

Optische Doppelresonanz-Spektroskopie in Überschall-Düsenstrahlen: 1,6-Methano[10]annulen und Nitrosobenzol

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

vorgelegt von
Reinhold Seiler
aus Hermannstadt

Regensburg 2002

Diese Arbeit wurde angeleitet von: Prof. Dr. B. Dick

Promotionsgesuch eingereicht am: 20.03.2002

Tag der mündlichen Prüfung: 30.04.2002

Prüfungsausschuß: Prof. Dr. H. Krienke, Vorsitzender

Prof. Dr. B. Dick

PD Dr. A. Slenczka

Prof. Dr. J. Sauer

Für Kerstin und meine Eltern

*Tatsächlich ist der Fortschritt der Naturwissenschaften
wie ein alter Wüstenpfad, übersät mit den Gerippen fallengelassener Theorien,
die einstmals ewiges Leben zu besitzen schienen.*

Arthur Koestler

Danksagungen

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Herrn Prof. Bernhard Dick danke ich für die interessante Themenstellung und die Betreuung der Arbeit. Seine Ideen und Anregungen und die zahlreichen wissenschaftlichen Diskussionen haben sehr zum Fortgang meines Dissertationsprojektes beigetragen.

Herrn PD Alkwin Slenczka danke ich für zahlreiche Ratschläge im Labor und für die Hilfe bei den Untersuchungen zur Photodissoziation.

Herrn Dr. Uwe Kensy gilt mein Dank für die große Unterstützung in allen technischen Fragen und bei der Meßdatenerfassung.

Dank auch den technischen Angestellten Ulrike Berg und Gabriele Alder für die gewährte Hilfe.

Herrn Franz Weingart aus der Feinmechanik- und Herrn Johannes Steinberger aus der Elektronikwerkstatt danke ich für die engagierte und akkurate Ausführung aller Aufträge.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die finanzielle Förderung dieser Arbeit.

Für die freundschaftliche und von Hilfsbereitschaft geprägte Arbeitsatmosphäre danke ich meinen Zimmer- und Laborkollegen Dr. Jens Decker und Thorsten Obernhuber sowie den Mitgliedern unserer Arbeitsgruppe Dr. Stephan Baurle, Dr. Jutta Engert, Walter Finkenzeller, Dr. Dominik Horinek, Tilman Kottke, Cornelius Kratzer, Rudolf Lehnig, Tanja Schaffer und Dr. Wolfgang Schober.

Allen meinen Freunden, die mich in der zurückliegenden Studien- und Promotionszeit begleitet haben, danke ich für die gemeinsam verbrachten Stunden. Und dafür, daß sie es mir nicht übel nehmen, wenn sie nicht in dieser Aufzählung erscheinen.

Besonders herzlich danke ich meiner Freundin Kerstin, die mir den nötigen Freiraum zum Gelingen dieser Arbeit gegeben hat und meinen Eltern, die mir diesen Lebensweg ermöglicht haben.

Inhaltsverzeichnis

| | |
|--|-----------|
| 1 Einleitung | 1 |
| 2 Laserspektroskopische Methoden im Überschall-Düsenstrahl | 5 |
| 2.1 Erzeugung eines Überschall-Düsenstrahls | 5 |
| 2.1.1 Kühlung der inneren Freiheitsgrade großer Moleküle | 9 |
| 2.1.2 Bedeutung des Düsenstrahls in der Spektroskopie | 12 |
| 2.2 Fluoreszenzanregungsspektroskopie | 14 |
| 2.3 Optische/optische Doppelresonanzspektroskopie | 18 |
| 3 Versuchsaufbau und Messwerterfassung | 23 |
| 3.1 Beschreibung des Gesamtaufbaus | 23 |
| 3.2 Konstruktion und Charakterisierung der Fluoreszenzoptik | 31 |
| 3.3 Beschreibung der Meßwerterfassung | 38 |
| 3.4 Kalibrierung der Laserwellenlängen | 41 |
| 4 Spektroskopische Untersuchung des S₁ von 1,6-Methano[10]annulen im Überschall-Düsenstrahl | 45 |
| 4.1 Monomeres 1,6-Methano[10]annulen | 45 |
| 4.1.1 Einführung und spektroskopische Charakterisierung | 45 |
| 4.1.2 Fluoreszenzanregungs- und Doppelresonanzspektren und ihre Analyse | 51 |
| 4.1.3 Diskussion der Ergebnisse | 68 |
| 4.2 Spezies 2 | 80 |
| 4.2.1 Fluoreszenzanregungsspektren und ihre Abhängigkeit von der Teilchenzahldichte und dem Stagnationsdruck | 80 |
| 4.2.2 Diskussion der Ergebnisse | 91 |

| | |
|---|------------|
| 5 Spektroskopische Untersuchung des S₂ von 1,6-Methano[10]annulen im Überschall-Düsenstrahl | 96 |
| 5.1 Einführung und spektroskopische Charakterisierung | 96 |
| 5.2 Experimentelle Ergebnisse und Diskussion | 100 |
| 6 Untersuchungen zur Photodissociation von Nitrosobenzol im Überschall-Düsenstrahl | 105 |
| 6.1 Einführung und spektroskopische Charakterisierung | 105 |
| 6.2 Meßprinzip | 111 |
| 6.3 Experimentelle Ergebnisse und Diskussion | 113 |
| 6.3.1 Die μ -v-Korrelation in der Photodissociation | 113 |
| 6.3.2 Die μ -J-Korrelation in der Photodissociation | 130 |
| 6.3.3 Rotationsbesetzung des NO-Fragments | 134 |
| 7 Zusammenfassung | 140 |
| A Konstruktionsplan des Detektionssystems | 143 |
| Literaturverzeichnis | 152 |

1 Einleitung

Viele Erkenntnisse, die wir heute über den Aufbau von Atomen und Molekülen besitzen, wurden durch den Einsatz optischer Spektroskopie gewonnen. Dabei hat sich der Laser als unverzichtbares Werkzeug etabliert [9, 32]. Mittlerweile erlaubt die rasante Entwicklung gepulster Laser [25] die Verfolgung molekularer Dynamik bis hinab in den Bereich weniger Femtosekunden [12, 78], während Laser mit hoher Auflösung die Energetik auf atomarer und molekularer Ebene immer genauer zu charakterisieren vermögen [15, 29].

Die Untersuchung dynamischer und statischer molekularer Eigenschaften erfordert in vielen Fällen die Präparation eines definierten Quantenzustandes für die interessierende Spezies. Die Vergabe des Physik-Nobelpreises 2001 für die experimentelle Bestätigung der Bose-Einstein-Kondensation [119] unterstreicht die Bedeutung des letztgenannten Aspekts. In Bose-Einstein-Kondensaten wird ein gemeinsamer, makroskopischer Quantenzustand für alle involvierten Teilchen erzielt [23].

Die Präparation der untersuchten Moleküle erfolgt in dieser Arbeit in einem Überschall-Düsenstrahl (siehe Abschnitt 2.1). Dabei wird die jeweilige Substanz in kleiner Konzentration einem Inertgas beigemischt und die Mischung durch eine Düse ins Vakuum expandiert [124]. Die mit der Düsenstrahltechnik präparierten, ultrakalten und isolierten Moleküle [88] können mit geringer Dopplerverbreiterung [32] spektroskopiert werden. Die dabei gewonnene spektrale Information ist nicht von störenden Solvens- oder Matrixeffekten, wie z. B. inhomogene Linienverbreiterung, überlagert und dadurch einfacher zu interpretieren (siehe Abb. 1.1) [42, 59, 62, 63].

Der kurze Absorptionsweg und die sehr kleine Teilchenzahldichte im Überschall-Düsenstrahl erschweren die konventionelle Absorptionsspektroskopie [3, 5, 31]. Für Moleküle mit einer ausreichend großen Fluoreszenzquantenausbeute hat sich für Untersuchungen im Düsenstrahl die Fluoreszenzanregungsspektroskopie als bedeutende Methode etabliert (siehe Abschnitt 2.2). Die in Kapitel 4–6 dargestellte spektroskopische Untersuchung der beiden Titelmoleküle basiert auf der Technik der Fluoreszenzanregung.

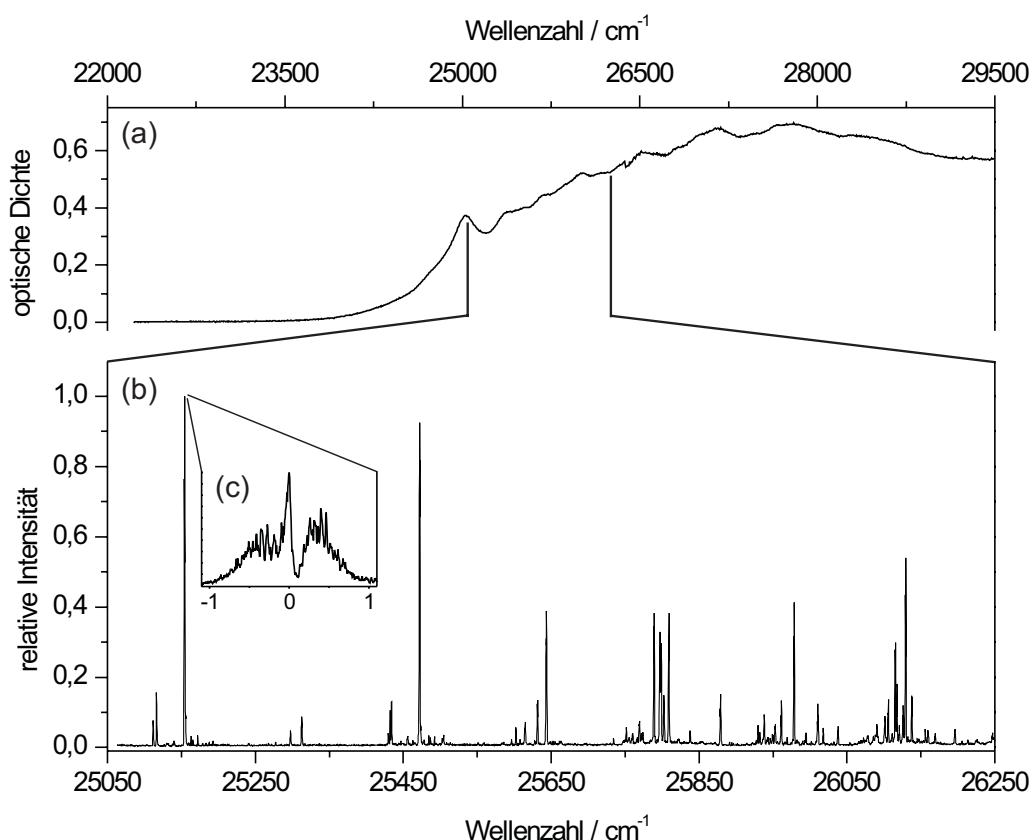


Abbildung 1.1: Mit verschiedenen Techniken aufgenommene, langwelligste Absorptionsbande von 1,6-Methano[10]annulen. (a) Absorptionsspektrum in Cyclohexan ($c = 4.6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$); (b) Über den in Spektrum (a) eingezeichneten Bereich detektiertes Fluoreszenzanregungsspektrum im Überschall-Düsenstrahl (Laserlinienbreite $B_L = 0.2 \text{ cm}^{-1}$); (c) Mit einem Fabry-Pérot-Interferometer im Laserresonator ($B_L \approx 0.06 \text{ cm}^{-1}$) aufgenommenes Anregungsspektrum des elektronischen Ursprungs.

In Kapitel 4 der vorliegenden Dissertation wird die spektroskopische Untersuchung des ersten angeregten Singulettzustandes von 1,6-Methano[10]annulen vorgestellt. Das 1964 in der Arbeitsgruppe von E. Vogel synthetisierte Molekül [138] war das erste bei Raumtemperatur stabile [10]Annulen. [N]Annulene sind monocyclische Kohlenwasserstoffe mit N Zentren im Perimeter. Die Stammverbindung der homologen Reihe ist das Benzol ([6]Annulen). Benzol und 1,6-Methano[10]annulen werden aufgrund ihrer diamagnetischen Suszeptibilität und anderer Kriterien als aromatisch eingestuft. Aromatisches Verhalten wird für die beiden Moleküle mit $4n+2 \pi$ -Elektronen auch von der berühmten Hückel-Regel vorausgesagt, die streng nur für monocyclische π -Elektronensysteme gilt.

Weiterhin sollten nach der Hückel-Regel cyclisch konjugierte Systeme gegenüber den hypothetischen Molekülen mit alternierenden Doppelbindungen stabilisiert sein.

Die exakte Beschreibung der Elektronenstruktur von 1,6-Methano[10]annulen für den S_0 - und S_1 -Zustand ist aber keineswegs eindeutig. Abhängig von der verwendeten Rechenmethode und dem Basissatz wird eine lokalisiert polyenische (C_s) oder delokalisiert aromatische Struktur (C_{2v}) vorausgesagt (siehe Abb. 1.2). Für den Fall, daß die delokalisierte Struktur als Übergangszustand zwischen den beiden energieärmeren lokalisierten Strukturen zu finden ist, hat die zugehörige Potentialkurve ein Doppelminimum.

Zu Beginn der vorliegenden Dissertation lagen nur mäßig aufgelöste Spektren von 1,6-Methano[10]annulen in erstarrter Lösung vor, die die Zuordnung von lediglich fünf Fundamentalschwingungen ermöglichten [20, 21]. Es schien deshalb von großem Interesse, das schwingungsaufgelöste Anregungsspektrum im Düsenstrahl aufzunehmen. Aus dem Spektrum sollte eine eindeutige Aussage hinsichtlich der Symmetrie des π -Elektronensystems und der Form der Potentialkurve für den S_1 -Zustand abgeleitet werden. Grundsätzliche Überlegungen zur Intensität und Struktur des S_1 -Schwingungsspektrums sollten schließlich auch zur Zuordnung des stabilsten Valenzisomers für den elektronischen Grundzustand S_0 führen.

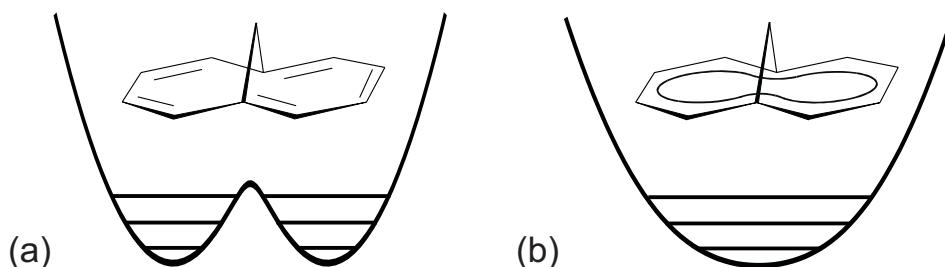


Abbildung 1.2: Zwei diskutierte Strukturen und Potentialkurven für 1,6-Methano[10]annulen (Bicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen). (a) teilweise lokalisiertes Polyen (C_s) mit symmetrischem Zweimuldenpotential, (b) delokalisiert aromatische Struktur (C_{2v}) mit Einmuldenpotential.

Ein weiteres Thema dieser Arbeit ist die spektroskopische Untersuchung des zweiten angeregten Singulettzustandes von 1,6-Methano[10]annulen im Düsenstrahl. In Kapitel 5 wird dazu das Fluoreszenzanregungsspektrum des $S_0 \rightarrow S_2$ -Übergangs präsentiert. Die zu Beginn der Arbeit existierenden Spektren in erstarrter Lösung [33] ließen keinerlei Schwingungsstruktur erkennen. Fraglich war deshalb, ob das Düsenstrahlspektrum einzelne homogen verbreiterte Schwingungslinien enthält, aus deren Breite die S_2 -Lebensdauer ermittelt werden kann. Weiterhin sollte die Energiedifferenz zwischen S_1 und

S_2 im Düsenstrahl ermittelt und die Frage geklärt werden, ob die Region des elektronischen Ursprungs des S_2 dem Modell des statistischen Limits oder der „intermediate level structure“ (ILS) folgt.

Die spektroskopischen Untersuchungen zur Photodissoziation von Nitrosobenzol im Überschall-Düsenstrahl werden in Kapitel 6 dargestellt. Photodissoziationsreaktionen ermöglichen, insbesondere unter den Bedingungen des Molekularstrahls, das detaillierte Studium des homolytischen Bindungsbruchs. Die Dissoziationsexperimente können daher wesentlich zum Verständnis chemischer Elementarreaktionen beitragen, die z. B. in der Chemie der Atmosphäre von zentraler Bedeutung sind.

Es ist bekannt, daß Nitrosobenzol nach Anregung in den S_n ($n \geq 2$) in die beiden Radikale Phenyl und Stickstoffmonoxid (siehe Abb. 1.3) zerfällt. Für Nitrosobenzol und andere Nitrosoverbindungen werden im wesentlichen zwei Zerfallsmechanismen diskutiert. Eine direkte Dissoziation auf einer repulsiven Potentialfläche des S_n oder eine indirekte Dissoziation nach schneller innerer Konversion in energetisch tiefer liegende Zustände [118]. In einer vorangegangenen Arbeit [71] wurde der Zerfallsmechanismus, die Aufteilung der Überschußenergie auf die Fragmente, die Bevölkerung der Quantenzustände und die räumliche Verteilung der Fragmente erstmals im Düsenstrahl untersucht. Die dabei gewonnenen Ergebnisse [73] stehen im krassen Widerspruch zu zwischenzeitlich veröffentlichten Arbeiten, bei denen die Photodissoziation von Nitrosobenzol mit anderen Methoden untersucht wurde [61, 83].

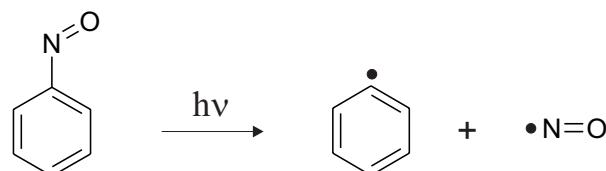


Abbildung 1.3: Schema zur Photodissoziation von Nitrosobenzol. Nach Anregung in den S_n ($n \geq 2$) zerfällt Nitrosobenzol in ein Phenyl- und ein NO-Radikal.

Um Klarheit in der Frage der räumlichen Verteilung der NO-Fragmente zu schaffen, wurden die Dopplerprofile rovibronischer Übergänge für verschiedene Rotationsquantenzahlen und die Photolysewellenlängen 290 bzw. 266 nm vermessen (siehe Abschnitt 6.3.1). Weiterhin wurde die Orientierung des NO-Fragments während der Dissoziation durch polarisationsabhängige Messungen untersucht (siehe Abschnitt 6.3.2). Sowohl die Ergebnisse zur räumlichen Verteilung als auch zur Orientierung der NO-Fragmente stützen eindeutig die in [73] veröffentlichten Ergebnisse.

2 Laserspektroskopische Methoden im Überschall-Düsenstrahl

2.1 Erzeugung eines Überschall-Düsenstrahls

Bereits zu Beginn des zwanzigsten Jahrhunderts wurden erste Versuche zur Erzeugung von Molekularstrahlen unternommen [7]. Der entscheidende konzeptionelle Durchbruch gelang A. Kantrowitz und J. Grey im Jahre 1951, als sie zur Intensitätssteigerung von Molekularstrahlen die Erzeugung eines Überschall-Düsenstrahls vorschlugen [68]. Des weiteren wiesen sie auf die effiziente Umwandlung von ungerichteter Translationsenergie sowie innerer Energie eines Gases in gerichtete kinetische Energie im Düsenstrahl hin. Damit war das grundlegende Prinzip zur Erzeugung ultrakalter und wechselwirkungsfreier Teilchen in der Gasphase erkannt.

Die Präparation der interessierenden Spezies in einem Düsen- oder Molekularstrahl stellt heute eine etablierte Technik dar. Umfassende Darstellungen dazu findet man in [7, 47, 93]. Im nachfolgenden Abschnitt sollen hier nur einige grundlegende Aspekte angesprochen werden, die für das Verständnis der spektroskopischen Methoden in Abschnitt 2.2 und 2.3 von Bedeutung sind.

In Abb. 2.1 ist das Prinzip zur Erzeugung eines Überschall-Düsenstrahls skizziert. Das Gas im Reservoir sei durch den Stagnationsdruck p_0 und die Temperatur T_0 charakterisiert. Bei ausreichend hohem Druck p_0 ist die mittlere freie Weglänge λ der Gasteilchen wesentlich kleiner als der Durchmesser D der Düse. Die Expansion des Gases durch die Düse in die Vakuumkammer führt dann zur Ausbildung eines sogenannten Überschall-Düsenstrahls (engl. supersonic jet). Durch geeignete Blenden oder sogenannte Skimmer, kann aus dem Düsenstrahl der innere Teil abgetrennt werden. Man spricht dann von einem Molekularstrahl (engl. molecular beam). In dieser Arbeit wird, wie in Abb. 2.1 dargestellt, ohne Blenden zur Einengung des Düsenstrahls gearbeitet.

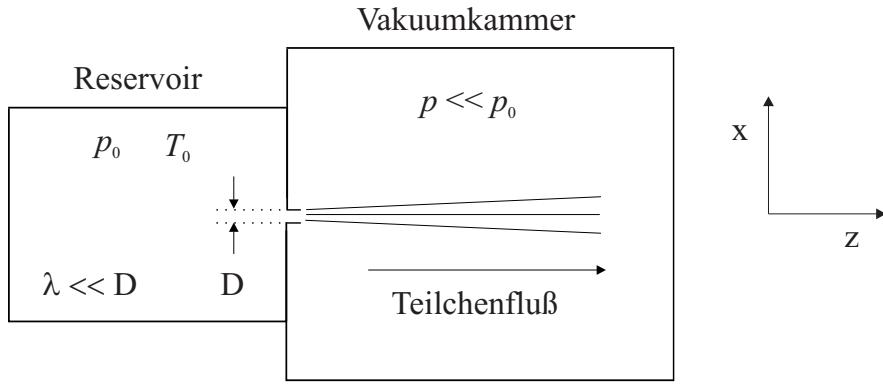


Abbildung 2.1: Skizze einer Quelle zur Erzeugung eines Überschall-Düsenstrahls.

Für ein ideales Gas (Molmasse M) kann unter Vernachlässigung der Viskosität sowie der Wärmeleitfähigkeit des Gases und der Düse folgende Energiebilanz für die adiabatische Expansion aufgestellt werden.

$$U_0 + p_0 V_0 + \frac{1}{2} M u_0^2 = U + p V + \frac{1}{2} M u^2 \quad (2.1)$$

Dabei kennzeichnet U_0 die innere Energie, $p_0 V_0$ die Kompressionsenergie und $\frac{1}{2} M u_0^2$ die Strömungsenergie des Gases im Reservoir. U , pV und $\frac{1}{2} M u^2$ sind die entsprechenden Größen in der Vakuumkammer. Da das Gas im Reservoir keine bevorzugte Strömungsrichtung besitzt, gilt $u_0 = 0$. Weiterhin kann $p = 0$ angenommen werden, da $p \ll p_0$. Wird die kleinste innere Energie $U = 0$ in der Expansion erreicht, vereinfacht sich die Energiebilanz zu:

$$U_0 + p_0 V_0 = \frac{1}{2} M u^2 \quad (2.2)$$

Eine Expansion ist in diesem idealisierten Bild also durch die Umwandlung der inneren Energie und der Kompressionsenergie des Vorratsgases in gerichtete Strömungsenergie der Teilchen im Düsenstrahl gekennzeichnet. Diese thermodynamische Betrachtungsweise bedeutet auf atomarer Ebene, daß sich die ungerichtete, regellose Bewegung der Gas- teilchen im Vorratsgefäß in eine gerichtete Bewegung umgewandelt hat. Im Düsenstrahl ist die Relativgeschwindigkeit der Atome untereinander durch Stöße der Teilchen während der Expansion drastisch verringert. Sowohl für das Vorratsgefäß als auch für den Molekularstrahl kann in erster Näherung eine Maxwell-Boltzmann-Verteilung für die Geschwindigkeitsverteilung der Gasteilchen angenommen werden. Aufgrund der Isotropie des Raumes hat die Boltzmann-Verteilung in x-, y- und z-Richtung der Vorratskammer

dasselbe Aussehen. Für die Geschwindigkeit in z-Richtung (v_z) hat die Verteilung $p(v_z)$ folgende Form:

$$p(v_z) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k T_0}} \cdot e^{-\frac{m}{2kT_0} \cdot v_z^2} \quad (2.3)$$

Für den Bereich des Düsenstrahls wird die Boltzmann-Verteilung durch die Translations-temperatur T_{trans} charakterisiert. Sie kann aus dem experimentell bestimmten Dopplerprofil (siehe auch Abschnitt 6.3.1) errechnet werden und charakterisiert bei gegebenen geometrischen Verhältnissen die Güte der Abkühlung. Während für die wahrscheinlichste Geschwindigkeit in der Vorratskammer $v_z = 0$ gilt, besitzen die Teilchen im Molekularstrahl die wahrscheinlichste Geschwindigkeit u in Ausbreitungsrichtung des Strahls.

$$p(v_z) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k T_{\text{trans}}}} \cdot e^{-\frac{m}{2kT_{\text{trans}}} \cdot (v_z - u)^2} \quad (2.4)$$

In Abb. 2.2 ist die Kurve für die Maxwell-Boltzmann-Verteilung eines idealen Gases bei $T_0 = 300$ K im Reservoir sowie einer Translationstemperatur $T_{\text{trans}} = 1$ K in der Vakuumkammer wiedergegeben. Während sich die Teilchengeschwindigkeiten in der Vorratskammer über einen weiten Bereich symmetrisch zu $v_z = 0$ erstrecken, sind die Teilchen im Düsenstrahl durch eine Verteilung wesentlich geringerer Halbwertsbreite gekennzeichnet. D. h., die Geschwindigkeit v_z der Teilchen weicht nur wenig von der wahrscheinlichsten Geschwindigkeit u ab.

Die Flußgeschwindigkeit u als Funktion des Abstandes z von der Düse ist für die beschriebene, kontinuierliche Expansion eines idealen Gases eine Funktion der Translationstemperatur T_{trans} :

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

$\hat{C}_p := C_p/M$: mittlere spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck

T_0 : Temperatur des Gases im Reservoir

Die maximale Strömungsgeschwindigkeit wird erreicht, wenn die Translationstemperatur T_{trans} verschwindet. Gl. (2.5) kann dann unter Verwendung der Gaskonstante R , der Definition von γ

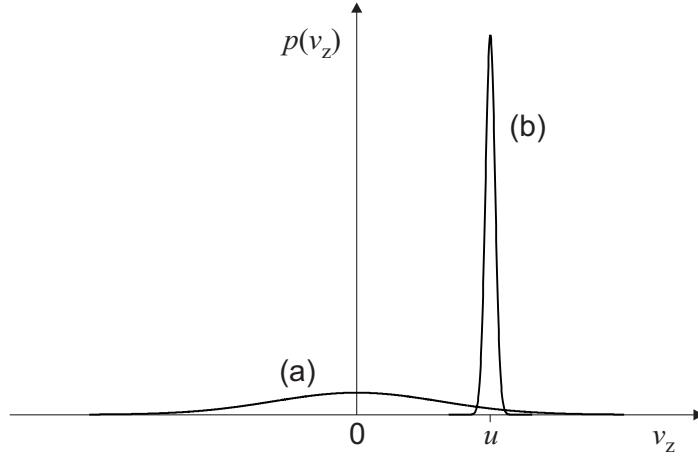


Abbildung 2.2: Eindimensionale Maxwell-Boltzmann-Geschwindigkeitsverteilung eines Gases mit einer Molmasse von 40 g/mol. (a) Verteilung im Reservoir bei einer angenommenen Temperatur T_0 von 300 K (Gl. (2.3)). (b) Verteilung im Düsenstrahl bei einer angenommenen Translationstemperatur T_{trans} von 1 K (Gl. (2.4)).

$$\gamma := C_p/C_v$$

C_p, C_v : spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck bzw. Volumen

und Gl. (2.6)

$$\hat{C}_p = \frac{\gamma}{\gamma - 1} \cdot \frac{R}{M} \quad (2.6)$$

in vereinfachter Form angegeben werden:

$$u_{\max} = \sqrt{2 \cdot \frac{\gamma}{\gamma - 1} \cdot \frac{R \cdot T_0}{M}} \quad (2.7)$$

Das Verhältnis der Flußgeschwindigkeit $u(z)$ zu lokaler Schallgeschwindigkeit $a(z)$ wird als Machzahl $M_Z(z)$ bezeichnet.

$$M_Z(z) = \frac{u(z)}{a(z)} = u(z) \cdot \sqrt{\frac{M}{\gamma \cdot R \cdot T_{\text{trans}}(z)}} \quad (2.8)$$

Ist die Machzahl $M_Z(z)$ im Düsenstrahl und die Temperatur T_0 , der Druck p_0 bzw. die Teilchenzahldichte ρ_0 im Reservoir bekannt, kann über Gl. (2.9) die korrespondierende Größe $T_{\text{trans}}(z)$, $p(z)$ bzw. $\rho(z)$ im Düsenstrahl bestimmt werden.

$$\frac{T_{\text{trans}}(z)}{T_0} = \left(\frac{p(z)}{p_0} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = \left(\frac{\rho(z)}{\rho_0} \right)^{\gamma-1} = \frac{1}{1 + \frac{\gamma-1}{2} \cdot M_Z^2(z)} \quad (2.9)$$

Im wesentlichen lassen sich aufgrund der Größe der Machzahl drei Bereiche der Expansion unterscheiden:

- a) Im Reservoir ist das Gas durch die experimentellen Bedingungen (p_0 , ρ_0 und T_0) festgelegt. Wie oben erwähnt, ist die Flussgeschwindigkeit u und damit auch die Machzahl M_Z gleich Null.
- b) Der Bereich des Düsenstrahls, in dem die wesentliche Abkühlung durch Stöße der Gasteilchen vonstatten geht, wird als Region des hydrodynamischen Flusses bezeichnet [93]. Dort steigt die Machzahl $M_Z(0)$ von Null (konvergenter Teil der Düsenöffnung) rasch an und erreicht innerhalb eines Abstandes, der ungefähr dem fünffachen Durchmesser der Düse entspricht, 98 % des terminalen Wertes. Selbst bei vollständiger Umwandlung der statischen Energie des Gases in gerichtete Energie des Flusses bleibt die maximale Strömungsgeschwindigkeit u_{\max} auch in großem Abstand z von der Düse endlich. Ebenso erreicht die Translationstemperatur T_{trans} und damit die Machzahl nach Gl. (2.8) ihren terminalen Wert.
- c) Im Bereich des freien Düsenstrahls nimmt mit zunehmendem Düsenabstand z die Teilchenzahldichte und damit die Stoßfrequenz ab. Somit ändert sich die Translationstemperatur $T_{\text{trans}}(z)$ und die Machzahl $M_Z(z)$ nicht mehr.

Gerade weil die gesamte obige Betrachtung ein idealisiertes Bild der adiabatischen Expansion darstellt, können die wesentlichen Aspekte und Eigenschaften des Düsenstrahls erkannt werden. Neben der hier vorgestellten kontinuierlichen Expansion wird heute vielfach, wie auch in dieser Arbeit, ein gepulster (diskontinuierlicher) Düsenstrahl verwendet. Während die thermodynamische Beschreibung schwieriger ist (siehe dazu [47]), ist das wesentliche Ergebnis der Expansion dasselbe: die Erzeugung eines Überschall-Düsenstrahls, der ultrakalte und wechselwirkungsfreie Gasteilchen enthält.

2.1.1 Kühlung der inneren Freiheitsgrade großer Moleküle

Um spektroskopische Untersuchungen an Molekülen im Überschall-Düsenstrahl durchführen zu können, müssen diese zunächst in geeigneter Form der Gasphase, die zum Düsenstrahl expandiert wird, beigemischt werden. Bei der weit verbreiteten, in dieser Arbeit eingesetzten „seeded beam“-Technik [82, 124], wird die zu untersuchende Substanz über den Dampfdruck, den diese bei einer bestimmten Temperatur besitzt, einem

Inertgas in einem kleinen Prozentsatz beigemischt. Typische Konzentrationen liegen zwischen 0.01 – 1 % für das Verhältnis der Teilchenzahl der Substanz zu der Teilchenzahl des Inertgases. Die so entstandene Gasmischung wird schließlich ins Vakuum expandiert. Limitierend wirkt also bei gegebener Signalintensität eines spektroskopierten Übergangs (siehe Abschnitt 2.2) der Dampfdruck, den die untersuchte Substanz durch Einstellen einer maximalen Temperatur erreicht. Bei der Wahl der Temperatur ist der Experimentator durch die maximale Betriebstemperatur der Düse sowie durch das Erreichen einer Zersetzung- oder Umwandlungstemperatur der Substanz eingeschränkt. Zu den genauen experimentellen Bedingungen der Expansion siehe Kapitel 3. In dieser Arbeit wurden vier Moleküle, Tetracen ($M = 128 \text{ g/mol}$), 1,6-Methano[10]annulen ($M = 142 \text{ g/mol}$), Nitrosobenzol ($M = 107 \text{ g/mol}$) und Stickstoffmonoxid ($M = 30 \text{ g/mol}$) dem Inertgas Argon ($M = 40 \text{ g/mol}$) oder Helium ($M = 4 \text{ g/mol}$) beigemischt.

Nachfolgend wird die Hauptkomponente (Trägergas) wie im vorangegangenen Abschnitt als ideales Gas angenommen. Da die interessierende Substanz bei der „seeded beam“-Technik in der Regel in sehr kleinen Konzentrationen der Hauptkomponente beigemischt wird, soll auch die expandierte Gasmischung als ideal betrachtet werden. Gl. (2.5) kann dann unter Verwendung der mittleren molaren Wärmekapazität \bar{C}_p sowie der mittleren Molmasse \bar{M}

$$\bar{C}_p = \sum_i x_i \cdot C_{p_i} \quad (2.10)$$

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

C_{p_i} : molare Wärmekapazität der i -ten Komponente

M_i : molare Masse der i -ten Komponente

x_i : Molenbruch der i -ten Komponente in der Gasmischung

wie folgt geschrieben werden:

$$u(z) = \sqrt{2 \cdot \frac{\bar{C}_p}{\bar{M}} \cdot (T_0 - T_{\text{trans}}(z))} \quad (2.12)$$

Ist die mittlere molare Wärmekapazität \bar{C}_p während der Expansion konstant, folgt daraus für die Flußgeschwindigkeit der Gasmischung:

$$u(z) \sim \sqrt{\frac{1}{M}} \quad (2.13)$$

Für den Fall, daß die interessierende Substanz mit großer Molmasse in kleiner Konzentration dem leichten Trägergas beigemischt wird, ergibt sich für die erhaltene Gasmischung eine ähnlich hohe Flußgeschwindigkeit wie für das reine Inertgas. Bei zu großer Differenz der Molmassen wird allerdings eine schlechte Kühlung der beigemischten Substanz gefunden („velocity slip“ [2, 93]). Der Übergang zu Trägergasen mit größerer Molmasse, z. B. Neon oder Argon ist dann ratsam. Jedoch nimmt mit zunehmender Polarisierbarkeit des Inertgases auch die Gefahr der Komplexbildung zwischen Substanz und Inertgas zu (siehe dazu auch Abschnitt 2.3 und 4.2).

Moleküle können bei Einsatz eines geeigneten Trägergases also ebenfalls auf Translationstemperaturen unter ein Kelvin abgekühlt werden. Für die spektroskopische Untersuchung der ultrakalten Spezies ist der absolute Wert der Translationstemperatur beispielsweise dann wichtig, wenn doppleraufgelöste Messungen an selektierten Linien durchgeführt werden sollen.

Hingegen ist der minimale Wert, der für die innere Energie U bzw. die Freiheitsgrade der Schwingung U_{vib} und der Rotation U_{rot} durch die Düsenstrahlexpansion erreicht wird, sehr häufig von großer Bedeutung. Für die adiabatische Expansion ist der Beitrag aus U_{el} gegenüber den Größen U_{rot} und U_{vib} sehr klein und wird in der nachfolgenden Betrachtung vernachlässigt. Experimentell läßt sich die Besetzung der Rotations- und Schwingungszustände z. B. über die Fluoreszenzintensität einzelner rovibronischer Übergänge messen (siehe Abschnitt 6.3.3). Wie im Fall der Translationstemperatur T_{trans} (siehe Abschnitt 2.1) kann unter der Annahme einer Boltzmann-Verteilung eine Rotations- bzw. Schwingungstemperatur ermittelt werden [32].

Für eine allgemeine Abschätzung der Größe obiger Temperaturen sind die Wirkungsquerschnitte für den Energietransfer zwischen den einzelnen Freiheitsgraden in der Region des hydrodynamischen Flusses zu betrachten. Dabei zeigt sich, daß der Wirkungsquerschnitt $\sigma_{\text{trans} \rightarrow \text{trans}}$ für elastische Stöße zwischen Atomen und Molekülen mit Abstand am größten ist, wohingegen der Querschnitt für den Energieübertrag von Rotations- in Translationsenergie kleiner ist. Den kleinsten Energietransfer findet man zwischen Vibrations- und Translations- bzw. Rotationsenergie. Für die Wirkungsquerschnitte ergibt sich damit folgende Reihung [17, 32]:

$$\sigma_{\text{trans} \rightarrow \text{trans}} > \sigma_{\text{rot} \rightarrow \text{trans}} > \sigma_{\text{vib} \rightarrow \text{trans}}, \sigma_{\text{vib} \rightarrow \text{rot}}$$

Die Freiheitsgrade, die im Bereich des hydrodynamischen Flusses augrund ihres großen Wirkungsquerschnittes am effektivsten durch das umgebende „Translationsbad“ des Trägergases gekühlt werden, zeigen im Bereich des freien Düsenstrahls die geringsten Werte für die jeweilige Temperatur der Verteilung:

$$T_{\text{trans}} < T_{\text{rot}} < T_{\text{vib}}$$

Dabei sind die erreichten absoluten Werte durch die Expansionsbedingungen, also p_0 , T_0 , p und D sowie durch den Molenbruch x_i und das Massenverhältnis der Substanz zu verwendetem Trägergas bestimmt [62, 66, 81]. Als Größenordnung für große aromatische Moleküle sind in [62] folgende Werte aufgeführt:

$$T_{\text{trans}} \leq 1 \text{ K}, \quad T_{\text{rot}} = 5 - 10 \text{ K}, \quad T_{\text{vib}} = 10 - 20 \text{ K}$$

In der vorliegenden Arbeit wurden Rotationstemperaturen zwischen 2 und 4 Kelvin erzielt (siehe Abschnitt 4.1.2).

2.1.2 Bedeutung des Düsenstrahls in der Spektroskopie

Die Präparation einer Spezies im Düsenstrahl, kombiniert mit Methoden der Laserspektroskopie, hat für die Untersuchung ihrer statischen und dynamischen Eigenschaften große Vorteile gegenüber Untersuchungen in Fest-, Flüssig- oder Gasphase.

Beispielsweise lässt die Spektroskopie eines Moleküls in Lösung bei Raumtemperatur mittels konventioneller Absorptionsspektroskopie nur diejenigen elektronischen Übergänge trennen voneinander erkennen, deren energetische Separierung groß gegenüber den verschiedenen Beiträgen der Linienverbreiterung ist. Überlappende Banden können mittunter durch geeignete Experimente voneinander getrennt werden. Eine detailliertere Untersuchung der Schwingungs- oder Rotationszustände ist aber selten möglich. Der Grund liegt in der thermischen Besetzung der Schwingungs- und Rotationszustände des betrachteten Grundzustandes. Damit ist der elektronische Übergang eines Moleküls bei Raumtemperatur nicht auf eine definierte Energie festgelegt, sondern weist eine Vielzahl rovibronischer Übergänge auf, die sich als Verbreiterung der Linie bemerkbar machen. Hinzu kommt bei vielatomigen Molekülen die große Anzahl an Schwingungsfreiheitsgraden. Weiterhin tragen die permanenten Stöße der Moleküle mit umgebenden Lösungsmittelmolekülen in Form einer homogenen Verbreiterung zu jeder einzelnen Absorptionslinie bei.

Werden die Moleküle in der Gasphase bei kleiner Konzentration spektroskopiert, tritt praktisch keine homogene Stoßverbreiterung zutage, dafür kommt die Doppler-Verbreiterung als inhomogener Anteil hinzu.

Wird die interessierende Spezies bei sehr tiefen Temperaturen in großer Verdünnung in einer Inertmatrix „eingefroren“ (z. B. Argon oder Xenon bei $T \leq 10\text{ K}$), wird die Rotationsverbreiterung vollständig beseitigt und die Wechselwirkung mit dem Wirtsgitter auf geringe dispersive Wechselwirkungen reduziert. Eine große Vereinfachung der Spektren wird auch durch die Abkühlung erzielt, da die Population der Schwingungszustände auf wenige Zustände komprimiert wird. Ein wesentlicher Nachteil der Matrixisolation ist allerdings das Auftreten verschiedener Einbaulagen des Moleküls im Wirtsgitter. Die Linien im Spektrum können häufig nicht eindeutig einer bestimmten Einbaulage zugeordnet werden.

Im Düsenstrahl gelingt schließlich die Präparation ultrakalter und wechselwirkungsfreier Spezies. Die Rotation im Molekularstrahl ist möglich, jedoch wird die Besetzung der Rotationszustände auf sehr wenige Quantenzustände reduziert. Für Schwingungen und elektronische Zustände kann von der nahezu ausschließlichen Besetzung des energieärmsten Zustandes ausgegangen werden. Der daraus resultierende, drastische Gewinn an Auflösung wird mit kollimierenden Blenden durch die starke Reduktion der Doppler-Verbreiterung weiter vergrößert.

Die Präparation und anschließende Spektroskopie der Spezies unter Düsenstrahlbedingungen führt folglich zu strukturreduzierten Spektren, die über die Energetik von rovibronischen Übergängen detailliert Auskunft geben. Ein Beispiel hierfür wird in Unterabschnitt 4.1.2 ausführlich erläutert.

Weiterhin können im Überschall-Düsenstrahl hetero- oder homomolekulare van-der-Waals Komplexe erzeugt werden, die mit anderen Präparationstechniken nicht zugänglich sind. In diesem Zusammenhang werden einige Linien geringer Intensität in Abschnitt 4.2 diskutiert.

Schließlich wird in Kapitel 6 die Photodissociation von Nitrosobenzol untersucht. Auch dort wird die Auswertung der Spektren dadurch vereinfacht, daß das zu dissoziierende Molekül vor der Photolyse durch die Düsenstrahltechnik in einen definierten Zustand niedriger Energie gebracht wird.

Neben den in dieser Arbeit vorgestellten Beispielen findet man in [10, 42, 59] eine große Auswahl an verschiedensten Systemen, die im Düsen- oder Molekularstrahl präpariert und anschließend mittels Laserspektroskopie untersucht wurden.

2.2 Fluoreszenzanregungsspektroskopie

Die Präparation ultrakalter und wechselwirkungsfreier Atome und Moleküle in einem definierten Quantenzustand ist eine wichtige Voraussetzung zur eingehenden Untersuchung dieser Spezies. Die Teilchenzahlldichte im Düsenstrahl ist üblicherweise um einige Zehnerpotenzen kleiner als in Lösung oder Gasphase. Auch aufgrund des kurzen Absorptionsweges (cirka 1 – 2 mm), müssen entsprechende Anpassungen des experimentellen Aufbaus oder der spektroskopischen Methode erfolgen.

Während die Verlängerung des Absorptionsweges durch den Einsatz einer Schlitzdüse in einigen Fällen konventionelle Absorptionsspektroskopie möglich macht [3, 53], wird als eine spektroskopische Alternative seit gut drei Jahrzehnten die hoch sensitive Technik der Fluoreszenzanregung (engl. fluorescence excitation) genutzt [32, 107]. Anhand Abb. 2.3 soll das Prinzip kurz erläutert werden.

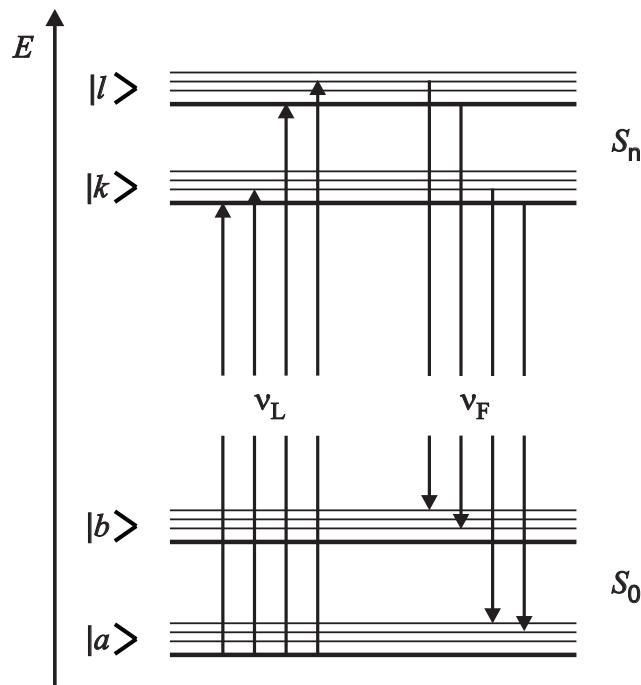


Abbildung 2.3: Energieniveau-Diagramm zur Fluoreszenzanregungsspektroskopie. Für den S_0 - und S_n -Zustand sind jeweils die ersten zwei Schwingungs- und drei Rotationsenergieniveaus eingezeichnet. Die Anregung erfolgt mit der Frequenz ν_L aus dem Schwingungsgrundzustand $|a\rangle$ des S_0 in den Schwingungsgrundzustand $|k\rangle$ und einen höheren Schwingungszustand $|l\rangle$ des S_n . Die Fluoreszenz aus $|k\rangle$ und $|l\rangle$ ist im abgebildeten Fall durch die Frequenz ν_F charakterisiert.

Zunächst erfolgt mit einer durchstimmbaren Lichtquelle, i. d. R. einem Laser, der Wellenlänge ν_L eine resonante Anregung $|a\rangle \rightarrow |k\rangle$ oder $|a\rangle \rightarrow |l\rangle$ der Spezies aus dem elektronischen Grundzustand S_0 in den elektronisch angeregten Zustand S_n . Dabei stellt $|a\rangle$ den Schwingungsgrundzustand und einen niedrigen bzw. den untersten Rotationszustand des elektronischen Grundzustandes S_0 dar. Die angeregten Atome oder Moleküle können nun, sofern sie nicht bervorzugt andere Kanäle der Desaktivierung besitzen, unter Emission von Fluoreszenzlicht der Frequenz ν_F in einen niedrigeren Zustand übergehen. Die emittierte, integrale Fluoreszenz wird mit einem Photomultiplier detektiert. Wird die Anregungsfrequenz ν_L über den interessierenden Absorptionsbereich der Spezies durchgestimmt und die jeweilige Fluoreszenzintensität als Funktion der Anregungswellenlänge aufgezeichnet, erhält man das Fluoreszenzanregungsspektrum (siehe Abb. 2.4).

