationsergebnisse für die Stark-Spektroskopie des Side-Pocket- bzw. des Center-Strukturisomers. Abbildung 7.11 zeigt den Einfluss der Anzahl der J-Zustände auf die feldfreie Simulation beider Isomere.



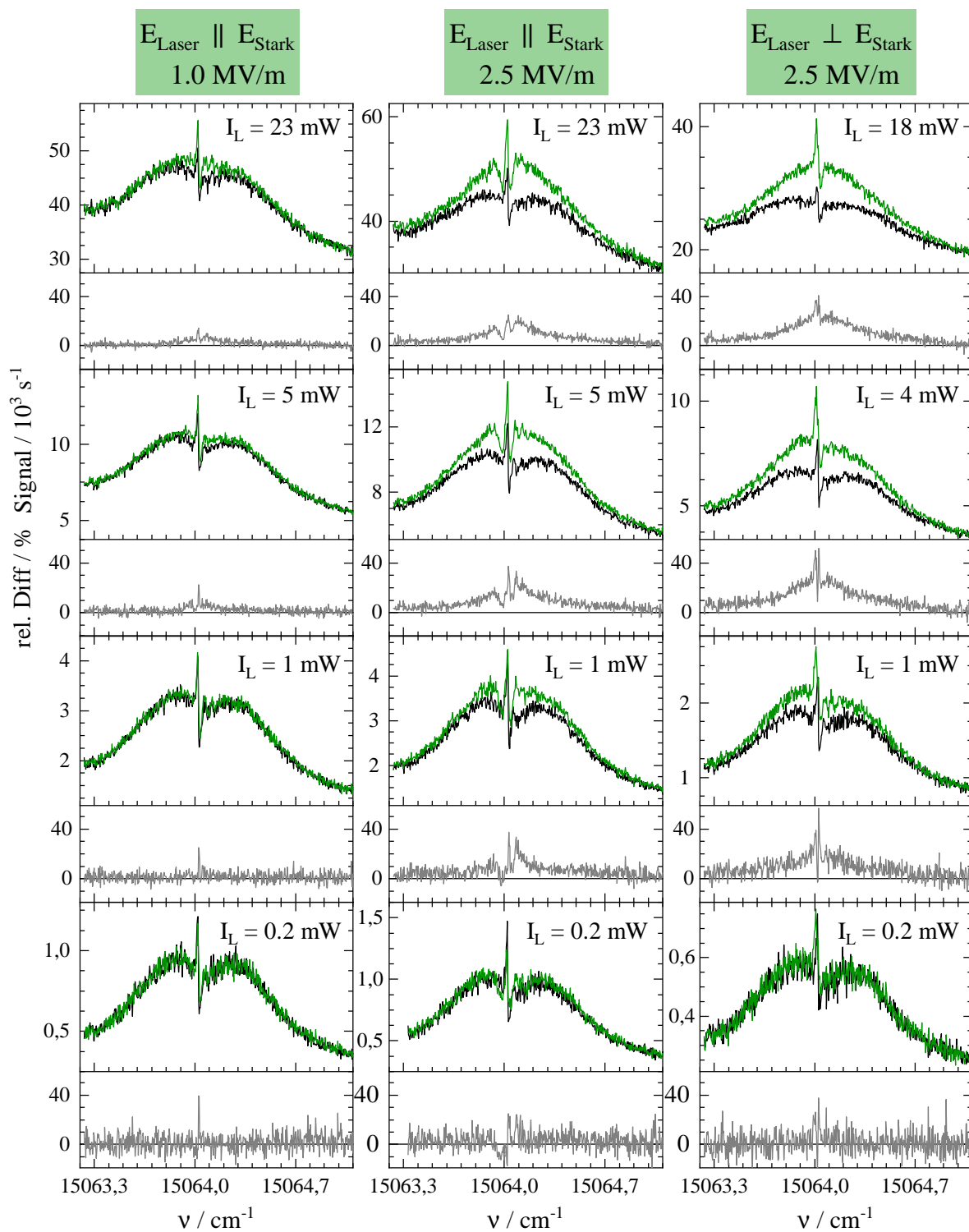


Abbildung 7.10: Stark-Spektroskopie am elektronischen Bandenursprung des  $Pc$ -Wasserclusters bei verschiedenen Laserintensitäten ( $I_L$ ). Links und mittig ist das elektrische Feld des Lasers parallel zum Stark-Feld von 1.0 MV/m bzw. 2.5 MV/m polarisiert ( $E_{\text{Laser}} \parallel E_{\text{Stark}}$ ), rechts senkrecht dazu ( $E_{\text{Laser}} \perp E_{\text{Stark}}$ ) mit  $|E_{\text{Stark}}| = 2.5$  MV/m. Die Farbkodierung ist identisch zu Abbildung 7.8. Der konstante Signalversatz im feldfreien Spektrum wurde jeweils nach Tabelle 4.1 korrigiert.

Experimentelle Bedingungen:  $P_{\text{Ar}+\text{H}_2\text{O}} = 250$  mbar,  $T_D = 465$  °C,  $I_L =$  siehe Legende,  $d_D \approx 200$   $\mu\text{m}$ ,  $\Delta x_{\text{DS}} = 35$  mm,  $\Delta\nu = 100$  MHz,  $d_{\text{Kond}} = 10$  mm,  $U_{\text{Stark}} = 10$  bzw. 25 kV, mit Skimmer, ohne Filter, mit Fresnel-Rhomboeder (nur rechts).

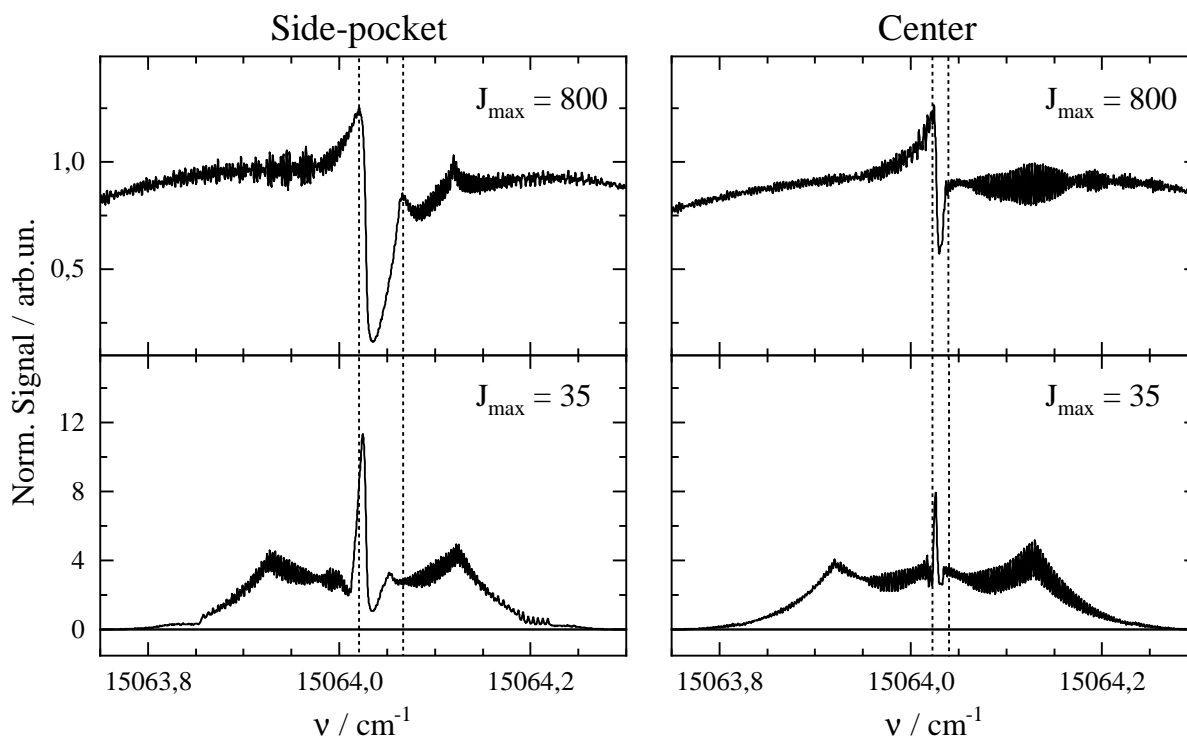


Abbildung 7.11: Flächennormierte Simulationen des elektronischen Bandenursprungs des  $Pc$ -Wasserclusters (oben wie in Abbildung 7.7) für das Side-Pocket- bzw. Center-Strukturisomer bei verschiedenen maximal berücksichtigten Rotationsquantenzahlen  $J_{\max}$  (oben:  $J_{\max} = 800$ , unten:  $J_{\max} = 35$ ). Die übrigen Parameterwerte der Simulationen sind in Tabelle 7.3 aufgelistet. Die gestrichelten Vertikalen deuten die Entsprechungen spektraler Signaturen zwischen den oben und unten gezeigten Simulationen an.

Daraus wird ersichtlich, dass die Reduktion der maximal berücksichtigten Rotationsquantenzahl ( $J_{\max}$ ) von  $J_{\max} = 800$  (oben) zu  $J_{\max} = 35$  (unten) eine drastische Veränderung der spektralen Bandenform der Simulationen zur Folge hat. Vor allem in den Randbereichen der dargestellten spektralen Ausschnitte zeigen die berechneten Spektren mit  $J_{\max} = 35$  die unzureichende Anzahl an Rotationszuständen in Form eines stufenförmigen Signalintensitätsverlaufs auf. Im zentralen Teil um den Q-Zweig lassen sich die spektralen Signaturen der Simulationen mit  $J_{\max} = 800$  auch in ähnlicher Form in den Simulationen mit  $J_{\max} = 35$  wiederfinden. Dies ist mit den gestrichelten Pfeilen in Abbildung 7.11 angedeutet. So sind die Peaks auf der nieder- bzw. hochfrequenten Seite des spektral scharfen Einschnitts auch bei  $J_{\max} = 35$  zu erkennen. Der zweite Peak auf der hochfrequenten Seite des Q-Zweigs im Fall des Side-Pocket-Strukturisomers (links oben) resultiert vorwiegend aus Übergängen mit  $J$ -Quantenzahlen größer 50 und ist deshalb mit  $J_{\max} = 35$  (links unten) nicht zu sehen. Daher beschränkt sich die folgende Betrachtung der Stark-Simulationen mit  $J_{\max} = 35$  hauptsächlich auf die spektralen Veränderungen in der Nähe des Q-Zweiges.

Abbildung 7.12 zeigt die Simulationen aus der unteren Hälfte von Abbildung 7.11 unter dem Einfluss eines äußeren elektrischen Feldes.

Darin ist jeweils der spektrale Ausschnitt, welcher in Abbildung 7.9 gezeigt ist, dargestellt. Auf der linken Seite der Abbildung ist die Polarisation des Lasers jeweils parallel zum Stark-Feld orientiert ( $E_{\text{Laser}} \parallel E_{\text{Stark}}$ ), auf der rechten Seite senkrecht dazu ( $E_{\text{Laser}}$

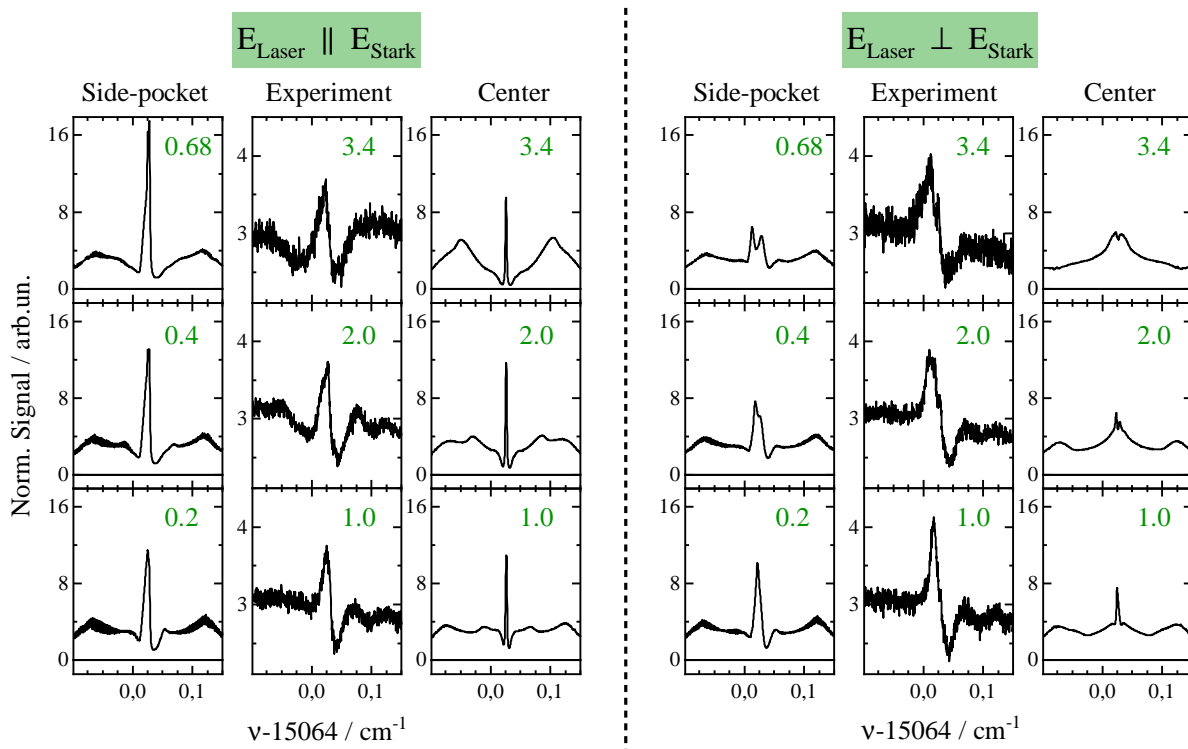


Abbildung 7.12: Gegenüberstellung der flächennormierten experimentellen (jeweils mittig) und simulierten Stark-Spektren mit paralleler (links,  $E_{\text{Laser}} \parallel E_{\text{Stark}}$ ) oder senkrechter (rechts,  $E_{\text{Laser}} \perp E_{\text{Stark}}$ ) Orientierung der Polarisation des Lasers zur Stark-Feldrichtung. Die elektrische Feldstärke des Stark-Feldes ist in jedem Teilspektrum in Einheiten von MV/m (grün) ergänzt. Es wird jeweils zwischen den Stark-Simulationen der beiden Rotatormodellen der Simulationen in Abbildung 7.11 unterschieden (links neben dem Experiment: Side-Pocket-Strukturisomer, rechts daneben: Center-Strukturisomer). Die Parameter der Simulationen ( $J_{\text{max}} = 35$ ) sind in Tabelle 7.3 bzw. Tabelle 7.1 aufgelistet.

$\perp E_{\text{Stark}}$ ). Beide relative Polarisationsrichtungen sind drei Stark-Spektren bei verschiedenen Stark-Feldstärken, die jeweils als grüne Zahl in Einheiten von MV/m hinzugefügt wurden, zu sehen. Dabei sind mittig nochmals die flächennormierten experimentellen Stark-Spektren aus Abbildung 7.9 verbildlicht. Diese werden jeweils von den simulierten Stark-Spektren flankiert, denen die beiden Rotatormodelle des Side-Pocket- (links) bzw. des Center-Strukturisomers (rechts) aus Abbildung 7.11 zugrunde liegen. Dort waren im unteren Teil die zugehörigen Simulationen ohne Einfluss eines äußeren elektrischen Feldes für  $J_{\text{max}} = 35$  veranschaulicht. Die übrigen Rotationsparameter dieser Simulationen sind in Tabelle 7.3 aufgeführt. Die Komponenten des permanenten elektrischen Dipolmoments der Clusterisomere im elektronischen Grundzustand wurden aus quantenchemischen Rechnungen [FSL<sup>+</sup>19] (siehe Tabelle 7.1) übernommen und für den elektronisch angeregten Zustand unverändert belassen. Da es sich bei Pc um ein unpolares Molekül in beiden elektronischen Zuständen handelt, ist eine etwaige Änderung des permanenten elektrischen Dipolmoments des Pc-Wasserclusters auf eine Lageänderung des Wassermoleküls oder die Änderung der Polarisierbarkeit des Pc zurückzuführen. In wesentlich kleineren N-heterozyklischen Aromaten wie Indol, dessen Wassercluster in der Gasphase mit hochauflösender elektronischer (Stark-)Spektroskopie untersucht wurden [KKP05], wurde

eine Abnahme der absoluten Größe des permanenten elektrischen Dipolmoments sowie dessen relativer Lage im Hauptträgheitsachsensystem des Indol-Wasserclusters bei elektronischer Anregung gefunden. Da keine direkten Anhaltspunkte für solche Änderungen beim Übergang in den elektronisch angeregten Zustand im Falle des  $Pc$ -Wasserclusters vorliegen, wird das permanente elektrische Dipolmoment im  $S_1$ -Zustand hier unverändert zum  $S_0$ -Zustand angenommen.

An den aufgeführten Stark-Feldstärken in Abbildung 7.12 ist zunächst auffällig, dass jene für das Side-Pocket-Isomer des  $Pc$ -Wasserclusters um den Faktor fünf niedriger gewählt werden muss als der experimentelle Wert, um eine ähnlich große spektrale Aufspaltung im Falle  $E_{\text{Laser}} \perp E_{\text{Stark}}$  wie im zugehörigen Experiment zu erhalten. Dies ist insofern nicht verwunderlich, als dass aufgrund der maximalen  $J$ -Quantenzahl ( $J_{\text{max}} = 35$ ) der Einfluss des Stark-Feldes auf Zustände mit niedriger Rotationsenergie im Vergleich zur potentiellen Energie des Stark-Feldes überzeichnet hervortritt. Dass dies für die Simulationen der Stark-Spektren des Center-Strukturisomers (jeweils rechts vom Experiment in Abbildung 7.12 nicht zutrifft, kann als Indiz für ein falsches Rotatormodell oder falsche Komponenten des elektrischen Dipolmoments aufgefasst werden.

Der Unterschied zwischen den Stark-Simulationen des Side-Pocket- bzw. Center-Strukturisomers wird bei der Betrachtung der spektralen Bandenform in Abbildung 7.12 deutlich. Die Simulationen, denen die Center-Anordnung des  $Pc-(H_2O)_1$ -Clusters zugrunde liegt, zeigen für  $E_{\text{Laser}} \parallel E_{\text{Stark}}$  das Auseinanderwandern der Intensitätsmaxima nahe des spektral scharfen Peaks. Dessen Signalintensität verringert sich geringfügig bei zunehmender Stark-Feldstärke. Im Fall  $E_{\text{Laser}} \perp E_{\text{Stark}}$  ergibt sich bei höheren Stark-Feldstärken eine spektrale Aufspaltung des Peaks im Zentrum. Diese ist wesentlich geringer als im experimentellen Spektrum (mittig), obwohl die Stark-Feldstärke derjenigen des Experiments entspricht. Es sei angemerkt, dass eine weitere Erhöhung der Stark-Feldstärke zu einer zunehmenden spektralen Verbreiterung des aufgespaltenen Peaks führt, sodass diese spektrale Aufspaltung nicht mehr sichtbar ist. Ferner beginnt der aufgespaltene Peak im Zentrum die spektrale Bandenform zu dominieren, sodass keine klare Abgrenzung mehr von den benachbarten schwachen Peaks sichtbar ist. Diese Entwicklung ist im experimentellen Spektrum nicht zu beobachten. Dort ist auf der hochfrequenten Seite der spektral scharfen Kante zunächst eine Signalabnahme zu sehen, bevor die Signalintensität wieder ansteigt.

Die mit dem Side-Pocket-Strukturisomer assoziierten Stark-Simulationen ergeben für  $E_{\text{Laser}} \parallel E_{\text{Stark}}$  einen zunehmend intensiveren Peak im Zentrum, wenn die Stark-Feldstärke erhöht wird. Der spektrale Abstand zwischen den benachbarten, schwächeren Peaks steigt dabei an. Beim Vergleich mit der entsprechenden Center-Simulation und insbesondere in Verbindung mit dem experimentellen Spektrum sind die Unterschiede in der spektralen Bandenform bei  $E_{\text{Laser}} \parallel E_{\text{Stark}}$  zu gering, um eine eindeutige Zuordnung treffen zu können. Bei senkrechter Orientierung des Stark- und Laserfeldes ( $E_{\text{Laser}} \perp E_{\text{Stark}}$ ) tritt hauptsächlich eine spektrale Aufspaltung des zentralen Peaks auf, die mit der Stark-Feldstärke zunimmt. Diese spektrale Aufspaltung weist Ähnlichkeiten zu der im experimentellen Spektrum beobachteten auf. Die übrigen spektralen Signaturen bleiben weitestgehend unverändert bei verschiedenen Stark-Feldstärken.

Die in Abbildung 7.12 dargestellten Simulationen des Stark-Effekts der beiden Rotatormodelle des Side-Pocket- bzw. Center-Strukturisomers im Vergleich zu den entsprechenden experimentellen Spektren geben somit weitere Anhaltspunkte für die Zuordnung zur Side-Pocket-Struktur des  $Pc$ -Wasserclusters in der Gasphase.

## 7.5 Abschließende Bemerkungen zur Struktur des Pc-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>-Clusters

In den vorangegangenen Abschnitten wurde das hochaufgelöste Fluoreszenzanregungsspektrum des Pc-Wasserclusters im Molekularstrahl untersucht. Dabei gelang es erstmals, die spektrale Rotationssignatur dieses van-der-Waals-Clusters in der Gasphase zu messen. Die Hauptfragestellung dieser Betrachtungen lautete, welche Struktur diesem über Wasserstoffbrückenbindungen stabilisierten Systems zugrunde liegt. Aus dem Vergleich der experimentellen Informationen mit den nach quantenchemischen Rechnungen [FSL<sup>+</sup>19] postulierten Strukturisomeren (Center- bzw. Side-Pocket-Isomer) wurden Hinweise auf das Vorliegen der Side-Pocket-Konstitution des Pc-Wasserclusters im Molekularstrahl erhalten. Demnach ist das Wassermolekül über eine Wasserstoffbrücke an eines der tetraaza-verbrückenden Stickstoff-Atome gebunden (vgl. Teil a) in Abbildung 7.1). Die erhaltenen Strukturhinweise stammen dabei im Wesentlichen aus drei experimentellen Informationsquellen. Diese sind die Beobachtung der gemischten van-der-Waals-Cluster Pc-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>-Ar<sub>1</sub>- bzw. Pc-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>-He<sub>1</sub>, die Rotationssignatur am elektronischen Bandenursprung des Pc-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>-Clusters und die Stark-Spektroskopie desselben. Die Interpretation der Rotationssignatur mithilfe einer Simulation aus dem CARF-Verfahren verlief jedoch zunächst erfolglos, da die Rahmenbedingungen hinsichtlich der Intensitätsbeiträge heißer Banden sowie aufgrund von Sättigungsverbreiterung die Analyse erschweren. Daher wurden heuristisch ermittelte Simulationen zum Vergleich der Erwartungen für eine solche Rotationssignatur des Center- bzw. Side-Pocket-Isomers herangezogen. Ferner wurden in den gemessenen Spektren des elektronischen Bandenursprungs des Pc-Wasserclusters unter Einfluss eines äußeren elektrischen Feldes spektrale Aufspaltungen und Verschiebungen beobachtet, die mithilfe von Simulationen des Stark-Effekts für die beiden Rotatormodelle aus den feldfreien Simulationen gedeutet wurden. Es sei betont, dass weder die feldfreien, heuristischen Simulationen noch die simulierten Stark-Spektren eine umfassende Reproduktion der gemessenen, spektralen Substrukturen darstellen. Folglich ist die Belastbarkeit dieser Simulationen des Pc-Wasserclusters gegenüber beispielsweise denjenigen in Kapitel 5 reduziert. Jedoch wird bei der Betrachtung der spektralen Bandenform der feldfreien Simulationen und der simulierten Stark-Spektren im Vergleich mit den experimentellen Beobachtungen deutlich, dass diejenigen Simulationen, denen das Rotatormodell der Side-Pocket-Konstitution zugrunde liegt, größere Ähnlichkeiten zum Experiment aufweisen. Somit legen die in den vorherigen Abschnitten vorgestellten, hochaufgelösten Fluoreszenzanregungsspektren des Pc-Wasserclusters im Molekularstrahl nahe, dass es sich dabei um das Side-Pocket-Isomer handelt.

Diese Zuordnung steht im Widerspruch zu der Analyse von Fluoreszenzanregungsspektren des Pc-Wasserclusters aus dem Artikel von Menapace et al. [MB87b]. Jene stützt sich zum einen auf die Messung von vermeintlichen Obertönen der Schmetterlings-Schwingungsmode des Pc und zum anderen auf empirischen Berechnungen mithilfe additiver Atom-Atom-Potentiale. Im Rahmen der vorliegenden Untersuchung wurde gezeigt, dass die präzise bestimmten Wellenzahlenpositionen der vibronischen Signale des Pc-Wasserclusters nicht den erwarteten Schwingungswellenzahlen solcher Obertöne entsprechen. Demnach ist die Zuordnung von Menapace et al. [MB87b] dieser vibronischen Signale des Pc-Wasserclusters nicht haltbar. Die Genauigkeit des empirischen Potentialansatzes in [MB87b] soll durch die exemplarische Betrachtung des Benzol-Wasserclusters [MB87a], der ebenfalls mit diesem Ansatz untersucht wurden, eingeschätzt werden. So wurde in [MB87a] für den Benzol-Wassercluster eine Struktur vorgeschlagen, in der das Sauerstoff-

fatom und die beiden Wasserstoffatome in einer Ebene parallel zur Benzol-Ebene liegen (siehe Abbildung 7 in [MB87a]). Der resultierende Cluster ist der  $C_S$ -Punktgruppe zuzuordnen. Der Schwerpunkt des Wassermoleküls ist 3.15 Å von der Benzol-Ebene entfernt. Diese Ergebnisse stimmen allerdings nicht mit den Erkenntnissen aus neueren quantenchemischen Rechnungen überein (siehe z.B. CCSD(T)/CBS [RH09, Cri09] und darin zitierte Referenzen). Beispielsweise werden in [RH09] drei Strukturisomere (siehe Abbildung 1 in [RH09], Strukturen 1, 2 und 3) des Benzol-Wasserclusters im Hinblick auf den energetisch günstigsten Abstand senkrecht zur Benzol-Ebene untersucht. Strukturisomer 2 entspricht dabei in etwa demjenigen, welches von Menapace et al. [MB87a] mithilfe des empirischen Potentialansatzes als Optimum gefunden wurde. Jedoch zeigen die Ergebnisse auf CCSD(T)/CBS-Level in [RH09], dass zwar das Strukturisomer 2 ein lokales Energieminimum darstellt, aber Strukturisomer 3 (beide H-Atome des Wassermoleküls zeigen zur Benzol-Ebene, Abstand des Wassermoleküls zur Benzol-Ebene: 3.3 Å) eine um den Faktor fünf größere Bindungsenergie aufweist und damit wesentlich stabiler ist als Strukturisomer 2. Dies wird von Ran et al. [RH09] auch auf signifikante Beiträge durch Dispersionswechselwirkung zwischen dem Wassermolekül und Benzol zurückgeführt. Ein ganz ähnliches Bild ergibt die Betrachtung der aktuellen quantenchemischen Rechnungen des Pc-Wasserclusters [FSL<sup>+</sup>19]. Dort wurde ebenfalls mit neueren quantenchemischen Methoden (DFT/BP86-D2 + MP2 jeweils aug-cc-pVDZ-Basissatz) und unter Berücksichtigung der Dispersionswechselwirkung ein anderes Strukturisomer (Side-Pocket) als globales Minimum der Geometrieoptimierung des Pc-Wasserclusters gefunden, das nicht mit demselben des empirischen Potentialansatzes in [MB87b] (Center-Konstitution) übereinstimmt. Diese Diskussion stellt also die Aussagekraft der mithilfe des empirischen Potentialansatzes in [MB87b] berechneten Clusterstrukturen infrage. Es sei abschließend bemerkt, dass in der Arbeit von [MB87b] auch der Wassercluster des Magnesium-Phthalocyanins (MgPc) untersucht wurde. In MgPc sind die endozyklischen H-Atome des Pc durch ein Magnesium-Kation ersetzt. Interessant daran ist nun, dass der elektronische Bandenursprung des  $MgPc-(H_2O)_1$ -Cluster eine spektrale Blauverschiebung von knapp  $47\text{ cm}^{-1}$  zu selbigem des MgPc aufweist. Diese gemessene spektrale Verschiebung unterscheidet sich nicht nur in der absoluten Größe, sondern auch im Vorzeichen von derselben des  $Pc-(H_2O)_1$ -Clusters mit  $\Delta\nu_{H_2O} = -67.69(7)$  relativ zum  $0_0^0$ -Übergang des Pc. Dies kann als Indiz für unterschiedliche Clusterstrukturen des  $Pc-(H_2O)_1$ -Clusters und des  $MgPc-(H_2O)_1$ -Clusters gedeutet werden. Weiterführende Überlegungen zum Zusammenhang zwischen der spektralen Verschiebung und der Clusterstruktur werden unter Abschnitt 9.3.2 im Rahmen der Diskussion des Porphin- $(H_2O)_1$ -Clusters in der Gasphase angestellt.

## 8 AlClPc im Molekularstrahl

AlClPc ist ein Derivat des Pc, bei dem die beiden inneren Wasserstoffatome (NHHN-Achse) des Pc durch ein Aluminiumatom ersetzt sind. Da Aluminium dreiwertig ist, verbleibt dabei eine freie Valenz am Aluminium-Ion. Diese kann durch verschiedene einfach negativ geladene Anionen gefüllt werden. Zu den bekannten Verbindungen gehören beispielsweise Aluminiumphthalocyanin-Fluorid, Aluminiumphthalocyanin-Hydroxid und das hier betrachtete AlClPc.

Dieses Molekül dient als Modellsubstanz für den Vergleich mit den spektralen Signaturen der Pc-Wassercluster in superflüssigen Heliumtröpfchen. Das liegt daran, dass AlClPc durch die AlCl-Einheit ein permanentes elektrisches Dipolmoment aufweist, welches senkrecht auf dem Pc-Kerngerüst und damit in erster Näherung auch senkrecht zum elektronischen Übergangsdipolmoment des  $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergangs steht. Eine ähnliche Situation wäre für das Center-Strukturisomer des Pc-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>-Clusters zu erwarten. Inwieweit die hier vorgestellten Gasphasenmessungen an AlClPc diese Erwartungen an dessen molekularen Eigenschaften widerspiegeln, wird im Folgenden diskutiert. Zunächst wird dazu das Fluoreszenzanregungsspektrum des AlClPc im Molekularstrahl im Hinblick auf dessen generelles spektrales Erscheinungsbild untersucht. Dabei wird insbesondere der Vergleich mit demselben des Pc aus dieser Arbeit und dem in der Literatur beschriebenen Spektrum des AlClPc angestrebt, um Strukturinformationen über dieses Molekül zu erlangen. Außerdem soll anhand des Spektrums des AlClPc in superflüssigen Heliumtröpfchen kurz der Einfluss der Umgebung auf das Molekül betrachtet werden. Daraufhin werden die hochaufgelösten Rotationssignaturen ausgewählter Signale des AlClPc in der Gasphase vorgestellt. Im Anschluss daran erfolgt die Auseinandersetzung mit dem Stark-Effekt dieser Rotationssignaturen, auch in Verbindungen mit den bereits in Kapitel 7 diskutierten Ergebnissen des Pc-H<sub>2</sub>O-Clusters. Abschließend sei noch die Spektroskopie des AlClPc-Ar<sub>1</sub>-Clusters im Molekularstrahl betrachtet.

### 8.1 Das Fluoreszenzanregungsspektrum in der Übersicht

Abbildung 8.1 zeigt einen Ausschnitt von  $550 \text{ cm}^{-1}$  aus dem Fluoreszenzanregungsspektrum des AlClPc im Molekularstrahl mit unterschiedlichen Trägergasen. Oben wurde Helium bei einem Druck von 25 bar als Trägergas eingesetzt, während im unteren Spektrum das AlClPc-Molekül in eine Argon-Expansion bei einem Druck von 150 mbar bis 180 mbar eingesät wurde. Die zu den spektral scharfen Signalen gehörenden Wellenzahlen, spektralen Verschiebungen und relativen Intensitäten ( $\geq 1 \%$ ) bezogen auf den elektronischen Bandenursprung des AlClPc sind in Tabelle 8.1 aufgeführt. Die darin gezeigten relativen Intensitäten wurden aus den Peakflächen von Gaußfits an die entsprechenden Signale erhalten.

Es sei zunächst die obere Hälfte der Abbildung 8.1 betrachtet. Daraus wird ersichtlich, dass, wie schon im Falle des Pc, der elektronische Bandenursprung des AlClPc das intensivste Signal im Fluoreszenzanregungsspektrum darstellt (vgl. [PJ99]). Spektral blauverschoben sticht ein Signal im Abstand von  $16.04(21) \text{ cm}^{-1}$  mit einer relativen Intensität

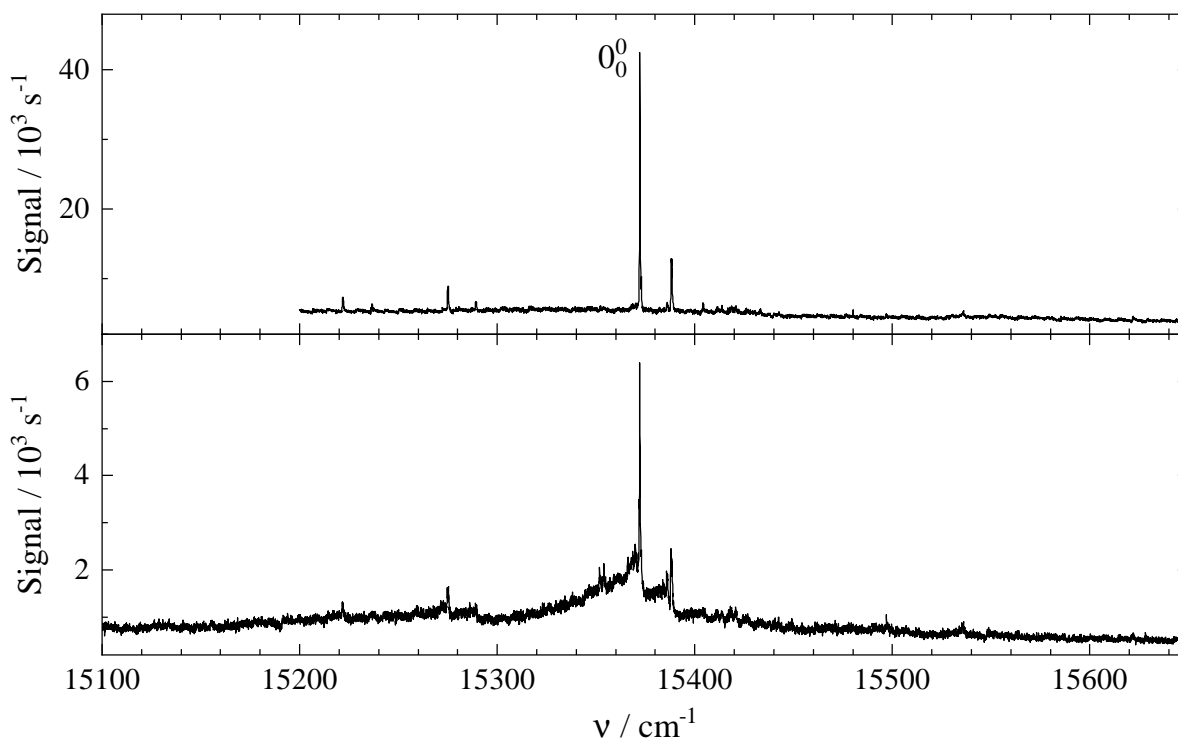


Abbildung 8.1: Fluoreszenzanregungsspektrum des AlClPc unter Verwendung des Trärgases Helium (oben) bzw. Argon (unten). Der elektronische Bandenursprung des AlClPc ist beschriftet.

Experimentelle Bedingungen: Oben:  $P_{\text{He}} = 25 \text{ bar}$ ,  $T_{\text{D}} = 480 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $I_{\text{L}} = 2 \text{ mW}$ ,  $d_{\text{D}} \approx 25 \text{ } \mu\text{m}$ ,  $\Delta x_{\text{DL}} = 5 \text{ mm}$ ,  $\Delta\nu = 2 \text{ GHz}$ , ohne Skimmer, mit NIR-Filter.

Unten:  $P_{\text{Ar}} = 180 - 150 \text{ mbar}$  (Anfang bis Ende),  $T_{\text{D}} = 388 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $I_{\text{L}} = 3 \text{ mW}$ ,  $d_{\text{D}} \approx 200 \text{ } \mu\text{m}$ ,  $\Delta x_{\text{DL}} = 14 \text{ mm}$ ,  $\Delta\nu = 2 \text{ GHz}$ , ohne Skimmer, mit NIR-Filter.

von rund 41 % und einer etwa doppelt so großen spektralen Halbwertsbreite im Vergleich zum elektronischen Bandenursprung heraus. Zudem sind weitere schwache Signale hin zu größeren Wellenzahlen erkennbar. Diese Signale auf der hochfrequenten Seite des elektronischen Bandenursprungs werden vibronischen Anregungen zugeordnet und sollen im Kontext von Abbildung 8.2 weiter unten detailliert diskutiert werden.

Spektral rotverschoben zum  $0_0^0$ -Übergang sind vier weitere Signale zwischen  $15221.92(7) \text{ cm}^{-1}$  und  $15289.33(7) \text{ cm}^{-1}$  sichtbar. Ähnliche Signalbeiträge wurden auch in der Gruppe von D. H. Levy bei den ersten Messungen des Pc im Düsenstrahl beobachtet und Verunreinigungen der Pc-Probe zugeordnet [FHL80]. Demnach stammen diese Verunreinigungen aus der gängigen Synthese des Pc durch Kondensation von Phthalonitril in Anwesenheit von Metallchloriden und anschließender Substitution des Metallatoms durch Wasserstoffatome [MT63]. Im ersten Schritt bei erhöhter Temperatur (180-190  $^\circ\text{C}$ ) können Wasserstoffatome in der Peripherie des Pc-Molekülgerüsts durch Chloratome ersetzt werden. Die resultierenden chlorierten Pc-Verbindungen sind in unreinen Pc-Proben vorzufinden und werden für die rotverschobenen Signale im Spektrum des Pc verantwortlich gemacht [FHL80]. Das intensivste dieser Signale weist eine spektrale Rotverschiebung von  $94 \text{ cm}^{-1}$  relativ zum elektronischen Bandenursprung des Pc auf [FHL80]. Das in-



tensivste Signal auf der niederfrequenten Seite des elektronischen Bandenursprungs des AlClPc in Abbildung 8.1 zeigt eine ähnliche spektrale Rotverschiebung von rund  $97\text{ cm}^{-1}$ . Die Synthese des AlClPc verläuft analog zu jener des Pc unter Verwendung von  $\text{AlCl}_3$  als Metallchlorid, jedoch ohne den zweiten Schritt, der das Metallatom aus der zentralen Kavität durch Wasserstoffatome substituiert [OO20]. Aus diesem Grund liegt es nahe, die beiden Signale bei  $15275.07(7)\text{ cm}^{-1}$  und  $15221.92(7)\text{ cm}^{-1}$  AlClPc-Molekülen zuzuordnen, bei denen eines oder mehrere periphere H-Atome durch Cl-Atome ersetzt wurden (Verunreinigungen V1 und V2). Die beiden Signale werden außerdem von jeweils einem Peak mit knapp halber Intensität derselben und einer spektralen Blauverschiebung von rund  $14\text{ cm}^{-1}$  begleitet. Dies ist analog zum elektronischen Bandenursprung des AlClPc, sodass diese Signale vibronischen Anregungen des chlorierten AlClPc zugerechnet werden. Die etwas geringere Schwingungsfrequenz von  $14\text{ cm}^{-1}$  im chlorierten AlClPc (vgl.  $16\text{ cm}^{-1}$  in AlClPc) dieser niederfrequenten Schwingungsmode ist mit der größeren Masse des Kerngerüsts durch das Chloratom im Vergleich zum Wasserstoffatom zu begründen.

Bevor die vibronischen Anregungen des AlClPc genauer betrachtet werden, sei noch auf den unteren Teil der Abbildung 8.1 hingewiesen. Darin wurde AlClPc in eine Argon-Überschallexpansion eingesät. Dies hat zur Folge, dass die spektral scharfen Signale, wie sie im oberen Teil der Abbildung zu finden sind, sowohl von schwachen Peaks als auch von spektral breiten Signalbeiträgen auf der niederfrequenten Seite begleitet werden (siehe auch Paneele b) und c) in Abbildung 8.2). Diese Beobachtung ist völlig analog zu selbiger bei Pc (vgl. Abbildung 5.1). Der Grund dafür ist in der unvollständigen Kühlung angeregter Schwingungsniveaus dieser großen Moleküle unter der zusätzlichen Einschränkung der Clusterbildung im Molekularstrahl bei der Verwendung von Argon als Trägergas zu suchen (siehe Abschnitt 5.1.1). Dadurch führen Sequenzbanden zu den schwachen Peaks und heiße Banden sowie womöglich auch ungekühlte AlClPc-Ar<sub>n</sub>-Cluster mit  $n \geq 1$  zu den spektral breiten Signalbeiträgen. Eine genauere Analyse der Sequenzbanden folgt nach der Betrachtung der vibronischen Signale spektral blauverschoben zum elektronischen Bandenursprung.

### Vibronische Anregungen des AlClPc

In Abbildung 8.2, Panel b) und c) sind in analoger Weise zu Abbildung 8.1 Messungen mit Helium (b) bzw. Argon (c) als Trägergas in einem kleineren Spektralbereich von knapp  $150\text{ cm}^{-1}$  veranschaulicht. Dabei sind die unterbrochene Ordinatenkalierung sowie die relative Wellenzahlenachse bezogen auf den  $0_0^0$ -Übergang zu beachten. Die Wellenzahlenpositionen sowie die relativen Intensitäten der gemessenen Signale aus Panel b) relativ zum elektronischen Bandenursprung sind in Tabelle 8.1 zu finden. Außerdem ist in Panel a) der Abbildung 8.2 das experimentelle Fluoreszenzanregungsspektrum des AlClPc aus dem Artikel von Plows et al. [PJ99] zu sehen. Das Spektrum (ohne Achsenbeschriftungen) wurde der Originalpublikation entnommen. Die relativen Abszissenkalierungen in Panel b) und c) wurde derselben von Panel a) angepasst, sodass alle Spektren miteinander vergleichbar sind.

Es stellt sich zuerst die Frage, inwieweit die gemessenen Signale spektral blauverschoben zum elektronischen Bandenursprung vibronischen Anregungen und damit den Schwingungsmoden des AlClPc zugeordnet werden können. Dieses Problem wurde bereits von Plows et al. [PJ99] adressiert. Um deren Ergebnisse besser nachvollziehen zu können, lohnt sich ein Blick auf den darin verwendeten experimentellen Ansatz. Dort wurde AlClPc in eine gepulste Helium-Überschallexpansion eingebracht, indem die feste Probe

Tabelle 8.1: Resonanzfrequenzen  $\nu$ , Verschiebungen  $\Delta\nu$  und Intensitäten  $I_{\text{rel}}$  relativ zum elektronischen Bandenursprung des AIClPc (aus den Abbildungen 8.1 oben und 8.2 Panel b) und Gegenüberstellung zu den Ergebnissen aus dem Laserablations-Düsenstrahlexperiment von Plows et al. [PJ99] ( $\Delta\nu_{\text{LA}}$ ,  $\nu_0 = 15373 \text{ cm}^{-1}$ , Fehlergrenze  $\Delta\nu_{\text{LA}}: \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ ), dem Heliumtröpfchenexperiment von Riechers [Rie12] ( $\Delta\nu_{\text{HeT}}$ ,  $\nu_0 = 15324.1 \text{ cm}^{-1}$ , Fehlergrenze  $\Delta\nu_{\text{HeT}}: \pm 0.05 \text{ cm}^{-1}$ ) und einigen mittels DFT (B3LYP/6-311++G\*\*) berechneten Schwingungsfrequenzen (Symmetriespezies) des AIClPc im elektronischen Grundzustand aus [SSV08] ( $\nu_{\text{vib/DFT}}$ ). Die Intensität ist in Prozent, alle übrigen Werte sind in Wellenzahlen angegeben. Signale mit  $I_{\text{rel}} \geq 1 \%$  konnten identifiziert werden. Details zur Zuordnung siehe Text.

$\nu$	$\Delta\nu$	$I_{\text{rel}}$	$\Delta\nu_{\text{LA}}$	$\Delta\nu_{\text{HeT}}$	$\nu_{\text{vib/DFT}}$	Zuordnung
15221.92(7)	-150.29(14)	11				V1
15236.71(7)	-135.5(14)	5				$X_0^1$ (V1)
15275.07(7)	-97.14(14)	18				V2
15289.33(7)	-82.88(14)	7				$X_0^1$ (V2)
15354.14(7)	-18.07(14)	3				$X_1^0$
15368.29(20)	-3.93(27)	4				$X_2^2$
15370.08(13)	-2.14(20)	6				$X_1^1$
15372.21(7)	0	100				$0_0^0$
15372.98(13)	0.77(20)	8				$0_0^0$ $^{13}\text{C}$
15377.05(40)	4.83(47)	3				
15382.07(27)	9.85(34)	2				$X_3^4$
15384.15(13)	11.94(20)	3				$X_2^3$
15386.18(7)	13.97(14)	8				$X_1^2$
15388.25(7)	16.04(14)	41	16	15.8	19.6 (b <sub>2</sub> )	$X_0^1$
15400.30(33)	28.09(40)	1				$X_2^4$
15404.22(7)	32.01(14)	5	32			$X_0^2$
15407.51(33)	35.30(40)	1				
15411.70(7)	39.49(14)	3			40.8 (a <sub>1</sub> )	
15413.83(7)	41.62(14)	3				
15418.60(7)	46.39(14)	5	46		46.6 (b <sub>1</sub> )	
15420.82(7)	48.61(14)	5				
15426.65(53)	54.44(60)	2	59			
15430.64(40)	58.43(47)	1				
15433.65(53)	61.44(60)	3				
15437.42(33)	65.21(40)	3				
15442.57(20)	70.36(27)	3	72			
15497.06(40)	124.84(47)	3	126	124.2	124.4 (e)	
15535.64(27)	163.42(34)	8	165	165.1	168 (b <sub>2</sub> )	

mithilfe eines sehr intensiven, gepulsten  $\text{CO}_2$ -Lasers bestrahlt wurde. Dieser Prozess wird auch als Laserablation bezeichnet. Dies bewirkt die Desorption des festen AlClPc, sodass der Helium-Gaspuls aus der Düse die verdampften AlClPc-Moleküle in einem frühen Stadium der Überschallexpansion (direkt hinter der Düse) aufnehmen und durch Stöße kühlen kann. Der so erhaltene AlClPc-Molekularstrahl wurde dann mit einem gepulsten Farbstofflaser ungeskimmt abgefragt.

Das nach dieser Vorgehensweise erhaltene Fluoreszenzanregungsspektrum des AlClPc ist in Panel a) der Abbildung 8.2 dargestellt. Darin sind sieben Signale mit spektralen Halbwertsbreiten von rund  $10 \text{ cm}^{-1}$  wie in [PJ99] gekennzeichnet. Einige dieser Signale weisen zudem spektrale Schultern hin zu kleineren Wellenzahlen auf. Diese wurden von Plows et al. nicht aufgelösten Sequenzbanden zugeschrieben. Der elektronische Bandenursprung ist auch hier das intensivste Signal. Außerdem sind spektral blauverschoben dazu ebenfalls sehr intensive Signale sichtbar, die in [PJ99] alle der Schwingungsprogression einer Mode mit einer Schwingungsfrequenz von  $16 \text{ cm}^{-1}$  im elektronisch angeregten Zustand zugeordnet wurden. Aus der Beobachtung dieser Progression wurde abgeleitet, dass die Schwingungsform, die mit dieser Schwingungsfrequenz assoziiert ist, unter der Prämisse von  $C_{4v}$ -Symmetrie in beiden elektronischen Zuständen totalsymmetrisch sein muss. Nach der Normalmodenanalyse von Menapace et al. [MB87b] besitzt Pc zwei äußerst niederenergetische Schwingungsmoden, die für diese Progression in Frage kommen: Die Schmetterlings-Mode (Mode A, Schwingungsfrequenz:  $14.8 \text{ cm}^{-1}$ ) und die Regenschirmmode (Mode B, Schwingungsfrequenz:  $24.5 \text{ cm}^{-1}$ ). Während Mode A der irreduziblen Darstellung  $b_1$  in der  $C_{4v}$ -Punktgruppe des AlClPc zuzurechnen ist, repräsentiert Mode B eine totalsymmetrische Schwingungsform unter  $C_{4v}$ -Symmetrie. Daher wurde von Plows et al. [PJ99] gefolgert, dass die von Menapace et al. [MB87b] getroffene Zuordnung fehlerhaft ist und somit die Regenschirmmode und nicht die Schmetterlings-Mode die niederfrequenteste Schwingungsform des Pc darstellen sollte. Aufgrund dieser Diskrepanz der Modenzuordnung, werden die mit jener Mode assoziierten Signale im Folgenden zunächst als Übergänge der Mode X bezeichnet. Darüber hinaus wurde das Signal in Panel a) von Abbildung 8.2 mit einer spektralen Rotverschiebung von  $19 \text{ cm}^{-1}$  bezogen auf den elektronischen Bandenursprung einer heißen Bande ( $X_1^0$ ) dieser niederenergetischsten Schwingungsform zugeordnet [PJ99].

Diese Interpretation der vibronischen Banden des AlClPc von Plows et al. [PJ99] soll anhand der im Rahmen dieser Arbeit gemessenen hochaufgelösten Fluoreszenzanregungsspektren des AlClPc erneut betrachtet werden. Aus dem Vergleich von Teil a) und b) in Abbildung 8.2 wird ersichtlich, dass die spektrale Auflösung im Experiment von Plows et al. um mindestens eine Größenordnung niedriger ist als im vorliegenden Molekularstrahlexperiment. Dafür sind mehrere Faktoren verantwortlich. Zum einen wurde bei [PJ99] ohne Verwendung eines Skimmers und mit einem gepulsten Lasersystem gearbeitet, sodass die Dopplerbreite im Düsenstrahl, die spektrale Halbwertsbreite des Laserpulses sowie die aufgrund der hohen Laserintensität erhöhte Sättigungsverbreiterung die spektrale Auflösung erheblich reduzieren. Zum anderen führt der experimentelle Ansatz in [PJ99], AlClPc durch Laserablation in den Düsenstrahl einzubringen, zu vermehrter Präsenz heißer Banden und Sequenzbanden. Diese überlappen spektral und verringern die Brillanz des Spektrums deutlich. Der Grund dafür ist in der unzureichenden Kühlung der nach der Desorption extrem heißen AlClPc-Moleküle im Helium-Gaspuls der Überschallexpansion zu suchen. Dadurch, dass die AlClPc-Moleküle erst kurz hinter der Düse in die Überschallexpansion eingesät werden, erfahren diese weniger Stöße mit dem Trägergas als bei der Expansion aus einem gemeinsamen Gasreservoir.

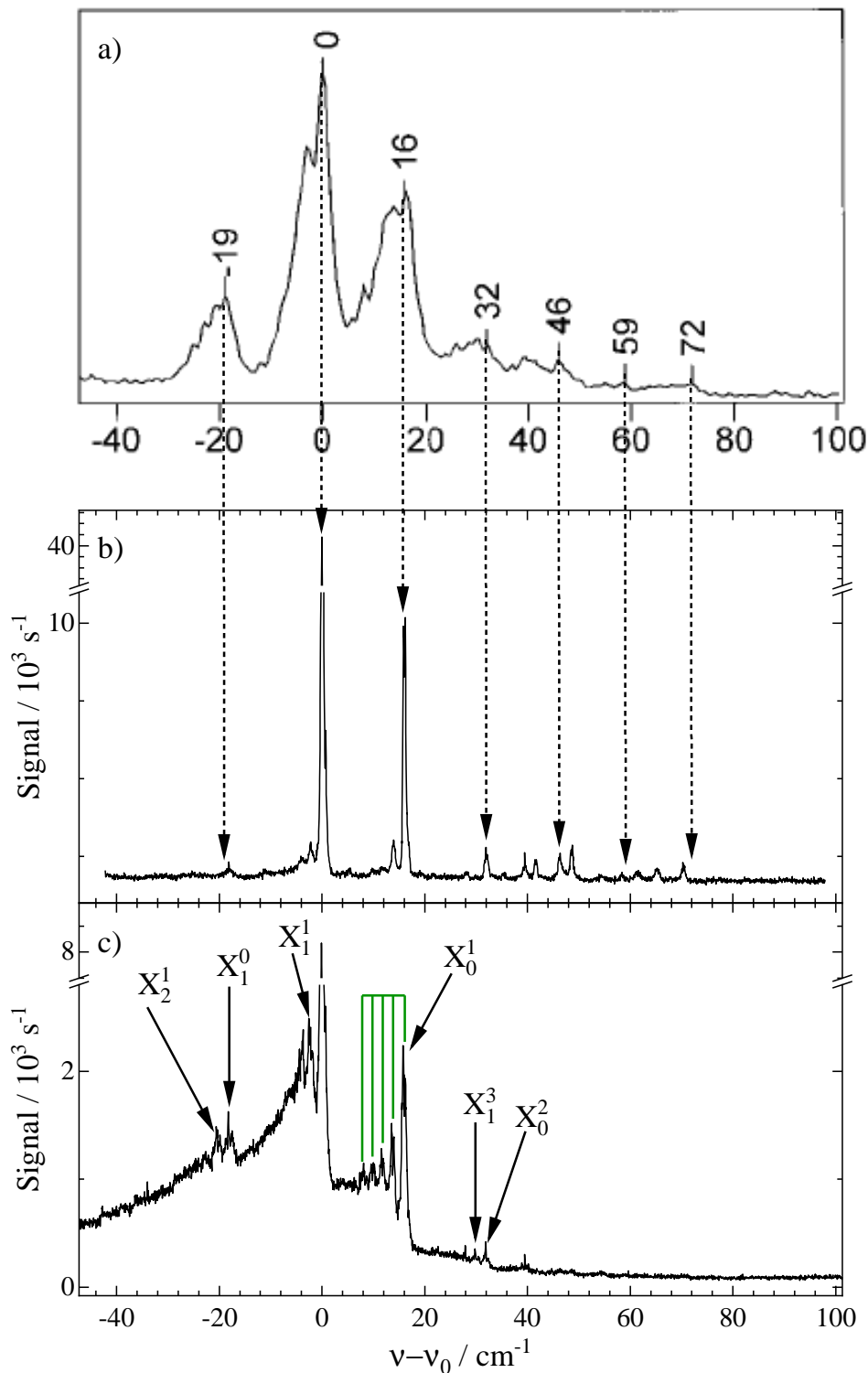


Abbildung 8.2: Panel a): Fluoreszenzanregungsspektrum ( $\nu_0 = 15373 \text{ cm}^{-1}$ ) des AlClPc nach Laserablation (modifiziert nach [PJ99]).