Ein Blick auf die erfaßten Photonen n_P am Detektionssystem offenbart die kritischen Größen dieser spektroskopischen Methode:

$$n_P = n_a \cdot \eta_{FL} \cdot \delta \cdot \eta_{PM} \quad (2.14)$$

In Gl. (2.14) geht die Fluoreszenzquantenausbeute η_{FL} , die Quanteneffizienz des Photomultipliers η_{PM} , die Effizienz des Lichteinfangs der verwendeten Optik δ und die Zahl der von den betrachteten Molekülen absorbierten Photonen n_a ein. Letztere ergibt sich aus der Teilchenzahldichte N_G der Moleküle im Grundzustand $|a\rangle$, dem Fluß n_L von Laserphotonen der Frequenz ν_L , dem Wirkungsquerschnitt $\sigma(\nu_L)$ und dem Wechselwirkungsvolumen ΔV nach Gl. (2.15):

$$n_a = N_G \cdot \sigma(\nu_L) \cdot n_L(\nu_L) \cdot \Delta V \quad (2.15)$$

Ersetzt man $N_G \cdot \sigma(\nu_L)$ durch den Absorptionskoeffizienten $\alpha(\nu_L)$ und normiert n_P auf den Photonenfluß n_L des Lasers ergibt sich die normierte Signalintensität \tilde{I} bei der Anregungsfrequenz ν_L :

$$\tilde{I}(\nu_L) = \frac{n_P(\nu_L)}{n_L(\nu_L)} = \alpha(\nu_L) \cdot \Delta V \cdot \eta_{FL} \cdot \delta \cdot \eta_{PM} \quad (2.16)$$

Damit ist die normierte Signalintensität $\tilde{I}(\nu_L)$ proportional zum Absorptionskoeffizienten $\alpha(\nu_L)$, wenn die übrigen Größen von Gl. (2.16) im betrachteten Frequenzbereich der Anregung konstant sind. Für die Sammeleffizienz der Optik δ und das Wechselwirkungsvolumen ist dies erfüllt, da beide Größen lediglich den geometrischen Aufbau

der Apparatur charakterisieren. Die Quanteneffizienz des Photomultipliers ist zwar wellenlängenabhängig, spielt aber nur dann eine Rolle, wenn sich das Spektrum der Fluoreszenz mit der Anregungswellenlänge ändert. Auch kann für die meisten Moleküle in einem nicht zu großen Wellenlängenbereich von der Konstanz der Fluoreszenzquantenausbeute ausgegangen werden (siehe hierzu [5, 76]). Für die in dieser Arbeit abgebildeten Anregungsspektren wird von der Gültigkeit obiger Annahmen ausgegangen. Weiterhin ist stets die normierte Intensität \tilde{I} als Funktion der Frequenz oder Wellenzahl aufgetragen.

Damit kann das Fluoreszenzanregungsspektrum unter Düsenstrahlbedingungen als Ersatz für das Absorptionsspektrum dienen, weil in beiden Fällen eine Auskunft über die Energetik oder Dynamik eines angeregten Zustandes der spektroskopierten Spezies erhalten wird. Zur simultanen Messung von Absorptions- und Anregungsspektren und ihrer wellenlängenabhängigen Unterschiede, siehe [4, 6].

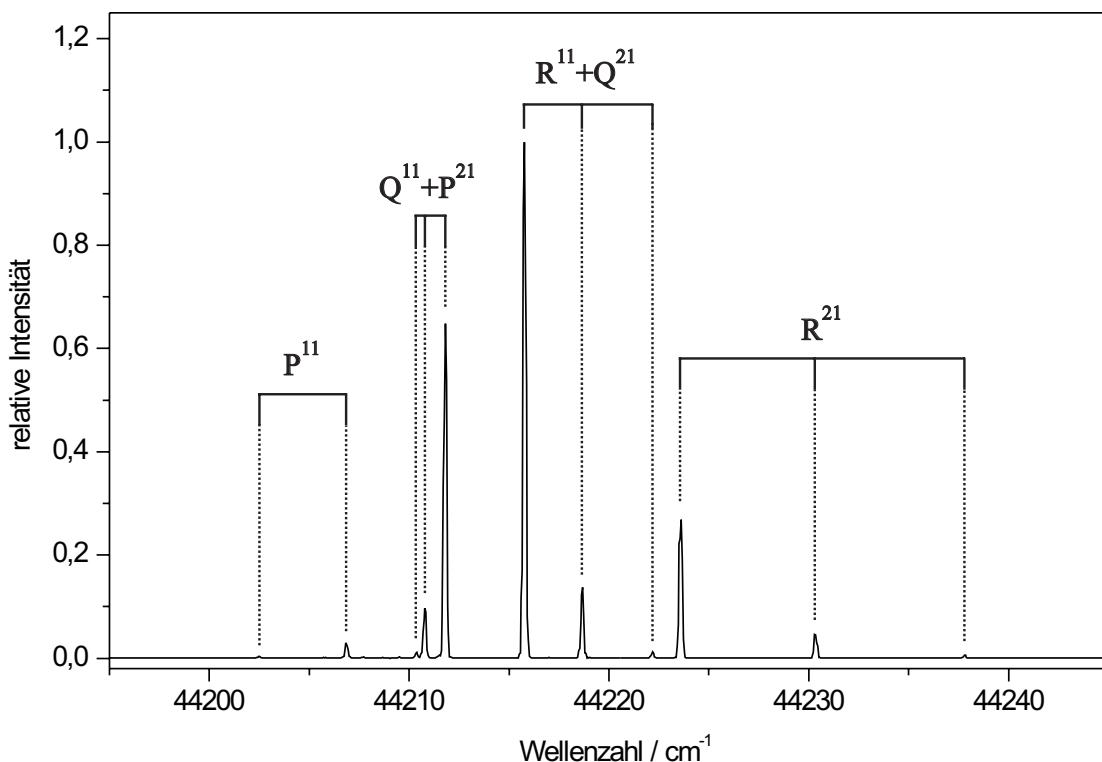


Abbildung 2.4: Fluoreszenzanregungsspektrum des $A^2\Sigma^+(v' = 0) \leftarrow X^2\Pi_{1/2}(v'' = 0)$ -Übergangs von Stickstoffmonoxid in einer Düsenstrahlexpansion. Expansionsbedingungen: $T_0 = 300$ K, $p_0 = 1800$ mbar NO/He (Mischungsverhältnis NO:He = 1:250). Die Laserlinienbreite B_L (FWHM) beträgt ca. 0.2 cm^{-1} .

Da als Lichtquelle für die Anregung überwiegend Laser eingesetzt werden, konnte durch die zunehmende Verschmälerung der Laserlinienbreite in den letzten Jahrzehnten eine stetige Vergrößerung des Auflösungsvermögens aber auch der Einsatzmöglichkeiten dieser Technik erreicht werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei Moleküle sehr unterschiedlicher Größe und Fra gestellungen mittels Fluoreszenzanregungsspektroskopie untersucht: Stickstoffmonoxid (2 Atome) aus der Photodissoziation von Nitrosobenzol und 1,6-Methano[10]annulen (21 Atome). Die Fluoreszenzanregungsspektren von 1,6-Methano[10]annulen sind in Kapi tel 4 und 5, die von Stickstoffmonoxid in Kapitel 6 zu finden.

2.3 Optische/optische Doppelresonanzspektroskopie

Die im vorangegangenen Abschnitt beschriebene Technik der Fluoreszenzanregung ist für fluoreszierende Moleküle sehr universell einsetzbar. Eine eindeutige Unterscheidung der Anregungslinien hinsichtlich ihrer Herkunft ist im Regelfall aber nicht möglich. So können in einem Anregungsspektrum der interessierenden Spezies auch Linien einer oder mehrerer weiterer Spezies auftreten. Dabei kann es sich z. B. um Verunreinigungen, aber auch um homo- oder heteromolekulare Cluster handeln, die im interessierenden Bereich absorbieren und fluoreszieren. Auch in dieser Arbeit ergab sich nach der Aufnahme der Fluoreszenzanregungsspektren von 1,6-Methano[10]annulen die Notwendigkeit, Linien fraglicher Herkunft von denen des Monomers zu unterscheiden.

Dazu wurde die Methode der optischen/optischen Doppelresonanz (OODR) angewandt, die sich zusammen mit anderen Doppelresonanztechniken zu einem wichtigen spektroskopischen Instrument entwickelt hat. Eine umfassende Darstellung zu den verschiedenen Einsatzmöglichkeiten und Techniken findet man in [32].

In dieser Arbeit wurde die OODR-Spektroskopie wie folgt angewandt (siehe Abb. 2.5). Mit dem Abfragelaser, dessen Frequenz ν_A auf den Übergang $|a\rangle \rightarrow |k\rangle$ abgestimmt ist, wird der Zustand $|k\rangle$ bevölkert und die Gesamtfluoreszenz ν_F aufgezeichnet. Der Pump- oder Brennlaser der Frequenz ν_P wird so abgestimmt, daß nacheinander alle angeregten Zustände des Moleküls getroffen werden, die mit $|a\rangle$ durch erlaubte Übergänge verbunden sind. In Abb. 2.5 sind das die Zustände $|k\rangle$, $|l\rangle$ und $|m\rangle$. Jedesmal wenn der Pumplaser einen erlaubten Übergang resonant trifft, wird der Zustand $|a\rangle$ entvölkert. Der Abfragelaser ν_A , der zeitlich nach dem Pumplaser abgefeuert wird, kann dann weniger Moleküle aus dem entvölkerten Zustand $|a\rangle$ nach $|k\rangle$ anregen, so daß die Fluoreszenzintensität aus $|k\rangle$ verringert wird. Damit sind im Doppelresonanzspektrum alle Übergänge, die einen gemeinsamen Ausgangszustand besitzen, durch eine geringere Fluoreszenzintensität, einen sogenannten Dip, gekennzeichnet (siehe Abb. 2.6 und 2.7).

Die so beschriebene Technik erfordert einen fluoreszenten Zustand, der mit dem Abfragelaser angeregt und dessen Fluoreszenzintensität aufgezeichnet wird. Hingegen müssen die vom Pumplaser getroffenen Zustände nicht notwendigerweise fluoreszieren, was den Nachweis von sogenannten dunklen Zuständen (engl. dark states) ermöglicht [128]. So kann beispielsweise die Absorption in höher angeregte Schwingungszustände durch geringe oder keine Fluoreszenz aus diesem Zustand heraus charakterisiert sein, da strahlungslose Relaxationsprozesse überwiegen. Ein solches Verhalten wird bei einigen Linien des $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergangs von 4-Aminophthalimid beobachtet, das in diesem Arbeitskreis

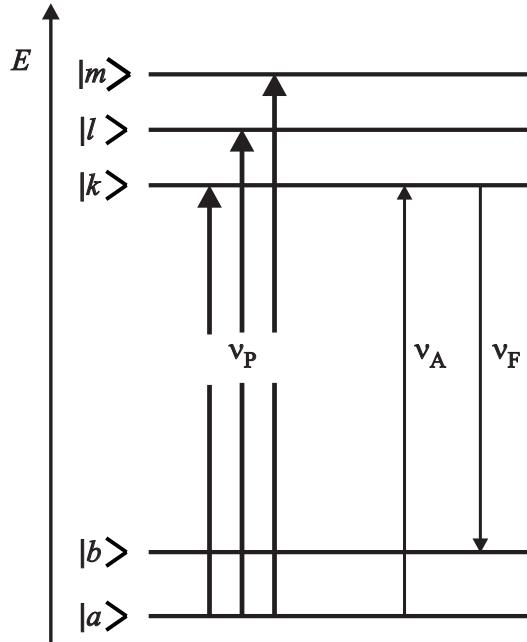


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung der in dieser Arbeit angewandten Technik der optischen/optischen Doppelresonanz (OODR). Die Gesamtfluoreszenz ν_F des vom Abfragelaser der Frequenz ν_A angeregten Übergangs wird detektiert nachdem der Pumplaser ν_P abgefeuert wurde. Jedesmal wenn der intensive Pumplaser einen angeregten Zustand resonant trifft, kommt es zu einer Verringerung der Fluoreszenzintensität ν_F . Damit erfolgt der Nachweis, daß die Zustände $|k\rangle$, $|l\rangle$ und $|m\rangle$ von dem gemeinsamen Ausgangszustand $|a\rangle$ aus angeregt werden.

unter Düsenstrahlbedingungen vermessen wurde [102]. In diesem Zusammenhang stellt die Doppelresonanztechnik eine wichtige Ergänzung zur Fluoreszenzanregungsspektroskopie dar, die auf fluoreszente Übergänge limitiert ist.

Andererseits kann die Fluoreszenz der durch den Brennlaser angeregten Moleküle auch experimentelle Schwierigkeiten bereiten. Zum einen wird der Pumplaser in der Regel mit hoher Intensität betrieben, da die resonant getroffenen Übergänge möglichst gesättigt sein sollen, um die Entvölkering des Ausgangszustandes zu maximieren. Das Gegen teil trifft auf die Intensität des Abfragelasers zu, die sich stets im linearen Bereich der Absorption bewegen soll. Demzufolge ist die Fluoreszenzintensität der Zustände, die vom Brennlaser angeregt wurden, um ein Vielfaches höher als die Abfrageintensität. Auf die Trennung der beiden Fluoreszenzen durch räumliche, zeitliche oder spektrale Trennverfahren wird in Abschnitt 3.1 und 3.2 näher eingegangen.

Die Methode der optischen/optischen Doppelresonanz im Düsenstrahl, die auch als permanentes Lochbrennen mit sich ständig erneuernder Probe aufgefaßt werden kann, begann mit Arbeiten über molekulare Cluster [84, 85, 144]. Dabei konnten überlappende Absorptionen im Anregungsspektrum, die durch die gleichzeitige Anwesenheit von Clustern unterschiedlicher Konformation bzw. Zusammensetzung zutage traten, erstmals den einzelnen Spezies zugeordnet werden.

Spätere Arbeiten setzen das Studium homo- und heteromolekularer van-der-Waals Komplexe fort (siehe dazu [59]). Die Bedingungen im Düsenstrahl können dabei so gewählt werden, daß die Bildung von Aggregaten zunehmender Größe möglich ist. Damit können dispersive Wechselwirkungen, die auch in fester und flüssiger Phase von Bedeutung sind, eingehend untersucht werden [64, 126].

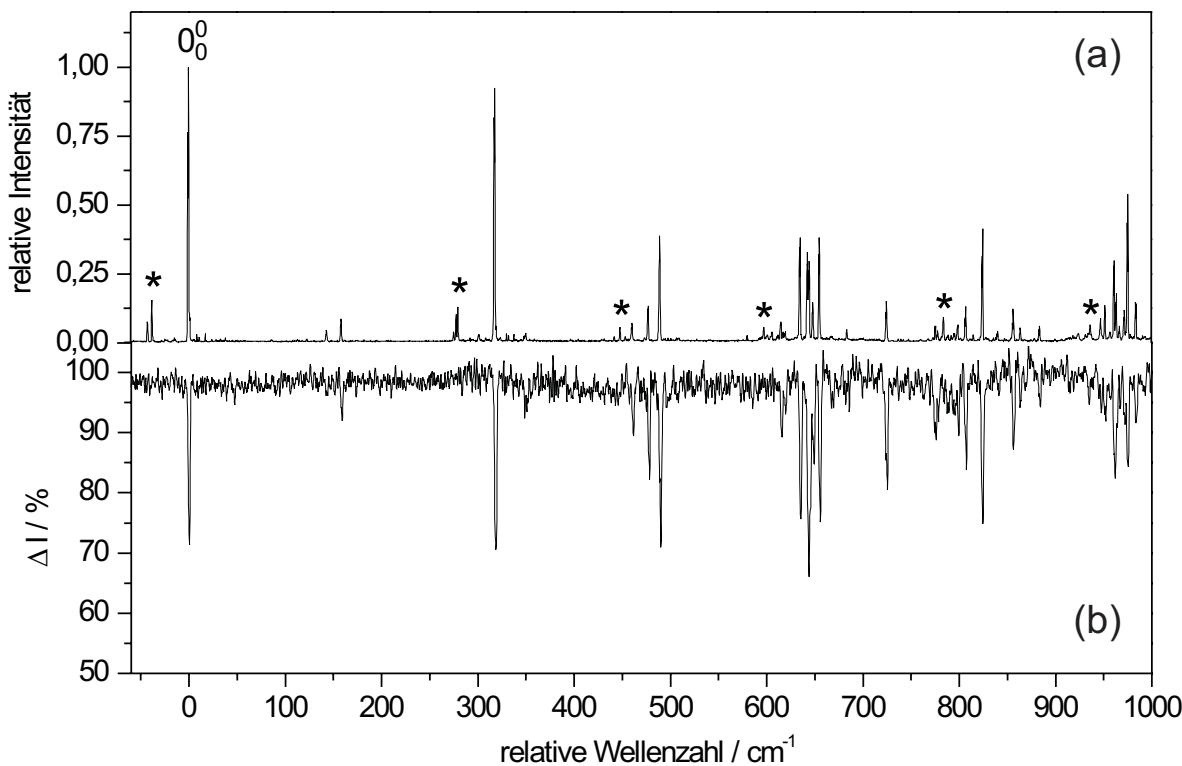


Abbildung 2.6: Ausschnitt aus dem Fluoreszenzanregungsspektrum (a) und dem Doppelresonanzspektrum (b) von 1,6-Methano[10]annulen. Die mit einem Stern markierten Linien werden nicht im OODR-Spektrum gefunden.

In dieser Arbeit wurde zu Zwecken der Justage das Doppelresonanzspektrum von Tetracen und des Tetracen-(Argon)₁ bzw. Tetracen-(Argon)₂ Komplexes aufgenommen (siehe Abb. 2.7). Frühere Arbeiten, die mit einer kontinuierlichen Düse bei höherer Ofentemperatur durchgeführt wurden [37], konnten im wesentlichen reproduziert werden. Die

hier abgebildeten Spektren haben ein schlechteres Signal-zu-Rauschen Verhältnis als die in [37] erhaltenen, demonstrieren aber die grundsätzliche Funktionsfähigkeit der Meßapparatur (siehe Kapitel 3).

Auch das Fluoreszenzanregungsspektrum von 1,6-Methano[10]annulen im Düsenstrahl zeigt mehrere Absorptionen ungeklärter Herkunft, die mit den experimentellen Bedingungen variieren (Abschnitt 4.1.2). Deshalb wurde zur Unterscheidung der Absorbtionen von 1,6-Methano[10]annulen und der fraglichen Linien das OODR-Spektrum über den gesamten Bereich des S_1 -Schwingungsspektrums aufgenommen. Ein Ausschnitt ist in Abb. 2.6 wiedergegeben. Man erkennt, daß die mit einem Stern markierten Linien nicht im OODR-Spektrum auftauchen. Demzufolge muß es sich dabei um mindestens eine weitere Spezies handeln, die mit monomeren 1,6-Methano[10]annulen keinen gemeinsamen Grundzustand besitzt. Die ausführliche Diskussion der Spektren erfolgt in Abschnitt 4.1.3 und 4.2.2.

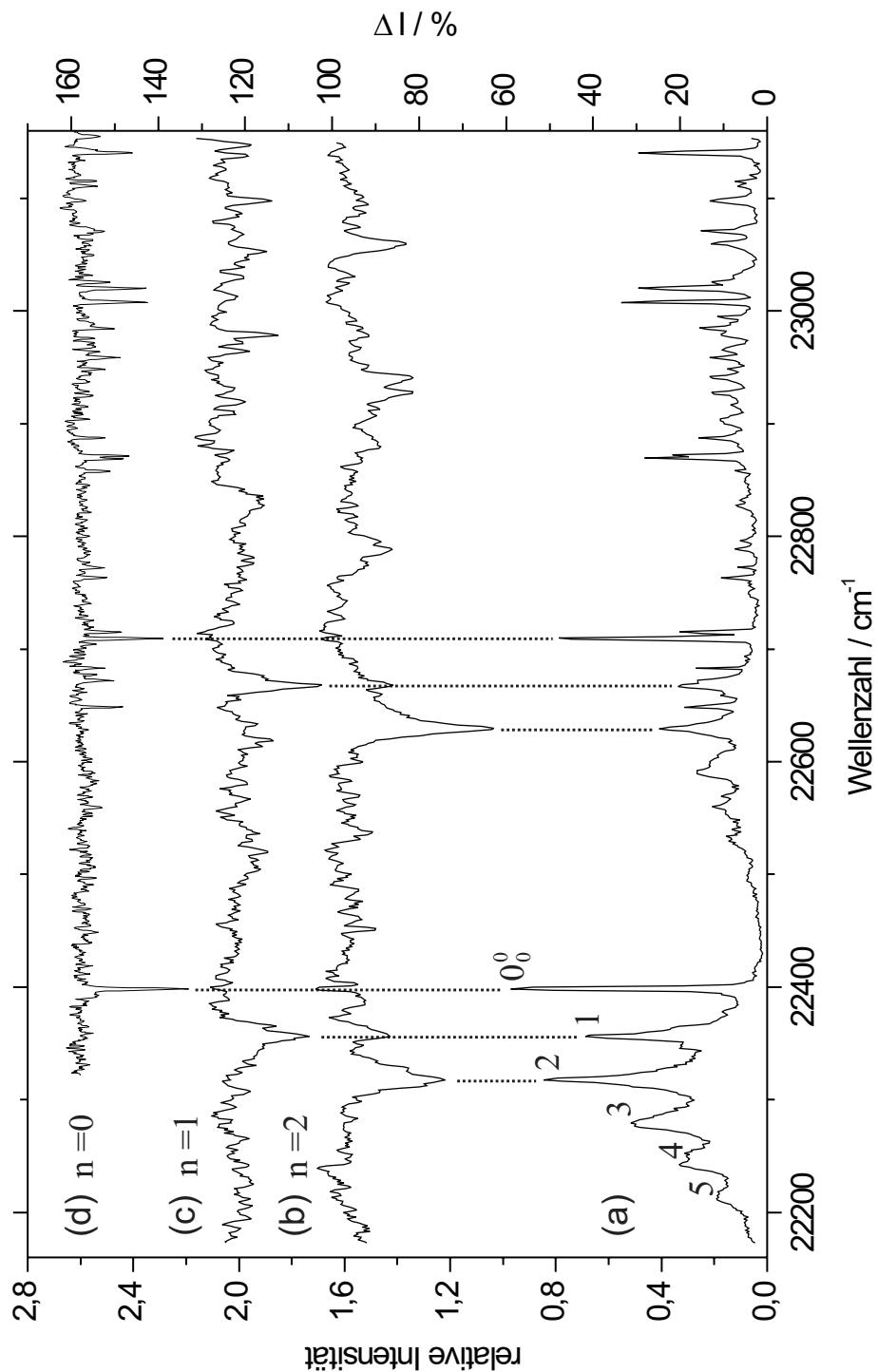


Abbildung 2.7: (a) Nicht gesättigtes Anregungsspektrum von Tetracen in einer Argon-Expansion ($p_0 = 450 \text{ mbar}$, $T_0 = 473 \text{ K}$), das Tetracen-(Argon) $_n$ Komplexe mit $1 \leq n \leq 5$ zeigt. (b)–(c) OODR-Spektren mit Abfrage auf dem 0^0_0 -Übergang des Tet(Ar)_2 und Tet(Ar)_1 Komplexes. (d) OODR-Spektrum von Tetracen in einer Helium Expansion ($p_0 = 3000 \text{ mbar}$, $T_0 = 473 \text{ K}$) mit Abfrage auf dem 0^0_0 -Übergang des nackten Tetracens.

3 Versuchsaufbau und Messwerterfassung

3.1 Beschreibung des Gesamtaufbaus

Die Spektroskopie von 1,6-Methano[10]annulen, Tetracen und Nitrosobenzol im Überschall-Düsenstrahl wurde an einer bestehenden Molekularstrahlapparatur durchgeführt [71]. Die aus eigenen Vorarbeiten [120] bereits vorhandene Einheit zur Fluoreszenzdetektion wurde im Rahmen dieser Arbeit um eine neu konzipierte abbildende Optik ergänzt (siehe Abschnitt 3.2). Nachfolgend soll der apparative Aufbau vorgestellt werden, der zur Untersuchung obiger Moleküle eingesetzt wurde. Weitere Erläuterungen zur Konzeption der Apparatur finden sich in [71].

In Abb. 3.1 ist der Gesamtaufbau schematisch dargestellt. Die vier wesentlichen Komponenten sind:

- a) Düsenstrahlapparatur
- b) Lasersystem
- c) Optischer Aufbau und Strahlführung
- d) Fluoreszenzdetektion

a) Düsenstrahlapparatur

Bei der Düsenstrahlkammer handelt es sich um einen zylinderförmigen Rezipienten aus Edelstahl, der mittels eines zweistufigen Pumpensystems evakuiert werden kann. Entlang der z-Achse ist eine Düseneinheit samt Ofen integriert. Senkrecht dazu befinden sich auf der x-Achse die Eintrittsfenster für die Laserstrahlen und auf der y-Achse die beiden Einheiten zur Fluoreszenzdetektion.

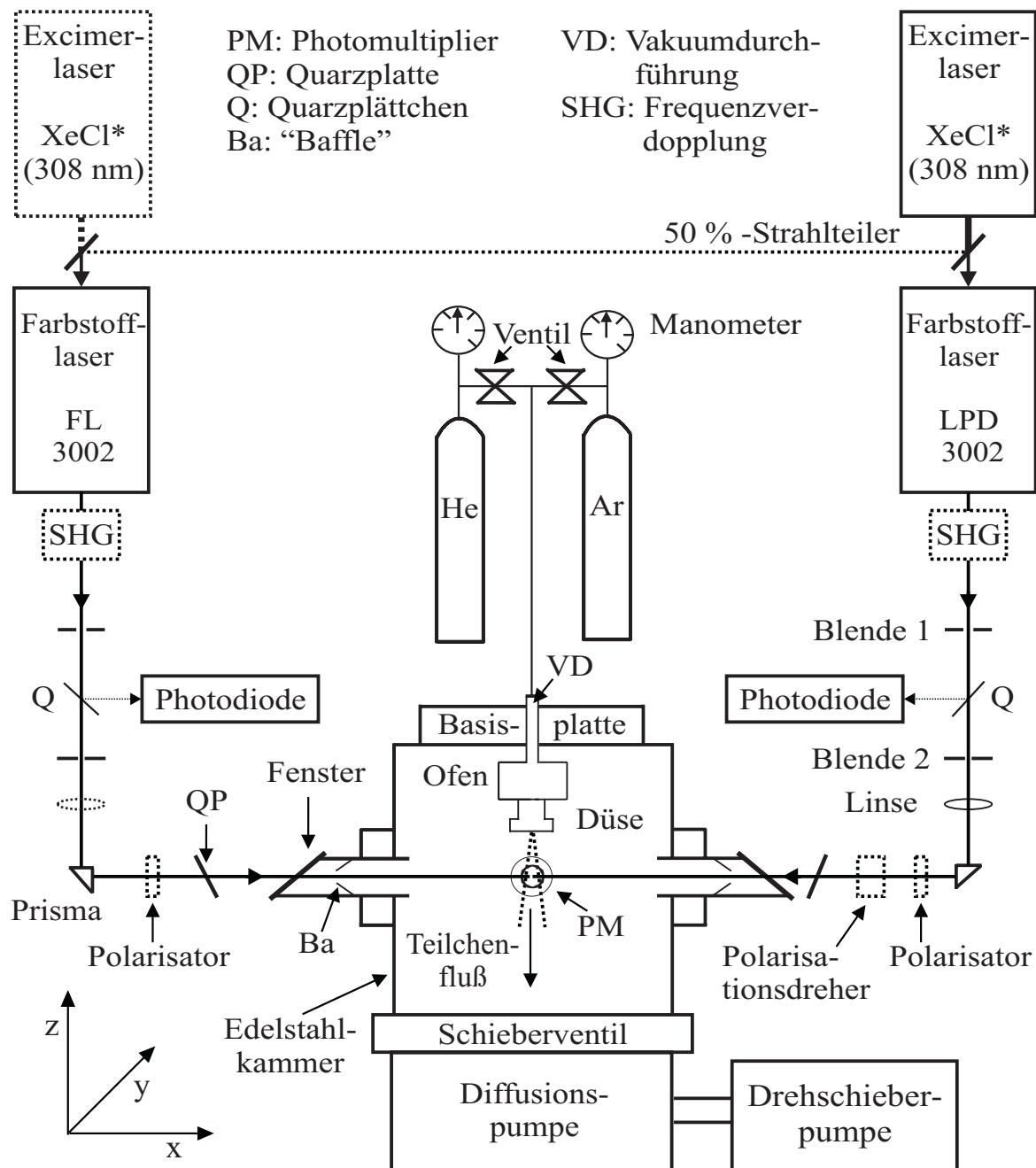


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des Gesamtaufbaus. Die wesentlichen Komponenten sind: Lasersystem, optischer Aufbau mit Strahlführung, Fluoreszenzdetektion und Düsenstrahlapparatur. Für die Photolyseexperimente wurden beide Farbstofflaser über einen Strahlteiler von nur einem Excimerlaser gepumpt. Auch die anderen gepunktet gezeichneten Komponenten wurden nur optional eingesetzt (siehe Erläuterungen im Text).

Der Pumpstand setzt sich aus einer Drehschieberpumpe (Leybold TRIVAC B, D 65B; Saugvermögen 18 l/s) als Vorvakuumpumpe und einer wassergekühlten Öldiffusionspumpe (Leybold DI 3000, DN 250 ISO-K; Saugvermögen 3000 l/s) als Hochvakuumpumpe zusammen. Die Drehschieberpumpe erzeugt ohne Gasbalast ein Vorvakuum von ca. $1 \cdot 10^{-2}$ mbar, die Diffusionspumpe einen Enddruck von ca. $2 \cdot 10^{-6}$ mbar. Während des Betriebes der Düse wurde ein maximaler Druck von $1 \cdot 10^{-5}$ mbar nicht überschritten. Die Öldiffusionspumpe kann von der Vakuumkammer durch ein pneumatisch betriebenes Schieberventil (VAT Reihe 12, DN 250) abgetrennt werden. Dadurch können bei betriebsbereiter Diffusionspumpe Wartungsarbeiten oder Justagen mit geöffneter Vakuumkammer durchgeführt werden.

Am Vorvakuumsystem erfolgt die Druckkontrolle mit einer Pirani-Meßröhre (Edwards APG-L-NW16; Meßbereich $10^2 - 10^{-4}$ mbar), am Rezipienten mit einer Penning-Meßröhre (Edwards AIM-S-NW25; Meßbereich $10^{-2} - 10^{-8}$ mbar). Die beiden Druckmeßröhren und die elektrische Steuerung der Pumpen sind an eine Kontrolleinheit (Edwards Active Gauge Controller RS232) angeschlossen, die bei Überschreiten kritischer Druckwerte für das Schließen des Schiebers und das Abschalten der jeweiligen Pumpe sorgt. Mit einem Wasserströmungswächter (Leybold LR 10 RI) wird der Wasserzufluß für die Diffusionspumpe kontrolliert. Ein elektromagnetisch betätigtes Zuflussventil (Elektronikwerkstatt, Universität Regensburg) unterbricht bei Wasseraustritt aus dem Kühlkreislauf der Diffusionspumpe den Wasserzufluß, schließt das Schieberventil und schaltet die Pumpen ab.

Die in dieser Arbeit verwendete Düse ist eine gepulste Molekularstrahldüse vom Typ „Series 9 High Speed Solenoid Valve“ der Firma Gentry Valve Corporation. Das allgemeine Funktionsprinzip von Solenoiddüsen wird eingehend in [47] besprochen. Die Düse ist von einem Messingblock umgeben, der von einem Mantelheizleiter (Thermocoax) beheizt werden kann. Sie wurde in dieser Arbeit bis zu einer Temperatur von 200 °C und bis zu einem Stagnationsdruck von 4 bar betrieben. Die Standdauer des Dichtelements (engl. poppet) beträgt je nach experimentellen Bedingungen und Anforderung an die Qualität des erzeugten Düsenstrahls bis zu $5 \cdot 10^5$ Öffnungsvorgänge. Die (zeitliche) Breite (FWHM) eines Düsenpulses beträgt etwa 1 ms und wurde mit weiteren Betriebs-eigenschaften der Düse in [120] charakterisiert.

Über eine Edelstahlleitung ist die Düse mit einem Ofen verbunden, in den die zu untersuchende feste oder flüssige Substanz eingebracht wird. Der Edelstahlofen wird wie die Düse mit einem Thermocoax-beheizten Messingblock auf die erforderliche Temperatur erwärmt. Die Substanz wird so über den zu einer eingestellten Temperatur gehörenden

Dampfdruck dem Trägergas (He 4.6, Ar 5.0 von Linde) beigemischt. Die Temperaturkontrolle für Düse und Ofen erfolgt über je einen Thermostaten (Fuji Electric PYZ4) mit dynamischer Heizleistung und Temperaturmessung mit Cromel-Alumel-Thermoelementen von Philips. Um das Kondensieren der im Ofen verdampften Substanz in der Düse zu verhindern, wird die Düsentermperatur stets um ca. 5 °C höher als die Ofentemperatur gewählt. Gasförmige Substanzen, wie das in dieser Arbeit ebenfalls zu Referenzzwecken spektroskopierte Stickstoffmonoxid (NO 2.5 von Linde), werden in einem externen Mischbehälter mit der gewünschten Menge Trägergas gemischt. Dasselbe gilt für die Mischung zweier Trägergaskomponenten. Die so entstandene Gasmischung wird dann über die Gaszuleitung in den (gegebenenfalls leeren) Ofen eingeleitet und durch die Düse expandiert.

Der Ofen und die Düse sind über einen Justiertisch an einer Basisplatte befestigt, auf der sich eine Vakuumdurchführung für die Thermoelemente, Gaszufuhr, Spannungsversorgung der Düse und der Mantelheizleiter befindet. Die Basisplatte ist in x- und y-Richtung auf dem Deckel des Rezipienten verschiebbar. Weiterhin kann der Justiertisch über eine Vakuumdrehdurchführung in z-Richtung verschoben werden, so daß das gesamte Düsensystem bei evakuiertter Kammer in allen drei Raumrichtungen ausgerichtet werden kann.

b) Lasersystem

Für die Fluoreszenzanregungsspektren wurde ein Farbstofflaser (Lambda Physik FL 3002 bzw. LPD 3002) eingesetzt, der durch einen XeCl*-Excimerlaser (Lambda Physik Lextra 100 bzw. Lextra 200) gepumpt wurde. Die Energie des Pumpstrahls (Wellenlänge 308 nm) beträgt beim Lextra 100 ca. 180 mJ (25 kV) und beim Lextra 200 ca. 300 mJ (22 kV). In den Doppelresonanzexperimenten wurde ausschließlich die Kombination Lextra 200/LPD 3002 zur Sättigung der Übergänge eingesetzt. Im Falle der Photodissoziationsexperimente am Nitrosobenzol wurden beide Farbstofflaser über einen 50 %-Strahlteiler (siehe Abb. 3.1) mit einem Excimerlaser (Lextra 200) gepumpt. Für Wellenlängen kleiner 335 nm wurden die Farbstofflaser mit einer Einheit zur Frequenzverdopplung bestückt. Diese besteht aus einem nichtlinear optischen Kristall (BBO oder KDP) und einem zugehörigen Kompensator zur Kompensation des Strahlversatzes bei Drehung des Kristalls. Die Abtrennung der Fundamentalen von der verdoppelten Frequenz des Laserstrahls erfolgte beim Laser fester Frequenz durch einen UG5-Filter (Photolyselaser) und beim durchgestimmten Laser durch eine Kombination von vier Pellin-Broca Prismen. Alle Komponenten zur Frequenzverdopplung stammen von Lambda

Tabelle 3.1: Übersicht über die in dieser Arbeit eingesetzten Wellenlängenbereiche, Laserfarbstoffe und Lösungsmittel. Der hochgestellte Buchstaben am Farbstoffnamen kennzeichnet den Hersteller: L: Lambda Physik; R: R radiant Dyes. Bei λ_f bzw. λ_h handelt es sich um die fundamentale bzw. halbierte Wellenlänge (verdoppelte Frequenz).

| Molekül | Wellenlänge / nm | | Farbstoff | Lösungsmittel |
|-------------------|------------------|-------------|---------------------------|---------------|
| | λ_f | λ_h | | |
| Tetracen | 432–452 | | Coumarin 120 ^L | Methanol |
| | 399–405 | | PBBO ^L | Dioxan |
| | 368–399 | | QUI ^L | Dioxan |
| | 342–368 | | BMQ ^L | Dioxan |
| | 335–342 | | p-Terphenyl ^R | Dioxan |
| | 635–670 | 317.5–335 | DCM ^L | DMSO |
| | 598–635 | 299–317.5 | Rhodamin B ^L | Methanol |
| | 533–598 | 266.5–299 | Coumarin 153 ^R | Methanol |
| | 532–580 | 266–290 | Coumarin 153 ^R | Methanol |
| Stickstoffmonoxid | 447.6–454 | 223.8–227 | Coumarin 120 ^L | Methanol |

Physik. Tabelle 3.1 gibt einen Überblick über die in dieser Arbeit benötigten Wellenlängenbereiche und die dafür eingesetzten Laserfarbstoffe und Lösungsmittel. Die Farbstoffe wurden mit den in [131] spezifizierten Lösungsmitteln (p.a.-Qualität, Merck) in den notwendigen Konzentrationen angesetzt. Die Pulsennergie der Farbstofflaser betrug je nach Farbstoff, Laserkonfiguration und untersuchtem Molekül ca. $20 – 100 \mu\text{J}$ für die Fluoreszenzanregungsspektren. Der Photolyselaser für die Photodissoziation von Nitrosobenzol hatte eine Pulsennergie von ca. $200 – 500 \mu\text{J}$, der Farbstofflaser zur Sättigung der Übergänge in den Doppelresonanzexperimenten von ca. $1 – 2 \text{ mJ}$.

Für die hochauflösten Messungen wurde die Laserlinienbreite von ca. 0.2 cm^{-1} durch Einbau eines Fabry-Pérot-Interferometers (Etalons) auf ca. 0.04 cm^{-1} reduziert (Angaben Lambda Physik [80]). Bei den Etalonscans der Schwingungslinien des Annulens wurde die Bandbreite des ausgehenden Laserstrahl mit einem Michelson-Interferometer überprüft. Bei einer deutlichen Veränderung der Bandbreite während der Messung wurde diese wiederholt.

c) Optischer Aufbau und Strahlführung

Wie in Abb. 3.1 vereinfacht dargestellt, werden die von den Farbstofflasern ausgehenden Laserstrahlen über 90° -Quarzprismen in die Vakuumkammer gelenkt. Mit den Blenden (B1, B2) kann ein beliebiger Anteil des Strahls ausgeblendet und die Strahlebene festgelegt werden.

Die Messung der Laserintensität erfolgt mit einer Photodiode in Kombination mit einer vorgeschalteten Rhodamin B-Lösung als Quantenwandler. Dazu wird ein kleiner Teil des Laserstrahls durch ein Quarzplättchen (QP) ausgekoppelt und auf die Rhodamin B-Küvette (10 mm) gelenkt. Die Konzentration der Lösung muß so gewählt werden, daß das gesamte Anregungslicht absorbiert und in längerwelliges Fluoreszenzlicht umgewandelt wird. Entgegen der Skizze wird die Laserintensität unmittelbar vor bzw. nach Durchgang des Laserstrahls durch die Eintrittsfenster der Düsenkammer gemessen.

Die Fenster sind aus Quarzglas und zur Reduktion des Streulichts um 55.8° (Brewsterwinkel) gegen die optische Achse geneigt. Für die polarisationssensitiven Experimente wurde ein Quarzfenster senkrecht zur Laserstrahlachse eingebaut.

Mit Ausnahme der Fluoreszenzanregungsspektroskopie an Stickstoffmonoxid, dessen Übergänge sehr leicht gesättigt werden, wurden die Laserstrahlen mit Linsen der Brennweite $500 - 1000$ mm so fokussiert, daß der Durchmesser des Abfragestrahls direkt unter der Düse ca. 1 mm, der des Sättigungs- oder Photolysestrahls ca. 2 mm betrug (siehe Abb. 3.2 und Erläuterungen in Abschnitt 3.2).

Für die Doppelresonanz- und Photolyseexperimente wurden die beiden Laserstrahlen antiparallel auf einen Düsenabstand von ca. 5 mm hin justiert. Insbesondere für die Dipsexperimente erwiesen sich die beiden Quarzplatten vor dem Eingang in die Kammer zur räumlichen Feinjustage als unabdingbar, da sie eine parallele Relativverschiebung der beiden Laserstrahlen um ca. 1 – 2 mm gestatten (siehe Abschnitt 3.2).

Bei der Messung der μ -J-Korrelation (siehe Abschnitt 6.3.2) mußte die Polarisationsrichtung des Photolyselasers relativ zu der feststehenden Polarisationsrichtung des Abfragelasers gedreht werden. Dies geschah in einer ersten Meßreihe mit Hilfe von zwei UV-Polarisatoren (B. Halle). Dabei wurde einer senkrecht bzw. parallel zur Polarisationsrichtung des Abfragelasers gestellt, der andere wurde bei einem Winkel von ca. 45° so lange fein justiert, bis die Intensitäten der beiden Richtungen identisch waren. In allen späteren Experimenten wurde ein feststehender UV-Polarisator und ein Fresnel-Doppelrhombus (B. Halle; 215 – 450 nm) als Polarisationsdreher eingesetzt.

Bei der in Abb. 3.1 angedeuteten trichterförmigen Blende handelt es sich um ein sogenanntes „Baffle“. Es ist gegen die Laufrichtung des in die Düsenstrahlkammer eindrin-

genden Laserstrahls gerichtet und unterdrückt externes Streulicht bzw. Laserreflexe, die auf der Glasoberfläche der Eintrittsfenster entstehen. Neben dem Einsatz von Langpaßfiltern und der Beschichtung des Kammerinneren mit schwarzem Photolack kommt den Baffles zum Erhalt eines günstigen Signal-zu-Rausch-Verhältnisses eine sehr große Bedeutung zu.

d) Fluoreszenzdetektion

Zur Minimierung der Dopplerbreite und des Hintergrundrauschens durch gestreute Laserphotonen findet die Fluoreszenzdetektion senkrecht zur Molekular- und Laserstrahlachse, also in y-Richtung statt. Wie aus Abb. 3.2 ferner zu erkennen ist, wurden zwei Detektionssysteme eingesetzt:

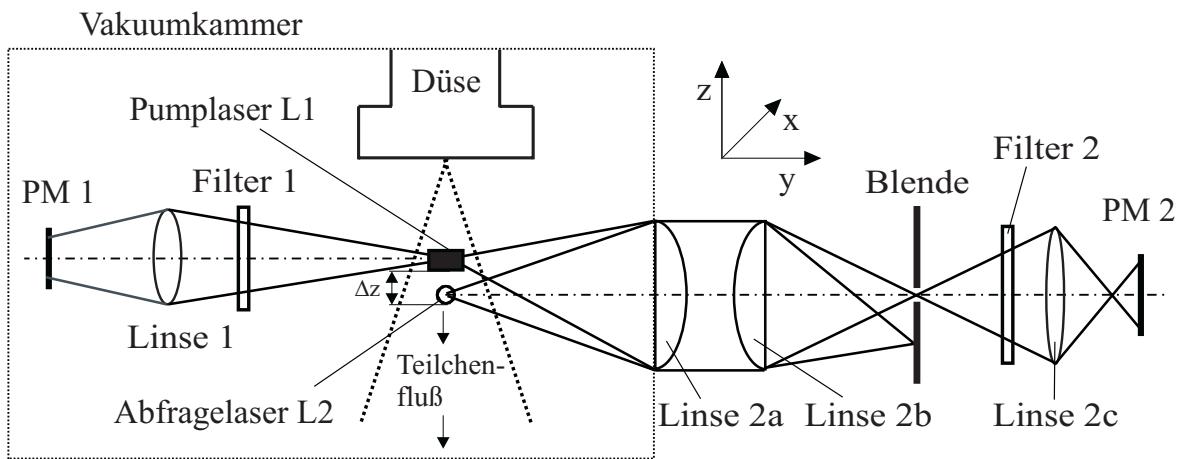


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der beiden Detektionssysteme für ein Doppelresonanzexperiment (nicht maßstabsgerecht). Bei der abbildenden Optik rechts kann durch die Schlitzblende variabler Größe eine räumliche Trennung der beiden Fluoreszenzbereiche erfolgen, die unter der Düse einen Abstand Δz voneinander haben.

Bei dem Detektionssystem 1 handelt es sich um eine bereits existierende Anordnung, die Fluoreszenzlicht über eine Quarzlinse der Brennweite $f_1 = 50$ mm auf die Photokathode des Photomultipliers PM 1 (Hamamatsu R1635-02 und R1894) abbildet. Dieser befindet sich in einer Edelstahlröhre, die über eine Stopfbuchse in y-Richtung verschiebbar ist. Die Trägerplatte der Stopfbuchse ist in x- und z-Richtung justierbar, so daß der Photomultiplier bei evakuiertem Rezipienten in allen drei Raumrichtungen ausgerichtet werden kann.

Das Detektionssystem 2 ist eine abbildende Optik, die im Rahmen dieser Arbeit von Grund auf konzipiert worden ist. Wie im nachfolgenden Abschnitt näher erläutert wird, findet diese unter anderem zur räumlichen Trennung zweier fluoreszierender Düsenstrahlbereiche Verwendung, was in der Doppelresonanzspektroskopie (siehe Abschnitt 2.3) von großem Nutzen ist. Die Brennweiten der Quarzlinsen betragen $f_{2a} = 50\text{mm}$, $f_{2b} = 75\text{mm}$ und $f_{2c} = 40\text{ mm}$. Bei dem Photomultiplier PM 2 handelt es sich um einen UV-empfindlichen Detektor (Thorn Emi 9789QA), der mittels eines Compur-Verschlusses zur Kammer hin lichtdicht verschlossen werden kann. Das gesamte Detektionssystem ist bei evakuiertem Kammer in allen drei Raumrichtungen justierbar.

Da Laserstreulicht um Größenordnungen intensiver als die zu detektierende längerwellige Molekülfluoreszenz ist, kamen je nach Anregungswellenlänge der Laser verschiedene Filter mit steiler Absorptionskante (Langpaßfilter, alle Schott) zum Einsatz. Tabelle 3.2 gibt einen Überblick. Für die Photolyseexperimente am Nitrosobenzol gibt es keine geeigneten Filter, da die Laserwellenlänge für die Anregung des Stickstoffmonoxids kürzer ist als die des Photolyseslasers. Wie im nachfolgenden Abschnitt erläutert wird, detektiert die abbildende Optik deutlich weniger Streulicht als das Detektionssystem 1, weshalb mit viel geringeren Filterdicken gearbeitet werden kann (siehe Tabelle 3.2).