Panel b), c): Fluoreszenzanregungsspektrum ( $\nu_0 = 15372.21 \text{ cm}^{-1}$ ) des AlClPc unter Verwendung des Trägergases Helium (a) bzw. Argon (b). Die gestrichelten Pfeile verlängern die Signalmarker nach [PJ99] von Panel a) nach b). Die grünen Linien in Panel b) heben die Sequenzbanden eines vibronischen Signals hervor.

Panel b):  $P_{\text{He}} = 25 \text{ bar}$ ,  $T_{\text{D}} = 466 \text{ °C}$ ,  $I_{\text{L}} = 2 \text{ mW}$ ,  $d_{\text{D}} \approx 25 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $\Delta x_{\text{DL}} = 7 \text{ mm}$ ,  $\Delta\nu = 2 \text{ GHz}$ , ohne Skimmer, mit NIR-Filter.

Panel c):  $P_{\text{Ar}} = 200 \text{ mbar}$ ,  $T_{\text{D}} = 500 \text{ °C}$ ,  $I_{\text{L}} = 1.4 \text{ mW}$ ,  $d_{\text{D}} \approx 200 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $\Delta x_{\text{DS}} = 35 \text{ mm}$ ,  $\Delta\nu = 2 \text{ GHz}$ , mit Skimmer.

Die spektrale Überlappung der heißen Banden und Sequenzbanden mit den zugehörigen Übergängen aus dem Schwingungsgrundzustand des  $S_0$ -Zustands macht die exakte Bestimmung der spektralen Verschiebung letzterer für die Signale mit Blauverschiebungen oberhalb von  $16\text{ cm}^{-1}$  bezogen auf den elektronischen Bandenursprung unmöglich.

Im kontinuierlichen Düsenstrahl (Teil b) und c) in Abbildung 8.2) ist zwar die Kühlung ebenfalls nicht vollständig, sodass auch hier heiße Banden und Sequenzbanden - vor allem mit Argon als Trägergas (siehe Teil c)) - beobachtet werden, jedoch mit wesentlich geringerer Signalintensität. In Verbindung mit der hohen spektralen Auflösung eines geskimten Molekularstrahls und der schmalen Bandbreite des Farbstofflasers ergeben sich spektral scharfe Sequenzbanden, welche die genaue Bestimmung der Wellenzahlposition und damit der spektralen Verschiebung zum elektronischen Bandenursprung sowie deren relativer Intensität erlauben (siehe Tabelle 8.1). Die daraus ermittelten Daten zeigen, dass eine Progression der  $16\text{ cm}^{-1}$ -Mode nur bis zum ersten Oberton ( $X_0^2$ ) bei einer spektralen Blauverschiebung von  $32.01(14)\text{ cm}^{-1}$  relativ zum elektronischen Bandenursprung erkennbar ist. Der zweite Oberton ( $X_0^3$ ) ist hinsichtlich der relativen Wellenzahlenachse entweder mit dem Peak bei  $46.39(14)\text{ cm}^{-1}$  oder mit jenem bei  $48.61(14)\text{ cm}^{-1}$  zu assoziieren. In der Arbeit von Plows et al. [PJ99] können diese Signale nicht unterschieden und damit auch keine eindeutige Zuordnung erhalten werden. Jedoch schließt die hohe relative Intensität dieser Signale von jeweils rund 5 % eine Zuordnung derselben zur Progression der  $16\text{ cm}^{-1}$ -Mode aus. Die zu erwartenden Intensität kann anhand der Franck-Condon-Faktoren eines eindimensionalen harmonischen Oszillatormodells grob eingegrenzt werden. Unter der Annahme einer Masse von  $575\text{ g/mol}$ , einer Schwingungsfrequenz im  $S_0$ -Zustand von  $18\text{ cm}^{-1}$  und im  $S_1$ -Zustand von  $16\text{ cm}^{-1}$ , ergibt sich für eine Vergrößerung des Gleichgewichtsabstands im elektronisch angeregten Zustand um  $5.4\text{ pm}$  das Verhältnis der Franck-Condon-Faktoren für die Übergänge  $0_0^0:X_0^1:X_0^2:X_0^3$  zu  $100:42:7:0.4$ . Der zweite Oberton müsste also wesentlich geringere Signalintensität ( $7:0.4$ ) im Vergleich zum ersten Oberton aufweisen. Das gemessene Intensitätsverhältnis des Peaks bei  $32.01(14)\text{ cm}^{-1}$  zu denjenigen bei  $46.39(14)\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $48.61(14)\text{ cm}^{-1}$  beträgt etwa  $1:1:1$ . Folglich liegt nahe, dass keines dieser beiden Signale dem zweiten Oberton ( $X_0^3$ ) in der Progression der  $16\text{ cm}^{-1}$ -Mode zuzuordnen ist. Für den dritten ( $X_0^4$ ) und vierten ( $X_0^5$ ) Oberton (nach [PJ99] bei  $59\text{ cm}^{-1}$  und  $72\text{ cm}^{-1}$ ) passen weder die zu erwartenden Wellenzahlen, noch die relativen Intensitäten zu den gemessenen Signalen in Teil b) der Abbildung 8.2. Dies ist mit den gestrichelten Pfeilen in dieser Abbildung angedeutet. Diese stellen eine Verlängerung der Signalmarkierung in Teil a) dar. Es ist also festzuhalten, dass die hier mit hoher spektraler Auflösung beobachteten vibronischen Signale des AlClPc nicht ausschließlich einer Progression der  $16\text{ cm}^{-1}$ -Mode zugeordnet werden können, sondern nur die Grundschiwingung und der erste Oberton derselben und daneben weitere, noch nicht zugeordnete Signale auftreten. Vergleicht man die vibronischen Signale des AlClPc mit denselben des Pc (vgl. Abbildung 5.1 oben und Tabelle 5.1), so wird deutlich, dass AlClPc wesentlich intensivere vibronische Anregungen aufweist. Die stärksten vibronischen Signale des Pc zeigen eine relative Intensität von weniger als 3 %. Bei AlClPc hingegen beläuft sich beispielsweise die relative Intensität des Signals mit einer spektralen Blauverschiebung von  $16.04\text{ cm}^{-1}$  zum  $0_0^0$ -Übergang auf 41 %. Diese Beobachtung ist ein Hinweis auf größere strukturelle Veränderungen bei elektronischer Anregung des AlClPc im Vergleich zu Pc. Die intensiven vibronischen Signale des AlClPc deuten darauf hin, dass sich die Gleichgewichtslagen von Schwingungsmoden im elektronisch angeregten Zustand des AlClPc von denselben im elektronischen Grundzustand unterscheiden.

Die übrigen mit der niederfrequenten Mode X assoziierten Signale im Fluoreszenzanregungsspektrum des AICIPc werden nun analysiert, um weitere Informationen über die Struktur und Dynamik des AICIPc bei elektronischer Anregung zu erlangen.

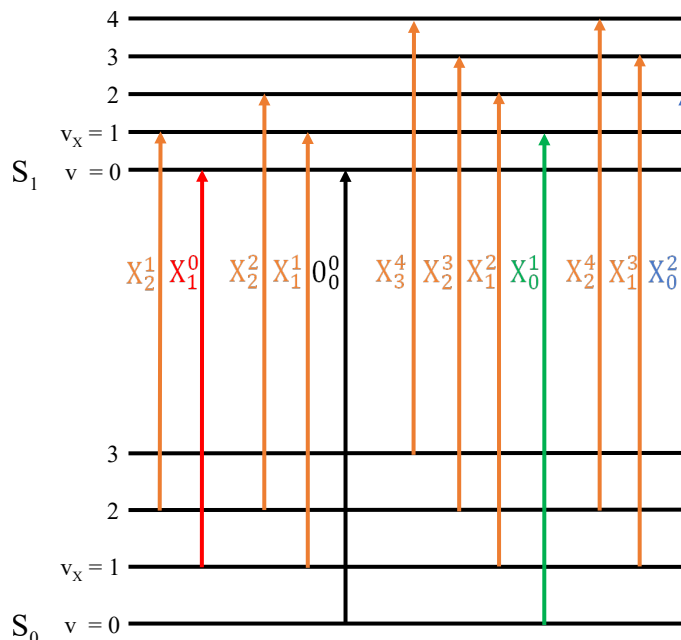


Abbildung 8.3: Energieniveauschema der mit der Mode X in Verbindung stehenden Übergänge des AICIPc, die in Teil c) von Abbildung 8.2 beobachtet werden. Sequenzbanden sind jeweils in orange dargestellt.

### Heiße Banden und Sequenzbanden des AICIPc

Das Signal mit einer spektralen Rotverschiebung von  $18.07(14) \text{ cm}^{-1}$  wird nach [PJ99] einer heißen Bande ( $X_1^0$ ) zugeschrieben. Diese spektrale Verschiebung entspricht der Schwingungsfrequenz dieser Mode im elektronischen Grundzustand. Die spektrale Blauverschiebung von  $16.04(14) \text{ cm}^{-1}$  der vibronischen Anregung ebenjener Mode ( $X_0^1$ ) spiegelt die Schwingungsfrequenz im elektronisch angeregten Zustand wider. Folglich ergibt sich eine Verringerung der Schwingungsfrequenz der Mode X um  $2.04(28) \text{ cm}^{-1}$  oder rund 11 % bei elektronischer Anregung des AICIPc.

Diese Feststellung kann mit der Analyse der in regelmäßigen Abständen auftretenden Signale auf der niederfrequenten Seite des elektronischen Bandenursprungs sowie der vibronischen Signale verglichen werden. Unter Verwendung von Argon als Trägergas sind diese deutlicher sichtbar, wie beispielsweise durch die grünen Linien in Panel c) von Abbildung 8.2 hervorgehoben wird. Der spektrale Abstand zwischen den grünen Linien beträgt von rechts nach links:  $2.27(14) \text{ cm}^{-1}$ ,  $2.00(14) \text{ cm}^{-1}$ ,  $1.94(20) \text{ cm}^{-1}$  und  $2.00(33) \text{ cm}^{-1}$ . Der im Rahmen der Fehlergrenzen identische spektrale Abstand ist auch zwischen dem elektronischen Bandenursprung und dessen nahegelegenen Peaks auf der niederfrequenten Seite sowie analog beim ersten Oberton der Mode X ( $\nu_{\text{relativ}} = 32.01(14) \text{ cm}^{-1}$ ) zu messen.

Eine solche Serie von Peaks auf der niederfrequenten Seite der zugehörigen intensiven

vibronischen Übergänge bzw. des  $0_0^0$ -Übergangs wurde auch bei Pc beobachtet (siehe z.B. Abbildung 5.4). Diese Signale wurden Sequenzbanden der niederenergetischsten Mode des Pc, der Schmetterlings-Mode (Modenbezeichnung: A in [MB87b]) zugeordnet. Der spektrale Abstand zwischen den Sequenzbanden des Pc beträgt:  $2.5(1) \text{ cm}^{-1}$  (zum elektronischen Bandenursprung),  $2.5(1) \text{ cm}^{-1}$ ,  $2.2(2) \text{ cm}^{-1}$ ,  $2.4(3) \text{ cm}^{-1}$  und  $2.5(3) \text{ cm}^{-1}$ . Diese spektralen Abstände ähneln den oben angegebenen Werten für AlClPc. Auch der Verlauf der Signalintensitäten innerhalb dieser Serie von Peaks gleicht denen des Pc. Folglich liegt es nahe, diese Signale des AlClPc ebenfalls Sequenzbanden einer niederfrequenten Schwingungsmode X des Pc-Kerngerüsts zuzuordnen. Demnach entsprechen die mit grünen Linien in Abbildung 8.2 markierten Signale den Übergängen  $X_0^1$ ,  $X_1^2$ ,  $X_2^3$  und  $X_3^4$  (siehe auch Tabelle 8.1 und Abbildung 8.3).

Aus dem Intensitätsverlauf der Sequenzbanden kann die Schwingungstemperatur der zugrunde liegenden Mode abgeschätzt werden, wie es auch für Pc bereits durchgeführt wurde (siehe Abbildung 5.5). Analoges Vorgehen für AlClPc aus den Sequenzbanden am elektronischen Bandenursprung ( $X_1^1$  und  $X_2^2$ ) unter Berücksichtigung der Schwingungsfrequenz einer Mode im elektronischen Grundzustand von rund  $18 \text{ cm}^{-1}$  liefert  $T_{\text{vib}} \approx 9 \text{ K}$  für das Experiment mit Helium als Trägergas (Panel b) Abbildung 8.2). Für die Schwingungstemperatur des Pc ergab sich  $T_{\text{vib}} = 12(1) \text{ K}$ . Die etwas niedrigere Schwingungstemperatur des AlClPc ist mit der um  $42 \text{ }^\circ\text{C}$  verringerten Düsentemperatur im Vergleich zum Pc-Experiment zu begründen. Für diese Abschätzung wird jedoch angenommen, dass die Franck-Condon-Faktoren des  $0_0^0$ -,  $X_1^1$ - und  $X_2^2$ -Übergangs näherungsweise gleich sind. Während dies für Systeme wie Pc, in denen die Schwingungspotentiale in beiden elektronischen Zuständen nahezu identisch im Hinblick auf die Kraftkonstante und die Gleichgewichtslage sind, eine gute Näherung darstellt, ist die Gültigkeit dieser Annahme für AlClPc fragwürdig. Die Beobachtung intensiver vibronischer Banden deutet auf eine ausgeprägtere Geometrieänderung bei elektronischer Anregung des AlClPc im Vergleich zu Pc hin. Deshalb ist die oben genannte Schwingungstemperatur des AlClPc als ein grober Richtwert aufzufassen. Aus den spektralen Abständen der beobachteten Sequenzbanden lassen sich prinzipiell die Abstände der Schwingungsniveaus des mit der zugehörigen Mode assoziierten Schwingungspotentials und damit Informationen über die Anharmonizität desselben im  $S_0$ - und  $S_1$ -Zustand ableiten. Es ist bemerkenswert, dass alle gemessenen Sequenzbanden einen spektralen Abstand von rund  $2 \text{ cm}^{-1}$  zueinander bzw. zum entsprechenden Grundsignal, wie beispielsweise dem elektronischen Bandenursprung oder  $X_0^1$ , aufweisen. Aus den Kombinationsdifferenzen der einzelnen beobachteten Übergänge (vgl. Abbildung 8.3) lassen sich die energetischen Abstände der Schwingungsniveaus der Mode X im elektronischen Grundzustand und im elektronisch angeregten Zustand bestimmen. Dies ist exemplarisch in Gleichung 8.1 gezeigt.

$$\begin{aligned}
 \Delta E_{01}^{S_0} &= 0_0^0 - X_1^0 = 18.07(14) \text{ cm}^{-1} \\
 \Delta E_{12}^{S_0} &= X_1^2 - X_2^2 = 17.89(27) \text{ cm}^{-1} \\
 \Delta E_{23}^{S_0} &= X_2^4 - X_3^4 = 18.22(60) \text{ cm}^{-1} \\
 & \hspace{15em} (8.1) \\
 \Delta E_{01}^{S_1} &= X_0^1 - 0_0^0 = 16.04(14) \text{ cm}^{-1} \\
 \Delta E_{12}^{S_1} &= X_0^2 - X_0^1 = 15.98(14) \text{ cm}^{-1} \\
 \Delta E_{23}^{S_1} &= X_2^3 - X_2^2 = 15.86(33) \text{ cm}^{-1}
 \end{aligned}$$

Darin steht beispielsweise  $\Delta E_{01}^{S_0}$  für den energetischen Abstand zwischen den Schwingungsniveaus mit den Schwingungsquantenzahlen 0 und 1 im elektronischen Grundzustand. Bei der Betrachtung der Terme in Gleichung 8.1 wird deutlich, dass sich die energetischen Abstände zwischen den Schwingungszuständen der Mode X innerhalb eines elektronischen Zustands ( $S_0$  bzw.  $S_1$ ) des AlClPc im Rahmen der Fehlergrenzen bis zu einer Schwingungsquantenzahl von 3 nicht signifikant unterscheiden. Dies bedeutet, dass das zugrunde liegende Schwingungspotential eine gemäß den Messunsicherheiten vernachlässigbare Anharmonizität für diese niedrigen Schwingungsquantenzahlen im elektronischen Grundzustand und im elektronisch angeregten Zustand aufweist. Für den  $S_0$ -Zustand beträgt die Schwingungsfrequenz rund  $18 \text{ cm}^{-1}$ , während jene für den  $S_1$ -Zustand auf  $16 \text{ cm}^{-1}$  abnimmt. Dies zeigt eine mit der elektronischen Anregung des AlClPc einhergehende Verringerung der mit dieser Schwingungsmode assoziierten Kraftkonstante an. Jene Beobachtung wurde in ähnlichem Ausmaß auch bei Pc gemacht (siehe Abschnitt 5.1.2).

Die Diskussion der vibronischen Signale abschließend sei die Diskrepanz der Zuordnung der Schwingungsform der Mode X zur Schmetterlings-Mode bzw. Regenschirmmode des Pc-Kerngerüsts in den Arbeiten von Menapace et al. [MB87b] und Plows et al. [PJ99] kommentiert. In ersterem Artikel wurde anhand einer Normalmodenanalyse die niederfrequente Mode des Pc als Schmetterlings-Mode mit einer Schwingungsfrequenz von  $14.8 \text{ cm}^{-1}$  identifiziert. Die Regenschirmmode des Pc wurde dort mit einer Schwingungsfrequenz von  $24.5 \text{ cm}^{-1}$  angegeben. Auch neuere quantenchemische Rechnungen des AlClPc von Strenalyuk et al. [SSV08] (DFT-B3LYP/6-311++G\*\*), finden die Schmetterlings-Mode als niederfrequente Mode mit einer Schwingungsfrequenz von  $19.6 \text{ cm}^{-1}$  und die Regenschirmmode mit  $\nu_{\text{vib}} = 40.8 \text{ cm}^{-1}$  (vgl. Tabelle 8.1). Jedoch wurde, wie oben beschrieben, die vermeintliche Progression der Mode X von Plows et al. [PJ99] als Indikator für eine totalsymmetrische Schwingungsmode des AlClPc mit einer Schwingungsfrequenz von  $19 \text{ cm}^{-1}$  im  $S_0$ -Zustand und  $16 \text{ cm}^{-1}$  im  $S_1$ -Zustand herangezogen (siehe auch Teil a) in Abbildung 8.2). Diese Symmetrieeinschränkung trifft in der  $C_{4v}$ -Punktgruppe nur auf die Regenschirmmode zu. Die Schmetterlings-Mode transformiert in dieser Punktgruppe wie die irreduzible Darstellung  $b_2$ , wenn die  $\sigma_v$ -Spiegelebenen so gewählt werden, dass sie die tetraaza-verbrückenden Stickstoffatome beinhalten. Schließen diese Spiegelebenen hingegen die inneren Pyrrol-Stickstoffatome ein, so wäre die Schmetterlings-Mode  $b_1$ -Symmetrie zuzuordnen. Folglich wurde von Plows et al. [PJ99] die niederfrequente Mode des AlClPc mit der Regenschirmmode assoziiert.

Im Lichte der hier vorgestellten hochauflösenden Experimente des AlClPc in Verbindung mit denselben des Pc ergeben sich zusätzliche Informationen, die zur Auflösung dieser Diskrepanz beitragen können. Die DFT-Rechnung von Strenalyuk et al. [SSV08] ergibt eine deutlich größere Schwingungsfrequenz der Regenschirmmode ( $40.8 \text{ cm}^{-1}$ ) des AlClPc im Vergleich zur Analyse des Pc von Menapace et al. [MB87b] (ca.  $24.5 \text{ cm}^{-1}$ ), während die Schmetterlings-Mode für beide Substanzen bei sehr ähnlichen Schwingungsfrequenzen ( $19.6 \text{ cm}^{-1}$  [SSV08] und  $14.8 \text{ cm}^{-1}$  [MB87b]) gefunden wird. Dies suggeriert, dass die AlCl-Einheit des AlClPc die Schwingungsfrequenz der Regenschirmmode im Gegensatz zur Schmetterlings-Mode stark beeinflusst. Die Beobachtung des  $A_0^2$ -Übergangs des Pc ( $\Delta\nu = 31.30(14) \text{ cm}^{-1}$ , Tabelle 5.1) bzw. des  $X_0^2$ -Übergangs des AlClPc ( $\Delta\nu = 32.01(14) \text{ cm}^{-1}$ , Tabelle 8.1) zeigt, dass die Substitution der zentralen H-Atome im Pc durch die AlCl-Einheit im AlClPc nur marginale Auswirkung auf die zugrunde liegende Schwingungsmode im elektronisch angeregten Zustand mit sich bringt. Daher ist es naheliegend, dass es sich bei der Mode X des AlClPc in Übereinstimmung mit [MB87b, SSV08], und wie auch schon bei Pc festgestellt, um die Schmetterlings-Mode



handelt.

Es stellt sich nun die Frage, weshalb diese nicht totalsymmetrische Schwingungsmode des AlClPc ein solch intensives vibronisches Signal im Fluoreszenzanregungsspektrum aufweist. Eine mögliche Erklärung berücksichtigt etwaige vibronische Kopplung zwischen den Schwingungsfreiheitsgraden des AlClPc und dessen elektronischen Zuständen. So kann der elektronisch angeregte Zustand des AlClPc von der  $C_{4v}$ -Symmetrie abweichen, indem beispielsweise die AlCl-Einheit oder nur eines der beiden Atome seine Position im Molekül bei elektronischer Anregung verändert. Wenn im  $S_1$ -Zustand zum Beispiel die Al-Cl-Bindungsachse von der  $C_4$ -Achse im elektronischen Grundzustand abweicht, so wird die Symmetrie des elektronisch angeregten Zustands auf höchstens  $C_s$  reduziert. Innerhalb dieser Punktgruppe besteht je nach Lage der Spiegelebene die Möglichkeit, dass die Schmetterlings-Mode totalsymmetrisch ist. Da die Auswahlregeln nur die Symmetrieelemente berücksichtigen, die beiden elektronischen Zuständen gemein sind [Her66], kann diese Mode somit an Signalintensität gewinnen. Eine solche Störung des elektronisch angeregten Zustands kann über den Jahn-Teller-Effekt zustande kommen, da der  $S_1$ -Zustand des AlClPc in der  $C_{4v}$ -Punktgruppe entartet ist.

Eine weitere Möglichkeit der vibronischen Kopplung, welche für die Erklärung der anomalen Intensität jener mit dieser Schwingungsmode assoziierten vibronischen Übergänge herangezogen werden kann, ist die Herzberg-Teller-Kopplung. Wie in Kapitel 3 erläutert, kann die Abhängigkeit der elektronischen Wellenfunktion von den Kernkoordinaten nur für Systeme, die streng der Born-Oppenheimer-Näherung gehorchen, vernachlässigt werden. Ist dies nicht gegeben, so können vibronische Signale bestimmter Schwingungsmoden intensiver werden, indem Sie mit erlaubten elektronischen Zuständen koppeln (engl. intensity borrowing).

Der nächste Teil befasst sich nun mit der Interpretation von Signalen, die im Fluoreszenzanregungsspektrum des AlClPc in unmittelbarer spektraler Nähe zum elektronischen Bandenursprung gemessen wurden.

### 8.1.1 Vergleich mit hochaufgelösten Heliumtröpfchenmessungen

In diesem Abschnitt soll zunächst ein genauerer Blick auf das Signal mit einer spektralen Blauverschiebung von nur  $0.77(20) \text{ cm}^{-1}$  zum elektronischen Bandenursprung des AlClPc geworfen werden (siehe Tabelle 8.1). Ein Signal mit ähnlicher spektraler Verschiebung und relativer Signalintensität bezogen auf den elektronischen Bandenursprung wurde auch bei hochaufgelösten Messungen des AlClPc, welches in superflüssigen Heliumtröpfchen eingebettet wurde, gefunden [Rie12, PWP<sup>+</sup>14]. Tatsächlich zeigt das Spektrum des AlClPc in superflüssigen Heliumtröpfchen auf der hochfrequenten Seite des elektronischen Bandenursprungs fünf weitere Peaks (siehe Teil a) in Abbildung 8.4). Anhand dispergierter Emissionsmessungen wurden diese und der  $0_0^0$ -Übergang als zwei Serien zu jeweils drei Peaks identifiziert, da jede Serie ein eigenes Emissionsspektrum aufweist und folglich ein separates System darstellt (siehe blaue Kämmen in Teil a) von Abbildung 8.4). Dieser Befund wurde mit Varianten des Solvatkomplexes des AlClPc in superflüssigen Heliumtröpfchen mit leicht unterschiedlichen spektralen Verschiebungen (ca.  $0.7 \text{ cm}^{-1}$ ) zum elektronischen Bandenursprung in Verbindung gebracht [PWP<sup>+</sup>14]. Der Vergleich der Heliumtröpfchenmessungen mit dem Gasphasenexperiment in Teil a) von Abbildung 8.4 zeigt jedoch, dass das Signal mit einer spektralen Blauverschiebung von  $0.77 \text{ cm}^{-1}$  nicht als Solvatvariante des AlClPc-Helium-Solvatkomplexes interpretiert werden kann, da dieses auch im Gasphasenspektrum des AlClPc zu finden ist.

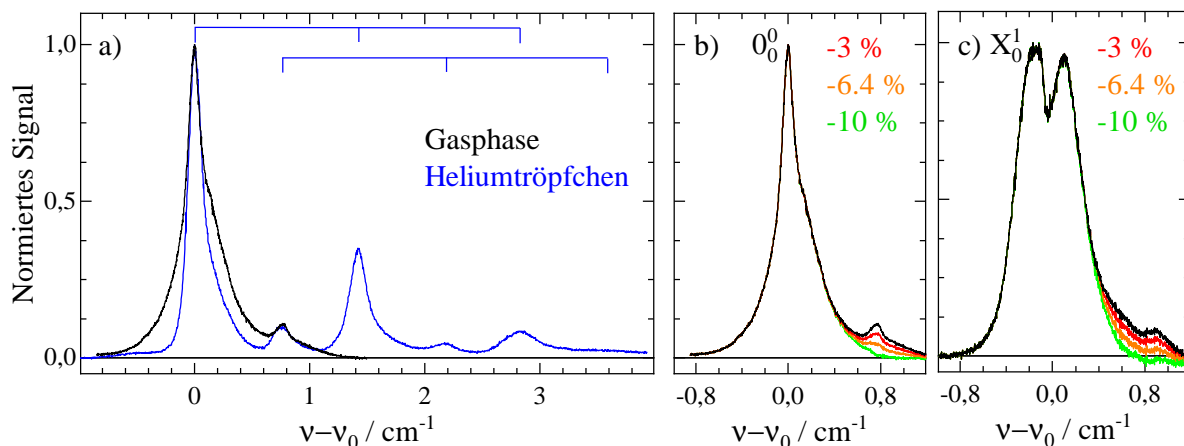


Abbildung 8.4: Teil a): Überlagerung des Fluoreszenzanregungsspektrums des AIClPc im Molekularstrahl (schwarz,  $\nu_0 = 15372.18 \text{ cm}^{-1}$ ) mit jenem aus superflüssigen Heliumtröpfchenmessungen (blau,  $\nu_0 = 15324.13 \text{ cm}^{-1}$ ,  $P_0 = 20 \text{ bar}$ ,  $T_0 = 10.5 \text{ K}$ ,  $I_{\text{Laser}} \approx 5.5 \text{ mW}$ ,  $\Delta\nu = 100 \text{ MHz}$  [Sch18]). Wellenzahlenachse nach Literaturdaten kalibriert [PWP<sup>+</sup>14]). Die beiden blauen Kämmen verdeutlichen die zusammengehörenden Signalgruppen mit jeweils eigenem Emissionsspektrum (vgl. [PWP<sup>+</sup>14]). Teil b) und c): Differenzspektren zwischen dem Gasphasenexperiment am  $0_0^0$ - (b,  $\nu_0 = 15372.18 \text{ cm}^{-1}$ ) bzw. am  $X_0^1$ -Übergang (c,  $\nu_0 = 15388.25 \text{ cm}^{-1}$ ) und selbigem, welches um  $0.77 \text{ cm}^{-1}$  blauverschoben und mit 0.03 (rot), 0.064 (orange) oder 0.1 (grün) multipliziert wurde. Alle Spektren wurden untergrundkorrigiert und auf das Signalmaximum normiert. Experimentelle Bedingungen der Gasphasenmessungen siehe Teil b) in Abbildung 8.2.

In Analogie zum Vorgehen bei Pc (vgl. Abbildung 6.1) wurde auch hier die relative Intensität dieses Signals in der Gasphasenmessung anhand der Differenzbildung zwischen dem ursprünglichen Spektrum und dem dazu spektral verschobenen ( $0.77 \text{ cm}^{-1}$ ) Spektrum abgeschätzt. Das Resultat ist in Teil b) der Abbildung 8.4 veranschaulicht. Daraus wird ersichtlich, dass die relative Intensität dieses Signals zwischen 6 % und 10 % des elektronischen Bandenursprungs liegt. Darüber hinaus ist ein sehr ähnliches Signal auch auf der hochfrequenten Seite des  $X_0^1$ -Übergangs sichtbar. Dabei ist zu beachten, dass der  $X_0^1$ -Übergang eine andere spektrale Bandenform im Vergleich zum elektronischen Bandenursprung aufweist und sich diese auch in dem Signal mit einer spektralen Blauverschiebung von  $0.77 \text{ cm}^{-1}$  widerspiegelt. Teil c) der Abbildung 8.4 zeigt den  $X_0^1$ -Übergang und die zugehörigen Differenzspektren wie in Teil b) für den elektronischen Bandenursprung. Anhand dieser Beobachtungen der relativen Intensität sowie der spektralen Verschiebung und dem Vergleich mit analogen Messungen des Pc (siehe Abbildung 6.1) liegt nahe, dass es sich bei diesem Signal ebenfalls um eine Isotopenvariante des AIClPc-Moleküls handelt. Das bedeutet, dass eines der Kohlenstoffatome des Pc-Kerngerüsts durch ein  $^{13}\text{C}$ -Isotop ersetzt ist.

In diesem Abschnitt wurde das Fluoreszenzanregungsspektrum des AIClPc im Molekularstrahl hinsichtlich der vibronischen Signale analysiert. Hervorzuheben ist dabei die deutlich verbesserte spektrale Auflösung, die hier im Vergleich zu der Arbeit von Plows et al. [PJ99] erzielt wurde. Dadurch konnten insbesondere auch in Verbindung mit den Resul-

taten des Pc sowie aus der Beobachtung zahlreicher vibronischer Übergänge, Sequenzbanden und heißer Banden Informationen über die Schwingungspotentiale niederfrequenter Schwingungsmoden abgeleitet werden. Die vibronischen Signale, welche mit der Mode X assoziiert sind, wurden klar identifiziert und das Auftreten einer ausgeprägten Progression dieser Schwingungsmoden, wie sie bisher in der Literatur [PJ99] postuliert wurde, konnte ausgeschlossen werden. Somit deuten die hier gemessenen Signale sowie DFT-Rechnungen [SSV08] darauf hin, dass es sich bei dieser Schwingungsmoden um die Schmetterlings-Mode des Pc-Kerngerüsts im AlClPc-Molekül und nicht etwa um die Regenschirmmode desselben handelt. Die hohe relative Intensität des vibronischen Signals legt nahe, dass das Molekül merkliche Geometrieverzerrungen bei elektronischer Anregung erfährt und vibronische Kopplungen, wie Herzberg-Teller-Kopplung oder Jahn-Teller-Verzerrung im elektronisch angeregten Zustand, eine entscheidende Rolle spielen. Die Schwingungsfrequenz der Schmetterlings-Mode verringert sich durch elektronische Anregung von rund  $18\text{ cm}^{-1}$  auf  $16\text{ cm}^{-1}$ . Zusätzlich ist in beiden elektronischen Zuständen keine signifikante Anharmonizität des jeweiligen Schwingungspotentials der Schmetterlings-Mode festzustellen. Darüber hinaus korrigieren die vorgestellten Gasphasenmessungen die Analyse der entsprechenden Spektren in superflüssigen Heliumtröpfchen. Hier zeigt sich erneut, dass erst die Gasphasenspektren die zweifelsfreie Identifizierung von intramolekularen Charakteristika (z.B. Isotopenvariante) gegenüber heliuminduzierten Signalbeiträgen (z.B. Solvatkomplexvarianten) erlauben.

Im nachfolgenden Abschnitt werden die Signale von van-der-Waals-Clustern des AlClPc mit Edelgasatomen beschrieben und etwaige Strukturisomere derselben vergleichend erörtert.

## 8.2 Der AlClPc-He<sub>1</sub>-Cluster und der AlClPc-Ar<sub>1</sub>-Cluster

Zuerst sei die Variation des Helium-Stagnationsdrucks bei der Erzeugung des Molekularstrahls, in den AlClPc eingesät wird, betrachtet. In Kapitel 5, Abschnitt 5.1.2 wurde vorgestellt, wie eine Erhöhung des Heliumdruckes in der Düsenstrahlexpansion die Beobachtung des Pc-He<sub>1</sub>-Clusters ermöglicht. Entsprechende Experimente wurden auch an AlClPc durchgeführt. Diese sind in Abbildung 8.5 zusammengefasst.

Darin ist ein spektraler Ausschnitt von  $2\text{ cm}^{-1}$  um den elektronischen Bandenursprung des AlClPc, welches in eine Helium-Überschallexpansion mit verschiedenen Stagnationsdrücken eingesät wurde, dargestellt. Der Heliumdruck nimmt dabei von 25 bar (rot) auf 50 bar (blau) zu. In allen Spektren ist neben dem elektronischen Bandenursprung des AlClPc auch das Isotopensignal (<sup>13</sup>C-Isotop) auf der hochfrequenten Seite desselben deutlich zu erkennen. Wird der Heliumdruck erhöht, so wird auf der niederfrequenten Seite des elektronischen Bandenursprungs des AlClPc ein weiteres Signal sichtbar, dessen Intensität mit zunehmendem Heliumdruck ansteigt. Ähnliches Verhalten wurde auch in solchen Experimenten an Pc beobachtet und mit dem schwach gebundenen Helium-Cluster des Moleküls in Verbindung gebracht (siehe Abbildung 5.7). Daher wird auch hier dieses neue Signal dem AlClPc-He<sub>1</sub>-Cluster zugeordnet. Die spektrale Rotverschiebung desselben zum elektronischen Bandenursprung des AlClPc beträgt nur  $0.42(4)\text{ cm}^{-1}$  und ist damit etwas weniger als halb so groß wie im Falle des Pc-He<sub>1</sub>-Clusters ( $\Delta\nu = 0.92(7)\text{ cm}^{-1}$ ). Für den Pc-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>-He<sub>1</sub>-Cluster beträgt diese spektrale Rotverschiebung  $\Delta\nu = 1.0(4)\text{ cm}^{-1}$  (siehe Abbildung 7.3). Da es sich um eine spektrale Rotverschiebung handelt, wird der elektronisch angeregte Zustand durch die Helium-Clusterbildung mit beiden Molekülen AlClPc und Pc sowie mit dem Pc-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>-Cluster

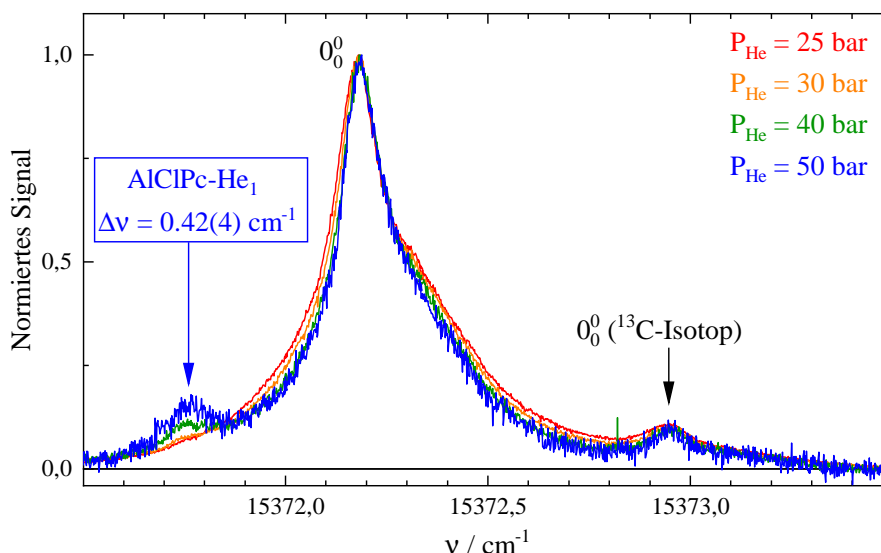


Abbildung 8.5: Elektronischer Bandenursprung des AICIPc im Molekularstrahl bei verschiedenen Helium-Stagnationsdrücken. Die spektrale Rotverschiebung des Signals des AICIPc-He<sub>1</sub>-Clusters zum 0<sub>0</sub><sup>0</sup>-Übergang des AICIPc ist im blauen Kasten angegeben.

$P_{\text{He}}$  siehe Legende,  $T_{\text{D}} = 459\text{-}466$  °C,  $I_{\text{L}} = 2$  mW,  $d_{\text{D}} \approx 25$  μm,  $\Delta x_{\text{DL}} = 7$  mm,  $\Delta\nu = 50$  MHz, ohne Skimmer, mit NIR-Filter.

stärker stabilisiert als der elektronische Grundzustand. Im Spektralbereich von  $-10$  cm<sup>-1</sup> bis  $+10$  cm<sup>-1</sup>, zentriert um den elektronischen Bandenursprung des AICIPc, wurde nur ein einziges Helium-Cluster-Signal identifiziert.

Wie anhand von Abbildung 5.4 in Abschnitt 5.1.2 gezeigt, wird unter Verwendung von Argon als Trägergas das Signal des Pc-Ar<sub>1</sub>-Clusters sichtbar. In analoger Weise wurden auch für AICIPc bei erhöhten Argon-Drücken zusätzliche Signale gefunden, die auf die Anwesenheit von van-der-Waals-Clustern hindeuten. Dies ist in Abbildung 8.6 dargestellt. Darin ist auf der linken Seite eine Serie von drei Spektren des AICIPc bei verschiedenen Argon-Drücken zu sehen. Wird der Stagnationsdruck von 190 mbar (oben) auf 210 mbar (mittig) und schließlich 260 mbar (unten) erhöht, so ist die Entstehung eines intensiven Signals (roter Pfeil) mit einer spektralen Rotverschiebung von  $15.09(8)$  cm<sup>-1</sup>, gemessen ab dem elektronischen Bandenursprung des AICIPc, zu erkennen. Dieses Signal wird erst dann sichtbar, wenn die Signalintensität der heißen Banden und Sequenzbanden des AICIPc vergleichsweise gering ist, da die Kühlung der inneren Freiheitsgrade des Moleküls Voraussetzung für die Clusterbildung ist (vgl. z.B. Diskussion von Abbildung 5.3). Die relative Peakfläche dieses Signals nimmt von rund 6 % bei  $P_{\text{Ar}} = 190$  mbar auf 46 % ( $P_{\text{Ar}} = 210$  mbar) und zuletzt auf rund 144 % bei  $P_{\text{Ar}} = 260$  mbar bezogen auf den 0<sub>0</sub><sup>0</sup>-Übergang des AICIPc zu. Dieses Signal ist in Vergrößerung und mit feinerer Abtastung der Abszisse ( $\Delta\nu = 100$  MHz) in Panel a) auf der rechten Seite der Abbildung dargestellt. Zusätzlich ist auch auf der hochfrequenten Seite des elektronischen Bandenursprungs des AICIPc ein sehr schwaches Signal zu erkennen, welches mit einem blauen Pfeil in Abbildung 8.6 markiert ist. Dessen spektrale Blauverschiebung zum elektronischen Bandenursprung des AICIPc beläuft sich auf  $3.2(6)$  cm<sup>-1</sup> und die relative Signalintensität nimmt von etwa 4 % ( $P_{\text{Ar}} = 210$  mbar) auf ca. 11 % bei  $P_{\text{Ar}} = 260$  mbar zu. Bei  $P_{\text{Ar}} = 190$  mbar ist dieses Signal nicht erkennbar. Über den auf der linken Seite

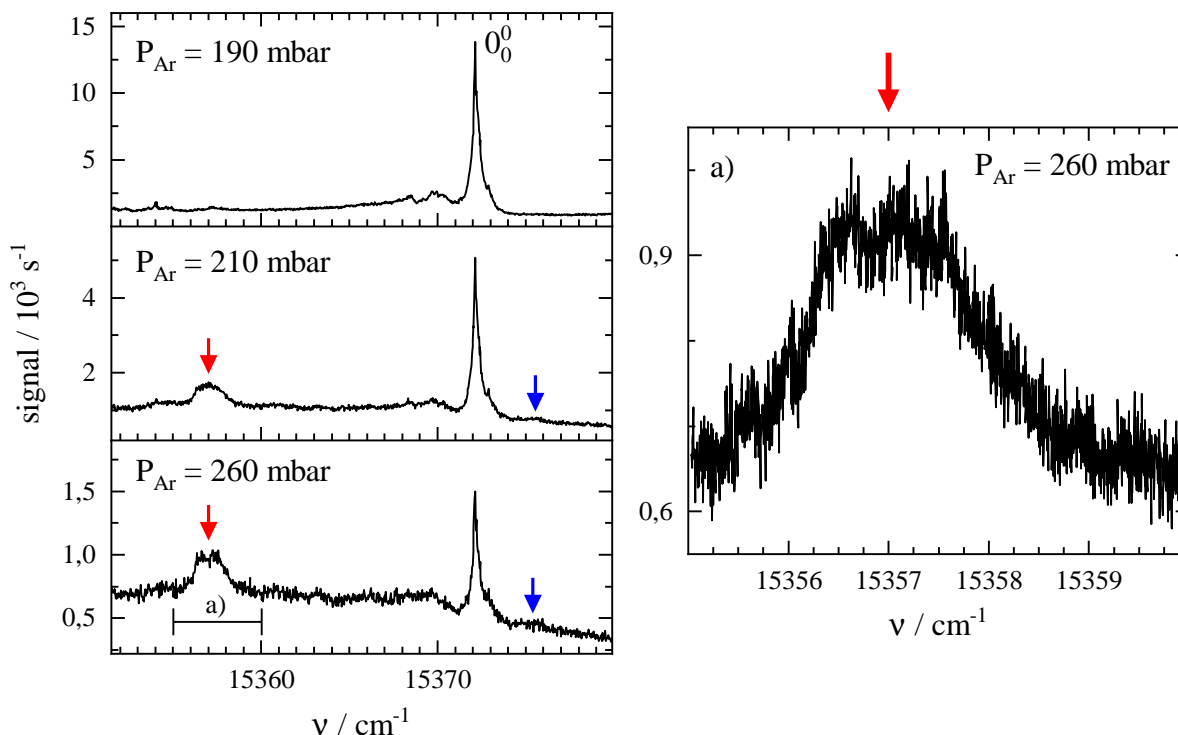


Abbildung 8.6: Umgebung des elektronischen Bandenursprungs des AlClPc im Molekularstrahl bei verschiedenen Argon-Stagnationsdrücken. Die Pfeile markieren Signale, die durch die Erhöhung des Argon-Druckes sichtbar werden. In Panel a) wurde das Signal bei dem roten Pfeil mit kleinerer Schrittweite gemessen.

$P_{\text{Ar}}$  siehe Legende,  $T_{\text{D}} = 460 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $I_{\text{L}} = 1 \text{ mW}$ ,  $d_{\text{D}} \approx 200 \text{ } \mu\text{m}$ ,  $\Delta x_{\text{DS}} = 35 \text{ mm}$ ,  $\Delta \nu = 1000 \text{ MHz}$  (Teil a):  $100 \text{ MHz}$ ), mit Skimmer.

dargestellten Spektralbereich hinaus wurden keine spektral scharfen Peaks gefunden, die mit dem Argon-Druck zunehmen.

Das mit einem roten Pfeil markierte Signal in Abbildung 8.6 wird aufgrund der spektralen Verschiebung und der Abhängigkeit der Signalintensität vom Stagnationsdruck dem elektronischen Bandenursprung des AlClPc-Ar<sub>1</sub>-Clusters zugeordnet. Für das mit dem blauen Pfeil markierte Signal ist zunächst zwischen drei plausiblen Interpretationen zu unterscheiden. Einerseits könnte es sich dabei um ein anderes Strukturisomer des AlClPc-Ar<sub>1</sub>-Clusters handeln. Andererseits wäre auf den ersten Blick auch die Zuordnung zum  $X_0^1$ -Übergang des AlClPc-Ar<sub>1</sub>-Clusters denkbar. Zuletzt ist auch die Zuordnung zu einem AlClPc-Ar<sub>n</sub>-Cluster mit  $n \geq 2$  möglich. Letzteres ist jedoch aufgrund der sehr ähnlichen Argon-Druckabhängigkeit beider Clustersignale unwahrscheinlich. Wenn das Signal hingegen die  $X_0^1$ -Bande des AlClPc-Ar<sub>1</sub>-Clusters wäre, würde das bedeuten, dass die Schwingungsfrequenz der Schmetterlings-Mode des Pc-Kerngerüsts im elektronisch angeregten Zustand des AlClPc-Ar<sub>1</sub>-Clusters  $18.3(7) \text{ cm}^{-1}$  beträgt und damit etwas größer ist als im Falle des AlClPc ( $16.04(14) \text{ cm}^{-1}$ ). Dies würde eine größere Kraftkonstante im  $S_1$ -Zustand dieser Schwingungsmode durch die Clusterbildung des AlClPc mit einem Ar-Atom anzeigen. Die oben genannten relativen Signalintensitäten der Cluster-Signale ergeben ein Intensitätsverhältnis zwischen dem elektronischen Bandenursprung des AlClPc-Ar<sub>1</sub>-Clusters und des potentiellen  $X_0^1$ -Übergangs von etwa 12. Für AlClPc beträgt jenes Intensitätsverhältnis  $0_0^0/X_0^1 = 2$ . Eine solch drastische

Reduktion der Übergangswahrscheinlichkeit durch die Anlagerung eines Argon-Atoms erscheint unwahrscheinlich. Nachdem diese Argumente gegen die Zuordnung des mit einem blauen Pfeil markierten Signals auf der hochfrequenten Seite des elektronischen Bandenursprungs des AlClPc zu AlClPc-Ar<sub>n</sub>-Clustern ( $n \geq 2$ ) oder zum X<sub>0</sub><sup>1</sup>-Übergang des AlClPc-Ar<sub>1</sub>-Clusters sprechen, wird jenes auf ein Strukturisomer des AlClPc-Ar<sub>1</sub>-Clusters zurückgeführt.

Tabelle 8.2: Spektrale Verschiebungen in Wellenzahlen von den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten van-der-Waals-Clustern in der Gasphase bezogen auf den elektronischen Bandenursprung des Moleküls ohne Clusterpartner. Negative bzw. positive Vorzeichen bedeuten eine spektrale Rot- bzw. Blauverschiebung.

Chromophor	Edelgasatom	
	Helium	Argon
Pc	-0.92(7)	-15.21(8)
Pc-(H <sub>2</sub> O) <sub>1</sub>	-1.0(4)	-11.6(10)
AlClPc	-0.42(4)	-15.09(8) und +3.2(6)

Es ist nun interessant, mit diesen experimentellen Informationen Überlegungen zu den möglichen Strukturen des AlClPc-He<sub>1</sub>-Clusters und AlClPc-Ar<sub>1</sub>-Clusters anzustellen. Im Gegensatz zu Pc sind auf der Oberfläche des AlClPc zwei nicht äquivalente Seiten zu unterscheiden. Das AlClPc-Molekül gleicht schematisch einem umgedrehten Regenschirm [SSV08, Hen16]. Auf der einen Seite befindet sich die AlCl-Einheit und auf der anderen Seite ist das Pc-Kerngerüst in die entgegengesetzte Richtung gekrümmt. An dieser Stelle sei erwähnt, dass diese Struktur des AlClPc der aus quantenchemischen Rechnungen erhaltenen Geometrie des Center-Strukturisomers des Pc-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>-Clusters ähnelt (vgl. Abbildung 7.1). Die Unterscheidbarkeit der beiden Seiten im Molekül, kann als Ausgangspunkt für Überlegungen zur Anzahl der spektral differenzierbaren Strukturisomere dienen. Im einen Fall ist das Argon-Atom in der Nähe der AlCl-Einheit gebunden, im anderen Fall im „umgestülpten Schirm“ des Pc-Kerngerüsts.

Wie bereits in Abschnitt 7.2 angemerkt, kann lediglich aus der gemessenen spektralen Verschiebung keine Schlussfolgerung über etwaige Strukturen des zugrunde liegenden molekularen Systems gezogen werden. Dennoch ist es für die Strukturaufklärung von Clustern nützlich, Gemeinsamkeiten und Unterschiede der beobachteten Signale zu beleuchten, insbesondere im Verbund mit zusätzlichen Informationen strukturverwandter Moleküle. Tabelle 8.2 stellt die spektralen Verschiebungen der im Rahmen dieser Arbeit experimentell untersuchten van-der-Waals-Cluster überblicksartig zusammen. Es ist auffällig, dass die spektrale Rotverschiebung des intensiveren AlClPc-Ar<sub>1</sub>-Clustersignals (15.09(8) cm<sup>-1</sup>) sehr ähnlich zu jener des Pc-Ar<sub>1</sub>-Clusters (15.21(8) cm<sup>-1</sup>, siehe Appendix) zum jeweiligen elektronischen Bandenursprung des Moleküls ohne Edelgasatom ist. Ein solcher Befund wäre auch dann zu erwarten, wenn das Argon-Atom in beiden Fällen an äquivalenten Positionen lokalisiert ist. Dafür kommt nur jene der AlCl-Einheit gegenüberliegende Seite des AlClPc in Frage. Somit würde sich das Argon-Atom in dem „umgestülpten Schirm“ des Pc-Kerngerüsts befinden und in ähnlicher Weise wie bei Pc an dem Chromophoren hauptsächlich über London-Dispersions-Wechselwirkungen gebunden sein. Die Krümmung des Pc-Kerngerüsts hat dann entweder keine Auswirkung

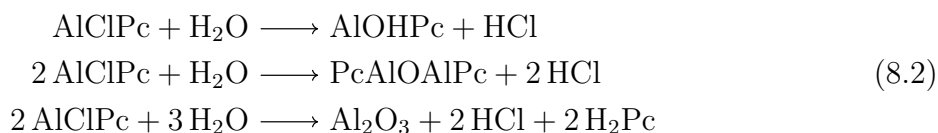
auf die Clusterbildung mit Argon, oder deren Einfluss ist für die beiden beteiligten elektronischen Zustände nahezu identisch.

Das schwächere AlClPc-Ar<sub>1</sub>-Clustersignal (blaue Pfeile) auf der hochfrequenten Seite des  $0_0^0$ -Übergangs könnte dann der Bindung des Argon-Atoms an die AlCl-Einheit, vornehmlich über Debye-Wechselwirkung, geschuldet sein. Dass das Signal dieses Strukturisomeren spektral blauverschoben zum elektronischen Bandenursprung des AlClPc auftritt, ist womöglich auf die bereits im Zuge der Analyse vibronischer Banden des AlClPc angesprochene Geometrieänderung des Moleküls nach elektronischer Anregung zurückzuführen. Ist daran die AlCl-Einheit maßgeblich beteiligt, so könnte die Clusterbildung im elektronisch angeregten Zustand energetisch ungünstiger sein als im elektronischen Grundzustand, was die spektrale Blauverschiebung zur Folge hat. Die Tatsache, dass das zugehörige Signal wesentlich weniger intensiv als jenes Signal auf der niederfrequenten Seite des elektronischen Bandenursprungs des AlClPc ist, suggeriert, dass die Bildung dieses Strukturisomers unwahrscheinlicher ist. Ein möglicher Grund dafür ist die verbleibende innere Energie des AlClPc im Molekularstrahl, die zur Dissoziation des Strukturisomers mit dem Argon-Atom auf der Seite der AlCl-Einheit führen kann.

Diese Argumentation lässt sich auch für den AlClPc-He<sub>1</sub>-Cluster heranziehen. Dort wurde nur ein einziges Signal mit einer kleinen spektralen Rotverschiebung zum elektronischen Bandenursprung des AlClPc gefunden (cf. Abbildung 8.5). Dies legt nahe, dass sich auch hier das Edelgasatom in dem „umgestülpten Schirm“ des Pc-Kerngerüsts befindet. Dass das zweite Strukturisomer nicht sichtbar ist, kann mehrere Gründe haben. So ist zu erwarten, dass dessen spektrale (Blau-)Verschiebung (vgl. AlClPc-Ar<sub>1</sub>, Tabelle 8.2) zum elektronischen Bandenursprung des AlClPc sehr klein ist. Dadurch kann es in der spektral auslaufenden Flanke desselben nicht eindeutig identifiziert werden. Ferner kann dies mit der im Vergleich zur Bindungsdissoziationsenergie relativ hohen inneren Energie des AlClPc im Molekularstrahl zusammenhängen, wodurch das Strukturisomer mit dem Helium-Atom in der Nähe der AlCl-Einheit nicht gebunden bleibt. Eine dritte Möglichkeit wäre, dass die Potentialkurve der AlClPc-He-Wechselwirkung für die Annäherung des Helium-Atoms auf der Seite der AlCl-Einheit im elektronisch angeregten Zustand repulsiv ist und dieses Strukturisomer des AlClPc-He<sub>1</sub>-Clusters somit im S<sub>1</sub>-Zustand nicht stabil ist. Das daraus resultierende Fluoreszenzanregungsspektrum weist keine spektral scharfen Signale auf. Die verringerte spektrale Rotverschiebung des AlClPc-He<sub>1</sub>-Clusters im Vergleich zu Pc-He<sub>1</sub> und Pc-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>-He<sub>1</sub> ist womöglich mit der Krümmung des Pc-Kerngerüsts und der damit einhergehenden Veränderung des Bindungspotentials zwischen AlClPc und einem Helium-Atom im Vergleich zu den beiden anderen Systemen zu erklären. Dass diese Krümmung nur im Falle des AlClPc-He<sub>1</sub>-Clusters und nicht für AlClPc-Ar<sub>1</sub> eine Rolle spielt, mag aus dem kleineren Abstand zwischen dem Helium-Atom und dem AlClPc-Molekül resultieren. Diese Überlegungen müssen natürlich im nächsten Schritt mit quantenchemischen Rechnungen, die eine möglichst akkurate Erfassung von van-der-Waals-Wechselwirkungen für den AlClPc-He<sub>1</sub>-Cluster sowie den AlClPc-Ar<sub>1</sub>-Cluster erlauben, überprüft werden.