Tabelle 3.2: Übersicht über die eingesetzten Wellenlängenbereiche und Langpaßfilter für die beiden Detektionssysteme. Bei der Angabe in Klammern handelt es sich um die Filterdicke.

| Molekül | Wellenlänge / nm | Filter 1 | Filter 2 |
|------------------------------------|------------------|--------------|--------------|
| Tetracen 1,6-Methano[10]annulen | 432–452 | GG475 (6 mm) | GG475 (2 mm) |
| | 342–405 | GG420 (8 mm) | GG420 (2 mm) |
| | 317.5–342 | WG365 (6 mm) | GG420 (2 mm) |
| | 266.5–317.5 | WG335 (6 mm) | GG420 (2 mm) |
| Nitrosobenzol | 266–290 | – | – |
| Stickstoffmonoxid | 223.8–227 | – | – |

3.2 Konstruktion und Charakterisierung der Fluoreszenzoptik

Die Präparation der interessierenden Moleküle erfolgt in dieser Arbeit in einem freien Überschall-Düsenstrahl ohne Kollimation. Die spektroskopische Methode ist die Fluoreszenzanregungsspektroskopie mit einem Laser oder die Doppelresonanzspektroskopie mit zwei Lasern als Anregungsquelle (siehe Abschnitt 2.2 und 2.3). Senkrecht zur Molekular- und Laserstrahlrichtung erfolgt die Detektion des Fluoreszenzlichts. Dieses wird als spektroskopische Sonde für statische und dynamische Moleküleigenschaften verwendet. Es soll deshalb möglichst viel und von störendem Streulicht unverfälschtes Fluoreszenzlicht auf den Photomultiplier abgebildet werden. Für die Doppelresonanzexperimente muß die weitestgehende räumliche Trennung zweier benachbarter Fluoreszenzbereiche möglich sein. Darüber hinaus soll für Spektren hoher Auflösung die Dopplerbreiterung einzelner Linien möglichst klein sein. Das Detektionssystem 1 (siehe Abschnitt 3.1d), das in eigenen Vorarbeiten eingesetzt wurde [120], kann vor allem den letzten beiden Anforderungen nicht gerecht werden. Es sollte deshalb um ein zweites Detektionssystem zur

- räumlichen Trennung fluoreszierender Düsenstrahlbereiche
- Verringerung der Dopplerbreite
- Verringerung des detektierten Streulichts

ergänzt werden.

Aufbauend auf dem in [56] und [123] dargestellten Konzept wurde eine abbildende Optik entworfen, die über zwei Linsen ein Zwischenbild der Düsenstrahlfluoreszenz außerhalb der Kammer erzeugt. Aus dem Zwischenbild können dann mittels einer variablen Schlitzblende bestimmte Bildbereiche selektiert werden, die über eine dritte Linse auf den Photomultiplier abgebildet werden.

Der Gesamtaufbau des Detektionssystems 2 ist in Abb. 3.3, die vollständigen Baupläne sind im Anhang wiedergegeben: Bei den Linsen 2a und 2b handelt es sich um planokonvexe Quarzlinsen (Suprasil, L.O.T-Oriel) der Brennweite $f_{2a} = 50\text{ mm}$ und $f_{2b} = 75\text{ mm}$ und einem Durchmesser von 38.1 mm. Planokonvexe Linsen zeichnen sich durch eine geringe sphärische Abberation aus und können aufgrund der einseitigen Planarität gut als vakuumdichtes Fenster eingesetzt werden. Die fest eingebaute Linse 2a erzeugt einen

kollimierten Strahl, der außerhalb der Kammer mit der verschiebbaren Linse 2b in die Bildebene fokussiert wird. Mit der dort angebrachten Blende (OWIS SP40) kann in einem $7 \times 7\text{ mm}$ großen Feld ein rechteckförmiger Schlitz variabler Größe zur Beschnidung des Zwischenbildes eingestellt werden. Dabei ist zu beachten, daß der fluoreszierende Bereich des Düsenstrahls durch das Linsenpaar um den Faktor 1.3 vergrößert wird und, je nach Form des anregenden Laserstrahls und der Fluoreszenzlebensdauer des Moleküls, das Aussehen eines mehr oder minder schmalen Rechtecks hat. Nach Durchgang durch die optional integrierbaren Filter wird das restliche Zwischenbild mit einer Linse der Brennweite $f_{2c} = 40\text{ mm}$ (Spindler und Hoyer) auf die Photomultiplierkathode abgebildet. Weiterhin ist aus Abb. 3.3 zu erkennen, daß sich aus dem Durchmesser der effektiv nutzbaren Eingangsblende D_{2a} (freier Linsendurchmesser) und der Brennweite der Linse 2a eine Blendenzahl $f_{2a}/D_{2a} = 1.6$ und ein Öffnungswinkel $\alpha_{2a} = 40^\circ$ ergibt. Für die zweite Linse wurde eine größere Brennweite und damit ein kleinerer Öffnungswinkel α_{2b} von 23° gewählt. Neben dem geringeren Preis haben Linsen mit kleinem Öffnungswinkel einen Vorteil, wenn der detektierenden Komponente (Photomultiplier, CCD-Kamera) noch ein Monochromator zur Aufnahme von dispergierten Fluoreszenzspektren zwischengeschaltet wird.

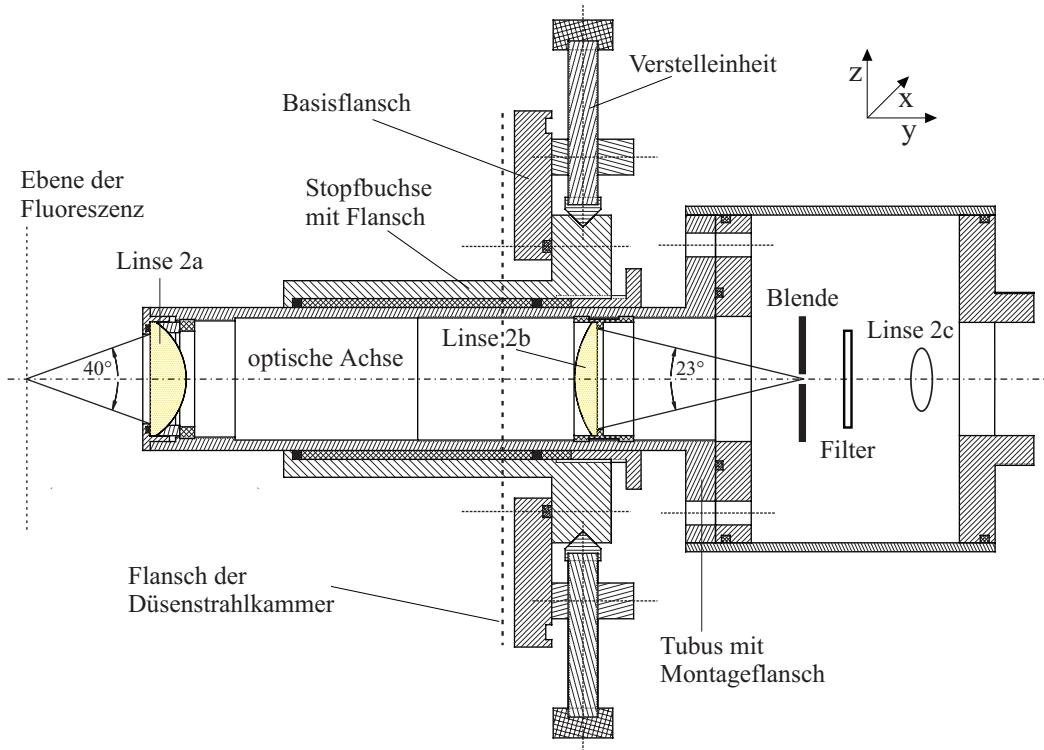


Abbildung 3.3: Gesamtaufbau der Fluoreszenzoptik (Detektionssystem 2).

Die Grundjustage der Detektionseinheit 2 wird wie folgt durchgeführt: Der Tubus mit den Linsen 2a und 2b wird mit der Stopfbuchse über den Basisflansch an den Flansch der Vakuumkammer montiert und eine inkohärente Lichtquelle in der Ebene des Zwischenbildes fixiert. Anschließend wird das mit der Linse 2a in die Kammer fokussierte Licht mit dem Schnittpunkt des Düsen- und Laserstrahls durch Verschieben der Einheit in y-Richtung (Stopfbuchse) sowie in x- und z-Richtung (Verstelleinheit) zur Deckung gebracht. Schließlich wird die Position der Linse 2c unter Berücksichtigung ihrer Bild- und Gegenstandsweite auf der optischen Achse festgelegt. Die Feinjustage erfolgt dann zweckmäßiger Weise bei Betrieb der Apparatur auf einem selektierten Übergang durch räumliche Ausrichtung des Detektionssystems in x- und z-Richtung.

Die Charakterisierung der Fluoreszenzoptik soll anhand der eingangs erwähnten drei Eigenschaften erfolgen. Die räumliche Trennung fluoreszierender Düsenstrahlbereiche ist für die Doppelresonanzspektroskopie am 1,6-Methano[10]annulen von zentraler Bedeutung, weil nur so die durch den Brenn- und Abfragelaser induzierten Fluoreszenzen sehr unterschiedlicher Intensität gegeneinander diskriminiert werden können (siehe Abb. 3.2). Eine Trennung durch Filter ist nicht möglich, da sowohl Brenn- als auch Abfragefluoreszenz durch Emission aus dem ersten angeregten Singulettzustand entstehen und folglich im selben spektralen Bereich liegen. Zur Feinjustage der Optik werden beide Farbstofflaser auf derselben molekularen Resonanz festgehalten und die Intensität der Fluoreszenzsignale am Boxcarintegrator (siehe Abschnitt 3.3) verfolgt. Die Blende sollte dabei bis auf einen möglichst schmalen Schlitz geschlossen sein. Durch Verschieben des gesamten Detektionssystems in z-Richtung wird die optische Achse räumlich auf die Abfragefluoreszenz hin justiert und die Brennfluoreszenz an der Schlitzblende diskriminiert (siehe Abb. 3.2 und 3.3). Der für maximale Fluoreszenzdips erforderliche räumliche Abstand von Brenn- und Abfragelaser im Düsenstrahl betrug für 1,6-Methano[10]annulen ca. 1.5 mm bei einer Verzögerungszeit von $0.8 \mu\text{s}$ (siehe Abschnitt 3.3). Je geringer der räumliche Abstand der beiden Fluoreszenzbereiche im Düsenstrahl ist, umso exakter muß die Feinjustage des Detektionssystems erfolgen. Abb. 3.4 zeigt exemplarisch das Ergebnis einer solchen Vorgehensweise. Das Detektionssystem 1, das ohne Raumfilter arbeitet, gibt das Intensitätsverhältnis der durch Brenn- und Abfragelaser angeregten Fluoreszenzen dem tatsächlichen Verhältnis entsprechend wieder. Die Signalintensität der Brennfluoreszenz wurde durch Verringerung der Photomultiplierspannung soweit abgesenkt, daß die Maximalwerte, die für die einzelnen Komponenten der Meßdatenerfassung (siehe Abschnitt 3.3) spezifiziert sind, nicht überschritten werden. Dies führt für die sehr viel geringere Abfrageintensität zu einem schlechten Signal-zu-Rausch Verhältnis.

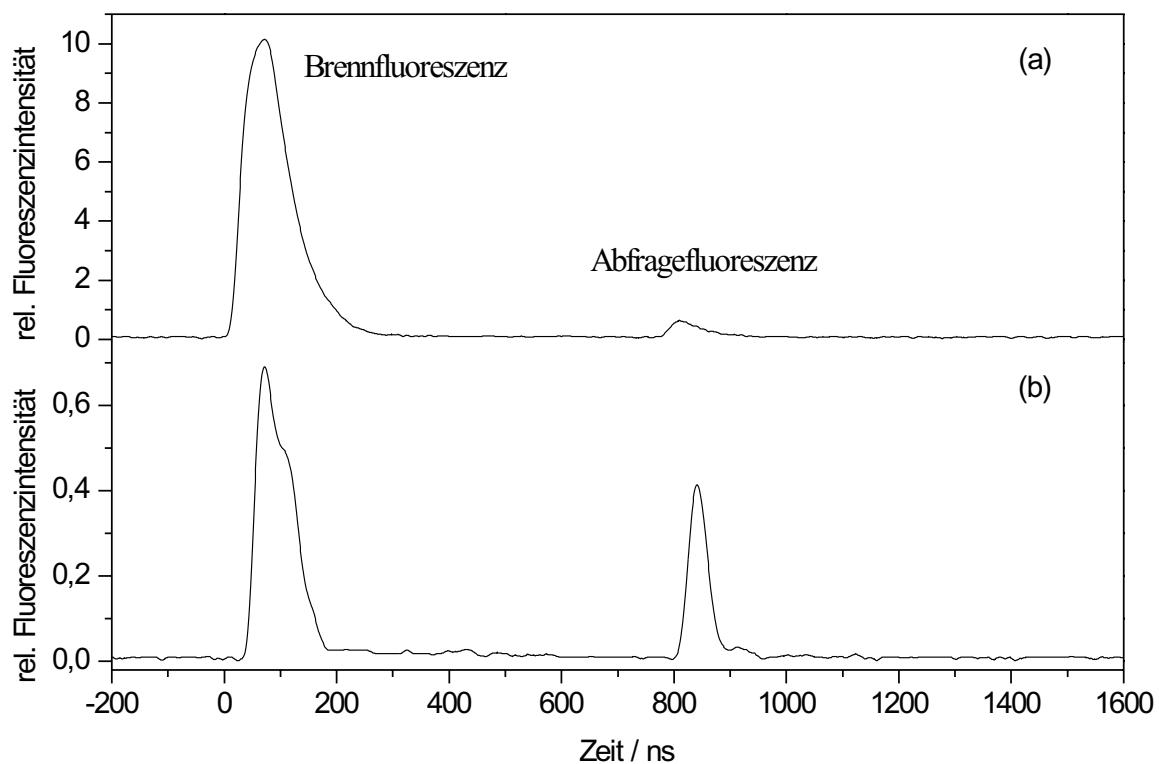


Abbildung 3.4: Vergleich der Intensitätsverhältnisse der durch Brenn- und Abfrage-laser angeregten Fluoreszenzen des elektronischen Ursprungs von 1,6-Methano[10]annulen mit den beiden Detektionssystemen dieser Arbeit.
 (a) Detektionssystem 1 (kein Raumfilter). Das Verhältnis der Peakflächen von Brenn- und Abfragefluoreszenz ist 20:1; (b) Detektionssystem 2 (Fluoreszenzoptik mit Raumfilter). Das Verhältnis der Peakflächen ist 2.7:1.

Hingegen ist das Intensitätsverhältnis durch die abbildende Optik zugunsten der Abfrageintensität verschoben. Änderungen der Signalintensität (Fluoreszenzdips) können bei gutem S/R-Verhältnis, ohne die Gefahr der Sättigung des Photomultipliers und der sich anschließenden elektronischen Komponenten durch die Brennfluoreszenz, detektiert werden. Das Verhältnis der integrierten Peakflächen ist für das abgebildete Beispiel 20:1 im System 1 und 2.7:1 im System 2. Der Diskriminierungsfaktor der Fluoreszenzoptik ist folglich $20:2.7=7.4$. Im allgemeinen konnten bei entsprechender Justage Werte zwischen 7 und 10 für den Diskriminierungsfaktor erhalten werden.

Die abbildende Optik sollte weiterhin die Möglichkeit eröffnen, die Dopplerverbreiterung einer Absorptionslinie zu verringern. Der Dopplershift für einen Übergang ist umso größer, je größer die Projektion des Geschwindigkeitsvektors der Moleküle auf

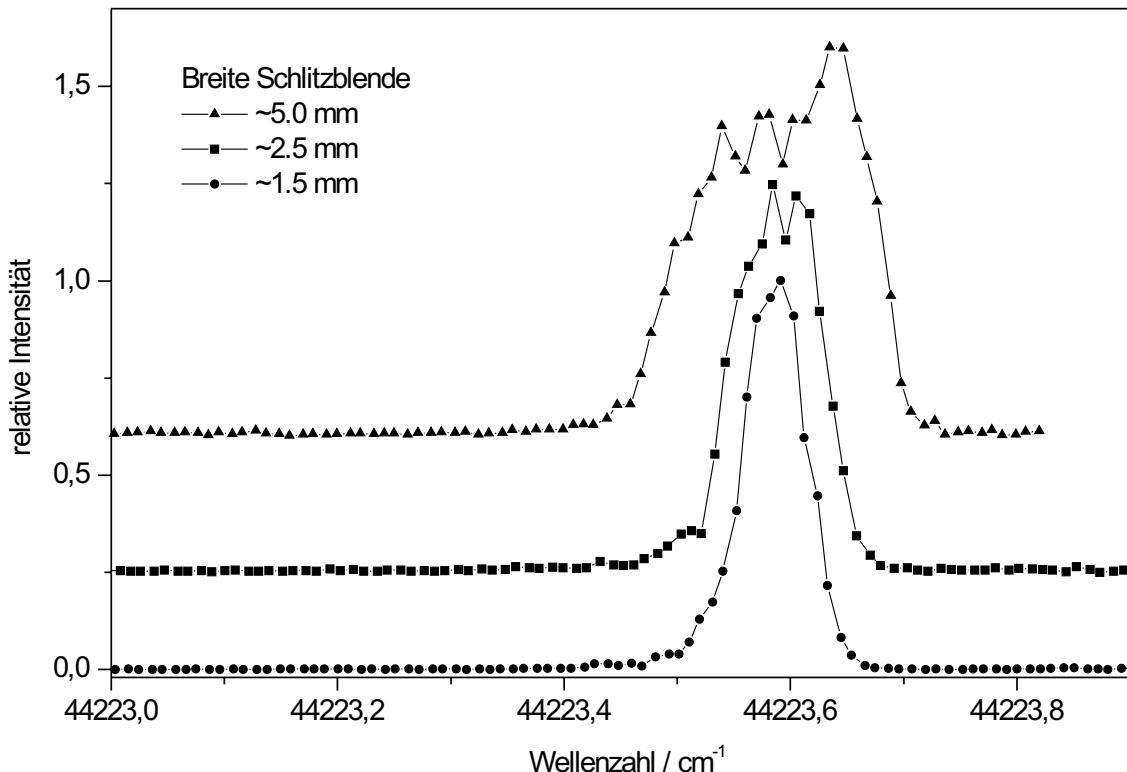


Abbildung 3.5: Einfluß der Schlitzbreite auf die Dopplerverbreiterung der $R_{0.5}^{21}$ -Rotationslinie von Stickstoffmonoxid in einer Düsenstrahlexpansion ($p(\text{NO}):p(\text{He})=1:4000$). Zur besseren Übersicht sind die oberen beiden Etalon-Scans um 0.6 bzw. 0.25 Einheiten versetzt gezeichnet.

die Ausbreitungsrichtung des Lasers ist (siehe Abschnitt 6.3.1). Aufgrund des divergenten Düsenstrahls (Düsenkegel) wächst die Dopplerverbreiterung mit der Breite des auf den Photomultiplier abgebildeten, fluoreszierenden Düsenstrahlbereichs. Die dem Düsenstrahl inhärente Dopplerverbreiterung einer Absorptionslinie kann folglich durch Beschneiden des Zwischenbildes mit der Schlitzblende verringert werden. Abb. 3.5 zeigt die Etalon-Scans der $R_{0.5}^{21}$ -Rotationslinie von Stickstoffmonoxid in einer Düsenstrahlexpansion bei unterschiedlichen Schlitzbreiten. Bei sonst gleichen Parametern führt die Verkleinerung der Schlitzbreite zu einer Verringerung der Dopplerbreite des betrachteten Übergangs. Ein Gaußfit an die Kurven führt zu Linienbreiten (FWHM) von 0.17, 0.09 und 0.06 cm^{-1} . Bei der kleinsten in dieser Arbeit eingesetzten Schlitzbreite von ca. 1 mm ergibt die Anpassung der experimentellen Linie durch eine Gaußkurve eine Breite (FWHM) von 0.040 cm^{-1} (siehe Abb. 3.6). Die Laserlinienbreite ist bei Einsatz des Etalons auf 0.04 cm^{-1} spezifiziert (Lambda Physik), allerdings ohne Frequenzverdopplung.

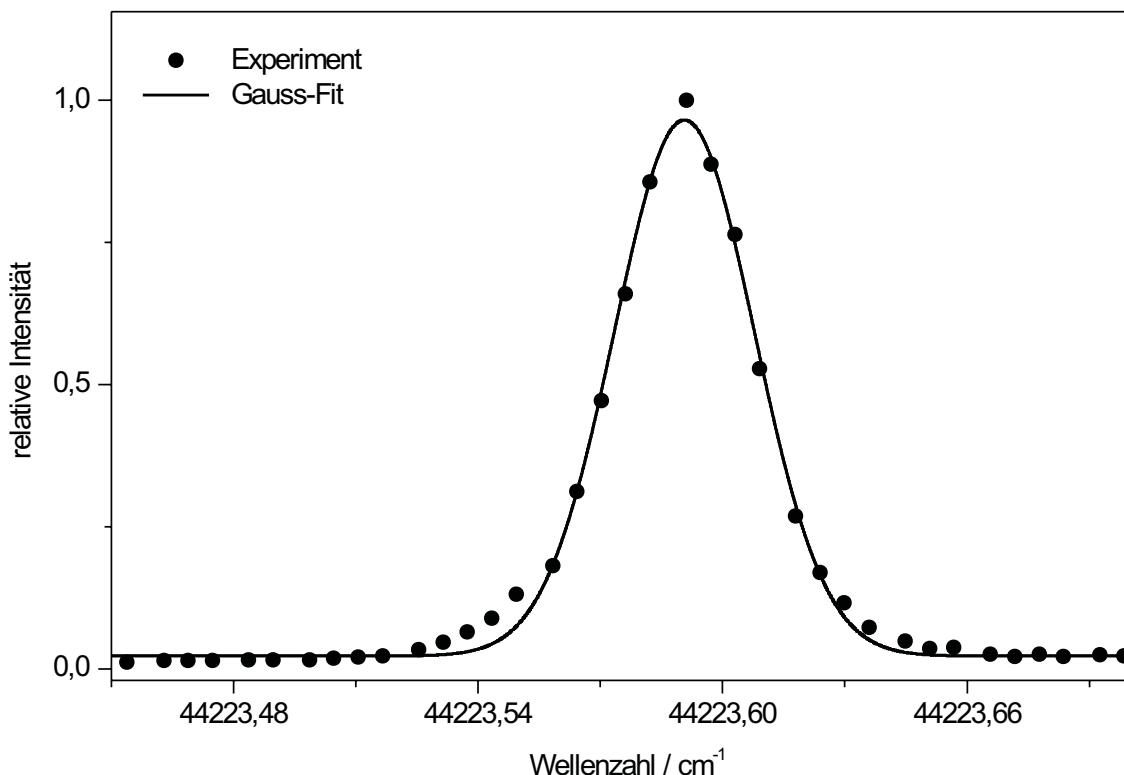


Abbildung 3.6: Linienprofil der $R_{0.5}^{21}$ -Rotationslinie von Stickstoffmonoxid, aufgenommen mit einem Etalon im Laserresonator und einer Schlitzbreite von 1 mm. Die durchgezogene Linie ist ein an die Linienform angepaßtes Gaußprofil mit einer Halbwertsbreite (FWHM) von $0.040 \pm 0.002 \text{ cm}^{-1}$.

Die Dopplerverbreiterung kann folglich durch weitere Verkleinerung der Schlitzbreite bis in die Größenordnung der mit Etalon und Frequenzverdopplung erreichbaren Liniensbreite verringert werden. Da sich dabei die Intensität der auf den Photomultiplier abgebildeten Fluoreszenz immer mehr verringert, wurden alle Spektren dieser Arbeit mit einer Schlitzbreite größer oder gleich 1 mm aufgenommen.

Auch die Reduktion von Streulicht sollte mit dem System 2 möglich sein. Während das Detektionssystem 1 alle Raumbereiche der Gegenstandsebene erfaßt, die unter Berücksichtigung der geometrischen Verhältnisse und Brennweiten auf die Photomultiplierkathode abgebildet werden, kann die Schlitzblende der abbildenden Optik zur Beschneidung des Zwischenbildes genutzt werden. Die Blendengröße wird dem fluoreszierenden Düsenstrahlbereich unter Berücksichtigung des Abbildungsverhältnisses angepaßt, wodurch der Streulichtanteil aus nicht fluoreszierenden Raumbereichen eliminiert wird. In einer Meßreihe wurde das Signal-zu-Rauschen Verhältnis beider Detektionssysteme si-

multan ermittelt. Dabei ergab sich für die abbildende Optik bei einer Schlitzbreite von 2 mm ein S/R-Verhältnis, das um den Faktor 3.3 über der blendenfreien Abbildung lag. Der Faktor, um den das Streulicht durch die abbildende Optik reduziert werden kann, wird durch die Justage der Schlitzgröße beeinflußt.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Fluoreszenzoptik die eingangs erwähnten Kriterien erfüllt. Die Dopplerverbreiterung konnte gegenüber früheren Arbeiten an der selben Molekularstrahlapparatur auf ein Drittel reduziert werden. Eine erhebliche Verbesserung ergab sich auch für das S/R-Verhältnis der Fluoreszenzanregungs- und Dopplersonanzspektren.

3.3 Beschreibung der Meßwerterfassung

Die wesentlichen Komponenten zur Meßwerterfassung wurden aus früheren Arbeiten [71, 120] übernommen. Technische Veränderungen gab es hinsichtlich der eingesetzten Operationsverstärker. Darüber hinaus wurde das Meßprogramm um einen zweiten Meßmodus erweitert.

Die Datenaufnahme erfolgt mit einem IBM-kompatiblen AT-Computer mit eingebauter GPIB-Interface-Karte. Über eine IEEE-Schnittstelle werden die beiden Farbstofflaser sowie der Boxcarintegrator (Stanford Research SR 250, 12 Bit-A/D-Wandler mit IEEE-Schnittstelle SRS 245) gesteuert. Abb. 3.7 zeigt schematisch die Meßablaufsteuerung und Datenerfassung. Nachfolgend wird der Ablauf eines für die Arbeit typischen Experiments beschrieben.

Die Aufnahme eines Spektrums beginnt mit der Eingabe von verschiedenen Parametern in das auf dem Computer installierte Meßprogramm. Im einzelnen sind dies die Start- und Endwellenlänge der Messung (λ_S und λ_E), das Wellenlängeninkrement $\Delta\lambda$, die Anzahl der Meßpunkte n pro Wellenlänge λ , die Repetitionsrate R und ein Parameter a , über den stark streuende Meßwerte ausgeschlossen werden können. Alternativ steht ein „Timedrive“-Meßmodus zur Verfügung, der es erlaubt, eine bestimmte Zahl an Meßpunkten bei festgehaltener Wellenlänge λ aufzunehmen. Nach Auswahl des durchzustimmenden Farbstofflasers fährt das Programm die Startwellenlänge an und der Meßablauf beginnt:

Mit einer Zeitverzögerung von 0.14 ms auf das Erreichen der Startwellenlänge erfolgt der Triggerpuls P des Computers an die Düsensteuerung, die einen Spannungspuls S zum Öffnen der Düse generiert. Nach einer einstellbaren Verzögerungszeit Δt_1 (0.2 – 2.0 ms) zum Triggerpuls an die Düse wird der Excimerlaser 1 getriggert. Der Puls Δt_2 triggert den zweiten Excimerlaser um 0.3 – 1.9 μs nach dem ersten. Es erfolgt die Hochspannungsentladung des Thyrathrons am Excimerlaser, die nach ca. 500 ns die Laserstrahlung generiert. Synchron zur Auslösung der Thyrathrons wird der jeweilige Kanal des Boxcarintegrators getriggert. Werden beide Farbstofflaser mit dem Excimerlaser 1 gepumpt, ergibt sich die Verzögerungszeit des zweiten Laserstrahls zum ersten aus dem optischen Wegunterschied der beiden Strahlen bis zur Düse. In dieser Arbeit betrug die gesamte Wegdifferenz ca. 2.3 m, was einem Zeitunterschied von 7.7 ns entspricht.

Die durch die angeregten Moleküle im Düsenstrahl emittierte Fluoreszenz wird durch zwei Photomultiplier detektiert (siehe Abschnitt 3.1 und 3.2). Der von den Photomultipliern generierte Strompuls wird entweder über einen 50 Ω -Widerstand oder über einen

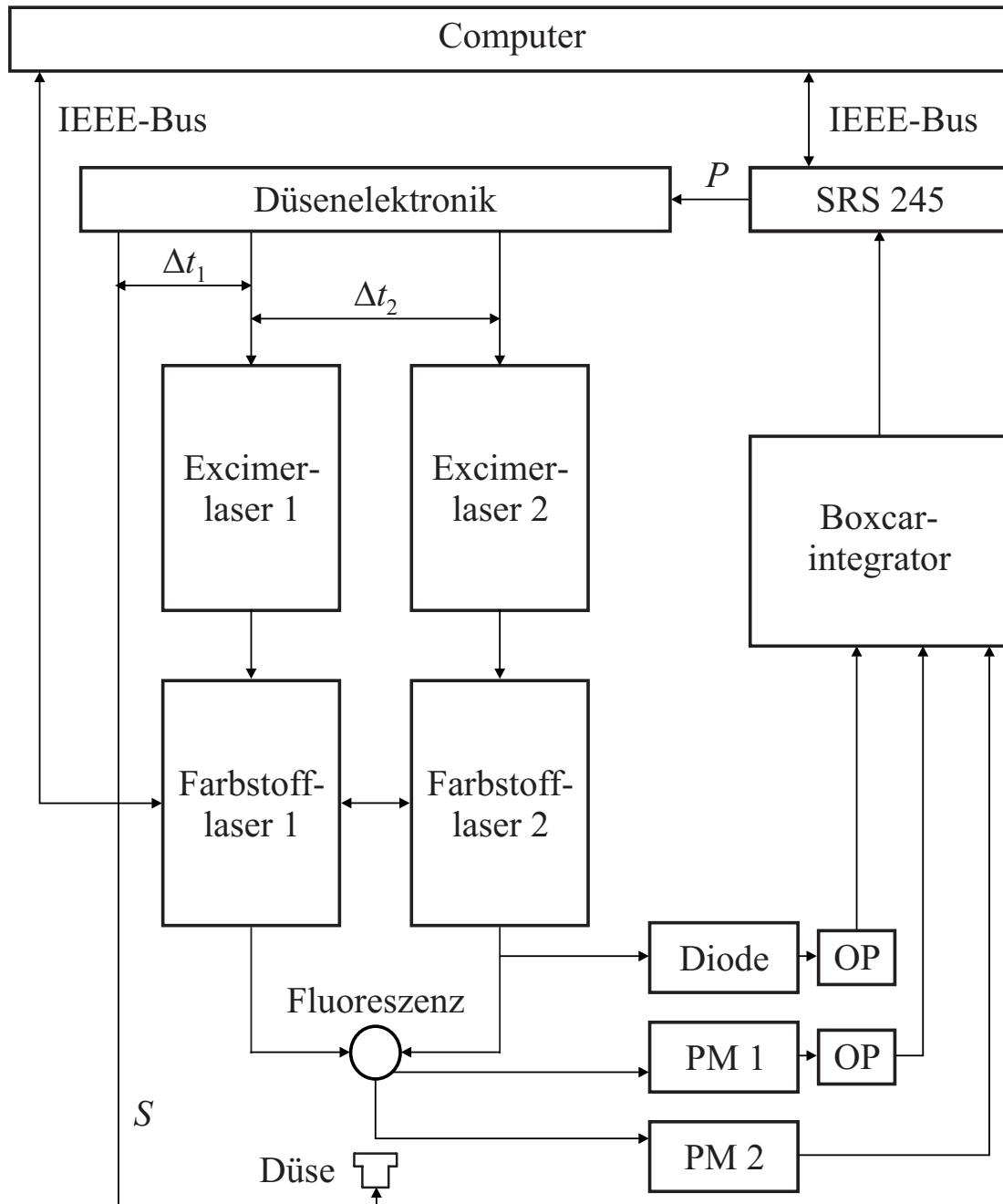


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung der Meßablaufsteuerung und Datenerfassung.

Operationsverstärker dem jeweiligen Kanal des Boxcarintegrators zugeführt. Der Operationsverstärker arbeitet mit einem Lastwiderstand $R_L = 220 \Omega$, einem Kondensator $C_L = 270 \text{ pF}$ sowie einem Impedanzwandler (AD 711 JN) mit einem Verstärkungsfaktor von 4.4. Die typische Breite (FWHM) des damit generierten Analogsignals beträgt ca. 100 ns (siehe Abb. 3.4a). Auch die Photodiode, die zur Intensitätsmessung der anre-

genden Laserstrahlen eingesetzt wird, arbeitet mit obigem Operationsverstärker. Zur Spannungsbegrenzung auf 1.5 V wurde dem $50\ \Omega$ -Widerstand am Photomultiplier 2 ein Spannungskreuzer aus zwei Schottky-Dioden (BAY 41) parallel geschaltet.

Das Analogsignal wird am Boxcarintegrator nach vorgegebenen Parametern integriert, durch den A/D-Wandler (SRS 245) digitalisiert und in den Meßrechner eingelesen. Der gesamte Meßzyklus wird für die Anzahl n der Meßpunkte (ca. 15-30) einer Wellenlänge λ mit einer Repetitionsrate von ca. 3 – 5 Hz wiederholt. Das Programm ermittelt den Mittelwert $\bar{x}(\lambda)$ sowie die Standardabweichung $\sigma_{\bar{x}}$ der Fluoreszenz- und Laserintensität ($I_F(\lambda)$ und $I_L(\lambda)$). Differiert ein Wert um mehr als $a \cdot \sigma_{\bar{x}}$ von $\bar{x}(\lambda)$, wird dieser nicht berücksichtigt ($0.8 < a < 1.6$).

Das Meßprogramm berechnet nach Verarbeitung des ersten Datenpunktes die neue Wellenlänge $\lambda_S + \Delta\lambda$ und stellt diese am Farbstofflaser ein. Der Meßzyklus beginnt von vorne, solange bis die Endwellenlänge λ_E erreicht ist. Nach Beendigung der Messung werden für jeden Meßpunkt λ , $I_F(\lambda)$ und $I_L(\lambda)$ in einer ASCII-Datei abgespeichert.

3.4 Kalibrierung der Laserwellenlängen

Um für die spektroskopischen Untersuchungen zur Struktur des S_1 von 1,6-Methano[10]-annulen genaue Angaben über die absoluten Wellenlängen der Anregungslinien machen zu können, wurde eine Kalibrierung der Laserwellenlängen durchgeführt. Diese gliederte sich in zwei Schritte:

- Kalibrierung der Laser- gegen die Monochromatorwellenlängen
- Kalibrierung der Monochromator- gegen die Vakuumwellenlängen

Nachfolgend soll der experimentelle Aufbau beschrieben und das Ergebnis der beiden Schritte der Wellenlängenkalibrierung aufgeführt werden.

Bei dem eingesetzten Monochromator (siehe Abb. 3.8) handelt es sich um einen Doppelmonochromator (Spex 1404; $f_M = 0.85$ m; 1800 Gitterfurchen pro mm) mit dem Interface Spex CD2A. Der Monochromatorantrieb ist linear in Wellenlängen. Zur Kalibrierung des Monochromators gegen die Vakuumwellenlängen wurde eine Neon-Argon-Gasentladungslampe eingesetzt. Das Lampenlicht wurde mit einer Linse (Spindler und

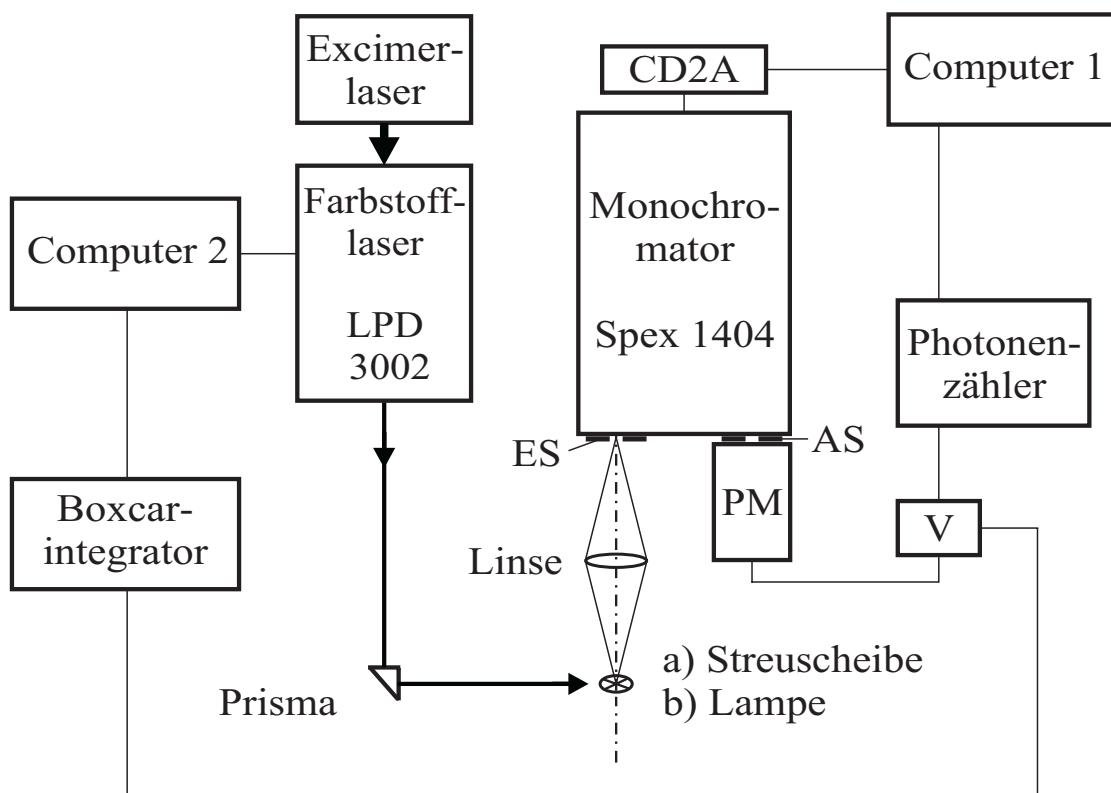


Abbildung 3.8: Schematische Darstellung der Kalibrierung der Laserwellenlängen. Erläuterungen zu den einzelnen Komponenten siehe Text.

Hoyer, $d_L = 21 \text{ mm}$; $f_L = 40 \text{ mm}$) gesammelt und auf den Eingangsspalt (ES) des Monochromators abgebildet. Die Breite des Eingangs- und Ausgangsspaltes (AS) betrug für die Messung des Lampenspektrums $200 \mu\text{m}$ und für die einzelnen Linien der Lampe und des Lasers $100 \mu\text{m}$. Die Gegenstands- und Bildweite ($G_L = 55 \text{ mm}$, $B_L = 165 \text{ mm}$) der Linse wurden so gewählt, daß das Monochromatorgitter möglichst vollständig ausgeleuchtet wird. Als Detektor kam ein wassergekühlter Photomultiplier (Thorn Emi 9863Q) zum Einsatz. Zur Aufnahme des Lampenspektrums und der Lampenlinien wurde ein Vorverstärker (V) (Stanford Research SR 300 MHz) und ein Photonenzähler (Stanford Research SR 400) eingesetzt, der über ein Meßprogramm [75] ausgelesen wurde. Auch die Ansteuerung des Monochromators erfolgte über das auf Computer 1 installierte Meßprogramm. Für die Kalibrierung der Laser- gegen die Monochromatorwellenlängen wurde die Gasentladungslampe gegen eine mit Magnesiumoxid bedampfte Streuscheibe ersetzt und der auf 10mm aufgeweitete Laserstrahl darauf zentrisch justiert. Über das auf Computer 2 installierte Meßprogramm wurde der Farbstofflaser angesteuert und das Signal des Photomultipliers nach Vorverstärkung und Integration (Boxcar) eingelesen (siehe Abschnitt 3.3).

a) Kalibrierung der Laser- gegen die Monochromatorwellenlängen

Zur Kalibrierung der Laser- gegen die Monochromatorwellenlängen wurden für den spektralen Bereich $338\text{--}407\text{nm}$ 14 Wellenlängen in etwa äquidistanten Abständen ausgesucht und am Monochromator eingestellt. Der Farbstofflaser wurde über den jeweiligen Bereich durchgestimmt und die Intensität des Photomultipliersignals aufgezeichnet. Für jede Wellenlänge wurden zwei Messungen durchgeführt und die Mittelwertkurve durch eine Gaußfunktion angepaßt. Das Zentrum der Gaußkurve wurde als Laserwellenlänge λ_{Laser} für die eingestellte Monochromatorwellenlänge λ_{Mono} betrachtet.

Für die Auftragung λ_{Mono} als Funktion von λ_{Laser} wurde eine lineare Regression nach $\lambda_{\text{Mono}} = a + b\lambda_{\text{Laser}}$ durchgeführt. Das Ergebnis ist: $a = (-0.115 \pm 0.014) \text{ nm}$, $b = 0.99956 \pm 0.00004$. Mit diesen Zahlenwerten für die Ausgleichsgerade wurden die Wellenlängen des Farbstofflasers in die des Monochromators umgerechnet. Aus der Reproduzierbarkeit der Laser- und Monochromatorwellenlängen wird für diesen ersten Schritt der Kalibrierung eine Unsicherheit von 0.003 nm angenommen.

b) Kalibrierung der Monochromator- gegen die Vakuumwellenlängen

Zur Kalibrierung der Monochromator- gegen die Vakuumwellenlängen wurde zunächst das Spektrum der Ne-Ar-Gasentladungslampe für den Bereich 330 – 630 nm aufgenommen. Es ist in Abb. 3.9 wiedergegeben. Aus dem Spektrum wurden 20 etwa äquidistante Ne I- und Ar I-Linien ausgewählt und mit dem kleinsten Inkrement des Monochromators (0.01 nm) vermessen. Die Linien wurden, wie im vorangegangenen Abschnitt 3.4a beschrieben, durch eine Gaußkurve angepaßt. Die Wellenlänge, die zum Zentrum der Gaußkurve gehört, wird mit λ_{Mono} bezeichnet. Aus Literatur [111] wurden die entsprechenden Linienpositionen für Luft (λ_{Luft}) und aus Literatur [96, 101, 111] für Vakuum (λ_{Vak}) entnommen.

Für die Auftragung der Vakuumwellenlängen λ_{Vak} als Funktion der Monochromatorwellenlängen λ_{Mono} ergab eine quadratische Regression nach $\lambda_{\text{Vak}} = a + b\lambda_{\text{Mono}} + c\lambda_{\text{Mono}}^2$ folgendes Ergebnis: $a = (0.394 \pm 0.037)\text{nm}$, $b = 0.9996 \pm 0.0002$, $c = (5.1 \pm 1.6) \cdot 10^{-7}\text{nm}^{-1}$. Die Standardabweichung der quadratischen Regression (0.005 nm) soll für den gesamten Bereich der Kalibrierung der Monochromator- gegen die Vakuumwellenlängen als Unsicherheit angenommen werden. Zusammen mit dem Fehler aus der Kalibrierung der Laser- gegen die Monochromatorwellenlängen ergibt sich damit für den Bereich 338 – 407 nm eine Unsicherheit von 0.008 nm.

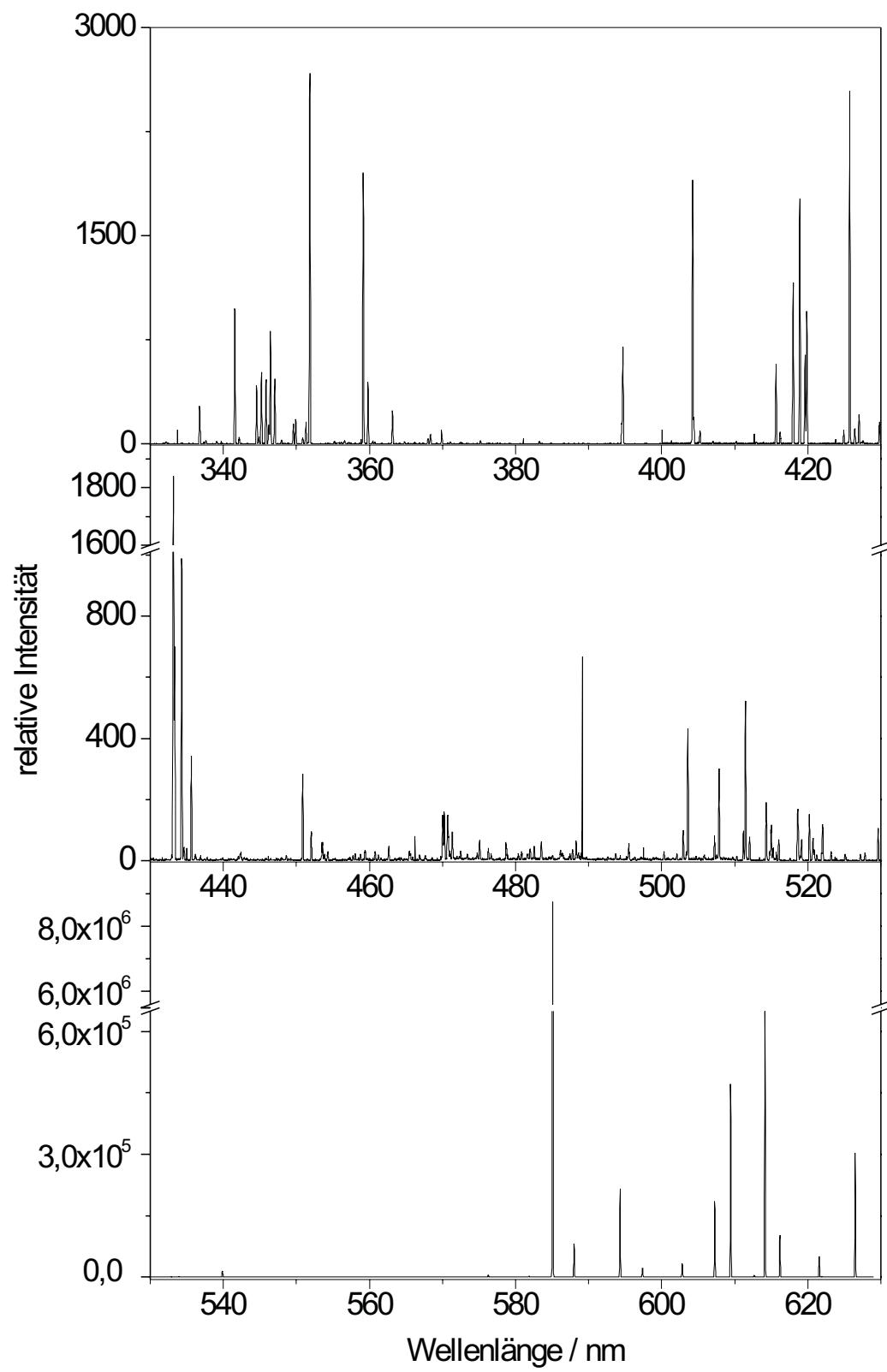


Abbildung 3.9: Spektrum der Ne-Ar-Gasentladungslampe (Erläuterungen siehe Text).

4 Spektroskopische Untersuchung des S₁ von 1,6-Methano[10]annulen im Überschall-Düsenstrahl

4.1 Monomeres 1,6-Methano[10]annulen

4.1.1 Einführung und spektroskopische Charakterisierung

Die Begriffe Aromatizität und Antiaromatizität stehen für eines der fundamentalsten Konzepte der Chemie. Seit der Entdeckung des Benzols durch Faraday sind 178 Jahre [77], seit der Formulierung der berühmten Hückel-Regel mehr als 70 Jahre vergangen [54]. Trotzdem findet durch stetige Erfolge in der präparativen Chemie [86, 104], neue theoretische Modelle [48, 149, 150] und genauere spektroskopische Techniken weiterhin eine intensive Auseinandersetzung mit den Prinzipien der Aromatizität [45] und Antiaromatizität [133] statt.