Durch die Variation des Helium- bzw. Argon-Stagnationsdruckes konnten erstmals die Signale des AlClPc-He<sub>1</sub>-Clusters bzw. AlClPc-Ar<sub>1</sub>-Clusters beobachtet und deren spektrale Verschiebungen zum elektronischen Bandenursprung des AlClPc bestimmt werden. Diese Daten können, wie schon im Falle des Pc-He<sub>1</sub>-Clusters, als Maßstab zukünftiger quantenchemischer Rechnungen dieser schwach gebundenen Systeme herangezogen werden. Abschließend sei erwähnt, dass auch versucht wurde, den AlClPc-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>-Cluster

herzustellen. Dazu wurde analog zur Vorgehensweise bei der Untersuchung des Pc-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>-Clusters dem Trägergas Wasser beigemischt (vgl. Kapitel 7 und Abschnitt 4.1). Dies hat zur Folge, dass die Signalintensität des elektronischen Bandenursprungs des AlClPc drastisch abnimmt und weder unter Verwendung von Argon, noch mit Helium als Trägergas Signale zwischen 15100 cm<sup>-1</sup> und 15700 cm<sup>-1</sup> detektiert werden können. Auch nach mehrmaligem Spülen aller beteiligten Gasleitungen mit wasserfreiem Trägergas konnte der ursprüngliche Signalintensitätspegel nicht wiedererlangt werden. Diese Beobachtung legt die Vermutung nahe, dass eine chemische Reaktion zwischen dem im Trägergasstrom zugeführten Wasser und dem heißen AlClPc in der Düse stattfindet. Dadurch wird das AlClPc irreversibel umgewandelt, dessen Signale im Fluoreszenzanregungsspektrum verschwinden und diese lassen sich auch nicht regenerieren, ohne die Probe zu wechseln. Als primäres Reaktionszentrum ist die AlCl-Einheit zu erwarten. Denkbare Produkte dieser chemischen Reaktion sind beispielsweise AlOHPC, wenn nur das Chlorid-Anion durch ein Hydroxid-Anion ersetzt wird, eine über Oxidbrücken stabilisierte Dimerisierung (PcAlOAlPc) oder die Bildung von Aluminiumoxid nach folgenden Reaktionsgleichungen:



Nach der ersten und der letzten Reaktionsgleichung würde man als Produkte AlOHPC und Pc, welches in Gleichung 8.2 als H<sub>2</sub>Pc aufgeführt ist, erhalten. Beide Moleküle sollten im untersuchten Spektralbereich detektierbar sein (vgl.  $\nu_0(\text{Pc}) = 15131.72(7) \text{ cm}^{-1}$  und  $\nu_0(\text{AlOHPC}) = 15302 \text{ cm}^{-1}$  in superflüssigen Heliumtröpfchen [PZK<sup>+</sup>08]). Jedoch wurde kein dazu passendes Signal gemessen. Die Aufklärung der stattfindenden Reaktion könnte beispielsweise die chemische Charakterisierung der in der Düse zurückbleibenden Substanz einschließen.

Im nachfolgenden Abschnitt sollen die spektralen Signaturen am elektronischen Bandenursprung des AlClPc sowie der vibronischen Anregung der Schmetterlings-Mode genauer betrachtet und im Hinblick auf die darin enthaltene Information über die Rotationsfreiheitsgrade des AlClPc in der Gasphase untersucht werden.

### 8.3 Die Rotationssignatur des 0<sub>0</sub><sup>0</sup>- und des X<sub>0</sub><sup>1</sup>-Übergangs

In den vorangegangenen Abschnitten über AlClPc wurden hauptsächlich vibronische Resonanzen bezüglich deren spektraler Verschiebung und relativer Signalintensität betrachtet. Hier wird nun das Hauptaugenmerk auf die spektrale Form des elektronischen Bandenursprungs und des ersten vibronischen Übergangs der Schmetterlings-Mode des AlClPc gelegt.

Abbildung 8.7 zeigt die direkte Gegenüberstellung dieser beiden Signale.

Im oberen Teil der Abbildung ist ein spektrales Fenster von 2 cm<sup>-1</sup> um den elektronischen Bandenursprung bzw. dem X<sub>0</sub><sup>1</sup>-Übergang gezeigt. Mittig sind hochaufgelöste Messungen mit kleiner Schrittweite (7 MHz) für die beiden markierten Sektoren a und b dargestellt. Jeweils darunter ist das zugehörige Ergebnis der Fouriertransformation des spektralen Ausschnitts in Panel a) bzw. b) zu sehen. Die Ordinate bezieht sich dabei jeweils auf den prozentualen Wert des Amplitudenmaximums der Fouriertransformierten. Bereits bei der Betrachtung der im oberen Teil von Abbildung 8.7 dargestellten Spektren wird deutlich, dass sich die spektrale Bandenform des elektronischen Bandenursprungs des AlClPc von



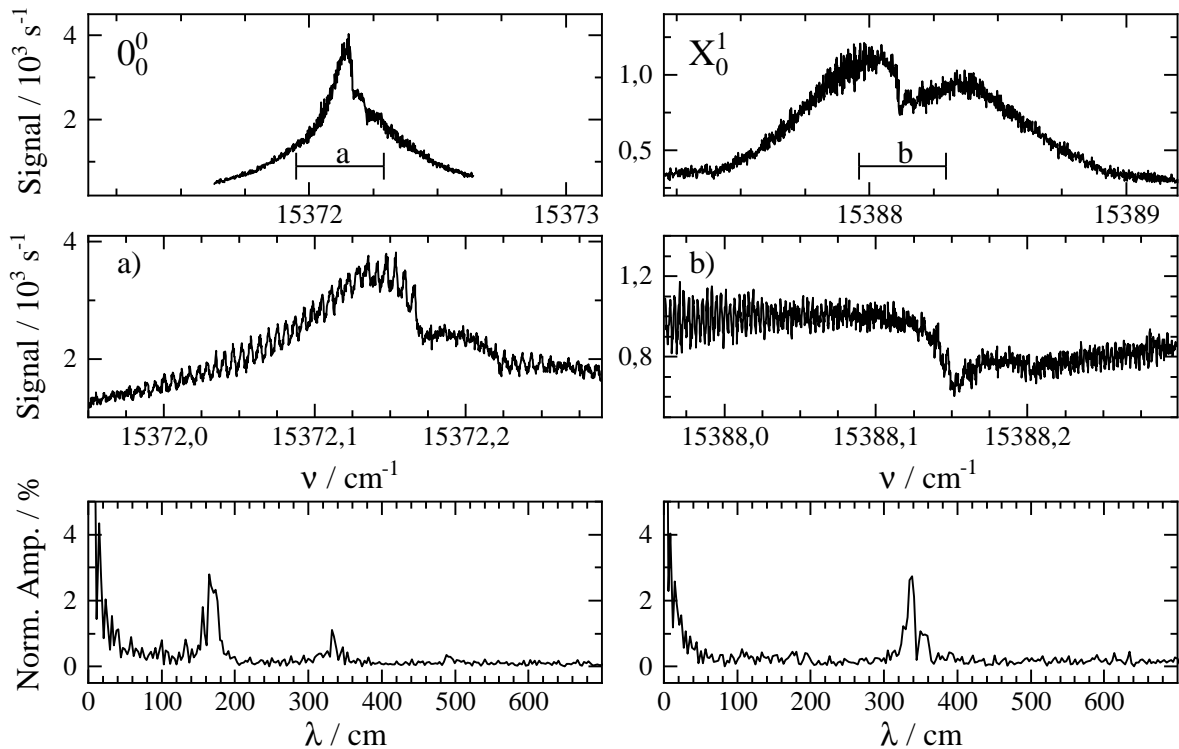


Abbildung 8.7: Hochaufgelöste Messungen am elektronischen Bandenursprung (links) und der vibronischen Anregung der Schmetterlings-Mode (rechts) des AIClPc im Molekularstrahl. In Panel a) und b) wurden spektrale Ausschnitte der darüberliegenden Spektren mit kleinerer Schrittweite gemessen. Darunter sind die auf das Amplitudenmaximum normierten Fouriertransformierten dieser Ausschnitte dargestellt.

$P_{\text{Ar}} = 190$  mbar,  $T_{\text{D}} = 460$  °C,  $I_{\text{L}} =$  links: 0.1 mW, rechts: 0.6 mW),  $d_{\text{D}} \approx 200$   $\mu\text{m}$ ,  $\Delta x_{\text{DS}} = 35$  mm,  $\Delta\nu =$  oben: 50 MHz, Mitte: 7 MHz, mit Skimmer.

derjenigen des  $X_0^1$ -Übergangs klar unterscheidet. Ersterer weist einen intensiven Peak mit einem markanten, spektral scharfen Einschnitt auf der hochfrequenten Seite auf. Dieser Peak zeigt außerdem eine regelmäßige Substruktur (Panel a)), die im weiteren Signalverlauf blauverschoben zu diesem Einschnitt (ca.  $0.05$   $\text{cm}^{-1}$ ) nicht erkennbar ist. Zu größeren Wellenzahlen hin wird diese Substruktur nach einer weiteren, weniger stark ausgeprägten Signal-Einkerbung wieder sichtbar. Die FWHM der einzelnen Peaks der Substruktur beträgt ca.  $0.0024$   $\text{cm}^{-1}$  und deren spektraler Abstand lässt sich aus dem Fourierspektrum zu  $0.006$   $\text{cm}^{-1}$  oder rund 180 MHz bestimmen. Die Fourieranalyse offenbart zudem wesentlich schwächere Komponenten mit 90 MHz und 60 MHz. Die beobachtete Substruktur am elektronischen Bandenursprung ist auf die Rotationsfreiheitsgrade des AIClPc in der Gasphase zurückzuführen.

Im Gegensatz zum  $0_0^0$ -Übergang des AIClPc ist die spektrale Bandenform des  $X_0^1$ -Übergangs der Schmetterlings-Mode geprägt von einem spektral scharfen Einschnitt, der an den elektronischen Bandenursprung des Pc (siehe Abbildung 5.12) erinnert. Die hochaufgelöste Messung in Panel b) zeigt, dass auch hier eine spektrale Substruktur mit einzelnen Peaks vorliegt. Es ist außerdem bemerkenswert, dass im spektral scharfen Einschnitt einzelne Peaks auf der niederfrequenten Seite zu sehen sind, die ebenfalls in ähnlicher Form bei Pc beobachtet wurden (vgl. grüner Bereich in Abbildung 5.12). Zu Pc analog ist

auch die volle Halbwertsbreite der Peaks in der regelmäßigen Substruktur auf der niederfrequenten Seite des spektral scharfen Einschnitts von  $0.0015 \text{ cm}^{-1}$  und deren spektraler Abstand von durchschnittlich  $0.003 \text{ cm}^{-1}$  bzw. 90 MHz. Dies entspricht dem intensiveren Peak im Fourierspektrum. Daneben wird eine weitere, schwächere Komponente sichtbar, welche auf Beiträge im Spektrum mit geringerem spektralen Abstand hindeutet. Dieses Verhalten ist ebenfalls ähnlich zu Pc (vgl. rechte Seite der Abbildung 7.6). Dort stehen die beiden unterschiedlichen Frequenzen der regelmäßigen Peaks in der Rotationssubstruktur mit dem Unterschied zwischen den Rotationskonstanten bei elektronischer Anregung in Verbindung (siehe Gleichung 5.7). Insgesamt gleicht die Rotationssignatur des  $X_0^1$ -Übergangs des AIClPc also derselben des Pc, einem leicht asymmetrischen Kreisel.

Die markanten Unterschiede in der spektralen Bandenform und der Rotationssignatur zwischen dem elektronischen Bandenursprung des AIClPc und des  $X_0^1$ -Übergangs können zweierlei Ursachen haben. Zum einen kann die Lage des Übergangsdipolmoments im Hauptträgheitsachsensystem des Moleküls für beide Übergänge unterschiedlich sein. Zum anderen kann ein ausgeprägter Unterschied in der Gleichgewichtsgeometrie des schwingungsangeregten  $S_1$ -Zustands ( $X_0^1$ ) im Vergleich zum Schwingungsgrundzustand ( $0_0^0$ ) im  $S_1$ -Zustand eine andere Änderung der Rotationskonstanten  $\Delta A$ ,  $\Delta B$  und  $\Delta C$  bei elektronischer Anregung zur Folge haben. Da die spektrale Bandenform sehr sensitiv auf diese Änderungen ist (vgl. Abbildung 5.25), kann dies zu einer Variation der Rotationssignatur führen. Ein großer Unterschied zwischen der Gleichgewichtslage im  $v = 0$ -Niveau zu jener im  $v = 1$ -Niveau der Schmetterlings-Mode im elektronisch angeregten Zustand würde auch eine hohe Anharmonizität des zugehörigen Schwingungspotentials bedeuten. Jedoch wurde anhand der Analyse der Sequenzbanden und den auch mit anderen vibronischen Übergängen gebildeten Kombinationsdifferenzen (siehe Gleichung 8.1) keine signifikante Anharmonizität festgestellt. Inwiefern Anharmonizität unterhalb der Fehlergrenzen in Gleichung 8.1 vorliegt und damit wirksam auf  $\Delta A$ ,  $\Delta B$  und  $\Delta C$  liegt, kann hier nicht beurteilt werden. Unter den gegebenen Gesichtspunkten erscheint diese Erklärung als eher unwahrscheinlich, um die Diskrepanz in der spektralen Bandenform zu begründen. Eine Änderung der Komponenten des Übergangsdipolmoments von vibronischen Banden wurde bereits an kleineren Molekülen in der Gasphase, wie beispielsweise Indol [KPM<sup>+</sup>10] sowie Carbazol und Dibenzofuran [YAVP06], beobachtet. In letzterer Arbeit wurde mittels linien aufgelöster rovibronischer Spektroskopie gezeigt, dass ausgewählte vibronische Banden des Carbazols und des Dibenzofurans a-Typ-Übergängen zuzuschreiben sind, obwohl der elektronische Ursprung b-Typ-Auswahlregeln gehorcht. Dies wurde als Folge von Herzberg-Teller-Kopplung dieser nicht-totalsymmetrischen Moden an den  $S_2$ -Zustand des jeweiligen Moleküls interpretiert [YAVP06].

Für AIClPc unterstützt die hier vorliegende Diskrepanz der spektralen Bandenform am  $0_0^0$ -Übergang zu jener am  $X_0^1$ -Übergang die Zuordnung der Schwingungsmode X zur nicht-totalsymmetrischen Schmetterlings-Mode des AIClPc. Durch Herzberg-Teller-Kopplung kann der  $S_1$ -Zustand des AIClPc über die Schmetterlings-Mode mit einem anderen nahegelegenen elektronischen Zustand wechselwirken, wodurch der  $S_1$ -Zustand Beimischungen desselben erhält und damit die Auswahlregeln und letztlich die spektrale Bandenform beeinflusst wird.

Bevor kurz auf die Simulation der beobachteten Rotationssignaturen eingegangen wird, sei die Laserintensitätsabhängigkeit derselben betrachtet. In Abbildung 8.8 ist die Rotationssignatur am elektronischen Bandenursprung des AIClPc im Molekularstrahl bei verschiedenen Laserintensitäten veranschaulicht.

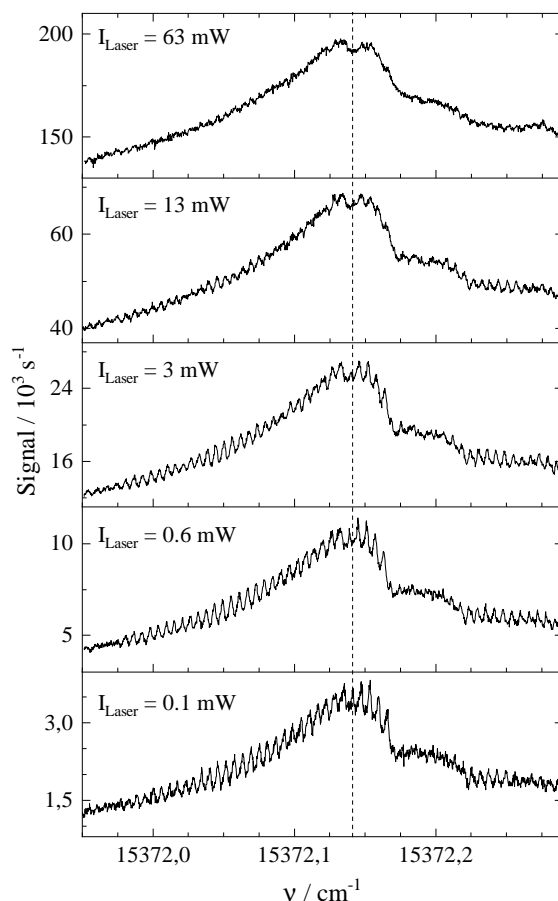


Abbildung 8.8: Elektronischer Bandenursprung des AlClPc im Molekularstrahl bei verschiedenen Laserintensitäten. Die gestrichelte Linie liegt bei  $15372.141 \text{ cm}^{-1}$ .

$P_{\text{Ar}} = 190 \text{ mbar}$ ,  $T_{\text{D}} = 460 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $I_{\text{L}} = \text{siehe Legende}$ ,  $d_{\text{D}} \approx 200 \text{ } \mu\text{m}$ ,  $\Delta x_{\text{DS}} = 35 \text{ mm}$ ,  $\Delta\nu = 7 \text{ MHz}$ , mit Skimmer.

Daraus wird ersichtlich, dass mit steigender Laserintensität die einzelnen Peaks der Rotationssubstruktur des elektronischen Bandenursprungs zusehends spektral verwischen. Dies ist auch für die vibronische Anregung der Schmetterlings-Mode (nicht gezeigt) in Analogie zum Verhalten des Pc (siehe Abbildung 5.11) der Fall. Weiterhin ist auffällig, dass sich bei hoher Laserintensität im Zentrum des Signals bei  $15372.141 \text{ cm}^{-1}$  ein Signalintensitätsminimum bildet. Bei niedriger Laserintensität befindet sich dort einer der spektral scharfen Peaks der regelmäßigen Substruktur. Diese Beobachtungen resultieren aus der zunehmenden Sättigungsverbreiterung der einzelnen Rotationsübergänge bei elektronischer Anregung. Das Signalintensitätsminimum in der spektralen Bandenform bei hohen Laserintensitäten erinnert an spektrales Lochbrennen (siehe z.B. [DZH91]), jedoch ohne Verwendung eines Abfragelasers.

### Erste Simulationen

Die Rotationssignaturen am elektronischen Bandenursprung und des  $X_0^1$ -Übergangs des AlClPc beinhalten die Informationen über die Rotationsfreiheitsgrade der beteiligten rovibronischen Zustände. Um diese Informationen zu extrahieren, ist, wie beispielsweise im Falle des Pc gezeigt (Abschnitt 5.2.1), die Reproduktion der spektralen Substruktur

mithilfe einer Simulation erforderlich. Auch für den elektronischen Bandenursprung des AIClPc wurde das CARF-Verfahren zur Lösung des Problems bemüht. Dabei wurden verschiedene Bedingungen hinsichtlich der Rotatorsymmetrie ( $C_{4v}$ ,  $C_1$ ) und der abgetasteten Änderungen der Rotationskonstanten bei elektronischer Anregung versucht. Allerdings erbrachte keiner der Optimierungsdurchgänge ein zufriedenstellendes Ergebnis, welches die Rotationssignatur des elektronischen Bandenursprungs mit hoher Übereinstimmung wiedergegeben hätte. Es ist jedoch erwähnenswert, dass die Versuche unter der Prämisse von  $C_{4v}$ -Symmetrie für das AIClPc in beiden elektronischen Zuständen eine wesentlich geringere Qualität der Simulation zeigten als jene, die auch c-Typ-Übergänge berücksichtigten. In ähnlicher Weise wie für den Pc-Wassercluster wird auch hier für den elektronischen Bandenursprung des AIClPc nur eine manuell optimierte Simulation gezeigt (Abbildung 8.9), welche die Rotationssignatur in groben Zügen reproduziert. Dabei ist zu beachten, dass deren Aussagekraft sehr begrenzt ist und daher auch nur grobe Trends der zugehörigen Parameter (Tabelle 8.3) betrachtet werden können. Die Simulation wurde mit einem Rotatormodell der  $C_1$ -Punktgruppe berechnet.

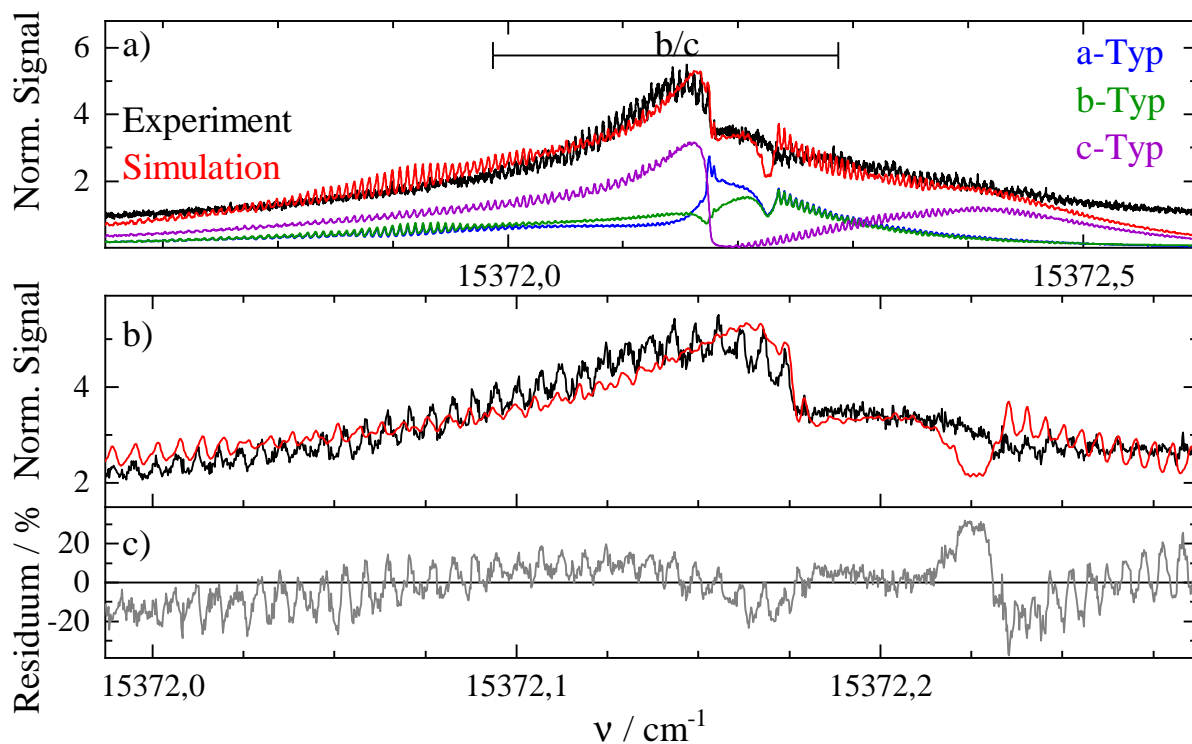


Abbildung 8.9: Hochaufgelöstes Spektrum des elektronischen Bandenursprungs des AIClPc (schwarz) und manuelle Simulation (rot). Die Simulation ist in ihre Bestandteile bezüglich a-, b- und c-Typ-Übergängen (blau, grün, violett) zerlegt. Panel b) zeigt das zentrale Segment. In Panel c) ist das prozentuale Residuum (grau) zwischen dem Experiment und der Simulation im Spektralbereich von Panel b) dargestellt.

$P_{Ar} = 190$  mbar,  $T_D = 451$  °C,  $I_L = 0.08$  mW,  $d_D \approx 240$   $\mu$ m,  $\Delta x_{DS} = 35$  mm,  $\Delta\nu = 7$  MHz, mit Skimmer.

Aus Abbildung 8.9 wird ersichtlich, wie sich die Beiträge von a-, b- und c-Typ-Übergängen auf die spektrale Bandenform auswirken können. Demnach spiegelt der experimentell beobachtete spektral scharfe Einschnitt hauptsächlich den Q-Zweig von c-Typ-Übergängen wider. Der Bereich, der ohne regelmäßige Substruktur auf der hochfrequenten Seite dieses

Einschnitts gemessen wurde, entstammt wiederum a- und b-Typ-Übergängen. Mit dieser Zusammensetzung der Simulation ergibt sich ein Winkel des Übergangsdipolmoments zur c-Hauptträgheitsachse von nur  $\phi = 39^\circ$  (siehe Tabelle 8.3). Der Winkel zwischen dem permanenten elektrischen Dipolmoment des AlClPc und dem Übergangsdipolmoment des  $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergangs wurde in Stark-spektroskopischen Untersuchungen an AlClPc in superflüssigen Heliumtröpfchen zu  $69^\circ$  bestimmt [PZK07].

Tabelle 8.3: Parameter der Simulationen aus Abbildung 8.9. Die Rotationskonstanten des elektronischen Grundzustands sind das Ergebnis quantenchemischer Rechnungen (DFT: B3LYP/3-21G\* [PZK07]). Alle anderen Parameterwerte wurden heuristisch ermittelt. Die maximale Rotationsquantenzahl  $J_{\max}$  beträgt 800.

Parameter	
$\nu_0 / \text{cm}^{-1}$	15372.1755
$\overline{T}_{\text{Rot}} / \text{K}$	5
$\Delta\nu_{\text{D}} / \text{cm}^{-1}$	0.0007
$\Delta\nu_{\text{L}} / \text{cm}^{-1}$	0.0015
$\tau / \text{ns}$	3.5
a-Typ:b-Typ:c-Typ	26.5:26.5:47
$ \theta  / ^\circ$	45
$ \phi  / ^\circ$	39
$A'' / 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$	2863
$B'' / 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$	2863
$C'' / 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$	1498
$\Delta I'' / \text{amu}\text{\AA}^2$	-523
$\kappa''$	1.00
$A' / 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$	2866
$B' / 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$	2844
$C' / 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$	1460
$\Delta I' / \text{amu}\text{\AA}^2$	-263
$\kappa'$	0.97
$\Delta A / 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$	+3 [+ 1.0 ‰]
$\Delta B / 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$	-19 [- 6.6 ‰]
$\Delta C / 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$	-38 [- 25.4 ‰]

Unter der Annahme, dass das permanente elektrische Dipolmoment entlang der c-Hauptträgheitsachse liegt, entspricht diese Größe dem Winkel  $\phi$ . Wie jedoch im nächsten Abschnitt ausgeführt wird, muss der Wert aus [PZK07] kritisch hinterfragt werden. In dem Artikel von Pei et al. [PZK07] wurde diese Komponente des Übergangsdipolmoments, die außerhalb der Ringebene des Pc-Kerngerüsts liegt, als mögliches Resultat zweierlei Einflüsse interpretiert. Ausschlaggebend ist demnach die Kopplung des  $S_1$ -Zustands

an einen weiteren elektronisch angeregten Zustand mit  $n\text{-}\pi^*$ -Charakter. Letzterer führt zur Beimischung von  $c$ -Typ-Übergängen, wenn das beteiligte nicht bindende Orbital in der Ebene des Pc-Kerngerüsts liegt. Die zwei Möglichkeiten unterscheiden nun einerseits das nicht bindende Orbital an einem der endozyklischen Pyrrol-Stickstoffatome des Pc, oder andererseits am Chlor-Atom. Ersteres Szenario würde ein generelles Phänomen aller Phthalozyanine, insbesondere auch des free-base Phthalozyanins (Pc), darstellen. Mithilfe der Erkenntnisse über die Rotationssignatur dieses Moleküls, die im Rahmen dieser Arbeit erhalten wurden, wird klar, dass keine  $c$ -Typ-Übergänge für die Beschreibung derselben vonnöten sind. Folglich ist die Beteiligung der nicht bindenden endozyklischen freien Elektronenpaare der Pyrrol-Stickstoffatome des Pc auszuschließen. Somit verbleibt als plausible Erklärung der out-of-plane Komponente des Übergangsdipolmoments die Beimischung von  $n(\text{Cl})\text{-}\pi^*$ -Anregungen zum  $S_1$ -Zustand des AlClPc. Inwiefern sich die Krümmung des Pc-Kerngerüsts durch die Einführung der AlCl-Einheit auf die Lage des Übergangsdipolmoments im Hauptträgheitsachsensystem des Moleküls auswirkt, wurde in [PZK07] nicht berücksichtigt.

Bei der Interpretation der Parameter in Tabelle 8.3 ist zu berücksichtigen, dass die darauf basierende Simulation noch signifikante Abweichungen, vor allem im Bezug auf die regelmäßige Substruktur, zum experimentellen Spektrum aufweist. Deshalb sind die daraus abzulesenden Strukturinformationen des  $S_0$ - und  $S_1$ -Zustands des Pc als grobe Anhaltspunkte zu verstehen. Die Werte aus Tabelle 8.3 legen nahe, dass die mit der Simulation in Abbildung 8.9 einhergehenden Änderungen der Rotationskonstanten bei elektronischer Anregung im Vergleich zu jenen des Pc (vgl. Tabelle 5.4) sehr groß sind. Dies kann als Ausdruck der ausgeprägteren Geometrieänderung bei elektronischer Anregung des AlClPc verglichen mit Pc angesehen werden. Darüber hinaus sind  $\Delta A$  und  $\Delta B$  unterschiedlich, was die Aufhebung der Konfiguration eines symmetrischen Kreisels im elektronisch angeregten Zustand des AlClPc bedeutet. Die Änderung der C-Rotationskonstante ist deutlich größer als  $\Delta A$  und  $\Delta B$ . Dies könnte darauf hindeuten, dass Atome, die im  $S_0$ -Zustand auf der  $c$ -Hauptträgheitsachse liegen, im  $S_1$ -Zustand davon abweichen. Dafür kommen das Chlor-Atom und das Al-Atom in Frage. Bei dieser Betrachtung wird nicht berücksichtigt, dass die oben beschriebene Geometrieänderung auch eine Neuorientierung des Hauptträgheitsachsensystems bedeuten würde. Dadurch würde sich jenes für die beiden beteiligten elektronischen Zustände unterscheiden (cf. Axis-switching in Abschnitt 3.1.3). Es ist außerdem anhand der einzelnen Komponenten der Simulation in Panel a) der Abbildung 8.9 klar erkennbar, dass mit dieser Simulation die Rotationssignatur der  $X_0^1$ -Bande nicht durch bloße Veränderung der Lage des Übergangsdipolmoments im Hauptträgheitsachsensystem des Moleküls, welches sich gegebenenfalls im  $S_0$ - und  $S_1$ -Zustand unterscheidet, erhalten werden kann.

Im nachfolgenden Abschnitt werden die oben beschriebenen Rotationssignaturen, hauptsächlich am elektronischen Bandenursprung, unter Einfluss eines äußeren elektrischen Felds untersucht. Das Hauptaugenmerk liegt dabei auf der Frage, inwieweit daraus neue Informationen über die Struktur und Dynamik dieses Moleküls bei elektronischer Anregung erhalten werden können.

## 8.4 Stark-Spektroskopie des AICIPc

AICIPc ist ein polares Molekül mit einem vergleichsweise hohen permanenten elektrischen Dipolmoment von rund 4 Debye [PZK07]. Für den elektronisch angeregten Zustand des Moleküls sind bislang keine Daten in der Literatur bekannt. Dementsprechend ist für das AICIPc-Molekül ein ausgeprägter Stark-Effekt 1. Ordnung unter dem Einfluss eines äußeren elektrischen Feldes zu erwarten. Bei den im Folgenden präsentierten Stark-Messungen an AICIPc handelt es sich wohl um das bisher größte mittels hochauflösender elektronischer Stark-Spektroskopie in der Gasphase untersuchte Molekül. Abbildung 8.10 zeigt das Ergebnis solcher Experimente am elektronischen Bandenursprung des AICIPc. Darin ist der spektrale Ausschnitt von  $0.3 \text{ cm}^{-1}$  aus dem Spektrum des  $0_0^0$ -Übergangs dargestellt, der auch schon in Panel b) der Abbildung 8.9 zu sehen war. Links ist die Laserpolarisation parallel ( $E_{\text{Laser}} \parallel E_{\text{Stark}}$ ) zum Stark-Feld eingestellt und auf der rechten Seite senkrecht ( $E_{\text{Laser}} \perp E_{\text{Stark}}$ ) dazu. Die Stark-Feldstärke variiert dabei von 0.5 MV/m bis 2.5 MV/m. Für jede Stark-Feldstärke ist das zugehörige feldfreie Spektrum (schwarz), das Stark-Spektrum (grün) und die relative feldinduzierte Differenz (grau) beider Spektren dargestellt. Letztere berechnet sich aus der Differenz zwischen der grünen und der schwarzen Kurve normiert auf die schwarze Kurve für jeden einzelnen Messpunkt. Die Ordinatenkalibrierung der relativen feldinduzierten Änderungen ist für alle Spektren identisch. Aus Abbildung 8.10 wird ersichtlich, inwieweit sich das Spektrum des elektronischen Bandenursprungs des AICIPc im Molekularstrahl unter dem Einfluss eines äußeren elektrischen Feldes verändert. Zunächst wird bei der Betrachtung sowohl der Spektren als auch der relativen feldinduzierten Änderungen deutlich, dass sich die auftretenden spektralen Veränderungen für  $E_{\text{Laser}} \parallel E_{\text{Stark}}$  und  $E_{\text{Laser}} \perp E_{\text{Stark}}$  sehr ähneln. Allerdings ist für  $E_{\text{Laser}} \parallel E_{\text{Stark}}$  ein etwas deutlicher ausgeprägter Einfluss erkennbar. In beiden Fällen treten mit zunehmender Stark-Feldstärke zwei Effekte auf. Zum einen verwischt die spektrale Substruktur im Stark-Spektrum, welche im feldfreien Spektrum zu jeder Zeit sichtbar ist, zusehends. Dies äußert sich in der relativen Differenz des feldfreien und des Stark-Spektrums als ebenjene Substruktur. Zum anderen wird der im feldfreien Spektrum beobachtete spektral scharfe Einschnitt bei hohen Stark-Feldstärken spektral verbreitert, sodass sich in der Differenzaufrichtung ein Intensitätsmaximum bildet. Dies ändert sich auch nicht, wenn die Feldstärke bis 8.0 MV/m erhöht wird (vgl. Abbildung 8.14). Eine eindeutige Signalintensitätszu- oder abnahme des Stark-Spektrums relativ zum feldfreien Spektrum ist in Abbildung 8.10 nicht festzustellen.

Die Verwischung der spektralen Substruktur ist auf die Störung des Rotationsverhaltens des AICIPc in der Gasphase durch das Stark-Feld, sodass keine freie Rotation mehr vorliegt, zurückzuführen. Es ist erstaunlich, dass sich die Stark-Spektren für  $E_{\text{Laser}} \parallel E_{\text{Stark}}$  und  $E_{\text{Laser}} \perp E_{\text{Stark}}$  gleichen. Am Anfang dieses Kapitels wurde das gängige Bild von AICIPc als Molekül mit dem permanenten elektrischen Dipolmoment, welches senkrecht zum elektronischen Übergangsdipolmoment liegt, beschrieben. Wird nun das Molekül durch das Stark-Feld mit seinem permanenten elektrischen Dipolmoment entlang der Stark-Feldrichtung ausgerichtet, so steht das Übergangsdipolmoment senkrecht dazu. Demnach wäre für  $E_{\text{Laser}} \perp E_{\text{Stark}}$  zu erwarten, dass die Laserpolarisation parallel zum Übergangsdipolmoment liegt und somit eine höhere Signalintensität als im feldfreien Fall mit zufälliger relativer Lage des Übergangsdipolmoments und der Laserpolarisation resultiert. Umgekehrt wäre für  $E_{\text{Laser}} \parallel E_{\text{Stark}}$  mit einem weniger intensiven Stark-Spektrum im Vergleich zur feldfreien Messung zu rechnen. Dass diese Erwartung experimentell nicht bestätigt wird, deutet darauf hin, dass die zugrunde liegenden Annahmen falsch sind.

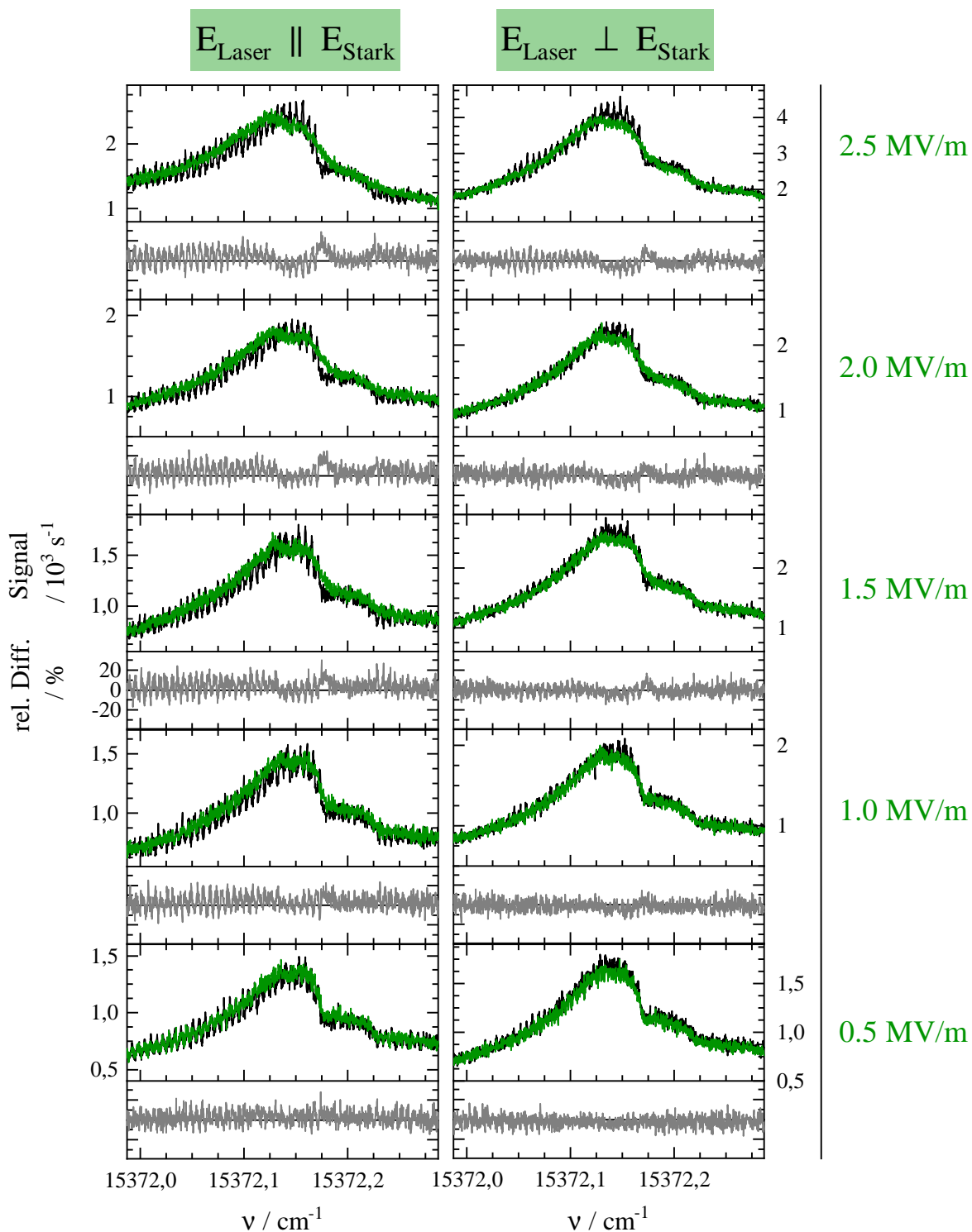


Abbildung 8.10: Stark-Spektroskopie am elektronischen Bandenursprung des AICIPc bei verschiedenen Stark-Feldstärken bis 2.5 MV/m und paralleler ( $E_{\text{Laser}} \parallel E_{\text{Stark}}$ , links) bzw. senkrechter ( $E_{\text{Laser}} \perp E_{\text{Stark}}$ , rechts) Lage der Laserpolarisation zum Stark-Feld. Die schwarze Kurve ist das Experiment, die grüne Kurve das Stark-Spektrum und grau ist die relative feldinduzierte Änderung. Der konstante Signalversatz im feldfreien Spektrum wurde jeweils nach Tabelle 4.1 korrigiert.

$P_{\text{Ar}} = 190/200$  mbar (links/rechts),  $T_{\text{D}} = 468/474$  °C (links/rechts),  $I_{\text{L}} = 0.1/0.08$  mW (links/rechts),  $d_{\text{D}} \approx 200$   $\mu\text{m}$ ,  $\Delta x_{\text{DS}} = 35$  mm,  $\Delta\nu = 7$  MHz,  $d_{\text{Kond}} = 10$  mm,  $U_{\text{Stark}} = 5$  bis 25 kV, mit Skimmer, ohne Filter, mit Fresnel-Rhomboeder (nur rechts).



Das kann zum einen daran liegen, dass das Übergangsdipolmoment auch c-Typ-Anteile aufweist (vgl. [PZK07] und Diskussion von Abbildung 8.9 oben) und daher der Winkel zwischen dem permanenten elektrischen Dipolmoment und dem Übergangsdipolmoment nicht  $90^\circ$  beträgt. Zum anderen ist auch denkbar, dass die bereits oben angesprochene Verzerrung durch eine Lageveränderung des Chlor-Atoms bei elektronischer Anregung des AlClPc dazu führt, dass das permanente elektrische Dipolmoment im elektronisch angeregten Zustand auch in-plane-Komponenten erhält.

Im unteren Teil der Abbildung 8.10 wird deutlich, dass bereits bei sehr niedrigen Feldstärken spektrale Veränderungen im Stark-Spektrum im Vergleich zum feldfreien Spektrums sichtbar werden. Dies wurde nochmals detaillierter mit kleinerer Variation der Stark-Feldstärke abgetastet. Das Ergebnis ist in Abbildung 8.11 veranschaulicht. Die Darstellung erfolgt nach identischem Schema wie in Abbildung 8.10 in einem kleineren Spektralbereich. Allerdings wurde das Stark-Spektrum entlang der Ordinate abgesenkt, damit der Vergleich mit dem feldfreien Spektrum deutlich zu erkennen ist. In dieser Auftragung wird deutlich, dass bereits bei einer Stark-Feldstärke von nur  $0.1 \text{ MV/m}$ , welche bei einem Plattenabstand von  $1 \text{ cm}$  aus einer angelegten Spannung von  $1 \text{ kV}$  resultiert, eine klare Veränderung der spektralen Substruktur auftritt. Dies ist besonders deutlich bei paralleler Orientierung der Laserpolarisation und der Stark-Feldrichtung (linke Seite) zu sehen. Während in der feldfreien Messung der zentrale Bereich des gezeigten spektralen Fensters keine spektrale Substruktur aufweist, ist im Stark-Spektrum überraschenderweise eine regelmäßige Peakfolge zu erkennen. Darüber hinaus reicht diese Stark-Feldstärke noch nicht aus, um die spektrale Substruktur am linken und rechten Rand des dargestellten Spektralbereichs vollständig zu verwischen. Diese Beobachtung führt in der Differenz-auftragung zu einer ebensolchen spektralen Substruktur im Zentrum und Rauschen an den Rändern. Da dieser Bereich sowie die regelmäßigen Peaks auf der hochfrequenten Seite derselben sehr empfindlich schon auf niedrige Stark-Feldstärken reagieren, liegt es nahe, dass diese Spektralbereiche von Übergängen aus Zuständen mit niedriger Rotationsenergie dominiert werden. Die zentrale Substruktur im Stark-Spektrum verschwindet ab einer Stark-Feldstärke von  $0.3 \text{ MV/m}$  wieder und auch die übrigen regelmäßigen Peaks werden zunehmend spektral verwischt, wie es in Abbildung 8.10 auch bei noch höheren Stark-Feldstärken zu erkennen ist. Im Falle von  $E_{\text{Laser}} \perp E_{\text{Stark}}$  auf der rechten Seite der Abbildung 8.11 ist keine eindeutige Beobachtung einer spektralen Substruktur im zentralen Teil möglich. Das Auftreten dieser spektralen Substruktur auf der linken Seite in Abbildung 8.11 sowie die sichtbare spektrale Verwischung der regelmäßigen Peaks bei  $0.1 \text{ MV/m}$  bzw.  $0.2 \text{ MV/m}$  deutet darauf hin, dass die Übergänge in diesem Spektralbereich von den Zuständen mit der niedrigsten Rotationsenergie herrühren.

Die quantitative Erklärung der soeben beschriebenen spektralen Signaturen in den Messungen aus den Abbildungen 8.10 und 8.11 am elektronischen Bandenursprung des AlClPc bedarf der Simulation der Stark-Spektren bei verschiedenen Stark-Feldstärken. Daraus wäre die Größe und die Änderung des permanenten elektrischen Dipolmoments für beide beteiligten elektronischen Zustände zu bestimmen. Dies sind Informationen, welche in Einklang mit der Struktur des Moleküls in diesen Zuständen stehen müssen. Jedoch ist die Simulation der Stark-Spektren aus denselben Gründen wie in Kapitel 7 bei der Diskussion der Wassercluster des Pc äußerst rechenaufwändig. Da die empirische Hypothese einer ausgeprägteren Geometrieänderung bei elektronischer Anregung des AlClPc verglichen mit Pc vorliegt, kann sich auch das permanente elektrische Dipolmoment im elektronisch angeregten Zustand von selbigem im elektronischen Grundzustand in Größe und Lage deutlich unterscheiden.

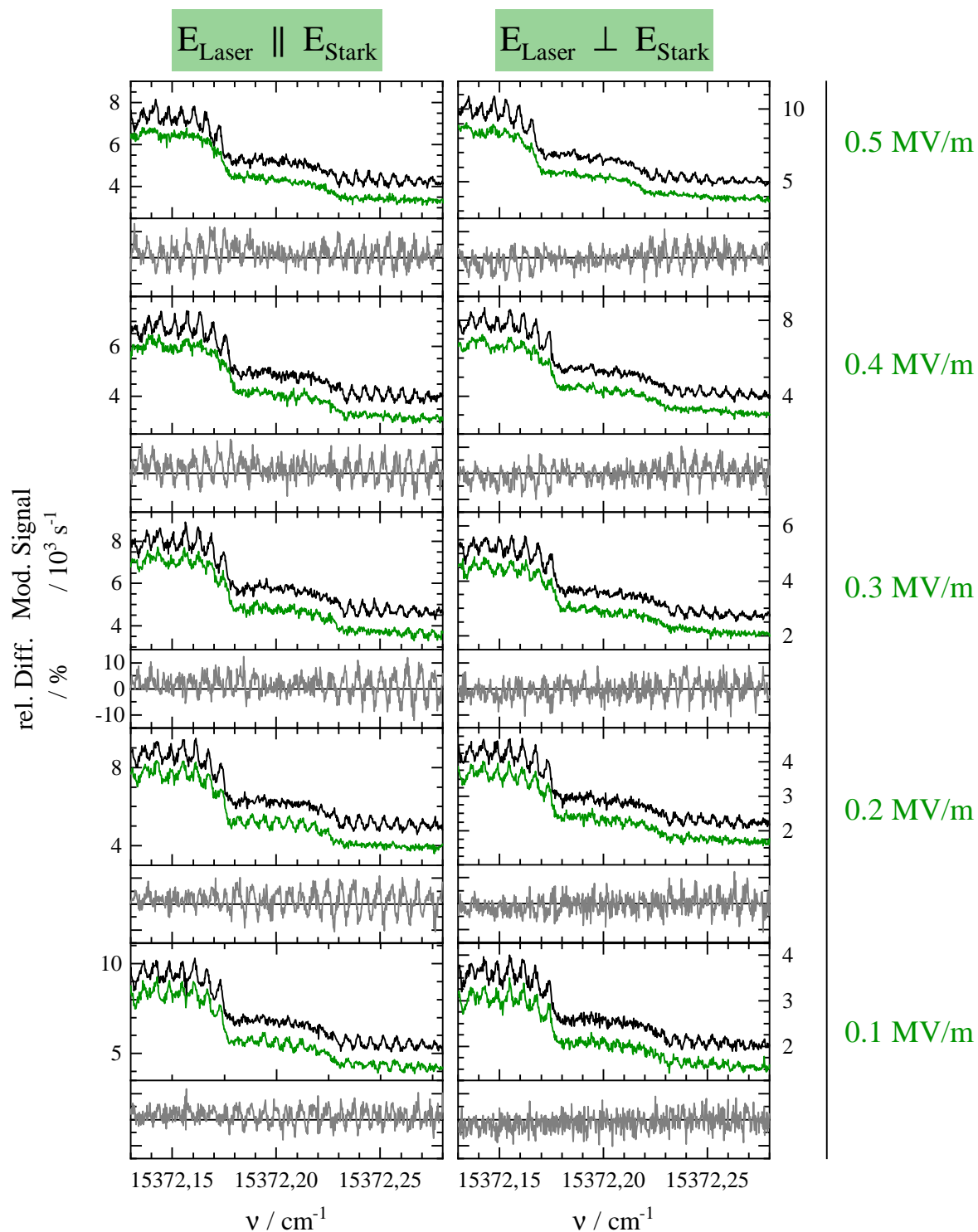


Abbildung 8.11: Stark-Spektroskopie am elektronischen Bandenursprung des AICIPc bei verschiedenen Stark-Feldstärken bis 0.5 MV/m. Die Auftragung ist analog zu Abbildung 8.10. Der konstante Signalversatz im feldfreien Spektrum wurde jeweils nach Tabelle 4.1 korrigiert. Die Signalintensität der Stark-Spektren wurde reduziert (- 15 % des Maximums).

$P_{\text{Ar}} = 190$  mbar,  $T_{\text{D}} = 451/472$  °C (links/rechts),  
 $I_{\text{L}} = 0.4/0.3$  mW (links/rechts),  $d_{\text{D}} \approx 240$   $\mu\text{m}$ ,  $\Delta x_{\text{DS}} = 35$  mm,  
 $\Delta\nu = 7$  MHz,  $d_{\text{Kond}} = 10$  mm,  $U_{\text{Stark}} = 1$  bis 5 kV, mit Skimmer, ohne Filter, mit Fresnel-Rhomboeder (nur rechts).

Das würde die Anzahl der Parameter der Simulation um sechs (drei Komponenten des permanenten elektrischen Dipolmoments für jeden elektronischen Zustand) erhöhen. Dies hätte profunden Einfluss auf die spektralen Signaturen in der hochauflösenden Stark-Spektroskopie des AlClPc in der Gasphase. Erste Anhaltspunkte über etwaige solche Änderungen des permanenten elektrischen Dipolmoments könnten beispielsweise auch aus quantenchemischen Rechnungen des AlClPc erhalten werden. Außerdem ist zuerst die Simulation des feldfreien Spektrums erforderlich, um die Anzahl der Unbekannten so weit wie möglich zu verringern. Diese Herausforderungen müssen in künftigen Bemühungen, vorzugsweise im Verbund mit quantenchemischen Rechnungen der beteiligten elektronischen Zustände des Moleküls, angegangen werden.

Eine weitere experimentelle Beobachtung, welche für die Aufklärung der strukturellen und elektronischen Eigenschaften des AlClPc relevant ist, wird in Abbildung 8.12 gezeigt. Darin ist die Stark-Spektroskopie der  $X_0^1$ -Bande, also der vibronischen Anregung der Schmetterlings-Mode des AlClPc, dargestellt.

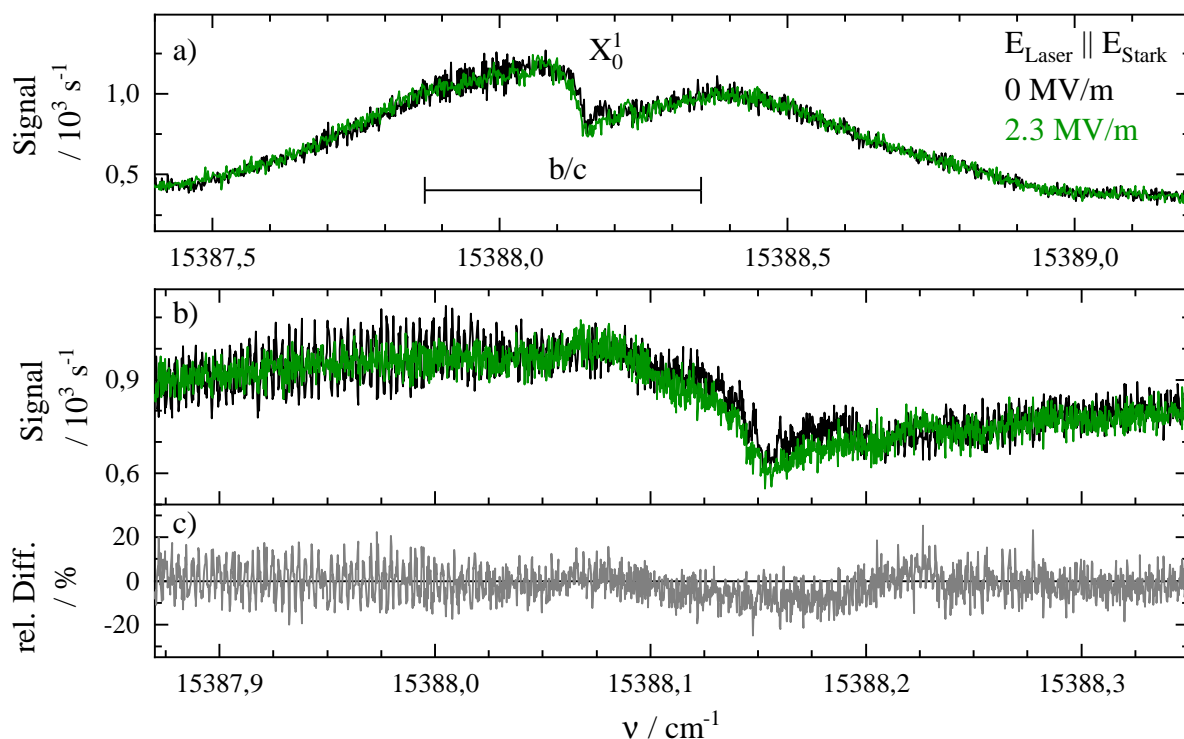


Abbildung 8.12: Stark-Spektroskopie am  $X_0^1$ -Übergang des AlClPc bei 2.3 MV/m mit paralleler Orientierung der Laserpolarisation zum Stark-Feld ( $E_{\text{Laser}} \parallel E_{\text{Stark}}$ ). Die schwarze Kurve ist das Experiment, die grüne Kurve das Stark-Spektrum und grau ist die relative feldinduzierte Änderung. Der konstante Signalversatz (ca.  $40 \text{ s}^{-1}$ ) im feldfreien Spektrum wurde korrigiert.

$P_{\text{Ar}} = 200 \text{ mbar}$ ,  $T_{\text{D}} = 467 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $I_{\text{L}} = 0.6 \text{ mW}$ ,  $d_{\text{D}} \approx 200 \text{ } \mu\text{m}$ ,  $\Delta x_{\text{DS}} = 35 \text{ mm}$ ,  $\Delta \nu = 50 \text{ MHz}$  (Panel a) bzw.  $7 \text{ MHz}$  (Panel b),  $d_{\text{Kond}} = 10 \text{ mm}$ ,  $U_{\text{Stark}} = 23 \text{ kV}$ , mit Skimmer, ohne Filter.

In Panel a) sind das feldfreie Spektrum und das Stark-Spektrum über die gesamte  $X_0^1$ -Bande veranschaulicht. Panel b) zeigt eine (Stark-)Messung mit kleinerer Schrittweite der Wellenzahlendurchstimmung im Zentrum der vibronischen Anregung. Darunter ist wieder die relative Änderung der spektralen Signaturen in Folge des äußeren elektrischen

Feldes zu sehen (Panel c). In Panel a) wird deutlich, dass auch hier keine Zu- oder Abnahme der Signalintensität im Stark-Spektrum über den gesamten gemessenen Spektralbereich zu beobachten ist. Die Teile b) und c) der Abbildung 8.12 zeigen, dass die regelmäßigen Peaks, die vornehmlich auf der niederfrequenten Seite des Signalintensitätsminimums im feldfreien Spektrum zu finden sind, im Stark-Spektrum nicht mehr beobachtet werden können. Dies äußert sich im Auftreten dieser regelmäßigen Peaks in der Differenzauftragung (Panel c). Darüber hinaus ist im Zentrum auf der hochfrequenten Seite des Minimums die Bildung eines schwachen, spektral breiten Peaks zu sehen. Auch für diese Beobachtungen am  $X_0^1$ -Übergang des AIClPc gilt ebenso wie für den elektronischen Bandenursprung, dass die Simulation des feldfreien Spektrums der Simulation dieser Stark-Spektren vorausgehen muss. Dennoch lässt sich aus der Verwischung der spektralen Substruktur der  $X_0^1$ -Bande bei einem Stark-Feld von 2.3 MV/m ableiten, dass auch hier ein Stark-Effekt 1. Ordnung vorliegen muss. Zum Vergleich: Die zum  $X_0^1$ -Übergang des AIClPc ähnliche spektrale Bandenform des elektronischen Bandenursprungs des Pc (vgl. Abbildung 5.27) zeigt nur eine spektrale Verschiebung des gesamten Signals und das erst bei sehr viel höheren Stark-Feldstärken, was auf den Stark-Effekt 2. Ordnung hindeutet.

### 8.4.1 Laserintensitätsabhängiger Stark-Effekt

Nachfolgend sei auf die Stark-Spektroskopie am elektronischen Bandenursprung des AIClPc in Abhängigkeit von der Laserintensität eingegangen. In Abbildung 8.13 ist die Gegenüberstellung von feldfreien Messungen und Stark-Spektren bei verschiedenen Laserintensitäten und unter variablen Bedingungen im Hinblick auf die Stark-Feldstärke und die relative Lage der Laserpolarisation zur Stark-Feldrichtung zu sehen.

Darin ist zu erkennen, dass im Falle von  $E_{\text{Laser}} \perp E_{\text{Stark}}$  (mittig und rechts) mit zunehmender Laserintensität das Stark-Spektrum intensiver als das zugehörige feldfreie Spektrum wird. Dies zeigt sich auch deutlich in der relativen Differenz zwischen beiden Spektren als steigende Entfernung von der Nulllinie. Das ist sowohl für die Stark-Feldstärke von 2.5 MV/m (mittig) als auch für 1.0 MV/m (rechts) in gleichem Ausmaß zu beobachten. Die Differenzspektren zeigen, dass sich das Stark-Feld hauptsächlich auf die spektrale Bandenform im Zentrum auswirkt (vgl. Abbildung 8.10). Die integrale Signalintensität des Stark-Spektrums ist für beide Stark-Feldstärken sehr ähnlich. Die Änderungen der spektralen Bandenform durch das Stark-Feld bleiben bis auf die Auswirkungen der Sättigungsverbreiterung für alle Laserintensitäten gleich. Des Weiteren ist auffällig, dass für  $E_{\text{Laser}} \parallel E_{\text{Stark}}$  (links in Abbildung 8.13) das Stark-Spektrum und das feldfreie Spektrum in gleichem Maße zunehmen, wenn die Laserintensität ansteigt. Folglich ist auch keine Verschiebung der relativen feldinduzierten Änderung hin zu größeren Werten zu erkennen. Es ist also festzuhalten, dass nur für  $E_{\text{Laser}} \perp E_{\text{Stark}}$  eine Laserintensitätsabhängigkeit des Stark-Spektrums des AIClPc resultiert. Ferner ändert sich diese nicht, wenn die Stark-Feldstärke von 1.0 MV/m auf 2.5 MV/m erhöht wird. Auch eine weitere Vergrößerung des Stark-Feldes auf 8.0 MV/m durch die Verringerung des Plattenabstands führt, bis auf die größere Veränderung der spektralen Bandenform, zu keinem anderslautenden Ergebnis (siehe Abbildung 8.14).

Diese Untersuchungen sind mit analogen Messungen am elektronischen Bandenursprung des Pc-Wasserclusters aus Kapitel 7 (siehe Abbildung 7.10) vergleichbar. Die Beobachtungen an AIClPc unterscheiden sich jedoch von jenen aus der Stark-Spektroskopie des

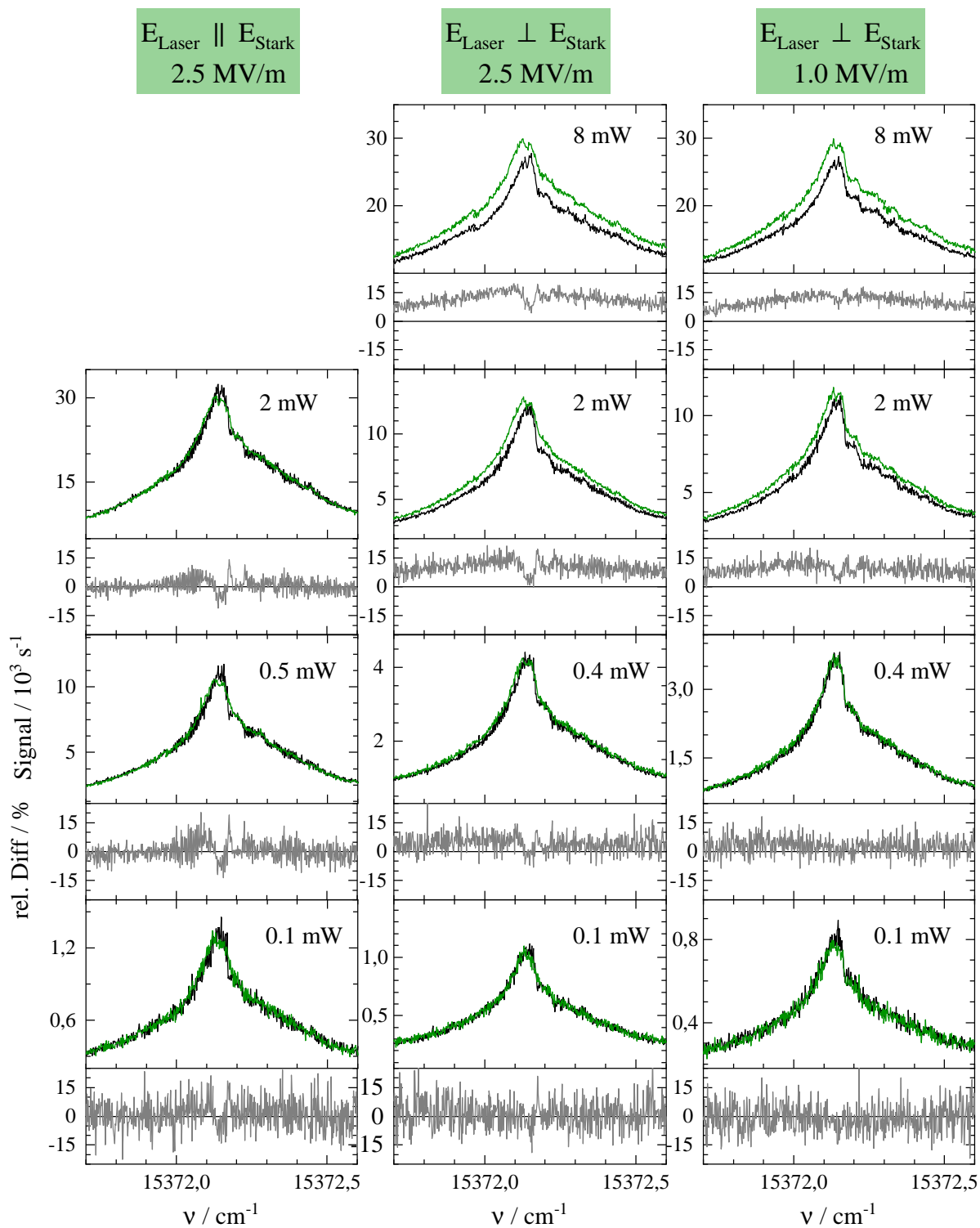


Abbildung 8.13: Stark-Spektroskopie am elektronischen Bandenursprung des AlClPc in Abhängigkeit von der Laserintensität unter verschiedenen Konditionen hinsichtlich der Stark-Feldstärke und Laserpolarisation. Die Farbkodierung ist analog zu Abbildung 8.10. Der konstante Signalversatz im feldfreien Spektrum wurde jeweils nach Tabelle 4.1 korrigiert.

$P_{\text{Ar}} = 190/200$  mbar (links / mittig und rechts),  $T_{\text{D}} = 480/463$  °C (links / mittig und rechts),  $I_{\text{L}}$  = siehe Legende,  $d_{\text{D}} \approx 200$   $\mu\text{m}$ ,  $\Delta x_{\text{DS}} = 35$  mm,  $\Delta\nu = 50$  MHz,  $d_{\text{Kond}} = 10$  mm,  $U_{\text{Stark}} = 10$  bzw. 25 kV, mit Skimmer, ohne Filter, mit Fresnel-Rhomboeder (mittig und rechts).

Pc-Wasserclusters, die in Kapitel 7, Abschnitt 7.4 vorgestellt wurden (vgl. Abbildung 7.10). Dort wurde festgestellt, dass die Intensitätszunahme des Stark-Spektrums im Vergleich zum feldfreien Spektrum bei größeren Stark-Feldstärken ausgeprägter ist. Überdies konnte dabei kein Unterschied zwischen  $E_{\text{Laser}} \parallel E_{\text{Stark}}$  und  $E_{\text{Laser}} \perp E_{\text{Stark}}$  in der Laserintensitätsabhängigkeit des Stark-Spektrums am elektronischen Bandenursprung des Pc-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>-Clusters gemessen werden.

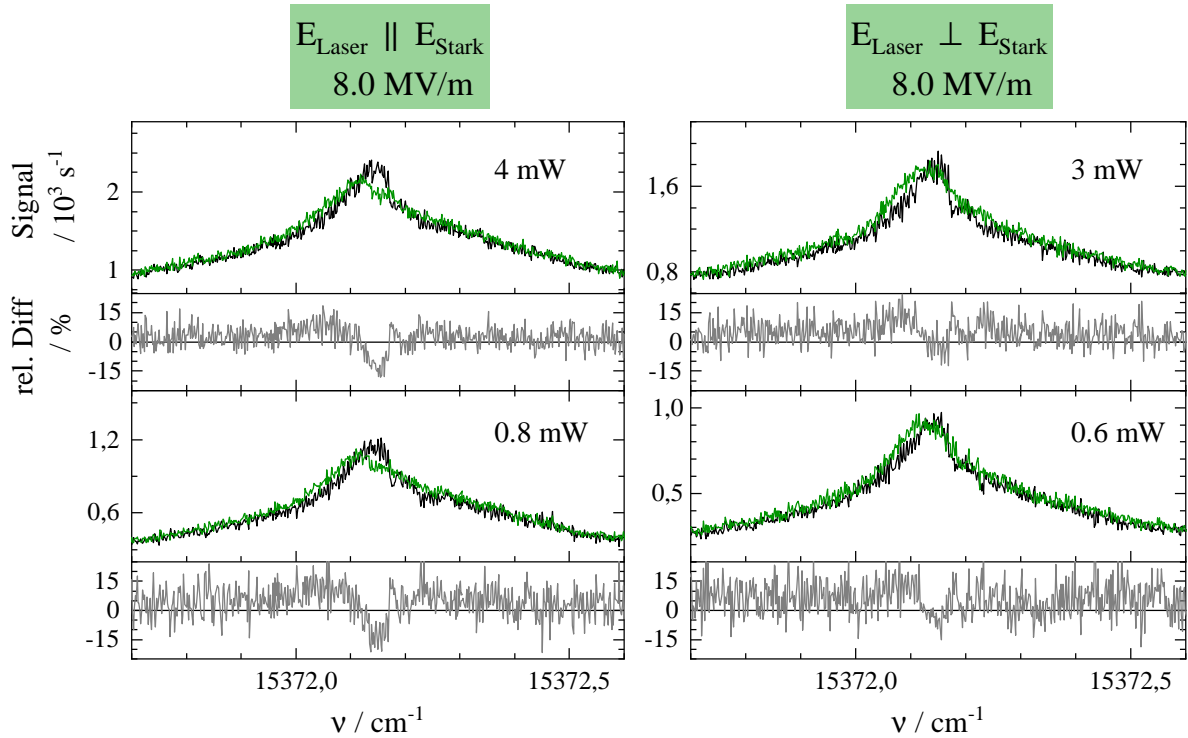


Abbildung 8.14: Stark-Spektroskopie am elektronischen Bandenursprung des AIClPc in Abhängigkeit von der Laserintensität bei 8.0 MV/m. Die Farbkodierung ist analog zu Abbildung 8.10. Der konstante Signalversatz (ca. 40 s<sup>-1</sup>) im feldfreien Spektrum wurde jeweils korrigiert.

$P_{\text{Ar}} = 200$  mbar,  $T_{\text{D}} = 460/473$  °C (links/rechts),  $I_{\text{L}}$  = siehe Legende,  $d_{\text{D}} \approx 200$  μm,  $\Delta x_{\text{DS}} = 35$  mm,  $\Delta\nu = 50$  MHz,  $d_{\text{Kond}} = 3$  mm,  $U_{\text{Stark}} = 24$  kV, mit Skimmer, ohne Filter, mit Fresnel-Rhomboeder (rechts).

Insgesamt zeigen diese Messungen, dass eine einfache Interpretation der Signalintensitätszu- bzw. abnahme im Stark-Spektrum gegenüber der feldfreien Messung nicht ohne Weiteres möglich ist. Von großer Bedeutung ist die Vermeidung von Sättigung der betrachteten Übergänge. Dies ist auch als zentraler Kritikpunkt der Analyse des Stark-Spektrums des AIClPc in superflüssigen Heliumtröpfchen in der Gruppe von W. Kong zu nennen [PZK07]. Dort wurde ein gepulster Farbstofflaser (Pulsenergie: 0.2 μJ/Puls, typische Pulsdauer: 5 ns, Strahldurchmesser: 2 mm, spektrale Bandbreite: 0.1 cm<sup>-1</sup>) mit einer Laserintensität von ca.  $0.4 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2 \cdot \text{MHz}}$  eingesetzt. Es sei angemerkt, dass die höchste im Rahmen dieser Untersuchungen eingesetzte Laserintensität pro Frequenzintervall des Farbstofflasers unter der Annahme eines Strahlquerschnitts von rund 3 mm<sup>2</sup>, einer Intensität von 10 mW und einer spektralen Bandbreite von 1 MHz bei etwa  $0.3 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2 \cdot \text{MHz}}$  liegt. Demnach entspricht die Laserintensität im Experiment von Pei et al. [PZK07] in

etwa den hier gezeigten Spektren im Bereich von 10 mW. Dort ist die Laserabhängigkeit des Stark-Spektrums bereits stark ausgeprägt, sodass auch in den Ergebnissen von Pei et al. [PZK07] damit zu rechnen ist. Da die Analyse in [PZK07] wesentlich von der relativen Intensität der beobachteten (Stark-)Signale abhängt, müssen diese Resultate kritisch hinterfragt werden. Analoge Messungen an AICIPc zur Laserintensitätsabhängigkeit des Stark-Spektrums in superflüssigen Heliumtröpfchen aus dem Heliumtröpfchenlabor in Regensburg [Fis23] bestätigen diesen Eindruck.

Es ist nun interessant, Überlegungen zum physikalischen Ursprung der Laserintensitätsabhängigkeit des Stark-Spektrums relativ zur feldfreien Messung anzustellen. Eine zu diskutierende Möglichkeit wäre die mit dem Stark-Feld konkurrierende Ausrichtung des Moleküls durch das elektrische Wechselfeld des Lasers. Dies wurde an wesentlich kleineren Molekülen demonstriert [SS03]. Allerdings wurden dazu gepulste, sehr intensive Laser benutzt, die keine Resonanzbedingung für molekulare Anregungen erfüllten. Es ist unklar, inwiefern sich die Verwendung von resonanten Dauerstrich-Lasern auf die Orientierung der Moleküle im Stark-Feld auswirkt. Insbesondere stellt sich die Frage, weshalb nicht auch für das feldfreie Spektrum diese Form der Ausrichtung des Moleküls beobachtet wird und deshalb kein Unterschied zwischen dem Stark-Spektrum und der feldfreien Messung auftreten sollte. Dass die Ausrichtung durch das elektrische Wechselfeld des Lasers keinen dominanten Einfluss auf das Molekül haben kann, legt die Abhängigkeit der Signalzunahme des Stark-Spektrums von der angewendeten Stark-Feldstärke in den Messungen am Pc-Wassercluster nahe.

Eine zweite Erklärungsmöglichkeit resultiert aus der Orientierung der Moleküle im Stark-Feld, wodurch auch das Übergangsdipolmoment einen gewissen Winkel zur raumfesten Achse des Stark-Feldes einnimmt. Dies kann die Anregung mit linear polarisiertem Licht begünstigen oder benachteiligen, je nachdem ob die Laserpolarisation parallel oder senkrecht zum Übergangsdipolmoment liegt. In ersterem Fall ist die Absorptionswahrscheinlichkeit des Ensembles erhöht, in letzterem Fall hingegen verringert. Dies hat dann zur Folge, dass die Sättigungsintensität, bei welcher die Signalintensität des betrachteten Übergangs nicht mehr linear mit der Laserintensität ansteigt, niedriger bzw. höher ist. Letzteres bedeutet, dass das Ensemble erst bei größeren Laserintensitäten gesättigt wird, als dies im feldfreien Spektrum der Fall ist. Folglich würde die Signalintensität des Stark-Spektrums weiter zunehmen, während das feldfreie Spektrum schon stärker gesättigt ist, wenn die Laserintensität erhöht wird. Ein solcher Effekt wurde für  $E_{\text{Laser}} \perp E_{\text{Stark}}$  bei AICIPc (Abbildung 8.13 mittig und rechts) und für  $E_{\text{Laser}} \perp E_{\text{Stark}}$  sowie  $E_{\text{Laser}} \parallel E_{\text{Stark}}$  beim Pc-Wassercluster (Abbildung 7.10) experimentell beobachtet. Die Messungen an AICIPc würden dann bedeuten, dass das Übergangsdipolmoment nicht senkrecht zur Achse des permanenten elektrischen Dipolmoments liegt, denn ansonsten wäre eine Zunahme der Absorptionswahrscheinlichkeit, die damit einhergehende Verringerung der Sättigungsintensität und somit eine niedrigere Signalintensität des Stark-Spektrums relativ zum feldfreien Spektrum zu erwarten. Es stellt sich allerdings die Frage, weshalb dann für den Pc-Wassercluster sowohl für  $E_{\text{Laser}} \perp E_{\text{Stark}}$  als auch für  $E_{\text{Laser}} \parallel E_{\text{Stark}}$  eine Zunahme der Signalintensität im Stark-Spektrum gefunden wurde. Womöglich hängt dies mit der noch unvollständigen Orientierung des Pc-Wasserclusters im Stark-Feld aufgrund seines wesentlich kleineren permanenten elektrischen Dipolmoments im Vergleich zu AICIPc zusammen. Dies wird durch die Abhängigkeit der Signalzunahme des Stark-Spektrums relativ zur feldfreien Messung vom Stark-Feld nahegelegt, welche nur für den Pc-Wassercluster, nicht aber für AICIPc detektiert wurde.

Die soeben diskutierten Erklärungen ergeben nur ein qualitatives und stückhaftes Bild der

empirisch beobachteten Effekte in der Gasphase wieder. Entsprechende unveröffentlichte Messungen in superflüssigen Heliumtröpfchen wurden hier noch nicht berücksichtigt. Für eine genauere und quantitative Beschreibung aller experimentellen Befunde, muss die Kopplung des Stark-Feldes und des (resonanten) elektrischen Anteils des Laserfeldes miteinbezogen werden. Demnach setzt sich das Dipolmoment des Moleküls aus dessen inhärenten permanenten elektrischen Dipolmoment und dem durch das Laserfeld und die Polarisierbarkeit des Moleküls induzierten Dipolmoment zusammen. Dieser Term stellt dann die Störung der Rotationszustände des Moleküls im Hamiltonoperator dar.

## 8.5 Kurzzusammenfassung

In diesem Kapitel wurde das hochaufgelöste Fluoreszenzanregungsspektrum des AlClPc im Molekularstrahl untersucht. Dabei konnte mithilfe der erstmals spektral isolierten vibronischen Signale die Diskrepanz in der Zuordnung derselben aufgelöst werden. Demnach handelt es sich bei dem intensiven vibronischen Signal um die erste Anregung der Schmetterlings-Mode des AlClPc im  $S_1$ -Zustand. Aus der Beobachtung von zahlreichen Sequenzbanden und heißen Banden wurden Informationen über die Anharmonizität des Moleküls im elektronischen Grundzustand und im elektronisch angeregten Zustand erhalten. Aus dem Vergleich zwischen den Gasphasenmessungen und entsprechenden Heliumtröpfchenexperimenten wurde in letzteren die Zuordnung des zweiten Signaltupels zu einer Variante des Solvatkomplexes des AlClPc in superflüssigen Heliumtröpfchen ausgeschlossen. Vielmehr deutet alles darauf hin, dass es sich dabei um die  $^{13}\text{C}$ -Isotopenvariante des AlClPc-Moleküls handelt. Des Weiteren wurden zum ersten Mal die van-der-Waals-Cluster des AlClPc mit Helium und Argon in der Gasphase untersucht. Der AlClPc-Wassercluster konnte nicht dargestellt werden, da vermutlich eine chemische Reaktion zwischen Wasser und heißem AlClPc stattfindet. Anhand der Gegenüberstellung mit den entsprechenden Edelgasclustern des Pc-Wasserclusters und des Pc wurden Überlegungen zu den Strukturen dieser Systeme angestellt. Darüber hinaus wurde die spektrale Rotationsignatur des elektronischen Bandenursprungs des AlClPc und dessen vibronischer Anregung der Schmetterlings-Mode in hochaufgelösten Messungen beobachtet. Diese Ergebnisse zeigen einmal mehr, dass die Rotationsfreiheitsgrade selbst von solch großen Molekülen wie AlClPc mittels hochauflösender Techniken untersucht werden können. Überraschend dabei ist der markante Unterschied zwischen der spektralen Bandenform am  $0_0^0$ -Übergang und jener der  $X_0^1$ -Anregung. Der Versuch, die CARF-Analyse auf den elektronischen Bandenursprung des AlClPc anzuwenden, erbrachte zunächst keine zufriedenstellenden Resultate. Jedoch deutet die beobachtete spektrale Bandenform auf eine ausgeprägte Geometrieänderung des Moleküls bei elektronischer Anregung hin. Insbesondere werfen die hier vorgestellten experimentellen Resultate Fragen bezüglich der  $C_{4v}$ -Symmetrie des AlClPc in beiden elektronischen Zuständen auf. Unter Einbeziehung der Resultate der Analyse vibronischer Signale ergeben sich erste Hinweise darauf, dass womöglich die Al-Cl-Bindung im elektronisch angeregten Zustand nicht mehr senkrecht auf der Ebene des Pc-Kerngerüsts steht. Dadurch ist das Hauptträgheitsachsensystem des  $S_1$ -Zustands verschieden zum  $S_0$ -Zustand (Axis-switching), was die Analyse entscheidend erschwert. Diese Hypothese muss mit quantenchemischen Rechnungen des elektronisch angeregten Zustands des AlClPc, welche allerdings nicht der Prämisse von  $C_{4v}$ -Symmetrie für das Molekül unterliegen, sowie der exakten Simulation der experimentell gemessenen Rotationsignatur überprüft werden.



Schließlich wurde die hochauflösende elektronische Stark-Spektroskopie des AlClPc experimentell betrachtet. Dabei zeigte sich, dass AlClPc einen Stark-Effekt 1. Ordnung aufweist, der allerdings für beide relative Orientierungen der Laserpolarisation zum Stark-Feld ( $E_{\text{Laser}} \parallel E_{\text{Stark}}$  und  $E_{\text{Laser}} \perp E_{\text{Stark}}$ ) sehr ähnlich ausgeprägt ist. Dies könnte ebenfalls auf eine ausgeprägte Änderung des permanenten elektrischen Dipolmoments des AlClPc im elektronisch angeregten Zustand hindeuten. Um diese Informationen aus einer entsprechenden Simulation zu erhalten, ist zuerst die Simulation des feldfreien Spektrums erforderlich, damit die Anzahl der Parameter in der rechenaufwändigen Stark-Simulation möglichst gering bleibt. Zuletzt wurde die Laserintensitätsabhängigkeit des Stark-Spektrums des AlClPc im Molekularstrahl untersucht. Es wurden zwei Erklärungsansätze für die beobachteten Effekte qualitativ diskutiert. Eine genaue Beschreibung dieses Phänomens bedarf allerdings der Berücksichtigung der Kopplung zwischen dem Stark-Feld und dem elektrischen Wechselfeld des Lasers.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die vorgestellten experimentellen Ergebnisse andeuten, dass AlClPc nur eingeschränkt als Modellsystem für die Wassercluster des Pc herangezogen werden kann. Eine ausgeprägte Geometrieänderung des Systems im elektronisch angeregten Zustand, würde das einfache Bild von AlClPc als Molekül mit senkrecht zueinander gerichtetem permanentem elektrischen Dipolmoment und elektronischem Übergangsdipolmoment unbrauchbar machen. Letztlich muss die experimentell bestimmte Rotationssignatur des AlClPc, auch unter Zuhilfenahme quantenchemischer Rechnungen, vollständig erklärt werden, um quantitative Informationen über die Struktur und Dynamik des AlClPc im  $S_0$ - und  $S_1$ -Zustand zu erhalten und damit diese komplexe Fragestellung zu beantworten.



## 9 Porphin und dessen Wassercluster im Molekularstrahl

Porphin ( $C_{20}H_{14}N_4$ ) stellt eine zu Pc strukturverwandte chemische Verbindung dar (vgl. Kapitel 2 mit Abbildung 2.1).

Experimentell wurde Porphin bereits ausgiebig untersucht. Dazu gehört die elektronische Spektroskopie in Lösung [Gou61, SG69], in Festkörpermatrizen ([RWM90],[VM80]), in einer Gaszelle [EDGA71], in superflüssigen Heliumtröpfchen [LSK<sup>+</sup>04, FFS<sup>+</sup>18a] und im Molekularstrahl ([EMJ82, EJ82]). Insbesondere letztere Arbeiten werden für den Vergleich mit den im Folgenden vorgestellten Ergebnissen herangezogen. Es sei betont, dass die niedrige Oszillatorenstärke (Porphin: 0.01 [EDGA71], Pc: 0.4 [EG70]) sowie die kleine Fluoreszenzquantenausbeute (Porphin: ca. 0.1 % [GK74], Pc: ca. 60 % [SG69]) hohe Anforderungen an die Sensitivität der experimentellen Aufbauten zur Messung von Fluoreszenzanregungsspektren des Porphins stellen. Aus den Ergebnissen der oben genannten experimentellen Arbeiten sind einige Aspekte hervorzuheben. Das Fluoreszenzanregungsspektrum des Porphins weist analog zu selbigem des Pc eine Aufspaltung in  $Q_x$ - und  $Q_y$ -Bande auf. Die zugehörigen Zustände werden als  $Q_x$ -Zustand ( $S_1$ ) bzw.  $Q_y$ -Zustand ( $S_2$ ) bezeichnet. Der energetische Abstand zwischen  $Q_x$ - und  $Q_y$ -Zustand beträgt ca.  $3600\text{ cm}^{-1}$  [EMJ82] (vgl. Pc etwa  $1000\text{ cm}^{-1}$ ). Von Even et al. [EMJ82, EJ82] wurde gezeigt, dass die aus der Messung der zeitlichen Abnahme der Fluoreszenzintensität ermittelte Lebensdauer des  $Q_x$ -Zustands rund  $11(1)\text{ ns}$  beträgt. Die spektrale Verbreiterung des  $0_0^0$ -Übergangs der  $Q_y$ -Bande hingegen erlaubt die Bestimmung der kurzen Lebensdauer desselben im Pikosekundenbereich. Dies wurde mit einer effizienten Kopplung des  $Q_y$ -Zustands an die hohe Schwingungszustandsdichte des  $Q_x$ -Zustands in Verbindung gebracht. Weiterhin wurde bereits in den Arbeiten aus der Gruppe von Gouterman [EDGA71] festgestellt, dass Porphin bei hohen Temperaturen zu thermischer Zersetzung neigt. Das Zersetzungsprodukt Chlorin (2,3-Dihydroporphin) äußert sich spektral rotverschoben zum Spektrum des Porphins. Even et al. [EJ82] konnten diese Zuordnung anhand der zusätzlichen vibronischen Resonanzen im Fluoreszenzanregungsspektrum des Porphins bei erhöhten Düsentemperaturen bestätigen. Daher muss die Düsentemperatur unterhalb der Zersetzungstemperatur gehalten werden, um fehlerhafte Zuordnungen zu vermeiden.

Keine der oben genannten spektroskopischen Untersuchungen konnte bisher Aufschluss über die molekularen Rotationsfreiheitsgrade des Porphins in  $S_0$  und  $S_1$  geben. Dies ist bei den Experimenten in Lösung und in Festkörpermatrizen auf die unterbundene Rotation in diesen Medien zurückzuführen. In der Gaszelle und in superflüssigen Heliumtröpfchen ist hingegen die spektrale Verbreiterung durch zu hohe Temperaturen (Gaszelle) bzw. die Wechselwirkung mit der Umgebung des Moleküls (Heliumtröpfchen) ausschlaggebend. Hochaufgelöste Messungen in Heliumtröpfchen zeigen eine Substruktur, welche allerdings nicht auf eine Rotationseinhüllende zurückgeführt wurde. Die Molekularstrahlmessungen von Even et al. [EMJ82, EJ82] wurden mit einem gepulsten Farbstofflaser und dementsprechend großer Spektralbreite ( $0.3\text{ cm}^{-1}$ ) des Anregungslichts durchgeführt, wodurch

jegliche Rotationssignatur überdeckt wird.

Aufgrund der Tatsache, dass die elektronische Spektroskopie des Porphins experimentell ausführlich charakterisiert wurde und das Molekül eine im Vergleich zu beispielsweise Pc geringere Anzahl an Atomen aufweist, fungiert dieses oftmals als Testmolekül, um die Anwendbarkeit quantenchemischer Näherungen auf große Systeme zu erproben [PG01, EHN05, WGLH13]. Dies ist auch insbesondere im Hinblick auf die theoretische Beschreibung elektronisch angeregter Zustände solch großer Moleküle von Relevanz.

Im Folgenden wird zunächst überblicksartig auf das Fluoreszenzanregungsspektrum des Porphins in der Nähe des  $S_1$ -Zustands eingegangen. Anschließend liegt der Fokus auf der Analyse der Rotationssubstruktur am elektronischen Bandenursprung des Porphins. Zuletzt werden kurz Messungen an Porphin in einem Wasser/Argon-Trägergasgemisch vorgestellt. Die Ergebnisse der nachfolgenden Abschnitte über Porphin werden mit denen des Pc aus Kapitel 5 verglichen.

## 9.1 Das Fluoreszenzanregungsspektrum in der Übersicht

Abbildung 9.1 zeigt das Fluoreszenzanregungsspektrum des Porphins im Molekularstrahl unter Verwendung von Argon als Trägergas. Der dargestellte Spektralbereich von  $16200\text{ cm}^{-1}$  bis  $16800\text{ cm}^{-1}$  umfasst den elektronischen Bandenursprung ( $Q_x$ -Übergang) und einige vibronische Resonanzen blauverschoben dazu. Es sind ausschließlich spektral scharfe Signale mit einer FWHM von rund  $1.3\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen. Die intensiveren dieser Signale weisen einen Doppelpeak, ganz analog zu Pc, mit einem spektral scharfen Einschnitt im Zentrum auf. Die zugehörigen Wellenzahlenpositionen, relativen Verschiebungen sowie die relativen Intensitäten bezogen auf den elektronischen Bandenursprung von Signalen mit  $I_{\text{rel}} \geq 1\%$  sind in Tabelle 9.1 aufgelistet. Die relativen Intensitäten wurden aus den Flächen von Gauß-Fits der Signale bestimmt. Daneben sind die Schwingungsfrequenzen, die aus dem Düsenstrahlexperiment von Even et al. [EJ82, EMJ82] ( $\Delta\nu^{\text{MBEven}}$ ), den Messungen in einer Xe-Matrix [RWM90] ( $\Delta\nu^{\text{Xe}}$ ) und TDDFT-Rechnungen [PTM08] ( $\Delta\nu^{\text{calc}}$ ) erhalten wurden, tabelliert. Es sei erwähnt, dass für Porphin in festem Xenon drei Einbaulagen mit verschiedenen Anregungsenergien gefunden wurden ( $\nu_0^{\text{Xe-siteA}} = 16271(1)\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_0^{\text{Xe-siteB}} = 16364(1)\text{ cm}^{-1}$  und  $\nu_0^{\text{Xe-siteX}} = 16319(1)\text{ cm}^{-1}$ , cf. Tabelle 1 in [RWM90]). Die zugehörigen Schwingungsfrequenzen unterscheiden sich um weniger als 1% voneinander. In Tabelle 9.1 sind die Schwingungsfrequenzen der Einbaulage X aufgeführt.

Wie eingangs bereits erwähnt, verlangen die thermischen und photophysikalischen Eigenschaften des Porphins einerseits eine vergleichsweise kleine Düsentemperatur von nur ca.  $T_D = 269\text{ °C}$  bzw.  $542\text{ K}$  (vgl. Pc:  $T_D \approx 460\text{ °C}$  bzw.  $733\text{ K}$ ), um thermische Zersetzung zu vermeiden. Andererseits muss die Intensität des Farbstofflasers nicht mit einem Neutraldichtefilter abgeschwächt werden, da die Oszillatorenstärke des Porphins ( $f = 0.01$  [EDGA71]) viel kleiner ist als dieselbe des Pc ( $f = 0.4$  [EG70]) und damit die Sättigungsintensität entsprechend höher liegt. Um das Laserstreulicht bei dieser Laserintensität zu minimieren, muss jedoch auf Kantenfilter (RG665) vor dem Photomultiplier zurückgegriffen werden. Aufgrund der im Vergleich zu Pc sehr niedrigen Signalintensität im Fluoreszenzanregungsspektrum des Porphins sind allerdings der Variation der experimentellen Bedingungen hier enge Grenzen gesetzt.

Bei der Anwendung fluoreszenzbasierter Messmethoden auf Porphin muss sichergestellt werden, dass die gemessenen Signale nicht fälschlicherweise von Chlorin stammen. Da Chlorin im Gegensatz zu Porphin eine hohe Oszillatorenstärke und eine größere

Fluoreszenzquantenausbeute aufweist, können selbst Spuren von Chlorin das Spektrum des Porphins verschwindend gering erscheinen lassen (vgl. Tetraphenylporphin/-chlorin [Sle17]). Von Even et al. [EJ82] wurde das Fluoreszenzanregungsspektrum des Porphins bei verschiedenen Düsentemperaturen gemessen. Dabei wurde festgestellt, dass bei Düsentemperaturen oberhalb von 370 °C (643 K) neue Signale im Spektrum messbar sind, die mit zunehmender Düsentemperatur intensiver werden. Anhand des Vergleichs der Schwingungsfrequenzen mit Messungen von Chlorin in Shpolskii-Matrizen [VM80] und der relativen Intensitäten der vibronischen Resonanzen mit denen des Porphins wurden diese neuen Signale dem Chlorin zugeordnet. Der elektronische Bandenursprung des Chlorins in der Gasphase wurde demnach bei 15192 cm<sup>-1</sup> verortet. Dies entspricht einer Rotverschiebung zum elektronischen Bandenursprung des Porphins von 1126 cm<sup>-1</sup>, sodass das Fluoreszenzanregungsspektrum des Chlorins von jenem des Porphins spektral deutlich separiert erscheint. Die hier gemessenen intensiven vibronischen Resonanzen stimmen hinsichtlich ihrer Wellenzahlenposition sowie der relativen Intensität gut mit denen, die von Even et al. dem Porphin zugeordnet wurden, überein. Außerdem können selbst die schwächeren Signale ab 16635 cm<sup>-1</sup> nicht eindeutig etwaigen Schwingungsfrequenzen des Chlorins zugeordnet werden. Somit ist davon auszugehen, dass es sich bei der Probe in den hier gemessenen Fluoreszenzanregungsspektren in der Tat um Porphin und nicht um Chlorin handelt.

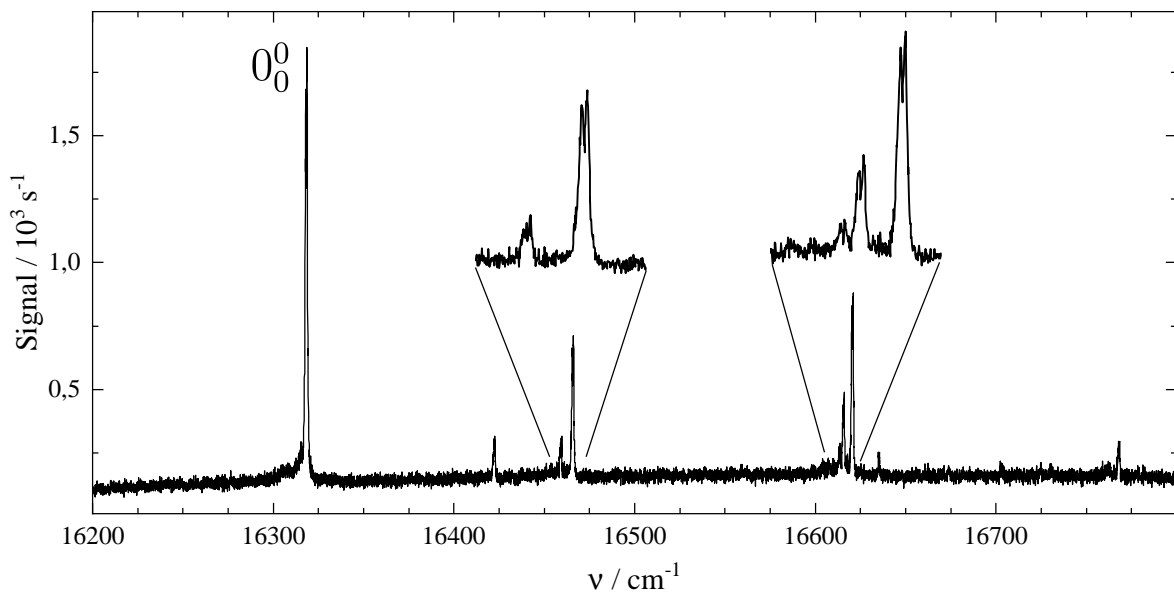


Abbildung 9.1: Fluoreszenzanregungsspektrum von Porphin im Molekularstrahl. Die intensivsten vibronischen Signale sind vergrößert dargestellt. 0<sub>0</sub><sup>0</sup> bezeichnet den elektronischen Bandenursprung. Die Wellenzahlenskala wurde anhand des Iod-Referenzspektrums aus anderen Messungen mit ähnlichen Bedingungen aber kleinerer Schrittweite um 0.186 cm<sup>-1</sup> rotverschoben. P<sub>Ar</sub> = 230 mbar, T<sub>D</sub> = 264-269 °C, I<sub>L</sub> = 400 mW (bis ca. 16300 cm<sup>-1</sup> zwischen 200 mW und 400 mW), d<sub>D</sub> ≈ 240 μm, Δx<sub>DL</sub> = 24 mm, Δν = 2 GHz, ohne Skimmer.

In Kapitel 5, Abschnitt 5.1.1 wurde festgestellt, dass ein delikates Gleichgewicht zwischen Kühlung und Clusterbildung mit dem Trägergas bei Pc als Probemolekül vorliegt (vgl. Abbildung 5.3). Dies bedingt eine unvollständige Relaxation der durch die hohen

Düsentemperaturen angeregten Schwingungsniveaus, was sich in Signalbeiträgen durch heiße Banden und spektral aufgelöste Sequenzbanden unter Verwendung von Argon als Trägergas niederschlägt. Es ist daher bemerkenswert, dass in Abbildung 9.1 weder heiße Banden noch Sequenzbanden sichtbar sind. Dies deutet darauf hin, dass die Kühlung von eingesätem Porphin in einer Argon-Expansion ausreicht, um besetzte Schwingungszustände weitestgehend zu entleeren, bevor die Anregung durch Laserlicht erfolgt. Dabei spielen mehrere Aspekte eine Rolle. So beträgt die Düsentemperatur im Porphin-Experiment nur 269 °C (542 K). Außerdem weist Porphin eine geringere Wärmekapazität verglichen mit Pc auf, da Porphin nur 108 Schwingungsmoden (Pc: 168) besitzt. Daher ist der Energieinhalt des Porphins, der durch Stöße mit Argon oder Schwingungsprädissoziation von Porphin-Ar-Clustern abgeführt werden muss, wesentlich geringer als bei Pc. Weiterhin ist letzterer Mechanismus für Porphin-Ar-Cluster von Vorteil gegenüber Pc-Ar-Clustern, da diese schwächer durch London-Dispersionswechselwirkung gebunden sind ( $\bar{\alpha}(\text{Porphin}) = 337$  a.u. [FE13a],  $\bar{\alpha}(\text{Pc}) = 682$  a.u. [RS06]). Darüber hinaus weisen die Schwingungsmoden des Porphin höhere Eigenfrequenzen auf, sodass mehr Energie für die Prädissoziation zur Verfügung steht. Überdies ist die Molekülmasse des Porphins mit  $310 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$  geringer als dieselbe des Pc (knapp  $515 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ ), was den Geschwindigkeitsschlupf zwischen dem eingesäten Molekül und dem Trägergas verringert. Dies führt zu einer effizienteren Kühlung des Porphins durch binäre Stöße mit Argon. Somit können die spektral scharfen Resonanzen im Fluoreszenzanregungsspektrum des Porphins im Molekularstrahl unter Verwendung von Argon als Trägergas weitestgehend frei von heißen Banden und Sequenzbanden untersucht werden.

Ein weiterer markanter Unterschied zwischen dem Fluoreszenzanregungsspektrum des Porphins und dem des Pc ist die Intensitätsverteilung zwischen dem elektronischen Bandenursprung und den vibronischen Resonanzen. Bei Pc ist der  $0_0^0$ -Übergang das weitaus intensivste Signal, während vibronische Signale maximal 3 % von dessen Intensität aufweisen. Porphin hingegen zeigt vibronische Resonanzen mit einer relativen Intensität von bis zu 37 % bezogen auf den elektronischen Bandenursprung. Dies legt nahe, dass die elektronische Anregung des Porphins eine ausgeprägte Veränderung der Gleichgewichtslagen der Schwingungspotentiale nach sich zieht. Die intensivsten vibronischen Banden sind totalsymmetrischen Schwingungsmoden zuzuordnen. Hervorzuheben sind dabei die Moden mit einer Schwingungsfrequenz von  $147.53(3) \text{ cm}^{-1}$  und  $302.27(3) \text{ cm}^{-1}$  im elektronisch angeregten Zustand, welche die höchste relative Intensität aufweisen. Bei ersterer handelt es sich um eine alternierende in-plane-Bewegung der unprotonierten (senkrecht zur NHHN-Achse) bzw. protonierten (entlang der NHHN-Achse) Pyrrol-Einheiten auf den Schwerpunkt des Moleküls zu bzw. davon weg [KJP<sup>+</sup>96]. Die zweite Mode hingegen wird durch eine Art Atembewegung des Moleküls, in der sich der Porphin-Ring in der Molekülebene gleichförmig ausdehnt und wieder zusammenzieht, beschrieben [KJP<sup>+</sup>96]. Von Minaev et al. [MWW<sup>+</sup>06] wurden in TDDFT-Rechnungen (B3LYP/6-31G\*\*) entsprechend große Verschiebungen der Gleichgewichtslage für diese Moden in den beiden niederenergetischsten Triplett-Zuständen gefunden. Daneben treten auch schwache  $b_{1g}$ -Moden auf, deren Intensität aus dem Herzberg-Teller-Mechanismus (vgl. Abschnitt 3.1) resultiert. Nach der TDDFT-Rechnung von Minaev et al. [MWW<sup>+</sup>06] trägt die HT-Kopplung auch wesentlich ( $\approx 60$  %) zur Intensität des  $0_0^0$ -Übergangs der  $Q_x$ -Bande bei.

Tabelle 9.1: Resonanzfrequenzen  $\nu$ , Verschiebungen  $\Delta\nu$  und Intensitäten  $I_{\text{rel}}$  relativ zum elektronischen Bandenursprung aus dem Fluoreszenzanregungsspektrum von Porphin (Abbildung 9.1), Gegenüberstellung zu den von Even et al. im Molekularstrahl erhaltenen Schwingungsfrequenzen ( $\Delta\nu^{\text{MBEven}}$ ) relativ zu  $\nu_0^{\text{MBEven}} = 16320(4) \text{ cm}^{-1}$  [EJ82], zu denselben in einer Xe-Matrix relativ zu  $\nu_0^{\text{Xe-site X}} = 16319(1) \text{ cm}^{-1}$  [RWM90] ( $\Delta\nu^{\text{Xe}}$ ) sowie der TDDFT-Rechnung (B3LYP/def-SV(P)) aus [PTM08] ( $\Delta\nu^{\text{calc}}$ ) und Zuordnung einiger der hier gemessenen Signale. Die Resonanzfrequenz des elektronischen Bandenursprungs sowie der zwei intensivsten vibronischen Banden wurde aus Messungen mit einer Schrittweite von 50 bzw 100 MHz genauer bestimmt.

$\nu$ / $\text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu$ / $\text{cm}^{-1}$	$I_{\text{rel}}$ / %	$\Delta\nu^{\text{MBEven}}$ / $\text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu^{\text{Xe}}$ / $\text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu^{\text{calc}}$ / $\text{cm}^{-1}$	Zuordnung
16318.23(1)	0	100				$0_0^0$ [a]
16422.2(4)	104.0(4)	8	105(2)	108(1)	102	$b_{1g}$ [b][c]
16459.1(4)	140.9(4)	6	140(2)			
16465.76(2)	147.53(3)	30	148(2)	150(1)	152	$a_g$ [b][c]
16613.49(7)	295.3(1)	6				
16615.56(7)	297.3(1)	15	296(2)			$2x148$ [a]
16620.49(2)	302.27(3)	37	304(2)	304(1)	307	$a_g$ [b][c]
16635.24(7)	317.0(1)	2				
16673.9(4)	355.7(4)	1				
16703.0(4)	384.7(4)	2			394	$b_{1g}$ [b][c]
16724.5(4)	406.3(4)	1			417	$b_{1g}$ [b][c]
16762.1(4)	443.9(4)	3				
16768.00(7)	449.8(1)	7	448(2)	456(1)		$a_g$ [b]

[a]: [EMJ82], [b]: [RWM90], [c]: [PTM08].

Die Übergangsenergie des elektronischen Bandenursprungs des Porphins in der Gasphase beträgt  $16318.23(1) \text{ cm}^{-1}$ . Es sei erwähnt, dass das entsprechende Signal in Heliumtröpfchen eine Resonanzfrequenz von  $16312.4 \text{ cm}^{-1}$  [Rie12, FFS<sup>+</sup>18a] aufweist. Somit erfährt der elektronische Bandenursprung des Porphins durch die Einbettung in Heliumtröpfchen eine Rotverschiebung von rund  $6 \text{ cm}^{-1}$ . Diese Beobachtung schließt die in [FFS<sup>+</sup>18a] angestellte Interpretation der im Vergleich zu Pc invertierten, asymmetrischen Linienform dieses Signals in Heliumtröpfchen als Resultat einer etwaigen Blauverschiebung zum Gasphasenspektrum aus.

Wie eingangs bereits gezeigt, weisen sowohl der elektronische Bandenursprung als auch die intensiveren vibronischen Resonanzen einen spektral scharfen Einschnitt in der Bandenmitte auf. Von Even et al. [EJ82, EMJ82] wurde spekuliert, dass die spektrale Halbwertsbreite der Signale im Fluoreszenzanregungsspektrum des Porphins mit einer nicht aufgelösten Rotationssignatur in Verbindung steht. Die in Abbildung 9.1 dargestellte Beobachtung der Aufspaltung der Bandenform analog zum Pc stützt diese Vermutung. Weitergehende hochauflösende Untersuchungen der Linienform des elektronischen Bandenursprungs werden im folgenden Abschnitt diskutiert.

## 9.2 Über die Rotationssignatur des elektronischen Bandenursprungs

Porphin und Pc sind strukturverwandte Moleküle. Das Porphin-Gerüst ist, bis auf die Tetraaza-Verbrückungen, auch in Pc wiederzufinden (vgl. Abbildung 5.10 und Abbildung 9.2). Daher entspringt der chemischen Intuition zunächst die Erwartung, dass Porphin ebenfalls näherungsweise einem planaren, oblaten Kreisler entspricht und daher eine ähnliche Rotationssignatur wie das Pc aufweist. Ferner sind beide Moleküle der  $D_{2h}$ -Punktgruppensymmetrie zuzuordnen. Das Hauptträgheitsachsensystem des Porphins ist analog zu Pc so orientiert, dass die a-Hauptträgheitsachse durch die NH-HN-Verbindungsachse verläuft, die b-Hauptträgheitsachse in der Molekülebene senkrecht dazu liegt und die c-Hauptträgheitsachse auf der Molekülebene senkrecht steht. Jedoch sollten die zugehörigen Trägheitsmomente kleiner und daher die Rotationskonstanten größer sein als bei Pc, da die peripheren Butadien-Einheiten in Porphin fehlen. Diese tragen aufgrund ihres großen Abstands zu den Hauptträgheitsachsen in Pc wesentlich zu dessen Trägheitsmoment bei. Dieser Beitrag existiert im Falle des Porphins nicht.

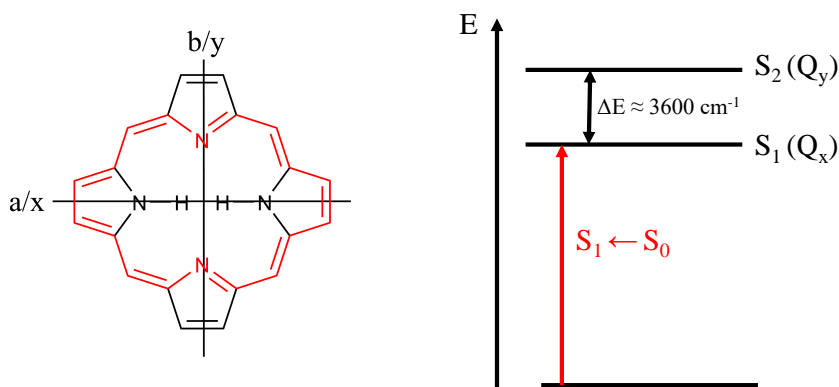


Abbildung 9.2: Links: Strukturbild des Porphins ( $C_{20}H_{14}N_4$ ). Es sind nur die inneren H-Atome, welche die Unterscheidung zwischen den Hauptträgheitsachsen a und b erfordern, dargestellt. Das 18- $\pi$ -Elektronensystem des Porphins ist rot markiert. Rechts: Einfaches Energieniveauschema der beiden niedereenergetischen elektronisch angeregten Zustände  $S_1(Q_x)$  und  $S_2(Q_y)$ . Der rote Pfeil markiert den elektronischen Bandenursprung des Porphins.

### Theoretische Vorarbeiten zu Porphin

Die erste theoretische Beschreibung des Absorptionsspektrums des Porphins basiert auf dem 4-Orbital-Modell von Gouterman [Gou61, GWS63], dessen Grundzüge und Anwendungen auf Porphin auch in neueren Arbeiten, sowohl mittels TDDFT [Sun00, PG01, MWW<sup>+</sup>06] als auch mit ab-initio-Methoden [NHH96, THN97, WGLH13] bestätigt wurden. Dieses Modell beschreibt die  $Q_x$ - und die  $Q_y$ -Banden im Wesentlichen als das Resultat der Kombination von Eielektronenanregungen, welche zwischen dem HOMO-1- bzw. HOMO-Orbital und dem LUMO- bzw. LUMO+1-Orbital stattfinden. Der  $Q_x$ -Zustand



des Porphins setzt sich demnach zu nahezu gleichen Teilen aus der LUMO+1  $\leftarrow$  HOMO- und LUMO  $\leftarrow$  HOMO-1-Anregung zusammen. Da diese beiden Konfigurationen mit unterschiedlichen Vorzeichen zum Übergangsdipolmoment beitragen [NHH96], kompensieren sich diese Beiträge, sodass die Oszillatorenstärke der  $Q_x$ -Bande nahezu verschwindet. Weiterhin liegt nach quantenchemischen Rechnungen das mit den beiden oben beschriebenen Anregungen assoziierte Übergangsdipolmoment dieser Bande entlang der NH-HN-Achse ( $x$ -Achse bzw.  $a$ -Hauptträgheitsachse siehe Abbildung 9.2) [Gou61, NHH96, PG01]. Das Übergangsmoment der Anregung des  $Q_y$ -Zustands ergibt sich senkrecht dazu ( $y$ -Achse bzw.  $b$ -Hauptträgheitsachse). Diese relative Lage der Übergangsmomente der  $Q_x$ - und  $Q_y$ -Bande wurde auch bereits in frühen Polarisationsexperimenten an Porphinen gefunden [Wei57, GS62]. Allerdings konnte daraus keine Information über die absolute Lage derselben im Hauptträgheitsachsensystem des Moleküls erhalten werden.