Nach der Regel von E. Hückel [54, 55] sind planare, cyclisch konjugierte π -Elektronensysteme mit $4n+2$ π -Elektronen aromatisch, wohingegen solche mit $4n$ π -Elektronen antiaromatisch sind. In der Vergangenheit wurden verschiedene Kriterien zur Quantifizierung der beiden Begriffe herangezogen [45, 133]. Weit verbreitet, da verhältnismäßig einfach zu messen, ist das Kriterium der erhöhten diamagnetischen Suszeptibilität aromatischer Verbindungen. Diese kann mittels NMR-Spektroskopie erfaßt werden und macht sich in der Entschirmung der äußeren Protonen des aromatischen Ringsystems bemerkbar. Neben diesem spektroskopischen Kriterium ist das Fehlen alternierender Bindungslängen ein strukturelles Argument zur Klassifikation aromatischer Verbindungen. Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse eines Feststoffes kann aber nur näherungsweise auf isolierte Moleküle in der Gasphase übertragen werden. Umso wichtiger erscheint

in diesem Zusammenhang die direkte oder indirekte spektroskopische Ermittlung einer etwaigen Bindungsalternanz im Gasphasensystem. Aus den in Abschnitt 4.1.2 präsentierten experimentellen Ergebnissen wird in Abschnitt 4.1.3 eine Aussage für die Bindungslängen abgeleitet werden.

Für die untersten $\pi\pi^*$ -Übergänge eines aromatischen Systems lassen sich einige grundsätzliche Aussagen machen. Nimmt man für die Geometrie des Moleküls idealisierter Weise ein regelmäßiges Vieleck an (Punktgruppe D_{nh}), besitzen die ersten vier angeregten Zustände die Symmetrie B_{2u} , B_{1u} und E_{1u} . Die zugehörigen elektronischen Übergänge in der Nomenklatur von Platt [109] sind: L_b , L_a und $B_{a,b}$. In der Punktgruppe D_{nh} sind die ersten beiden Zustände für optische Übergänge verboten. Bei Verringerung der Punktgruppensymmetrie wird die Entartung des E_{1u} -Zustandes aufgehoben und die Übergänge B_a und B_b erscheinen als zwei separate und intensive Übergänge. Während der L_a -Übergang ebenfalls an Intensität gewinnt, bleibt der L_b -Übergang schwach, was als Folge der Pseudoparitäts-Auswahlregel verstanden werden kann [105]. Für die aromatischen Kohlenwasserstoffe, deren niedrigster angeregter Zustand B_{2u} -Symmetrie besitzt, wird ein L_b -Übergang mit geringer Intensität und ausgeprägter Schwingungsstruktur gefunden. Als Beispiele seien hier nur Benzol [39], Naphthalin [14] und Phenanthren [140] erwähnt.

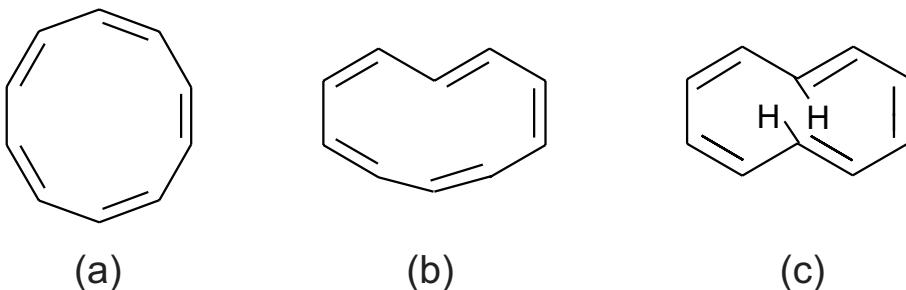


Abbildung 4.1: Isomere des [10]Annulens (1,3,5,7,9-Cyclodecapentaen): (a) all-cis, (b) mono-trans, (c) cis-trans-cis-cis-trans.

Die Hückel-Regel gilt strikt nur für monocyclische Kohlenwasserstoffe, die sogenannten [N]Annulene. Dabei ist N die Zahl der Zentren des cyclischen Systems. Auf Benzol ([6]Annulen) folgt als nächstes Hückel-Homologe das [10]Annulen, C₁₀H₁₀. Von diesem sind vor allem drei Isomere von Interesse (siehe Abb. 4.1). Die Darstellung des all-cis- und mono-trans-Isomers als kristalline Verbindung ist bei Temperaturen um -70°C photochemisch gelungen [91, 134]. Hingegen ist das cis-trans-cis-cis-trans-Isomer durch die starke transannulare Wechselwirkung der nach innen gerichteten H-Atome gegenüber

den Isomeren (a) und (b) destabilisiert [94]. Die drei Isomere (a)–(c) können keine planare Konformation einnehmen. Die Konjugation der π -Elektronen ist folglich unterbrochen, so daß das [10]Annulen kein aromatisches Verhalten zeigt.

Die Destabilisierung, die bei Isomer (c) aus den nach innen gerichteten H-Atomen erwächst, kann durch die Einführung einer Dreifachbindung oder einer Brücke verringert werden. Der letzte Ansatz wurde 1964 in der Arbeitsgruppe von E. Vogel erfolgreich angewandt [135, 138]. Das so synthetisierte 1,6-Methano[10]annulen ist das erste bei Raumtemperatur stabile [10]Annulen (siehe Abb. 4.2). Durch die Methano-Brücke, die formal die zentrale Bindung im Naphthalin ersetzt, wird der Perimeter in einer ausreichend planaren Konformation fixiert, so daß eine Konjugation der π -Elektronen möglich ist.

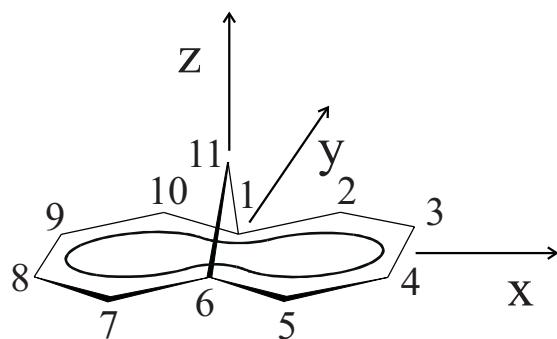


Abbildung 4.2: Nummerierung der Atome und Molekülkoordinatensystem für 1,6-Methano[10]annulen (Bicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen).

Weiterhin kann auch Sauerstoff oder eine NH-Gruppe als Brücke fungieren. Die entsprechenden Verbindungen werden als 1,6-Oxido[10]annulen und 1,6-Imino[10]annulen bezeichnet und zeigen wie die Stammverbindung aromatisches Verhalten in chemischen Reaktionen [136]. Auch das UV-Spektrum von 1,6-Methano-, 1,6-Oxido-, und 1,6-Imino[10]annulen wurde als Bestätigung für den aromatischen Charakter des π -Elektronensystems gewertet [18].

Die erfolgreiche Synthese zahlreicher [10]-, [14]-, [18]- und [22]Annulene [45, 90, 133, 137] vervollständigt die homologe Reihe der [N]Annulene und läßt vergleichende Untersuchungen mit den polycyclischen Aromaten Azulen, Anthracen, Phenanthren, Tetracen und Pentacen zu [24, 33, 79]. Das erste C_nH_n -Annulen, das nicht überbrückt ist und aromatisches Verhalten zeigt, wurde 1959 von Sondheimer dargestellt [125]. Dabei handelt es sich um das [18]Annulen, das eine nahezu planare und spannungsfreie Konformation der Symmetrie D_{6h} einnimmt [143].

Die bisherigen spektroskopischen Untersuchungen der [N]Annulene konzentrierten sich überwiegend auf die Stammverbindung der homologen Reihe, das Benzol. Die Schwingungsstruktur des L_b -Übergangs wurde in fester und flüssiger Phase sowie in der Gasphase eingehend untersucht. Die gesamte Rotationsstruktur vieler Banden wurde mit dopplerfreien Techniken vermessen und detailliert analysiert [22, 114]. Im Gegensatz dazu ist für die Homologen des Benzols nur wenig Information verfügbar. Von einigen Verbindungen wurden die Absorptions- und Fluoreszenzspektren in flüssiger und erstarrter Lösung bei 77 K vermessen und die Symmetrie der elektronischen Übergänge durch Messung der Polarisationsabhängigkeit sowie der MCD (Magnetischer Circulardichroismus)-Spektren ermittelt [21, 33, 79, 143]. Aufgrund inhomogener Verbreiterung beträgt die spektrale Auflösung für obige Untersuchungen lediglich ca. 100 cm⁻¹. Wegen des starken Überlapps der Schwingungsbanden können lediglich die intensivsten progressionsformenden Moden identifiziert werden. Im Fall des 1,6-Methano[10]annulens konnte durch Anregung eines Subensembles an Molekülen in der auf 4 K abgekühlten Lösung die Auflösung der Fluoreszenzspektren auf ca. 20–30 cm⁻¹ erhöht werden [20]. Damit gelang die Zuordnung von fünf Fundamentalschwingungen des ersten angeregten Singulettzustandes. Weitere zwei Moden wurden als Fundamental- oder Kombinationsschwingung zugeordnet. Trotz der merklichen Verschmälerung der Linien überlappen diese weiterhin aufgrund der Phononenseitenbanden. Schwache Linien sind möglicherweise durch die intensiven verdeckt.

Bisher wurde noch kein schwingungsaufgelöstes Spektrum eines [N]Annulens mit $N > 6$ in der Gasphase oder im Molekularstrahl aufgenommen. Im folgenden Abschnitt wird nun das erste Spektrum dieser Art präsentiert.

Zur Untersuchung im Überschall-Düsenstrahl wurde 1,6-Methano[10]annulen ausgewählt, weil es das auf Benzol folgende Hückel-Homologe ist. Weiterhin kann es in größeren Mengen mit vergleichsweise geringem Aufwand synthetisiert werden und die Stabilität ist bis zu den Temperaturen (\approx 70–80 °C), die für die Erzeugung des notwendigen Dampfdrucks von 1–2 mbar erforderlich sind, gewährleistet.

Obwohl 1,6-Methano[10]annulen auf den ersten Blick unspektakulär erscheint, bereitet die korrekte Beschreibung seiner Elektronenstruktur noch immer Schwierigkeiten. In der Vergangenheit wurden drei Strukturen für den elektronischen Grundzustand von 1,6-Methano[10]annulen diskutiert (siehe Abb. 4.3). Struktur 1 besitzt ein vollständig delokalisiertes 10π -Elektronensystem und die Punktgruppensymmetrie C_{2v} . Es ist die für ein aromatisches System zu erwartende Struktur. Struktur 2 hingegen besitzt teilweise lokalisierte π -Bindungen und eine geringere Symmetrie (C_s). Es entspricht der

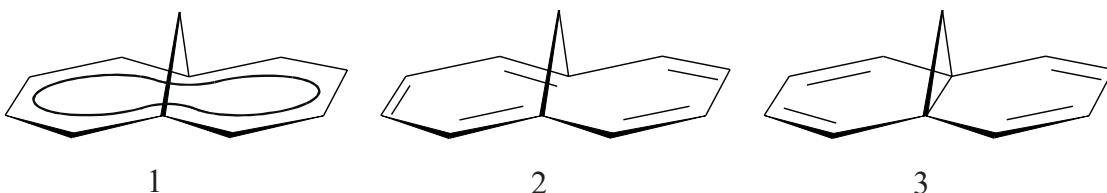


Abbildung 4.3: Für 1,6-Methano[10]annulen diskutierte Strukturen. (1) delokalisiert aromatische Struktur (C_{2v}), (2) teilweise lokalisiertes Polyen (C_s), (3) Bis-Norcaradien-Struktur (C_{2v}).

Kekulé-Struktur von Benzol. In Benzol erfolgt die korrekte Beschreibung der Wellenfunktion des Grundzustandes durch eine symmetrische Superposition der beiden VB-Wellenfunktionen. Die Wellenfunktion, die durch Superposition entsteht, hat die höhere Symmetrie (D_{6h}) und niedrigere Energie als die beiden VB-Wellenfunktionen (D_{3h}). Ob nun Struktur 1 oder 2 energetisch favorisiert ist, hängt von der Größe des Resonanzintegrals ab, das im Hamiltonoperator zur Beschreibung der symmetrischen Superposition der beiden Kekulé-Wellenfunktionen steht. A priori kann also für das globale Minimum des Grundzustandes keine Entscheidung zugunsten eines der beiden Strukturen gefällt werden. Während frühe ab-initio Hartree-Fock-(HF)-Rechnungen mit einem minimalen Basissatz (STO-3G) Struktur 1 als Minimum beschrieben [26], wurde mit größeren Basissätzen auf dem selben theoretischen Niveau diese Struktur als Übergangszustand zwischen den beiden energetisch niedriger liegenden Kekulé-Strukturen gefunden. Erst bei Berücksichtigung der Elektronenkorrelation durch Störungstheorie (MP2) oder Dichtefunktionalmethoden (B3LYP) wird die aromatische Struktur 1 wieder zum Minimum, wobei der energetische Abstand zur Struktur 2 je nach Methode und Basissatz lediglich $400\text{--}1900\text{ cm}^{-1}$ beträgt [20]. Demzufolge sollte die Kekulé-Schwingungsmoden, die die beiden Kekulé-Strukturen 2 ineinander überführt, im elektronischen Grundzustand eine kleine Frequenz besitzen. Ein Modell zur Beschreibung der Photophysik und Photochemie cyclisch konjugierter Verbindungen [149, 150] sagt eine drastische Zunahme dieser Frequenz für den ersten angeregten Zustand (S_1) vorraus. Schließlich existiert noch das Valenztautomer 3, das als Bis-Norcaradien aufgefaßt werden kann. Analog zur Cyclohexatrien-Norcaradien-Valenzisomerie [115] steht Struktur 3 mit $1/2$ im Gleichgewicht. Ab-initio-Rechnungen mit der MP2-Methode zufolge sollte das Bis-Norcaradien-Tautomer ca. 5500 cm^{-1} oberhalb der aromatischen Struktur liegen. Mit bestimmten Substituenten, wie Cyano-Gruppen am Brückenkohlenstoffatom, oder bei Komplexbildung stellt die Bis-Norcaradien-Struktur aber das Energieminimum

des elektronischen Grundzustandes dar. Dies konnte mittels NMR-Spektroskopie und Röntgenstrukturanalyse eindeutig belegt werden [95, 137]. Auch die gelungene Synthese von Diels-Alder-Addukten bei Raumtemperatur in Lösung lässt auf einen geringen Anteil von Struktur 3 im Gleichgewicht mit 1/2 schließen [1, 58].

Im nachfolgenden Abschnitt wird die Untersuchung des ersten angeregten Singulett-Zustandes von 1,6-Methano[10]annulen im Überschall-Düsenstrahl präsentiert. Der elektronische Ursprung bei 25154 cm^{-1} ist die intensivste Linie und bestätigt eine nur geringfügige Änderung der Molekülgeometrie für den $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang. Aus dem schwungsaufgelösten Fluoreszenzanregungsspektrum können durch Einbeziehen des Doppelresonanzspektrums die Absorptionen von monomerem 1,6-Methano[10]annulen identifiziert werden. Die Analyse der Rotationseinhüllenden der Fundamentalschwingungen bestätigt die Rotationskonstanten und die Orientierung des Übergangsdipolmomentes und damit die Symmetrie der Schwingungsübergänge. Damit ist die Zuordnung von 24 Fundamentalschwingungen der Symmetrie a_1 und a_2 möglich. Die zugehörigen Frequenzen stimmen gut mit der aufwendigsten ab-initio Rechnung überein, die zur Zeit verfügbar ist [20]. Die Ergebnisse stützen die Zuordnung der aromatischen Struktur 1 mit C_{2v} -Symmetrie sowohl für den S_0 als auch für den S_1 -Zustand von 1,6-Methano[10]annulen im Düsenstrahl.

4.1.2 Fluoreszenzanregungs- und Doppelresonanzspektren und ihre Analyse

Das Fluoreszenzanregungsspektrum von ultrakaltem 1,6-Methano[10]annulen im Überschall-Düsenstrahl ist in Abb. 4.4(a) für den Spektralbereich von $25100\text{--}29200\text{ cm}^{-1}$ wiedergegeben. Es wurden keine Übergänge mit längerer Wellenlänge detektiert. Das Spektrum zeigt eine ausgeprägte Schwingungsstruktur. Die intensivste Linie bei 25154 cm^{-1} kommt für die Zuordnung des elektronischen Ursprungs zwar primär in Frage, jedoch treten zwei Linien deutlich niedriger Intensität ca. 38 und 43 cm^{-1} rotverschoben dazu auf. Würde eine dieser Linien als Ursprung zugeordnet werden, wäre die unerwartete Existenz einer niederfrequenten Schwingung im S_1 -Zustand zu klären. Die Intensität der beiden Linien variiert gegenüber der Intensität der 25154 cm^{-1} -Linie jedoch mit der Ofentemperatur und damit der Teilchenzahldichte sowie mit den Expansionsbedingungen. Demzufolge erschien es wahrscheinlich, daß diese beiden Linien einer anderen Spezies zuzuordnen sind.

Zur Prüfung dieser Vermutung wurde deshalb das OODR (optische/optische Doppelresonanz)-spektrum, aufgenommen. Es wird auch als Fluoreszenzdipspektrum bezeichnet und ist in Abb. 4.4(b) wiedergegeben. Die Abfrage erfolgte auf der intensiven Linie 318 cm^{-1} relativ zum Ursprung. Aus dem OODR-Spektrum ist ersichtlich, daß die meisten Übergänge des Anregungsspektrums einen gemeinsamen Grundzustand teilen und die intensive Linie bei 25154 cm^{-1} die langwelligste Absorption darstellt. Sie wird deshalb dem elektronischen Ursprung des $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergangs zugeordnet und ist in Abb. 4.4(a) als 0^0_0 -Bande gekennzeichnet. Wie auch die Linien bei 38 und 43 cm^{-1} rotverschoben zum Ursprung, sind alle Absorbtionen des Anregungsspektrums, die im Doppelresonanzspektrum zu keinem Dip führen, mit S_2 gekennzeichnet. Sie müssen einer oder möglicherweise mehreren Spezies zugeordnet werden, die keinen gemeinsamen Grundzustand mit monomerem 1,6-Methano[10]annulen besitzen. In Abschnitt 4.2 wird näher auf die Möglichkeiten eingegangen, die zum Erscheinen dieser Linien führen können.

Die typische Breite der Linien (FWHM) im Fluoreszenzanregungsspektrum beträgt ca. 1.2 cm^{-1} für niedrige Frequenzen und vergrößert sich kontinuierlich bis auf Werte um 4.7 cm^{-1} für hohe Frequenzen. Die Rotationseinhüllende der Linien bis zu einer Überschußenergie von 2000 cm^{-1} oberhalb des elektronischen Ursprungs wurde näher untersucht, da in diesem Frequenzbereich ein Großteil der für das Annulen charakteristischen Schwingungen zu erwarten sind. Im folgenden sollen einige typische Beispiele

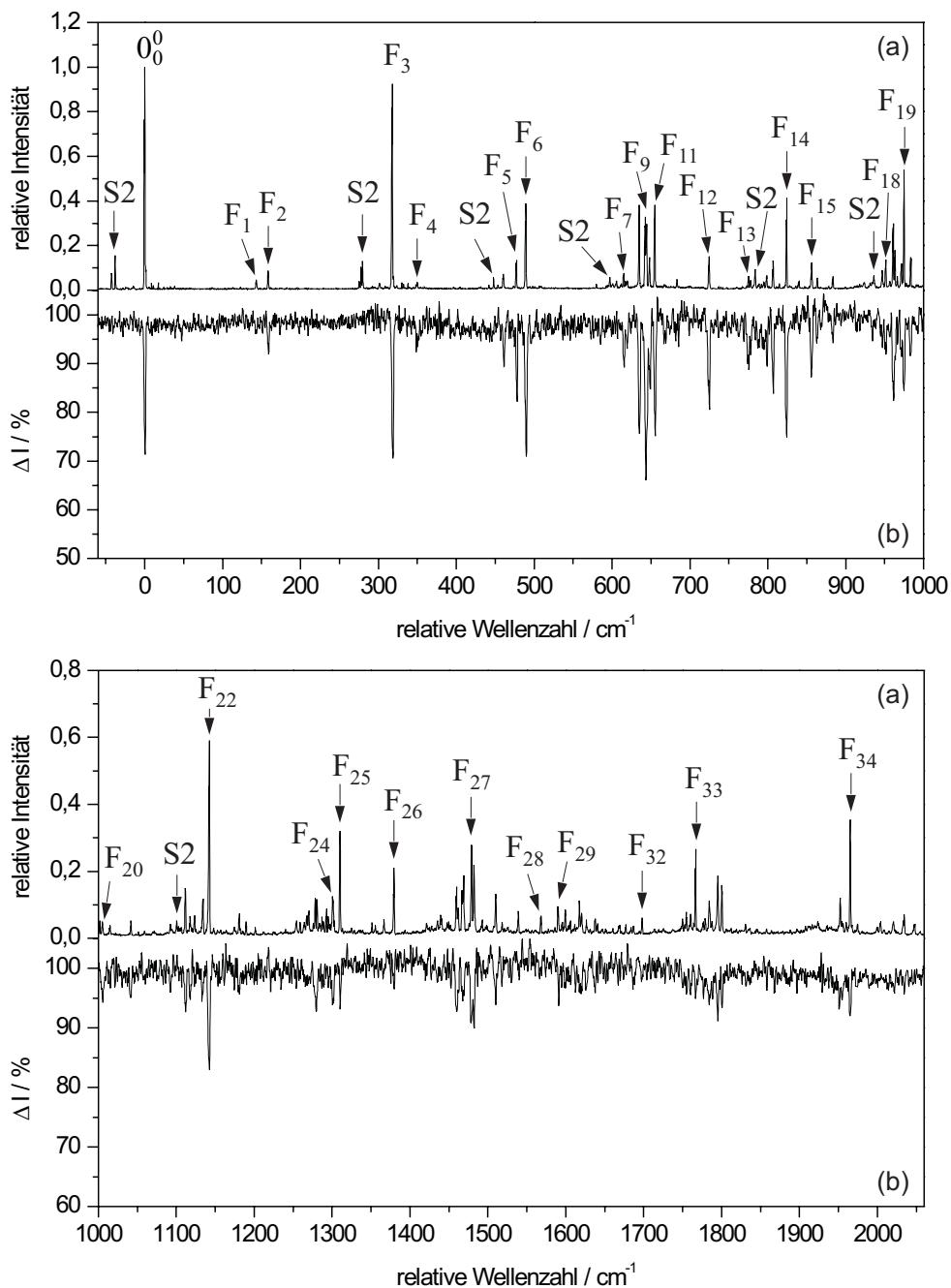


Abbildung 4.4: (a) Fluoreszenzanregungsspektrum von 1,6-Methano[10]annulen im Überschall-Düsenstrahl. Die Frequenzen sind relativ zum elektronischen Ursprung bei 25154 cm^{-1} gegeben. Das Spektrum ist auf die Intensität des anregenden Lasers normiert. Linien, die fundamentalen Frequenzen zugeordnet wurden, sind mit F_n gekennzeichnet. (b) Optisches/optisches Doppelresonanzspektrum, das auf der Linie bei 25472 cm^{-1} (F_3) detektiert wurde. Linien des Anregungsspektrums, die zu keinem Dip im OODR-Spektrum führen, sind in (a) mit S2 gekennzeichnet.

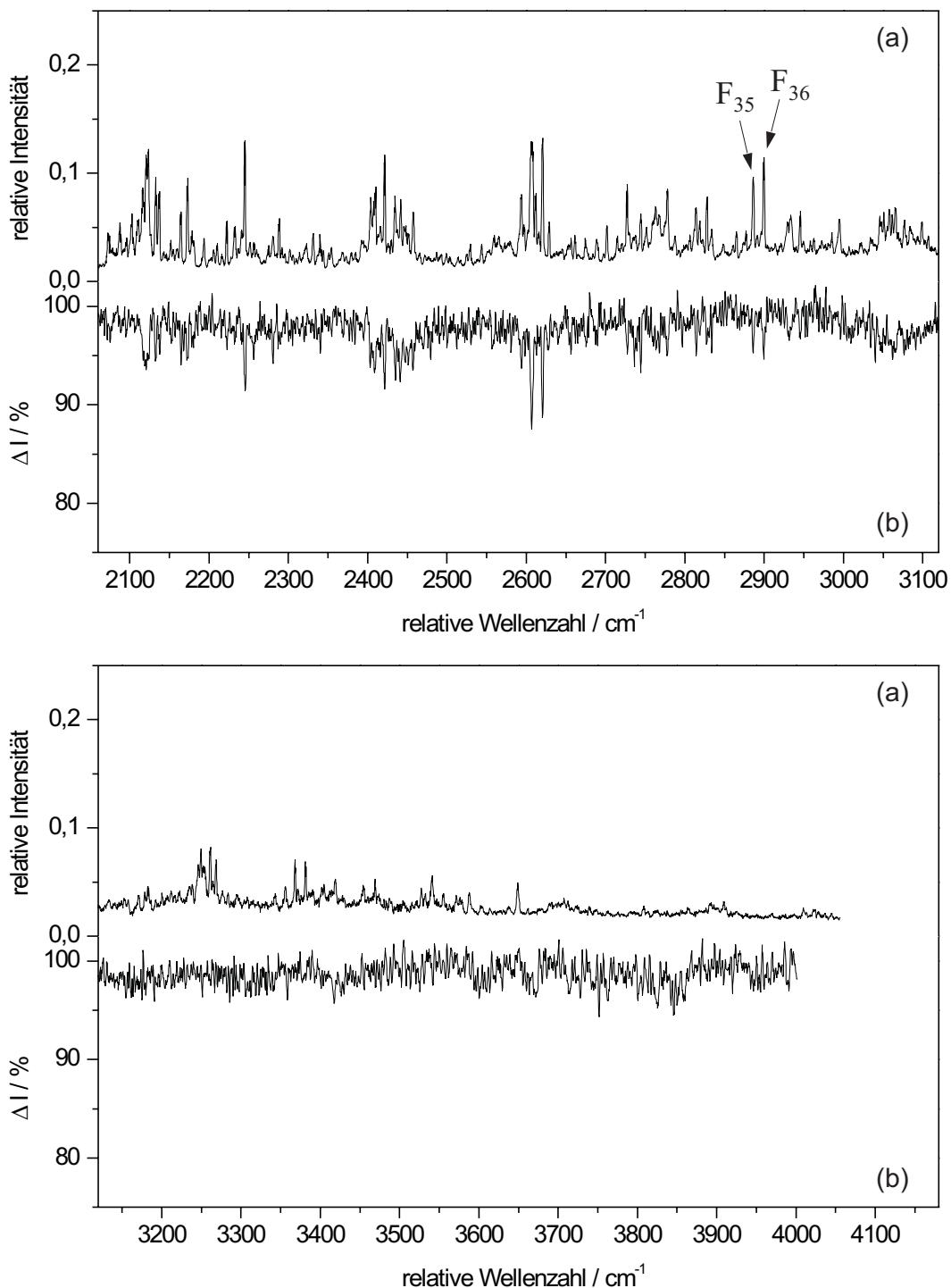


Abbildung 4.4: (a) Fluoreszenzanregungsspektrum von 1,6-Methano[10]annulen im Überschall-Düsenstrahl. (b) Optisches/optisches Doppelresonanzspektrum, das auf der Linie bei 25472 cm^{-1} (F_3) detektiert wurde. Weitere Erläuterungen, siehe vorhergehende Seite.

dieser Linienprofile vorgestellt werden. Das experimentell erhaltene Linienprofil der 0^0_0 -Bande, das in Abb. 4.6 wiedergegeben ist, zeigt ein Muster mit klar erkennbarem P-, Q- und R-Zweig, das für ein asymmetrisches Kreiselmolekül für den Fall erwartet wird, daß das Übergangsdipolmoment parallel zur langen Molekülachse orientiert ist. Hingegen fehlt der Q-Zweig in der Rotationseinhüllenden der Linie bei 489 cm^{-1} , die in Abb. 4.9 wiedergegeben ist.

Um das experimentell gemessene mit einem berechneten Linienprofil vergleichen zu können, wurde das Programm ASYMFIT3 eingesetzt. Dieses besteht aus dem Programm ASYM zur Simulation des Rotationsspektrums eines asymmetrischen Rotors, das von Dr. Luckhaus [89] zur Verfügung gestellt und als Subroutine in ein Optimierungsprogramm implementiert wurde [34]. Als Optimierungsmethode wurde in dieser Arbeit ein Simplex-Algorithmus eingesetzt.

Nach Geometrieoptimierung des Annulens bei festgehaltener C_{2v} -Symmetrie mit der semiempirischen AM1-Methode wurden Startwerte für die Rotationskonstanten berechnet. Die Bindungslängen und Bindungswinkel der optimierten Geometrie weichen um weniger als 1 % von denen einer ab-initio Optimierung ab [20]. Die Rotationskonstanten haben folgende Werte: $A=0.0705$, $B=0.0394$ und $C=0.0283\text{ cm}^{-1}$. Offensichtlich handelt es sich um einen asymmetrischen Rotor. Es gilt aber $B \approx C < A$, so daß 1,6-Methano[10]annulen in guter Näherung als prolat er symmetrischer Kreisel aufgefaßt werden kann. Die größte Konstante (A) korreliert mit der langen Molekülachse, die mittlere (B) mit der kurzen Achse, die die Brückenkohlenstoffatome miteinander verbindet und die kleinste (C) mit der zweizähligen Drehachse. Dies sind die Achsen x, y und z des in Abb. 4.2 wiedergegebenen Molekülkoordinatensystems.

In der Punktgruppe C_{2v} muß das Übergangsdipolmoment parallel zu einer dieser Achsen sein. Eine Simulation der Rotationseinhüllenden für die drei Orientierungen des Übergangsmomentes ist in Abb. 4.5 wiedergegeben. Dabei wurden die oben aufgeführten Rotationskonstanten für den S_0 - und den S_1 -Zustand angenommen. Für alle drei Simulationen beträgt die Rotationstemperatur T_{rot} 2K und die Laserlinienbreite B_L 0.1 cm^{-1} . Die Simulationen für die drei Orientierungen des Dipolmomentes unterscheiden sich so deutlich voneinander, daß die experimentellen Daten mit nur einer Polarisationsrichtung zu fitten sein sollten. In der Tat kann der elektronische Ursprung unter der Annahme eines A -polarisierten Übergangs sehr gut beschrieben werden (siehe Abb. 4.6). In der Punktgruppe C_{2v} gehört die Wellenfunktion des S_1 -Zustandes damit der irreduziblen Darstellung B_1 an. Kein vernünftiger Fit ergibt sich hingegen für die 0^0_0 -Linie unter der Annahme eines B - oder C -polarisierten Übergangs.

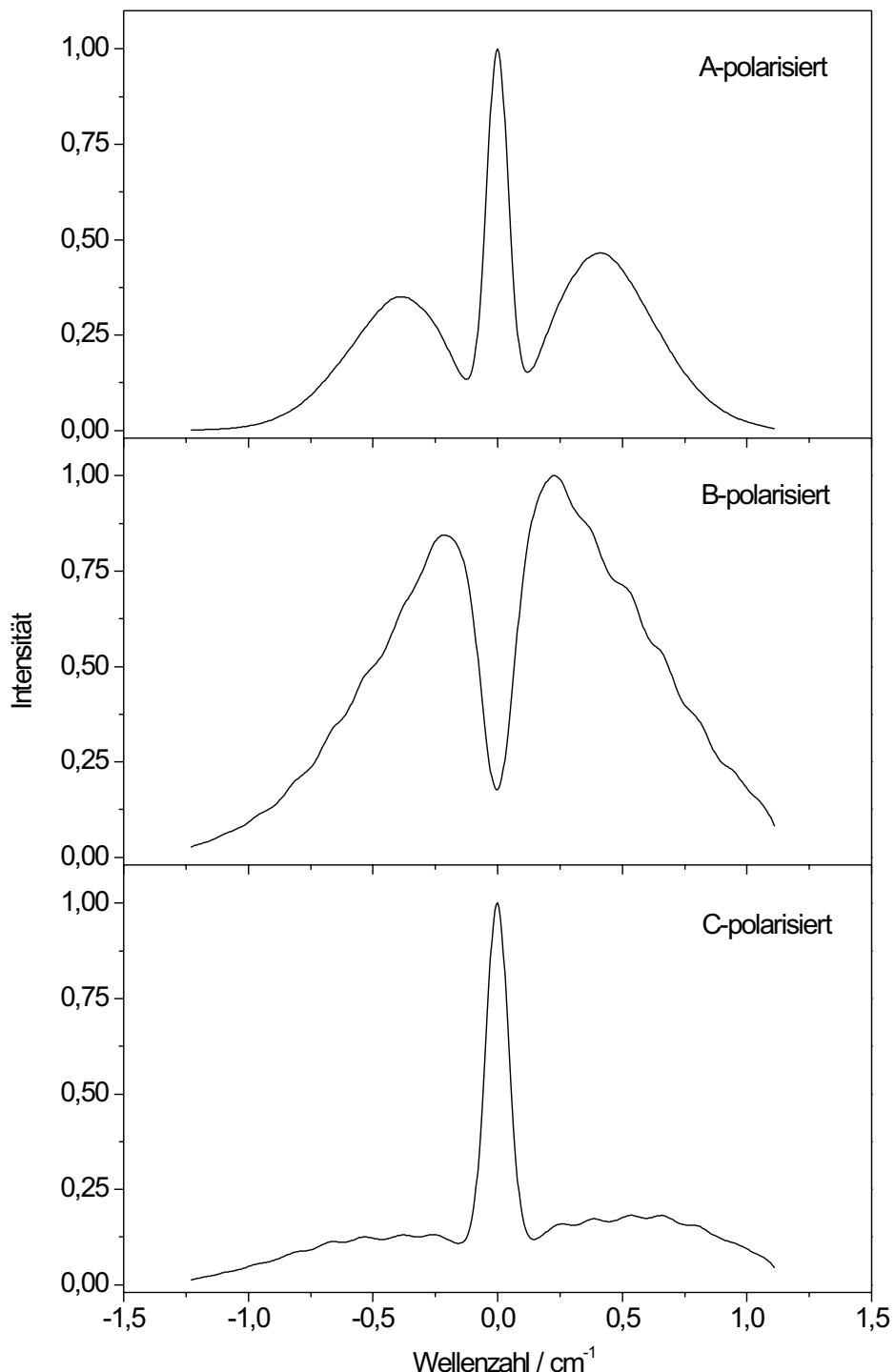


Abbildung 4.5: Simulation der Rotationseinhüllenden eines starren asymmetrischen Rotators mit den Rotationskonstanten $A=0.0705$, $B=0.0394$ und $C=0.0283 \text{ cm}^{-1}$ für den S_0 - und S_1 -Zustand, einer Rotationstemperatur $T_{\text{rot}} = 2 \text{ K}$ und einem Übergangsdipolmoment, das entlang einer der drei Hauptträgheitsachsen A , B und C orientiert ist.

Die aus dem Fit erhaltene Linienbreite $B_L = 0.62 \text{ cm}^{-1}$ ist offensichtlich größer als die des Experiments. Der Grund ist darin zu sehen, daß die Simulation die exakte Lage der Rotationsfeinstruktur nicht wiederzugeben vermag und daher zu einem lokalen Minimum mit größerer Linienbreite strebt. Ein Grund könnte die Beschreibung des Moleküls im Modell des starren Rotators sein. So wurden keine Zentrifugalkorrekturen für die Simulation berücksichtigt, da keine Daten dazu existieren. Werden die Fitparameter aus Abb. 4.6 verwendet und die Breite B_L auf 0.035 cm^{-1} festgehalten, kann auch in der Simulation eine ausgeprägtere Rotationsfeinstruktur erkannt werden. Die Summe der Abweichungsquadrate ist aber bei kleinerer Laserlinienbreite größer als bei größerer Breite. Trotzdem kann auch aus Abb. 4.7 eindeutig die Orientierung des Übergangsdipolmoments entlang der langen Molekülachse erkannt werden.

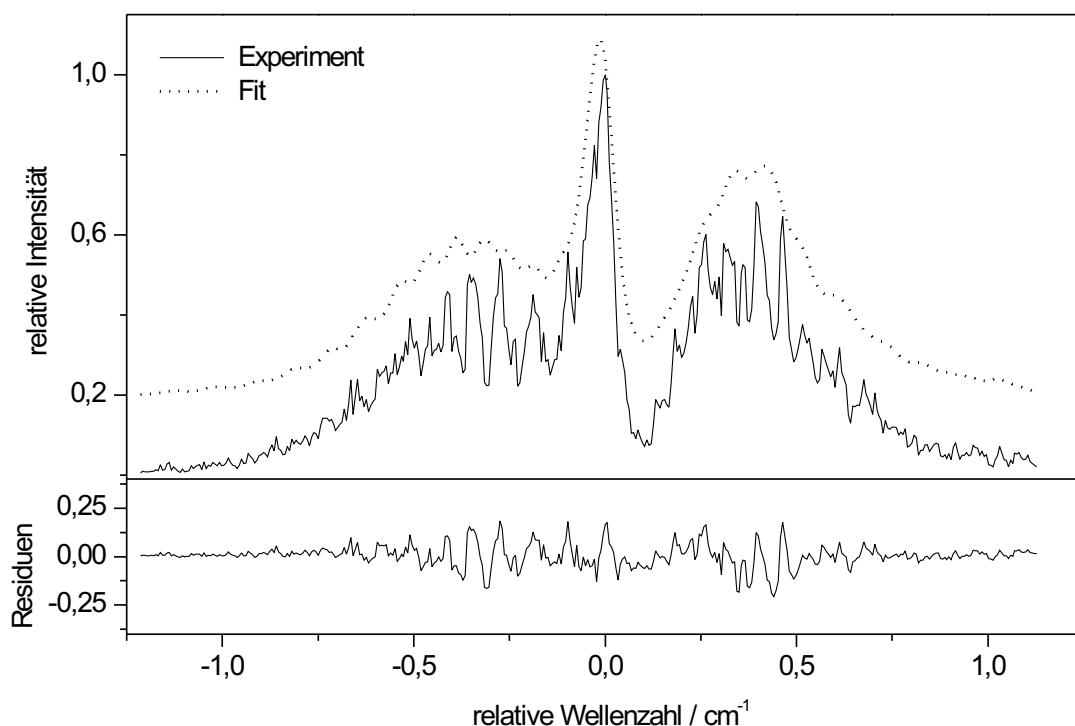


Abbildung 4.6: Mit einem Etalon im Laserresonator aufgelöstes Linienprofil des elektronischen Ursprungs bei 25154 cm^{-1} (durchgezogene Linie) und bester Fit (gepunktete und nach oben versetzte Linie), der mit dem Programm ASYMFIT3 erhalten wurde. Die optimierten Fitparameter sind: $T_{\text{rot}} = 2.0 \text{ K}$, $B_L = 0.062 \text{ cm}^{-1}$, $A_0 = 0.0703$, $B_0 = 0.0395$, $C_0 = 0.0287$, $A_1 = 0.0665$, $B_1 = 0.0432$, $C_1 = 0.0267 \text{ cm}^{-1}$, $\chi^2 = 1.4$. Das Übergangsdipolmoment ist entlang der langen Molekülachse (A -Achse) orientiert.

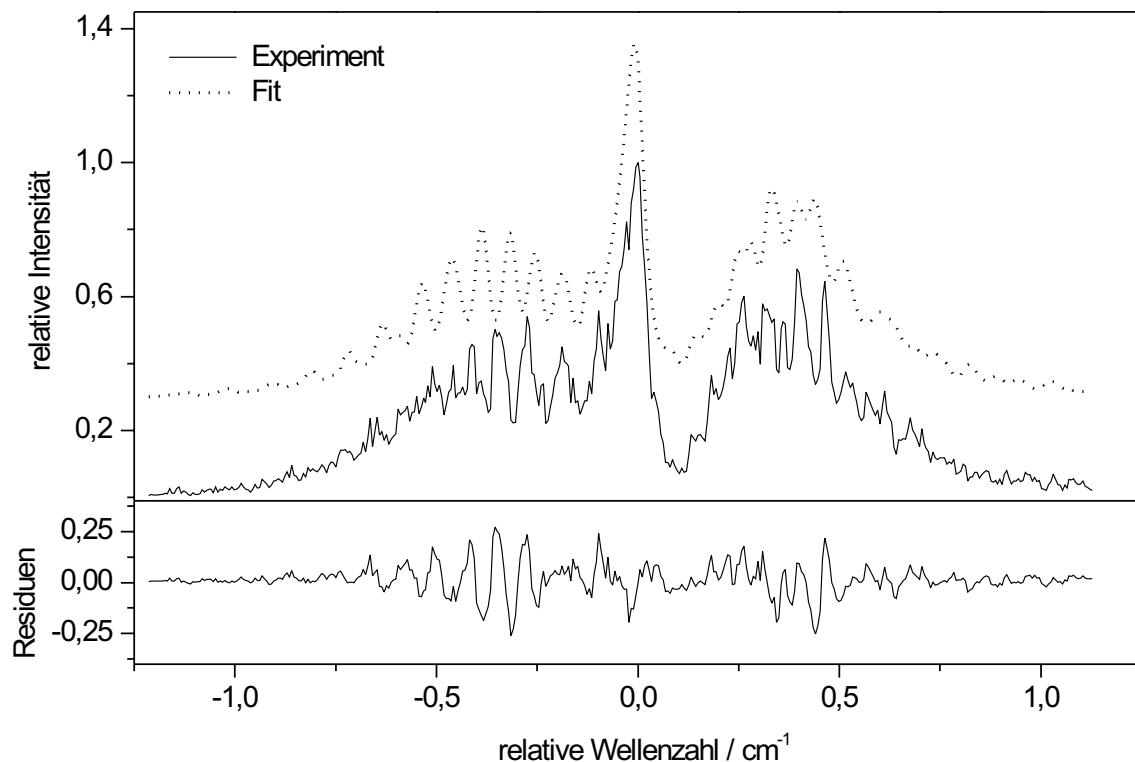


Abbildung 4.7: Mit einem Etalon im Laserresonator aufgelöstes Linienprofil des elektronischen Ursprungs (durchgezogene Linie) und Simulation (gepunktete Linie) mit den in der Legende zu Abb. 4.6 gegebenen Fitparametern, aber einer Linienbreite B_L von 0.035 cm^{-1} . Bei gleicher Zahl an Meßpunkten wie in Abb. 4.6 beträgt der Wert für χ^2 hier 2.2.

Ebenfalls A -polarisiert ist die in Abb. 4.8 dargestellte Linie bei 318 cm^{-1} relativ zum elektronischen Ursprung. Die sich aus dem Fit ergebenden Rotationskonstanten unterscheiden sich um nur wenige Prozentpunkte von denen in der Legende zu Abb. 4.6 aufgeführten Werten. Die Linie mit einer Überschußenergie von 489 cm^{-1} relativ zum elektronischen Ursprung (siehe Abb. 4.9) kann nur unter der Annahme einer B -Polarisation durch den Fit beschrieben werden, da der Q-Zweig im experimentellen Spektrum fehlt. Alle Linien, die monomerem 1,6-Methano[10]annulen zugeordnet werden, zeigen ein Linienprofil, das entweder dem Spektrum in Abb. 4.6 oder 4.9 gleicht. Die experimentellen Daten können damit alle unter der Annahme eines A - oder B -polarisierten Übergangs mit vernünftigen Werten für die Rotationskonstanten gefittet werden. Hingegen werden keine C -polarisierten Übergänge gefunden.

In Tabelle 4.1 sind die Schwingungsfrequenzen ($\Delta\nu$) und Intensitäten (I/I_0) relativ zur 0_0^0 -Linie für alle Übergänge aufgeführt, die durch das Doppelresonanz-Experiment als

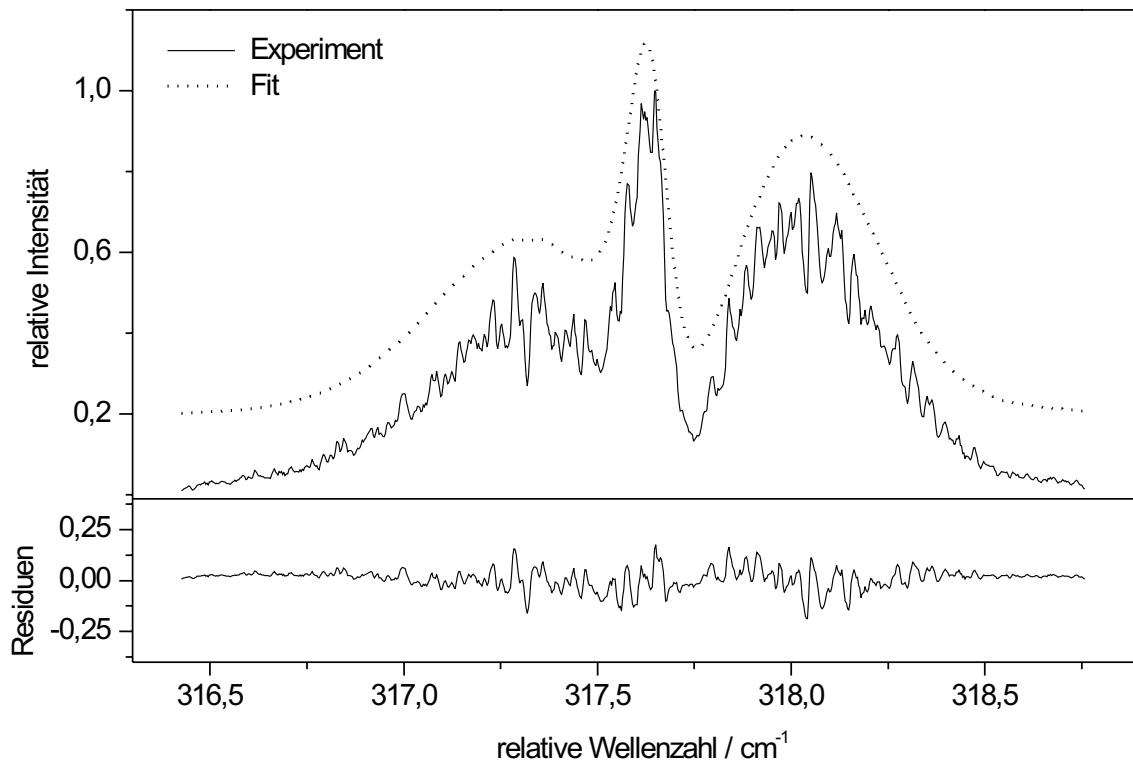


Abbildung 4.8: Rotationseinhüllende der Linie bei 318 cm^{-1} relativ zum Ursprung (durchgezogene Linie) und Fit (gepunktete Linie) mit den optimierten Parametern $T_{\text{rot}} = 1.8 \text{ K}$, $B_L = 0.087 \text{ cm}^{-1}$, $A_0 = 0.0701$, $B_0 = 0.0418$, $C_0 = 0.0277$, $A_1 = 0.0667$, $B_1 = 0.0424$, $C_1 = 0.0271 \text{ cm}^{-1}$. Das Übergangsdipolmoment ist entlang der A-Achse orientiert.