Porphin ist ein vielbeachtetes Molekül im Hinblick auf den Vergleich mit quantenchemischen Rechnungen. Nicht nur bezüglich der Orbitale, sondern auch die Geometrie des Moleküls war wiederholt Gegenstand theoretischer Untersuchungen [PG01, EHN05, WGLH13]. Hervorzuheben ist dabei eine Arbeit aus der Gruppe von Hättig [WGLH13]. Darin wurde eine Zusammenstellung von 66 Molekülen verschiedener Größe vorgestellt, deren experimentelle elektronische Spektroskopie mit hoher Auflösung in der Gasphase verfügbar ist und welche sich für obigen Zweck eignen. Der Fokus lag dabei auf der Berechnung der Energie des elektronischen Bandenursprungs. Dazu wurden unter anderem die Strukturen der Testmoleküle in  $S_0$  und insbesondere auch in  $S_1$  mit verschiedenen quantenchemischen Methoden (z.B. DFT/B3LYP, CC2) berechnet. Zu den größten so untersuchten Molekülen gehört das Porphin. Die Ergebnisse der DFT- bzw. der ab-initio-Berechnung der Struktur des Porphins in  $S_0$  und  $S_1$  sind in Tabelle 9.2 zusammengestellt.

Tabelle 9.2: Rotationskonstanten des  $S_0$  ( $A''$ ,  $B''$ ,  $C''$ ) und des  $S_1$  ( $A'$ ,  $B'$ ,  $C'$ ) von Porphin nach [WGLH13]. Die Zahlenwerte wurden aus den Atompositionen mithilfe eines Python-Skripts berechnet.

	CC2 (TZVPP-Basis)	DFT/B3LYP (TZVP-Basis)
$A'' / \text{cm}^{-1}$	0.00896	0.00888
$B'' / \text{cm}^{-1}$	0.00881	0.00883
$C'' / \text{cm}^{-1}$	0.00444	0.00443
$A' / \text{cm}^{-1}$	0.00883	0.00882
$B' / \text{cm}^{-1}$	0.00881	0.00879
$C' / \text{cm}^{-1}$	0.00441	0.00440

Die berechneten Rotationskonstanten aus Tabelle 9.2 sind etwa um den Faktor drei größer als jene des Pc (vgl. Tabelle 5.2 bzw. Tabelle 5.4). Außerdem bestätigen diese die Vorstellung eines planaren ( $C = \frac{A \cdot B}{A+B}$ ), nahezu oblaten Kreisels mit  $A \approx B$  für das Porphin in beiden elektronischen Zuständen. Eine genauere Betrachtung dieser berechneten Rotationskonstanten erfolgt in Abschnitt 9.2.1. Nachdem die Grundzüge intuitiver Erwartungen sowie theoretischer Vorhersagen im Hinblick auf Porphin kurz dargelegt wurden, soll nun auf die experimentellen Beobachtungen eingegangen werden.

## Experimentelle Beobachtungen

Panel a) in Abbildung 9.3 zeigt das hochaufgelöste Fluoreszenzanregungsspektrum des Porphins im Argon-Düsenstrahl am elektronischen Bandenursprung. Darunter sind die in a) farbig markierten Spektralbereiche in Vergrößerung (c, d und e) dargestellt. Außerdem ist daneben in b) das Fourierspektrum der Ausschnitte in c) und in e) mit entsprechender Färbung zu sehen.

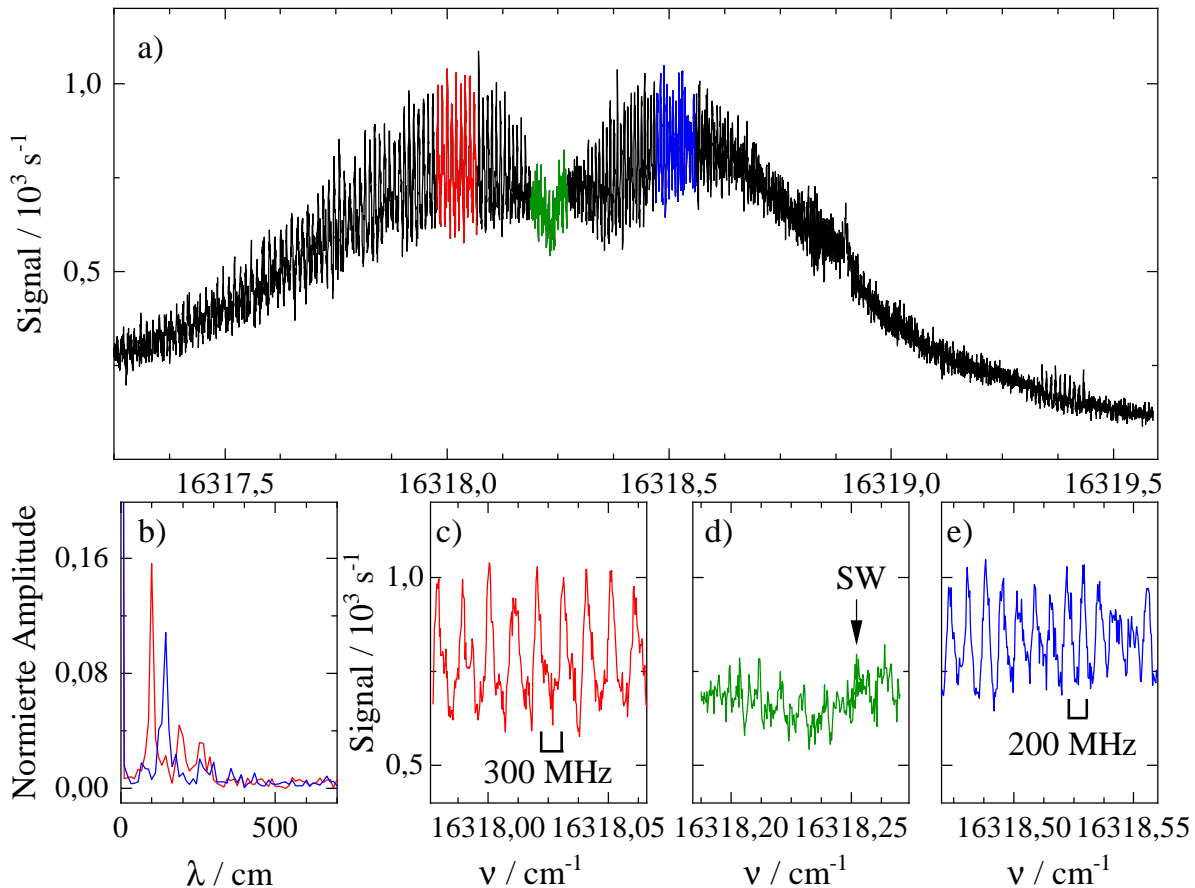


Abbildung 9.3: Hochaufgelöstes Spektrum (Panel a) des elektronischen Bandenursprungs des Porphins im Molekularstrahl mit farbig markierten Spektralbereichen. Die unteren Paneele zeigen diese Bereiche in Vergrößerung (c, d, e) sowie das auf das Amplitudenmaximum normierte Fourierspektrum des roten und des blauen Ausschnitts in der jeweiligen Farbe (b). Der Pfeil in d) markiert den einzigen Segmentwechsel (SW) zwischen der kleinsten Wellenzahl in c) und der größten Wellenzahl in e). Die Wellenzahlskala wurde anhand des Iod-Referenzspektrums um  $0.078 \text{ cm}^{-1}$  blauverschoben.

$P_{\text{Ar}} = 140 \text{ mbar}$ ,  $T_{\text{D}} = 285 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $I_{\text{L}} = 400 \text{ mW}$ ,  $d_{\text{D}} \approx 240 \text{ } \mu\text{m}$ ,  $\Delta x_{\text{DS}}$  ca.  $23 \text{ mm}$ ,  $\Delta\nu = 10 \text{ MHz}$ , mit Skimmer, mit RG665-Filter.

Die spektrale Bandenform des elektronischen Ursprungs des Porphins entspricht einem Doppelpeak mit einer Einkerbung im Bandenzentrum. Diese Spektralbereiche weisen zudem eine spektrale Substruktur mit einer regelmäßigen Abfolge von Peaks auf (vgl. Paneele c und e). Jene erstreckt sich auch auf die auslaufende Flanke hin zu kleineren Wellenzahlen. Der zentrale Einschnitt ist dem Q-Zweig zuzurechnen, während die niederfrequente

Seite des Doppelpeaks hauptsächlich die spektrale Signatur des P-Zweigs und die hochfrequente diejenige des R-Zweigs darstellt. Die Peaks der Substruktur im P-Zweig weisen einen mittleren Abstand von rund  $0.010(1) \text{ cm}^{-1}$  (ca. 300 MHz) und eine FWHM von  $0.003(1) \text{ cm}^{-1}$  auf. Auf der R-Zweig-Seite beträgt dieser nur  $0.007(1) \text{ cm}^{-1}$  (ca. 210 MHz) und die FWHM ist  $0.004(2) \text{ cm}^{-1}$ . Die Abstände der regelmäßigen Peakfolge wurden anhand der intensiven Signale im Fourierspektrum (Panel b) des roten bzw. blauen Ausschnitts bestimmt. Daneben weist die Fouriertransformierte schwächere Peaks bei einer höheren Anzahl an Oszillationen pro  $\text{cm}^{-1}$  auf. Darüber hinaus sind im oberen Teil von Abbildung 9.3 zwei weitere markante spektrale Merkmale zu beobachten. Zum einen befindet sich bei  $16318.9 \text{ cm}^{-1}$  ein schmaler Peak auf der auslaufenden Flanke des R-Zweigs. Zum anderen wird im weiteren Verlauf dieser Flanke eine erneute Substruktur, vergleichbar mit derselben in P-/R-Zweig, sichtbar. Ersterer deutet auf einen Bandenkopf hin, der sich durch die hohe Dichte an Rotationsübergängen innerhalb des  $0_0^0$ -Übergangs in diesem Spektralbereich von der auslaufenden Flanke abhebt.

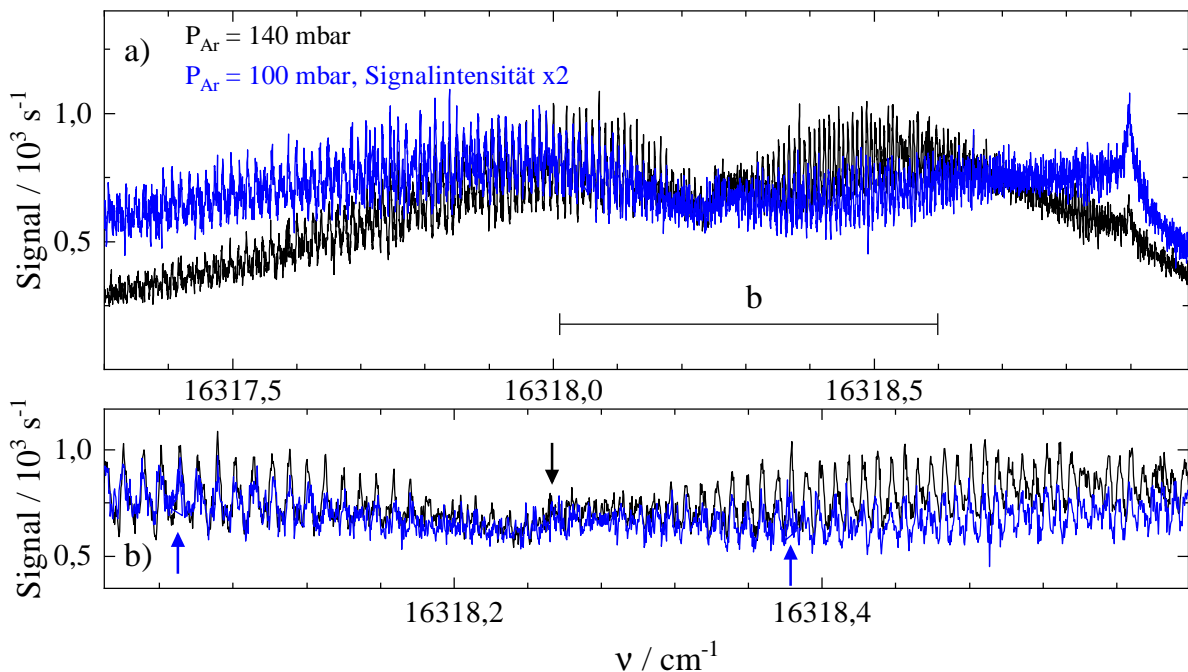


Abbildung 9.4: Hochaufgelöstes Spektrum (Panel a) des elektronischen Bandenursprungs des Porphins im Molekularstrahl bei verschiedenen Argon-Stagnationsdrücken. Die Signalintensität des blauen Spektrums wurde verdoppelt, um die Bandenmitten überlappen zu lassen. Panel b) zeigt einen spektralen Ausschnitt davon. Die Pfeile markieren Segmentwechsel. Die Wellenzahlskala wurde anhand des Iod-Referenzspektrums um  $0.078 \text{ cm}^{-1}$  blauverschoben (schwarz) und um  $0.124 \text{ cm}^{-1}$  rotverschoben (blau).

Experimentelle Bedingungen des schwarzen Spektrums siehe Abbildung 9.3, im blauen Spektrum ist  $P_{\text{Ar}} = 100 \text{ mbar}$  und  $T_{\text{D}} = 295 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Inwiefern sich die spektrale Bandenform durch die Kühlung im Argon-Düsenstrahl beeinflussen lässt, ist in Abbildung 9.4 dargestellt. Diese zeigt den elektronischen Bandenursprung des Porphins bei zwei verschiedenen Argon-Drücken, wobei das Spektrum

mit dem niedrigeren Argon-Druck (blau) bei einer etwas höheren Düsentemperatur gemessen wurde.

In Teil a) der Abbildung 9.4 ist deutlich zu erkennen, dass bei Verringerung des Argon-Drucks (blaue Kurve) eine Signalzunahme bezogen auf das Spektrum bei  $P_{\text{Ar}} = 140$  mbar (schwarze Kurve) auf beiden Seiten des elektronischen Bandenursprungs auftritt. Dies ist auf eine schlechtere Kühlung des Porphins in der Argon-Überschallexpansion zurückzuführen. Wird der Argon-Druck verringert, so erfährt das Porphin-Molekül weniger inelastische Stöße. Folglich verbleibt innere Energie in Form von Schwingungs- und Rotationsenergie im Molekül. Erstere äußert sich maßgeblich auf der niederfrequenten Seite als Signalbeitrag heißer Banden oder Sequenzbanden, während Letztere zu einer Verbreiterung der Rotationsbande führt, da Zustände mit größeren J-Quantenzahlen populiert bleiben. Dies hat insbesondere eine Signalzunahme des scharfen Peaks (Bandenkopf) auf der hochfrequenten Seite des elektronischen Bandenursprungs zur Folge. In Teil b) von Abbildung 9.4 ist zu sehen, dass die Frequenzpositionen der regelmäßigen Peaks der Rotationssubstruktur trotz der Segmentwechsel in diesem spektralen Fenster sehr gut reproduzierbar sind.

Analog zu Pc handelt es sich bei der gemessenen Rotationssignatur im elektronischen Bandenursprung des Porphins um den Fall einer nicht vollständig linien aufgelösten Rotationssubstruktur, die dennoch aus charakteristischen Linienbündeln besteht. Der darin enthaltene Informationsgehalt ist allerdings aufgrund der geringeren Anzahl an Peaks pro Wellenzahlenintervall im Vergleich zu Pc reduziert. Im Folgenden wird die Analyse der eben beschriebenen spektralen Eigenschaften des elektronischen Bandenursprungs des Porphins mithilfe des CARF-Verfahrens vorgestellt. Im nächsten Abschnitt werden dann diese Ergebnisse mit den Vorhersagen quantenchemischer Rechnungen verglichen.

### **CARF-Analyse des elektronischen Bandenursprungs**

Im Rahmen des CARF-Verfahrens muss der Spektralbereich, in dem das Qualitätskriterium (QC) evaluiert wird, festgelegt werden. Dafür bietet sich der Bereich um die Bandenmitte an, da das spektrale Erscheinungsbild des Q-Zweigs sehr sensitiv auf die energetische Reihenfolge der Rotationsniveaus sowie die Lage des Übergangsdipolmomentes im Hauptträgheitsachsensystem ist (vgl. Pc). Zudem resultiert die benachbarte regelmäßige Abfolge der Peaks in P- und R-Zweig aus Zuständen mit vergleichsweise niedrigen J-Quantenzahlen, was zunächst die Vernachlässigung etwaiger Dehnungseffekte in diesem Bereich rechtfertigt. Wie in Panel d) von Abbildung 9.3 anhand des Pfeils ersichtlich wird, befindet sich in diesem Bereich ein Segmentwechsel (SW) des Lasers (siehe Abschnitt 4.1.3). Da dieser Segmentwechsel aber keine signifikante Verschiebung des Anschlusses zwischen den Segmenten verursacht, wurden die überlappenden Punkte des folgenden Segments für die CARF-Analyse nicht berücksichtigt. Somit erstreckt sich der Spektralbereich, in dem das QC berechnet wird, über zwei Segmente von  $16317.9307 \text{ cm}^{-1}$  bis  $16318.5774 \text{ cm}^{-1}$ . Dies entspricht dem Abstand zwischen dem linken Rand in Panel c) und dem rechten Rand in Panel e) von Abbildung 9.3. Das experimentelle Spektrum in diesem Bereich wurde mit einer 3-Punkte gleitender Durchschnitt-Glättung versehen. Bei der Berechnung des QC für das CARF-Verfahren des Porphins wurde der Spektralbereich in der Nähe des Q-Zweigs stärker gewichtet als die Randbereiche der regelmäßigen Substruktur in P- und R-Zweig. Dadurch soll die Diskrepanz zwischen der spektralen Ausdehnung des Q-Zweigs und derselben des P-/R-Zweigs ausgeglichen werden, sodass alle Zweige der Rotationssignatur einen ähnlich

großen Beitrag zum QC leisten. Zur Berechnung des QC wurde also zunächst das Integral über die quadrierte Differenz des flächennormierten, geglätteten Experiments und der flächennormierten Simulation zwischen  $16317.9307 \text{ cm}^{-1}$  und  $16318.5774 \text{ cm}^{-1}$  gebildet. Dann wurde der analoge Wert zwischen  $16318.1 \text{ cm}^{-1}$  und  $16318.35 \text{ cm}^{-1}$ , mit dem Faktor 2.587 multipliziert, dazuaddiert. Der Multiplikationsfaktor entspricht dem Verhältnis zwischen der spektralen Breite des gesamten Fensters und des kleinen Ausschnitts, der addiert wird. Da jeder Simulation eine gewisse Parameterkombination zugrunde liegt, wird somit jeder dieser Parameterkombinationen ein QC-Wert zugeordnet, wodurch die Bewertung der Qualität derselben ermöglicht wird.

Die Parameter, welche hier mithilfe des Downhill-Simplex-Verfahrens optimiert wurden, sind:

- A-Rotationskonstante des elektronischen Grundzustands ( $A''$ )
- Differenz zwischen  $A''$  und  $B''$  ( $\Delta\kappa = A'' - B''$ )
- Inertialdefekt des elektronischen Grundzustands ( $\Delta I''$ )
- Änderungen der Rotationskonstanten bei elektronischer Anregung ( $\Delta A$ ,  $\Delta B$ ,  $\Delta C$  mit z.B.  $\Delta A = A' - A''$ )
- Lage des Übergangsdipolmoments ( $\theta$ )

Es wurden also nicht direkt die Rotationskonstanten als Fitparameter eingesetzt, sondern daraus abgeleitete Parameter, die mit der Struktur des Moleküls und deren Änderung bei elektronischer Anregung in Verbindung stehen. So beschreibt  $A''$  die absolute Größe der Rotationskonstanten und damit die Ausdehnung des Moleküls. Die Differenz zwischen  $A''$  und  $B''$  ist ein Maß für die Asymmetrie des Kreisellmodells und der Inertialdefekt fungiert als Kenngröße für eine etwaige Abweichung von der Planarität. Die Änderungen der Rotationskonstanten berechnen sich aus der Differenz in beiden elektronischen Zuständen beispielsweise  $\Delta A = A' - A''$ . Damit bedeutet ein negativer Wert von  $\Delta A$  eine Verringerung der A-Rotationskonstante bei elektronischer Anregung. Die Lage des Übergangsdipolmoments im Hauptträgheitsachsensystem wird durch Mischung von a-Typ- und b-Typ-Übergängen eingestellt. Somit werden nur Orientierungen in der Molekülebene berücksichtigt. Der Winkel  $\theta$  wird relativ zur a-Hauptträgheitsachse angegeben, sodass  $\theta = 0^\circ$  einem reinen a-Typ-Spektrum entspricht. Die spektrale Bandenform des elektronischen Bandenursprungs suggeriert, dass, wie bei der Analyse der Rotationssignatur des Pc (vgl. Abbildung 5.13), c-Typ-Übergänge vernachlässigbar sind. Ebenso wurden Zentrifugaldehnungseffekte nicht berücksichtigt. Wie bei Pc wurden auch hier alle Simulationen im CARF-Verfahren unter  $D_{2h}$ -Symmetrie und mit einer maximalen Rotationsquantenzahl von  $J_{\max} = 150$  vorgenommen. Die im Folgenden gezeigten Simulationen sind unter  $C_1$ -Punktgruppensymmetrie und größerer Anzahl an Rotationszuständen reproduziert worden. Des Weiteren wurde die Besetzungsverteilung der Rotationsniveaus mithilfe einer Summe aus Boltzmannfunktionen approximiert, deren Gestalt in manuellen Vorversuchen an die spektral auslaufenden Flanken des experimentellen Spektrums grob angepasst wurde. Ebenso wurde die Energie des elektronischen Bandenursprungs  $\nu_0$  anhand des spektral scharfen Einschnitts in der Bandenmitte bestimmt und nicht im Rahmen des CARF-Verfahrens optimiert. Der Lorentz- ( $\nu_L$ ) und der Gaußanteil ( $\nu_D$ ) des Voigt-Profiles wurden ebenfalls im Vorhinein mit den Halbwertsbreiten der einzelnen Peaks der regelmäßigen Substruktur in P- und R-Zweig abgeschätzt. Der Gaußanteil, welcher

die residuelle Dopplerverbreiterung im Düsenstrahl berücksichtigt, wurde aus demselben Grund wie bei Pc auf  $\nu_D = 0.0007 \text{ cm}^{-1}$  festgelegt. Um die FWHM der einzelnen Peaks zu erhalten, wurde dann die Lorentzbreite zu  $\nu_L = 0.0037 \text{ cm}^{-1}$  abgeschätzt.

Zunächst wurden 996 Startpunkte, also Parameterkombinationen, zufällig innerhalb der in Tabelle 9.3 links aufgeführten Parameterbereiche erzeugt. Dazu wurden diese Intervalle für  $A''$ ,  $\Delta\kappa$  und  $\Delta I''$  in Schritten von 0.1 mal der Intervallbreite und für  $\Delta A$ ,  $\Delta B$ ,  $\Delta C$  und  $\theta$  in Schritten von 0.01 mal der Intervallbreite digitalisiert. Die Ausdehnung dieser Parameterbereiche wurde mithilfe der manuellen Vorversuche und der Rotationskonstanten aus quantenchemischen Rechnungen aus Tabelle 9.2 grob eingegrenzt. Die Prämissen lauteten  $A'' \geq B''$  und  $A' \geq B'$ . Parameterkombinationen, welche außerhalb der Grenzen liegen oder diese Prämissen nicht erfüllen, wurden mit einem QC-Wert von 1000 versehen, sodass diese Punkte als extrem ungünstig eingestuft wurden.

Tabelle 9.3: Parameterbereiche zur Erzeugung der Startpunkte (mittig) und zur Begrenzung des Downhill-Simplex-Verfahrens (rechts).

Parameter	Startpunkte	Downhill-Simplex
$A'' / 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$	8700 - 9100	8600 - 9200
$\Delta\kappa / 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$	0 - 300	0 - 400
$\Delta I'' / \text{amu}\text{\AA}^2$	-15 - 0.01	-20 - 2
$\Delta A / 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$	-200 - 0	-300 - 300
$\Delta B / 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$	-50 - 50	-120 - 120
$\Delta C / 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$	-35 - (-25)	-40 - (-20)
$\theta / ^\circ$	0 - 86	0 - 88

Weiterhin wurden nur Parameterkombinationen mit  $\text{QC} \leq 0.1$  als Startpunkte akzeptiert. Die so erhaltenen 996 Startpunkte wurden dann jeweils mithilfe des Downhill-Simplex-Algorithmus optimiert. Die Parameterbereiche dieser Optimierungsdurchgänge (siehe Tabelle 9.3 rechts) wurden etwas größer gewählt als für die Startpunkterzeugung, um zu vermeiden, dass Startpunkte am Rand der Parameterbereiche bei der Generierung des Simplex zu ungünstigen Ecken desselben führen. Das Konvergenzkriterium der im jeweiligen Parameterbereich auf  $[0,1]$  normierten Parameter beträgt 0.001. Für den QC-Wert wurde dieses auf 0.0001 festgelegt.

Das Ergebnis der Optimierung der Startpunkte ist in Abbildung 9.5 dargestellt.

Darin ist in den Panelen a-h jeweils der auf das Maximum normierte Kehrwert des Qualitätskriteriums aufgetragen gegen verschiedene Abszissenwerte (Gesamtanzahl der Iterationen ca. 200.000 (a), Fitparameter (b-h), Lorentzbreite (i)) zu sehen. Jeder Punkt entspricht einer Simulation im Rahmen der Downhill-Simplex-Optimierung der Startpunkte. Je größer die Ordinatenwerte, umso höher die Übereinstimmung zwischen der Simulation und dem Experiment. Außerdem zeigt Panel i) die Abtastung der Lorentzlinienbreite, wobei alle übrigen Parameter wie im Maximum von Panel a) (siehe auch Tabelle 9.4) belassen wurden. Aus Panel a) wird ersichtlich, dass verschiedene Optimierungsdurchgänge zu sehr ähnlichen Werten des Qualitätskriteriums führen können, wodurch der Kontrast des Maximums zu den übrigen Simulationen weniger stark ausgeprägt ist als dies für Pc der Fall ist (vgl. Abbildung 5.14). Diese Beobachtung spiegelt den niedrigeren Informationsgehalt der Rotationssignatur des Porphins wider. Dementsprechend größer sind auch die Fehler der einzelnen Parameter anzunehmen. Diese wurden anhand der Auftragung

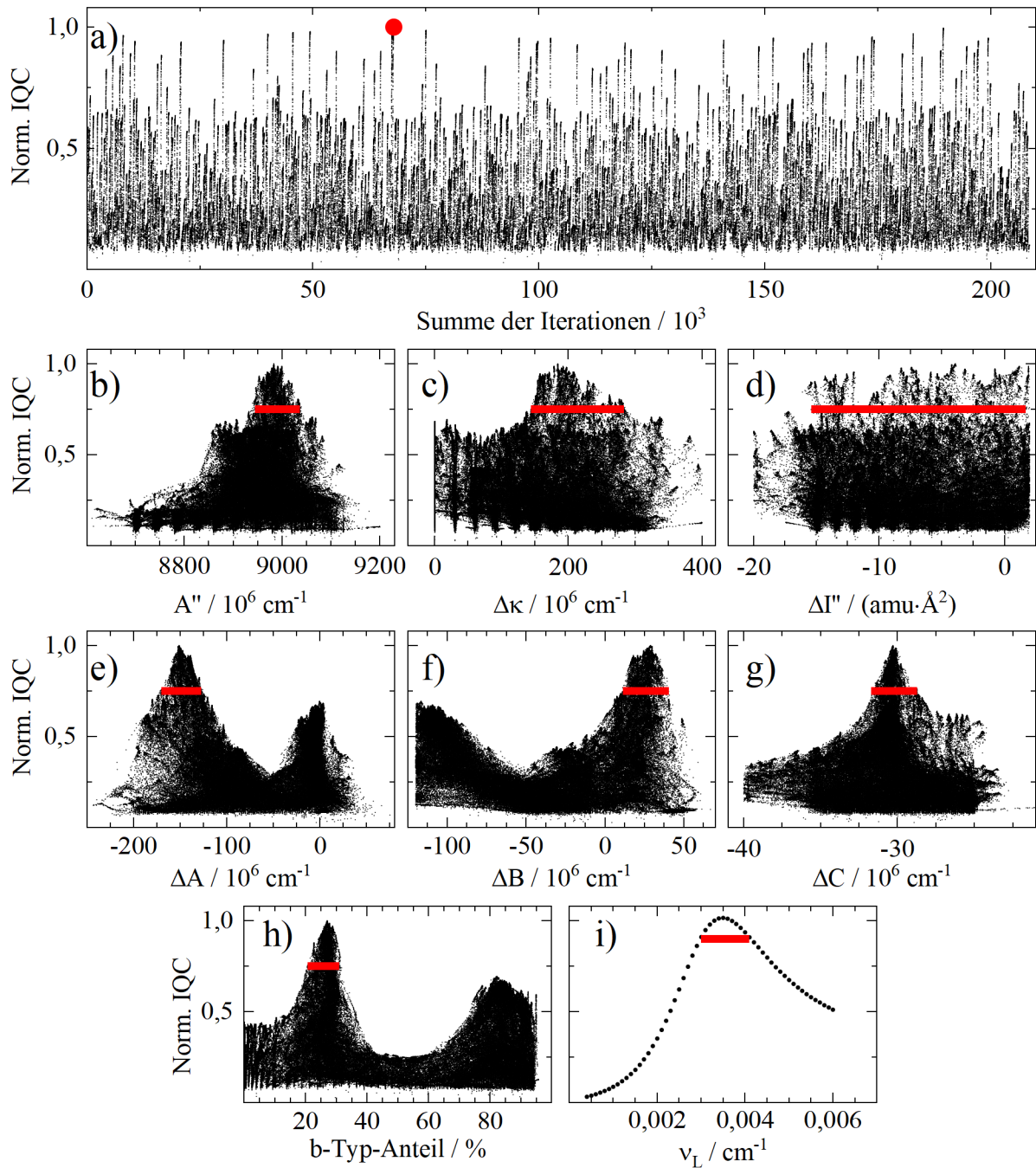


Abbildung 9.5: Auf das Maximum (roter Punkt in a)) normierter Kehrwert des Qualitätskriteriums (IQC) aufgetragen gegen die Summe der Iterationen a), die Rotationskonstante des elektronischen Grundzustandes b), den Unterschied zwischen  $A''$  und  $B''$  c), den Inertialdefekt d), die Änderungen der Rotationskonstanten bei elektronischer Anregung ( $\Delta A$  e),  $\Delta B$  f),  $\Delta C$  g)) sowie den Anteil an b-Typ-Übergängen h). Jeder Punkt entspricht einer Simulation bei der Optimierung der Startpunkte mittels Downhill-Simplex-Algorithmus. Panel i) zeigt die IQC-Werte der Abtastung der Lorentzbreite ( $\nu_L$ ) mit den übrigen Parametern wie in Tabelle 9.4. Die roten Horizontalen markieren die Bereiche, aus denen der Fehler des zugehörigen Parameters abgeschätzt wurde.

des normierten IQC-Wertes gegen den jeweiligen Parameterwert (Panel b-i) abgeschätzt. Zuerst wurde die Ausdehnung der Parameterwerte entlang der Abszisse bei 75 % (90 % in Panel i)) des maximalen IQC-Werts, was durch die roten Horizontalen in Abbildung 9.5 dargestellt wird, bestimmt. Bei diesem relativen IQC-Wert beginnen die zugehörigen Simulationen sichtbar von der optimalen Simulation bzw. dem experimentellen Spektrum abzuweichen. Als Fehlergrenze wurde dann der größere Abstand zwischen dem links- bzw. rechtsseitigen Grenzwert der roten Horizontalen und dem Parameterwert mit maximalem IQC definiert. Für den Inertialdefekt des Grundzustands (Panel d) wurden keine großen positiven Werte zugelassen, demnach ist die Fehlerangabe desselben mit Unsicherheiten behaftet. Panel d) in Abbildung 9.5 zeigt allerdings, dass der Einfluss dieses Parameters auf das Qualitätskriterium in den vorgegebenen Grenzen vergleichsweise gering ist, da sich im Gegensatz zu den übrigen Fitparametern kein eindeutiges Maximum finden lässt. Die Fehlerangaben der aus  $A''$ ,  $\Delta\kappa$ ,  $\Delta I''$ ,  $\Delta A$ ,  $\Delta B$  und  $\Delta C$  abgeleiteten Werte ( $B''$ ,  $C''$ ,  $\kappa'$ ,  $A'$ ,  $B'$ ,  $C'$ ,  $\Delta I'$ ,  $\kappa'$ ) in Tabelle 9.4 wurden mittels Fehlerfortpflanzung ermittelt. Der nächste Abschnitt befasst sich mit der Interpretation der molekülcharakteristischen Parameter des Porphins, welche mithilfe des CARF-Verfahrens aus der hochaufgelösten Rotationssignatur des elektronischen Bandenursprungs gewonnen wurden. Besonderes Augenmerk liegt dabei auf dem Vergleich mit quantenchemischen Rechnungen des Porphins in den beiden betrachteten elektronischen Zuständen.

### 9.2.1 Molekulare Eigenschaften des Porphins in $S_0$ und $S_1$

In Panel a) der Abbildung 9.5 markiert der rote Punkt das Maximum des IQC-Werts und damit die höchste Übereinstimmung der rund 200.000 Simulationen mit dem Experiment. Die zugehörige Kombination der Fitparameter liegt der in Abbildung 9.6 dargestellten Simulation zugrunde. Die Besetzungsverteilung der Rotationsniveaus wurde im Vergleich zu derjenigen im CARF-Verfahren für diese Simulation geringfügig angepasst, um auch die Signalintensität des Bandenkopfs, welcher außerhalb des Evaluationsbereichs des Qualitätskriteriums liegt, wiederzugeben. Zudem entspricht die Lorentzbreite der Simulation in Abbildung 9.6 dem Wert mit maximalem IQC in Panel i) ( $\nu_L = 0.0035 \text{ cm}^{-1}$ ) der Abbildung 9.5 (vgl. in CARF: ( $\nu_L = 0.0037 \text{ cm}^{-1}$ )). Alle relevanten Parameter der Simulation aus Abbildung 9.6 sind in Tabelle 9.4 aufgeführt. Die Panels b) und c) in Abbildung 9.6 verbildlichen die hohe Übereinstimmung zwischen der Simulation und dem Experiment im Spektralbereich, der für die Berechnung des Qualitätskriteriums herangezogen wurde. Darüber hinaus werden aber auch spektrale Charakteristika der Rotationssignatur des elektronischen Bandenursprungs des Porphins außerhalb dieses Bereichs von der Simulation erfasst. Dazu zählen der Bandenkopf bei ca.  $16318.9 \text{ cm}^{-1}$  sowie in Teilen die regelmäßigen Peaks in der auslaufenden Flanke des R-Zweigs in der Nähe von  $16319.4 \text{ cm}^{-1}$ . Die Wiedergabe dieser spektralen Signaturen durch die Simulation, obwohl diese nicht zum Qualitätskriterium beigetragen haben, stellt die Güte der mithilfe des CARF-Verfahrens ermittelten Parameter des Porphins heraus. Abweichungen zwischen der Simulation und dem experimentellen Spektrum sind vor allem auf der hochfrequenten Seite des Bandenkopfs auszumachen. Dort liegt die Signalintensität des Experiments oberhalb der Simulation.

Eine mögliche Erklärung dafür könnte ein weiterer Übergang auf der hochfrequenten Seite des elektronischen Bandenursprungs des Porphins aufgrund einer  $^{13}\text{C}$ -Isotopenvariante desselben sein (siehe auch bei Pc in Abbildung 6.1 und AlClPc in Abbildung 8.4). Wie oben in Abbildung 9.4 gezeigt, hängt das Intensitätsverhältnis zwischen dem spektral



scharfen Bandenkopf auf der hochfrequenten Seite des elektronischen Bandenursprungs des Porphins und dem übrigen Signal vom Stagnationsdruck ab.

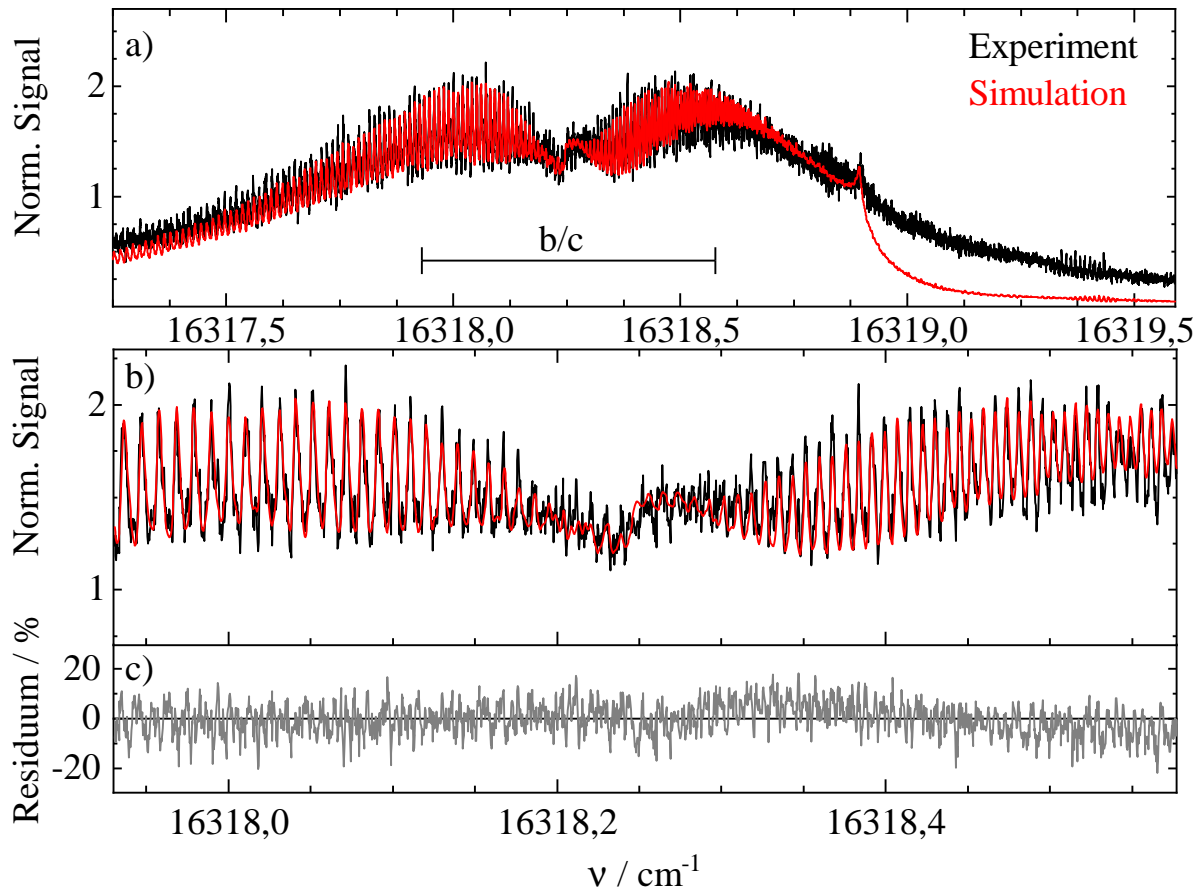


Abbildung 9.6: Panel a): Hochaufgelöstes Spektrum des elektronischen Bandenursprungs des Porphins im Molekularstrahl (schwarz, vgl. Abbildung 9.3) und dessen Simulation nach dem CARF-Verfahren (rot). Die Spektren wurden jeweils auf ihre Fläche des in b) gezeigten Spektralbereichs normiert. Panel b): Ausschnitt aus a) in dem das Qualitätskriterium des CARF-Verfahrens evaluiert wurde. Panel c): Prozentualer Unterschied zwischen Experiment und Simulation. Die Parameter der Simulation sind in Tabelle 9.4 aufgelistet. Die maximale J-Quantenzahl der Simulation beträgt 800. Experimentelle Rahmenbedingungen siehe Abbildung 9.3.

Dies wurde mit einer ineffizienteren Kühlung des Moleküls bei niedrigerem Argon-Druck in Verbindung gebracht. Diese naheliegende Hypothese wird in Abbildung 9.7 untermauert. Darin ist auf der linken Seite das experimentelle Spektrum (schwarz) aus Abbildung 9.4 mit einer Simulation in rot überlagert. Derselben Parameter stimmen bis auf die Populationsverteilung der Rotationszustände ( $\overline{T_{\text{Rot}}}$ ) mit denjenigen der Simulation aus Abbildung 9.6 überein. Es wurden also nur die relativen Anteile der einzelnen Summanden in der Summe aus Boltzmannverteilungen verändert. Dies ist auf der rechten Seite dargestellt. Darin werden die beiden nicht-thermischen Besetzungsverteilungen der Simulation in Abbildung 9.6 (grün) und Abbildung 9.7 (rot) verglichen. Bei der Betrachtung der linken Seite ist deutlich zu erkennen, dass die Intensität des

spektral scharfen Bandenkopfs auf Kosten der Intensität der übrigen Spektralbereiche zunimmt. Dies wird allein durch die Verlagerung der Besetzung der Rotationsniveaus hin zu größeren Rotationsenergien respektive Rotationsquantenzahlen erreicht, wie auf der rechten Seite in Abbildung 9.7 ersichtlich ist. Weiterhin zeichnet sich eine deutliche Abweichung zwischen Simulation und Experiment hin zu kleineren Wellenzahlen ab, die von zunehmendem Signalbeitrag heißer Banden herrührt. Somit zeigt hier das Simulationsergebnis die ineffizientere Kühlung sowohl der Rotationsfreiheitsgrade als auch indirekt der Schwingungsfreiheitsgrade des Moleküls bei niedrigerem Trägergas-Druck an.

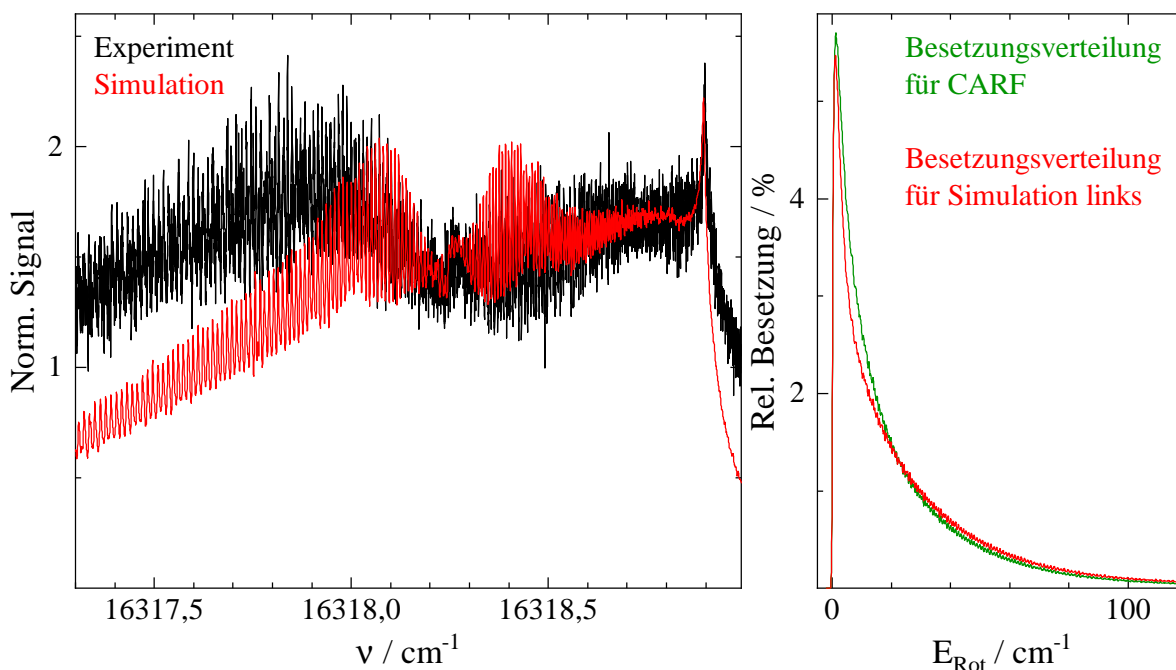


Abbildung 9.7: Linke Seite: Simulation (rot, Parameter bis auf Besetzungsverteilung identisch zu CARF-Werten in Tabelle 9.4) des elektronischen Bandenursprungs des Porphins mit verringertem Argon-Druck (schwarz,  $P_{\text{Ar}} = 100$  mbar). Beide Kurven sind auf die jeweilige integrale Intensität zwischen  $16317.93 \text{ cm}^{-1}$  und  $16318.577 \text{ cm}^{-1}$  normiert worden. Daneben sind die Besetzungsverteilungen der Rotationsniveaus in grün für das CARF-Optimum (Simulation in Abbildung 9.6) und in rot für die nebenstehende Simulation des experimentellen Spektrums bei geringerem Stagnationsdruck des Trägergases dargestellt.

Experimentelle Bedingungen des schwarzen Spektrums siehe Abbildung 9.4.

In Tabelle 9.4 finden sich die Parameter der in Abbildung 9.6 dargestellten Simulation. Daneben sind die entsprechenden Werte für  $\nu_0$  und  $\tau$  aus dem Düsenstrahlexperiment von Even et al. [EJ82] sowie der übrigen Strukturparameter aus quantenchemischen Rechnungen mit zwei verschiedenen theoretischen Ansätzen aus der Gruppe von Hättig [WGLH13] aufgeführt.

Tabelle 9.4: Parameter der Simulation des hochaufgelösten elektronischen Bandenursprungs des Pc aus Abbildung 5.17. Die im Rahmen des CARF-Verfahrens optimierten Parameter sind fett gedruckt. Die Fehlerangaben der daraus berechneten Parameter wurden mittels Fehlerfortpflanzung bestimmt. Die Werte in eckigen Klammern bezeichnen die relativen Änderungen der Rotationskonstanten bei elektronischer Anregung. Für die genauere Beschreibung der Parameter siehe Text. Die Rotationskonstanten aus der Literatur wurden mithilfe der Atompositionen aus quantenchemischen Rechnungen und einem Python-Skript errechnet.

Parameter	CARF	Literatur	
$\nu_0 / \text{cm}^{-1}$	16318.2451	16320(4) <sup>a</sup>	
$\overline{T}_{\text{Rot}} / \text{K}$	7		
$\Delta\nu_{\text{D}} / \text{cm}^{-1}$	0.0007		
$\Delta\nu_{\text{L}} / \text{cm}^{-1}$	0.0035(6)		
$\tau / \text{ns}$	1.5(3)	11(1) <sup>a</sup>	
<b>a-Typ:b-Typ</b>	73(6):27(6)		
$ \theta  / ^\circ$	20(6)		
<b><math>\mathbf{A}'' / 10^{-6} \text{cm}^{-1}</math></b>	8983 (53)	8957 <sup>b</sup>	8885 <sup>c</sup>
$\mathbf{B}'' / 10^{-6} \text{cm}^{-1}$	8799(152)	8812 <sup>b</sup>	8832 <sup>c</sup>
$\mathbf{C}'' / 10^{-6} \text{cm}^{-1}$	4450(66)	4442 <sup>b</sup>	4429 <sup>c</sup>
<b><math>\mathbf{A}''\text{-}\mathbf{B}'' / 10^{-6} \text{cm}^{-1}</math></b>	184(99)	145 <sup>b</sup>	53 <sup>c</sup>
$\Delta\mathbf{I}'' / \text{amu}\text{\AA}^2$	-4(12)	0 <sup>b</sup>	0 <sup>c</sup>
$\kappa''$	0.919(44)	0.94 <sup>b</sup>	0.98 <sup>c</sup>
$\mathbf{A}' / 10^{-6} \text{cm}^{-1}$	8832(77)	8831 <sup>b</sup>	8820 <sup>c</sup>
$\mathbf{B}' / 10^{-6} \text{cm}^{-1}$	8828(170)	8807 <sup>b</sup>	8791 <sup>c</sup>
$\mathbf{C}' / 10^{-6} \text{cm}^{-1}$	4419(67)	4409 <sup>b</sup>	4403 <sup>c</sup>
$\Delta\mathbf{I}' / \text{amu}\text{\AA}^2$	-4(22)	0 <sup>b</sup>	0 <sup>c</sup>
$\kappa'$	0.998(64)	0.99 <sup>b</sup>	0.99 <sup>c</sup>
$\Delta\mathbf{A} / 10^{-6} \text{cm}^{-1}$	- 151(24) [-17(3) ‰]	-126 [-14 ‰] <sup>b</sup>	-65 [-7 ‰] <sup>c</sup>
$\Delta\mathbf{B} / 10^{-6} \text{cm}^{-1}$	+ 29(17) [+ 3(2) ‰]	-5 [-0.6 ‰] <sup>b</sup>	-41 [-5 ‰] <sup>c</sup>
$\Delta\mathbf{C} / 10^{-6} \text{cm}^{-1}$	- 30.3(16) [-6.8(5) ‰]	-32.6 [-7.3 ‰] <sup>b</sup>	-26.4 [-6.0 ‰] <sup>c</sup>

a: Molekularstrahlexperiment [EJ82], b: Ab-initio (CC2/def2-TZVPP) [WGLH13], c: DFT (B3LYP/def2-TZVP) [WGLH13].

Die Lebensdauer  $\tau$ , die von Even et al. [EJ82] ermittelt wurde (11(1) ns), weicht deutlich von der hier angegebenen Lebensdauer (1.5(3) ns) ab. Diese wurde aus dem Lorentzanteil des Voigt-Profiles der Oszillationen in der regelmäßigen Peakfolge bestimmt. Dabei wurde angenommen, dass Porphin dieselbe Dopplerverbreiterung im Argon-Düsenstrahl erfährt wie Pc ( $\nu_D = 0.0007 \text{ cm}^{-1}$ ). Dieser Wert wurde als obere Grenze anhand von Untersuchungen an Iod-Düsenstrahlen in derselben experimentellen Apparatur abgeschätzt. Der Molmassenunterschied zwischen Iod und Porphin ist vergleichsweise klein, sodass ein ähnlicher Geschwindigkeitsschlupf zum Trägergas Argon vorliegt und der Wert für  $\nu_D$  aus dem Iod-Experiment auch für das Porphin-Experiment übertragbar ist. Selbst wenn die Dopplerbreite des Porphins doppelt so groß und der Lorentzanteil entsprechend reduziert wäre, erklärte dies nicht die Abweichung der Lebensdauern ( $\approx$  Faktor sieben). Eine mögliche Begründung dafür wäre die Sättigungsverbreiterung der molekularen Übergänge, welche zu einer erhöhten Lorentzlinienbreite führt (vgl. Abschnitt 3.3.1). Zwar besitzt der elektronische Bandenursprung des Porphins nur rund ein Zehntel der Oszillatorenstärke des entsprechenden Übergangs in Pc, doch die experimentelle Laserintensität im Porphin-Experiment liegt rund vier Größenordnungen über derselben im Pc-Experiment (vgl. Abbildung 9.3 und 5.12). Rechnet man die Lebensdauer aus der Literatur in eine Lorentzbreite um, so ergibt sich  $\nu_L^{\text{Lit}} \approx 0.0005 \text{ cm}^{-1}$ . Demnach läge bei den Messungen an Porphin Sättigungsverbreiterung, die zu einer Vergrößerung der Lorentzlinienbreite um den oben genannten Faktor  $\nu_L : \nu_L^{\text{Lit}} \approx 7$  führt, vor. Wie in den Messungen an Pc gezeigt (Abbildung 5.11 rechts), kann bis zu einem gewissen Sättigungsgrad die regelmäßige Peakfolge im Fluoreszenzanregungsspektrum beobachtet werden. Diese ist trotz des vermutlich höheren Sättigungsgrades auch im vorliegenden Porphin-Experiment sichtbar, weil der spektrale Abstand zwischen den einzelnen Peaks rund dreimal so groß ist wie bei Pc. Da die experimentellen Bedingungen im Porphin-Experiment aufgrund der extrem kleinen Signalintensitäten nicht in ähnlichem Maße variierbar sind, konnte die vermutete Sättigungsverbreiterung experimentell nicht überprüft werden.

Das Verhältnis zwischen a-Typ- und b-Typ-Übergängen in der Simulation beträgt 73(6):27(6). Dies entspricht einem Winkel zwischen dem Übergangsdipolmoment und der a-Hauptträgheitsachse (NHHN-Achse, x-Achse) von  $\theta = \pm 20(6)^\circ$ . Quantenchemische Rechnungen ordnen den elektronischen Bandenursprung des Porphins dem  $Q_x$ -Übergang zu, was einem reinen a-Typ-Übergang ( $\theta = 0^\circ$ ) entspricht. Das experimentelle Ergebnis zeigt jedoch, dass eine markante Beimischung von b-Typ-Übergängen mit der Simulation des  $0_0^0$ -Übergangs des Porphins einhergeht. Dies ist nach bestem Wissen aus keiner theoretischen Behandlung der elektronischen Zustände des Porphins erhalten worden. Näheres dazu wird im folgenden Abschnitt im Zuge des Vergleichs mit den experimentellen Befunden des Pc erläutert. Es sei außerdem erwähnt, dass eine Beschreibung des elektronischen Bandenursprungs des Porphins als  $Q_y$ -Übergang, wie sie für reine b-Typ-Übergänge resultiert, deutlich geringere Übereinstimmung mit dem Experiment ergibt (siehe Panel h) in Abbildung 9.5) und diese daher faktisch ausgeschlossen ist.

Die strukturbezogenen Parameter in Tabelle 9.4 geben Aufschluss über den Rotatortyp des Porphins im elektronischen Grundzustand sowie im elektronisch angeregten Zustand. Demnach handelt es sich bei Porphin um einen planaren, nahezu oblaten, symmetrischen Kreisel in beiden elektronischen Zuständen. Der Inertialdefekt weist einen im Vergleich zu den Trägheitsmomenten ( $I_A \approx I_B \approx \frac{I_C}{2} 1900 \text{ amu}\text{\AA}^2$ ) kleinen negativen Wert in  $S_0$  und  $S_1$  auf, sodass keine Abweichung des Moleküls von der Planarität festzustellen ist. Porphin ist im elektronischen Grundzustand einem leicht asymmetrischen Kreisel mit  $\kappa = 0.92(4)$  zuzuordnen. Im elektronisch angeregten Zustand liegt ein im Rahmen der Fehlergrenzen

perfekter oblater Kreisel vor ( $\kappa = 1.0(1)$ ). Dies wird weiterhin durch die Änderungen der Rotationskonstanten beim Übergang vom  $S_0$ -Zustand in den  $S_1$ -Zustand deutlich. Die A-Rotationskonstante erfährt eine relative Abnahme um ca. 17 % bei elektronischer Anregung, während sich die B-Rotationskonstante dabei um rund 3 % erhöht. Ferner nimmt die C-Rotationskonstante um 6.8 % im Vergleich zum elektronischen Grundzustand ab. Die beschriebenen Resultate sind in Abbildung 9.8 zusammengefasst. Darin zeigen die orangenen Pfeile qualitativ die Änderungen der Rotationskonstanten bei elektronischer Anregung an. Unter der Annahme, dass sich diese Änderungen beim Übergang vom  $S_0$ - in den  $S_1$ -Zustand gleichförmig auf alle Bindungslängen entlang der Hauptträgheitsachsen verteilen, dehnt sich das Porphin in Richtung der b-Hauptträgheitsachse aus und wird in geringerem Ausmaß entlang der a-Hauptträgheitsachse gestaucht. Darüber hinaus stellen die blauen Doppelpfeile in Abbildung 9.8 die Unsicherheit bezüglich des Vorzeichens des Winkels  $\theta = \pm 20(6)^\circ$  zwischen dem Übergangsdipolmoment und der a-Hauptträgheitsachse unter  $D_{2h}$ -Punktgruppensymmetrie dar. Es sei ergänzt, dass für die Simulation in Abbildung 9.6 keine Dehnungskonstanten berücksichtigt werden mussten. Somit wird Porphin als starrer Rotator in beiden elektronischen Zuständen beschrieben.

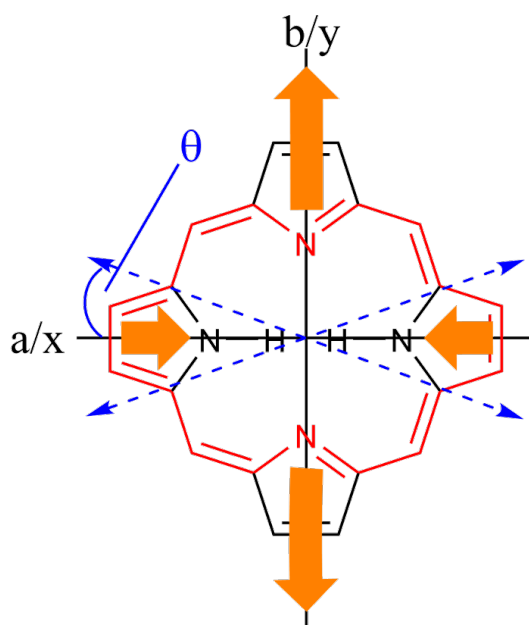


Abbildung 9.8: Ergebnisse der Rotationsanalyse des elektronischen Bandenursprungs des Porphins.  $\theta$  bezeichnet den Winkel zwischen dem Übergangsdipolmoment (blaue Doppelpfeile) und der a-Hauptträgheitsachse. Die orangenen Pfeile stellen qualitativ die Änderung der Struktur des Porphins nach elektronischer Anregung dar. Die rot markierten Bindungen beschreiben das 18- $\pi$ -Elektronensystem.

### Vergleich mit quantenchemischen Rechnungen

In Tabelle 9.4 sind neben den hier ermittelten experimentellen Strukturparametern des Porphins auch dieselben aus quantenchemischen Rechnungen [WGLH13] aufgeführt. Mittig stehen dabei die Resultate eines ab-initio-Ansatzes (CC2) und rechts davon die entsprechenden Werte, die mithilfe von Dichtefunktionaltheorie unter Verwendung des B3LYP-Funktional erhalten wurden. Die verwendeten Basissätze sind von vergleichbarer Qualität.

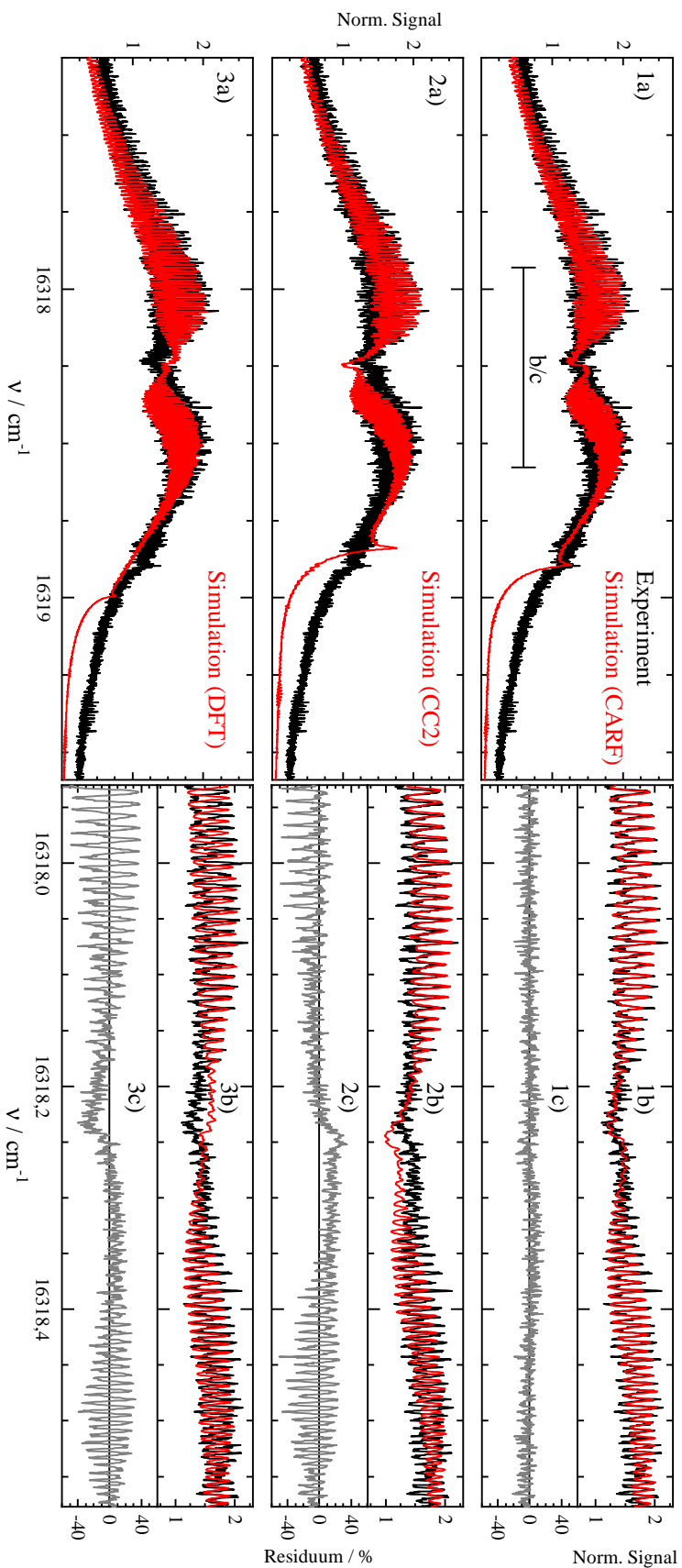


Abbildung 9.9: Vergleich der Simulationsergebnisse für die Parametersätze (CARF-Optimum (1), CC2-Rechnung (2), DFT-Rechnung (3)) aus Tabelle 9.4. Links ist jeweils die Simulation in einem größeren Spektralbereich um den elektronischen Bandensprung des Porphins gezeigt. Die schwarze Kurve ist das Experiment aus Abbildung 9.3. Rechts davon der zugehörige Ausschnitt b) um den Q-Zweig (siehe Markierung in 1a)) und das entsprechende Residuum c). Das Experiment und die Simulationen wurden jeweils auf die integrale Intensität im Spektralbereich von b) normiert. Experimentelle Bedingungen des schwarzen Spektrums siehe Abbildung 9.4.

Die Atompositionen aus der Geometrieoptimierung des  $S_0$ - und des  $S_1$ -Zustands des Porphins, welche dem supplementary material von [WGLH13] entstammen, wurden mithilfe eines Python-Skripts in die gewünschten Rotationskonstanten im Hauptträgheitsachsensystem umgerechnet.

Vergleicht man die Ergebnisse der beiden theoretischen Ansätze mit den experimentellen Resultaten, so fällt auf, dass die CC2-Rechnung sowohl hinsichtlich der absoluten Werte der Rotationskonstanten als auch der relativen Größen, wie den Änderungen der Rotationskonstanten bei elektronischer Anregung oder dem Unterschied zwischen  $A''$  und  $B''$  wesentlich näher an den experimentellen Parameterwerten liegt. So vermittelt beispielsweise das Ergebnis der DFT-Rechnung den Eindruck eines nur minimal asymmetrischen Kreisels im elektronischen Grundzustand ( $\kappa''(\text{DFT}) = 0.98$ ) und einer ähnlich ausgeprägten Verkleinerung der A- und B-Rotationskonstante im  $S_1$ -Zustand. Dies ist in deutlichem Gegensatz zu den Resultaten, die mithilfe der CARF-Prozedur aus der beobachteten Rotationssignatur des Porphins im Molekularstrahl gewonnen wurden.

Um zu veranschaulichen, welchen Einfluss die Wahl der quantenchemischen Methode sowie die Unterschiede zwischen den Rotationskonstanten aus Tabelle 9.4 auf das Simulationsergebnis haben, sind die zu den jeweiligen Parametersets gehörenden Simulationen in Abbildung 9.9 gegenübergestellt. Darin ist auf der linken Seite der elektronische Bandenursprung des Porphins (schwarz) mit drei Simulationen (rot) verglichen. Oben basiert die Simulation auf den Parametern aus dem CARF-Verfahren, mittig auf denselben aus der CC2-Rechnung und unten ebenso aus der DFT-Rechnung. Dabei wurden die übrigen Simulationsparameter ( $\nu_0$ ,  $\overline{T_{\text{Rot}}}$ ,  $\Delta\nu_{\text{D}}$  und  $\Delta\nu_{\text{L}}$ ), welche nicht aus den Atompositionen berechnet wurden, entsprechend den experimentellen Werten festgelegt. Außerdem liegt den Simulationen zu den quantenchemischen Rechnungen  $\theta = 0^\circ$  ( $Q_x$ -Bande) zugrunde. Auf der rechten Seite der Abbildung ist dann zu jeder Simulation der Spektralbereich in der Umgebung des spektral scharfen Einschnitts und darunter jeweils die relative Differenz (grau) zwischen Experiment und Simulation bezogen auf die experimentelle Signalintensität dargestellt. Bei der Betrachtung von Abbildung 9.9 wird deutlich, wie außerordentlich sensitiv die simulierte Rotationssignatur des elektronischen Bandenursprungs des Porphins auf die strukturbezogenen Parameter des Rotatormodells ist.

Linksseitig ist klar zu erkennen, dass die Ergebnisse der quantenchemischen Rechnungen die spektrale Position des Bandenkopfs sowie der regelmäßigen Substruktur auf der hochfrequenten Seite des elektronischen Bandenursprungs nicht richtig wiedergeben. Jedoch liegen diese beiden spektralen Signaturen unter Verwendung der CC2-Näherung etwas näher an den experimentellen Ergebnissen. Ein ähnliches Bild ergibt sich auch auf der rechten Seite von Abbildung 9.9. Dort wird besonders anhand des relativen Residuums sichtbar, wie groß die Abweichungen zwischen den Simulationen, denen die berechneten Strukturen des Porphins in  $S_0$  und  $S_1$  zugrunde liegen, und dem Experiment ist. Zum Vergleich mit der Qualität der Simulation, die mithilfe des CARF-Verfahrens erhalten wurde, sind die Ordinaten in 1c, 2c und 3c identisch skaliert. Dadurch wird der eklatante Unterschied zwischen der regelmäßigen Peakfolge in P- und R-Zweig, wie sie aus den Simulationen mit den Rotationskonstanten aus quantenchemischen Rechnungen erhalten wird, und dem Experiment deutlich. Zudem veranschaulicht Panel 2b,c die Auswirkung der Annahme eines reinen a-Typ-Übergangs ( $Q_x$ -Bande) für den elektronischen Bandenursprung des Porphins. Dadurch ergeben sich signifikante Abweichungen auf der hochfrequenten Seite des Q-Zweigs, da dort die Intensität der Simulation deutlich unterhalb derselben des Experiments liegt. In völlig analoger Weise wie bei Pc, führt die Hinzunahme von b-Typ-Übergängen zu einer Intensitätserhöhung in diesem Bereich

(vgl. auch Abbildung 5.23). Die beschriebenen Diskrepanzen äußern sich direkt in dem Kehrwert des Qualitätskriteriums für die beiden Simulationen aus den berechneten Rotationskonstanten. Dieser beträgt für die Simulation in Panel 2a,b,c (CC2) rund 20 % und für diejenige in Panel 3a,b,c (DFT) ca. 17 % desselben der Simulation in Panel 1a,b,c (CARF).

Der Vergleich der Resultate quantenchemischer Rechnungen mit den Ergebnissen des CARF-Verfahrens bzw. dem experimentellen Spektrum offenbart zum einen die hohe Sensitivität der Simulationen, die aus berechneten Atompositionen des Moleküls im  $S_0$ - und  $S_1$ -Zustand [WGLH13] erhalten wurden, gegenüber der verwendeten Näherungsmethode (CC2 vs. DFT). Dies ebnet den Weg hin zu systematischen Verbesserungen theoretischer Ansätze, denen die hochaufgelöste experimentelle Rotationssignatur des Porphins als Maßstab dienen kann. Zum anderen wird dabei erneut hervorgehoben, wie präzise die CARF-Prozedur diejenige Parameterkombination finden kann, welche eine hohe Übereinstimmung mit dem Experiment zeigt.

### 9.2.2 Vergleich des Porphins mit Pc

Nach der Gegenüberstellung der theoretischen Vorhersagen und des experimentellen Spektrums des Porphins im vorangegangenen Abschnitt ist es an dieser Stelle aufschlussreich, die hier erhaltenen Ergebnisse mit denen des Pc zu vergleichen. Dadurch werden die Gemeinsamkeiten beider Moleküle aber auch deren Unterschiede, welche letztlich durch die verschiedene Kern- und Elektronenstruktur zustande kommen, deutlich. Dies erfolgt mithilfe von Abbildung 9.10 und Tabelle 9.5. Erstere zeigt die elektronischen Bandenursprünge des Porphins und des Pc mit relativer Wellenzahlkala. Panel b) zeigt einen kleinen spektralen Ausschnitt von  $0.3 \text{ cm}^{-1}$  aus der Bandenmitte. Tabelle 9.5 listet die Ergebnisse aus den Tabellen 5.4 und 9.4 nebeneinander auf.

Aus Abbildung 9.10 a) ist zu entnehmen, dass die Bandenform eines Doppelpeaks mit Intensitätsdip im Zentrum für beide Substanzen vorliegt. Dies ist die spektroskopische Signatur der Strukturverwandtschaft des Pc und des Porphins. Diese ergibt sich aus dem planaren, nahezu oblaten Kreiseltyp beider Moleküle sowie dem identischen  $18\pi$ -Elektronensystem, welches an der elektronischen Anregung maßgeblich beteiligt ist. Darüber hinaus weisen beide experimentellen Rotationssignaturen eine regelmäßige Peakfolge in P- und R-Zweig auf, wie es für diese Systeme abgeleitet wurde (siehe Gleichung 5.7). Für Pc ist der mittlere Abstand dieser Peaks auf der P-Zweig-Seite 94 MHz und auf der R-Zweig-Seite 84 MHz. Die entsprechenden Abstände im Porphin-Spektrum betragen 300 MHz und 200 MHz. Dieser Unterschied hängt mit der Änderung der Rotationskonstanten bei elektronischer Anregung zusammen (siehe Gleichung 5.7) und deutet somit auf einen im Vergleich zu Pc ausgeprägteren Einfluss des  $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergangs auf die Rotationskonstanten hin. Folglich beinhaltet die hier betrachtete Rotationssignatur des Porphins weniger Information pro Frequenzintervall als für Pc, da weniger Signale der regelmäßigen Peakfolge darin zu messen sind. Zudem trägt auch die Sättigungsverbreiterung im vorliegenden Porphin-Experiment, wenn auch geringer als bei Pc, zu einer Verringerung der spektralen Auflösung und damit des Informationsgehalts bei. Allerdings sind im Porphin-Spektrum neben der regelmäßigen Peakfolge um den spektral scharfen Einschnitt in der Bandenmitte weitere spektrale Charakteristika, die mit dem Rotationsverhalten des Moleküls zusammenhängen, zu finden. Das ist zum einen der Bandenkopf im R-Zweig und zum anderen die Peakfolge am hochfrequenten Rand des in Abbildung 9.10 dargestellten



Spektralbereichs. Diese dienen als weitere Anhaltspunkte für die Güte einer Simulation, welche im Pc-Spektrum nicht sichtbar sind.

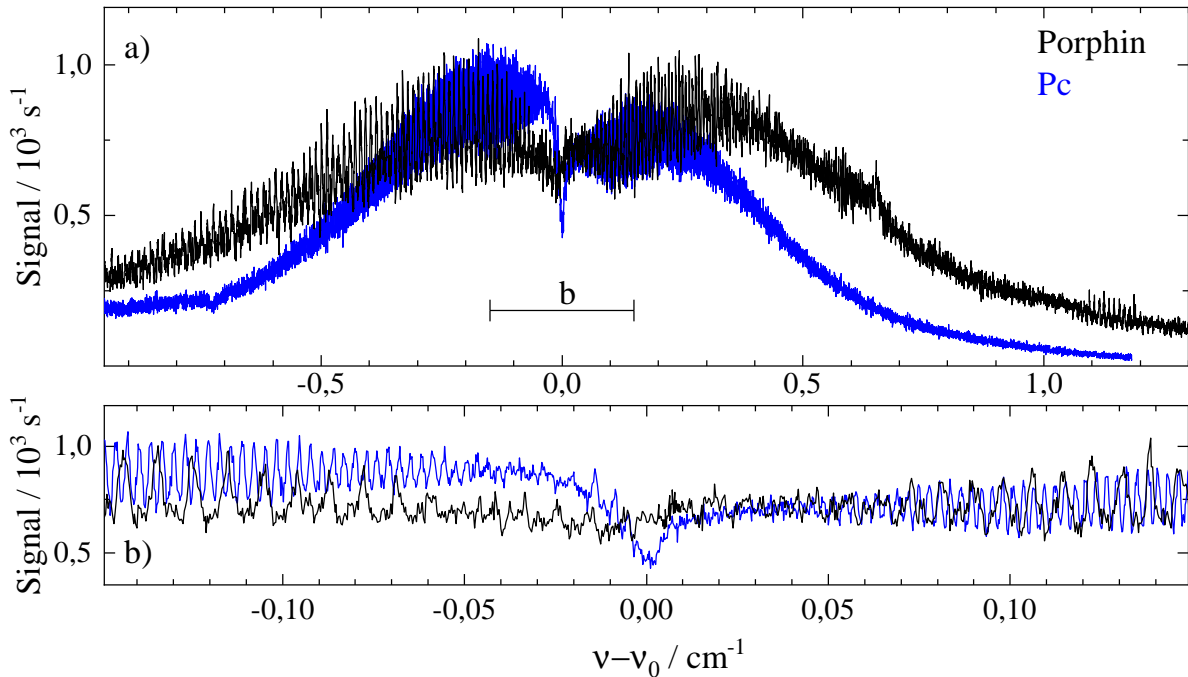


Abbildung 9.10: Vergleich der elektronischen Bandenursprünge des Porphins (schwarz) und des Pc (blau). In Panel b) ist ein zentraler Ausschnitt aus Panel a) vergrößert gezeigt. Der Wellenzahlnullpunkt ( $\nu_0$ ) des schwarzen Spektrums liegt bei  $16318.2451 \text{ cm}^{-1}$ , für das blaue Spektrum ist dieser bei  $15131.6891 \text{ cm}^{-1}$ . Die Signalintensität des Pc wurde mit 0.6 multipliziert. Experimentelle Bedingungen: Porphin siehe Abbildung 9.3, Pc siehe Abbildung 5.12.

Aus den Übergangsfrequenzen  $\nu_0$  ergibt sich, dass der  $S_1$ - $S_0$ -Abstand des Porphins energetisch  $1187 \text{ cm}^{-1}$  oberhalb desjenigen des Pc liegt. Außerdem ist in Abbildung 9.10 Panel a) deutlich zu erkennen, dass die FWHM des elektronischen Bandenursprungs des Porphins größer ist als bei Pc. Da sich die Rotationstemperaturverteilungen in beiden Experimenten ähneln, spiegelt diese Beobachtung hauptsächlich die unterschiedliche Molekülgröße von Porphin und Pc wider (cf. Gleichung 5.10 in Abschnitt 5.2.2). Dies schlägt sich natürlich auch in den Rotationskonstanten ( $ABC(\text{Porphin}) \approx 3 \cdot ABC(\text{Pc})$ , siehe Tabelle 9.5) nieder. Dieses Verhältnis der Rotationskonstanten ist ebenfalls in den Abständen der regelmäßigen Peakfolgen in P- und R-Zweig zu finden (siehe Gl. 5.7).

Bei der Betrachtung des Asymmetrie-Parameters nach Ray  $\kappa''$  fällt auf, dass dieser für Pc näher an einem oblaten Kreisel (oblater Kreisel  $\Rightarrow \kappa = 1$ ) liegt als bei Porphin. Der Grund dafür ist in der asymmetrischen Ausdehnung des  $18\text{-}\pi$ -Elektronensystems bezüglich der a-/b-Hauptträgheitsachsen zu suchen (vgl. Abbildung 9.2). Bereits bei der Diskussion der kleinen Abweichung des Pc von der perfekt oblaten Kreiselform wurde darauf hingewiesen, dass diese aus der Präsenz der beiden zentralen H-Atome resultiert. Die Diskrepanz des Porphins zum oblaten Kreisel ist ausgeprägter als bei Pc, da der Einfluss der zentralen H-Atome auf die im Vergleich zu Pc viel kleineren Trägheitsmomente stärker ins Gewicht fällt.

Tabelle 9.5: Gegenüberstellung der mithilfe des CARF-Verfahrens erhaltenen Parameter für die Simulation des elektronischen Bandenursprungs des Porphins bzw. des Pc.

Parameter	CARF(Porphin)	CARF(Pc)
$\nu_0 / \text{cm}^{-1}$	16318.2451	15131.6891
$\overline{T_{\text{Rot}}} / \text{K}$	7	8
$\Delta\nu_{\text{D}} / \text{cm}^{-1}$	0.0007	0.0007
$\Delta\nu_{\text{L}} / \text{cm}^{-1}$	0.0035(6)	0.0015(2)
$\tau / \text{ns}$	1.5(3)	3.5(5)
a-Typ:b-Typ	73(6):27(6)	90(2):10(2)
$ \theta  / ^\circ$	20(6)	6.6(15)
$A'' / 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$	8983 (53)	2990.3(12)
$B'' / 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$	8799(152)	2975.8(10)
$C'' / 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$	4450(66)	1493.0(2)
$A''\text{-}B'' / 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$	184(99)	15(22)
$\Delta I'' / \text{amu}\text{\AA}^2$	-4(12)	-11(6)
$\kappa''$	0.919(44)	0.981(3)
$A' / 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$	8832(77)	2980.5(11)
$B' / 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$	8828(170)	2978.3(10)
$C' / 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$	4419(67)	1491.1(2)
$\Delta I' / \text{amu}\text{\AA}^2$	-4(22)	-11(6)
$\kappa'$	0.998(64)	0.997(3)
$\Delta A / 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$	- 151(24) [-17(3) %]	- 9.8(23) [- 3.3(8) %]
$\Delta B / 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$	+ 29(17) [+ 3(2) %]	+ 2.5(20) [+ 0.8(7) %]
$\Delta C / 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$	- 30.3(16) [-6.8(5) %]	- 1.9(4) [- 1.3(3) %]

Die Betrachtung der Änderungen der Rotationskonstanten bei elektronischer Anregung des Porphins bzw. des Pc in Tabelle 9.5 zeigt, dass diese qualitativ gleich sind ( $\Delta A < 0$ ,  $\Delta B > 0$ ,  $\Delta C < 0$ ). Dies bezeugt sowohl die Strukturverwandschaft als auch die Ähnlichkeit des zugrunde liegenden  $\pi$ -Elektronensystems in beiden Molekülen. Jedoch ist sowohl die absolute (mindestens Faktor 10) als auch die relative Änderung (mindestens Faktor 3) der Rotationskonstanten des Porphins wesentlich größer als bei Pc. Diese Diskrepanz äußert sich spektral anhand der Verringerung des mittleren Abstands der Peaks im R-Zweig verglichen mit dem P-Zweig und dem ausgeprägten Bandenkopf im Fluoreszenzanregungsspektrum des Porphins. Bei Pc ist Ersteres in abgeschwächter Form zu beobachten, während Letzteres verborgen bleibt. Sollen diese Änderungen der Rotationskonstanten in Beziehung zu strukturellen Veränderungen der beiden Systeme gesetzt werden, ist es nützlich, die aus den Rotationskonstanten berechneten Trägheitsmomente zu analysieren. Diese sind in Tabelle 9.6 aufgeführt. Daraus wird ersichtlich, dass die Änderung des Trägheitsmoments entlang der b-Hauptträgheitsachse für beide Systeme ähnlich groß ist, während die Änderung der Trägheitsmomente entlang der a-Hauptträgheitsachse und

Tabelle 9.6: Trägheitsmomente des elektronischen Grundzustands ( $I_{abc}''$ ) sowie des elektronisch angeregten Zustands ( $I_{abc}'$ ) des Porphins und des Pc, die aus den Rotationskonstanten in Tabelle 9.5 berechnet wurden.  $\Delta I_a$  bezeichnet beispielsweise die Änderung des Trägheitsmoments entlang der a-Hauptträgheitsachse bei elektronischer Anregung.

	CARF(Porphin)	CARF(Pc)
$I_a'' / \text{amu}\text{\AA}^2$	1877	5637
$I_b'' / \text{amu}\text{\AA}^2$	1916	5665
$I_c'' / \text{amu}\text{\AA}^2$	3789	11291
$I_a' / \text{amu}\text{\AA}^2$	1909	5656
$I_b' / \text{amu}\text{\AA}^2$	1910	5660
$I_c' / \text{amu}\text{\AA}^2$	3815	11305
$\Delta I_a / \text{amu}\text{\AA}^2$	+ 32	+ 19
$\Delta I_b / \text{amu}\text{\AA}^2$	- 6	- 5
$\Delta I_c / \text{amu}\text{\AA}^2$	+ 26	+ 14

folglich auch der c-Hauptträgheitsachse für Porphin deutlich ausgeprägter im Vergleich zu Pc ist. Dies kann mithilfe der fehlenden aza-Verbrückung in Porphin begründet werden. Die N=C-Bindungen (1.33 Å [ZLMD21]) der aza-verbrückten Stickstoffatome des Pc sind kürzer als die entsprechenden C=C-Bindungen (1.40 Å [WGLH13]) im Porphin, wodurch die Flexibilität des Pc gegenüber Stauchung bzw. Streckung entlang der a- bzw. b-Hauptträgheitsachse eingeschränkt ist (siehe Abbildung 5.26). Somit ist im Pc-Molekül die Streckung entlang der b-Hauptträgheitsachse nicht in dem Ausmaß möglich, wie das für Porphin der Fall ist. Diese Interpretation wird auch durch die Intensitätsverhältnisse zwischen dem elektronischen Bandenursprung und den vibronischen Resonanzen im Fluoreszenzanregungsspektrum gestützt. Die vorliegende Rotationsanalyse des Porphins quantifiziert und konkretisiert diese Befunde. Bei Porphin (Abbildung 9.1) ist die relative Signalintensität vibronischer Übergänge deutlich größer im Vergleich zu denselben im Fluoreszenzanregungsspektrum des Pc (Abbildung 5.1). Dies legt eine größere Änderung der Gleichgewichtslage und damit des Kerngerüsts des Porphins nahe, welche durch die vorliegende Rotationsanalyse quantifiziert wird.

Weiterhin ist bemerkenswert, dass der Winkel zwischen dem Übergangsdipolmoment und der a-Hauptträgheitsachse in Porphin mit  $\theta \approx 20^\circ$  knapp dreimal so groß ist wie in Pc ( $\theta \approx 7^\circ$ ). Des Weiteren beträgt der energetische Abstand zwischen dem  $S_1$ - und dem  $S_2$ -Zustand des Porphins rund  $3600 \text{ cm}^{-1}$  [EJ82], was ca. 3.6 mal demselben des Pc entspricht (ca.  $1000 \text{ cm}^{-1}$  [FHL80, Leh04]). Der größere energetische Abstand zwischen dem  $S_1$ - und dem  $S_2$ -Zustand macht die Mischung dieser beiden Zustände miteinander unwahrscheinlicher. In Kapitel 5, Abschnitt 5.2.2 wurde bereits angedeutet, dass die experimentelle Beobachtung einer Abweichung des Übergangsdipolmoments des Pc von der a-Hauptträgheitsachse womöglich mit einer Beimischung verschiedener elektronischer Anregungen zu begründen ist. Dies stellt somit das Versagen des auf dem 1-Elektronenbild basierenden 4-Orbital-Modells dar, was auf nicht zu vernachlässigende Korrelationseffekte zwischen den Elektronen des Porphins hindeutet. Im Rahmen dieser Interpretation legt der experimentelle Befund des Porphins nahe, dass die Konfigurationswechselwirkung für Porphin ausgeprägter ist als für Pc. Zum einen wird dadurch der Winkel zwischen dem

Übergangsdipolmoment und der a-Hauptträgheitsachse vergrößert. Zum anderen nimmt der energetische Abstand der elektronischen Zustände des Porphins, welche somit aus der Überlagerung diverser elektronischer Anregungen resultieren, zu. Es ist hervorzuheben, dass diese Verdrehung des Übergangsdipolmoments bezüglich der a-Hauptträgheitsachse bisher in keiner quantenchemischen Rechnung aufgetreten ist. Ein möglicher Grund dafür könnte die Restriktion theoretischer Ansätze auf  $D_{2h}$ -Punktgruppensymmetrie sein, welche durch den Einfluss von Schwingungsmoden mit niedriger Schwingungsfrequenz und großer Amplitude - z.B. Schmetterlings-Mode (siehe Pc)- zeitweilig aufgehoben wird. Des Weiteren entspricht die strukturelle Änderung des Porphins bei elektronischer Anregung der Kernbewegung der niederenergetischsten totalsymmetrischen Schwingungsmode ( $\nu_{\text{vib}} \approx 150 \text{ cm}^{-1}$ ) des Moleküls. Dadurch wird möglicherweise die Kopplung zwischen den elektronischen Zuständen nach dem HT-Mechanismus begünstigt, was zu einer zunehmenden Beimischung von b-Typ-Übergängen führen kann. Die experimentelle Beobachtung der Lage des Übergangsdipolmoments im Hauptträgheitsachsensystem von Porphin bzw. Pc wirft also neue Fragen bezüglich der theoretischen Behandlung der elektronischen Zustände solch großer Moleküle auf.

Im nächsten Abschnitt wird die vorliegende Untersuchung des Porphins mit einem Blick auf den Porphin-( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>1</sub>-Cluster abgeschlossen.

### 9.3 Der Porphin-( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>1</sub>-Cluster

In diesem Teil werden spektrale Charakteristika des Porphin-( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>1</sub>-Clusters analysiert. Dabei fließen experimentelle Informationen über Schwingungsfrequenzen, spektrale Verschiebungen und die spektrale Bandenform des elektronischen Bandenursprungs in die Betrachtung ein. Durch die Verknüpfung und den Vergleich mit entsprechenden Resultaten des Pc-( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>1</sub>-Clusters und quantenchemischen Rechnungen [FSL<sup>+</sup>19] desselben wird eine mögliche Zuordnung der Wassercluster des Porphins und des Pc diskutiert.

#### 9.3.1 Spektrale Signaturen des Porphin-Wasserclusters

In Abbildung 9.11 ist im oberen Teil das Fluoreszenzanregungsspektrum des Porphins zwischen  $16200 \text{ cm}^{-1}$  und  $16800 \text{ cm}^{-1}$  wie in Abbildung 9.1 gezeigt. Das blaue Spektrum darunter stellt den identischen Spektralbereich unter Zugabe von Wasser zum Trägergas Argon (siehe Abschnitt 4.1) dar. Die vertikalen Pfeile markieren drei Signale bei  $\nu_1 = 16456.84(1) \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_2 = 16604.3(4) \text{ cm}^{-1}$  und  $\nu_3 = 16756.5(4) \text{ cm}^{-1}$ , die im oberen Spektrum nicht zu messen sind. Da Cluster des Porphins mit mehreren Wassermolekülen (Porphin-( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>n</sub>,  $n \geq 2$ ) bei hohen Düsentemperaturen und mit Argon als Trägergas eher unwahrscheinlich sind, werden diese Signale in Analogie zur Zuordnung der Wassercluster-Signale des Pc in Kapitel 7 dem Porphin-( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>1</sub>-Cluster zugerechnet. Diese drei Signale weisen eine spektrale Blauverschiebung bezogen auf den elektronischen Bandenursprung des Porphins ( $\nu_0 = 16318.23(1) \text{ cm}^{-1}$ ) auf. Hin zu kleineren Wellenzahlen sind bis  $16200 \text{ cm}^{-1}$  keine zusätzlichen Signale sichtbar, die mit der Wasserzugabe assoziiert werden können. Die Signalintensität des ersten Clustersignals bei  $\nu_1$  beläuft sich auf 9(1) % des elektronischen Bandenursprungs des Porphins. Das zweite Clustersignal bei  $\nu_2$  weist rund 48(9) % der Signalintensität des ersten Clustersignals auf. Die Intensität des dritten Clustersignals kann hier nicht zuverlässig bestimmt werden, da der letzte Abschnitt des in Abbildung 9.11 unten gezeigten Spektrums nach mehreren Messtagen mit

derselben Probenplatte aufgenommen wurde, was zu einer Reduktion der Signalintensität durch Belegung der Tablette mit thermischen Zersetzungsprodukten führte. Um den Signalpegel geringfügig zu vergrößern, wurde die Düsentemperatur in dieser Messung um 5 °C erhöht. Daher sind die Signalintensitäten in diesem Abschnitt nicht mit den anderen Teilen des Spektrums vergleichbar.

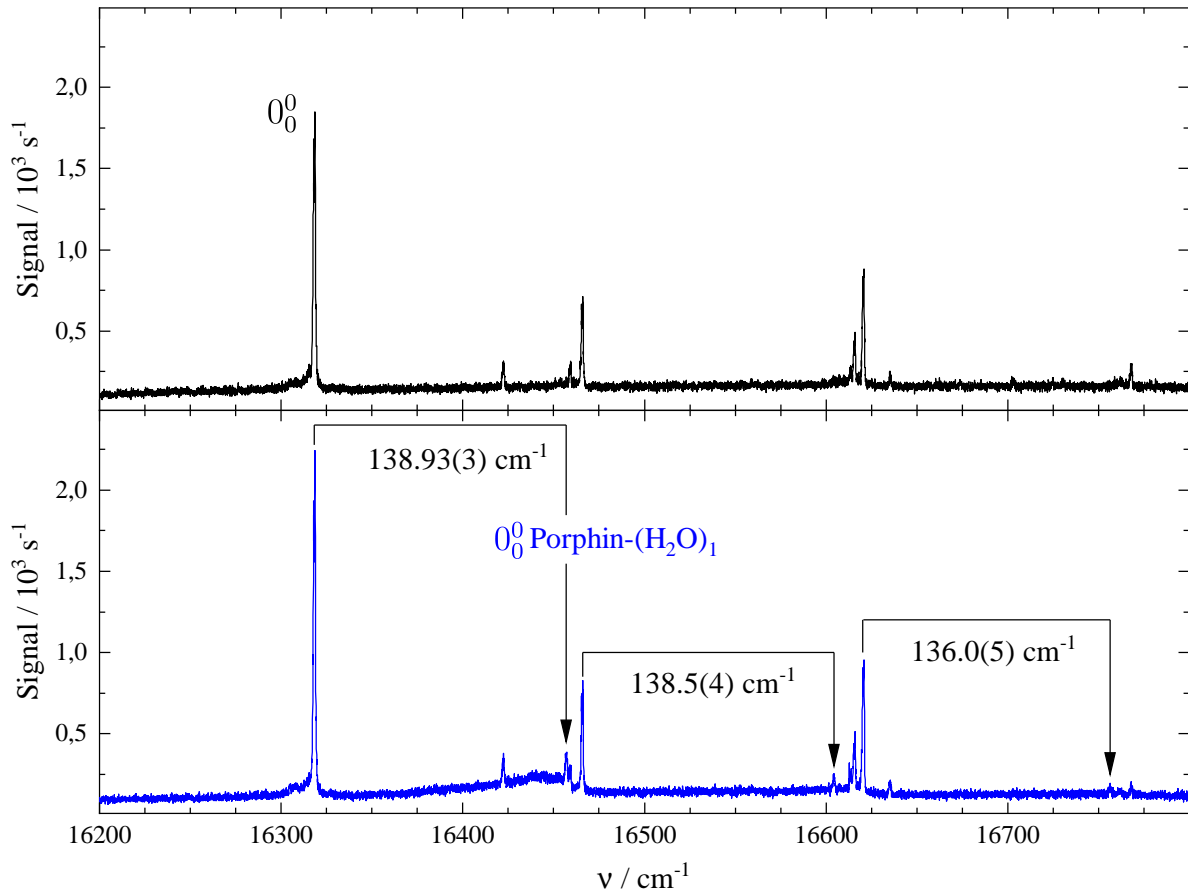


Abbildung 9.11: Vergleich des Fluoreszenzanregungsspektrums des Porphins im Molekularstrahl mit (unten) und ohne (oben) Zugabe von Wasser im Trägergas.  $0_0^0$  bezeichnet elektronische Bandenursprünge. Die Wassercluster-Signale sind mit Pfeilen markiert (siehe Text). Im unteren Spektrum wurde die Signalintensität ab  $16650 \text{ cm}^{-1}$  um 20 Counts/s reduziert, damit dieser Teil mit dem vorherigen Abschnitt überlappt. Die Wellenzahlenskala in beiden Spektren wurde anhand des Iod-Referenzspektrums aus anderen Messungen mit ähnlichen Bedingungen aber kleinerer Schrittweite um  $0.186 \text{ cm}^{-1}$  rotverschoben.

Experimentelle Bedingungen oben: siehe Abbildung 9.1.

Unten: analog zu oben, aber mit  $P_{\text{Ar}+\text{H}_2\text{O}} = 230 \text{ mbar}$ .

Es ist weiterhin auffällig, dass das erste Clustersignal bei  $\nu_1 = 16456.84(1) \text{ cm}^{-1}$  von einem spektral breiten Signalbeitrag auf dessen niederfrequenter Seite begleitet wird. Dies erinnert an das Fluoreszenzanregungsspektrum des Pc unter Verwendung von Argon als Trägergas (vgl. Abbildung 5.1) sowie an das Spektrum des Pc-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>-Clusters (vgl. Abbildung 7.2). Es ist mithin naheliegend, diesen Signalbeitrag vorwiegend als das Resultat heißer Banden eines Porphin-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>-Clusters zu betrachten. Der elektronische

Ursprung des Porphins hingegen bleibt auch unter Zugabe von Wasser zum Trägergas frei von diesem Signalbeitrag. Die Begründung dafür ist in der Energetik und Stoßkinetik der Überschall-expansion zu suchen. Wie in Kapitel 7, Abschnitt 7.2 am Beispiel des Pc-Wasserclusters erläutert, kann dabei innere Energie z.B. in Form von populierten Schwingungsmoden im Cluster verbleiben und zur Beobachtung der heißen Banden im Spektrum führen.

Es stellt sich die Frage, ob es sich bei diesen drei Signalen um elektronische Ursprünge von drei verschiedenen isomeren Porphin-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>-Clustern oder zum Teil um vibronische Resonanzen ein und desselben Wasserclusters handelt. Erstere Möglichkeit würde bedeuten, dass der erste Cluster eine Blauverschiebung von 138.61(3) cm<sup>-1</sup>, der zweite von 286.0(4) cm<sup>-1</sup> und der dritte von 438.2(4) cm<sup>-1</sup> aufweist. Handelt es sich hingegen nur beim ersten Clustersignal um den elektronischen Bandenursprung des Wasserclusters des Porphins, so sind die beiden übrigen Signale bei  $\nu_2$  und  $\nu_3$  den intensivsten vibronischen Banden, die auch im Spektrum des Porphins zu messen sind, zuzuordnen. Diese Interpretation ist mit den vertikalen Pfeilen in Abbildung 9.11 angedeutet. Die Blauverschiebung des Clustersignals beträgt demnach 138.61(3) cm<sup>-1</sup>. Diese Verschiebung ist im Rahmen der Fehlergrenzen auch im zweiten Clustersignal, welches der niederfrequentesten totalsymmetrischen Mode des Porphin-Wasserclusters ( $\nu_{\text{vib}} = 147.53(3)$  cm<sup>-1</sup>, siehe Schwingungsfrequenzen des Porphins in Tabelle 9.1) entspricht, zu beobachten. Das dritte Clustersignal ist dann der energetisch darauffolgenden totalsymmetrischen Schwingungsmode (in Porphin:  $\nu_{\text{vib}} = 302.27(3)$  cm<sup>-1</sup>) zuzuordnen. Die Blauverschiebung dieses Signals beträgt 2.6(5) cm<sup>-1</sup> weniger im Vergleich zur Verschiebung des elektronischen Bandenursprungs in Folge der Clusterbildung. Dieser Unterschied entspricht einer Verringerung des Unterschieds der Schwingungsfrequenzen im elektronischen Grundzustand bzw. elektronisch angeregten Zustand des Porphin-Wasserclusters im Vergleich zum Porphin um 2.6(5) cm<sup>-1</sup>. Die relative Abnahme beläuft sich auf rund 0.9(2) %. Das bedeutet, diese Schwingungsmode wird im S<sub>0</sub>- und S<sub>1</sub>-Zustand unterschiedlich durch die Anlagerung des Wassermoleküls an das Porphin-Molekül beeinflusst. Die Kernbewegungen, die mit den beiden hier betrachteten Moden nach Kozłowski et al. [KJP<sup>+</sup>96] assoziiert sind, wurden bereits im Rahmen der Diskussion von Tabelle 9.1 beschrieben. Demnach entspricht diejenige Mode, deren Schwingungsfrequenz unabhängig von der Wasseranlagerung ist, einer alternierenden Bewegung der protonierten bzw. unprotonierten Pyrrol-Einheiten zum Schwerpunkt hin bzw. davon weg. Im Gegensatz dazu führt das Molekül bei der Mode, welche eine Verringerung der Schwingungsfrequenz im S<sub>1</sub>-Zustand durch die Clusterbildung mit Wasser erfährt, eine gleichförmige Atembewegung des gesamten Porphin-Rings aus. Da die relativen Abstände der drei Wasserclustersignale zu den entsprechenden Schwingungsfrequenzen des Porphin-Moleküls zuordenbar sind, erscheint die Interpretation eines einzelnen elektronischen Ursprungs und dessen vibronischen Resonanzen plausibel. Die Beobachtung eines einzigen elektronischen Bandenursprungs eines Wassercluster ist auch schon bei Pc gemacht worden (siehe Kapitel 7, bzw. [MB87b]). Allerdings mit dem Unterschied, dass der elektronische Bandenursprung des Pc-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>-Clusters rotverschoben ( $\Delta\nu = 67.69(7)$  cm<sup>-1</sup>) zu selbigem des Pc gemessen wurde.

Natürlich stellt sich bei der Untersuchung von Clustern, die aus zwei Molekülen bestehen, die Frage, welche Struktur das molekulare Aggregat aufweist. Um dieser auf den Grund zu gehen, lohnt es sich, das Porphin mit dem Pc zu vergleichen. Für den Pc-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>-Cluster wurden mithilfe der konsekutiven Anwendung von Dichtefunktional (DFT/BP86-D2)- und MP2-Rechnungen mit vergleichsweise kleinem Basissatz (aug-cc-pVDZ) [FSL<sup>+</sup>19]

drei stabile Konstitutionsisomere im elektronischen Grundzustand gefunden. Diese wurden in der Reihenfolge zunehmender relativer Stabilität als Center-unhinged-, Center- und Side-Pocket-Cluster bezeichnet (Strukturen siehe Abbildung 7.1).

Da Pc und Porphin strukturverwandt sind, ist zunächst zu erwarten, dass beide Moleküle auch ähnliche Clusterverbindungen mit kleinen Molekülen wie Wasser eingehen. Beim Vergleich des Kerngerüsts des Pc mit demjenigen des Porphins fällt jedoch auf, dass eine Side-Pocket-Anordnung des Wassers im Porphin-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>-Cluster nicht möglich ist, da das Porphin keine aza-Verbrückungen aufweist und damit keine Wasserstoffbrückenbindungen an dieser Stelle verfügbar sind. Zudem fehlen in Porphin die tetrabutadien-Einheiten, wie sie in der Peripherie des Pc-Rings vorhanden sind. Dadurch bleibt auch deren auf Dispersionswechselwirkung basierende Stabilisierung des Side-Pocket-Clusters aus. Ergo kommen für den Wassercluster des Porphins in Analogie zu den quantenchemischen Rechnungen des Pc-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>-Clusters nur die Center- und die Center-unhinged-Variante infrage. Es ist zu erwarten, dass die energetische Barriere zwischen diesen beiden Konstitutionsisomeren äußerst klein ist, da der Center-Cluster leicht durch Drehung und Verkipfung des Wassermoleküls im Center-unhinged-Cluster erhalten werden kann. Es müssen also keine Wasserstoffbrückenbindungen beim Übergang von cCenter-unhinged- zum Center-Cluster gebrochen werden. Insbesondere unter den vorliegenden Düsenstrahlkonditionen, die auch heiße Banden (siehe oben) und damit ein gewisses Maß an innerer Energie des Clusters erlauben, erscheint die Präsenz des Center-unhinged-Clusterisomers weniger plausibel. Nach diesem Ausschlussverfahren verbleibt folglich als wahrscheinlichstes Konstitutionsisomer des Porphin-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>-Clusters die Center-Konstitution mit zwei Wasserstoffbrückenbindungen zu den unprotonierten Pyrrol-Stickstoffatomen im Porphin-Ring. Diese Zuordnung wird ferner durch die Beobachtung der um 0.9(2) % verringerten Schwingungsfrequenz im S<sub>1</sub>-Zustand einer totalsymmetrischen Schwingungsmode (in Porphin:  $\nu_{\text{vib}} = 302.27(3) \text{ cm}^{-1}$ ) als Folge der Clusterbildung gestützt. Diese Mode entspricht einer kollektiven Kontraktion bzw. Ausdehnung des Porphin-Rings in der Molekülebene (Atembewegung). Aufgrund der Anlagerung des Wassermoleküls in der Center-Anordnung muss zur Ausführung dieser Bewegungsform im Cluster zum einen der H-O-H-Winkel verkleinert bzw. vergrößert werden und zum anderen die Länge der H-Brücken ab- bzw. zunehmen. Außerdem wird durch diese Schwingungsmode die Kavität im Zentrum des Moleküls periodisch verkleinert bzw. vergrößert. Insgesamt führt die Atembewegung des Porphin-Rings im Wassercluster des Porphins also zu einer Auf- und Abbewegung des Wassermoleküls auf der Porphin-Ebene. Dadurch erhöht sich die Masse des schwingenden Systems, was unter der Annahme vernachlässigbarer Unterschiede in den Kraftkonstanten zu einer Verringerung der Schwingungsfrequenz führt. Eine gleichartige Auswirkung der Clusterbildung auf die niederenergetischste totalsymmetrische Mode (in Porphin:  $\nu_{\text{vib}} = 147.53(3) \text{ cm}^{-1}$ ) wurde nicht beobachtet. Im Rahmen der Fehlergrenzen bleibt diese Schwingungsmode von der Anlagerung des Wassermoleküls unberührt. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass sich durch diese Schwingungsbewegung (unprotonierte Pyrrol-Einheiten vom Schwerpunkt weg, protonierte entgegengesetzt) die Größe der Kavität innerhalb des Porphin-Rings nicht merklich verändert, wodurch das Wassermolekül die Auf- und Abbewegung nicht in gleicher Weise wie bei der höherenergetischen Mode durchführen kann und daher die Masse des schwingenden Systems weitestgehend unverändert im Vergleich zu Porphin bleibt.

### 9.3.2 Der Einfluss der Struktur auf die spektrale Verschiebung

Von großem Interesse für die Diskussion der Auswirkungen der Clusterbildung bzw. der Clusterstruktur ist die Betrachtung der spektralen Verschiebung des Clusters im Vergleich zum ungeclusterten Molekül. Diese beträgt für den elektronischen Bandenursprung des Porphin-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>-Clusters  $\Delta\nu = 138.61(3) \text{ cm}^{-1}$  zu größeren Wellenzahlen. Es handelt sich also um eine Blauverschiebung. Eine ebensolche wurde auch in den Fluoreszenzanregungsspektren des Porphin-Ar<sub>1</sub>- und Porphin-Ar<sub>2</sub>-Clusters im Düsenstrahl gefunden (+ 8 cm<sup>-1</sup> und + 13 cm<sup>-1</sup>) [EJBY85]. In der Spektroskopie werden ganz allgemein nur Energiedifferenzen zwischen Energieniveaus anstatt der absoluten Energie eines Systems gemessen. Die Clusterbildung verändert die Energien des S<sub>0</sub>- und S<sub>1</sub>-Zustands. Dieser Vorgang kann als erster Schritt der Solvatisierung eines Moleküls in Lösung und der damit einhergehenden Solvatisierungsenergie betrachtet werden und ist in Abbildung 9.12 schematisch veranschaulicht.

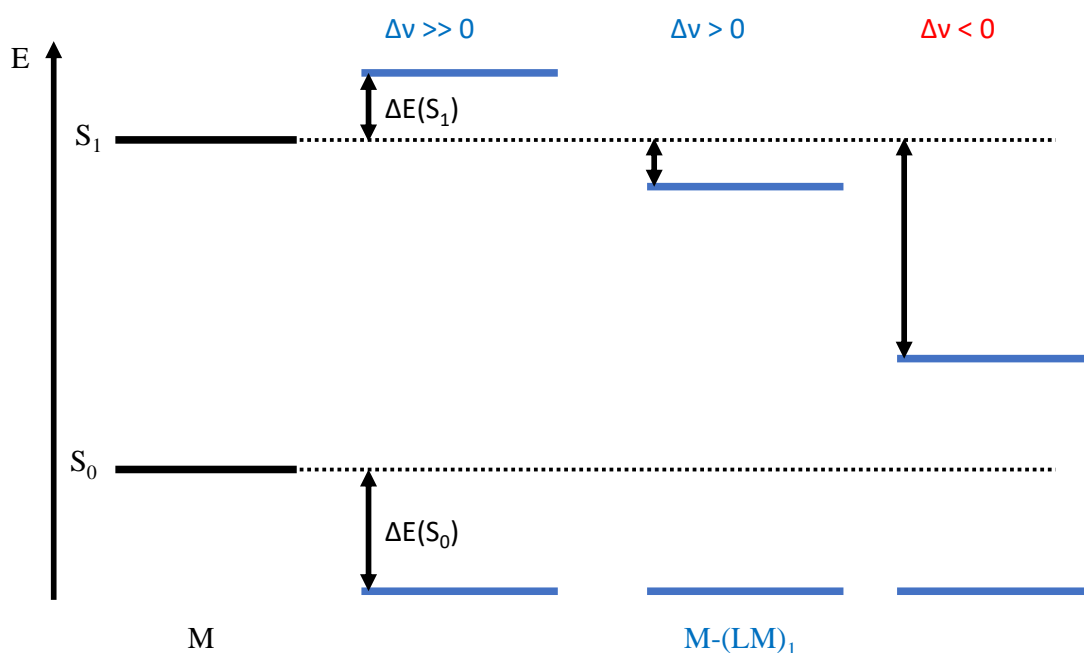


Abbildung 9.12: Schematische Darstellung der beiden niederenergetischsten elektronischen Energieniveaus eines Moleküls (M) und eines Clusters desselben mit einem Atom oder Molekül (LM). Es werden drei Fälle der durch die Clusterbildung induzierten spektralen Verschiebung ( $\Delta\nu$ ) des elektronischen Bandenursprungs anhand der Energiedifferenz ( $\Delta E(S_1)$ ) des jeweiligen elektronischen Zustands des Clusters M-(LM)<sub>1</sub> mit dem Molekül M unterschieden.

Wie aus Abbildung 9.12 ersichtlich ist, wird der S<sub>0</sub>-Zustand immer energetisch abgesenkt, wenn ein stabiler Cluster vorliegt. Allgemein sind für den elektronisch angeregten Zustand des Clusters verschiedene Möglichkeiten der energetischen Lage relativ zum ungeclusterten Molekül denkbar. Wird der S<sub>1</sub>-Zustand des Clusters (M-(LM)<sub>1</sub>) im Vergleich zu M destabilisiert ( $\Delta E(S_1) > 0$ ), so resultiert eine große spektrale Blauverschiebung ( $\Delta\nu \gg 0$ ) des elektronischen Bandenursprungs des Clusters und, je nach energetischer Barriere zwischen dem Cluster und dem freien Molekül, auch eine kurze Lebensdauer bzw. große spektrale Verbreiterung des S<sub>1</sub>-Zustands des Clusters. Liegt der S<sub>1</sub>-Zustand des Clusters



energetisch unterhalb desselben in M ( $\Delta E(S_1) < 0$ ), so sind noch zwei Fälle zu unterscheiden. Einerseits kann der elektronisch angeregte Zustand weniger stark stabilisiert werden als der elektronische Grundzustand ( $|\Delta E(S_1)| < |\Delta E(S_0)|$ ). Dies führt ebenfalls zu einer Blauverschiebung ( $\Delta\nu > 0$ ) des elektronischen Bandenursprungs. In diesem Fall ist kein Einfluss auf die Lebensdauer des S<sub>1</sub>-Zustands des Clusters und damit keine große spektrale Verbreiterung zu erwarten. Übertrifft die Stabilisierungsenergie des elektronisch angeregten Zustands jene des elektronischen Grundzustands ( $|\Delta E(S_1)| > |\Delta E(S_0)|$ ), so ergibt sich eine Rotverschiebung ( $\Delta\nu < 0$ ) des 0<sub>0</sub><sup>0</sup>-Übergangs des Clusters im Vergleich zum ungeclusterten Molekül.