Absorptionen des isolierten 1,6-Methano[10]annulens identifiziert wurden. In den Fällen, in denen die Rotationseinhüllende analysiert werden konnte, ist die Polarisationsrichtung des Übergangs in der Spalte „Pol“ entweder durch x (lange Molekülachse, A) oder y (kurze Molekülachse, B) angegeben. In der Spalte, die mit „Dip“ beschriftet ist, sind die Übergänge, die im Dipspektrum erscheinen, mit „1“ gekennzeichnet. Für sehr schwache Übergänge, für die das Verhältnis Signal-zu-Rauschen (S/R) zu gering war, um zweifelsfrei die Abnahme der Fluoreszenzintensität im Doppelresonanzspektrum feststellen zu können, findet sich in der Dip-Spalte das Zeichen „-“. Solche Linien werden alle bei einer Frequenz größer 1189 cm^{-1} gefunden. Die in Tabelle 4.1 nicht aufgeführten Absorptions der zweiten Spezies zeigen mit zunehmender Frequenz eine Abnahme der Intensität nach einem Muster, das dem der Hauptspezies ähnelt (siehe Unterabschnitt 4.2.1). Da der Anteil der zweiten Spezies im Düsenstrahl sehr gering ist, muß davon ausgegangen werden, daß ihre Linienintensitäten für Wellenzahlen größer 1189 cm^{-1} so klein sind,

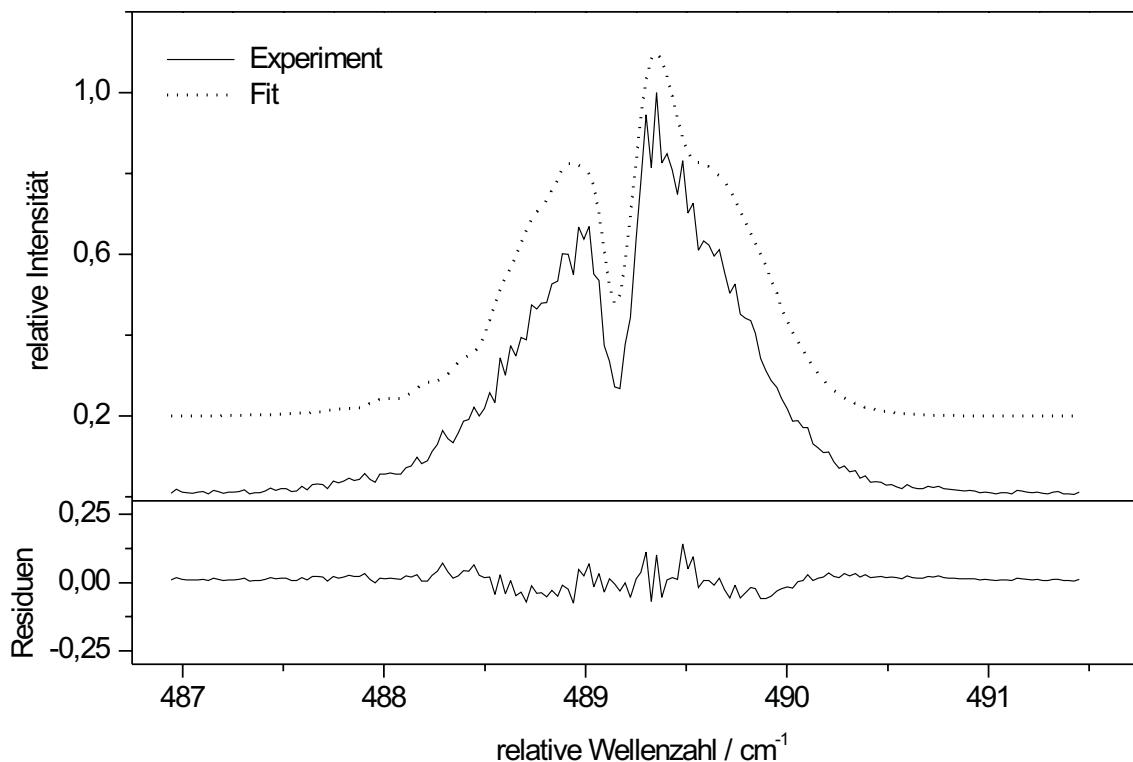


Abbildung 4.9: Rotationseinhüllende der Linie bei 489 cm^{-1} relativ zum Ursprung (durchgezogene Linie) und Fit (gepunktete Linie) mit den optimierten Parametern $T_{\text{rot}} = 1.8 \text{ K}$, $B_L = 0.13 \text{ cm}^{-1}$, $A_0 = 0.0708$, $B_0 = 0.0395$, $C_0 = 0.0282$, $A_1 = 0.0656$, $B_1 = 0.0409$, $C_1 = 0.0296 \text{ cm}^{-1}$. Das Übergangsdipolmoment ist entlang der B -Achse orientiert.

dass sie vom Signalrauschen der Hauptspezies verdeckt werden. Demzufolge gilt für alle in Tabelle 4.1 aufgeführten Linien die Annahme, dass sie Übergänge aus dem S_0 -Schwingungsgrundzustand von isoliertem 1,6-Methano[10]annulen darstellen.

Die Zuordnung der Linien erfolgte nach folgender Strategie. Im ersten Schritt wurde nach dem kleinsten Satz an Frequenzen gesucht, der es erlaubt, alle anderen Linien durch eine Summe dieser Frequenzen darzustellen. Die maximal zulässige Abweichung einer Summenfrequenz von der darzustellenden Frequenz war 5 cm^{-1} . Der so ermittelte minimale Satz an Schwingungsfrequenzen muß nicht notwendigerweise mit dem Satz an Fundamentalschwingungen für das Annulen übereinstimmen, da eine fundamentale Schwingung unter Umständen nur in Kombination mit einer anderen oder als ein geradzahliges Vielfaches mit sich selbst auftreten kann. Letzteres Verhalten wird in der Punktgruppe C_{2v} für Schwingungen der Symmetrie b_1 erwartet, wenn die Wellenfunkti-

on des angeregten Zustandes die Symmetrie B_1 besitzt.

Wird der minimale Satz an Grundschwingungen nur aufgrund der maximal zulässigen Abweichung in der Frequenz ermittelt, gibt es mit steigender Frequenz der darzustellenden Linien eine rasch ansteigende Zahl an Zuordnungsmöglichkeiten. Als weiteres Kriterium wurde deshalb die aus der Rotationseinhüllenden ermittelte Symmetrie der Grundschwingung herangezogen. Die Symmetrie einer betrachteten Linie ergibt sich als Produkt der Symmetrie der sie aufbauenden Grundschwingungen. Stimmt die Produktsymmetrie nicht mit der Symmetrie der zu beschreibenden Linie überein, wurde diese Zuordnungsmöglichkeit verworfen.

Für die verbleibenden Kombinationsmöglichkeiten wurde die erwartete Intensität $I_{0..0}^{n_1..n_K}$ mit folgendem Ausdruck abgeschätzt:

$$I_{0..0}^{n_1..n_K} = \prod_{j=1}^K f_j(n_j) \quad (4.1)$$

Dabei ist n_j die Zahl der Quanten der Mode j im oberen vibronischen Zustand und $f_j(n_j)$ der Franck-Condon-Faktor (FCF) für den $|0_j\rangle \rightarrow |n_j\rangle$ -Übergang dieser Mode. Obige Gleichung gilt unter der Annahme, daß der FCF einer Kombinationsschwingung das Produkt der Franck-Condon-Faktoren $f_j(n_j)$ der einzelnen Summenfrequenzen ist. Die Franck-Condon Faktoren können mit Gleichung 4.2 berechnet werden:

$$f_j(n_j) = |\langle 0_j | n_j \rangle|^2 = \exp(-S_j) \frac{S_j^{n_j}}{n_j!} \quad (4.2)$$

Dabei ist zu beachten, daß obiger Ausdruck streng genommen nur für einen harmonischen Oszillator mit gleichen Schwingungsfrequenzen im Grundzustand und angeregten Zustand gilt. Der Huang-Rys Faktor S_j kann errechnet werden, indem Gleichung 4.2 auf den Einquantenübergang ($n_j = 1$) der Grundschwingung j angewendet wird.

$$S_j = \frac{I_{0..0..0}^{0..1_j..0}}{I_{0..0}^{0..0}} \quad (4.3)$$

Bei mehreren Zuordnungsmöglichkeiten wurde die Kombination mit der höchsten berechneten Gesamtintensität gewählt. In einigen Fällen war die vorhergesagte Intensität aller Möglichkeiten deutlich niedriger als die experimentell beobachtete Intensität. Es ist dann wahrscheinlich, daß es sich bei dem Übergang um eine Fundamentalschwingung handelt, die mit einer oder mehreren Kombinationsschwingungen zufällig zusammenfällt.

Eine solche Linie wurde als Grundschwingung zugeordnet, wenn die experimentelle Intensität um den Faktor 5 über der vorhergesagten Intensität lag. In mehreren Fällen werden zwei Linien mit geringem Frequenzunterschied beobachtet, die obiges Verhalten zeigen. Dies kann durch das Auftreten einer neuen Fundamentalschwingung und einer durch Fermi-Resonanz verstärkten Kombinationsschwingung erklärt werden. Ein Beispiel ist in Abb. 4.12 wiedergegeben und wird im nachfolgenden Abschnitt 4.1.3 näher erläutert.

Schließlich treten im Spektrum an mehreren Stellen zwei dicht beieinander liegende Linien gleicher Symmetrie auf. In diesen Fällen wurden von den möglichen Kombinationen die beiden Zuordnungsmöglichkeiten mit der höchsten vorausgesagten Intensität ausgewählt und den beiden Linien mit kleinstmöglichem Frequenzfehler zugeordnet. Die gesamte Zuordnungsstrategie wurde in einen Computeralgorithmus übersetzt und auf den in Tabelle 4.1 wiedergegebenen Datensatz angewendet. Das Ergebnis ist in der mit „Zuordnung“ beschrifteten Spalte ersichtlich. In einigen Fällen ist neben der Zuordnung als Fundamentalschwingung auch die als Kombinationsschwingung mit „oder“ aufgeführt. Eine ausführliche Diskussion der Zuordnung findet in nachfolgendem Abschnitt anhand der Tabellen 4.2–4.4 statt.

Tabelle 4.1: Relative Wellenzahlen ($\Delta\nu$), relative Intensitäten (I/I_0), Fluoreszenzdip, Polarisationsrichtung und Zuordnung der Linien, die isoliertem 1,6-Methano[10]annulen im S_1 zugeordnet werden. Erläuterungen, siehe Text.

| Nummer | $\Delta\nu/\text{cm}^{-1}$ | I/I_0 | Dip | Pol | Zuordnung |
|--------|----------------------------|---------|-----|-----|------------------------------|
| 0 | 0.0 | 1.00 | 1 | x | 0_0^0 |
| 1 | 143.2 | 0.05 | 1 | y | F_1 |
| 2 | 158.5 | 0.09 | 1 | x | F_2 |
| 3 | 318.0 | 0.92 | 1 | x | F_3 |
| 4 | 350.1 | 0.04 | 1 | y | F_4 |
| 5 | 460.4 | 0.07 | 1 | y | $F_1 + F_3 - 0.8$ |
| 6 | 477.4 | 0.14 | 1 | x | F_5 oder $F_2 + F_3 + 0.9$ |
| 7 | 489.4 | 0.39 | 1 | y | F_6 |
| 8 | 615.1 | 0.08 | 1 | x | F_7 |
| 9 | 619.7 | 0.04 | 1 | y | F_8 |
| 10 | 635.0 | 0.38 | 1 | x | $2F_3 - 1.0$ |
| 11 | 642.8 | 0.33 | 1 | x | F_9 |
| 12 | 644.4 | 0.30 | 1 | x | F_{10} |

Tabelle 4.1: Relative Wellenzahlen ($\Delta\nu$), relative Intensitäten (I/I_0), Fluoreszenz-dip, Polarisationsrichtung und Zuordnung der Linien, die isoliertem 1,6-Methano[10]annulen im S_1 zugeordnet werden. Erläuterungen, siehe Text.

| Nummer | $\Delta\nu/\text{cm}^{-1}$ | I/I_0 | Dip | Pol | Zuordnung |
|--------|----------------------------|---------|-----|-----|------------------------------------|
| 13 | 648.5 | 0.10 | 1 | y | $F_2 + F_6 + 0.6$ |
| 14 | 654.9 | 0.38 | 1 | x | F_{11} |
| 15 | 724.6 | 0.15 | 1 | y | F_{12} |
| 16 | 775.8 | 0.06 | 1 | x | F_{13} |
| 17 | 777.8 | 0.04 | 1 | y | $F_1 + 2F_3 - 1.4$ |
| 18 | 798.8 | 0.07 | 1 | y | $F_1 + F_{11} + 0.7$ |
| 19 | 806.9 | 0.13 | 1 | y | $F_3 + F_6 - 0.5$ |
| 20 | 824.5 | 0.41 | 1 | x | F_{14} |
| 21 | 840.2 | 0.04 | 1 | x | $F_4 + F_6 + 0.7$ |
| 22 | 856.1 | 0.12 | 1 | y | F_{15} |
| 23 | 863.4 | 0.06 | 1 | - | F_{16} |
| 24 | 883.6 | 0.06 | 1 | x | F_{17} |
| 25 | 946.9 | 0.09 | 1 | y | F_{18} |
| 26 | 951.6 | 0.14 | 1 | x | $3F_3 - 2.4$ |
| 27 | 961.3 | 0.30 | 1 | x | $F_3 + F_9 + 0.5$ |
| 28 | 963.4 | 0.18 | 1 | x | $F_3 + F_{10} + 1.0$ |
| 29 | 966.4 | 0.06 | 1 | y | $F_5 + F_6 - 0.4$ |
| 30 | 971.7 | 0.12 | 1 | x | $F_3 + F_{11} - 1.2$ |
| 31 | 975.2 | 0.54 | 1 | x | F_{19} oder $F_3 + F_{11} + 2.3$ |
| 32 | 983.2 | 0.15 | 1 | x | $2F_6 + 4.4$ |
| 33 | 1005.1 | 0.05 | 1 | x | F_{20} |
| 34 | 1014.9 | 0.04 | 1 | y | $F_2 + F_{15} + 0.3$ |
| 35 | 1041.6 | 0.05 | 1 | y | $F_3 + F_{12} - 1.0$ |
| 36 | 1092.5 | 0.04 | 1 | y | F_{21} |
| 37 | 1111.6 | 0.15 | 1 | x | $2F_3 + F_5 - 1.8$ |
| 38 | 1117.6 | 0.06 | 1 | y | $F_1 + F_{19} - 0.8$ |
| 39 | 1123.6 | 0.07 | 1 | y | $2F_3 + F_6 - 1.8$ |
| 40 | 1134.3 | 0.12 | 1 | x | $F_5 + F_{11} + 2.0$ |
| 41 | 1142.4 | 0.59 | 1 | y | F_{22} oder $F_6 + F_{11} - 1.9$ |
| 42 | 1180.8 | 0.07 | 1 | y | $F_3 + F_{16} - 0.6$ |

Tabelle 4.1: Relative Wellenzahlen ($\Delta\nu$), relative Intensitäten (I/I_0), Fluoreszenz-dip, Polarisationsrichtung und Zuordnung der Linien, die isoliertem 1,6-Methano[10]annulen im S_1 zugeordnet werden. Erläuterungen, siehe Text.

| Nummer | $\Delta\nu/\text{cm}^{-1}$ | I/I_0 | Dip | Pol | Zuordnung |
|--------|----------------------------|---------|-----|-----|---------------------------------------|
| 43 | 1189.5 | 0.05 | - | x | F_{23} |
| 44 | 1254.2 | 0.05 | - | x | $2F_3 + F_7 + 3.1$ |
| 45 | 1258.8 | 0.05 | - | x | $F_7 + F_9 + 0.9$ |
| 46 | 1267.8 | 0.07 | - | x | $F_7 + F_{11} - 2.2$ |
| 47 | 1270.3 | 0.08 | 1 | x | $4F_3 - 1.7$ |
| 48 | 1278.1 | 0.12 | 1 | x | $2F_3 + F_9 - 0.7$ |
| 49 | 1280.2 | 0.12 | 1 | x | $2F_3 + F_{10} - 0.2$ |
| 50 | 1286.9 | 0.06 | - | x | $2F_3 + F_{11} - 4.0$ |
| 51 | 1293.0 | 0.09 | - | x | $F_3 + F_{19} - 0.2$ |
| 52 | 1300.5 | 0.12 | 1 | y | F_{24} oder $F_2 + F_{22} - 0.4$ |
| 53 | 1309.9 | 0.32 | 1 | x | F_{25} oder $2F_{11}$ |
| 54 | 1351.2 | 0.05 | - | y | $F_6 + F_{16} - 1.6$ |
| 55 | 1355.5 | 0.04 | - | y | $2F_3 + F_{12} - 5.1$ |
| 56 | 1366.4 | 0.06 | - | y | $F_9 + F_{12} - 1.0$ |
| 57 | 1379.2 | 0.21 | 1 | y | F_{26} oder $F_{11} + F_{12} - 0.3$ |
| 58 | 1421.4 | 0.05 | 1 | x | $F_9 + F_{13} + 2.8$ |
| 59 | 1435.4 | 0.05 | - | x | $F_3 + F_5 + F_9 - 2.8$ |
| 60 | 1439.4 | 0.07 | - | y | $3F_3 + F_6 - 4.0$ |
| 61 | 1449.8 | 0.05 | - | y | $F_3 + F_6 + F_9 - 0.4$ |
| 62 | 1459.9 | 0.15 | 1 | x | $2F_3 + F_{14} - 0.6$ |
| 63 | 1462.1 | 0.09 | 1 | y | $F_3 + F_{22} + 1.7$ |
| 64 | 1466.7 | 0.14 | 1 | x | $F_9 + F_{14} - 0.6$ |
| 65 | 1468.8 | 0.19 | 1 | x | $F_{10} + F_{14}$ |
| 66 | 1478.7 | 0.28 | 1 | x | F_{27} oder $F_{11} + F_{14} - 0.7$ |
| 67 | 1482.0 | 0.22 | 1 | x | $F_{11} + F_{14} + 2.6$ |
| 68 | 1492.8 | 0.05 | - | x | $F_4 + F_{22} + 0.3$ |
| 69 | 1510.3 | 0.13 | 1 | y | $F_{11} + F_{15} - 0.7$ |
| 70 | 1518.3 | 0.05 | - | x | $2F_3 + F_{17} - 1.3$ |
| 71 | 1539.0 | 0.08 | 1 | y | $F_2 + F_{26} + 1.3$ |
| 72 | 1568.2 | 0.07 | - | x | F_{28} |

Tabelle 4.1: Relative Wellenzahlen ($\Delta\nu$), relative Intensitäten (I/I_0), Fluoreszenz-dip, Polarisationsrichtung und Zuordnung der Linien, die isoliertem 1,6-Methano[10]annulen im S_1 zugeordnet werden. Erläuterungen, siehe Text.

| Nummer | $\Delta\nu/\text{cm}^{-1}$ | I/I_0 | Dip | Pol | Zuordnung |
|--------|----------------------------|---------|-----|-----|--|
| 73 | 1589.9 | 0.10 | 1 | y | F_{29} oder $F_9 + F_{18} + 0.2$ |
| 74 | 1599.5 | 0.09 | 1 | x | $F_3 + 2F_9 - 4.1$ |
| 75 | 1606.0 | 0.05 | - | x | $2F_3 + F_{19} - 5.2$ |
| 76 | 1617.2 | 0.11 | 1 | x | $F_9 + F_{19} - 0.8$ |
| 77 | 1626.5 | 0.06 | 1 | x | F_{30} oder $F_3 + F_{25} - 1.4$ |
| 78 | 1637.7 | 0.06 | 1 | x | $2F_6 + F_{11} + 4.0$ |
| 79 | 1669.4 | 0.04 | - | x | F_{31} oder $F_3 + F_6 + F_{16} - 1.4$ |
| 80 | 1698.1 | 0.06 | 1 | y | F_{32} oder $F_3 + F_{26} + 0.9$ |
| 81 | 1749.7 | 0.06 | - | x | $F_{13} + F_{19} - 1.3$ |
| 82 | 1754.7 | 0.08 | 1 | y | $F_7 + F_{22} - 2.8$ |
| 83 | 1760.0 | 0.07 | 1 | x | $F_8 + F_{22} - 2.1$ |
| 84 | 1766.9 | 0.27 | 1 | x | F_{33} oder $F_3 + F_5 + F_{19} - 3.7$ |
| 85 | 1778.9 | 0.06 | - | y | $2F_3 + F_{22} + 0.5$ |
| 86 | 1783.9 | 0.11 | - | y | $F_9 + F_{22} - 1.3$ |
| 87 | 1795.2 | 0.19 | 1 | x | $F_3 + F_{27} - 1.5$ |
| 88 | 1800.2 | 0.16 | 1 | x | $F_{14} + F_{19} + 0.5$ |
| 89 | 1830.8 | 0.04 | - | x | $F_{14} + F_{20} + 1.2$ |
| 90 | 1923.5 | 0.05 | - | - | $F_{18} + F_{19} + 1.4$ |
| 91 | 1952.1 | 0.12 | 1 | x | $F_3 + F_6 + F_{22} + 2.3$ |
| 92 | 1959.7 | 0.05 | - | - | $F_{11} + F_{25} - 5.1$ |
| 93 | 1965.1 | 0.36 | 1 | x | F_{34} oder $F_{11} + F_{25} + 0.3$ |
| 94 | 2004.2 | 0.05 | - | - | $F_{16} + F_{22} - 1.6$ |
| 95 | 2020.8 | 0.05 | - | - | $F_3 + F_{12} + F_{19} + 3.0$ |
| 96 | 2034.5 | 0.07 | 1 | - | $F_{11} + F_{26} + 0.4$ |
| 97 | 2048.3 | 0.04 | - | - | $F_3 + F_9 + F_{21} - 5.0$ |
| 98 | 2072.4 | 0.04 | - | - | $F_3 + F_7 + F_{22} - 3.1$ |
| 99 | 2087.5 | 0.05 | - | - | $F_3 + F_{33} + 2.6$ |
| 100 | 2102.9 | 0.06 | - | - | $F_3 + F_9 + F_{22} - 0.3$ |
| 101 | 2111.2 | 0.06 | - | - | $F_3 + F_{11} + F_{22} - 4.1$ |
| 102 | 2116.4 | 0.09 | 1 | - | $F_{19} + F_{22} - 1.2$ |

Tabelle 4.1: Relative Wellenzahlen ($\Delta\nu$), relative Intensitäten (I/I_0), Fluoreszenz-dip, Polarisationsrichtung und Zuordnung der Linien, die isoliertem 1,6-Methano[10]annulen im S_1 zugeordnet werden. Erläuterungen, siehe Text.

| Nummer | $\Delta\nu/\text{cm}^{-1}$ | I/I_0 | Dip | Pol | Zuordnung |
|--------|----------------------------|---------|-----|-----|--------------------------------|
| 103 | 2123.8 | 0.12 | 1 | - | $F_9 + F_{27} + 2.3$ |
| 104 | 2132.5 | 0.10 | 1 | - | $F_{14} + F_{25} - 1.9$ |
| 105 | 2137.7 | 0.08 | 1 | - | $F_{11} + F_{27} + 4.1$ |
| 106 | 2164.8 | 0.06 | 1 | - | $F_{15} + F_{25} - 1.2$ |
| 107 | 2173.2 | 0.10 | 1 | - | $F_3 + F_{17} + F_{19} - 3.6$ |
| 108 | 2178.4 | 0.05 | - | - | $F_3 + F_{17} + F_{19} + 1.6$ |
| 109 | 2222.7 | 0.06 | - | - | $2F_3 + F_{29} - 3.2$ |
| 110 | 2232.8 | 0.05 | 1 | - | $F_9 + F_{29}$ |
| 111 | 2245.5 | 0.13 | 1 | - | $F_3 + F_{18} + F_{19} + 5.4$ |
| 112 | 2288.8 | 0.06 | - | - | $F_3 + F_{14} + F_{22} + 3.9$ |
| 113 | 2331.9 | 0.04 | - | - | $2F_3 + F_{12} + F_{19} - 3.9$ |
| 114 | 2339.7 | 0.04 | 1 | - | $F_3 + F_9 + F_{26} - 0.3$ |
| 115 | 2404.0 | 0.08 | 1 | - | $2F_3 + F_{33} + 1.1$ |
| 116 | 2410.3 | 0.09 | 1 | - | $F_9 + F_{33} + 0.6$ |
| 117 | 2416.2 | 0.05 | - | - | $2F_3 + F_9 + F_{22} - 5.0$ |
| 118 | 2421.8 | 0.12 | 1 | - | $F_{11} + F_{33}$ |
| 119 | 2434.6 | 0.08 | 1 | - | $F_3 + F_{19} + F_{22} - 1.0$ |
| 120 | 2441.9 | 0.08 | 1 | - | $F_3 + F_9 + F_{27} + 2.4$ |
| 121 | 2448.1 | 0.05 | - | - | $F_{22} + F_{25} - 4.2$ |
| 122 | 2458.0 | 0.06 | 1 | - | $F_{19} + F_{27} + 4.1$ |
| 123 | 2559.8 | 0.04 | - | - | $F_{19} + F_{29} - 5.3$ |
| 124 | 2594.0 | 0.08 | 1 | - | $F_{14} + F_{33} + 2.6$ |
| 125 | 2606.1 | 0.13 | 1 | - | $F_3 + 2F_{22} + 3.3$ |
| 126 | 2612.4 | 0.08 | - | - | $F_9 + F_{34} + 4.5$ |
| 127 | 2620.7 | 0.13 | 1 | - | $F_{22} + F_{27} - 0.4$ |
| 128 | 2629.1 | 0.06 | - | - | $F_6 + F_{14} + F_{25} + 5.3$ |
| 129 | 2661.5 | 0.04 | - | - | $2F_3 + F_9 + F_{26} + 3.5$ |
| 130 | 2688.7 | 0.04 | 1 | - | $F_{25} + F_{26} - 0.4$ |
| 131 | 2701.8 | 0.05 | - | - | $F_3 + F_7 + F_{33} + 1.8$ |
| 132 | 2727.4 | 0.09 | 1 | - | $F_3 + F_9 + F_{33} - 0.3$ |

Tabelle 4.1: Relative Wellenzahlen ($\Delta\nu$), relative Intensitäten (I/I_0), Fluoreszenz-dip, Polarisationsrichtung und Zuordnung der Linien, die isoliertem 1,6-Methano[10]annulen im S_1 zugeordnet werden. Erläuterungen, siehe Text.

| Nummer | $\Delta\nu/\text{cm}^{-1}$ | I/I_0 | Dip | Pol | Zuordnung |
|--------|----------------------------|---------|-----|-----|--|
| 133 | 2737.5 | 0.04 | - | - | $F_{19} + F_{33} - 4.6$ |
| 134 | 2744.5 | 0.06 | 1 | - | $F_3 + F_{11} + F_{33} + 4.7$ |
| 135 | 2751.6 | 0.05 | - | - | $2F_3 + F_{19} + F_{22} - 2.0$ |
| 136 | 2763.1 | 0.07 | 1 | - | $F_9 + F_{19} + F_{22} + 2.7$ |
| 137 | 2768.5 | 0.06 | 1 | - | $F_3 + F_{22} + F_{25} - 1.8$ |
| 138 | 2778.3 | 0.09 | 1 | - | $F_3 + F_6 + F_{14} + F_{22} + 4.0$ |
| 139 | 2806.3 | 0.04 | - | - | $F_3 + F_{12} + F_{33} - 3.2$ |
| 140 | 2814.5 | 0.07 | 1 | - | $F_{22} + F_{31} + 2.7$ |
| 141 | 2819.5 | 0.05 | - | - | $F_{15} + F_{34} - 1.7$ |
| 142 | 2828.3 | 0.08 | 1 | - | $F_3 + F_9 + F_{12} + F_{22} + 0.5$ |
| 143 | 2833.8 | 0.05 | - | - | $F_3 + F_6 + F_9 + F_{26} + 4.4$ |
| 144 | 2865.0 | 0.05 | - | - | $F_3 + F_{19} + F_{28} + 3.6$ |
| 145 | 2876.9 | 0.05 | - | - | $F_{25} + F_{28} - 1.2$ |
| 146 | 2886.1 | 0.10 | 1 | x | F_{35} |
| 147 | 2891.5 | 0.04 | - | - | $2F_3 + F_6 + F_{33} - 0.8$ |
| 148 | 2900.1 | 0.11 | 1 | x | F_{36} |
| 149 | 2929.4 | 0.06 | 1 | - | $F_3 + F_6 + F_{19} + F_{22} + 4.4$ |
| 150 | 2933.5 | 0.06 | 1 | - | $F_3 + F_{11} + F_{34} - 4.5$ |
| 151 | 2945.8 | 0.07 | 1 | - | $F_{14} + F_{19} + F_{22} + 3.7$ |
| 152 | 2985.5 | 0.05 | - | - | $2F_3 + F_{19} + F_{26} - 4.9$ |
| 153 | 2994.4 | 0.06 | 1 | - | $F_9 + F_{19} + F_{26} - 2.8$ |
| 154 | 3045.9 | 0.06 | 1 | - | $2F_3 + F_9 + F_{33} + 0.2$ |
| 155 | 3051.1 | 0.06 | 1 | - | $F_3 + F_{22} + F_{29} + 0.8$ |
| 156 | 3057.6 | 0.07 | 1 | - | $2F_3 + F_{11} + F_{33} - 0.2$ |
| 157 | 3061.4 | 0.06 | 1 | - | $F_3 + F_{19} + F_{33} + 1.3$ |
| 158 | 3065.2 | 0.07 | 1 | - | $F_9 + F_{11} + F_{33} + 0.6$ |
| 159 | 3077.0 | 0.06 | - | - | $F_3 + F_9 + F_{19} + F_{22} - 1.4$ |
| 160 | 3083.9 | 0.05 | - | - | $F_3 + F_{10} + F_{19} + F_{22} + 3.9$ |
| 161 | 3099.4 | 0.05 | - | - | $F_9 + F_{19} + F_{27} + 2.7$ |
| 162 | 3182.9 | 0.05 | - | - | $F_6 + F_{25} + F_{26} + 4.4$ |

Tabelle 4.1: Relative Wellenzahlen ($\Delta\nu$), relative Intensitäten (I/I_0), Fluoreszenz-dip, Polarisationsrichtung und Zuordnung der Linien, die isoliertem 1,6-Methano[10]annulen im S_1 zugeordnet werden. Erläuterungen, siehe Text.

| Nummer | $\Delta\nu/\text{cm}^{-1}$ | I/I_0 | Dip | Pol | Zuordnung |
|--------|----------------------------|---------|-----|-----|---|
| 163 | 3211.8 | 0.04 | - | - | $F_3 + F_6 + F_9 + F_{33} - 5.3$ |
| 164 | 3235.2 | 0.05 | - | - | $F_6 + F_{19} + F_{33} + 3.7$ |
| 165 | 3238.7 | 0.05 | - | - | $2F_3 + F_6 + F_{19} + F_{22} - 4.3$ |
| 166 | 3249.8 | 0.08 | - | - | $F_{27} + F_{33} + 4.2$ |
| 167 | 3252.6 | 0.06 | - | - | $2F_3 + F_{22} + F_{27} - 4.5$ |
| 168 | 3261.7 | 0.08 | - | - | $F_3 + F_{19} + F_{34} + 3.4$ |
| 169 | 3268.7 | 0.07 | - | - | $F_9 + F_{22} + F_{27} + 4.8$ |
| 170 | 3356.1 | 0.05 | - | - | $F_{29} + F_{33} - 0.7$ |
| 171 | 3368.0 | 0.07 | - | x | $2F_3 + F_{22} + F_{29} - 0.3$ |
| 172 | 3381.1 | 0.07 | - | x | $2F_3 + F_{19} + F_{33} + 3.0$ |
| 173 | 3401.9 | 0.05 | - | - | $F_{11} + F_{19} + F_{33} + 4.9$ |
| 174 | 3404.7 | 0.05 | - | - | $2F_3 + F_{11} + F_{19} + F_{22} - 3.8$ |
| 175 | 3419.2 | 0.05 | - | - | $F_3 + F_9 + F_{19} + F_{27} + 4.5$ |
| 176 | 3454.2 | 0.05 | - | - | $F_3 + F_{15} + F_{19} + F_{25} - 5.0$ |
| 177 | 3469.1 | 0.05 | - | - | $F_3 + F_{26} + F_{33} + 5.0$ |
| 178 | 3527.4 | 0.04 | - | - | $F_9 + F_{35} - 1.5$ |
| 179 | 3541.3 | 0.06 | - | - | $2F_3 + F_{22} + F_{33} - 4.0$ |
| 180 | 3587.9 | 0.04 | - | - | $F_9 + F_{19} + F_{34} + 4.8$ |
| 181 | 3649.2 | 0.05 | - | - | $F_3 + F_9 + F_{25} + F_{26} - 0.7$ |

4.1.3 Diskussion der Ergebnisse

Die Summenformel für 1,6-Methano[10]annulen ist $C_{11}H_{10}$. Demzufolge besitzt das Annulen 57 Schwingungsfreiheitsgrade. Die Anzahl der Fundamentalschwingungen, die im Fluoreszenzanregungsspektrum gefunden werden, kann zur Bestätigung oder zur Widerlegung der Symmetrie herangezogen werden, die sich aus ab-initio-Berechnungen für den ersten angeregten elektronischen Zustand ergibt. Hat 1,6-Methano[10]annulen die vollständig delokalisierte, aromatische Struktur der Symmetrie C_{2v} (siehe Abb. 4.3), besitzt die Wellenfunktion des S_1 -Zustandes die Symmetrieklassifikation B_1 und die irreduzible Schwingungsdarstellung ist $\Gamma_{\text{vib}} = 16 a_1 + 14 b_1 + 13 a_2 + 14 b_2$. Übergänge unter Beteiligung von Schwingungen der Symmetrie a_1 , a_2 bzw. b_1 korrespondieren zu einem Übergangsdipolmoment, das entlang der langen (x), der kurzen (y) bzw. der C_2 -Drehachse (z) orientiert ist. Schwingungen der irreduziblen Darstellung b_2 sind symmetrieverboten. Im weiteren wird bei Schwingungen, deren Übergangsdipolmoment entlang der langen, kurzen bzw. C_2 -Drehachse orientiert ist, vereinfachend von x-, y- oder z-polarisierten Schwingungen gesprochen. Für den Fall, daß der angeregte Zustand des Annulens die lokalisierte Struktur der Symmetrie C_s einnimmt, ist die irreduzible Darstellung der zugehörigen Wellenfunktion A' und die irreduzible Schwingungsdarstellung ist $\Gamma_{\text{vib}} = 30 a' + 27 a''$. Das Übergangsdipolmoment liegt für a' -Schwingungen in der Symmetrieebene und ist für a'' -Schwingungen senkrecht dazu orientiert (y-Achse).

Die Intensität der vibronischen Übergänge ist nicht nur durch die Symmetrieauswahlregeln bestimmt, sondern hängt stark vom Übergangstyp ab. So sind diejenigen Schwingungen, die nicht an das Chromophor gekoppelt sind, durch Linien geringer Intensität im Anregungsspektrum gekennzeichnet. Der elektronische Übergang in dem überbrückten Annulen ist in großen Teilen als $\pi\pi^*$ -Typ zu betrachten, obwohl der Perimeter nicht perfekt planar ist. Das Übergangsmoment von $\pi\pi^*$ -Übergängen in planaren Systemen liegt stets in der Molekülebene und dazu senkrecht polarisierte Übergänge sind alle vom Typ $\sigma\pi^*$. Bei einer nicht zu großen geometrischen Verzerrung sollten die elektronischen Eigenschaften nicht-planarer Systeme denen der zugehörigen planaren Perimeter ähnlich sein. Zum Vergleich mit den Systemen der Symmetrie C_{2v} und C_s wird deshalb der idealisierte, planare Perimeter der Punktgruppensymmetrie D_{2h} betrachtet, von dem sich 1,6-Methano[10]annulen formal durch Wegfall der Methanobrücke ableitet (Naphthalin). Die gruppentheoretische Betrachtung liefert für diesen idealisierten 10π -Perimeter die irreduzible Schwingungsdarstellung $\Gamma_{\text{vib}} = 9 a_g + 8 b_{1g} + 3 b_{2g} + 4 b_{3g} + 4 a_u + 4 b_{1u} + 8 b_{2u} + 8 b_{3u}$ (siehe Tabelle 4.2). Unter Zugrundelegung des in Abb. 4.2 wiedergegebenen Molekülkoordinatensystems ist für den planaren D_{2h} -Perimeter die Symmetrie

Tabelle 4.2: Verteilung der Fundamentalschwingungen auf die irreduziblen Darstellungen des planaren 10π -Perimeters (D_{2h}), sowie der delokalisiert aromatischen Struktur (C_{2v}) und der teilweise lokalisierten Polyenstruktur (C_s) von 1,6-Methano[10]annulen. In der obersten Zeile ist die Polarisationsrichtung der vibronischen Übergänge, in der Spalte ganz rechts die irreduzible Darstellung der elektronischen Wellenfunktion des angeregten Singulettzustandes 1L_b gegeben. In jedem Satz $\{j, k; l, m\}$ ist j die Zahl der Fundamentalschwingungen des Perimeters ohne die C–H-Streckschwingungen und k die Zahl der Streckschwingungen des Perimeters. Die Zahl der korrespondierenden Schwingungen der Methanobrücke ist durch l und m gegeben.

| Pol | x | - | z | - | y | - | - | - | $\Psi(S_1)$ |
|----------|-------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-------------------|---------------------|---------------------|-------------|
| D_{2h} | a_g 7,2;0,0 | b_{1u} 4,0;0,0 | b_{2g} 3,0;0,0 | b_{3u} 6,2;0,0 | b_{1g} 6,2;0,0 | a_u 4,0;0,0 | b_{3g} 4,0;0,0 | b_{2u} 6,2;0,0 | B_{3u} |
| C_{2v} | a_1 11,2;2,1 | | b_1 9,2;3,0 | | a_2 10,2;1,0 | | b_2 10,2;1,1 | | B_1 |
| C_s | | a' 20,4;5,1 | | | | a'' 20,4;2,1 | | | A' |

der Wellenfunktion des S_1 -Zustandes ($\Psi(S_1)$) B_{3u} . Der elektronische Ursprung und alle Schwingungen der Symmetrie a_g sind entlang der x-Achse polarisiert, wohingegen b_{1g} -Schwingungen y-polarisiert sind und sich Intensität aus dem zweiten angeregten Singulettzustand „borgen“. Die Polarisationsrichtung der b_{2g} -Schwingungen zeigt aus der Ebene des π -Elektronensystems heraus (z-Achse) und gehört dem Typus nach einem $\sigma\pi^*$ -Übergang an. Letztere werden bei wesentlich höheren Energien als die $\pi\pi^*$ -Übergänge gefunden und sollten schwach sein. Alle anderen Schwingungen führen zu symmetrieverbotenen Übergängen.

In Tabelle 4.2 sind für jede irreduzible Darstellung vier Zahlen in der Form $\{j, k; l, m\}$ gegeben. Dabei ist j die Zahl der Schwingungen des Perimeters mit Ausnahme der C–H-Streckschwingungen und k die Zahl der Streckschwingungen im Perimeter. Das Zahlenpaar l, m gibt die Zahl der entsprechenden Schwingungen der Methanobrücke wieder. Letztere zeigen eine geringe Wechselwirkung mit dem Chromophor des Systems und sollten durch sehr kleine Übergangsintensitäten gekennzeichnet sein. Damit stellt j die Zahl der Schwingungen mit einer nicht zu kleinen Intensität dar, die bis ca. 1700 cm^{-1} für

jede der irreduziblen Darstellungen erwartet werden. Für den idealen, planaren Perimeter der Symmetrie D_{2h} werden folglich 7 totalsymmetrische Fundamentalschwingungen (a_g) erwartet, die x-polarisierte vibronische Übergänge bilden. Entsprechend sollte man 6 Fundamentalschwingungen der Symmetrie b_{1g} finden, die entlang der y-Achse polarisiert sind. Eine Erniedrigung der Symmetrie nach C_{2v} , wie sie für die vollständig delokalisierte aromatische Struktur erwartet wird, sollte zu insgesamt 13 x-polarisierten Fundamentalschwingungen unterhalb 1700 cm^{-1} führen. Davon sind die 2 Schwingungen der Brücke aber nur schwach an das Chromophor gekoppelt und wahrscheinlich wenig intensiv. Andererseits sollten 10 a_2 -Fundamentalschwingungen des Perimeters und 1 weitere der Methanobrücke y-polarisiert sein. Schließlich erwartet man für die Punktgruppe des teilweise lokalisierten Polyens, C_s , 20 Schwingungen des Perimeters unter 1700 cm^{-1} für jede der beiden irreduziblen Darstellungen. Weitere 5 symmetrische (a') und 2 antisymmetrische (a'') Schwingungen der Methanobrücke könnten mit geringer Intensität beobachtbar sein.

Semiempirische Methoden, wie MNDO, AM1 und PM1 finden für den elektronischen Grundzustand von 1,6-Methano[10]annulen eine lokalisierte Struktur (C_s), wohingegen ab-initio Rechnungen auf SCF-Niveau mit einem minimalen Basissatz (STO-3G) eine vollständig delokalisierte, aromatische Struktur der Symmetrie C_{2v} voraussagen. Mit umfangreicheren Basissätzen findet man hingegen einen energetischen Vorteil für die lokalisierte Struktur. Aufwendige ab-initio Rechnungen unter Einschluß von Korrelationseffekten (DFT oder CI) ergeben dann wieder einen kleinen Energiegewinn für die delokalisierte Struktur. Offensichtlich ist das subtile Wechselspiel verschiedener Faktoren für dieses interessante Verhalten verantwortlich. Im Rahmen der Valence-Bond(VB)-Theorie kann man sich das Problem veranschaulichen [121]. Dabei setzt man für das Annulen eine Wellenfunktion Ψ an, die sich als Superposition zweier Basiszustände ψ_1 und ψ_2 mit lokalisierten Elektronenpaaren und alternierenden Bindung darstellt:

$$\Psi = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2 \quad (4.4)$$

Mit einem solchen Ansatz ergibt sich bereits ein Großteil der Korrelationsenergie für das betrachtete System [65]. In ψ_1 sind gegenüber ψ_2 alle formalen Einfach- und Doppelbindungen im Perimeter vertauscht. Im Fall des Benzols entsprechen diese beiden Basiszustände den beiden Kekulé-Strukturen und die Koordinate q , entlang derer die beiden Strukturen ineinander überführt werden, ist die Kekulé-Koordinate. Auch für andere aromatische Annulene existiert ein entsprechendes Paar mesomerer Grenzstruk-

turen (siehe Abb. 4.10). Die Energie und die Koeffizienten der Wellenfunktion erhält man als Lösung der Schrödinger-Gleichung:

$$\begin{pmatrix} H_1 & V \\ V & H_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} \quad (4.5)$$

Dabei sind H_1 und H_2 die Erwartungswerte der Energie für die beiden Basiszustände, V ist das Resonanzintegral. Die von der Geometrie des Moleküls abhängigen Erwartungswerte haben im VB-Modell ihr Minimum bei der Koordinate q_0 und $-q_0$, die zu den beiden lokalisierten Kekulé-Strukturen gehören. Die Erwartungswerte steigen innerhalb der harmonischen Näherung nach

$$H_1 = E_0(q/q_0 + 1)^2 \quad (4.6)$$

$$H_2 = E_0(q/q_0 - 1)^2 \quad (4.7)$$

quadratisch an und schneiden sich bei der Koordinate $q = 0$, zu der die delokalisierte Struktur korrespondiert. Der zu $q = 0$ gehörige Erwartungswert der Energie E_0 ist als Differenz aus $H_i(q_0)$ und $H_i(0)$ gegeben, mit $i=1, 2$. Durch ein nicht verschwindendes Resonanzintegral wird die Entartung bei $q = 0$ aufgehoben, zwei neue Potentialfunktionen entstehen. Diese können dem Grundzustand (durchgezogene Linie a und b in Abb. 4.10) und einem angeregten Zustand (gepunktete Linie a und b) zugeordnet werden.

Die Form der Potentialfunktion entlang der Kekulé-Koordinate hängt für den elektronischen Grundzustand von der Größe des Resonanzintegrals $V(0)$ ab. Ist $V(0)$ kleiner als E_0 , dann stellt die delokalisierte, aromatische Struktur einen Übergangszustand zwischen den beiden lokalisierten Kekulé-Strukturen dar. Hingegen ist das delokalisierte Annulen genau dann ein Minimum, wenn $V(0) > E_0$ gilt. Für Benzol ([6]Annulen) ist die letzte Bedingung offensichtlich erfüllt, da die delokalisierte Struktur der Symmetrie D_{6h} dem globalen Minimum des elektronischen Grundzustandes entspricht. Für 1,6-Methano[10]annulen hingegen scheinen $V(0)$ und E_0 etwa gleich groß zu sein, so daß der Wert der Differenz von der Qualität des verwendeten Basissatzes und der Höhe der Korrelationsenergie abhängt.

Wie auch in Abb. 4.10 ersichtlich ist, ergibt sich nach diesem VB-Modell für die zweite Lösung des Eigenwertproblems stets die Vorhersage einer delokalisierten Struktur, die dem ersten angeregten Zustand zugeordnet werden kann. Für cyclisch konjugierte π -Elektronensysteme mit einer ungeraden Zahl an Elektronenpaaren ist die VB-Wellenfunktion des Grundzustandes totalsymmetrisch [149, 150]. Dann gehört die Wellenfunktion des korrespondierenden angeregten Zustands der selben irreduziblen Darstellung

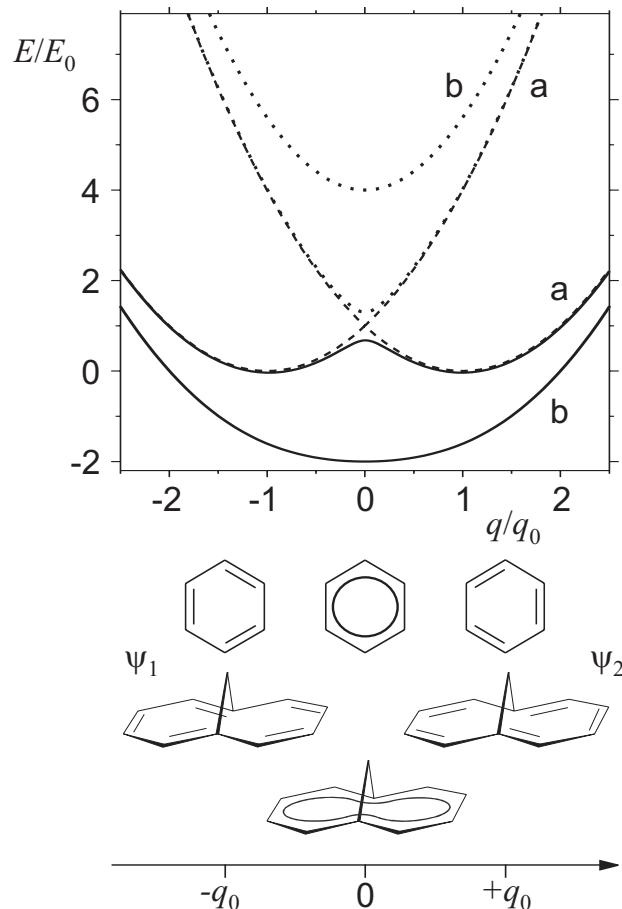


Abbildung 4.10: (Oben) Potentialfunktion entlang der Kekulé-Koordinate mit kleinem Resonanzintegral (a) und mit großem Resonanzintegral (b). Die Kurven der ungekoppelten VB-Strukturen sind gestrichelt, die der elektronisch angeregten Zustände gepunktet. (Unten) Kekulé-Strukturen und delokalisierte Struktur für Benzol und 1,6-Methano[10]annulen.

lung an wie die Kekulé-Koordinate. Im Fall von 1,6-Methano[10]annulen (Punktgruppe C_{2v}) ist dies die Darstellung B_1 , so daß der elektronische Übergang entlang der langen Moleküllachse (x) polarisiert ist. Auch Molekülorbital(MO)-Rechnungen finden für den Übergang niedrigster Energie (1L_b) die x-Achse als Polarisationsrichtung.

Der erste elektronische Übergang von 1,6-Methano[10]annulen im Überschall-Düsenstrahl wird, obigen Ausführungen folgend, dem Übergang zwischen dem delokalisierten Grundzustand (S_0) und seinem ebenfalls delokalisierten „Zwillingszustand“ [151] (S_1) zugeordnet. Wäre der S_0 -Zustand nämlich lokalisiert (C_s -Symmetrie), während der S_1 -Zwillingszustand delokalisiert ist, würde die elektronische Anregung mit einer sub-

stantiellen Strukturänderung einhergehen. Entsprechend sollte das Anregungsspektrum durch einen wenig intensiven elektronischen Ursprung und eine ausgeprägte Progression in der Kekulé-Mode charakterisiert sein. Eine kürzlich veröffentlichte Untersuchung des S_0 -Zustandes mittels IR- und Raman-Spektroskopie findet im Einklang mit aufwendigen DFT-Rechnungen eine delokalisierte Struktur [46]. Es kann deshalb zunächst von der Gültigkeit der Annahme delokalisierten Strukturen für den S_0 - und S_1 -Zustand ausgegangen und durch das Düsenstrahl-Experiment überprüft werden.

Die Kekulé-Mode sollte im angeregten Zustand eine wesentlich höhere Schwingungsfrequenz als im Grundzustand aufweisen. Der Grund liegt in der eher flachen Potentialkurve des Grundzustandes ($V(0) < E_0$), wohingegen für den angeregten Zustand genau das Gegenteil zutrifft. Die vermiedene Kreuzung zwischen den beiden lokalisierten Strukturen führt zu einem sehr steilen Potential. Die neuesten ab-initio Rechnungen für den angeregten Zustand sagen eine b_1 -Schwingungsfrequenz von 1975 cm^{-1} voraus [20], die ein potentieller Kandidat für die Kekulé-Mode ist. Auch das Fluoreszenzanregungsspektrum (siehe Abb. 4.4) zeigt bei 1965 cm^{-1} eine verhältnismäßig intensive Linie mit 36 % der Intensität der Ursprungsbande. Die Linie bei 1965 cm^{-1} besitzt aber, der Analyse der Rotationseinhüllenden zufolge, eine totalsymmetrische Schwingungswellenfunktion (a_1). Folglich kann die Linie bei 1965 cm^{-1} als Kekulé-Mode eindeutig ausgeschlossen werden. Aufgrund obiger Ausführungen kann geschlossen werden, daß der $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang von 1,6-Methano[10]annulen ohne Symmetrie- und mit einer nur geringfügigen Geometrieänderung einhergeht.

Die formale Analyse der Schwingungsstruktur, wie sie im vorhergehenden Unterabschnitt 4.1.2 dargelegt wurde, liefert einen Satz an Grundschwingungen, die nun hinsichtlich der möglichen Fundamentalschwingungen für 1,6-Methano[10]annulen diskutiert werden sollen. Zum Vergleich stehen berechnete Frequenzen für den Grundzustand S_0 [20,46] und den ersten angeregten Singulettzustand S_1 [20] zur Verfügung. Wie bereits erwähnt, wurden die Schwingungsfrequenzen des S_0 -Zustandes kürzlich mittels IR- und Raman-Spektroskopie untersucht und mit skalierten Frequenzen einer DFT-Rechnung (B3LYP) unter Verwendung des 6-31G**-Basissatzes verglichen [46]. Für den angeregten Zustand stellen die in [20] veröffentlichten ab-initio Rechnungen (MCSCF) mit der 6-31G-Basis die beste Referenz dar. Die aufgeführten Schwingungsfrequenzen sind nicht skaliert. Da ein Vergleich der experimentellen Daten für den S_1 - und S_0 -Zustand mit einem berechneten Datensatz ähnlicher Genauigkeit erfolgen soll, wird für den ersten angeregten Singulettzustand und den elektronischen Grundzustand der in [20] aufgeführte Satz an Schwingungsfrequenzen herangezogen. Die experimentell ermittelten Frequenzen

Tabelle 4.3: Berechnete und experimentell ermittelte Wellenzahlen für die a_1 - und a_2 -Schwingungen von 1,6-Methano[10]annulen im S_0 - und S_1 -Zustand. Die berechneten Frequenzen sind aus [20] entnommen, die experimentellen Frequenzen des Grundzustandes stammen aus [46]. Schwingungen, für die alternativ eine Kombination (mit niedrigerer Intensität) zugeordnet werden kann, sind mit „*“ gekennzeichnet. Wellenzahlen in Klammern weisen auf eine alternative Zuordnung als Kombination mit höherer Intensität hin.

| a_1 | | | | a_2 | | | |
|-------|------|--------|------|-------|------|--------|------|
| S_0 | | S_1 | | S_0 | | S_1 | |
| exp | ber | exp | ber | exp | ber | exp | ber |
| 196 | 198 | 159 | 186 | | 179 | 143 | 161 |
| 318 | 344 | 318 | 354 | 368 | 387 | 350 | 387 |
| 473 | 501 | 477* | 506 | 589 | 631 | 489 | 539 |
| 600 | 649 | 643 | 700 | 792 | 830 | 725 | 782 |
| 758 | 793 | 655 | 720 | | 913 | 856 | 940 |
| 874 | 906 | 824 | 869 | | 1012 | 947 | 967 |
| 902 | 954 | 884 | 929 | 1081 | 1143 | 1142* | 1133 |
| 974 | 1003 | 975* | 998 | 1163 | 1229 | 1301* | 1299 |
| 1200 | 1260 | 1310* | 1315 | | 1325 | 1379* | 1405 |
| 1344 | 1402 | 1479* | 1479 | 1467 | 1526 | 1590* | 1593 |
| 1432 | 1499 | 1568 | 1577 | 1645 | 1643 | (1698) | 1714 |
| 1449 | 1539 | (1627) | 1631 | | | | |
| 1510 | 1548 | 1669* | 1680 | | | | |

für den Grundzustand sind aus [46] entnommen und zusammen mit den in dieser Arbeit gewonnenen Schwingungsfrequenzen des S_1 -Zustandes in Tabelle 4.3 und 4.4 aufgeführt. Im ersten Schritt der Zuordnungsprozedur wurden diejenigen Schwingungsfrequenzen Fundamentalschwingungen der irreduziblen Darstellung a_1 (x-polarisierte Übergänge) oder a_2 (y-polarisierte Übergänge) zugeordnet, für die keine alternative Zuordnung als Kombinationsschwingung möglich ist. Dabei wurde eine dem Grundzustand vergleichbare Abweichung zwischen experimentellen und berechneten Frequenzen zugelassen. Auf diese Weise wurden 7 Fundamentalschwingungen der Symmetrie a_1 und 6 der Symmetrie a_2 zugeordnet. Im zweiten Schritt wurde nach den laut ab-initio Rechnung noch fehlen-

Tabelle 4.4: Berechnete und experimentell ermittelte Wellenzahlen für die b_1 - und b_2 -Schwingungen von 1,6-Methano[10]annulen im S_0 - und S_1 -Zustand. Die berechneten Frequenzen sind aus [20] entnommen, die experimentellen Frequenzen des Grundzustandes stammen aus [46].

| b_1 | | | | b_2 | | | |
|-------|------|-------|------|-------|------|-------|------|
| S_0 | | S_1 | | S_0 | | S_1 | |
| exp | ber | exp | ber | exp | ber | exp | ber |
| | 315 | 388 | 390 | 339 | 354 | 308 | 352 |
| 419 | 441 | 432 | 443 | 444 | 469 | 322 | 385 |
| 655 | 685 | 595 | 692 | 642 | 657 | 503 | 541 |
| 683 | 722 | | 715 | 751 | 790 | | 793 |
| 851 | 899 | 884 | 890 | 835 | 883 | | 810 |
| | 964 | | 952 | 932 | 967 | | 940 |
| 1007 | 1055 | | 1123 | 964 | 1015 | 983 | 1004 |
| 1175 | 1254 | | 1311 | 1129 | 1180 | | 1189 |
| 1261 | 1329 | | 1374 | 1244 | 1337 | | 1424 |
| 1355 | 1408 | | 1592 | 1306 | 1359 | | 1460 |
| 1512 | 1582 | | 1975 | 1400 | 1469 | | 1544 |
| | | | | 1545 | 1600 | | 1607 |

den a_1 - und a_2 -Schwingungen gesucht. Dabei diente die Abweichung zwischen Theorie und Experiment für den Grundzustand als Richtschnur. In 9 Fällen, die in Tabelle 4.3 mit einem „*“ gekennzeichnet sind, wurde eine Schwingung ausgemacht, deren alternative Zuordnung als Kombination mit einer deutlich niedrigeren Intensität einhergehen sollte. Die Zuordnung dieser Linien als Fundamentalschwingungen kann auch durch die im vorangegangenen Abschnitt beschriebene Prozedur mit einem weniger strikten Intensitätskriterium erreicht werden. Umgekehrt sind zwei aufgeföhrte Wellenzahlen in runde Klammern eingeschlossen, was eine mögliche Zuordnung als intensivere Kombinationsschwingung signalisiert. Diese beiden Zuordnungen sind folglich mit einer geringeren Sicherheit behaftet.

Durch diese Zuordnungsprozedur konnten insgesamt 8 Linien aus Tabelle 4.1, nämlich die mit der Nummer 8, 9, 12, 16, 23, 33, 36 und 43, nicht als Kombinationsschwingungen des ermittelten Datensatzes beschrieben werden. Es handelt sich folglich um Grundschwingungen, die aber nicht als a_1 - oder a_2 -Fundamentalschwingungen zugeordnet werden können. Aufgrund ihrer Rotationseinhüllenden können sie nicht als Linien der irreduziblen Schwingungsdarstellung b_1 beschrieben werden, da das für z-polarisierte Übergänge (siehe auch Abb. 4.5) erwartete Linienprofil nicht beobachtet wird. Dies ist nicht weiter verwunderlich, weil solche Übergänge Intensität nur durch Kopplung an einen benachbarten $\sigma\pi^*$ -Übergang gewinnen können. Folglich sind die Intensitäten sehr klein, so daß Einquantenübergänge der Symmetrie b_1 letztendlich als verboten angesehen werden können. Somit bleiben als Erklärung noch Zweiquantenübergänge der b_1 - und b_2 -Moden übrig, für die die resultierende Symmetrie der irreduziblen Darstellung nach $b_1 \times b_1 = a_1$ und $b_2 \times b_2 = a_1$ gegeben ist. Die Rotationseinhüllende hat entsprechend das Aussehen einer x-polarisierten Schwingung. Auch die verhältnismäßig intensiven Linien mit der Nummer 84 und 93 werden in einer spektralen Region gefunden, in der man keine Fundamentalschwingungen für das Annulen erwartet. Sie werden deshalb auch in die Liste der möglichen Kandidaten aufgenommen, die als Zweiquantenübergänge von symmetrieverbotenen Moden in Erscheinung treten könnten. Das Ergebnis ist in Tabelle 4.4 wiedergegeben. Somit verbleiben aus Tabelle 4.1 nur noch die Linien 9 und 36 ohne Zuordnung. Beide sind eindeutig y-polarisiert, aber keine a_2 -Schwingung wird in dieser spektralen Region durch die ab-initio Rechnung vorausgesagt. Die einzige verbleibende Alternative ist die Kombination aus einer b_1 - und b_2 -Schwingungsmoden. Die niedrigsten Schwingungsfrequenzen der beiden irreduziblen Darstellungen würden eine y-polarisierte Kombinationsschwingung bei wesentlich höherer Frequenz erwarten lassen, als experimentell für Linie 9 beobachtet. Wird dieser Zuordnungsvorschlag trotzdem akzeptiert, muß eine erhebliche Anharmonizität in mindestens einer Mode eingeräumt werden. Für Linie 36 kann keine Kombination aus einer b_1 - und b_2 -Schwingungsmoden gefunden werden.

Ein graphischer Vergleich der experimentellen und berechneten Schwingungsfrequenzen wird in Abb. 4.11 gezeigt. Die vollen Symbole werden für die Schwingungen verwendet, die zu erlaubten vibronischen Übergängen gehören (a_1 - und a_2 -Symmetrie). Für beide Zustände wurde ein Geradenfit nach $\nu_{\text{exp}} = a + b\nu_{\text{ber}}$ durchgeführt. Das Ergebnis für den Grundzustand ist $a = -11 \pm 7 \text{ cm}^{-1}$ und $b = 0.966 \pm 0.006$ mit einem Korrelationskoeffizienten von $r = 0.9992$. Für den ersten angeregten Zustand ergibt sich $a = -55 \pm 9 \text{ cm}^{-1}$ und $b = 1.027 \pm 0.009$ mit einem Korrelationskoeffizienten von

$r = 0.9989$. Die Güte des Fits ist also für beide Zustände ähnlich. Werden für den S_1 -Zustand nur die 13 sicheren Fundamentalschwingungen für den Fit herangezogen, ist das Ergebnis: $a = -42 \pm 13 \text{ cm}^{-1}$, $b = 0.999 \pm 0.016$ ($r = 0.9985$). Die Hinzunahme der plausiblen Schwingungsfrequenzen verschlechtert also nicht das Fitergebnis.

Der in dieser Arbeit aufgeführte Zuordnungsvorschlag bestätigt im wesentlichen die Zuordnungen, die Catani et al. [20] aus der Analyse der Fluoreszenzanregungsspektren von 1,6-Methano[10]annulen in einer glasartigen Matrix gewonnen. Letztere Arbeitsgrup-

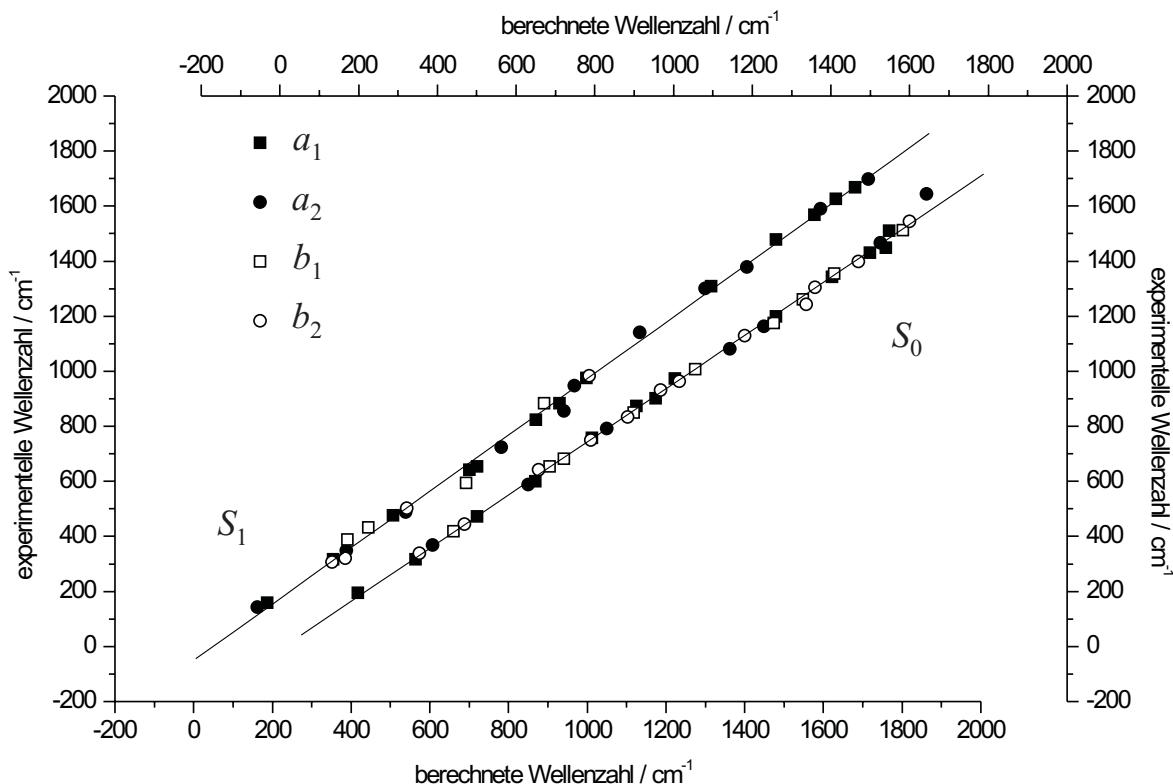


Abbildung 4.11: Vergleich berechneter und experimentell ermittelter Schwingungsfrequenzen für den elektronischen Grundzustand (rechte und obere Achse) und den ersten elektronisch angeregten Singulettzustand (linke und untere Achse) von 1,6-Methano[10]annulen. Die theoretischen Werte wurden mit einer 6-31G-Basis berechnet und sind [20] entnommen. Die experimentellen Werte für den Grundzustand stammen aus [46], die für den angeregten Zustand sind aus der vorliegenden Arbeit. Die eingezeichnete Gerade der linearen Regression nach $\nu_{\text{exp}} = a + b\nu_{\text{ber}}$ hat die Werte $a = -11 \pm 7 \text{ cm}^{-1}$, $b = 0.966 \pm 0.006$ ($r = 0.9992$) für den S_0 - und $a = -55 \pm 9 \text{ cm}^{-1}$, $b = 1.027 \pm 0.009$ ($r = 0.9989$) für den S_1 -Zustand.

pe ordnete Fundamentalschwingungen bei 170, 332, 487, 646 und 1388 cm⁻¹ zu. Im Düsenstrahl können dieser Übergänge bei 159, 318, 477, 643 und 1379 cm⁻¹ gefunden werden, wobei die letzte Schwingung y-polarisiert ist. Alle fünf Linien werden in den Düsenstrahlspektren bei etwas geringerer Wellenzahl gefunden. Zwei weitere Linien bei 1317 und 1485 cm⁻¹, die in [20] plausibel als Fundamental- oder Kombinationsschwingungen zugeordnet werden, können bei 1310 und 1479 cm⁻¹ gefunden werden. Der in dieser Arbeit beschrittene Weg, das Anregungsspektrum im Düsenstrahl bei wesentlich höherer Auflösung aufzunehmen, führt in einigen spektralen Bereichen zu genaueren Aussagen. So ist im Spektrum von Catani et al. die intensivste Linie bei 646 cm⁻¹ zu finden, wohingegen der entsprechende Ausschnitt aus dem Düsenstrahlspektrum (siehe Abb. 4.12) drei dicht beieinander liegende Linien ähnlicher Intensität offenbart. Diese

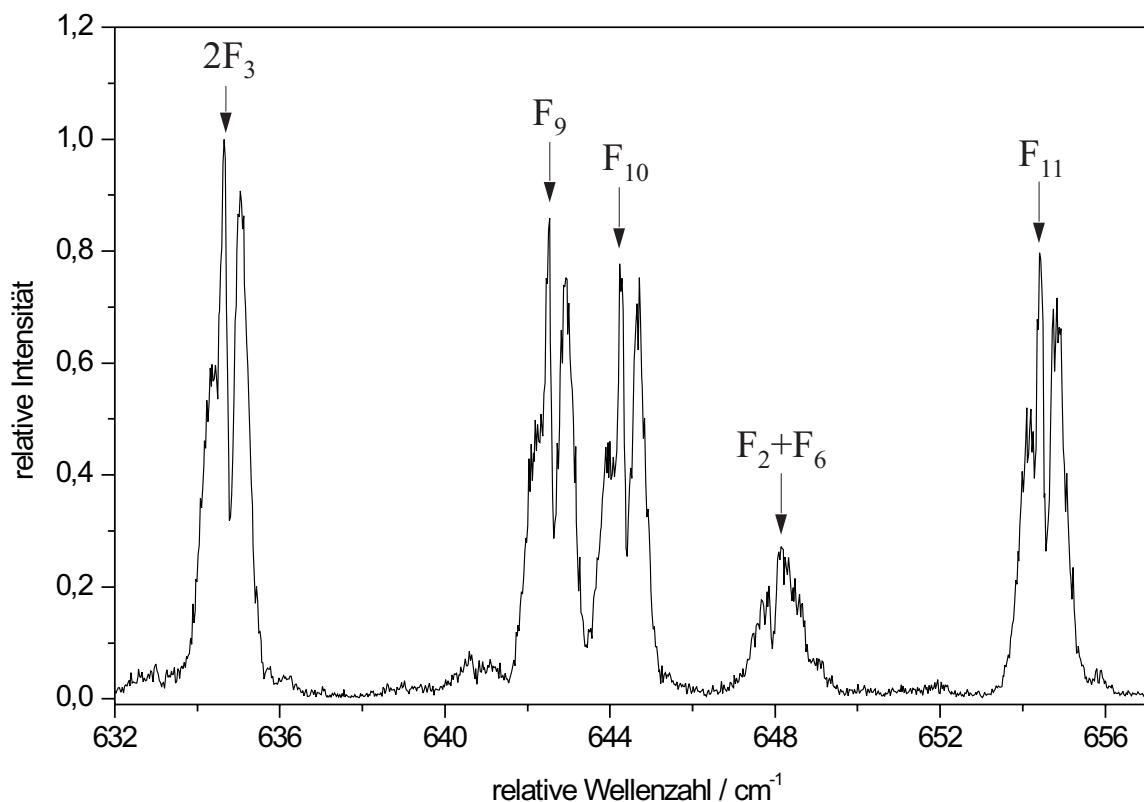


Abbildung 4.12: Ausschnitt aus dem Fluoreszenzanregungsspektrum von 1,6-Methano[10]annulen für den Spektralbereich 632–656 cm⁻¹ relativ zum elektronischen Ursprung. Vier x- und eine y-polarisierte Linie sind aufgelöst. Das Linienpaar bei 644 cm⁻¹ wird als Fermiresonanz einer erlaubten a_1 -Fundamentalschwingung (F_9) und einem Zweiquantenübergang (F_{10}) einer b_2 -Mode interpretiert.

werden als erster Oberton der 318 cm^{-1} -Mode sowie als Fermi-Resonanz der erlaubten a_1 -Fundamentalschwingung (F_9) und einem Zweiquantenübergang (F_{10}) einer b_2 -Mode interpretiert. Ein ähnliches Muster findet sich bei ca. 960 cm^{-1} und 1275 cm^{-1} , wobei erneut F_3 als Progressionsmode fungiert. Während in den glasartigen Matrizen die Polarisationsrichtung nur indirekt über den Polarisationsgrad erschlossen werden konnte, ermöglicht die hier vorgestellte Analyse der Rotationseinhüllenden die direkte Zuordnung der Polarisationsrichtung. So wird in [20] bei ca. 500 cm^{-1} ein Minimum im Polarisationsgradspektrum gefunden und einem y-polarisierten Schwingungsübergang plausibel zugeordnet. Aus der Analyse der Rotationseinhüllenden kann die im Düsenstrahl bei 489 cm^{-1} auftretende Linie (siehe Abb. 4.9) eindeutig als y-polarisierte a_2 -Schwingung (F_6) zugeordnet werden.

4.2 Spezies 2

4.2.1 Fluoreszenzanregungsspektren und ihre Abhängigkeit von der Teilchenzahldichte und dem Stagnationsdruck

Wie in Abschnitt 4.1.2 erwähnt, werden im Fluoreszenzanregungsspektrum von monomerem 1,6-Methano[10]annulen (siehe Abb. 4.4(a)) Linien gefunden, deren Intensität relativ zu der Intensität der Linien des Monomers mit der Ofentemperatur und damit der Teilchenzahldichte sowie den Expansionsbedingungen variiert. Diese Befunde deuten darauf hin, daß die fraglichen Linien mindestens einer weiteren Spezies zuzuordnen sind. Das optische/optische Doppelresonanz (ODDR)-Spektrum (siehe Abb. 4.4(b)) bewies zweifelsfrei, daß monomeres 1,6-Methano[10]annulen und die fraglichen Linien keinen gemeinsamen Grundzustand besitzen. Durch Variation des Stagnationsdruckes konnte nachgewiesen werden, daß bei einem Druck $p \geq 1400$ mbar heiße Banden im Spektrum nahezu vollständig zurückgedrängt sind und die Abkühlung der monomeren Spezies nicht mehr nennenswert verbessert wird. Hingegen nimmt die Intensität der fraglichen Linien mit dem Stagnationsdruck zu. Bei einem für die Aufnahme der Linien in Abb. 4.13 und 4.14 eingesetzten Druck von 2000 mbar können heiße Banden als Ursache dieser und der anderen fraglichen Linien ausgeschlossen werden. Sie werden im weiteren als Linien der Spezies 2 (S2) bezeichnet. Auch in Abb. 4.4(a) sind sie mit „S2“ gekennzeichnet. In Tabelle 4.5 sind die Linienpositionen ($\Delta\nu_{S2}$) relativ zur zweiten S2-Linie bei 25116 cm^{-1} aufgelistet. In der dritten und vierten Spalte sind die Linienpositionen ($\Delta\nu$) und -intensitäten (I/I_0) relativ zum elektronischen Ursprung von monomerem 1,6-Methano[10]annulen aufgeführt. Die letzte Spalte enthält einen Zuordnungsvorschlag.

Alle S2-Linien sind gegenüber intensiven Anregungslinien (siehe Tabelle 4.1) des Monomers ca. 40 cm^{-1} rotverschoben. Ihre Intensität nimmt mit zunehmender Frequenz nach einem Muster ab, das dem der Hauptspezies ähnelt. Da die Linien der Spezies 2 nur wenige Prozent der Intensität der Monomerlinien erreichen und das Rauschen im Spektrum mit zunehmender Wellenzahl zunimmt, ist davon auszugehen, daß das Signalrauschen der Hauptspezies bei großen Wellenzahlen weitere S2-Linien überdeckt. So tritt die letzte Linie, die der zweiten Spezies zugeordnet werden kann, bei $\Delta\nu = 1101\text{ cm}^{-1}$ auf. Der Zuordnungsvorschlag geht davon aus, daß die fraglichen S2-Linien auf zwei Spezies A und B zurückzuführen sind, die beide mindestens ein Molekül 1,6-Methano[10]annulen enthalten. Die Linie 1 bzw. 2 wird als 0^0 -Bande der Spezies B bzw. A zugeordnet. Linie 2

Tabelle 4.5: Zusammenfassung der Spezies 2 Linienpositionen ($\Delta\nu_{S2}$) relativ zur zweiten S2-Linie bei 25116 cm^{-1} . In der dritten und vierten Spalte sind die Linienpositionen ($\Delta\nu$) und -intensitäten (I/I_0) relativ zum elektronischen Ursprung von monomerem 1,6-Methano[10]annulen aufgeführt. In der vierten Spalte ist ein Zuordnungsvorschlag unter Beteiligung zweier S2-Spezies A und B gegeben. Die Intensitäten und Linienpositionen korrespondieren zu dem Spektrum in Abb. 4.4(a), das bei einer Ofentemperatur $T_0 = 80\text{ }^\circ\text{C}$ und einem Stagnationsdruck $p_0 = 2000\text{ mbar}$ Helium aufgenommen wurde.

| Nummer | $\Delta\nu_{S2}/\text{cm}^{-1}$ | $\Delta\nu/\text{cm}^{-1}$ | I/I_0 | Zuordnung |
|--------|---------------------------------|----------------------------|---------|--------------------------|
| 1 | -4.6 | -42.7 | 0.08 | $0_0^0(\text{B})$ |
| 2 | 0.0 | -38.1 | 0.16 | $0_0^0(\text{A})$ |
| 3 | 313.4 | 275.3 | 0.04 | R(A) |
| 4 | 316.0 | 277.9 | 0.11 | $F_3 + 2.6(\text{B})$ |
| 5 | 317.8 | 279.7 | 0.13 | $F_3 - 0.2(\text{A})$ |
| 6 | 486.0 | 447.9 | 0.06 | $F_6 - 3.4(\text{A})$ |
| 7 | 635.5 | 597.4 | 0.06 | $2F_3 - 0.5(\text{A})$ |
| 8 | 721.4 | 683.3 | 0.05 | $F_{12} - 3.2(\text{A})$ |
| 9 | 822.0 | 783.9 | 0.09 | $F_{14} - 2.5(\text{A})$ |
| 10 | 974.4 | 936.3 | 0.07 | $F_{19} - 0.8(\text{A})$ |
| 11 | 1138.7 | 1100.6 | 0.05 | $F_{22} - 3.7(\text{A})$ |

ist etwa doppelt so intensiv wie die Linie 1. Geht man für Wellenzahlen größer 318 cm^{-1} von einem ähnlichen Intensitätsverhältnis aus, sollten die S2-Linien überwiegend auf Spezies A zurückzuführen sein. Entsprechend werden die Linien 6–11 der Spezies A zugeordnet. Die aufgeführten Fundamentalschwingungen F_i entsprechen den in Tabelle 4.1 für das Monomer verwendeten. Die Zuordnung der S2-Linien 3, 4 und 5 ist mit nur einer Fundamentalschwingung in dieser Region und den zwei Spezies A und B problematisch. Wird Linie 4 bzw. 5 der Spezies B bzw. A zugeordnet, könnte es sich aufgrund der Linienprofile bei Linie 3 um eine Relativschwingung der Spezies A handeln.

Die im weiteren vorgestellten experimentellen Ergebnisse konzentrieren sich auf die Linien 1 und 2, die ca. 43 und 38 cm^{-1} rotverschoben zum elektronischen Ursprung des Monomers auftreten, sowie die Linien 3, 4 und 5, die ca. 43 , 40 und 38 cm^{-1} rotverschoben zur intensiven Linie bei 318 cm^{-1} (F_3) gefunden werden (siehe auch Abb. 4.4(a)).

a) Rotationseinhüllende der S2-Linien

In Abb. 4.13 ist die Rotationseinhüllende der Anregungslinie 2 wiedergegeben. Das Linienspektrum zeigt ein Muster, das bei der Hauptspezies für den elektronischen Ursprung und alle anderen *A*-polarisierten Übergänge des S_1 erhalten wurde (siehe Abb. 4.5–4.8). Der wesentliche Unterschied besteht hinsichtlich der Breite der Rotationseinhüllenden (FWHM), die für die S2-Linie mit ca. 0.6 cm^{-1} nur halb so groß wie für die Linienspektren des Monomers ist. Mit dem Programm ASYMFIT3 (siehe Abschnitt 4.1.2) wurde ein Fit an das experimentelle Linienspektrum unter der Annahme durchgeführt, daß das Übergangsdipolmoment der Spezies 2 entlang der Hauptträgheitsachse mit größter Rotationskonstante liegt. Als Startwerte für die Rotationskonstanten wurden die für das

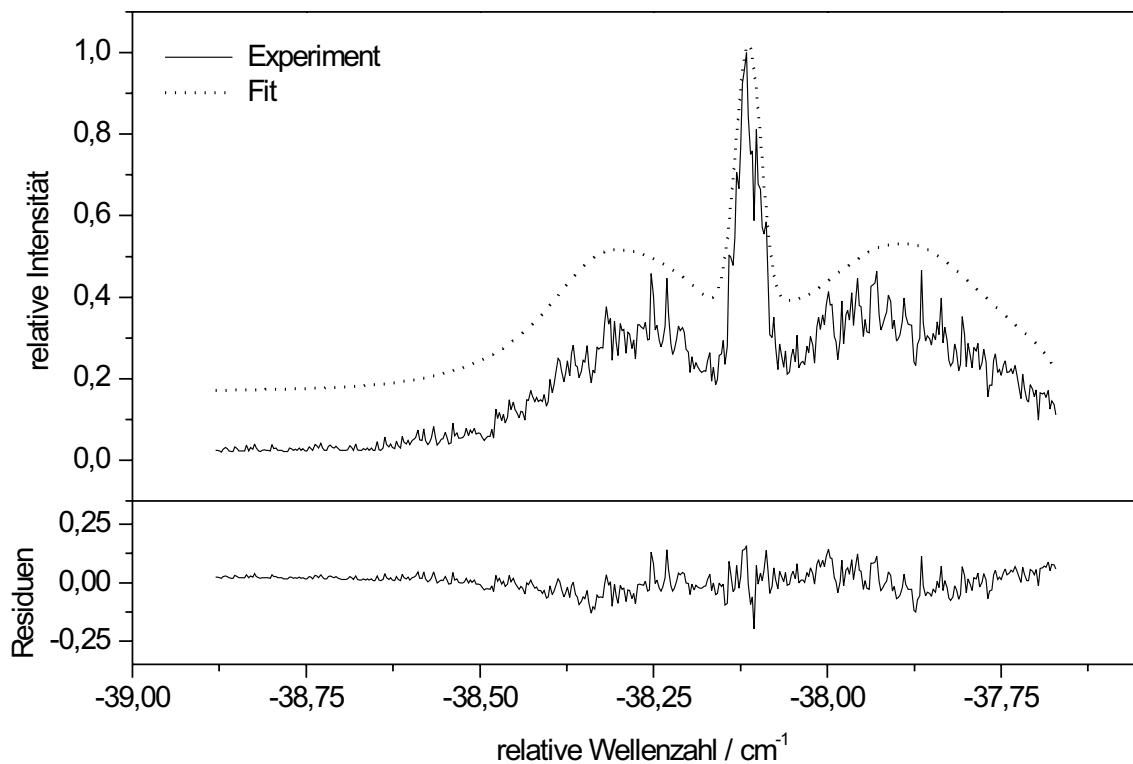


Abbildung 4.13: Mit einem Etalon im Laserresonator aufgelöstes Linienspektrum der S2-Anregungslinie 2 (durchgehende Linie) und bester Fit (gepunktete und nach oben versetzte Linie), der mit dem Programm ASYMFIT3 erhalten wurde. Das Übergangsdipolmoment wurde als entlang der *A*-Achse orientiert angenommen und die Rotationstemperatur auf 2.0 K festgehalten. Die optimierten Fitparameter sind: $B_L = 0.043 \text{ cm}^{-1}$, $A_0 = 0.0133$, $B_0 = 0.0118$, $C_0 = 0.0072$, $A_1 = 0.0134$, $B_1 = 0.0116$, $C_1 = 0.0074 \text{ cm}^{-1}$.

Monomer berechneten Werte verwendet: $A=0.0705$, $B=0.0394$ und $C=0.0283 \text{ cm}^{-1}$. Für den Fit wurde die Rotationstemperatur auf 2.0 K festgehalten, weil diese typischer Weise als Fitergebnis für die Monomerabsorptionen erhalten wird, die unter den selben experimentellen Bedingungen aufgenommen wurden. Wird die Rotationstemperatur als Fitparameter freigegeben, fällt diese auf Werte um 0.6 – 0.8 K, welche bei den angewandten experimentellen Bedingungen weder bei monomerem 1,6-Methano[10]annulen noch bei Stickstoffmonoxid ermittelt wurden. Die geringe Halbwertsbreite der Linie 2 kann dann nur noch durch eine deutliche Verringerung der Rotationskonstanten erklärt werden. Demzufolge wären die Trägheitsmomente der Spezies 2 wesentlich größer als die der Hauptspezies. Der Fit, dessen Ergebnis in der Legende zu Abb. 4.13 aufgeführt

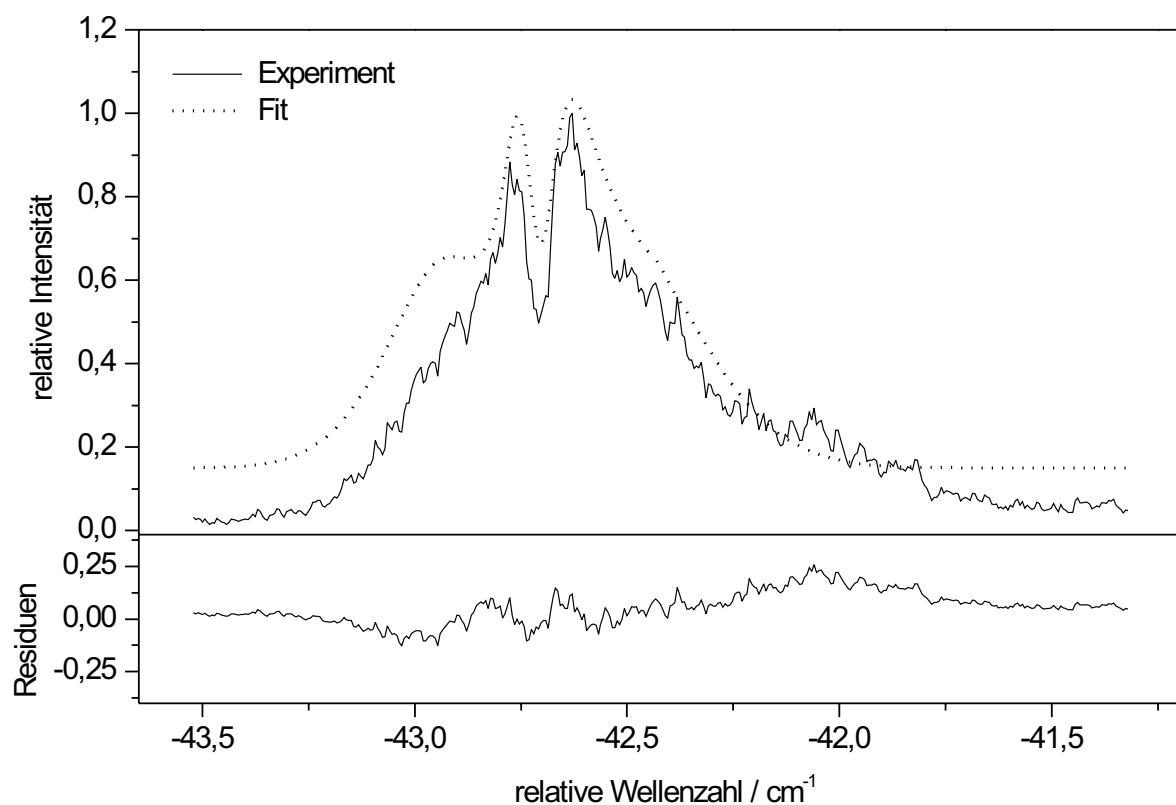


Abbildung 4.14: Mit einem Etalon im Laserresonator aufgelöstes Linienprofil der S2-Anregungslinie 1 (durchgezogene Linie) und bester Fit (gepunktete und nach oben versetzte Linie). Das Übergangsdipolmoment wurde als entlang der B -Achse orientiert angenommen und die Rotationstemperatur auf 2.0 K festgehalten. Die optimierten Fitparameter sind: $B_L = 0.057 \text{ cm}^{-1}$, $A_0 = 0.0147$, $B_0 = 0.0082$, $C_0 = 0.0073$, $A_1 = 0.0148$, $B_1 = 0.0083$, $C_1 = 0.0073 \text{ cm}^{-1}$.

ist, ergibt Rotationskonstanten, die sehr viel kleiner als die der Fits in Abschnitt 4.1.2 sind. Die zugehörige Rotationseinhüllende ist als gepunktete und nach oben versetzte Kurve in Abb. 4.13 wiedergegeben. Die Fitkurve spiegelt die sehr geringe Veränderung der Rotationskonstanten für den Grund- und den angeregten Zustand wieder, die kleiner als die entsprechende Veränderung für die Hauptspezies ist.

Das Linienprofil der Anregungslinie 1 (siehe Abb. 4.14) unterscheidet sich deutlich von dem der Linie 2. Es gleicht dem Aussehen nach eher der in Abb. 4.9 wiedergegebenen Anregungslinie des Monomers, für die ein Übergangsdipolmoment entlang der *B*-Achse festgestellt wurde. Die Halbwertsbreite (FWHM) der Linie der Hauptspezies ist etwa doppelt so groß wie die Breite der Linie 1. Die Fitkurve, die unter der Annahme eines *B*-polarisierten Übergangs mit festgehaltener Rotationstemperatur ($T_{\text{rot}} = 2.0 \text{ K}$) erhalten wurde, ist in Abb. 4.14 gepunktet und nach oben versetzt abgebildet. Das Fitergebnis ist in der zugehörigen Legende aufgeführt. Die ermittelten Rotationskonstanten unterscheiden sich für den Grund- und den angeregten Zustand um maximal 2 %. Die Rotationskonstanten B_0 und B_1 haben einen wesentlich kleineren Wert als die entsprechenden Größen der Linie 2. Dies deutet darauf hin, daß die Linien 1 und 2 auf zwei Spezies mit unterschiedlichen Trägheitsmomenten zurückzuführen sind.

Die hier nicht abgebildeten Etalon-Scans der S2-Linien 3, 4 und 5 zeigen eine Rotationseinhüllende mit einem Muster, das entweder der Linie 1 oder 2 gleicht. Dabei entspricht das Profil der Linien 3 und 5 dem der Linie 2 und das Profil der Linie 4 dem der Linie 1. Somit können die Rotationseinhüllenden der S2-Anregungslinien 1 und 4 sowie 2, 3 und 5 mit jeweils ähnlichen Fitparametern angepaßt werden.

b) Abhängigkeit der S2-Linienintensität von der Teilchenzahldichte

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die interessierenden Moleküle über den Dampfdruck, den diese bei einer eingestellten Ofentemperatur besitzen, dem Trägergas beigemischt (siehe Abschnitt 3.1). Im Fluoreszenzanregungsspektrum von monomerem 1,6-Methano[10]annulen wurde die Änderung der Intensität der S2-Linien relativ zu der Intensität der Linien des Monomers mit der Ofentemperatur und damit der Teilchenzahldichte festgestellt. Zur genaueren Untersuchung dieser Beobachtung wurden Anregungsspektren ausgesuchter Linien der unbekannten Spezies und des Monomers als Funktion der Ofentemperatur aufgezeichnet. Der Dampfdruck von 1,6-Methano[10]annulen beträgt 1.33 mbar bei 70 °C [135]. Im weiteren soll eine Meßreihe vorgestellt werden, bei der die Spektren der S2-Linien 3, 4 und 5 sowie der intensiven Linie des Monomers bei $318\text{ cm}^{-1}(F_3)$ im Temperaturbereich von 40–100°C untersucht wurde. Die Fluoreszenzanregungsspektren der Linien 3, 4 und 5 sind in Abb. 4.15, die der Linie bei 318 cm^{-1} in Abb. 4.16 wiedergegeben. Alle Spektren wurden bei gleichen experimentellen Be-

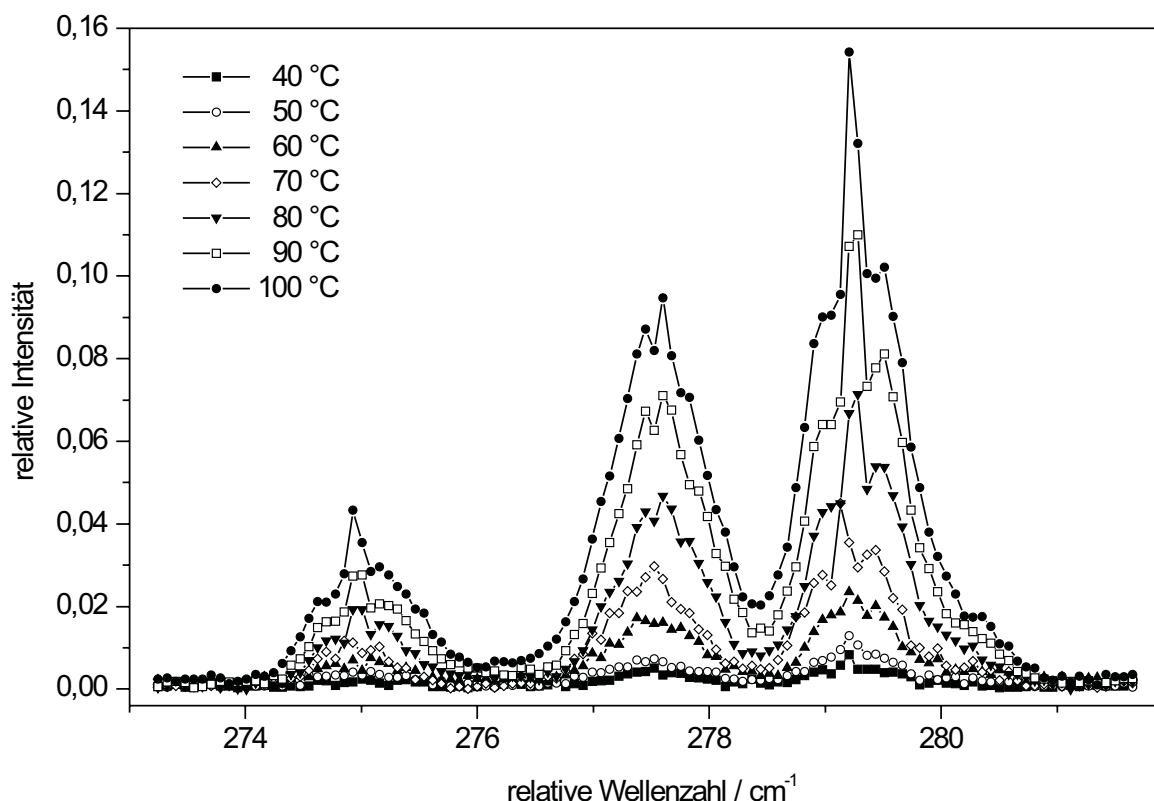


Abbildung 4.15: Fluoreszenzanregungsspektren der S2-Linien 3, 4 und 5 als Funktion der Ofentemperatur. Der Stagnationsdruck betrug 2200 mbar Helium. Alle Spektren sind auf die Intensität des anregenden Lasers normiert.

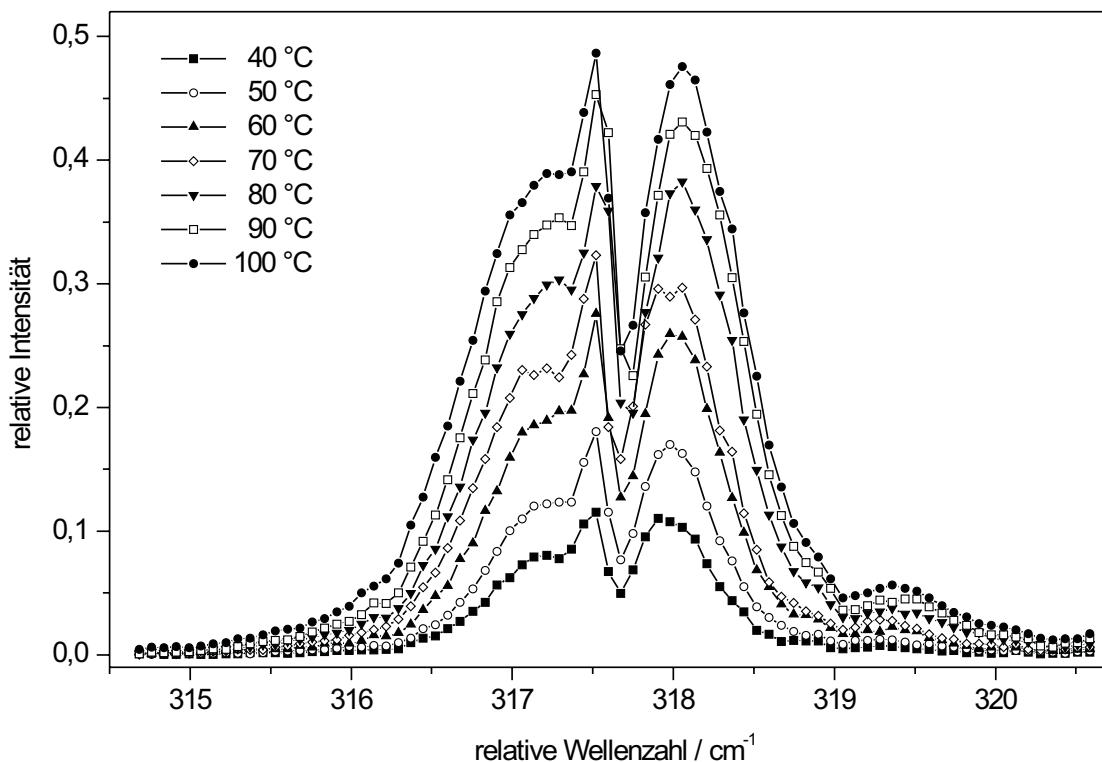


Abbildung 4.16: Fluoreszenzanregungsspektren der Linie von monomeren 1,6-Methano-[10]annulen bei 318 cm^{-1} (F_3) als Funktion der Ofentemperatur. Der Stagnationsdruck betrug 2200 mbar Helium. Alle Spektren sind auf die Intensität des anregenden Lasers normiert.

dingungen ohne Etalon im Laserresonator vermessen.