Im vorliegenden Fall entspricht die beobachtete spektrale Blauverschiebung des elektronischen Bandenursprungs des Porphin-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>-Clusters einem größeren Abstand zwischen dem S<sub>0</sub>- und S<sub>1</sub>-Zustand nach der Anlagerung des Wassermoleküls an das Porphin. Die Beobachtung spektral scharfer Signale (elektronischer Ursprung des Wasserclusters und zugehörige vibronische Resonanzen siehe Abbildung 9.11) im Fluoreszenzanregungsspektrum des Porphin-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>-Clusters spricht gegen die oben beschriebene Möglichkeit der Destabilisierung des S<sub>1</sub>-Zustands desselben. Infolgedessen verbleibt die zweite Variante mit  $|\Delta E(S_1)| < |\Delta E(S_0)|$ , wie es mittig ( $\Delta\nu > 0$ ) in Abbildung 9.12 schematisch dargestellt ist, als plausible Erklärung für die Blauverschiebung des Porphin-Wasserclusters.

Es bleibt die Frage zu klären, weshalb der elektronische Bandenursprung des Porphin-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>-Clusters eine Blauverschiebung aufweist, während der elektronische Bandenursprung des Pc-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>-Clusters rotverschoben zu demselben des Pc beobachtet worden ist. Dieses Phänomen soll qualitativ anhand Abbildung 9.13 und der strukturellen Veränderungen des Porphin- bzw. Pc-Rings bei elektronischer Anregung diskutiert werden. Aus der detaillierten Analyse der Rotationssignatur des elektronischen Ursprungs des Porphins in Abschnitt 9.2 wurde abgeleitet, dass sich das Molekül im elektronisch angeregten Zustand senkrecht zur NHHN-Achse streckt und entlang dieser Achse in geringem Maß kontrahiert (vgl. Abbildung 9.8). Durch diese Streckung entlang der b-Hauptträgheitsachse wird also der Abstand der beiden unprotonierten Pyrrol-Stickstoffatome im Vergleich zum elektronischen Grundzustand vergrößert. Dies hat zur Folge, dass die Abstände der beiden Wasserstoffatome des Wassermoleküls zu ebenjenen Stickstoffatomen zunehmen. Die Vergrößerung der N:::H-Bindungslängen (::: entspricht Wasserstoffbrückenbindung, vgl. Tabelle 3 in [FSL<sup>+</sup>19]) geht mit einer Schwächung der Wasserstoffbrückenbindungen einher. Daraus resultiert die geringere Stabilisierungsenergie des Porphin-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>-Clusters im elektronisch angeregten Zustand verglichen mit dem elektronischen Grundzustand und damit die Blauverschiebung des elektronischen Bandenursprungs des Porphin-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>-Clusters bezüglich desselben des Porphins.

Diese Argumentation ist auf der linken Seite der Abbildung 9.13 schematisch dargestellt. Dort ist der mittlere Teil ( $\Delta\nu > 0$ ) von Abbildung 9.12, der an die Charakteristika des Porphin-Wasserclusters adaptiert wurde, zu sehen. Die aus der Clusterbildung resultierenden Stabilisierungsenergien ( $\Delta E(S_0/1)$  in Abbildung 9.12) des S<sub>0</sub>- und des S<sub>1</sub>-Zustands sind nochmals unterteilt in  $\Delta E(S_0/1)_{\text{Pol}}$  (rote Doppelpfeile) und  $\Delta E(S_0/1)_{\text{H-Brücken}}$  (grüne Doppelpfeile). Damit wird qualitativ angedeutet, welchen Einfluss sowohl Wechselwirkungen (Debye-Wechselwirkung und London-Dispersion), die auf den Polarisierbarkeiten des jeweiligen Zustands des Porphins und des Wassermoleküls beruhen, als auch Wasserstoffbrückenbindungen auf den S<sub>0</sub>- und S<sub>1</sub>-Zustand des Porphins bei der Clusterbildung mit Wasser haben können. Im elektronischen Grundzustand ist zu erwarten, dass der Hauptteil der Stabilisierungsenergie aus den beiden H-Brücken der Center-Konstitution resultiert.

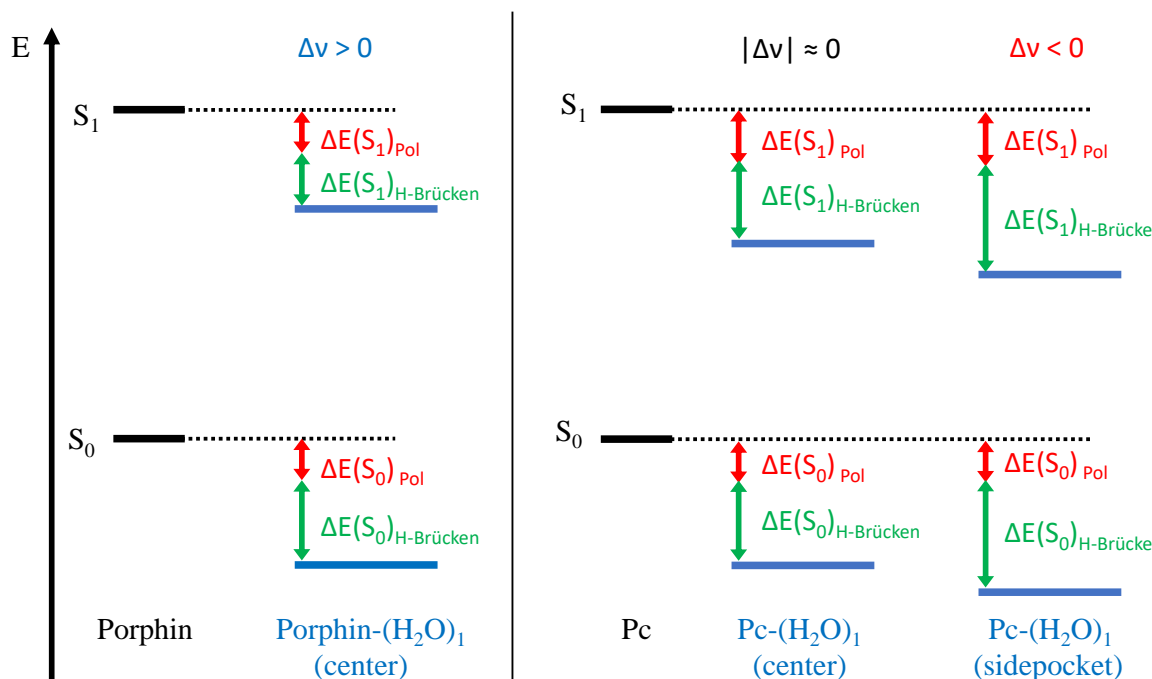


Abbildung 9.13: Energieniveauschema des Porphins (link) bzw. Pc (rechts) und deren Wassercluster.  $\Delta\nu$  bezeichnet die spektrale Verschiebung des elektronischen Bandenursprungs des Clusters im Vergleich zum ungeclusterten Molekül. Die Doppelpfeile deuten die Beiträge zur Energieverschiebung durch die Clusterbildung in  $S_0$  und  $S_1$  aufgrund von Polarisierbarkeitseffekten (rot, z.B.  $\Delta E(S_0)_{\text{Pol}}$ ) und Wasserstoffbrückenbindungen (grün,  $\Delta E(S_0)_{\text{H-Brücke}}$ ) an.

Im elektronisch angeregten Zustand bleibt der Beitrag von  $\Delta E_{\text{Pol}}$  nahezu unverändert zum elektronischen Grundzustand ( $\Delta E(S_1)_{\text{Pol}} \approx \Delta E(S_0)_{\text{Pol}}$ ), da sich auch die Polarisierbarkeit des Porphins bei elektronischer Anregung allenfalls marginal ändert [FE13a, FE13b]. Wie oben beschrieben, ergibt die Strukturänderung des Porphin-Rings beim Übergang von  $S_0$  nach  $S_1$  eine Schwächung der beiden Wasserstoffbrückenbindungen des Wassermoleküls an die unprotonierten Pyrrol-Stickstoffatome des Porphins. Daher ist  $\Delta E(S_1)_{\text{H-Brücken}} < \Delta E(S_0)_{\text{H-Brücken}}$ . Dieses qualitative Bild resultiert in Summe also eine im Vergleich zum elektronischen Grundzustand geringere Stabilisierungsenergie des elektronisch angeregten Zustands im Wassercluster des Porphins. Setzt man  $\Delta E(S_1)_{\text{Pol}} = \Delta E(S_0)_{\text{Pol}}$  voraus, so entspricht der Unterschied  $\Delta E(S_1)_{\text{H-Brücken}} - \Delta E(S_0)_{\text{H-Brücken}}$  genau der experimentell beobachteten Blauverschiebung des elektronischen Bandenursprungs des Porphin-( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>1</sub>-Clusters von  $\Delta\nu = 138.61(3) \text{ cm}^{-1}$ . Wird weiterhin angenommen, dass die Stabilisierungsenergie des Porphin-( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>1</sub>-Clusters im elektronischen Grundzustand ähnlich groß wie jene des Pc-( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>1</sub>-Clusters (ca.  $2000 \text{ cm}^{-1}$  [FSL<sup>+</sup>19]) ist, so verringert die Strukturänderung des Porphin-Rings bei elektronischer Anregung die Stabilisierungsenergie des  $S_1$ -Zustands durch die beiden Wasserstoffbrückenbindungen um rund  $\frac{139 \text{ cm}^{-1}}{2000 \text{ cm}^{-1}} \approx 7 \%$ . Dieser Wert ist mit künftigen experimentellen sowie theoretischen Untersuchungen des Porphin-Wasserclusters und ähnlicher Systeme zu vergleichen.

Eine weitere experimentelle Manifestation der Zuordnung des Porphin-( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>1</sub>-Clusters zur Center-Anordnung resultiert aus der Beobachtung einer Rotationsignatur im

elektronischen Bandenursprung desselben. Abbildung 9.14 zeigt den elektronischen Bandenursprung des Porphin-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>-Clusters (blau) in Überlagerung mit demselben des Porphins (schwarz) mit relativer Wellenzahlenachse. Daraus wird ersichtlich, dass beide Signale einen Intensitätsdip in der Bandenmitte und damit eine nahezu identische spektrale Bandenform aufweisen. Diese spektrale Signatur resultiert aus der Aufspaltung des Q-Zweigs (vgl. Analyse des hochaufgelösten elektronischen Bandenursprungs von Pc und Porphin) und weist damit auf zugrunde liegende Rotationsbanden hin. Aufgrund der extrem niedrigen Zählraten der Signale in den Fluoreszenzanregungsspektren des Porphins und damit auch des Porphin-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>-Clusters konnten diese Messungen nur ohne Verwendung eines Skimmers bei niedriger spektraler Auflösung durchgeführt werden. Die Beobachtung einer sehr ähnlichen spektralen Bandenform des 0<sub>0</sub><sup>0</sup>-Übergangs steht im Gegensatz zu den oben dargelegten Unterschieden in derselben zwischen Pc und dem Pc-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>-Cluster (vgl. Abbildung 7.4). Dies deutet erneut auf eine verschiedene Geometrie der beiden Cluster (Porphin-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>: Center-Cluster, Pc-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>: Side-Pocket-Cluster) hin.

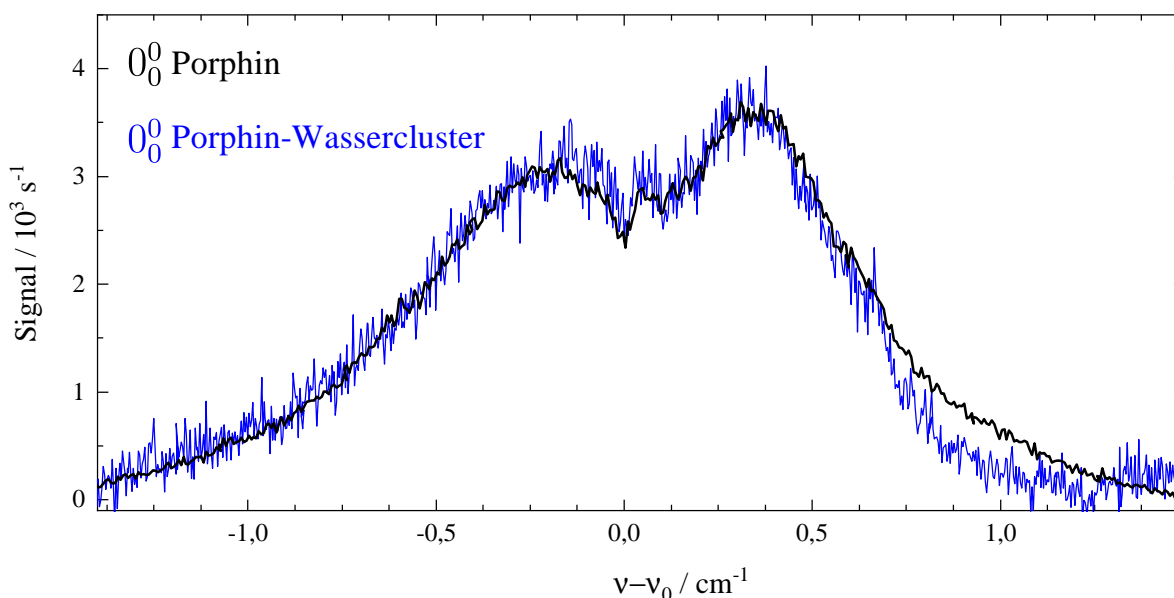


Abbildung 9.14: Elektronischer Bandenursprung des Porphin-Wasserclusters (blau,  $\nu_0 = 16456.84 \text{ cm}^{-1}$ ) und des Porphins (schwarz,  $\nu_0 = 16318.23 \text{ cm}^{-1}$ ) mit höherer spektraler Auflösung. Die Messung des Porphin-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>-Clusters wurde mit einer Akkumulationszeit von 5 Sekunden pro Messpunkt durchgeführt. Die Signalintensitäten wurden durch 5 geteilt, untergrundkorrigiert und für den Überlapp mit dem Spektrum des Porphins (ebenfalls untergrundkorrigiert) mit dem Faktor 19 multipliziert.

$P_{\text{Ar}+\text{H}_2\text{O}} = 230 \text{ mbar}$ ,  $T_{\text{D}} = 258 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $I_{\text{L}} = 300 \text{ mW}$  (Porphin) bzw.  $350 \text{ mW}$  (Porphin-Wassercluster),  $d_{\text{D}} \approx 240 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $\Delta x_{\text{DL}} = 24 \text{ mm}$ ,  $\Delta\nu = 200 \text{ MHz}$ , ohne Skimmer, mit RG665-Filter.

Es ist aufschlussreich, die Argumentation mit spektralen Verschiebungsbeiträgen, wie auf der linken Seite der Abbildung 9.13 bemüht, auf den Pc-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>-Cluster auszuweiten und mit den Ergebnissen aus Kapitel 7 zu verknüpfen. Dies ist im rechten Teil von Abbildung 9.13 veranschaulicht. Dort werden zunächst die beiden Cluster-Isomere der Center-

und der Side-Pocket-Anordnung unterschieden. Die Center-unhinged-Anordnung wird als instabil unter den vorliegenden Düsenstrahlkonditionen angenommen. Für den Pc-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>-Cluster in der Center-Anordnung ergibt sich hinsichtlich der Stabilisierungsenergien der beiden elektronischen Zustände durch die Wasserstoffbrückenbindungen ein qualitativ ähnliches Bild wie für den Porphin-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>-Cluster ( $\Delta E(S_1)_{\text{H-Brücken}} < \Delta E(S_0)_{\text{H-Brücken}}$ ), da sowohl Pc als auch Porphin analoge Strukturänderungen bei elektronischer Anregung aufweisen (siehe Abbildungen 5.26 bzw. 9.8). Für Pc ist jene weniger ausgeprägt, was einen geringeren Einfluss auf die zugehörigen Stabilisierungsenergien bedingen kann. Daher ist vermutlich auch der Unterschied zwischen  $\Delta E(S_1)_{\text{H-Brücken}}$  und  $\Delta E(S_0)_{\text{H-Brücken}}$  geringer. Dieser Verringerung der Stabilisierungsenergie durch die Wasserstoffbrückenbindungen im S<sub>1</sub>-Zustand wirkt die Vergrößerung von  $|\Delta E(S_1)_{\text{Pol}}|$  aufgrund der Zunahme der Polarisierbarkeit des Pc nach elektronischer Anregung (vgl. auch spektrale Rotverschiebung des Pc-He<sub>1</sub>-Clusters aus Abbildung 5.7 und Pc-Ar<sub>1</sub>-Clusters aus Abbildung 5.4) entgegen. Je nach Verhältnis der Stabilisierungsenergien aufgrund von Polarisierbarkeits- und Wasserstoffbrücken-Wechselwirkungen ergäbe sich somit eine kleine spektrale Blau- oder Rotverschiebung für den Pc-Wassercluster in der Center-Anordnung.

Auf der rechten Seite der Abbildung 9.13 sind die Beiträge zur Stabilisierungsenergie der beiden elektronischen Zustände des Pc-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>-Clusters in der Side-Pocket-Anordnung schematisch präsentiert. Daraus wird ersichtlich, dass gemäß den quantenchemischen Rechnungen in [FSL<sup>+</sup>19] der S<sub>0</sub>-Zustand energetisch unterhalb desselben in der Center-Anordnung liegt und somit das thermodynamisch stabilste Cluster-Isomer darstellt. Weiterhin gilt  $|\Delta E(S_1)_{\text{Pol}}| > |\Delta E(S_0)_{\text{Pol}}|$ , wie für das Center-Isomer des Pc-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>-Clusters. Allerdings ist hier  $\Delta E(S_1)_{\text{H-Brücke}} = \Delta E(S_0)_{\text{H-Brücke}}$ , da zu erwarten ist, dass die Wasserstoffbrückenbindung des Wassermoleküls an das aza-verbrückende Stickstoffatom des Pc-Rings kaum merklich von der Strukturänderung des Pc-Rings bei elektronischer Anregung beeinflusst wird. Infolgedessen ergibt sich für die Side-Pocket-Anordnung des Pc-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>-Clusters eine spektrale Rotverschiebung, welche maßgeblich von der Differenz der Polarisierbarkeiten der beiden elektronischen Zustände des Pc bestimmt wird. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse in Kapitel 7, vor dem Hintergrund obiger Beobachtungen am Porphin-Wassercluster und den Überlegungen in den Abbildungen 9.12 sowie 9.13, stützt daher die experimentelle Beobachtung einer Rotverschiebung des elektronischen Bandenursprungs des Pc-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>-Clusters im Molekularstrahl die Zuordnung desselben zur Side-Pocket-Anordnung.

In diesem Kapitel wurde das Fluoreszenzanregungsspektrum des Porphins und des Porphin-Wasserclusters im Molekularstrahl diskutiert. Die Analyse des Porphins konzentrierte sich auf die hochaufgelöste Rotationssignatur des elektronischen Bandenursprungs. Dieses Maß an spektraler Auflösung wurde zum ersten Mal in vorliegender Arbeit erzielt. Daraus konnten mithilfe des CARF-Verfahrens Informationen über die Rotationskonstanten des Porphin-Moleküls in S<sub>0</sub> und S<sub>1</sub> erhalten werden. Weiterhin wurde ein überraschend großer Winkel des Übergangsdipolmoments zur a-Hauptträgheitsachse gefunden. Der Vergleich der experimentellen Rotationskonstanten mit theoretischen Vorhersagen zeigt, dass die CC2-Näherungsmethode das experimentelle Ergebnis besser als DFT/B3LYP wiedergibt. Allerdings bestehen weiterhin signifikante Diskrepanzen, welche sich deutlich in der Simulation der Rotationssignatur des Porphins aus quantenchemischen Rechnungen äußern. Die vorgestellten experimentellen Beobachtungen eignen sich somit als präziser Anhaltspunkt für die Evaluierung quantenchemischer Berechnungsansätze. Schließlich wurden die Resultate bezüglich der Kreiselnatur des Porphins und des Pc sowie der elektronischen Anregung beider Moleküle in Beziehung gesetzt. Dabei wurde

dargelegt, wie sich deren chemische und elektronische Strukturverwandschaft sowohl in der Reaktion des Kerngerüsts auf elektronische Anregung als auch im Hinblick auf die Lage des Übergangsdipolmoments im Hauptträgheitsachsensystem des Moleküls niederschlägt. Der Vergleich mit Pc offenbart, dass sich Porphin als flexibler bei elektronischer Anregung erweist und eine stärkere Beimischung von b-Typ-Übergängen zum elektronischen Bandenursprung vorliegt. Zuletzt zeigte die Analyse des Porphin-Wasserclusters in Abschnitt 9.3 eine ungewöhnlich große spektrale Blauverschiebung des elektronischen Bandenursprungs von 138.61(3) cm<sup>-1</sup> im Vergleich zu selbigem des Porphins. Mithilfe der Beziehung zwischen den drei Konstitutionsisomeren des Pc-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>-Clusters, welche quantenchemischen Rechnungen entstammen [FSL<sup>+</sup>19], und den strukturellen Gegebenheiten des Porphins sowie der Betrachtung des Einflusses der Clusterbildung auf die Schwingungsfrequenzen des Porphins wurde der Porphin-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>-Cluster der Center-Konstitution zugeordnet. Dabei liegt der Schwerpunkt des Wassermoleküls über dem Schwerpunkt des Porphins und bildet zwei Wasserstoffbrückenbindungen zu den unprotonierten Pyrrol-Stickstoffatomen des Porphins. Anhand der strukturellen Veränderung des Porphin-Rings bei elektronischer Anregung wurde eine qualitative Erklärung der Blauverschiebung des Porphin-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>-Clusters vorgestellt. Quantitative Ergebnisse dazu sind in künftigen theoretischen Auseinandersetzungen mit solchen Systemen aus quantenchemischen Rechnungen des elektronischen Grundzustands und insbesondere des elektronisch angeregten Zustands des Porphin-Wasserclusters zu erwarten. Zuletzt wurde im Zuge des Vergleichs der Strukturen des Porphin-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>-Clusters mit derjenigen des Pc-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>-Clusters anhand charakteristischer Merkmale (Verschiebung, Bandenform) in den experimentellen Spektren die Verschiedenheit der zugrunde liegenden Clustergeometrien (Porphin-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>: Center-Anordnung und Pc-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>: Side-Pocket-Anordnung) herausgearbeitet.



## 10 Fazit

In der vorliegenden Arbeit wurden hochaufgelöste Fluoreszenzanregungsspektren des Pc, AlClPc und Porphins sowie des Pc-Wasserclusters im Molekularstrahl gemessen. Dabei konnte zum ersten Mal experimenteller Zugang zu den Rotationsfreiheitsgraden all dieser Moleküle und des van-der-Waals-Clusters erhalten werden. Dies äußerte sich in Form von partiell aufgelösten Banden der freien Rotation in elektronischen und vibronischen Anregungen. Darüber hinaus wurden Pc, AlClPc und der Pc-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>-Cluster mittels Stark-Spektroskopie untersucht. Weiterhin wurden Signale der Helium- und Argon-Cluster des Pc, AlClPc und des Pc-Wasserclusters beobachtet und anhand deren spektralen Verschiebungen Hinweise auf die zugrunde liegende Struktur erhalten. Bislang war davon einzig der Pc-Argon-Cluster in der Literatur bekannt [CYK00]. Zuletzt wurden auch Signale des Porphin-Wasser-Clusters in der Gasphase gefunden.

Mithilfe eigens programmierter Analysesoftware, welche vom CARF-Verfahren inspiriert ist, konnten sowohl für Pc als auch für Porphin präzise Strukturinformationen im elektronischen Grundzustand sowie im elektronisch angeregten Zustand aus der hochaufgelösten Rotationssignatur am jeweiligen elektronischen Bandenursprung gewonnen werden. Dabei wurde überraschenderweise in beiden Systemen ein signifikanter Winkel des Übergangsdipolmoments zur coplanaren NHHN-Achse (a-Hauptträgheitsachse bzw. x-Achse) gefunden, welcher auf Beimischungen anderer elektronischer Zustände, wie beispielsweise des Q<sub>y</sub>-Zustands, zum Q<sub>x</sub>-Zustand hindeutet. Diese Ergebnisse wurden aktuellen quantenchemischen Rechnungen aus der Literatur gegenübergestellt. Es konnte somit entgegen der gängigen Lehrmeinung demonstriert werden, dass auch die Untersuchung der Rotationsfreiheitsgrade solch großer Systeme, trotz der damit einhergehenden experimentellen und analytischen Herausforderungen, zu wertvollen Informationen über deren Struktur und Dynamik in den beteiligten elektronischen Zuständen führen kann.

Die Betrachtung der spektroskopischen Signaturen des Pc-Wasserclusters und der Vergleich mit quantenchemischen Rechnungen [FSL<sup>+</sup>19], welche drei Strukturisomere (Side-Pocket, Center, Center-unhinged) desselben in der Gasphase postulierten, legen nahe, dass der Pc-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>-Cluster als Side-Pocket-Strukturisomer in der Gasphase vorliegt. Insbesondere die Informationen über die spektrale Verschiebung des 0<sub>0</sub><sup>0</sup>-Übergangs des Porphin-Wasserclusters, welcher kein Side-Pocket-Isomer aufweist, relativ zum elektronischen Bandenursprung des Porphins waren in diesem Zusammenhang äußerst aufschlussreich. Dabei konnte jedoch bisher noch keine aussagekräftige Simulation der Rotationssignatur am elektronischen Bandenursprung des Pc-Wasserclusters erzielt werden. Das kann einerseits auf den Einfluss von Dehnungskonstanten hindeuten. Andererseits wären hier auch ausgeprägte Strukturänderungen, zum Beispiel eine Umlagerung des Wassermoleküls, bei elektronischer Anregung des Pc-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>-Clusters denkbar. Die Messungen unter Einfluss eines äußeren elektrischen Felds zeigten deutliche spektrale Signaturen eines Stark-Effekts 1. Ordnung des Pc-Wasserclusters in der Gasphase.

Im hochauflösenden Fluoreszenzanregungsspektrum des AlClPc konnten erstmals spektral isolierte vibronische Banden aufgezeichnet werden. Damit war es möglich, die Zuordnung derselben neu zu bewerten. Außerdem wurde die hochaufgelöste Rotationsssi-

gnatur am elektronischen Bandenursprung und der ersten vibronischen Anregung der Schmetterlings-Mode des AlClPc gemessen. Auch hier konvergierte die CARF-Analyse am  $0_0^0$ -Übergang bislang nicht zu einer mit dem Experiment übereinstimmenden Simulation. Im Verbund mit der Betrachtung der vibronischen Banden gibt es mehrere Hinweise darauf, dass dem AlClPc im elektronisch angeregten Zustand eine ausgeprägte Strukturänderung widerfährt. Mögliche Mechanismen sind die Jahn-Teller-Verzerrung oder vibronische Kopplungen (z.B. Herzberg-Teller-Kopplung).

Schließlich wurde die hier angestellte Interpretation der Ergebnisse hochauflösender elektronischer Spektroskopie in der Gasphase auf ebensolche, bereits bekannte Messungen in superflüssigen Heliumtröpfchen übertragen. So konnte beispielsweise gezeigt werden, dass die Dissipation von Schwingungsenergie im elektronisch angeregten Zustand des Pc in das Heliumtröpfchen wesentlich schneller ist als IVR. Im Falle des AlClPc wurde die in superflüssigen Heliumtröpfchen beobachtete doppelte Peakserie, deren jeweils intensivste Signale auch in der Gasphase zu finden sind, mit einer  $^{13}\text{C}$ -Isotopenvariante des AlClPc in Verbindung gebracht, anstatt der Interpretation als Variante des Solvatkomplexes des AlClPc, wie zuvor vermutet. Das Hauptaugenmerk wurde auf die Interpretation der tröpfchengrößenabhängigen Linienform am elektronischen Bandenursprung des Pc in superflüssigen Heliumtröpfchen gelegt. Dabei gelang es, mithilfe einer systematischen Analysestrategie, welche sich eines empirischen Linienformmodells und Rotatormodellen des Pc-Solvatkomplexes in Heliumtröpfchen basierend auf PIMC-Rechnungen des Systems [WHKW05] und der Struktur des Pc [ZLMD21] in Übereinstimmung mit den hier vorgestellten Gasphasenmessungen bediente, die tröpfchengrößenabhängige Linienform quantitativ zu beschreiben. Aus dem so optimierten Rotatormodell des Pc-Solvatkomplexes wurden Informationen über dessen Struktur und Dynamik bei elektronischer Anregung des Pc-Chromophors abgeleitet. Diese Ergebnisse tragen anschaulich zum Verständnis der Mikrosolvatation des Pc in superflüssigen Heliumtröpfchen bei. Sie zeigen außerdem, wie das Wechselspiel zwischen den Informationen über ein Molekül in der Gasphase und in Heliumtröpfchen zu neuen Erkenntnissen über die Wechselwirkung von superflüssigen Heliumtröpfchen mit dem eingebetteten Molekül führt.

Die im Rahmen dieser Arbeit dargelegten Ergebnisse eröffnen interessante Perspektiven für künftige Bemühungen. In diesem Zusammenhang ist die Analyse der hochaufgelösten Rotationssignaturen des Pc-Wasserclusters und des AlClPc zu nennen. Diese muss gegebenenfalls unter Berücksichtigung von Zentrifugalaufweitung und etwaigen Verzerrungen der Molekülgeometrie im elektronisch angeregten Zustand erfolgen. Die Unterstützung dieses Vorhabens mit quantenchemischen Rechnungen, insbesondere der elektronisch angeregten Zustände, kann erste Anhaltspunkte für die Bedeutung dieser Effekte geben. Außerdem wäre es spannend zu sehen, ob beispielsweise mithilfe evolutionärer Algorithmen nach dem Vorbild von W. L. Meerts und M. Schmitt [MS06, SM11] neue Erkenntnisse über diese komplexen Systeme erhalten werden können. In Verbindung mit den hier durchgeführten Stark-spektroskopischen Untersuchungen an AlClPc und dem Pc-Wassercluster, die dann unter Zuhilfenahme weitaus größerer Computerressourcen ebenfalls zu simulieren sind, könnte daraus ein detailliertes Bild der elektronischen und geometrischen Eigenschaften dieses Moleküls bzw. des van-der-Waals-Clusters im  $S_0$ - und  $S_1$ -Zustand entstehen. Von theoretischer Seite wäre es im Lichte der hier gezeigten Gasphasenmessungen interessant, quantenchemische Rechnung am Porphin-Wasser-System durchzuführen, um etwaige Strukturisomere desselben mit denen des Pc-Wasserclusters zu vergleichen. Zuletzt ergeben sich aus der Betrachtung der hochauflösenden Spektroskopie des AlClPc neue reizvolle Probleme im Hinblick auf andere Metall-Phthalocyane, wie MgPc, ZnPc



---

oder auch FePc et cetera. Mithilfe des hier eingesetzten experimentellen Aufbaus wäre beispielsweise möglich, die Bindung von Kohlenmonoxid an ein Häm-artiges Molekül (FePc) frei von Störungen durch die Umgebung zu untersuchen und somit auch Fragestellungen mit Anwendungen in der Biologie zu betrachten.

Die Anwendung hochauflösender elektronischer Spektroskopie auf große Moleküle kann somit einen bedeutenden Beitrag zum Verständnis der Struktur und Dynamik dieser Systeme in der Gasphase und in superflüssigen Heliumtröpfchen leisten.



# Literaturverzeichnis

- [AEJ80] A. Amirav, U. Even, and J. Jortner. Cooling of large and heavy molecules in seeded supersonic beams. *Chemical Physics*, 51(1-2):31–42, 1980.
- [AEJ81] A. Amirav, U. Even, and J. Jortner. Energetics and intramolecular dynamics of the isolated ultracold tetracene molecule in its first excited singlet state. *The Journal of Chemical Physics*, 75(8):3770–3793, 1981.
- [AÉKB15] W. Auwärter, D. Écija, F. Klappenberger, and J. V. Barth. Porphyrins at interfaces. *Nature chemistry*, 7(2):105–120, 2015.
- [APB15] F. Ancilotto, M. Pi, and M. Barranco. Vortex arrays in nanoscopic superfluid helium droplets. *Physical Review B*, 91(10):100503, 2015.
- [Bat00] A. R. Battersby. Tetrapyrroles: the pigments of life. *Natural Product Reports*, 17(6):507–526, 2000.
- [BE79] V. E. Bondybey and J. H. English. Spectra of the H<sub>2</sub>-phthalocyanine in low-temperature matrixes. *Journal of the American Chemical Society*, 101(13):3446–3450, 1979.
- [BEJL92] N. Ben-Horin, U. Even, J. Jortner, and S. Leutwyler. Spectroscopy and nuclear dynamics of tetracene–rare–gas heteroclusters. *The Journal of Chemical Physics*, 97(8):5296–5315, 1992.
- [BHH07] V. Bendkowsky, E. Heinecke, and A. Hese. High-resolution laser spectroscopy on the S<sub>1</sub>← S<sub>0</sub>-transition of jet-cooled anthracene: Rotational structure and Stark effect. *The Journal of Chemical Physics*, 127(22):224306, 2007.
- [BJ83] B.H. Bransden and C.J. Joachain. *Physics of Atoms and Molecules*. Pearson Education. Longman, 1983.
- [BJ12] P. R. Bunker and P. Jensen. *Molecular symmetry and spectroscopy*, volume 46853. NRC research press, second edition, 2012.
- [BKN<sup>+</sup>90] H. Buchenau, E. L. Knuth, J. Northby, J. P. Toennies, and C. Winkler. Mass spectra and time of flight distributions of helium cluster beams. *The Journal of Chemical Physics*, 92(11):6875–6889, 1990.
- [BL60] A. Bree and L. E. Lyons. 1002. The intensity of ultraviolet-light absorption by monocrystals. Part IV. Absorption by naphthacene of plane-polarized light. *Journal of the Chemical Society*, pages 5206–5212, 1960.
- [BLS84] E. R. Bernstein, K. Law, and M. Schauer. Molecular jet study of aniline–helium van der Waals molecules and aniline radiationless relaxation in the <sup>1</sup>B<sub>2</sub> excited electronic state. *The Journal of Chemical Physics*, 80(1):207–220, 1984.

- [BMSK96] G. Berden, L. W. Meerts, M. Schmitt, and K. Kleinermanns. High resolution UV spectroscopy of phenol and the hydrogen bonded phenol-water cluster. *The Journal of Chemical Physics*, 104(3):972–982, 1996.
- [BO27] M. Born and R. Oppenheimer. Zur Quantentheorie der Molekeln. *Annalen der Physik*, 389(20):457–484, 1927.
- [BS90] D. M. Brink and S. Stringari. Density of states and evaporation rate of helium clusters. *Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters*, 15(3):257–263, 1990.
- [BSL<sup>+</sup>13] N. B. Brauer, S. Smolarek, E. Loginov, D. Mateo, A. Hernando, M. Pi, M. Barranco, W. J. Buma, and M. Drabbels. Critical Landau Velocity in Helium Nanodroplets. *Physical Review Letters*, 111:153002, 2013.
- [BTN91] H. Buchenau, J. P. Toennies, and J. A. Northby. Excitation and ionization of <sup>4</sup>He clusters by electrons. *The Journal of Chemical Physics*, 95(11):8134–8148, 1991.
- [BZL75] R. A. Beyer, P. F. Zittel, and W. C. Lineberger. Relaxation in the <sup>1</sup>A<sub>u</sub> state of glyoxal. I. Collision-free lifetimes of single vibrational levels. *The Journal of Chemical Physics*, 62(10):4016–4023, 1975.
- [CAB<sup>+</sup>17] F. Coppens, F. Ancilotto, M. Barranco, N. Halberstadt, and M. Pi. Capture of Xe and Ar atoms by quantized vortices in <sup>4</sup>He nanodroplets. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19(36):24805–24818, 2017.
- [CDF<sup>+</sup>06] M. Y. Choi, G. E. Douberly, T. M. Falconer, W. K. Lewis, C. M. Lindsay, J. M. Merritt, P. L. Stiles, and R. E. Miller. Infrared spectroscopy of helium nanodroplets: novel methods for physics and chemistry. *International Reviews in Physical Chemistry*, 25(1-2):15–75, 2006.
- [CHK44] P. C. Cross, R. M. Hainer, and G. W. King. The asymmetric rotor II. Calculation of dipole intensities and line classification. *The Journal of Chemical Physics*, 12(6):210–243, 1944.
- [CLSS01] C. Callegari, K. K. Lehmann, R. Schmied, and G. Scoles. Helium nanodroplet isolation rovibrational spectroscopy: Methods and recent results. *The Journal of Chemical Physics*, 115(22):10090–10110, 2001.
- [Cri09] D. L. Crittenden. A systematic CCSD (T) study of long-range and noncovalent interactions between benzene and a series of first-and second-row hydrides and rare gas atoms. *The Journal of Physical Chemistry A*, 113(8):1663–1669, 2009.
- [CYK00] S. H. Cho, M.-Y. Yoon, and S. K. Kim. Spectroscopy and energy disposal dynamics of phthalocyanine–Ar<sub>n</sub> (n=1,2) complexes generated by hyperthermal pulsed nozzle source. *Chemical Physics Letters*, 326(1):65 – 72, 2000.
- [DCB<sup>+</sup>17] S. R. Domingos, A. Cnossen, W. J. Buma, W. R. Browne, B. L. Feringa, and M. Schnell. Cold Snapshot of a Molecular Rotary Motor Captured by High-Resolution Rotational Spectroscopy. *Angewandte Chemie*, 129(37):11361–11364, 2017.

- [DD40] B. T. Darling and D. M. Dennison. The Water Vapor Molecule. *Physical Review*, 57:128–139, 1940.
- [Dem00] W. Demtröder. Linienbreiten und Profile von Spektrallinien. In *Laserspektroskopie*, pages 47–75. Springer, 2000.
- [Dem13] W. Demtröder. *Molekülphysik: theoretische Grundlagen und experimentelle Methoden*. Oldenbourg Wissenschaftsverlag Verlag, 2013.
- [DF87] W. Demtröder and H.-J. Foth. Molekülspektroskopie in kalten Düsenstrahlen. *Physikalische Blätter*, 43(1):7–13, 1987.
- [DG53] M. Danos and S. Geschwind. Broadening of microwave absorption lines due to wall collisions. *Physical Review*, 91(5):1159, 1953.
- [DNSM<sup>+</sup>20] B. Doppagne, T. Neuman, R. Soria-Martinez, L. E. P. López, H. Bulou, M. Romeo, S. Berciaud, F. Scheurer, J. Aizpurua, and G. Schull. Single-molecule tautomerization tracking through space- and time-resolved fluorescence spectroscopy. *Nature Nanotechnology*, 15(3):207–211, 2020.
- [Dou22] G. E. Douberly. Infrared Spectroscopy of Molecular Radicals and Carbenes in Helium Droplets. In A. Slenczka and J. P. Toennies, editors, *Molecules in Superfluid Helium Nanodroplets: Spectroscopy, Structure, and Dynamics*, volume 145 of *Topics in Applied Physics*, pages 155–177. Springer International Publishing Cham, 2022.
- [DS01] B. Dick and A. Slenczka. Inhomogeneous line shape theory of electronic transitions for molecules embedded in superfluid helium droplets. *The Journal of Chemical Physics*, 115(22):10206–10213, 2001.
- [DWP98] P. N. Day, Z. Wang, and R. Pachter. Calculation of the structure and absorption spectra of phthalocyanines in the gas-phase and in solution. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 455(1):33–50, 1998.
- [DZH91] B. Dick, E. Zinghar, and Y. Haas. Spectral hole-burning of tetracene and tetracene-argon complexes in a supersonic jet. *Chemical Physics Letters*, 187(6):571–578, 1991.
- [EAHJ01] U. Even, I. Al-Hroub, and J. Jortner. Small He clusters with aromatic molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 115(5):2069–2073, 2001.
- [EDGA71] L. Edwards, D. H. Dolphin, M. Gouterman, and A. D. Adler. Porphyrins XVII. Vapor absorption spectra and redox reactions: Tetraphenylporphins and porphin. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 38(1):16 – 32, 1971.
- [EEGS66] D. Eastwood, L. Edwards, M. Gouterman, and J. Steinfeld. Spectra of porphyrins: Part VII. Vapor absorption and emission of phthalocyanines. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 20(4):381–390, 1966.
- [EG70] L. Edwards and M. Gouterman. Porphyrins: XV. Vapor absorption spectra and stability: Phthalocyanines. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 33(2):292 – 310, 1970.

- [EHN05] M. Ehara, J. Hasegawa, and H. Nakatsuji. SAC-CI method applied to molecular spectroscopy. In C. E. Dykstra, G. Frenking, K. S. Kim, and G. E. Scuseria, editors, *Theory and Applications of Computational Chemistry*, chapter 39, pages 1099–1141. Elsevier, Amsterdam, 2005.
- [EJ82] U. Even and J. Jortner. Isolated ultracold porphyrins in supersonic expansions. III. Free-base porphine. *The Journal of Chemical Physics*, 77(9):4391–4399, 1982.
- [EJBY85] U. Even, J. Jortner, and Z. Berkovitch-Yellin. Electronic excitations of the free-base porphine–Ar van der Waals complex. *Canadian journal of chemistry*, 63(7):2073–2080, 1985.
- [EMJ82] U. Even, J. Magen, and J. Jortner. Laser spectroscopy of the isolated ultracold free-base porphin. *Chemical Physics Letters*, 88(2):131–134, 1982.
- [FE13a] R. Fukuda and M. Ehara. Mechanisms for Solvatochromic Shifts of Free-Base Porphine Studied with Polarizable Continuum Models and Explicit Solute–Solvent Interactions. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 9(1):470–480, 2013.
- [FE13b] R. Fukuda and M. Ehara. Theoretical study of the electronic excitations of free-base porphyrin–Ar<sub>2</sub> van der Waals complexes. *The Journal of Chemical Physics*, 139(7):074303, 2013.
- [FFS<sup>+</sup>18a] J. Fischer, S. Fuchs, A. Slenczka, M. Karra, and B. Friedrich. Microsolvation of porphine molecules in superfluid helium nanodroplets as revealed by optical line shape at the electronic origin. *The Journal of Chemical Physics*, 149(24):244306, 2018.
- [FFS<sup>+</sup>18b] S. Fuchs, J. Fischer, A. Slenczka, M. Karra, and B. Friedrich. Microsolvation of phthalocyanine molecules in superfluid helium nanodroplets as revealed by the optical line shape at electronic origin. *The Journal of Chemical Physics*, 148(14):144301, 2018.
- [FHL80] P. S. H. Fitch, C. A. Haynam, and D. H. Levy. The fluorescence excitation spectrum of free base phthalocyanine cooled in a supersonic free jet. *The Journal of Chemical Physics*, 73(3):1064–1072, 1980.
- [FHL81] P. S. H. Fitch, C. A. Haynam, and D. H. Levy. Intramolecular vibrational relaxation in jet-cooled phthalocyanine. *The Journal of Chemical Physics*, 74(12):6612–6620, 1981.
- [Fis23] Johannes Fischer. Private Mitteilung, 2023.
- [FS23] J. Fischer and A. Slenczka. Formation of heterogeneous clusters in superfluid helium nanodroplets: phthalocyanine and water. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2023.
- [FSL<sup>+</sup>19] J. Fischer, F. Schlaghauser, E. Lottner, A. Slenczka, L. Christiansen, H. Stapelfeldt, M. Karra, B. Friedrich, T. Mullan, and M. Schuetz. Heterogeneous Clusters of Phthalocyanine and Water Prepared and Probed in Superfluid

- Helium Nanodroplets. *The Journal of Physical Chemistry A*, 123(46):10057–10064, 2019.
- [Fuc17] S. Fuchs. Mikrosolvatation in superflüssigen Heliumtropfen. Master’s thesis, Universität Regensburg, 2017.
- [FWL78] P. S. H. Fitch, L. Wharton, and D. H. Levy. The fluorescence excitation spectrum of free base phthalocyanine cooled in a supersonic expansion. *The Journal of Chemical Physics*, 69(7):3424–3426, 1978.
- [FWL79] P. S. H. Fitch, L. Wharton, and D. H. Levy. The fluorescence spectrum of free base phthalocyanine cooled in a supersonic free jet. *The Journal of Chemical Physics*, 70(4):2018–2019, 1979.
- [GCW84] W. Gordy, R. L. Cook, and A. Weissberger. *Microwave molecular spectra*, volume 18. Wiley New York, 1984.
- [GFWH15] N. K. Graf, D. H. Friese, N. O. C. Winter, and C. Hättig. Excited state polarizabilities for CC2 using the resolution-of-the-identity approximation. *The Journal of Chemical Physics*, 143(24):244108, 2015.
- [GHH<sup>+</sup>00] S. Grebnev, M. Hartmann, M. Havenith, B. Sartakov, J. P. Toennies, and A. F. Vilesov. The rotational spectrum of single OCS molecules in liquid <sup>4</sup>He droplets. *The Journal of Chemical Physics*, 112(10):4485–4495, 2000.
- [GK74] M. Gouterman and G. E. Khalil. Porphyrin free base phosphorescence. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 53(1):88–100, 1974.
- [GLSV11] L. F. Gomez, E. Loginov, R. Sliter, and A. F. Vilesov. Sizes of large He droplets. *The Journal of Chemical Physics*, 135(15):154201, 2011.
- [GLV12] L. F. Gomez, E. Loginov, and A. F. Vilesov. Traces of Vortices in Superfluid Helium Droplets. *Physical Review Letters*, 108:155302, 2012.
- [Gou61] M. Gouterman. Spectra of porphyrins. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 6:138–163, 1961.
- [GS62] M. Gouterman and L. Stryer. Fluorescence Polarization of Some Porphyrins. *The Journal of Chemical Physics*, 37(10):2260–2266, 1962.
- [GV19] O. Gessner and A. F. Vilesov. Imaging Quantum Vortices in Superfluid Helium Droplets. *Annual Review of Physical Chemistry*, 70(1):173–198, 2019.
- [GWS63] M. Gouterman, G. H. Wagnière, and L. C. Snyder. Spectra of porphyrins: Part II. Four orbital model. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 11(1-6):108–127, 1963.
- [Har97] M. Hartmann. MPI für Strömungsforschung, Göttingen, Germany, Bericht 10, 1997.
- [HBL84] C. A. Haynam, D. V. Brumbaugh, and D. H. Levy. The spectroscopy, photo-physics, and photochemistry of the dimer of dimethyl tetrazine. *The Journal of Chemical Physics*, 81(5):2282–2294, 1984.

- [Hei99] E. Heinecke. *Hochauflösende Laserspektroskopie einzelner Pentacen- Moleküle in einer tiefkalten Festkörpermatrix in elektrischen Feldern (Single Molecule Spectroscopy) – Untersuchung der Anisotropie des Stark-Effektes von Pentacen in p-Terphenyl und vergleichende Untersuchung des freien Moleküls im Überschall-Molekülstrahl*. PhD thesis, TU Berlin, 1999.
- [Hel98] R. Helm. *Höchstauflösende UV-Laserspektroskopie: Struktur und Dynamik nach elektronischer Anregung von wasserstoffbrückengebundenen Aromat Wasser Komplexen*. PhD thesis, Technische Universität München, 1998.
- [Hen96] U. Henne. *Untersuchung großer durch Elektronenstoß erzeugter negativer und positiver Helium-Clusterionen*. PhD thesis, Max-Planck-Institut für Strömungsforschung, 1996.
- [Hen16] C. Henchy. *The Electronic and Vibrational Spectroscopy of Metal Phthalocyanines and Metal Phthalocyanine Chlorides Isolated in Low Temperature Solids*. PhD thesis, National University of Ireland Maynooth, 2016.
- [Her66] G. Herzberg. *Electronic spectra of polyatomic molecules*, 1966.
- [HH06] G. Hoheisel and A. Hese. High resolution laser induced fluorescence excitation spectroscopy of jet-cooled terrylene. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 235(2):211–217, 2006.
- [HHH03] E. Heinecke, D. Hartmann, and A. Hese. Laser spectroscopy of free pentacene molecules (II): Stark effect of the vibrationless  $S_1 \leftarrow S_0$ -transition. *The Journal of Chemical Physics*, 118(1):113–120, 2003.
- [HL62] D. R. Herschbach and V. W. Laurie. Influence of vibrations on molecular structure determinations. I. General formulation of vibration-rotation interactions. *The Journal of Chemical Physics*, 37(8):1668–1686, 1962.
- [HL64] D. R. Herschbach and V. W. Laurie. Influence of vibrations on molecular structure determinations. III. Inertial defects. *The Journal of Chemical Physics*, 40(11):3142–3153, 1964.
- [HLTV98] M. Hartmann, A. Lindinger, J. P. Toennies, and A. F. Vilesov. Laser-induced fluorescence spectroscopy of van der Waals complexes of tetracene–Ar<sub>N</sub> ( $N \leq 5$ ) and pentacene–Ar within ultracold liquid He droplets. *Chemical physics*, 239(1-3):139–149, 1998.
- [HLTV01] M. Hartmann, A. Lindinger, J. P. Toennies, and A. F. Vilesov. Hole-burning studies of the splitting in the ground and excited vibronic states of tetracene in helium droplets. *The Journal of Physical Chemistry A*, 105(26):6369–6377, 2001.
- [HLTV02] M. Hartmann, A. Lindinger, J. P. Toennies, and A. F. Vilesov. The phonon wings in the ( $S_1 \leftarrow S_0$ ) spectra of tetracene, pentacene, porphin and phthalocyanine in liquid helium droplets. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 4(20):4839–4844, 2002.



- [HMTV95] M. Hartmann, R. E. Miller, J. P. Toennies, and A. Vilesov. Rotationally resolved spectroscopy of SF<sub>6</sub> in liquid Helium clusters: A molecular probe of cluster temperature. *Physical Review Letters*, 75:1566–1569, 1995.
- [HMTV96] M. Hartmann, R. E. Miller, J. P. Toennies, and A. F. Vilesov. High-Resolution Molecular Spectroscopy of van der Waals Clusters in Liquid Helium Droplets. *Science*, 272(5268):1631–1634, 1996.
- [Hoh04] G. Hoheisel. *Hochauflösende Laserspektroskopie mittels optisch-optischer Doppelresonanz an Pentacen und laserinduzierter Fluoreszenz an Terrylen*. PhD thesis, TU Berlin, 2004.
- [Hol04] J. M. Hollas. *Modern spectroscopy*. John Wiley & Sons, 2004.
- [HPS<sup>+</sup>99] M. Hartmann, N. Pörtner, B. Sartakov, J. P. Toennies, and A. F. Vilesov. High resolution infrared spectroscopy of single SF<sub>6</sub> molecules in helium droplets. I. Size effects in 4 He droplets. *The Journal of Chemical Physics*, 110(11):5109–5123, 1999.
- [HT33] G. Herzberg and E. Teller. Schwingungsstruktur der Elektronenübergänge bei mehratomigen Molekülen. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 21(1):410–446, 1933.
- [HT98] U. Henne and J. P. Toennies. Electron capture by large helium droplets. *The Journal of Chemical Physics*, 108(22):9327–9338, 1998.
- [HVN97] R.M. Helm, H.-P. Vogel, and H.J. Neusser. Highly resolved UV spectroscopy: structure of S<sub>1</sub> benzonitrile and benzonitrile-argon by correlation automated rotational fitting. *Chemical Physics Letters*, 270(3):285–292, 1997.
- [HW65] J. T. Hougen and J. K. G. Watson. Anomalous rotational line intensities in electronic transitions of polyatomic molecules: Axis-switching. *Canadian Journal of Physics*, 43(2):298–320, 1965.
- [HWH91a] S. Heitz, D. Weidauer, and A. Hese. Measurement of static polarizabilities on s-tetrazine. *The Journal of Chemical Physics*, 95(11):7952–7956, 1991.
- [HWH91b] S. Heitz, D. Weidauer, and A. Hese. On the polarizabilities of centrosymmetric molecules: naphthalene as an example. *Chemical Physics Letters*, 176(1):55–60, 1991.
- [HWRH92] S. Heitz, D. Weidauer, B. Rosenow, and A. Hese. Measurement of static polarizabilities on C<sub>10</sub>H<sub>8</sub> and C<sub>10</sub>D<sub>8</sub>. *The Journal of Chemical Physics*, 96(2):976–981, 1992.
- [JO90] M.-F. Jagod and T. Oka. Inertial defects of planar symmetric top molecules. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 139(2):313–327, 1990.
- [Jor92] J. Jortner. Cluster size effects. *Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters*, 24(3):247–275, 1992.
- [Jor95] J. Jortner. Cluster size effects revisited. *Journal de Chimie Physique et de Physico Chimie Biologique*, 92:205–205, 1995.