Um eine möglichst genaue Aussage über die Intensitäten machen zu können, wurden die Flächen unter den vier Linien in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt. Im weiteren werden die Abkürzungen A3, A4, A5 und A318 für die bei einer bestimmten Ofentemperatur ermittelten Flächen verwendet. Aus jeweils zwei Messungen bei einer eingestellten Temperatur wird der experimentelle Fehler der Flächen A5, A4 und A318 für den Bereich 70 – 100 °C zu ca. 1 %, für die Fläche A3 zu ca. 6 % ermittelt. Für die Temperatur 40 – 60 °C ergibt sich aufgrund der weiter verringerten Signalintensität für A5, A4 und A318 ein etwas größerer, für A3 ein wesentlich größerer Fehler.

Im Temperaturbereich 60 – 100 °C soll die Zunahme der Intensitäten der S2-Linien 3, 4 und 5 gegenüber der Intensität der 318 cm^{-1} -Linie näher untersucht werden. Die absoluten Intensitäten lassen eine Abhängigkeit der Form $A_i = a \cdot (A_{318})^b$ vermuten. Zur Linearisierung dieses Ausdrucks wurde eine doppellogarithmische Transformation nach $\ln(A_i) = \ln a + b \cdot \ln(A_{318})$ durchgeführt. Für den Bereich 60 – 100 °C sind die drei Auf-

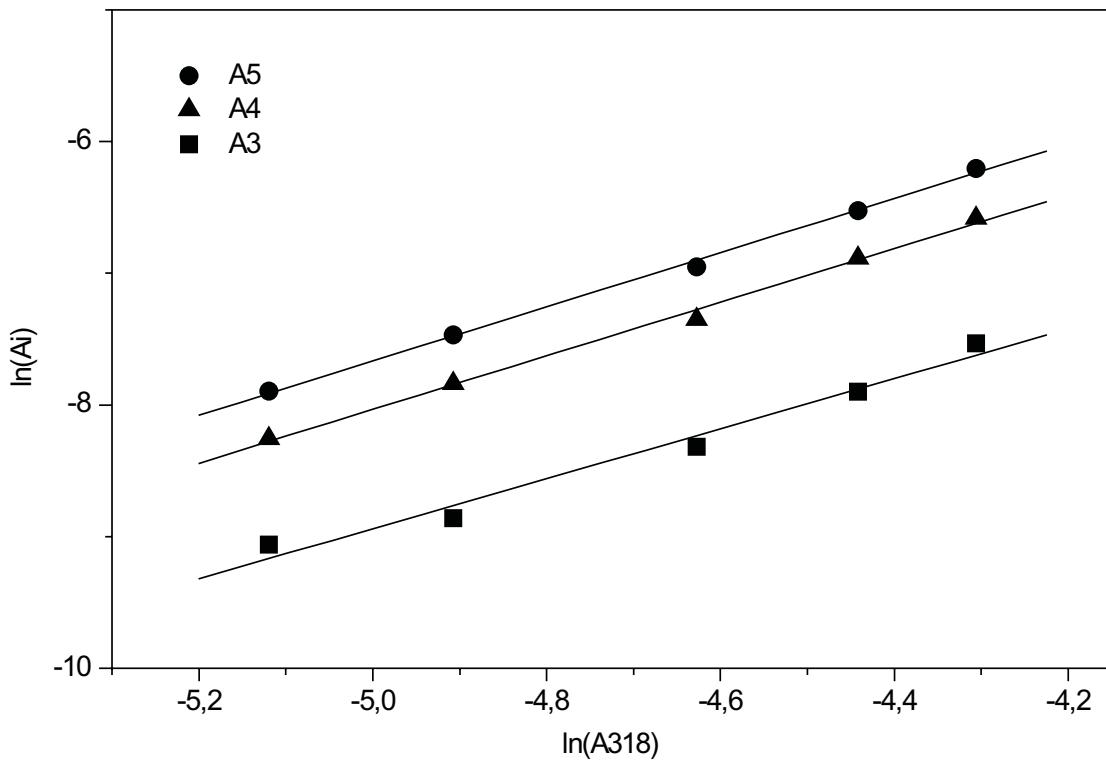


Abbildung 4.17: Auftragung von $\ln(A_i)$ gegen $\ln(A_{318})$ für den Temperaturbereich $60 - 100 \text{ }^\circ\text{C}$. Die lineare Regression liefert für die Linien 5, 4 und 3 die Steigungen $b = 2.06 \pm 0.06$, $b = 2.04 \pm 0.08$, $b = 1.90 \pm 0.16$. Weitere Erläuterungen siehe Text.

tragungen von $\ln(A_i)$ gegen $\ln(A_{318})$ in Abb. 4.17 wiedergegeben. Für jeden Datensatz wurde eine lineare Regression durchgeführt. Die Ergebnisse für die Auftragungen von $\ln(A_5)$, $\ln(A_4)$ und $\ln(A_3)$ gegen $\ln(A_{318})$ sind: $a = 2.6 \pm 0.3$, $b = 2.06 \pm 0.06$, $r = 0.998$; $a = 2.2 \pm 0.4$, $b = 2.04 \pm 0.08$, $r = 0.996$; $a = 0.6 \pm 0.8$, $b = 1.90 \pm 0.16$, $r = 0.978$. Wie aufgrund der experimentellen Fehler erwartet, ist die lineare Regression für die Flächen A5 und A4 von vergleichbarer Güte und mit einem größeren Regressionskoeffizienten verbunden als für die Regression der Auftragung $\ln(A_3)$ gegen $\ln(A_{318})$. Alle drei Steigungen sind im Rahmen des Fehlers 2.0. Die Intensitätszunahme der S2-Linien 3, 4 und 5 kann im Temperaturbereich $60 - 100 \text{ }^\circ\text{C}$ gut mit dem Modell $A_i = a \cdot (A_{318})^2$ beschrieben werden. Geht man von einer Proportionalität zwischen Fluoreszenzintensität und Teilchenzahldichte im Überschall-Düsenstrahl aus, ist die quadratische Zunahme der Intensitäten der S2-Linien mit der Intensität der Monomerlinie bei 318 cm^{-1} ein Indiz dafür, daß die fraglichen Linien von einer Spezies resultieren, die zwei Moleküle des Monomers enthält.

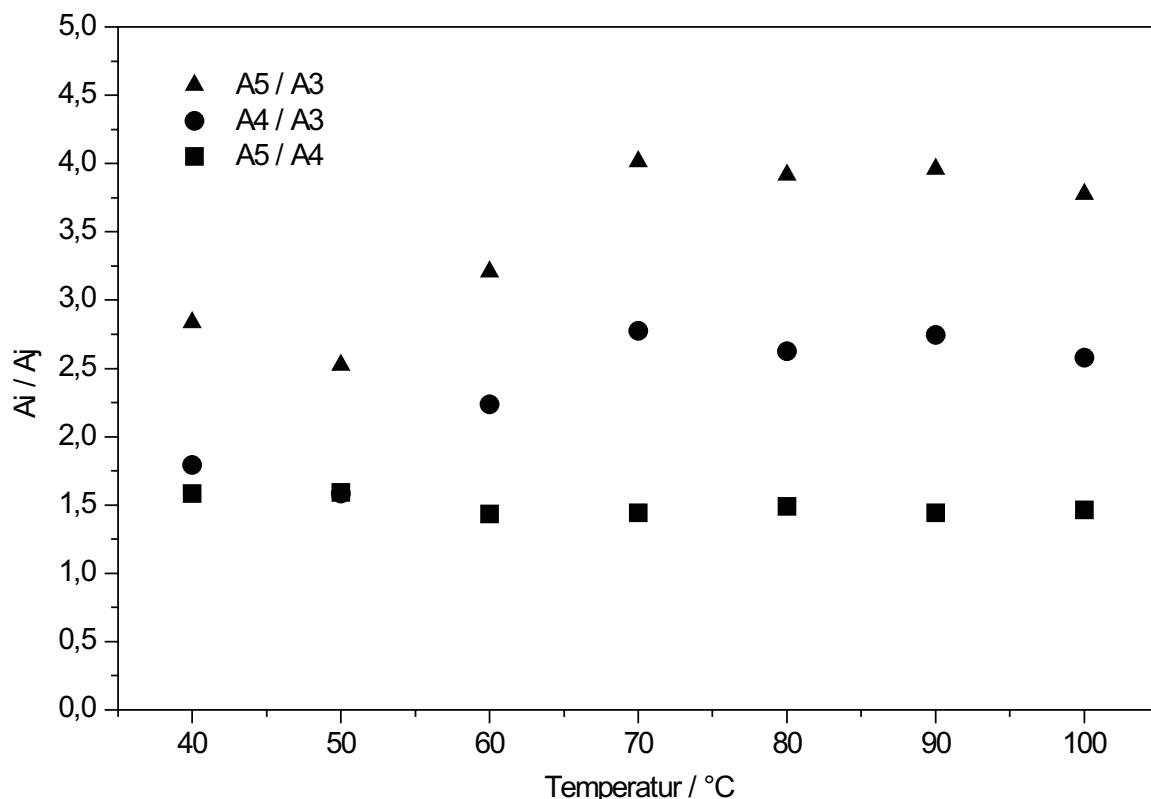


Abbildung 4.18: Intensitätsverhältnisse A_i/A_j der S2-Linien 3, 4 und 5 als Funktion der Ofentemperatur. Erläuterungen siehe Text.

Um für die drei fraglichen Linien die Intensitäten relativ zueinander zu ermitteln, wurden die Flächenverhältnisse A_5/A_3 , A_4/A_3 und A_5/A_4 als Funktion der Ofentemperatur berechnet. Das Ergebnis ist in Abb. 4.18 dargestellt. Die Verhältnisse zeigen für den Bereich $70 - 100^\circ\text{C}$ nur geringfügige Schwankungen. Für die Verhältnisse A_5/A_3 , A_4/A_3 und A_5/A_4 ergeben sich Mittelwerte von 3.9 ± 0.1 , 2.7 ± 0.1 und 1.46 ± 0.02 . Die relativen Verhältnisse ändern sich im Temperaturbereich $70 - 100^\circ\text{C}$ innerhalb eines Fehlers von maximal 4 % also nicht. Diese Ergebnisse sind konsistent mit der Annahme einer oder mehrerer Spezies als Ursache für die fraglichen Absorptionen. Handelt es sich um die Linien verschiedener Spezies müßten ihre Teilchenzahldichten im Düsenstrahl dieselbe Temperaturabhängigkeit zeigen, wenn man von der Proportionalität zwischen Fluoreszenzintensität und Teilchenzahldichte ausgeht.

Zusammenfassend ergibt sich aus der hier vorgestellten Messung zur Abhängigkeit der S2-Linienintensitäten als Funktion der Ofentemperatur die eindeutige Aussage, daß die Intensitäten der S2-Linien relativ zur Intensität der Linien von monomerem 1,6-Methano[10]annulen bei Erhöhung der Temperatur deutlich ansteigen. Im Bereich $60 -$

100 °C nimmt die Intensität der Spezies 2-Linien 3, 4 und 5 im Rahmen des Fehlers quadratisch mit der Intensität der 318 cm⁻¹-Linie des Monomers zu. Aus einer hier nicht weiter diskutierten Untersuchung zur Temperaturabhängigkeit der Linien 1 und 2 ergibt sich für den Bereich 30 – 80 °C eine ähnliche Zunahme der Linienintensitäten relativ zu der Intensität der 0₀⁰-Bande. Für die Intensitätsverhältnisse der S2-Linien 3, 4 und 5 untereinander ergeben sich für den Temperaturbereich 70 – 100 °C keine signifikanten Änderungen.

b) Abhängigkeit der S2-Linienintensität vom Stagnationsdruck

Analog zur oben vorgestellten Untersuchung der S2-Linienintensität soll in diesem Abschnitt eine Meßreihe vorgestellt werden, bei der die Intensität der S2-Linien 1 und 2 relativ zur Intensität der 0₀⁰-Bande als Funktion des Stagnationsdruckes untersucht wurde. Zur Aufnahme der Fluoreszenzanregungs- und Doppelresonanzspektren von 1,6-Methano[10]annulen wurde in dieser Arbeit typischer Weise mit einem Stagnationsdruck von 2000 mbar Helium gearbeitet (siehe Kapitel 3). Die Rotationskühlung von 1,6-

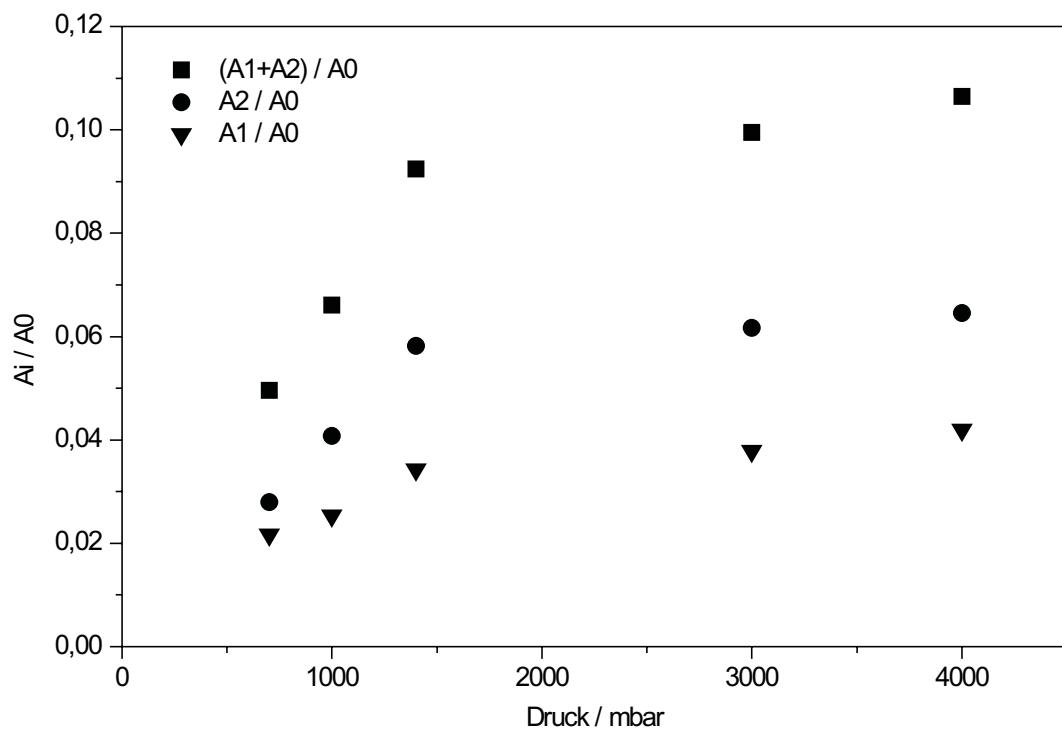


Abbildung 4.19: Auftragung der ermittelten Flächenverhältnisse A_i/A_0 als Funktion des Stagnationsdruckes. Für die zugrundeliegende Meßreihe betrug die Ofentemperatur 70 °C.

Methano[10]annulen wird für Drücke größer 1400 mbar und Helium als Trägergas nicht mehr wesentlich verbessert. Unterhalb von 700 mbar können keine verlässlichen Messungen für die Linien 1 und 2 durchgeführt werden, da sogenannte „heiße Banden“ in den Absorptionsbereich dieser S2-Linien hineinreichen. Im weiteren werden die Abkürzungen A1, A2 und A0 für die Flächen der Linien 1, 2 und der 0₀⁰-Bande verwendet.

In Abb. 4.19 sind die Flächenverhältnisse (A1+A2)/A0, A1/A0 und A2/A0 für den Druckbereich 700 – 4000 mbar dargestellt. Die Messung erfolgte bei einer Ofentemperatur von 70°C. Für den Bereich 700 – 1400 mbar ist eine deutliche Zunahme der S2-Linienintensitäten relativ zur Intensität der 0₀⁰-Bande festzustellen. Hingegen zeigen die Flächenverhältnisse für einen Druck größer 1400 mbar nur noch eine geringfügige Erhöhung. Die Flächen A1, A2 und A0 sind bis 1000 mbar mit einem Fehler von ca. 8%, oberhalb 1000 mbar mit einem Fehler von ca. 4% behaftet. Damit ergibt sich innerhalb der Fehlergrenzen für den Bereich 700 – 1400 mbar eine starke, oberhalb 1400 mbar eine leichte Zunahme der relativen Intensitäten Ai/A0. Zur weiteren Analyse wurde das Flächenverhältnis A2/A1 berechnet. Für den Druckbereich 1000 – 4000 mbar erhält man einen Mittelwert von 1.62 ± 0.07 . Wird der stärker streuende Wert für 700 mbar in die Mittelwertbildung einbezogen, ist das Ergebnis 1.55 ± 0.16 . Für das in Abb. 4.18 dargestellte Flächenverhältnis A5/A4 erhält man einen Mittelwert von 1.49 ± 0.07 . Damit liegt dieser Wert, der sich aus der Untersuchung zur Temperaturabhängigkeit errechnet, im Fehlerbereich des Mittelwertes des Quotientens A2/A1. Die Linien 1 und 2 sowie 4 und 5 sind folglich auf eine oder mehrere Spezies zurückzuführen, die die selbe Abhängigkeit von der Ofentemperatur und dem Stagnationsdruck zeigen.

Zusammenfassend ergibt sich bis zu einem Druck von ca. 1400 mbar eine deutliche Zunahme der Intensität der Linien 1 und 2 relativ zu der des Monomers. Für die Linien 3, 4 und 5 wird die selbe Beobachtung gegenüber der Linie bei 318 cm⁻¹ gemacht. Darüber hinaus ist das Intensitätsverhältnis der Linien 1 und 2 relativ zueinander im Druckbereich 1000 – 4000 mbar innerhalb einer Standardabweichung von ca. 4 % konstant.

4.2.2 Diskussion der Ergebnisse

Für das Auftreten der S2-Linien im Fluoreszenzanregungsspektrum von monomerem 1,6-Methano[10]annulen gibt es verschiedene Erklärungsmöglichkeiten. Sie sollen unter Einbeziehung der im vorangegangenen Abschnitt dargestellten Ergebnisse diskutiert werden.

Eine erste Erklärungsmöglichkeit wäre eine Verunreinigung, die z. B. aus der Synthese des Annulens stammen könnte. Die Schmelzpunkt- und Elementarmassenbestimmung sowie das NMR- und Massenspektrum (PI-EI) liefern auf dem Niveau ihrer Genauigkeit keinen Hinweis auf eine Verunreinigung [120]. Dabei ist aber zu bedenken, daß bereits Spuren an Fremdsubstanzen bei der hier eingesetzten sensitiven Technik der Anregungsspektroskopie zu unerwünschten Linien im Anregungsspektrum führen können. Die Fluoreszenzintensität einer Spezies ist nach der Methode der Fluoreszenzanregung (siehe Abschnitt 2.2) proportional zum Produkt aus dem Absorptionskoeffizienten ϵ , der Fluoreszenzquantenausbeute η und der Teilchenzahldichte N im Düsenstrahl. Für eine Verunreinigung V und 1,6-Methano[10]annulen M ist das Verhältnis der Fluoreszenzintensitäten dann proportional zum Quotienten dieser drei Größen:

$$\frac{I_V}{I_M} \sim \frac{\epsilon_V}{\epsilon_M} \cdot \frac{\eta_V}{\eta_M} \cdot \frac{N_V}{N_M} \quad (4.8)$$

Sind beispielsweise der Absorptionskoeffizient ϵ_V und die Fluoreszenzquantenausbeute η_V der Verunreinigung jeweils um den Faktor 100 größer als die entsprechenden Größen ϵ_M und η_M des Annulens, wird bereits ein Massenanteil von 0.001 % Fremdsubstanz mit einem 10 %-tigen Anteil zur detektierten Fluoreszenzintensität beitragen. Eine gaschromatographische Untersuchung ergab eine Reinheit von mehr als 99.6 % für die zur Spektroskopie eingesetzte Substanz. Die verbleibenden 0.4 % verteilen sich auf 8 nicht näher spezifizierte Substanzen. Jeder Verunreinigungsanteil könnte unter den oben gemachten Annahmen für die Linien unbekannter Herkunft verantwortlich sein. Allerdings müßte er im selben spektralen Bereich mit einem ähnlichen Linienmuster wie das Annulen absorbieren, da die in Tabelle 4.5 aufgeführten Linien alle ca. 40 cm^{-1} rotverschoben zu intensiven Monomerabsorptionen gefunden werden. Weiterhin müßte für die Verunreinigung im untersuchten Temperaturbereich eine größere Zunahme des Dampfdruckes und eine größere Abhängigkeit vom Stagnationsdruck des kühlenden Träergases angenommen werden. Schließlich weisen die vorgestellten Rotationseinhüllenden auf eine Spezies mit deutlich größeren Massenträgheitsmomenten hin. Unter den gemachten Annahmen ist eine Verunreinigung als Ursache der fragwürdigen Linien prinzipiell möglich aber unwahrscheinlich.

Als weitere Erklärungsmöglichkeit für das Auftreten der S₂-Linien käme die Anwesenheit des Valenzisomers mit Bis-Norcaradien-Struktur in Frage (siehe Struktur 3 in Abb. 4.3). Wie in Abschnitt 4.1.1 dargelegt wird, steht die vollständig delokalisierte Struktur (C_{2v}) mit der Bis-Norcaradien-Struktur (C_{2v}) über eine Valenztautomerie im Gleichgewicht, die analog zur Cyclohexatrien-Norcaradien-Valenzisomerie ist [115]. Während mit bestimmten Substituenten, wie Cyano-Gruppen am Brückenkohlenstoffatom [137], die Bis-Norcaradien-Struktur das Energieminimum des elektronischen Grundzustandes darstellt, liegt sie für das unsubstituierte 1,6-Methano[10]annulen energetisch weit über der delokalisierten Struktur. Ab-initio-Rechnungen mit der MP2-Methode zufolge beträgt der Energieunterschied ca. 5500 cm⁻¹ [20]. Die gelungene Synthese von Diels-Alder-Addukten bei Raumtemperatur in Lösung lässt darauf schließen, daß die Reaktion ausgehend von der delokalisierten Struktur über ein vorgelagertes Gleichgewicht zur Bis-Norcaradien-Struktur und schließlich zum Produkt führt [1, 58, 117]. Das Düsenstrahlspektrum von monomerem 1,6-Methano[10]annulen erstreckt sich von ca. 25000–29000 cm⁻¹. Die S₂-Linien werden bei Wellenzahlen gefunden, die ca. 40 cm⁻¹ kleiner sind als die intensiver Linien des Monomers. Da jeweils 4 der insgesamt 8 π -Elektronen in einer Norcaradien-Einheit lokalisiert sind, sollte das Anregungsspektrum eher dem eines Moleküls mit 1,3-Butadieneinheit ähnlich sein und bei wesentlich höherer Wellenzahl liegen. Auch die Rotationseinhüllenden der S₂-Linien sind mit dem Bis-Norcaradien-Valenztautomer nur vereinbar, wenn eine unerwartet gute Rotationskühlung auf 0.6 – 0.8 K angenommen wird, während die Rotationstemperatur für die Linien des delokalisierten Monomers bei ca. 2.0 K liegt. Ein so großer Unterschied der Rotationskühlung ist für die beiden Valenzisomere aufgrund der identischen Massen und der sehr ähnlichen Molekülstrukturen aber ausgeschlossen. Da auch die Abhängigkeit der S₂-Linienintensität vom Stagnationsdruck nicht durch die Annahme des Bis-Norcaradien-Valenztautomers erklärt wird, kann diese Möglichkeit ebenfalls ausgeschlossen werden.

Als dritte Möglichkeit sind homo- und heteromolekulare van-der-Waals Komplexe zu betrachten. Diese werden unter den Bedingungen des Überschall-Düsenstrahls gebildet und besitzen im Bereich des freien Strahls eine ausreichend große Stabilität, um spektroskopisch nachgewiesen zu werden (siehe [129] und [97] und darin zitierte Literatur). Es sollen hier drei Arten von Clustern diskutiert werden. Der erste Clustertyp ist ein heteromolekularer van-der-Waals Komplex aus einem Molekül 1,6-Methano[10]annulen und mindestens einem Atom des Träergases. Für die Anregungs- und Doppelresonanzspektren wurde bei einem Stagnationsdruck von ca. 2000 mbar Helium gearbeitet. In der Literatur wird für vergleichbare experimentelle Bedingungen und aromatische Mo-

leküle ähnlicher Größe bisher nicht von van-der-Waals Komplexen mit Helium berichtet. Für einen gepulsten Molekularstrahl sind in [13] erst ab einem Druck von 20 bar verschiedene Benzol-Helium Komplexe erwähnt. Weiterhin werden dort nur geringfügige Veränderungen der Rotationskonstanten von Benzol durch die Clusterbildung gefunden, was im Widerspruch zu den in Abschnitt 4.2.1a präsentierten Ergebnissen stehen würde. Auch die beobachtete Abhängigkeit von der Ofentemperatur und damit der Teilchenzahldichte des Monomers ist mit der Annahme eines Annulen-Helium Komplexes nicht zu verstehen. Als zweite Möglichkeit könnte ein van-der-Waals Komplex zwischen einem Molekül 1,6-Methano[10]annulen und mindestens einem weiteren Molekül der möglichen Verunreinigung zu den fraglichen Linien führen. Unter den eingangs gemachten Erläuterungen müßte der kleine Verunreinigungsanteil zu einer drastischen Erhöhung des Absorptionskoeffizientens und/oder der Fluoreszenzquantenausbeute der Cluster führen, um im Anregungsspektrum des Monomers mit Fluoreszenzanteilen von einigen Prozent beizutragen. Wenn der oder die Komplexpartner die Massenträgheitsmomente entsprechend vergrößern würden, könnten die Rotationseinhüllenden der S2-Linien damit erklärt werden. Im weiteren würde die in Abschnitt 4.2.1b geschilderte Abhängigkeit von der Ofentemperatur einen größeren Anstieg des Dampfdruckes der unbekannten Spezies im untersuchten Temperaturbereich fordern. Die zweite Komplexart ist damit ebenfalls wenig wahrscheinlich. Der dritte Komplextyp, der hier diskutiert werden soll, ist ein homomolekularer van-der-Waals Cluster aus zwei oder mehreren Molekülen 1,6-Methano[10]annulen. Die Intensitätszunahme der S2-Linien 3, 4 und 5 relativ zu der 318 cm^{-1} -Linie des Monomers kann im Temperaturbereich von $60 - 100^\circ\text{C}$ sehr gut mit einer quadratischen Funktion beschrieben werden. Dieses Ergebnis ist im Einklang mit der Bildung eines Clusters aus 2 Molekülen 1,6-Methano[10]annulen, da in die zugehörige Bildungsgleichung das Quadrat der Monomerkonzentration eingeht. Der Komplex wird im Düsenstrahl nur gebildet, wenn die Überschußenergie der Stoßpartner durch mindestens ein weiteres Atom des Trägergases abgeführt wird [97]. Die in Abschnitt 4.2.1c ermittelte Druckabhängigkeit wäre mit einem solchen Modell konsistent, wenn die Komplexbildung im Druckbereich bis ca. 1400 mbar sensitiver auf die Zahl der kühlenden Heliumatome reagieren würde. Auch die Wellenzahlen, die stets ca. 40 cm^{-1} rotverschoben zu intensiven Linien des Monomers auftreten und das Intensitätsmuster der S2-Linien im Fluoreszenzanregungsspektrum, das dem des Monomers ähnelt, wären mit der Annahme eines Dimers erklärbar. Schließlich könnten die gegenüber dem Monomer erheblich vergrößerten Trägheitsmomente verstanden werden, die aus den Rotationseinhüllenden der Abb. 4.14 und 4.13 ermittelt wurden. Interessant

ist ein Vergleich mit dem planaren 10π -System Naphthalin. Im Überschall-Düsenstrahl werden bevorzugt homomolekulare Dimere, Trimere und Tetramere gebildet [116, 141]. Untersuchungen mittels resonanter Zweiphotonen-Ionisations- [141] und Fluoreszenzanzregungsspektroskopie [116] zeigen für den $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang des Naphthalin-Dimers lediglich strukturlose und breite Banden, wohingegen das Monomer strukturierte und schmale Absorptionsbanden zeigt [14]. Die Linienbreiten (FWHM) betragen für das Monomer in der Region des elektronischen Ursprungs ca. 0.6 cm^{-1} und im Dimerenspektrum ca. $100\text{--}160 \text{ cm}^{-1}$. Dieser markante Unterschied wird auf die Bildung eines Excimers zurückgeführt, das durch breite Absorptions- und Fluoreszenzbanden [116] charakterisiert ist. Eine analoge Interpretation wird für verschiedene aromatische homo- und heteromolekulare Cluster gegeben [145]. Die Spektren des Naphthalin-Trimmers und Tetramers sind wieder strukturiert und durch Schwingungsbanden wesentlich kleiner Halbwertsbreite gekennzeichnet. Dasselbe trifft auf das Heterodimer aus einem Molekül Naphthalin und 2-Methoxynaphthalin zu [28]. Im Spektrum des letzten Systems sind die Wellenzahlen der Ansätze der Dimerabsorptionen über den gesamten spektralen Bereich 243 cm^{-1} kleiner als die des monomeren 2-Methoxynaphthalins. Für das homomolekulare Naphthalin-Dimer bzw. -Trimer werden die Wellenzahlen der Ursprungsbände um 137 bzw. 55 cm^{-1} rotverschoben zu der des Monomers gefunden [141]. Die fraglichen S_2 -Linien im Spektrum von monomerem 1,6-Methano[10]annulen sind gegenüber intensiven Monomerabsorptionen ca. 40 cm^{-1} rotverschoben, was in der Größenordnung der Dimer- und Trimerverschiebungen der Naphthalin-Cluster liegt. Die gut aufgelösten S_2 -Linien (siehe Abschnitt 4.2.1a) wären mit einem Annulen-Dimer vereinbar, das im S_0 und S_1 -Zustand durch eine stabile Geometrie und nur geringfügige Geometrieunterschiede gekennzeichnet ist. Eine Excimerbildung, die wie beim Naphthalin-Dimer vermutet mit breiten Absorptionsbanden einhergeht, wäre dann nicht möglich. Nicht ausgeschlossen ist die Bildung eines Excimers, das schmale und strukturierte Absorptionen zeigt. Für die beobachteten S_2 -Linien stellt sich die Frage, ob sie auf einen oder mehrere Cluster mit definierter Geometrie zurückzuführen sind. Für Naphthalin und Anthracen werden die experimentellen Befunde auf der Basis einer ab-initio Rechnung (MP2-Methode) durch die Ausbildung zweier Clustergeometrien erklärt [49]. Einer Sandwich-Struktur mit parallel versetzten (C_{2h}) und gekreuzten Monomereinheiten (D_{2d}). Eine experimentelle Bestätigung, beispielsweise durch Aufnahme der rotationsaufgelösten Linienprofile, ist in beiden Fällen aufgrund der strukturlosen und breiten Absorptionsbanden nicht möglich. Im vorliegenden Fall unterscheiden sich die Rotationskonstanten der beiden Linienprofile in Abb. 4.13 und 4.14 deutlich, so daß von mehr als einer Clustergeometrie

ausgegangen werden muß. Andererseits ist nicht ausgeschlossen, daß ein einziger Satz an Rotationskonstanten gefunden wird, der für alle Linien ein vernünftiges Fitergebnis liefert. Dann könnte es sich bei den eng beisammen liegenden Linien 1, 2 bzw. 3, 4 ,5 um Übergänge handeln, die auf Relativschwingungen der Moleküle im van-der-Waals Cluster zurückzuführen sind. Liegt nur eine stabile Clustergeometrie vor, in der die beteiligten Moleküle spektroskopisch nicht äquivalent sind, würde man für jedes Molekül jeweils eine Anregungslinie bei einer bestimmten Schwingungsfrequenz erwarten. So wird z. B. für das homomolekulare Benzol- [44] und Tetrazin-Dimer [146] eine T-Struktur gefunden, für die die beiden Moleküle spektroskopisch unterscheidbar sind. Zur Bestimmung der Clustergeometrie und der Rotationskonstanten wurden erste Kraftfeldrechnungen durchgeführt [35], die aber noch ausgeweitet werden müssen. Insbesondere muß noch geklärt werden, ob Dimerkomplexe unterschiedlicher Geometrie unter den Bedingungen des Düsenstrahls stabil sind.

Auf der Basis der oben diskutierten experimentellen Ergebnisse kann zusammenfassend gesagt werden, daß die fraglichen S2-Linien wahrscheinlich auf ein homomolekulares Dimer aus zwei Molekülen 1,6-Methano[10]annulen zurückzuführen sind. Nicht abschließend geklärt ist die Frage, ob unter den Bedingungen des Düsenstrahls nur eine oder verschiedene stabile Dimergeometrien existieren.

5 Spektroskopische Untersuchung des S₂ von 1,6-Methano[10]annulen im Überschall-Düsenstrahl

5.1 Einführung und spektroskopische Charakterisierung

Wie bereits in Abschnitt 4.1.1 erwähnt, lassen sich für die untersten $\pi\pi^*$ -Übergänge eines aromatischen Systems einige grundsätzliche Aussagen machen. Unter der Annahme, daß das Molekül die Geometrie eines regelmäßigen Vielecks einnimmt (Punktgruppe D_{nh}), besitzen die ersten vier angeregten Zustände die Symmetrie B_{2u} , B_{1u} und E_{1u} . Die zugehörigen elektronischen Übergänge in der Nomenklatur von Platt [109] sind: L_b , L_a und $B_{a,b}$. In der Punktgruppe D_{nh} sind die optischen Übergänge vom Grundzustand zu den Zuständen B_{2u} und B_{1u} verboten. Bei Verringerung der Punktgruppensymmetrie wird die Entartung des E_{1u} -Zustandes aufgehoben und B_a und B_b erscheinen als intensive Übergänge. Während der L_a -Übergang ebenfalls an Intensität gewinnt, bleibt der L_b -Übergang schwach. Letzteres kann als Konsequenz der Pseudoparitäts-Auswahlregel verstanden werden. Aus dem UV-Spektrum von 1,6-Methano[10]annulen in Cyclohexan wird für den ersten bzw. zweiten Übergang ein Extinktionskoeffizient ϵ von 178 bzw. $6310 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ermittelt [18].

Die bisherigen spektroskopischen Untersuchungen an 1,6-Methano[10]annulen konzentrierten sich überwiegend auf den ersten angeregten Singulettzustand und damit auf den L_b -Übergang (siehe Kapitel 4 und darin zitierte Literatur). Folglich ist für den L_a -Übergang nur wenig Information verfügbar. Das Absorptions- und Anregungsspektrum von 1,6-Methano[10]annulen in erstarrter 3-Methylpentan-Lösung (77K) ist in [33] gegeben. Aus beiden Spektren ist zu entnehmen, daß der elektronische Ursprung der L_a -Bande bei ca. 30500 cm^{-1} liegt. Aus dem Polarisationsgrad- und dem MCD (Magne-

tischer Circulardichroismus)-Spektrum wird das Übergangsdipolmoment für den elektronischen Ursprung des L_a -Übergangs als entlang der kurzen Molekülachse orientiert gefunden (y-Achse in Abb. 4.2). Das Polarisationsgradspektrum deutet oberhalb der maximalen Absorption der zweiten Bande bei ca. 33600 cm^{-1} auf einen in der langen Achse polarisierten Übergang hin, der in [33] als Übergang „C“ bezeichnet wird. Auch für verschiedene Methano-überbrückte [14]- und [18]Annulene ergibt sich aus ihren Polarisationsgradspektren, nicht aber aus ihren MCD-Spektren, ein Hinweis auf diesen zusätzlichen Übergang [33,79]. Als mögliche Erklärung kommt eine „verbotene“ Absorption des Elektronensystems der Brücke oder eine starke vibronische Kopplung zwischen dem L_a - und dem x-polarisierten B_b -Übergang in Frage. Möglicherweise ist der fragliche Übergang aber auch auf eine doppelt angeregte Konfiguration zurückzuführen, von denen mit semiempirische Rechnungen mehrere unterhalb des B_a - und B_b -Übergangs gefunden werden [79]. Zum gegenwärtigen Zeitpunkt ist die Existenz eines weiteren elektronischen Zustandes in dieser Region aber nicht bewiesen.

Der energetische Abstand ΔE zwischen den Schwingungsgrundzuständen des S_1 und S_2 beträgt für 1,6-Methano[10]annulen im Alkanglas ca. 5400 cm^{-1} [33]. Die Energiedifferenz ΔE hängt im allgemeinen stark von der Umgebung ab. So wird für Phenanthren in einer Durol-Matrix ein Wert von 4700 cm^{-1} und im Düsenstrahl ein Wert von 6051 cm^{-1} gefunden [6,36]. Für das im Molekularstrahl isolierte Phenanthren wird aufgrund der homogen verbreiterten 0^0_0 -Bande des S_2 -Übergangs (Lorentzprofil) auf das Vorliegen des „statistischen Limits“ geschlossen [6]. Hingegen wird in der Durol-Matrix eine breite und strukturierte 0^0_0 -Bande des S_2 -Übergangs gefunden und auf das Vorliegen der „intermediate level structure“ (ILS) zurückgeführt. Die Bestimmung der Energiedifferenz ΔE für 1,6-Methano[10]annulen im Düsenstrahl ist hinsichtlich eines Vergleichs mit dem planaren und brückenfreien 10π -System Naphthalin von Interesse. Naphthalin weist im Molekularstrahl einen energetischen Abstand von 3900 cm^{-1} für die Schwingungsgrundzustände des S_1 und S_2 auf und ist ein typisches Beispiel für das Vorliegen einer ILS [14,36].

Die Fluoreszenzlebensdauer von 1,6-Methano[10]annulen im 3-Methylpentanglas bei 77 K wird für den S_1 -Zustand zu $16 \pm 2\text{ ns}$ angegeben [33]. Für den zweiten und alle höher angeregten Singulettzustände ist keine Information verfügbar. Im allgemeinen sind die Lebensdauern τ_n der S_n -Zustände ($n \geq 2$) großer Moleküle sehr kurz [98], was im wesentlichen auf die sehr schnelle strahlungslose Desaktivierung des angeregten Moleküls in tiefer liegende Zustände zurückzuführen ist [69]. Als Beispiele seien hier die Lebensdauern der polycyclischen Aromaten Phenanthren ($\tau_2 = 500\text{ fs}$, [6]) und 1,2-Benzanthracen

($\tau_3 = 136$ fs, [142]) erwähnt, die aus den homogenen Linienbreiten (Lorentzprofilen) der im Düsenstrahl isolierten Moleküle ermittelt wurden.

Die direkte Bestimmung kurzer Lebensdauern ist experimentell schwierig, und die Ergebnisse sind häufig nicht eindeutig. Zum einen werden Lasersysteme mit der notwendigen zeitlichen Auflösung benötigt, zum anderen besteht beispielsweise bei transienten Absorptionsmessungen die Möglichkeit, daß die beobachtete Absorption nicht vom primär erzeugten Zustand ausgeht, sondern von einem schnell gebildeten Sekundärzustand resultiert.

Alternativ kann eine indirekte Bestimmung der Lebensdauern aus zeitlich nicht aufgelösten Messungen erfolgen. Dazu wird das Fluoreszenzspektrum des interessierenden Übergangs aufgenommen und die Fluoreszenzquantenausbeute $\phi_F^{n \rightarrow 0}$ für den höher angeregten Zustand ermittelt [30]. Mit Hilfe der Strickler-Berg Relation kann außerdem die radiative Lebensdauer τ_{nr}^* des angeregten Singulettzustandes ermittelt werden [127]. Wenn für den betrachteten Übergang das Modell des statistischen Limits gilt, liefert die Theorie zur Bestimmung der Lebensdauer τ_n folgende Formel [36]:

$$\tau_n = \tau_{nr}^* \phi_F^{n \rightarrow 0} \quad (5.1)$$

Für den Fall, daß die „intermediate level structure“ vorliegt, kann die Gleichung nicht verwendet werden. Dann muß die radiative Lebensdauer τ_{nr}^* noch mit der Zahl der Komponenten der ILS multipliziert werden, um die echte radiative Lebensdauer des S_n zu erhalten [142]. Aber auch wenn Gl. (5.1) anwendbar ist, ergeben sich experimentelle Schwierigkeiten, die mit der Besetzung des S_n -Zustandes und der Messung der geringen Fluoreszenzintensität zusammenhängen.

Erfolgt die Präparation des interessierenden Moleküls wie im vorliegenden Fall in einem Molekularstrahl, kann eine dritte Möglichkeit genutzt werden, um die Lebensdauer des höher angeregten Zustandes zu bestimmen. Sie beruht auf der Tatsache, daß für Moleküle bei denen der statistische Grenzfall vorliegt die 0_0^0 -Bande des $S_0 \rightarrow S_n$ -Übergangs ($n \geq 2$) aufgrund der eingangs erwähnten Relaxationsprozesse homogen verbreitert ist. Unter der Annahme, daß ausschließlich eine exponentielle Relaxation vorliegt, kann für die Linienform der Resonanzlinie des Moleküls mit zwei Energieniveaus a und b eine Lorentzkurve nach Gl. (5.2)

$$f(\omega) = \frac{\Gamma_{ab}/\pi}{(\omega_{ba} - \omega)^2 + \Gamma_{ab}^2} \quad (5.2)$$

geschrieben werden. Hierbei ist ω_{ba} die Resonanzfrequenz des Übergangs a→b und Γ_{ab} eine Ratenkonstante. Durch Einstrahlung von elektromagnetischer Strahlung der

Resonanzfrequenz ω_{ba} wird im Molekül ein oszillierendes Dipolmoment induziert, dessen Amplitude mit Γ_{ab} abnimmt (Kohärenzabnahme). Die Halbwertsbreite (FWHM) der Lorentzkurve beträgt $2\Gamma_{ab}$. Die Phasenrelaxation enthält mehrere Beiträge:

$$\Gamma_{ab} = \frac{1}{2}(\Gamma_a + \Gamma_b) + \Gamma_{ab}^* \quad (5.3)$$

Hierbei beschreiben die Ratenkonstanten Γ_a und Γ_b die Abnahme der Population in den Zuständen a und b und Γ_{ab}^* die „reine Phasenrelaxation“ [36]. Handelt es sich bei dem Zustand a um den Grundzustand, dann ist Γ_a gleich Null. Im Bereich des freien Düsenstrahls kann davon ausgegangen werden, daß zwischen den Molekülen keine Kollisionen mehr stattfinden (siehe Abschnitt 2.1). Damit verschwindet auch Γ_{ab}^* und die Linienbreite der Lorentzkurve Γ_{ab} ist durch nachfolgenden Ausdruck gegeben:

$$\Gamma_{ab} = \frac{1}{2}\Gamma_b \quad (5.4)$$

Mit der Definition der Lebensdauer τ_b als Inverses der Rate Γ_b erhält man zur Bestimmung von τ_b Gl. (5.5):

$$\Gamma_b = 2\Gamma_{ab} = 1/\tau_b \quad (5.5)$$

Sofern möglich, soll für den S_2 -Zustand von 1,6-Methano[10]annulen die Bestimmung der Lebensdauer τ_2 über die homogene Linienbreite des elektronischen Ursprungs der L_a -Bande erfolgen.

Im nachfolgenden Abschnitt wird die Untersuchung des zweiten angeregten Singulettzustandes von 1,6-Methano[10]annulen im Überschall-Düsenstrahl präsentiert. Das Fluoreszenzanregungsspektrum der L_a -Bande zeigt keine Schwingungsfeinstruktur. Die Wellenzahl des elektronischen Ursprungs des S_2 liegt bei ca. 31800 cm^{-1} . Damit beträgt der energetische Abstand zwischen den Schwingungsgrundzuständen von S_1 und S_2 ca. 6600 cm^{-1} . Die Linienform der Ursprungsregion kann durch eine Lorentzkurve angepaßt werden, was auf das Vorliegen des statistischen Grenzfalls hinweist. Aus der Halbwertsbreite dieser Lorentzkurve und einer Abschätzung der experimentell auflösbaren Breite von Lorentzprofilen kann für die Lebensdauer τ_2 ein Wert zwischen 7 und 30fs angegeben werden.

5.2 Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

In Abb. 5.1 ist das Fluoreszenzanregungsspektrum der L_a -Bande von 1,6-Methano[10]-annulen im Überschall-Düsenstrahl zu sehen. Es ist auf die Intensität der 0_0^0 -Bande des S_1 -Übergangs normiert (siehe Abb. 4.4(a)), die zu 1.0 gesetzt wurde. Zum Vergleich des Bandenverlaufs der L_a -Bande ist das UV-Spektrum, aufgenommen bei Raumtemperatur in Cyclohexan, als Kurve (b) aufgetragen.