- [Kad23] Editor K. Kadish. *The Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*. World Scientific Publishing Co., Singapore, 1997-2023.
- [KJP<sup>+</sup>96] P. M. Kozlowski, A. A. Jarzecki, P. Pulay, X.-Y. Li, and M. Z. Zgierski. Vibrational assignment and definite harmonic force field for porphine. 2. Comparison with nonresonance Raman data. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(33):13985–13992, 1996.
- [KKP05] C. Kang, T. M. Korter, and D. W. Pratt. Experimental measurement of the induced dipole moment of an isolated molecule in its ground and electronically excited states: Indole and Indole–H<sub>2</sub>O. *The Journal of Chemical Physics*, 122(17), 2005. 174301.
- [KPM<sup>+</sup>10] J. Küpper, D. W. Pratt, W. L. Meerts, C. Brand, J. Tatchen, and M. Schmitt. Vibronic coupling in indole: II. Investigation of the <sup>1</sup>L<sub>a</sub>–<sup>1</sup>L<sub>b</sub> interaction using rotationally resolved electronic spectroscopy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12:4980–4988, 2010.
- [Kro75] H. W. Kroto. *Molecular rotation spectra*. A Wiley-Interscience publication. Wiley, 1975.
- [Leh04] R. Lehnig. *Anregungs- und Emissionsspektroskopie von organischen Molekülen in <sup>4</sup>He-Tröpfchen*. PhD thesis, Universität Regensburg, 2004.
- [Lev80] D. H. Levy. Laser spectroscopy of cold gas-phase molecules. *Annual Review of Physical Chemistry*, 31(1):197–225, 1980.
- [LFD92] L. Lapierre, D. Frye, and H.-L. Dai. Isomeric structures and van der Waals vibrational frequencies of the glyoxal Ar complexes. I. Fluorescence excitation spectroscopy. *The Journal of Chemical Physics*, 96(4):2703–2716, 1992.
- [LHP57] H. C. Longuet-Higgins and J. A. Pople. Electronic spectral shifts of nonpolar molecules in nonpolar solvents. *The Journal of Chemical Physics*, 27(1):192–194, 1957.
- [Lip65] W. Liptay. Die Lösungsmittelabhängigkeit der Wellenzahl von Elektronenbanden und die chemisch-physikalischen Grundlagen. *Zeitschrift für Naturforschung A*, 20(11):1441–1471, 1965.
- [LS03] R. Lehnig and A. Slenczka. Emission spectra of free base phthalocyanine in superfluid helium droplets. *The Journal of Chemical Physics*, 118(18):8256–8260, 2003.
- [LS04a] R. Lehnig and A. Slenczka. Microsolvation of Phthalocyanines in Superfluid Helium Droplets. *ChemPhysChem*, 5(7):1014–1019, 2004.
- [LS04b] R. Lehnig and A. Slenczka. Quantum solvation of phthalocyanine in superfluid helium droplets. *The Journal of Chemical Physics*, 120(11):5064–5066, 2004.
- [LS19] E.-M. Lottner and A. Slenczka. Anthracene-Argon Clusters Generated in Superfluid Helium Nanodroplets: New Aspects on Cluster Formation and Microsolvation. *The Journal of Physical Chemistry A*, 124(2):311–321, 2019.

- [LSK<sup>+</sup>04] R. Lehnig, M. Slipchenko, S. Kuma, T. Momose, B. Sartakov, and A. F. Vilesov. Fine structure of the  $S_1 \leftarrow S_0$  band origins of phthalocyanine molecules in helium droplets. *The Journal of Chemical Physics*, 121(19):9396–9405, 2004.
- [LSS07] R. Lehnig, J. A. Sebree, and A. Slenczka. Structure and Dynamics of Phthalocyanine-Argon<sub>n</sub> (n = 1-4) Complexes Studied in Helium Nanodroplets. *The Journal of Physical Chemistry A*, 111(31):7576–7584, 2007.
- [LST93] M. Lewerenz, B. Schilling, and J. P. Toennies. A new scattering deflection method for determining and selecting the sizes of large liquid clusters of 4He. *Chemical Physics Letters*, 206(1):381 – 387, 1993.
- [LST95] M. Lewerenz, B. Schilling, and J. P. Toennies. Successive capture and coagulation of atoms and molecules to small clusters in large liquid helium clusters. *The Journal of Chemical Physics*, 102(20):8191–8207, 1995.
- [LTV01] A. Lindinger, J. P. Toennies, and A. F. Vilesov. Pump–probe study of the reconstruction of helium surrounding a tetracene molecule inside a helium droplet. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 3:2581–2587, 2001.
- [MB87a] J. A. Menapace and E. R. Bernstein. Calculation of the vibronic structure of solute solvent van der Waals clusters. *Journal of Physical Chemistry*, 91(10):2533–2544, 1987.
- [MB87b] J. A. Menapace and E. R. Bernstein. Spectroscopic studies of phthalocyanines and their clusters with small molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 87(12):6877–6889, 1987.
- [McM41] H. L. McMurry. The long wave-length spectra of Aldehydes and Ketones Part II. Conjugated Aldehydes and Ketones. *The Journal of Chemical Physics*, 9(3):241–251, 1941.
- [McR57] E. G. McRae. Theory of solvent effects on molecular electronic spectra. Frequency shifts. *The Journal of Physical Chemistry*, 61(5):562–572, 1957.
- [Mey78] H.-D. Meyer. *Bildung von Dimeren in Edelgas-Düsenstrahlen*. PhD thesis, Max-Planck-Institut für Strömungsforschung, 1978.
- [MMM<sup>+</sup>19] A. G. Martynov, J. Mack, A. K. May, T. Nyokong, Y. G. Gorbunova, and A. Y. Tsivadze. Methodological survey of simplified TD-DFT methods for fast and accurate interpretation of UV-Vis-NIR spectra of phthalocyanines. *ACS omega*, 4(4):7265–7284, 2019.
- [MPPP95] W. A. Majewski, J. F. Pfanstiel, D. F. Plusquellic, and D. W. Pratt. Laser techniques in chemistry. In A. B. Myers and T. R. Rizzo, editors, *High resolution optical spectroscopy in the ultraviolet*, volume 23 of *Techniques of chemistry*, pages 101–148. Wiley, 1995.
- [MS06] L. W. Meerts and M. Schmitt. Application of genetic algorithms in automated assignments of high-resolution spectra. *International Reviews in Physical Chemistry*, 25(3):353–406, 2006.

- [MT63] F. H. Moser and A. L. Thomas. *Phthalocyanine compounds*. Number 157 in ACS Monograph. Reinhold Publishing Company, 1963.
- [MTT<sup>+</sup>22] Y. Miyamoto, R. Tobaru, Y. Takahashi, A. Hiramoto, K. Iwakuni, S. Kuma, K. Enomoto, and M. Baba. High-resolution spectroscopy of buffer-gas-cooled phthalocyanine. *Communications Chemistry*, 5(1):1–5, 2022.
- [MWW<sup>+</sup>06] B. Minaev, Y.-H. Wang, C.-K. Wang, Y. Luo, and H. Ågren. Density functional theory study of vibronic structure of the first absorption Q<sub>x</sub> band in free-base porphin. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 65(2):308–323, 2006.
- [NHH96] H. Nakatsuji, J.-Y. Hasegawa, and M. Hada. Excited and ionized states of free base porphin studied by the symmetry adapted cluster-configuration interaction (SAC-CI) method. *The Journal of Chemical Physics*, 104(6):2321–2329, 1996.
- [NM65] J. A. Nelder and R. Mead. A Simplex Method for Function Minimization. *The Computer Journal*, 7(4):308–313, 1965.
- [NM00] K. Nauta and R. E. Miller. Metastable vibrationally excited HF ( $v = 1$ ) in helium nanodroplets. *The Journal of Chemical Physics*, 113(21):9466–9469, 2000.
- [Nor01] J. A. Northby. Experimental studies of helium droplets. *The Journal of Chemical Physics*, 115(22):10065–10077, 2001.
- [Oka95] T. Oka. On negative inertial defect. *Journal of molecular structure*, 352:225–233, 1995.
- [Okr05] M. Okruss. *Rotationsstruktur-und Starkeffektuntersuchungen an ausgewählten aromatischen Molekülen im Überschalldüsenstrahl mittels hochauflösender UV-Laserspektroskopie*. PhD thesis, TU Berlin, 2005.
- [OMH99] M. Okruss, R. Müller, and A. Hese. High-resolution ultraviolet laser spectroscopy on jet-cooled benzene molecules: Ground and excited electronic state polarizabilities determined from static Stark effect measurements. *The Journal of Chemical Physics*, 110(21):10393–10402, 1999.
- [OO20] A. Ogunsipe and S. Opeolu. Synthesis, Characterization and Photostability Studies on Aluminium Phthalocyanine Chloride. *Chemistry Research Journal*, 5:136–143, 2020.
- [Pau00] H. Pauly. *Atom, molecule, and cluster beams I: Basic theory, production and detection of thermal energy beams*, volume 1. Springer Science & Business Media, 2000.
- [PG01] A. B. J. Parusel and S. Grimme. DFT/MRCI calculations on the excited states of porphyrin, hydroporphyrins, tetrazaporphyrins and metalloporphyrins. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 5(3):225–232, 2001.
- [PJ99] F. L. Plows and A. C. Jones. Laser-Desorption supersonic jet spectroscopy of phthalocyanines. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 194(2):163 – 170, 1999.

- [PL86] L. A. Philips and D. H. Levy. The rotationally resolved electronic spectrum of indole in the gas phase. *The Journal of Chemical Physics*, 85(3):1327–1332, 1986.
- [Pör00] N. Pörtner. *Hochauflösende elektronische Spektroskopie von Molekülen in  $^4\text{He}$ - und  $^3\text{He}$ -Tröpfchen*. PhD thesis, Universität Göttingen, 2000.
- [Pra98] D. W. Pratt. High resolution spectroscopy in the gas phase: Even large molecules have well-defined shapes. *Annual Review of Physical Chemistry*, 49(1):481–530, 1998.
- [PRV<sup>+</sup>11] D. Pentlehner, R. Riechers, A. Vdovin, G. M. Potzl, and A. Slenczka. Electronic spectroscopy of molecules in superfluid helium nanodroplets: an excellent sensor for intramolecular charge redistribution. *The Journal of Physical Chemistry A*, 115(25):7034–7043, 2011.
- [PTM08] S. Perun, J. Tatchen, and C. M. Marian. Singlet and triplet excited states and intersystem crossing in free-base porphyrin: TDDFT and DFT/MRCI study. *ChemPhysChem*, 9(2):282–292, 2008.
- [PTV02] N. Pörtner, J. P. Toennies, and A. F. Vilesov. The observation of large changes in the rotational constants of glyoxal in superfluid helium droplets upon electronic excitation. *The Journal of Chemical Physics*, 117(13):6054–6060, 2002.
- [PTVS12] N. Pörtner, J. P. Toennies, A. F. Vilesov, and F. Stienkemeier. Anomalous fine structures of the  $0_0^0$  band of tetracene in large He droplets and their dependence on droplet size. *Molecular Physics*, 110(15-16):1767–1780, 2012.
- [PVH03] N. Pörtner, A. F. Vilesov, and M. Havenith. Spontaneous alignment of tetracene molecules in  $^4\text{He}$  droplets. *Chemical Physics Letters*, 368(3-4):458–464, 2003.
- [PWP<sup>+</sup>14] T. Premke, E.-M. Wirths, D. Pentlehner, R. Riechers, R. Lehnig, A. Vdovin, and A. Slenczka. Microsolvation of molecules in superfluid helium nanodroplets revealed by means of electronic spectroscopy. *Frontiers in Chemistry*, 2:51, 2014.
- [PZK07] L. Pei, J. Zhang, and W. Kong. Electronic polarization spectroscopy of metal phthalocyanine chloride compounds in superfluid helium droplets. *The Journal of Chemical Physics*, 127(17):174308, 2007.
- [PZK<sup>+</sup>08] L. Pei, J. Zhang, W. Kong, D. Xu, and H. Guo. Polarization spectroscopy of aluminum phthalocyanine hydroxide embedded in superfluid helium droplets. *Chemical Physics Letters*, 462(4-6):173–177, 2008.
- [Ray32] B. S. Ray. Über die Eigenwerte des asymmetrischen Kreisels. *Zeitschrift für Physik*, 78(1):74–91, 1932.
- [RGFH92] J. M. Rost, J. C. Griffin, B. Friedrich, and D. R. Herschbach. Pendular states and spectra of oriented linear molecules. *Physical Review Letters*, 68(9):1299, 1992.

- [RH09] J. Ran and P. Hobza. On the Nature of Bonding in Lone Pair-Pi-Electron Complexes: CCSD(T)/Complete Basis Set Limit Calculations. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 5(4):1180–1185, 2009.
- [Rie12] R. E. F. E. Riechers. *High-resolution spectroscopy in superfluid helium droplets. Investigation of vibrational fine structures in electronic spectra of phthalocyanine and porphyrin derivatives*. PhD thesis, Universität Regensburg, 2012.
- [RJ94] M. Rosenblit and Joshua Jortner. Excess electron surface states on helium clusters. *The Journal of Chemical Physics*, 101(11):9982–9996, 1994.
- [RJ95] M. Rosenblit and J. Jortner. Dynamics of the Formation of an Electron Bubble in Liquid Helium. *Physical Review Letters*, 75:4079–4082, 1995.
- [RPS13] R. Riechers, D. Pentlehner, and A. Slenczka. Microsolvation in superfluid helium droplets studied by the electronic spectra of six porphyrin derivatives and one chlorine compound. *The Journal of Chemical Physics*, 138(24):244303, 2013.
- [RS85] A. A. Radzig and B. M. Smirnov. *Reference Data on Atoms, Molecules and Ions*. Springer, Heidelberg, 1985.
- [RS06] R. Ramprasad and N. Shi. Polarizability of phthalocyanine based molecular systems: A first-principles electronic structure study. *Applied Physics Letters*, 88(22):222903, 2006.
- [RWM90] J. G. Radziszewski, J. Waluk, and J. Michl. FT visible absorption spectroscopy of porphine in noble gas matrices. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 140(2):373–389, 1990.
- [SCC<sup>+</sup>19] C. Schouder, A. S. Chatterley, F. Calvo, L. Christiansen, and H. Stapelfeldt. Structure determination of the tetracene dimer in helium nanodroplets using femtosecond strong-field ionization. *Structural Dynamics*, 6(4):044301, 2019.
- [Sch93] B. Schilling. *Molekularstrahlexperimente mit Helium-Clustern*. PhD thesis, Max-Planck-Institut für Strömungsforschung, 1993.
- [Sch18] F. Schlaghauser. Masterarbeit. Unveröffentlichtes Ergebnis, 2018.
- [Sco88] G. Scoles. *Atomic and molecular beam methods*. Oxford university press, 1988.
- [SDHT01] A. Slenczka, B. Dick, M. Hartmann, and J. P. Toennies. Inhomogeneous broadening of the zero phonon line of phthalocyanine in superfluid helium droplets. *The Journal of Chemical Physics*, 115(22):10199–10205, 2001.
- [SFS22] F. Schlaghauser, J. Fischer, and A. Slenczka. Electronic Spectroscopy in Superfluid Helium Droplets. In Alkwin Slenczka and Jan Peter Toennies, editors, *Molecules in Superfluid Helium Nanodroplets: Spectroscopy, Structure, and Dynamics*, volume 145 of *Topics in Applied Physics*, pages 179–240. Springer International Publishing Cham, 2022.

- [SG69] P. G. Seybold and M. Gouterman. Porphyrins: XIII: Fluorescence spectra and quantum yields. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 31(1):1 – 13, 1969.
- [SKF11] R. Send, M. Kühn, and F. Furche. Assessing Excited State Methods by Adiabatic Excitation Energies. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 7(8):2376–2386, 2011.
- [Sle17] A. Slenczka. Electronic Spectroscopy of Phthalocyanine and Porphyrin Derivatives in Superfluid Helium Nanodroplets. *Molecules*, 22(8), 2017.
- [SM11] M. Schmitt and L. W. Meerts. Rotationally Resolved Electronic Spectroscopy and automatic assignment techniques using evolutionary algorithms. In Martin Quack and Frédéric Merkt, editors, *Handbook of High Resolution Spectroscopy*, volume 2, pages 1345–1372. John Wiley & Sons Ltd., 2011.
- [SMF<sup>+</sup>17] L. Smykalla, C. Mende, M. Fronk, P. F. Siles, M. Hietschold, G. Salvan, D. R. T. Zahn, O. G. Schmidt, T. Ruffer, and H. Lang. (Metallo) porphyrins for potential materials science applications. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 8(1):1786–1800, 2017.
- [SO96] A. Szabo and N. S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Dover Publications, Inc., Mineola, first edition, 1996.
- [SR05] H. Salami and A. J. Ross. A molecular iodine atlas in ascii format. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 233(1):157–159, 2005.
- [SRKM04] M. Schmitt, C. Ratzer, K. Kleinermanns, and L. W. Meerts. Determination of the structure of 7-azaindole in the electronic ground and excited state using high-resolution ultraviolet spectroscopy and an automated assignment based on a genetic algorithm. *Molecular Physics*, 102(14-15):1605–1614, 2004.
- [SS03] H. Stapelfeldt and T. Seideman. Colloquium: Aligning molecules with strong laser pulses. *Reviews of Modern Physics*, 75:543–557, 2003.
- [SS22] F. Schlaghauser and A. Slenczka. Electronic spectroscopy of phthalocyanine in a supersonic jet revisited. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 24(35):20921–20931, 2022.
- [SSV08] T. Strenalyuk, S. Samdal, and H. V. Volden. Molecular structures of chloro (phthalocyaninato)-aluminum (III) and-gallium (III) as determined by gas electron diffraction and quantum chemical calculations: quantum chemical calculations on fluoro (phthalocyaninato)-aluminum (III) and-gallium (III), chloro (tetrakis (1,2,5-thiadiazole) porphyrinato)-aluminum (III) and-gallium (III) and comparison with their X-ray structures. *The Journal of Physical Chemistry A*, 112(38):9075–9082, 2008.
- [ST22] A. Slenczka and J. P. Toennies. *Molecules in Superfluid Helium Nanodroplets: Spectroscopy, Structure, and Dynamics*. Springer Nature, 2022.
- [Sta72] H. R. Stadelmann. Investigation of the fluorescence of H<sub>2</sub>-phthalocyanine. *Journal of luminescence*, 5(3):171–186, 1972.

- [Sti69] H. F. Stimson. Some precise measurements of the vapor pressure of water in the range from 25 to 100 °C. *Journal of Research of the National Bureau of Standards. Section A, Physics and Chemistry*, 73(5):493, 1969.
- [Sun00] D. Sundholm. Interpretation of the electronic absorption spectrum of free-base porphyrin using time-dependent density-functional theory. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2(10):2275–2281, 2000.
- [THN97] K. Toyota, J.-Y. Hasegawa, and H. Nakatsuji. Excited states of free base phthalocyanine studied by the SAC-CI method. *The Journal of Physical Chemistry A*, 101(4):446–451, 1997.
- [TV04] J. P. Toennies and A. F. Vilesov. Suprafluide heliumtröpfchen: außergewöhnlich kalte nanomatrices für moleküle und molekulare komplexe. *Angewandte Chemie*, 116(20):2674–2702, 2004.
- [Ulm23] A. et al. Ulmer. Generation of large vortex-free superfluid helium nanodroplets. *Physical Review Letters*, 131:076002, Aug 2023.
- [US68] T. Ueda and T. Shimanouchi. Band envelopes of asymmetrical top molecules. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 28(3):350–372, 1968.
- [Vea20] P. Virtanen et al. SciPy 1.0: Fundamental Algorithms for Scientific Computing in Python. *Nature Methods*, 17:261–272, 2020.
- [vHMD87] W. M. van Herpen, L. W. Meerts, and A. Dymanus. Rotationally resolved laser spectroscopy of tetracene and its van der Waals complexes with inert gas atoms. *The Journal of Chemical Physics*, 87(1):182–190, 1987.
- [VM80] S. Völker and R. M. Macfarlane. Laser photochemistry and hole-burning of chlorine in crystalline n-alkanes at low temperatures. *The Journal of Chemical Physics*, 73(9):4476–4482, 1980.
- [VTOV19] D. Verma, R. M. P. Tanyag, S. M. O. O’Connell, and A. F. Vilesov. Infrared spectroscopy in superfluid helium droplets. *Advances in Physics: X*, 4(1):1553569, 2019.
- [Wat93] J. K. G. Watson. Approximations for the inertial defects of planar molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 98(7):5302–5309, 1993.
- [WDW09] H. D. Whitley, J. L. DuBois, and K. B. Whaley. Spectral shifts and helium configurations in  $^4\text{He}_N$ -tetracene clusters. *The Journal of Chemical Physics*, 131(12):124514, 2009.
- [WDW11] H. D. Whitley, J. L. DuBois, and K. B. Whaley. Theoretical analysis of the anomalous spectral splitting of tetracene in  $^4\text{He}$  droplets. *The Journal of Physical Chemistry A*, 115(25):7220–7233, 2011.
- [Wei57] J. W. Weigl. The polarization of the fluorescence of tetraphenylporphyrin. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 1(1-4):133–138, 1957.
- [Wes17] C. M. Western. PGOPHER: A program for simulating rotational, vibrational and electronic spectra. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 186:221–242, 2017.



- [WGLH13] N. O. C. Winter, N. K. Graf, S. Leutwyler, and C. Hättig. Benchmarks for 0-0 transitions of aromatic organic molecules: DFT/B3LYP, ADC (2), CC2, SOS-CC2 and SCS-CC2 compared to high-resolution gas-phase data. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(18):6623–6630, 2013.
- [WHKW05] H. D. Whitley, P. Huang, Y. Kwon, and B. K. Whaley. Multiple solvation configurations around phthalocyanine in helium droplets. *The Journal of Chemical Physics*, 123(5):054307, 2005.
- [Wil17] M. Wilke. *Einfluss unterschiedlicher Substituenten auf den Charakter elektronisch angeregter Zustände*. PhD thesis, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 2017.
- [WL89] Y. R. Wu and D. H. Levy. Determination of the geometry of deuterated tryptamine by rotationally resolved electronic spectroscopy. *The Journal of Chemical Physics*, 91(9):5278–5284, 1989.
- [YAVP06] J. T. Yi, L. Alvarez-Valtierra, and D. W. Pratt. Rotationally resolved  $S_1 \leftarrow S_0$  electronic spectra of fluorene, carbazole, and dibenzofuran: Evidence for Herzberg-Teller coupling with the  $S_2$  state. *The Journal of Chemical Physics*, 124(24), 2006.
- [YE13] S. Yang and A. M. Ellis. Helium droplets: a chemistry perspective. *Chemical Society Reviews*, 42(2):472–484, 2013.
- [ZLMD21] Q. Zhou, Z.-F. Liu, T. J. Marks, and P. Darancet. Electronic Structure of Metallophthalocyanines, MPc (M= Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mg) and fluorinated MPc. *The Journal of Physical Chemistry A*, 125(19):4055–4061, 2021.



# Abbildungsverzeichnis

2.1	Strukturen der hier untersuchten Moleküle in Draufsicht (oben) und Seitenansicht (unten) . . . . .	4
3.1	Prinzip der hochauflösenden Fluoreszenzanregungsspektroskopie am Beispiel des $0_0^0$ -Übergangs. . . . .	7
3.2	Schematische Darstellungen der Energieniveaus eines oblaten Kreisels in Abhängigkeit der J- und K-Quantenzahlen und des Korrelationsdiagramms der Rotationsterme eines asymmetrischen Kreisels zwischen den beiden Grenzfällen des prolaten ( $\kappa = -1$ ) und oblaten ( $\kappa = +1$ ) Kreisels. . . . .	13
3.3	Schematische Darstellung der adiabatischen Expansion im Überschalldüsenstrahl. . . . .	18
3.4	Dopplerverbreiterung im geskimten Molekularstrahl. . . . .	22
3.5	Doppelt-logarithmisches P-T-Phasendiagramm des Heliums. . . . .	24
3.6	Tröpfchengrößenverteilungen, Poisson-Verteilungen und Linienformfunktionen nach dem Dispersions-Linienformmodell. . . . .	28
4.1	Schema der Molekularstrahlapparatur und des Farbstofflasers. . . . .	32
4.2	Schema der Molekularstrahldüse für Hochdruck- und Hochtemperaturanwendungen. . . . .	35
4.3	Die Düsenheizung in Betrieb bei einer Düsentemperatur von 578 °C ohne Al-Hitzeschild. . . . .	36
4.4	Geschliffene Düse und verjüngte Düse im Lichtmikroskop mit unterschiedlicher Vergrößerung. . . . .	37
4.5	Gemessenes Absorptionsspektrum einer Iod-Gaszelle im Vergleich zum Iod-Atlas. Rohdatenreferenz: 20022801 . . . . .	40
4.6	Schematischer Programmablauf des modifizierten CARF-Verfahrens zur Analyse hochaufgelöster elektronischer Spektren. . . . .	44
4.7	Vergleich zweier Simulationen mit verschiedenen maximalen Rotationsquantenzahlen ( $J_{\max}$ ). . . . .	47
5.1	Fluoreszenzanregungsspektrum des Pc mit Helium (oben) und Argon (unten) als Trägergas. Rohdatenreferenz: 19091905, 19091906, 21062301 . . . . .	50
5.2	Abhängigkeit des Fluoreszenzanregungsspektrums von Pc rotverschoben zum elektronischen Bandenursprung vom Stagnationsdruck mit Helium a) und Argon b) als Trägergas sowie von der Laserintensität c). Rohdatenreferenz: 18122003/08/10/12, 19070107/08, 19070201/02 . . . . .	53
5.3	Schematische Darstellung des Einflusses von Kühlung durch binäre Stöße und von Clusterbildung im Molekularstrahl auf den relativen Anteil des spektral breiten Signalbeitrags im Fluoreszenzanregungsspektrum von Pc. . . . .	54
5.4	Ausschnitt des Fluoreszenzanregungsspektrums von Pc aus Abbildung 5.1. Rohdatenreferenz: 19091905, 21062301 . . . . .	57

5.5	Bestimmung der Schwingungstemperatur anhand der Sequenzbanden des Pc unter Verwendung von Helium als Trägergas (oben) und Argon als Trägergas (unten). . . . .	60
5.6	Differenzspektrum mit der Anpassung von fünf Gaußfunktionen zur Bestimmung der Frequenzposition und der Flächeninhalte der Peaks sowie Exponentialfit der Peakflächen und dem daraus resultierenden Verhältnis aus Schwingungsfrequenz $\nu_{\text{vib}}$ und Schwingungstemperatur $T_{\text{vib}}$ . . . . .	61
5.7	Fluoreszenzanregungsspektren von Pc mit verschiedenen Helium-Stagnationsdrücken bis zu 100 bar. Rohdatenreferenz: 19090904, 19090906, 19090909 . . . . .	62
5.8	Schema der im Fluoreszenzanregungsspektrum von Pc beobachteten Übergänge. . . . .	65
5.9	Zwei vibronische Resonanzen aus dem Fluoreszenzanregungsspektrum von Pc mit Helium (oben) und mit Argon (unten) als Trägergas. Rohdatenreferenz: 19091905, 21062301, 19070308 . . . . .	66
5.10	Links: Strukturbild des Pc ( $\text{C}_{32}\text{H}_{18}\text{N}_8$ ). Rechts: Einfaches Energieniveauschema der beiden niederenergetischen elektronisch angeregten Zustände $S_1$ ( $Q_x$ ) und $S_2$ ( $Q_y$ ). . . . .	69
5.11	Einfluss der Dopplerverbreiterung (links) und der Sättigungsverbreiterung (rechts) auf den elektronischen Bandenursprung von Pc im Molekularstrahl. Rohdatenreferenz: 19121702/06/09/10/13/14, 20011602/03 . . . . .	70
5.12	Hochaufgelöstes Spektrum des elektronischen Bandenursprungs von Pc im Molekularstrahl. Rohdatenreferenz: 20022801 . . . . .	73
5.13	Simulation des hypothetischen reinen c-Typ-Spektrums von Pc. . . . .	75
5.14	Optimierung der 1000 Startpunkte im CARF-Verfahren von Pc. . . . .	77
5.15	Simulationen des hochaufgelösten elektronischen Bandenursprungs von Pc, die den farbig markierten Punkten in Abbildung 5.14 entsprechen. Rohdatenreferenz: 20022801 . . . . .	79
5.16	Verlauf der Optimierung der sieben Fitparameter des CARF-Verfahrens unter Verwendung des Downhill-Simplex-Algorithmus für den Optimierungszyklus, der zum Optimum führt. . . . .	81
5.17	Hochaufgelöstes Spektrum des elektronischen Bandenursprungs von Pc im Molekularstrahl und dessen Simulation nach dem CARF-Verfahren. Rohdatenreferenz: 20022801 . . . . .	83
5.18	Fehlerbetrachtung der Parameter des Optimums des CARF-Verfahrens des Pc. . . . .	86
5.19	Zu den Fehlergrenzen der optimalen Parameter des CARF-Verfahrens des Pc gehörende Simulationen. . . . .	87
5.20	Links: Zerlegung der optimalen Simulation des CARF-Verfahrens des Pc (rot) in P-, Q-, R-Zweig und a-Typ- (grün) sowie b-Typ-Übergänge (blau). Rechts: Ausschnitt aus dem a-Typ-P-Zweig als Stick-Spektrum. . . . .	89
5.21	Vergleich zwischen Besetzungsverteilungen (links) und den daraus resultierenden Simulationen (rechts, flächennormiert) für die verwendete Nicht-Boltzmannsche-Verteilung mit $\overline{T}_{\text{Rot}} = 8$ K (rote Kurven) und eine Boltzmannverteilung mit $T_{\text{Rot}} = 8$ K (blaue Kurven). . . . .	93
5.22	Auftragung der abgelesenen Abstände $\Delta(\text{PR})$ zwischen den Intensitätsmaxima des P-Zweigs bzw. R-Zweigs gegen die Wurzel der zugehörigen Temperatur ( $T_1$ bis $T_7$ : 2 K bis 200 K). . . . .	96

5.23	Einfluss der a-Typ- und b-Typ-Übergänge (grün bzw. blau) im Verhältnis 90:10 auf die spektrale Form der Simulation (rot). . . . .	98
5.24	Die vier Grenzorbitale des Pc nach TDDFT-Rechnung (Dichtefunktional/Basissatz: CAM-B3LYP/6-31G(d) mit optimierter Geometrie aus BP86/def2-SVP+D3BJ). . . . .	99
5.25	Vergleich der optimalen Simulation des CARF-Verfahrens des Pc (jeweils in rot) und Simulationen (jeweils in violett) mit $A'' - A' = 0$ (oben), $B'' - B' = 0$ (mittig) und $C'' - C' = 0$ (unten). . . . .	103
5.26	Ergebnisse der Rotationsanalyse des elektronischen Bandenursprungs von Pc. . . . .	105
5.27	Stark-Spektroskopie am elektronischen Bandenursprung des Pc. Rohdatenreferenz: 21011301 . . . . .	109
5.28	Abhängigkeit der feldinduzierten spektralen Verschiebung von der Feldstärke des Stark-Feldes. Rohdatenreferenz: 210020301/02/03/04/05 . .	111
6.1	Spektren des elektronischen Bandenursprungs des Pc in superflüssigen Heliumtröpfchen und in der Gasphase und Bestimmung des Isotopenanteils. Rohdatenreferenz: 18012202, 19090908 . . . . .	116
6.2	Rotationseinhüllende des Pc-He-Solvatkomplexes ohne die spektrale Verbreiterung aus der Literatur und Linienformfunktionen nach dem Dispersions-Linienformmodell aus der Anpassung der Faltung derselben mit der Rotationseinhüllenden an das Heliumtröpfchenexperiment. Rohdatenreferenz: 18012202 . . . . .	123
6.3	Strukturen der beiden Ausgangspunkte (Links: 1-Schalenmodell, Rechts: 2-Schalenmodell) für die Rotatormodelle des Pc-Solvatkomplexes. . . . .	126
6.4	Ausgewählte Rotationseinhüllende aus dem ersten Fit-Durchgang. . . . .	129
6.5	Schematische Darstellung der Berechnung des Qualitätskriteriums im Fit-Verfahren zur Identifizierung der optimalen Rotationseinhüllende und Linienformfunktionen für die Beschreibung der experimentellen Bandenform des elektronischen Bandenursprungs des Pc in superflüssigen Heliumtröpfchen. . . . .	131
6.6	Exemplarische Linienformfunktionen basierend auf verschiedenen Linienformmodellen und deren zugehörige Parameter (siehe Text). . . . .	132
6.7	Ergebnis des Fit-Verfahrens zur Anpassung der tröpfchengrößenabhängigen spektralen Bandenform des elektronischen Bandenursprungs des Pc in superflüssigen Heliumtröpfchen. . . . .	136
6.8	Messungen der ZPL des Pc in superflüssigen Heliumtröpfchen bei verschiedenen Düsentemperaturen sowie Linienformfunktionen und Linienform-Simulationen mit deren Beiträgen aus (multimodalen) Tröpfchengrößenverteilungen. Daneben sind ausgewählte Fit-Parameter aufgetragen. Rohdatenreferenz: 18021203, 18021209, 18021210, 18021211, 18021212, 18021213, 18021214, 18012202 . . . . .	139
6.9	Links: Effektive (multimodale) Tröpfchengrößenverteilungen einfach dotierter Heliumtröpfchen. Rechts: Tröpfchengrößenverteilungen negativ geladener Heliumtröpfchen aus Ablenkungsexperimenten. . . . .	141
6.10	Struktur des Pc-Solvatkomplexes, welcher die aus der Fit-Routine erhaltenen Rotationskonstanten im elektronischen Grundzustand (links) und elektronisch angeregten Zustand (rechts) ergibt. . . . .	144

6.11	Zwei Ansichten des elektronischen Grundzustands des Pc-Solvatkomplexes.	145
6.12	Rotationseinhüllende mit den Rotationskonstanten aus der Fit-Routine (Heliumtröpfchen) und einer Rotationstemperatur von 0.37 K. . . . .	148
6.13	Schematische Darstellung der zu erwartenden $\Delta\nu(N)$ -Abhängigkeit eines Systems mit Verschiebungsumkehr (oben), der zugehörigen Ableitung $\frac{d\Delta\nu}{dN}$ und exemplarischer Tröpfchengrößenverteilungen für verschiedene mittlere Tröpfchengrößen. . . . .	151
7.1	Drei Strukturisomere des Pc-(H <sub>2</sub> O) <sub>1</sub> -Clusters in der Gasphase nach quantenchemischen Rechnungen. . . . .	158
7.2	Vergleich des Fluoreszenzanregungsspektrums des Pc im Molekularstrahl mit und ohne Beimischung von Wasser im Trägergas. Rohdatenreferenz: 19091905, 19092305, 21061601, 21062301 . . . . .	161
7.3	Fluoreszenzanregungsspektrum des Pc unter Wasserbeimischung im Trägergas Helium (Panel a) bzw. Argon (Panel b) bei verschiedenen Drücken. Rohdatenreferenz: 19092401/08/09/12, 21080401/02/04/06 . . .	164
7.4	Einfluss der Verwendung eines Skimmers (Spalten) und der Trägergasart (Zeilen) auf die spektrale Bandenform des elektronischen Bandenursprungs des Pc-Wasserclusters. Rohdatenreferenz: 19082910, 19092312, 20012202, 21082302 . . . . .	168
7.5	Links: Messungen des elektronischen Bandenursprungs des Pc (schwarz, $\nu_0 = 15131.69 \text{ cm}^{-1}$ ) und des Pc-Wasserclusters (blau, $\nu_0 = 15064.03 \text{ cm}^{-1}$ ) bei verschiedenen Stagnationsdrücken des Trägergases Helium mit Wasserzugabe. Rechts: Spektrale Halbwertsbreiten in Abhängigkeit vom Stagnationsdruck. Rohdatenreferenz: 19092402/05/06/07/10/11/13/14 . . . . .	169
7.6	Hochaufgelöster elektronischer Bandenursprung des Pc-Wasserclusters (linke Seite, blau) in Gegenüberstellung zu demselben des Pc (rechte Seite, schwarz). Rohdatenreferenz: 20022801, 21082305 . . . . .	170
7.7	Simulationen (rot) als Summe aus a-Typ- und b-Typ-Übergängen (grün bzw. violett) des gemessenen elektronischen Bandenursprungs des Pc-Wasserclusters (schwarz) für das Side-Pocket- und das Center-Konstitutionsisomer (links bzw. rechts). Rohdatenreferenz: 21082305 . . . .	173
7.8	Stark-Spektroskopie am $0_0^0$ -Übergang des Pc-(H <sub>2</sub> O) <sub>1</sub> -Clusters. Rohdatenreferenz: 20040109/07/05/03/01, 20060403/02/01, 20061602/04/07/09, 20040309/07/05/03/01, 20060206/04/03 . . . . .	178
7.9	Spektrale Ausschnitte der hochaufgelösten Stark-Spektren aus Abbildung 7.8. Rohdatenreferenz: 20040110/08/06/04/02, 20052802/03/05/06/07/10, 20061603/06/08/10, 20040310/08/06/04/02 . . . . .	179
7.10	Stark-Spektroskopie am elektronischen Bandenursprung des Pc-Wasserclusters bei verschiedenen Laserintensitäten. Rohdatenreferenz: 20051501/02/03/05/07/08/09/10/11/12/13/14 . . . . .	183
7.11	Flächennormierte Simulationen des elektronischen Bandenursprungs des Pc-Wasserclusters für das Side-Pocket- bzw. Center-Strukturisomer bei verschiedenen maximal berücksichtigten Rotationsquantenzahlen $J_{\text{max}}$ . . . . .	184
7.12	Gegenüberstellung der flächennormierten experimentellen (jeweils mittig) und simulierten Stark-Spektren mit paralleler (links, $E_{\text{Laser}} \parallel E_{\text{Stark}}$ ) oder senkrechter (rechts, $E_{\text{Laser}} \perp E_{\text{Stark}}$ ) Orientierung der Polarisation des Lasers zur Stark-Feldrichtung. . . . .	185

8.1	Fluoreszenzanregungsspektrum des AlClPc unter Verwendung des Trägergases Helium (oben) bzw. Argon (unten). Rohdatenreferenz: 19100706, 19111803 . . . . .	190
8.2	Fluoreszenzanregungsspektrum des AlClPc nach Laserablation aus der Literatur sowie selbiges unter Verwendung des Trägergases Helium bzw. Argon. Rohdatenreferenz: 19100406, 21050501 . . . . .	194
8.3	Energieniveauschema der mit der Mode X in Verbindung stehenden Übergänge des AlClPc. . . . .	196
8.4	Teil a): Überlagerung des Fluoreszenzanregungsspektrums des AlClPc im Molekularstrahl mit jenem aus superflüssigen Heliumtröpfchenmessungen. Teil b) und c): Differenzspektren zwischen dem Gasphasenexperiment am $0_0^0$ - (b, $\nu_0 = 15372.18 \text{ cm}^{-1}$ ) bzw. am $X_0^1$ -Übergang (c, $\nu_0 = 15388.25 \text{ cm}^{-1}$ ) und selbigem, welches um $0.77 \text{ cm}^{-1}$ blauverschoben und mit 0.03 (rot), 0.064 (orange) oder 0.1 (grün) multipliziert wurde. Rohdatenreferenz: 18012901, 19100405, 19100407 . . . . .	200
8.5	Elektronischer Bandenursprung des AlClPc im Molekularstrahl bei verschiedenen Helium-Stagnationsdrücken. Rohdatenreferenz: 19100407/08/12/15 . . . . .	202
8.6	Umgebung des elektronischen Bandenursprungs des AlClPc im Molekularstrahl bei verschiedenen Argon-Stagnationsdrücken. Rohdatenreferenz: 21060901/02/06/07 . . . . .	203
8.7	Hochaufgelöste Messungen am elektronischen Bandenursprung (links) und der vibronischen Anregung der Schmetterlings-Mode (rechts) des AlClPc im Molekularstrahl. Rohdatenreferenz: 20110501/03/19/20 . . . . .	207
8.8	Elektronischer Bandenursprung des AlClPc im Molekularstrahl bei verschiedenen Laserintensitäten. Rohdatenreferenz: 20110503/07/09/11/13 . . . . .	209
8.9	Hochaufgelöstes Spektrum des elektronischen Bandenursprungs des AlClPc (schwarz) und manuelle Simulation (rot). Rohdatenreferenz: 20121501 . . . . .	210
8.10	Stark-Spektroskopie am elektronischen Bandenursprung des AlClPc bei verschiedenen Stark-Feldstärken bis $2.5 \text{ MV/m}$ und paralleler ( $E_{\text{Laser}} \parallel E_{\text{Stark}}$ , links) bzw. senkrechter ( $E_{\text{Laser}} \perp E_{\text{Stark}}$ , rechts) Lage der Laserpolarisation zum Stark-Feld. Rohdatenreferenz: 20112602/03/04/05/06, 20111804/06/08/10/12 . . . . .	214
8.11	Stark-Spektroskopie am elektronischen Bandenursprung des AlClPc bei verschiedenen Stark-Feldstärken bis $0.5 \text{ MV/m}$ und paralleler ( $E_{\text{Laser}} \parallel E_{\text{Stark}}$ , links) bzw. senkrechter ( $E_{\text{Laser}} \perp E_{\text{Stark}}$ , rechts) Orientierung der Laserpolarisation zum Stark-Feld. Rohdatenreferenz: 20121505/06/07/08/09, 20121701/02/03/04/05 . . . . .	216
8.12	Stark-Spektroskopie am $X_0^1$ -Übergang des AlClPc bei $2.3 \text{ MV/m}$ mit paralleler Orientierung der Laserpolarisation zum Stark-Feld ( $E_{\text{Laser}} \parallel E_{\text{Stark}}$ ). Rohdatenreferenz: 20111003/04 . . . . .	217
8.13	Stark-Spektroskopie am elektronischen Bandenursprungs des AlClPc in Abhängigkeit von der Laserintensität unter verschiedenen Konditionen hinsichtlich der Stark-Feldstärke und Laserpolarisation. Rohdatenreferenz: 20111901/02/03/06/07/08/13/14, 20120105/07/08 . . . . .	219
8.14	Stark-Spektroskopie am elektronischen Bandenursprungs des AlClPc in Abhängigkeit von der Laserintensität bei $8.0 \text{ MV/m}$ . Rohdatenreferenz: 21021702/03, 21021802/03 . . . . .	220

9.1	Fluoreszenzanregungsspektrum von Porphin im Molekularstrahl. Rohdatenreferenz: 19110407, 19110408, 19110409, 19110504 . . . . .	227
9.2	Links: Strukturbild des Porphins ( $C_{20}H_{14}N_4$ ). Rechts: Einfaches Energieniveauschema der beiden niederenergetischen elektronisch angeregten Zustände $S_1$ ( $Q_x$ ) und $S_2$ ( $Q_y$ ). . . . .	230
9.3	Hochaufgelöstes Spektrum des elektronischen Bandenursprungs von Porphin im Molekularstrahl. Rohdatenreferenz: 21052702 . . . . .	232
9.4	Hochaufgelöstes Spektrum des elektronischen Bandenursprungs von Porphin im Molekularstrahl bei verschiedenen Argon-Stagnationsdrücken. Rohdatenreferenz: 21052702, 21052804 . . . . .	233
9.5	Auf das Maximum (roter Punkt in a)) normierter Kehrwert (IQC) des Qualitätskriteriums aufgetragen gegen verschieden Abszissenwerte. . . . .	237
9.6	Hochaufgelöstes Spektrum des elektronischen Bandenursprungs des Porphins im Molekularstrahl (schwarz) und dessen Simulation nach dem CARF-Verfahren (rot). Rohdatenreferenz: 21052702 . . . . .	239
9.7	Simulation (rot) des elektronischen Bandenursprungs des Porphins mit verringertem Argon-Druck (schwarz, $P_{Ar} = 100$ mbar). Rohdatenreferenz: 21052804 . . . . .	240
9.8	Ergebnisse der Rotationsanalyse des elektronischen Bandenursprungs des Porphins. . . . .	243
9.9	Vergleich der Simulationsergebnisse für die Parametersätze (CARF-Optimum (1), CC2-Rechnung (2), DFT-Rechnung (3)) aus Tabelle 9.4. Rohdatenreferenz: 21052702 . . . . .	244
9.10	Vergleich der elektronischen Bandenursprünge des Porphins (schwarz) und des Pc (blau). Rohdatenreferenz: 21052702, 20022801 . . . . .	247
9.11	Vergleich des Fluoreszenzanregungsspektrums des Porphins im Molekularstrahl mit (unten) und ohne (oben) Zugabe von Wasser im Trägergas. Rohdatenreferenz: 19110407, 19110408, 19110409, 19110504, 19102906, 19102907, 19102908, 19110605 . . . . .	251
9.12	Schematische Darstellung der beiden niederenergetischsten elektronischen Energieniveaus eines Moleküls (M) und eines Clusters desselben mit einem Atom oder Molekül (LM). . . . .	254
9.13	Energieniveauschema des Porphins (links) bzw. Pc (rechts) und deren Wassercluster. . . . .	256
9.14	Elektronischer Bandenursprung des Porphin-Wasserclusters (blau, $\nu_0 = 16456.84$ $cm^{-1}$ ) und des Porphins (schwarz, $\nu_0 = 16318.23$ $cm^{-1}$ ) mit höherer spektraler Auflösung. Rohdatenreferenz: 19111203, 19111208 . . .	257
A.1	Messungen an Pc unter verschiedenen Trägergaskonditionen hinsichtlich des Stagnationsdrucks (obere Reihe von links nach rechts) und des Argon-Anteils (linke Spalte von oben nach unten). Rohdatenreferenz: 20082201/04/05/06/07/09 . . . . .	287



# Appendix

Es wurden auch Experimente mit Trägergasgemischen aus Helium und Argon mit variablem Argon-Anteil durchgeführt. Die Ergebnisse sind überblicksartig in Abbildung A.1 zusammengestellt.

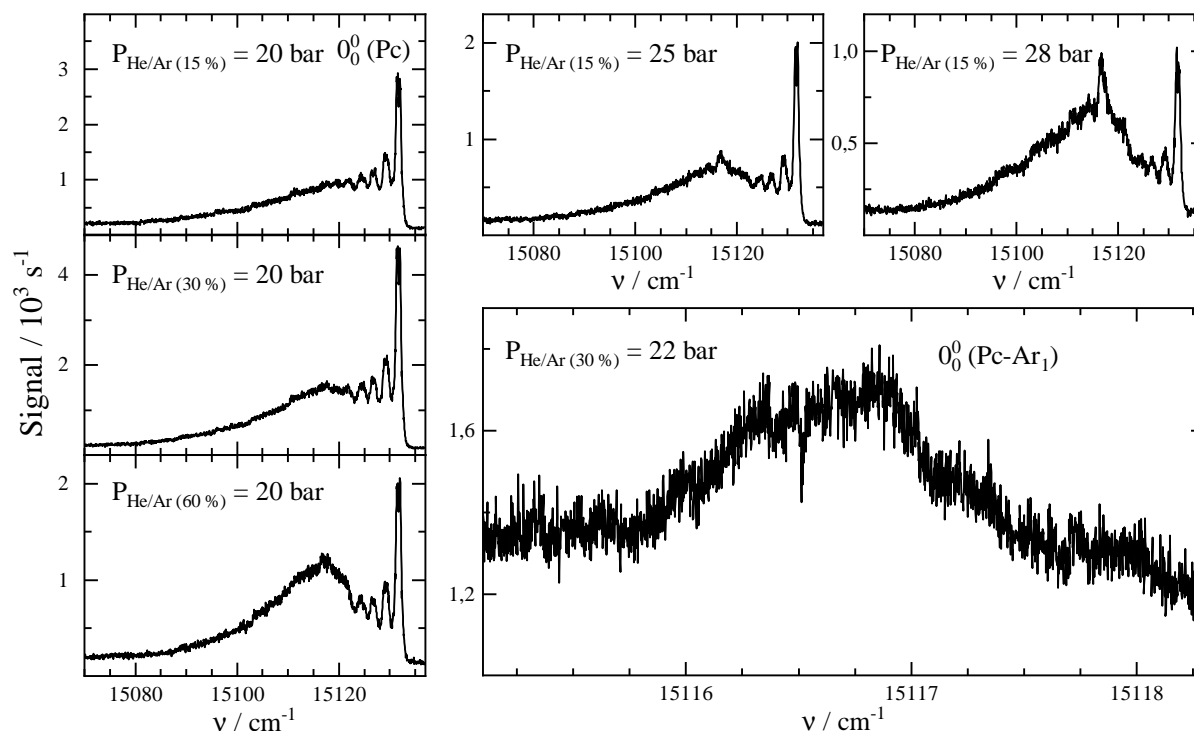


Abbildung A.1: Messungen an Pc unter verschiedenen Trägergaskonditionen hinsichtlich des Stagnationsdrucks (obere Reihe von links nach rechts) und des Argon-Anteils (linke Spalte von oben nach unten). Das Spektrum rechts unten zeigt den elektronischen Bandenursprung des  $\text{Pc-Ar}_1$ -Clusters in der Vergrößerung.

$P_{\text{He}/\text{Ar}}$  = siehe Legende mit variablen Argon-Anteil in Prozent,  $T_D = 537 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $I_L = 2 \text{ mW}$ ,  $d_D \approx 20 \text{ } \mu\text{m}$ ,  $\Delta x_{\text{DS}} = 35 \text{ mm}$ ,  $\Delta\nu = 2 \text{ GHz}$  (50 MHz rechts unten), mit Skimmer.

Demnach ist mit zunehmendem Argon-Anteil (oben nach unten) sowie verbesserter Kühlung durch Erhöhung des Stagnationsdrucks (links nach rechts) ein einzelner Peak auf dem spektral breiten Signalbeitrag heißer Banden spektral rotverschoben zum elektronischen Bandenursprung des Pc zu sehen. Dieses Signal wurde auch schon in der Arbeit von Cho et al. [CYK00] zu Pc-Argon-van-der-Waals-Clustern in der Gasphase gefunden und dem elektronischen Bandenursprung des  $\text{Pc-Ar}_1$ -Cluster zugeordnet. Die Ergebnisse in Abbildung A.1 bestätigen diese Zuordnung. Mit den hier gezeigten hochauflösenden Messungen, kann die spektrale Rotverschiebung des  $0_0^0$ -Übergangs durch Clusterbildung

zwischen Pc und Argon zu  $15.21(8) \text{ cm}^{-1}$  bestimmt werden. Es ist außerdem interessant, dass der elektronische Bandenursprung des Pc-Ar<sub>1</sub>-Clusters einen spektral scharfen Einschnitt im Zentrum aufweist. Dahingehend ähnelt sich dieses Signal mit dem entsprechenden des Pc (siehe Abschnitt 5.2). Eine weiterführende Analyse der Rotationssignatur des elektronischen Bandenursprungs des Pc-Ar<sub>1</sub>-Clusters ist aufgrund des niedrigen S/N-Verhältnisses hier nicht möglich.

# Publikationen und Konferenzbeiträge

Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse wurden zum Teil bereits in wissenschaftlichen Fachjournalen veröffentlicht oder zur Veröffentlichung vorbereitet:

J. Fischer, F. Schlaghauser, E.-M. Lottner, A. Slenczka, L. Christiansen, H. Stapelfeldt, M. Karra, B. Friedrich, Th. Mullan, M. Schütz, D. Usvyat  
*Heterogeneous Clusters of Phthalocyanine and Water Prepared and Probed in Superfluid Helium Nanodroplets*  
J. Phys. Chem. A, 123, 46, 10057–10064 (2019)

F. Schlaghauser und A. Slenczka  
*Electronic spectroscopy of phthalocyanine in a supersonic jet revisited*  
Phys. Chem. Chem. Phys., 24, 20921-20931 (2022)

F. Schlaghauser und A. Slenczka  
*Microsolvation and Droplet Size Distribution as Revealed by the Line Shape at the Electronic Band Origin of Phthalocyanine in Superfluid Helium Nanodroplets*  
Phys. Chem. Chem. Phys., im Review-Prozess (2023)

Zudem wurde an einem Kapitel im Heliumtröpfchen-Buch von A. Slenczka und J.P. Toennies mitgewirkt:

F. Schlaghauser, J. Fischer, A. Slenczka  
*Electronic Spectroscopy in Superfluid Helium Droplets.*  
In: Slenczka, A., Toennies, J.P. (Hrsg.) Molecules in Superfluid Helium Nanodroplets. Topics in Applied Physics, vol 145. Springer, Cham (2022)

Die Ergebnisse wurden außerdem bei wissenschaftlichen Konferenzen zum Diskurs gestellt:

**Vorträge:**

F. Schlaghauser:

*Rotational Envelopes of Electronic Transitions of Phthalocyanines in the Gas Phase*  
4th SPP 1807 Summer School, Paderborn (2021)

F. Schlaghauser:

*The high-resolution electronic spectra of large molecules and v.d.W.-clusters: II Gas phase studies*  
5th SPP 1807 Summer School Online, (2021)

F. Schlaghauser:

*High resolution electronic spectroscopy of phthalocyanines in the gas phase*  
6th SPP 1807 Summer School Online, (2022)

F. Schlaghauser und A. Slenczka:

*High-resolution electronic spectroscopy of phthalocyanines in the gas phase*  
Digitale Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Erlangen (2022)

F. Schlaghauser:

*The high-resolution electronic spectra of phthalocyanines in the gas phase and in helium droplets*  
The 13th International Conference on Quantum Fluid Clusters, Erice (2022)

**Poster:**

F. Schlaghauser, J. Fischer, A. Slenczka:

*Rotationally resolved electronic spectra of phthalocyanines in a supersonic molecular beam*  
3rd SPP 1807 Workshop, Erlangen (2019)

F. Schlaghauser, J. Fischer, A. Slenczka:

*Rotationally resolved electronic spectra of phthalocyanines in the gas phase*  
The 12th International Conference on Quantum Fluid Clusters, Bad Honnef (2019)

F. Schlaghauser, J. Fischer, A. Slenczka:

*Line shape investigations of the electronic origin of phthalocyanines, porphyrin and their water-clusters in the gas phase*  
Virtuelle Bunsentagung (2021)

# Danksagung

Ich möchte mich hier bei den Personen bedanken, die mich in der Doktorandenzeit maßgeblich unterstützt haben.

Zuallererst sei Herr Prof. Dr. Alkwin Slenczka genannt. Ihm gilt mein besonderer Dank nicht nur für die fachliche Betreuung, sondern auch für sein stets offenes Ohr für alle Dinge und Wendungen des Lebens. Der gewährte wissenschaftliche Freiraum war entscheidend für den Erfolg dieser Arbeit.

Weiterhin danke ich Herrn Prof. Dr. Bernhard Dick für wertvolle Hinweise zu Fit-Verfahren und viele lehrreiche Unterhaltungen.

Herrn Prof. Dr. Patrick Nürnberger möchte ich für die Aufnahme am Lehrstuhl und interessante fachliche Diskussionen danken.

Allen Angehörigen des Lehrstuhls sei für die kollegiale Zusammenarbeit und freundschaftliche Atmosphäre gedankt. Besonders hervorzuheben ist dabei mein Büro- und Laborkollege Johannes Fischer, der mich an jedem noch so langen Messtag aufheitern konnte und keine Diskussion über Heliumtröpfchen scheute.

Bei den Werkstätten der Fakultät Chemie und Pharmazie, insbesondere der Glasbläserei, möchte ich mich für die stets schnelle und präzise Bearbeitung zahlreicher Aufträge bedanken.

Meinen Freunden danke ich für die schöne Zeit abseits vom universitären „Wahnsinn“.

Zuletzt ein großes Dankeschön an meine Familie: Besonders an meine Eltern und Schwiegereltern für ihre Hilfe und Unterstützung in jeder Lebenslage sowie an meine Kinder und meine Frau Kathrin, die mir die schönsten Momente bescherten, von denen ich keinen missen möchte.



# Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe des Literaturzitats gekennzeichnet. Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

---

Ort, Datum

---

Florian Schlaghauser