Das Düsenstrahlspektrum erstreckt sich von ca. $30500 - 35000\text{ cm}^{-1}$ und erreicht bei ca. 32600 cm^{-1} das Maximum mit einer relativen Intensität von 0.24. Bis zu einer Wellenzahl von ca. 33500 cm^{-1} fällt die Intensität erst langsam, dann steil ab und erreicht bei 35000 cm^{-1} einen Bereich geringer Intensität (ca. 0.02), der sich bis zu einem leichten Anstieg bei ca. 37000 cm^{-1} erstreckt. Das Lösungsmittelspektrum, das dem Absorptions-

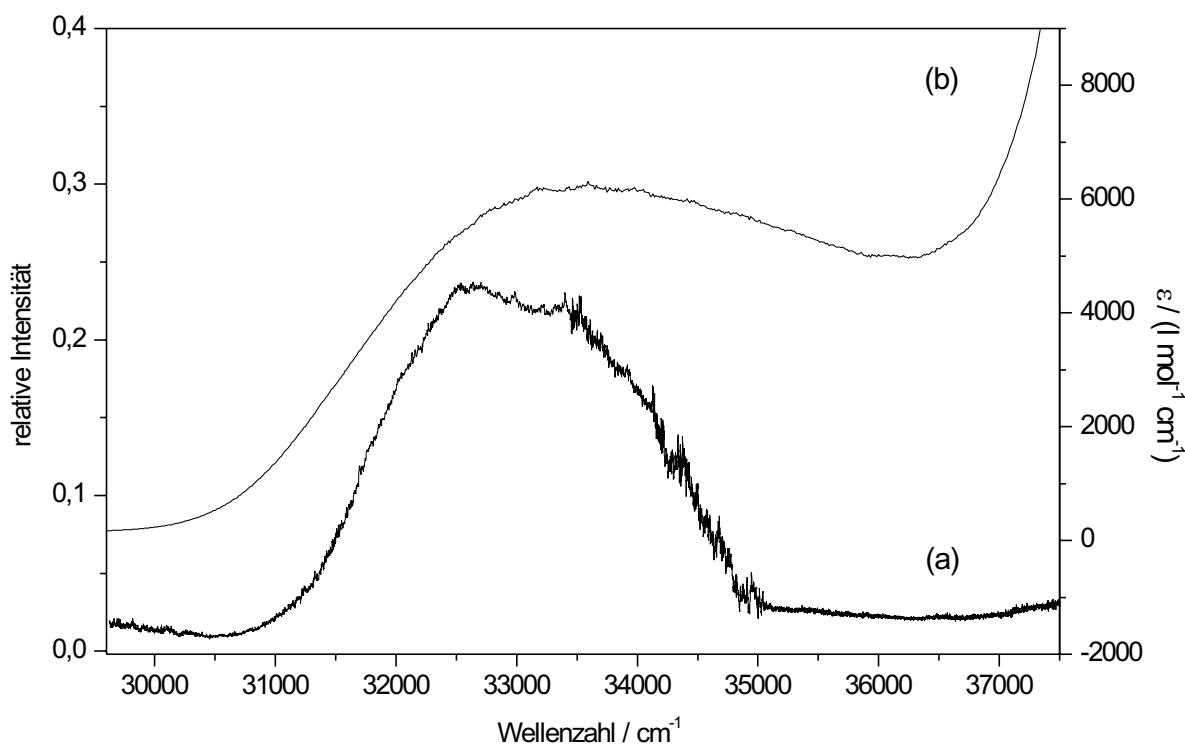


Abbildung 5.1: Mit unterschiedlichen Methoden aufgenommenes Spektrum der L_a -Bande von 1,6-Methano[10]annulen: (a) Fluoreszenzanregungsspektrum im Überschall-Düsenstrahl, das auf die Intensität der 0_0^0 -Bande des S_1 -Übergangs normiert ist (linke Ordinatenachse). (b) Bei Raumtemperatur aufgenommenes UV-Spektrum in Cyclohexan (rechte Ordinatenachse).

und dem Anregungsspektrum in organischen Gläsern dem Linienprofil nach sehr ähnlich ist [33], reicht von ca. 30000 cm^{-1} bis zum Ursprung der B_a -Bande bei ca. 37000 cm^{-1} und hat sein Maximum bei 33600 cm^{-1} . Ein Vergleich der absoluten Intensitäten der L_a -Bande in Lösung und im Düsenstrahl ist problematisch, da das Emissionsspektrum und die Fluoreszenzquantenausbeute für diesen Übergang nicht bekannt sind (siehe Abschnitt 2.2). In Lösung beträgt das Verhältnis der Oszillatorenstärken des L_a - und L_b -Übergangs $0.107/0.003 = 36$ [18]. Im Düsenstrahl ist das Verhältnis der Flächen dieser beiden Übergänge, das aus Abb. 5.1 bzw. 4.4(a) ermittelt wird, aber nur $653/118 = 6$. Möglicherweise wird der Unterschied zwischen den beiden Verhältnissen dadurch hervorgerufen, daß die Fluoreszenzquantenausbeute im Düsenstrahl für den L_a -Übergang bei sonst gleichen experimentellen Bedingungen kleiner als die des L_b -Übergangs ist.

Der Bereich des elektronischen Ursprungs der im Düsenstrahl gemessenen L_a -Bande ist in Abb. 5.2 vergrößert wiedergegeben. Für den durch zwei Pfeile markierten spektralen Bereich von $30500 - 31637\text{ cm}^{-1}$ wurden drei Anregungsspektren zum abgebildeten Spektrum gemittelt. Es sollte aufgrund des großen Signal-zu-Rausch-Verhältnisses eine sehr verlässliche Information über das Linienprofil des elektronischen Ursprungs liefern. Ist der Ursprung ausschließlich durch die Lebensdauer des S_2 -Zustandes (homogen) verbreitert, sollte er sich durch eine Lorentzfunktion anpassen lassen. Enthält das Linienprofil homogene und inhomogene Anteile müßte eine Voigtfunktion verwendet werden, von der aber kein geschlossener analytischer Ausdruck existiert. Zum Vergleich mit der Lorentzfunktion wird deshalb eine Gaußfunktion verwendet, die im Fall eines rein inhomogen verbreiterten Ursprungs die exakte Lösung wäre. Für die Lorentzfunktion wurde Gl. (5.6), für die Gaußfunktion Gl. (5.7) als Fitfunktion verwendet:

$$y(\nu) = y_0 + A \cdot \frac{w_L/(2\pi)}{(\nu - \nu_0)^2 + (w_L/2)^2} \quad (5.6)$$

$$y(\nu) = y_0 + A \cdot \frac{1}{w_G \sqrt{\pi/2}} \cdot \exp \left(-2 \frac{(\nu - \nu_0)^2}{w_G^2} \right) \quad (5.7)$$

Die Halbwertsbreite der Lorentzfunktion ist durch w_L , die Halbwertsbreite der Gaußfunktion durch $w_G \sqrt{2 \ln 2}$ gegeben.

Für den Bereich $30500 - 31637\text{ cm}^{-1}$ wurde ein Fit mit der Lorentz- bzw. der Gaußfunktion und dem nichtlinearen Levenberg-Marquardt Algorithmus durchgeführt [27]. Die χ^2 -Werte, Halbwertsbreiten und Zentren der beiden Kurven sind in Abb. 5.2 aufgeführt. Die angegebenen Fehler gehören zu einem Konfidenzintervall von 95%. Während der Bereich von $30500 - 31637\text{ cm}^{-1}$ mit einer Lorentzfunktion der Halbwertsbreite $w_L = 797\text{ cm}^{-1}$

angepaßt werden kann, führt der Fit mit der Gaußfunktion zu einer mehr als doppelt so großen Halbwertsbreite. Weiterhin reicht die Höhe der Gaußfunktion um den Faktor 4.7 über den größten experimentellen Wert hinaus. Der untersuchte Bereich der L_a-Bande kann mit vernünftigem Ergebnis nicht mit einer Gaußfunktion angepaßt werden. Der Fit mit einer Lorentzfunktion ist mit vernünftigem Ergebnis möglich und ergibt eine Halbwertsbreite von $w_L = 797 \pm 18 \text{ cm}^{-1}$ und ein Zentrum bei $\nu_0 = 31783 \pm 19 \text{ cm}^{-1}$.

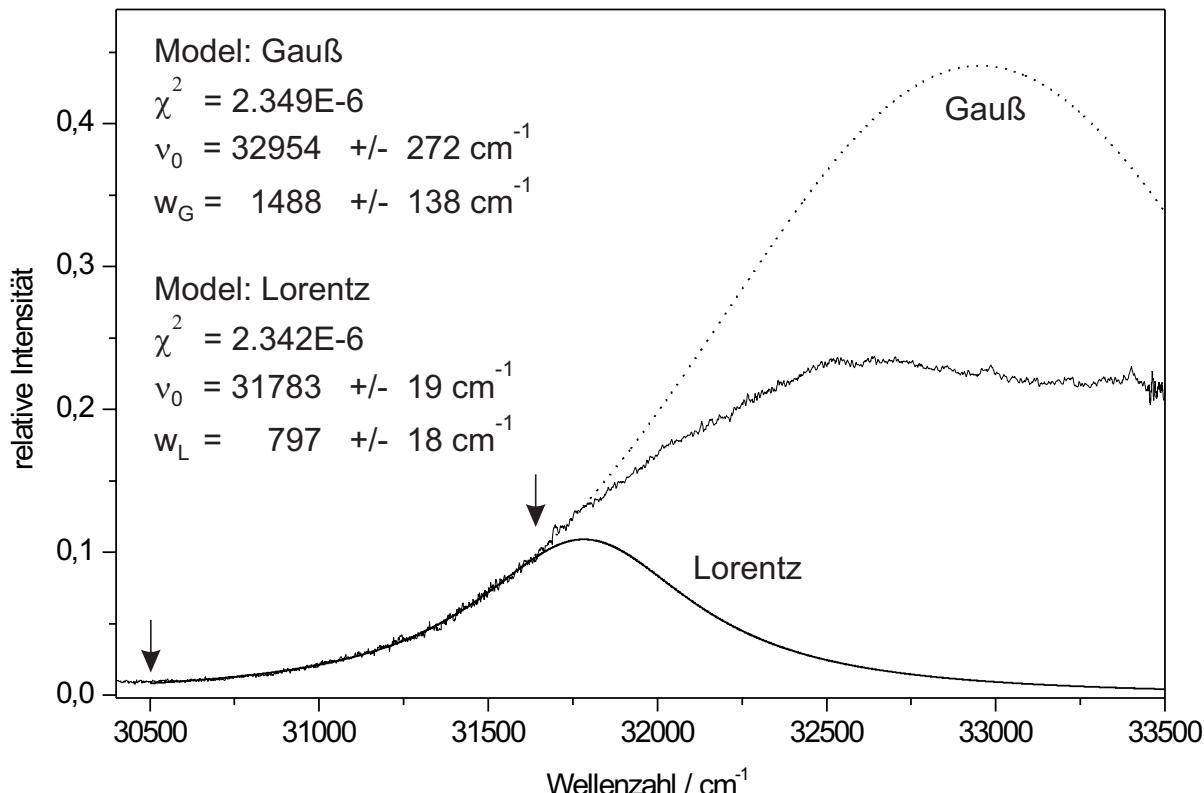


Abbildung 5.2: Ausschnitt aus dem Anregungsspektrum der L_a-Bande. Für den mit zwei Pfeilen (↓) markierten Bereich ($30500 - 31637 \text{ cm}^{-1}$) wurde eine Lorentz- und eine Gaußkurve an die Meßwerte angepaßt. Die Ergebnisse der Fits sind im Inset gegeben. Die Fehler gehören zu einem Konfidenzintervall von 95 %.

Wird der Zerfall des angeregten Zustandes als einziger Mechanismus für eine Linienverbreiterung angenommen, kann die Lebensdauer des Zustandes aus der homogenen Linienbreite (FWHM) der Lorentzfunktion mit nachfolgender Gleichung ermittelt werden:

$$\Delta t \cdot \Delta E \geq \hbar; \quad \tau \cdot w_L \geq 1/(2\pi c); \quad \tau \cdot w_L = 5.31 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{ps} \quad (5.8)$$

Mit einer Linienbreite $w_L = 797 \pm 18 \text{ cm}^{-1}$ ergibt sich für den S_2 -Zustand eine Lebensdauer $\tau_2 = 6.7 \pm 0.2 \text{ fs}$. Die Bestimmung ergibt eine untere Grenze für τ_2 , da für den Fall, daß die Verbreiterung neben den homogenen noch andere Anteile enthält, die wirkliche Halbwertsbreite kleiner und die Lebensdauer entsprechend größer ist. Um eine obere Schranke für die Lebensdauer zu erhalten, wurde die maximale Halbwertsbreite zweier flächengleicher Lorentzkurven ermittelt, die bei einem spektralen Abstand von 318 cm^{-1} und dem vorliegenden S/R-Verhältnis noch getrennt voneinander zu erkennen sein sollten. Aufgrund des Fehlens verlässlicher Schwingungswellenzahlen für den S_2 -Zustand wurde die relative Wellenzahl der ersten intensiven Fundamentalschwingung des S_1 -Zustands gewählt (siehe Abb. 4.4(a) und Tabelle 4.1). Die so ermittelte maximale Halbwertsbreite beträgt ca. 180 cm^{-1} . In der Vergangenheit wurde an der selben Apparatur aus einem im Düsenstrahl indirekt gemessenen S_2 -Absorptionsspektrum von Nitrosobenzol die Linienbreite des 0^0_0 -Übergangs zu 90 cm^{-1} ermittelt [71, 72]. Da im vorliegenden Fall das S/R-Verhältnis der Ursprungsregion wesentlich größer ist, sollte ein Wert von 180 cm^{-1} eine realistische Abschätzung der maximalen Halbwertsbreite zweier Lorentzkurven sein, die das erkennen homogen verbreiterter Schwingungslinien in einem spektralen Abstand von 318 cm^{-1} noch möglich macht. Die zu einer Halbwertsbreite $w_L = 180 \text{ cm}^{-1}$ korrespondierende Lebensdauer ist 30 fs . Damit kann die Lebensdauer des zweiten angeregten Singulettzustandes unter der Annahme, daß eine homogene Linienverbreiterung vorliegt, auf den Wertebereich $7 \text{ fs} \leq \tau_2 \leq 30 \text{ fs}$ eingeschränkt werden. Wie bereits in Abschnitt 5.1 erwähnt, wird für die höher angeregten elektronischen Zustände S_n großer aromatischer Moleküle typischer Weise eine kurze Lebensdauer gefunden. Die für den S_2 -Zustand von 1,6-Methano[10]annulen ermittelte Lebensdauer ist mit einem Wert unter 30 fs aber noch wesentlich kleiner, als beispielsweise die S_2 -Lebensdauer von Phenanthren ($\tau_2 = 500 \text{ fs}$) oder die S_3 -Lebensdauer von 1,2-Benzanthracen ($\tau_3 = 136 \text{ fs}$). Eine Ursache für die kleinere Lebensdauer von 1,6-Methano[10]annulen gegenüber diesen aromatischen Systemen könnte die größere Flexibilität des Molekülgerüsts sein. Die Anregung des S_2 -Zustandes würde dann z. B. durch die Freiheitsgrade der Schwingung schneller relaxiert werden als in den starreren aromatischen Systemen. Die Lebensdauer von 1,6-Methano[10]annulen wäre folglich kleiner. Wird das Zentrum der in Abb. 5.2 wiedergegebenen Lorentzfunktion als Lage des elektronischen Ursprungs der L_a -Bande angesehen, ergibt sich eine Wellenzahl $\nu_0 \approx 31800 \text{ cm}^{-1}$. Dies entspricht einem energetischen Abstand von ca. 6600 cm^{-1} zur 0^0_0 -Bande des S_1 -Zustandes. Wird der Ursprung in Wirklichkeit bei kleinerer Wellenzahl gefunden, verringert sich der Wert für ΔE entsprechend. Im weiteren soll ein Vergleich mit der in erstarr-

ten organischen Gläsern gefundenen Energiedifferenz diskutiert werden. Der Ursprung des S₁-Zustandes von 1,6-Methano[10]annulen wird in einer erstarrten Isopentan/Ether-Lösung bei 25090 cm⁻¹ gefunden [20]. Im Rahmen der Ablesegenauigkeit ergibt sich für das 3-Methylpentanglas eine ähnliche Wellenzahl [33]. Weiterhin kann aus dem Tief-temperaturspektrum des Annulens in erstarrter 3-Methylpentanlösung für die L_a-Bande ein Ursprung bei ca. 30500 cm⁻¹ abgelesen werden. Der energetische Abstand von S₁ und S₂ beträgt im erstarrten Alkanglas also ca. 5400 cm⁻¹. Der Wert ist somit ca. 1200 cm⁻¹ kleiner wie der im Düsenstrahl für 1,6-Methano[10]annulen ermittelte von ca. 6600 cm⁻¹. Der Unterschied von ca. 1200 cm⁻¹ zwischen Alkanglas und Düsenstrahl stimmt gut überein mit dem von Phenanthren, wo in einer Isopentanmatrix ein Wert $\Delta E \approx 5000 \text{ cm}^{-1}$ [36] und im Düsenstrahl ein Wert $\Delta E \approx 6000 \text{ cm}^{-1}$ [6] für den Abstand des S₁- und S₂-Zustandes gefunden wird. Aus dem Lorentzprofil der 0₀⁰-Bande des S₂ von Phenanthren im Düsenstrahl wird auf das Vorliegen des statistischen Grenzfalls geschlossen. Für das im Molekularstrahl isolierte 10 π -System Naphthalin wird bei einer Energiedifferenz zwischen S₁ und S₂ von ca. 3900 cm⁻¹ die „intermediate level structure“ gefunden [14]. Damit spricht für 1,6-Methano[10]annulen sowohl der energetische Abstand ΔE als auch das gefundene Lorentzprofil für das Vorliegen des statistischen Limits.

6 Untersuchungen zur Photodissoziation von Nitrosobenzol im Überschall-Düsenstrahl

6.1 Einführung und spektroskopische Charakterisierung

Nitrosobenzol zeigt ebenso wie viele andere Nitrosoverbindungen einige interessante chemische, photochemische und spektroskopische Eigenschaften. So bilden zahlreiche C-Nitrosoverbindungen R–N=O in fester Form Dimere mit einer N=N-Doppelbindung, obwohl sie als Monomer neutral und in Bezug auf die Oktettregel stabil sind. Die Struktur der Dimere wurde durch IR-Spektroskopie von Lüttke aufgeklärt [70,87]. In Lösung und in der Gasphase dissoziieren die farblosen Dimere meistens in die farbigen Monomere. Weiterhin zeigen die C-Nitrosoverbindungen gewöhnlich eine schwache Absorption im roten Wellenlängenbereich, die dem $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang ($n\pi^*$) zugeordnet wird [92]. Hingegen wird der korrespondierende Übergang bei den isoelektronischen Carbonylverbindungen R–CH=O im ultravioletten Spektralbereich gefunden.

Die C–N-Bindung in den C-Nitrosoverbindungen R–N=O und die O–N-Einfachbindung in den Nitriten R–O–N=O sind verhältnismäßig schwach und können nach elektronischer Anregung des Moleküls homolytisch gespalten werden. Das NO-Fragment kann als spektroskopische Sonde genutzt und relativ leicht mit etablierten Methoden, wie der Ein- und Zweiphotonenfluoreszenzanregungs-Spektroskopie oder der Multiphotonenionisations-Spektroskopie, abgefragt werden. Deshalb werden zur Studie von Photodissoziationsreaktionen häufig Nitrosoverbindungen eingesetzt.

Die hochaufgelöste Spektroskopie von Atomen oder kleinen Molekülfragmenten in der Gasphase liefert einen detaillierten Einblick in die Dynamik und Energetik des vorangegangenen Dissoziationsprozesses. So kann aus der Linienintensität rotationsaufgelöster

Spektren die Population der Rotations- und Schwingungsfreiheitsgrade bestimmt werden. Aus dem Dopplerprofil einzelner Rotationslinien kann die Geschwindigkeitsverteilung der Fragmente ermittelt und aus Messungen mit polarisiertem Licht eine Information über das „Alignment“ (siehe unten) gemacht werden. Schließlich kann aus diesen Daten häufig auf die korrespondierenden Eigenschaften der anderen Fragmente geschlossen werden.

Die Untersuchungen führen so zum Verständnis von Dissoziationsmechanismen auf einem mikroskopischen Niveau und können gegebenenfalls mit quantendynamischen Rechnungen [113, 118] korreliert werden. Ist auch das zweite Fragment spektroskopisch zugänglich, kann dieses ebenfalls untersucht werden. Weiterhin kann die Datengrundlage für die Interpretation des Experiments durch Rechnungen auf hohem Niveau vergrößert werden, wenn es sich bei den beiden Fragmenten um ein Atom oder zweiatomiges Molekül handelt. Bei größeren Molekülen sind Rechnungen weitaus aufwendiger und erfordern Näherungen bezüglich der Zahl der Schwingungsmoden, die als Wellenpakete behandelt werden können. Demzufolge wurden in der Vergangenheit bevorzugt kleine Systeme X–NO mit X = F, Cl, HO, NC [103, 108, 110] und einige mittelgroße Systeme mit X = CH₃, CF₃, CH₃–O, CH₃–S, *tert*-Bu–O, CCl₂F und Me₂N [11, 67, 74, 100, 112] untersucht. In den beiden Übersichtsartikeln [52] und [19] sind weitere Arbeiten zitiert.

Bei obigen Systemen wurden zwei Grenzfälle für den Mechanismus der Dissoziation beobachtet. Ein Grenzfall ist die direkte Dissoziation der Bindung nach Anregung des Moleküls in einen dissoziativen Zustand eines repulsiven Potentials oder einen langlebigen Resonanzzustand. Dabei wird ein großer Teil der Überschuß- in Translationsenergie der Fragmente umgewandelt. Der Anteil an Rotations- und Schwingungsenergie, den die Fragmente aus der Dissoziation erhalten, hängt von der Geometrie und der Topologie der Potentialfläche desjenigen Zustandes ab, aus dem die Dissoziation erfolgt. Dissoziiert das System beispielsweise unter Beteiligung einer bestimmten Schwingungsmode, spiegelt sich dies in der bevorzugten Besetzung einzelner Rotationsniveaus wieder. Der zweite Grenzfall ist eine indirekte Dissoziation nach Umverteilung der Anregungsenergie auf die verschiedenen Freiheitsgrade des Moleküls. Die Verteilung auf die Rotations- und Schwingungsfreiheitsgrade der Fragmente kann dann gut mit einem statistischen Modell beschrieben werden. Auch ist die Zeit bis zum Bindungsbruch häufig ausreichend groß, um eine Relaxation des Systems in einen anderen elektronischen Zustand zu ermöglichen.

Bei einer schnellen Dissoziation nach einem direkten Mechanismus wird das sogenannte „Alignment“ der Fragmente beobachtet. Dabei handelt es sich um eine Korrelation der

Orientierung des Übergangsdipolmoments des Moleküls zum Zeitpunkt der Anregung und dem Drehimpulsvektor des betrachteten Fragments. Das Vorliegen eines Alignments kann experimentell aus der Polarisationsabhängigkeit der Intensität von Rotationslinien ermittelt werden [60, 132]. Ein weiteres Kriterium für einen direkten Dissoziationsmechanismus ist eine Anisotropie in der Geschwindigkeitsverteilung der Fragmente. Diese resultiert aus der Korrelation der Orientierung des Übergangsdipolmoments während der Anregung und des Geschwindigkeitsvektors des Fragments. Erfolgt die Dissoziation bevor eine Rotation die Korrelation zerstören kann, werden Rotationslinien mit charakteristischem Dopplerprofil beobachtet [19, 52]. Erfolgt die Dissoziation nach einem indirekten Mechanismus, wird aus den Dopplerprofilen eine isotrope Geschwindigkeitsverteilung ermittelt und kein Alignment der Fragmente beobachtet. Aus der Untersuchung der Produktverteilung, der Dopplerprofile und anderer Kriterien [19, 52] wird von den oben aufgeführten NO-Verbindungen für FNO, ClNO, HONO, CH₃ONO, Me₂NNO und *tert*-BuONO ein direkter Dissoziationsmechanismus gefunden. Hingegen dissoziieren die aliphatischen C-Nitrosoverbindungen NCNO und CF₃NO nach einem indirekten Mechanismus, was sich in einer statistischen Produktverteilung äußert.

Zur Photodissoziation aromatischer Nitrosoverbindungen sind bisher erst wenige Arbeiten veröffentlicht worden. Im Gegensatz zu den aliphatischen Verbindungen könnte der Mechanismus der Dissoziationsreaktion durch eine Wechselwirkung der π -Elektronen des aromatischen Systems mit dem N=O-Chromophor beeinflußt sein. So kann für Nitrosobenzol der homolytische Bindungsbruch nicht wie bei obigen Verbindungen nach Anregung in den S_1 -Zustand erfolgen, da dieser eine zu geringe Energie aufweist. Der elektronische Ursprung des schwachen $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergangs ($n\pi^*$) wird in der Gasphase bei 11504 cm⁻¹ gefunden [16] während der auf 0 K extrapolierte Wert der Dissoziationsenergie der C-NO-Bindung bei 18955 cm⁻¹ liegt [106]. Es findet aber ein effizienter Bindungsbruch nach Anregung in eine der UV-Banden statt, die alle oberhalb von 30000 cm⁻¹ liegen (siehe Abb. 6.1). Abb. 6.2 gibt das Lösungsmittelspektrum von Nitro-

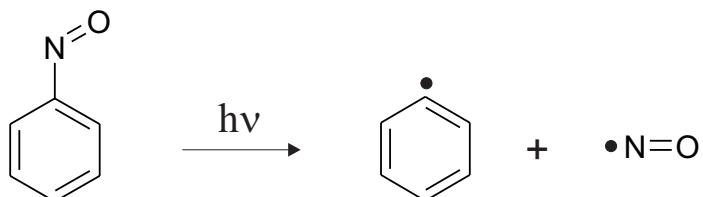


Abbildung 6.1: Schema zur Photodissoziation von Nitrosobenzol. Nach Anregung in den S_n ($n \geq 2$) zerfällt Nitrosobenzol in ein Phenyl- und ein NO-Radikal.

sobenzol in einer Cyclopentan/2-Methylbutan-Mischung sowie das Gasphasenspektrum wieder. Die Lage der abgebildeten Banden verschiebt sich mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels nach kleinerer Wellenzahl. Dabei gewinnt die erste UV-Bande gegenüber der zweiten erheblich an Intensität und erreicht in dem nicht abgebildeten Spektrum von Nitrosobenzol in Acetonitril 88 % der Intensität der zweiten Bande. Ein analoges Intensitätsverhalten dieser beiden Banden wird in Tieftemperaturmatrizen mit unterschiedlicher Polarität des Wirtsgitters beobachtet [40]. Abhängig von der chemischen Umgebung gewinnt der schwächere erste UV-Übergang vermutlich Intensität durch Schwingungskopplung vom zweiten UV-Übergang. Durch Messung des NO-Ausbeutespektrums nach

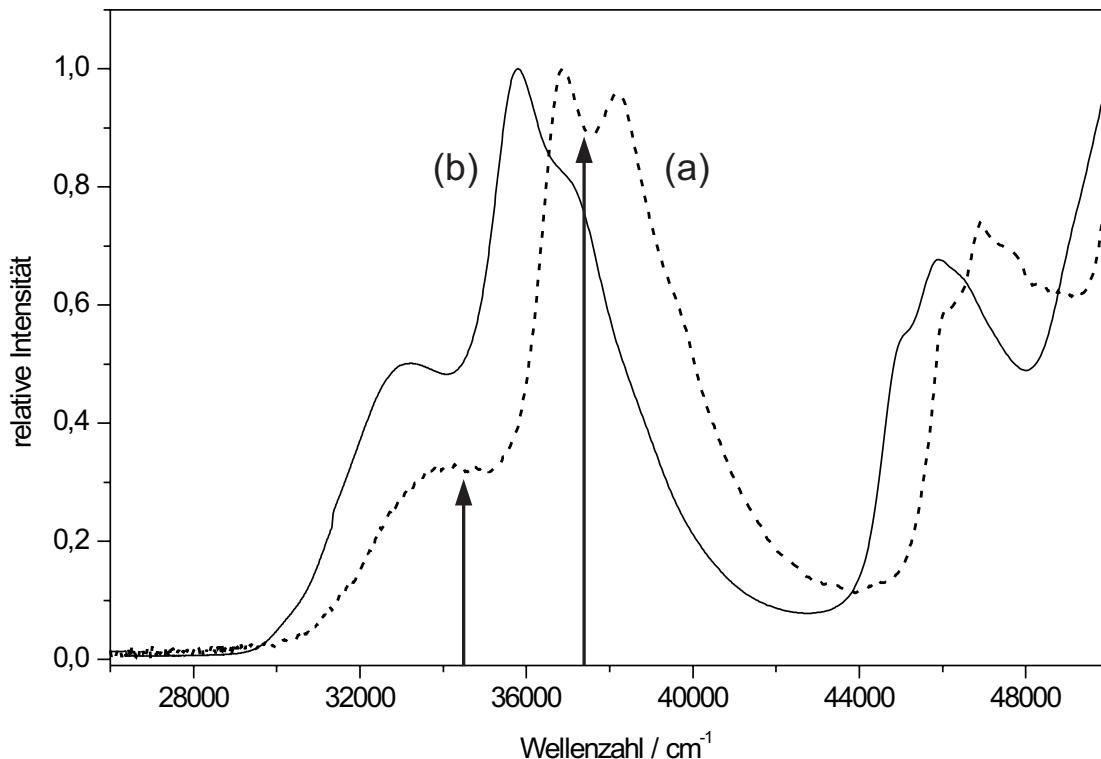


Abbildung 6.2: UV-Absorptionsspektren von Nitrosobenzol in der Gasphase (a) und in einer Mischung der Lösungsmittel Cyclopentan und 2-Methylbutan (b). Die Spektren wurden bei Raumtemperatur aufgenommen. Die beiden Pfeile markieren die Wellenzahlen bei denen die Photolyse in dieser Arbeit durchgeführt wurde.

vorhergehender Dissoziation von Nitrosobenzol wurde der elektronische Ursprung der S_2 -Bande im Düsenstrahl bei 31248 cm^{-1} gefunden [71]. Der Übergang bei 37000 cm^{-1} (Gasphasenspektrum) und die Absorption bei 47000 cm^{-1} (Gasphasenspektrum) werden einer $\pi\pi^*$ -Anregung zugeordnet und der Abfolge nach mit S_3 und S_4 bezeichnet, obwohl

semiempirische Rechnungen mehrere Absorptionen mit geringer Oszillatorenstärke in diesem Frequenzbereich [41] finden. Die Zustände S_2 , S_3 und S_4 haben, wie der Grundzustand S_0 , die Symmetrie A' , während der S_1 -Zustand die Symmetrie A'' hat.

Die bisherigen Arbeiten, die der Aufklärung des Dissoziationsmechanismus von Nitrosobenzol dienten, kommen zu teilweise sehr widersprüchlichen Schlußfolgerungen. In der ältesten Arbeit [99] ergab die Analyse der Rotationsverteilung von NO aus der Dissoziation von Nitrosobenzol in der Gasphase bis zu einer Rotationsenergie von ca. 2000 cm^{-1} eine thermische Verteilung mit einer Rotationstemperatur von 1100 K. Oberhalb von 2000 cm^{-1} wurde eine wesentlich höhere Temperatur und eine möglicherweise invertierte Verteilung gefunden. Die Autoren schlossen aus ihrem Ergebnis, daß eine eindeutige Aussage nicht möglich und der Zerfall möglicherweise eine Kombination aus einem direkten und indirekten Mechanismus sei.

Zur Klärung der Frage wurde in unserem Arbeitskreis Nitrosobenzol im Düsenstrahl präpariert und durch Einstrahlung in den elektronischen Ursprung des S_2 bei 31248 cm^{-1} (320.02 nm) photolysiert [71, 73]. Die Photolyseenergie wurde anschließend im S_2 auf 32468 cm^{-1} (308 nm) und 34483 cm^{-1} (290 nm) sowie im S_3 auf 39216 cm^{-1} (255 nm) erhöht. Die vier ermittelten Rotationsverteilungen können alle unter Annahme eines statistischen Modells beschrieben werden und ergeben Rotationstemperaturen zwischen ca. 800 und 1100 K. Auch die Besetzung der Schwingungszustände, die für die Photolysewellenlänge $\lambda_{\text{Pho}} = 255\text{ nm}$ untersucht wurde und eine Schwingungstemperatur von 1380 K ergab, ist mit einer statistischen Umverteilung der Überschußenergie vereinbar. Schließlich können die Dopplerprofile zweier Rotationslinien nur durch eine isotrope Fragmentverteilung erklärt werden und erhärten das statistische Modell.

In einer zwischenzeitlich veröffentlichten Arbeit wurde die Photodissoziation von Nitrosobenzol bei 266 nm im Molekularstrahl mit einem TOFMS-Detektor winkelabhängig gemessen [61]. Dabei ergab sich für den Anisotropieparameter β ($-1 \leq \beta \leq 2$) [147] ein Wert von -0.64 . Dieser drückt eine Korrelation zwischen dem Übergangsdipolmoment des angeregten Moleküls und dem Geschwindigkeitsvektor des NO-Fragments aus. Demzufolge müßte aus den Dopplerprofilen der Rotationslinien von NO eine anisotrope Geschwindigkeitsverteilung ermittelt werden, was im Widerspruch zu den in [73] veröffentlichten Ergebnissen steht. In einer weiteren Publikation aus der selben Arbeitsgruppe [83] wurde Nitrosobenzol in der Gasphase bei Raumtemperatur und einer Wellenlänge $\lambda_{\text{Pho}} = 266\text{ nm}$ photolysiert und die Rotationsverteilung der NO-Fragmente für vier Schwingungsübergänge ($X^2\Pi_{1/2, 3/2}(v'' = 0, 1, 2, 3) \rightarrow A^2\Sigma^+(v' = 0)$) mittels Anregungsspektroskopie ermittelt. Die Ergebnisse sind konsistent mit einem statistischen Zerfalls-

mechanismus. Die für den Schwingungsübergang $X^2\Pi_{1/2, 3/2}(v'' = 0) \rightarrow A^2\Sigma^+(v' = 0)$ ermittelte Rotationstemperatur von 2400 K ist mehr als doppelt so groß wie alle im Düsenstrahl erhaltenen [73]. In [61] wird die Photolyseenergie mit 40 mJ (fokussiert), in [83] die Abfrageenergie mit 2 mJ angegeben. Diese liegen um mehr als eine Zehnerpotenz über den in dieser Arbeit eingesetzten Energien für Photolyse (200 – 500 μ J, fokussiert) und Abfrage (20 – 100 μ J, unfokussiert), was zu einer Verfälschung der bei hohen Energien gewonnenen Ergebnisse führen könnte.

Die in den nachfolgenden Abschnitten präsentierten Untersuchungen zur Photodissoziation von Nitrosobenzol sollen Klarheit zu den in [73], [61] und [83] veröffentlichten, teilweise sehr widersprüchlichen Ergebnissen bringen. Nach der kurzen Erläuterung des Meßprinzips (Abschnitt 6.2) wird die räumliche Verteilung und das Alignment der Fragmente eingehend untersucht. In Abschnitt 6.3.1 werden die für die Photolysewellenlängen 290 bzw. 266 nm erhaltenen Dopplerprofile von insgesamt 9 bzw. 10 Rotationslinien für verschiedene Rotationszweige und Quantenzahlen diskutiert. Weiterhin wurde für jede Photolysewellenlänge das Alignment an zwei Paaren von Rotationslinien untersucht (siehe Abschnitt 6.3.2). Abschließend wird in Abschnitt 6.3.3 die Rotationsverteilung der Fragmente für die Photolysewellenlänge $\lambda_{\text{Pho}} = 290$ nm bestimmt und mit den auf der selben Apparatur gewonnenen Ergebnissen [71, 73] verglichen. Alle Ergebnisse stützen eindeutig die in [73] veröffentlichte Untersuchung, wonach die Photodissoziation von Nitrosobenzol nach einem indirekten Mechanismus verläuft.

6.2 Meßprinzip

In Abb. 6.3 ist das Meßprinzip für die Untersuchungen zur Photodissoziation von Nitrosobenzol wiedergegeben. Das im Überschall-Düsenstrahl präparierte Molekül wird durch den Photolyselaser der Wellenlänge $\lambda_{\text{Pho}} = 290 \text{ nm}$ bzw. $\lambda_{\text{Pho}} = 266 \text{ nm}$ in den S_2 - bzw. S_3 -Zustand angeregt. Es dissoziert in ein Phenyl- und ein NO-Radikal. Die Grundzustände der beiden Fragmente sind mit einem Offset von 18955 cm^{-1} dargestellt, was der auf 0 K extrapolierten Dissoziationsenergie von Nitrosobenzol in der Gasphase entspricht [106]. Das NO-Fragment dient als spektroskopische Sonde und wird nach der Methode der Fluoreszenzanregung (siehe Abschnitt 2.2) mit einem zweiten Laser der Wellenlänge λ_{NO} auf dem $X^2\Pi_{1/2, 3/2}(v'' = 0) \rightarrow A^2\Sigma^+(v' = 0)$ -Übergang abgefragt.

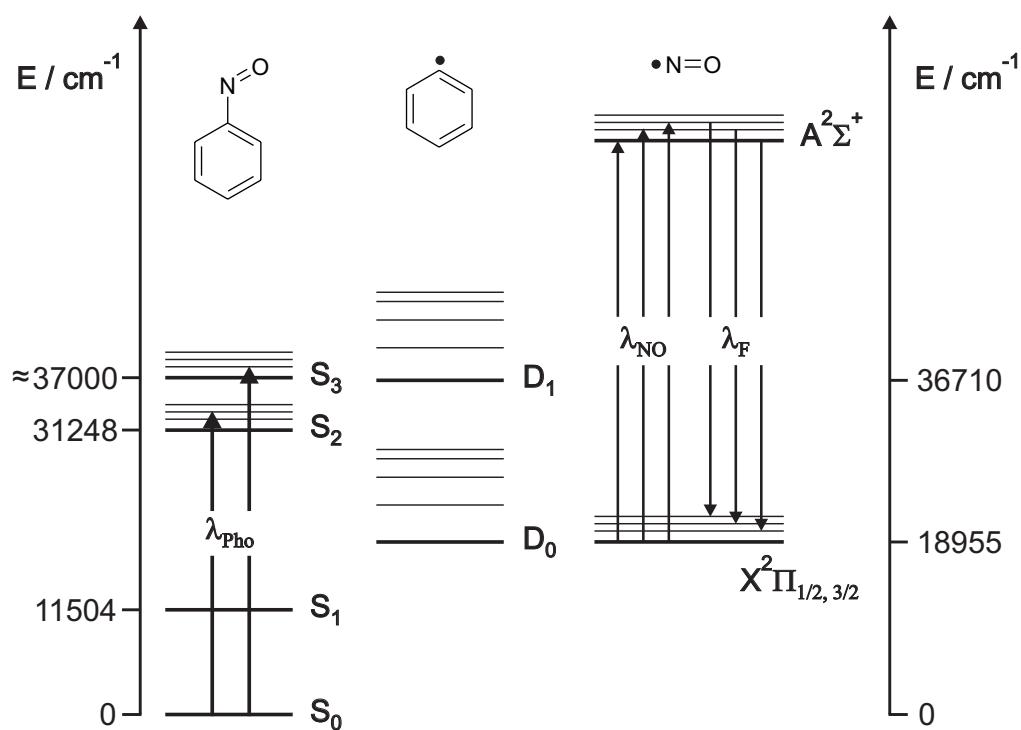


Abbildung 6.3: Schematische Darstellung der Energieniveaus in der Photodissoziation von Nitrosobenzol. Nach Anregung in den S_2 bzw. S_3 durch den Photolyselaser der Wellenlänge $\lambda_{\text{Pho}} = 290 \text{ nm}$ bzw. $\lambda_{\text{Pho}} = 266 \text{ nm}$ zerfällt Nitrosobenzol in ein Phenyl- und ein NO-Radikal, deren Grundzustände bei der Dissoziationsenergie von 18955 cm^{-1} aufgetragen sind. Das NO-Fragment wird auf dem $X^2\Pi_{1/2, 3/2}(v'' = 0) \rightarrow A^2\Sigma^+(v' = 0)$ -Übergang mit einem zweiten Laser der Wellenlänge λ_{NO} abgefragt.

Zum besseren Verständnis der nachfolgenden Abschnitte wird hier noch kurz auf einige spektroskopische Aspekte des NO-Radikals eingegangen: Stickstoffmonoxid besitzt im elektronischen Grundzustand die Elektronenkonfiguration:



Für kleine Rotationsquantenzahlen j beträgt die Spin-Bahn-Kopplungskonstante $A_{\text{SB}} = 124.2 \text{ cm}^{-1}$ [57]. Der elektronische Grundzustand wird durch die beiden Terme $X^2\Pi_{1/2}$ und $X^2\Pi_{3/2}$ beschrieben. Der elektronisch angeregte Zustand ist durch den Term $A^2\Sigma^+$ gegeben. Für die Einphotonenfluoreszenzanregungs-Spektroskopie wird sowohl für den $X^2\Pi_{1/2} \rightarrow A^2\Sigma^+$ als auch für den $X^2\Pi_{3/2} \rightarrow A^2\Sigma^+$ -Übergang ein P, Q und R-Zweig beobachtet. Für das rotierende NO-Molekül und $\Lambda \neq 0$ führt die Kopplung zwischen dem Elektronenspin und dem Bahndrehimpuls zu einer Aufspaltung der Termenergien, dem Λ -Splitting. Für kleine Rotationsquantenzahlen j liegt die Aufspaltung $\Lambda \approx 0.01 \text{ cm}^{-1}$ deutlich unter dem apparativen Auflösungsvermögen $B_A \approx 0.07 \text{ cm}^{-1}$. Für große Rotationsquantenzahlen können die beiden aus dem Λ -Splitting hervorgegangenen Terme mit der Symmetrienotation A' bzw. A'' bezeichnet werden. Im A' -Zustand liegt das π -Orbital, das das ungepaarte Elektron enthält, in der Rotationsebene, im A'' -Zustand senkrecht dazu [148]. Insgesamt ergeben sich für den $X^2\Pi_{1/2, 3/2} \rightarrow A^2\Sigma^+$ -Übergang 12 Zweige, von denen jeweils 4 Paare überlappen. Tabelle 6.1 gibt einen Überblick über die Zweige und die durch sie abgefragten Spin-Bahn- und Λ -Doublett-Zustände. In dieser Arbeit wird die Notation Z_j^{ab} für eine Linie mit Rotationsquantenzahl j in einem Zweig des Typs $Z \in (\text{P}, \text{Q}, \text{R})$ mit der Bezeichnung ab $\in (11, 12, 21, 22)$ verwendet.

Tabelle 6.1: Zusammenstellung der 12 Zweige für den $X^2\Pi_{1/2, 3/2} \rightarrow A^2\Sigma^+$ -Übergang und die durch sie abgefragten Spin-Bahn- und Λ -Doublett-Zustände.

| Zweig | Zustand | Λ |
|-----------------------------------|---------------|-----------|
| P ¹¹ | $^2\Pi_{1/2}$ | A' |
| Q ¹¹ + P ²¹ | $^2\Pi_{1/2}$ | A'' |
| R ¹¹ + Q ²¹ | $^2\Pi_{1/2}$ | A' |
| R ²¹ | $^2\Pi_{1/2}$ | A'' |
| P ¹² | $^2\Pi_{3/2}$ | A' |
| Q ¹² + P ²² | $^2\Pi_{3/2}$ | A'' |
| R ¹² + Q ²² | $^2\Pi_{3/2}$ | A' |
| R ²² | $^2\Pi_{3/2}$ | A'' |

6.3 Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

6.3.1 Die μ - v -Korrelation in der Photodissoziation

Die Untersuchung der Vektorkorrelationen in der Photodissoziation von Nitrosobenzol ist für die Aufklärung des Dissoziationsmechanismus von großer Bedeutung. Das Vorliegen oder die Abwesenheit einer Vektorkorrelation wird den direkten oder indirekten Mechanismus der Photodissoziation erhärten (siehe auch Abschnitt 6.1). Im allgemeinen sind vier Vektoren von Interesse [19, 52, 60]: Der Polarisationsvektor \mathbf{E}_{Pho} des Photolyselichts, der Vektor des Übergangsdipolmoments $\boldsymbol{\mu}$ des zu dissoziierenden Moleküls sowie der Geschwindigkeitsvektor \mathbf{v} und der Drehimpulsvektor \mathbf{J} des interessierenden Fragments. Für eine umfassende Darstellung aller möglichen Korrelationen sei auf [19, 60] verwiesen. In dieser Arbeit werden zwei Vektorkorrelation näher besprochen: Zunächst wird die Korrelation zwischen dem Übergangsdipolmomentvektor $\boldsymbol{\mu}_{\text{NB}}$ von Nitrosobenzol und dem Geschwindigkeitsvektor \mathbf{v}_{NO} des NO-Fragments untersucht. Anschließend wird auf die Korrelation zwischen dem Übergangsdipolmoment $\boldsymbol{\mu}_{\text{NB}}$ und dem Drehimpulsvektor \mathbf{J}_{NO} des NO-Fragments eingegangen (Abschnitt 6.3.2).

In Abb. 6.4 sind die Vektoren wiedergegeben, die in der $\boldsymbol{\mu}$ - \mathbf{v} -Korrelation von Bedeutung sind. Durch die Düsenstrahl-Expansion fliegen die Nitrosobenzol-Moleküle mit dem Geschwindigkeitsvektor \mathbf{v}_{NB} in y -Richtung. Die Moleküle sind durch den Vektor $\boldsymbol{\mu}_{\text{NB}}$ des Übergangsdipolmomentes charakterisiert. Der Photolyselaser ist durch seine Ausbreitungsrichtung \mathbf{k}_{Pho} und den senkrecht dazu liegenden Polarisationsvektor \mathbf{E}_{Pho} gekennzeichnet. In der Dipolnäherung [51] ist die Absorptionswahrscheinlichkeit P_{A} proportional zum quadrierten Produkt aus dem Polarisations- und Dipolvektor: $P_{\text{A}} \sim |\mathbf{E}_{\text{Pho}} \cdot \boldsymbol{\mu}_{\text{NB}}|^2$. Demzufolge werden bevorzugt diejenigen Nitrosobenzol-Moleküle das Anregungslight absorbieren, deren Übergangsdipolmoment $\boldsymbol{\mu}_{\text{NB}}$ parallel zum Polarisationsvektor \mathbf{E}_{Pho} orientiert ist. Damit ist das Übergangsdipolmoment $\boldsymbol{\mu}_{\text{NB}}$ zum Zeitpunkt der Anregung an das Laborkoordinatensystem geknüpft. Ein Verlust dieser $\mathbf{E}_{\text{Pho}}\text{-}\boldsymbol{\mu}_{\text{NB}}$ -Korrelation wird im Molekularstrahl ausschließlich durch Rotation des angeregten Moleküls vor der Dissoziation hervorgerufen. Intermolekulare Stöße sind im Bereich des freien Düsenstrahls nicht von Bedeutung. Nur wenn die Dissoziation erfolgt, bevor Rotationen die $\mathbf{E}_{\text{Pho}}\text{-}\boldsymbol{\mu}_{\text{NB}}$ -Korrelation zerstören können, ist der Nachweis einer anisotropen Verteilung der aus der Dissoziation stammenden Fragmente möglich. Im weiteren wird eine Photodissoziation, die schneller erfolgt als eine Molekülrotation, als instantane Dissoziation bezeichnet. In dieser Arbeit geschieht der Nachweis der Fragmentverteilung mit dem Abfragelaser, des-

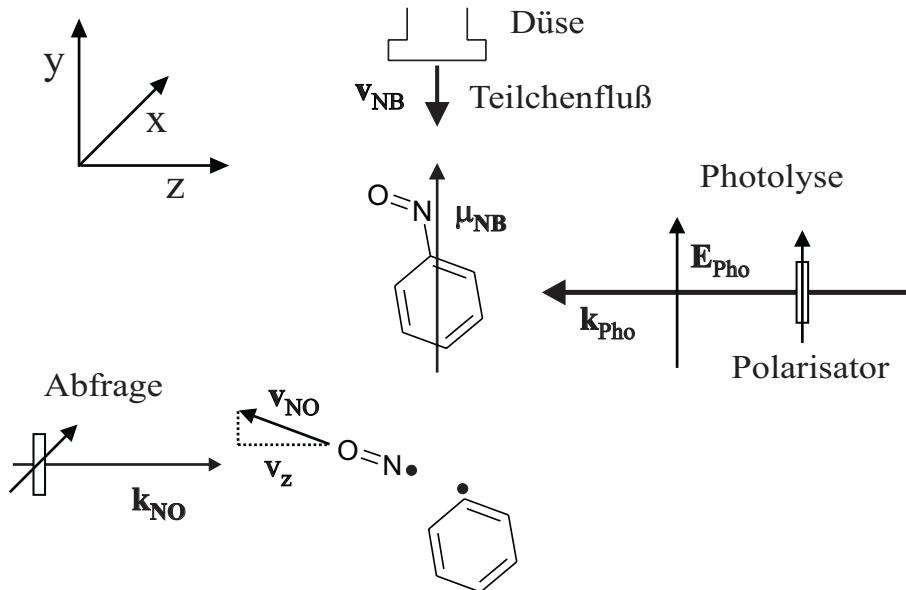


Abbildung 6.4: Schematische Darstellung des Experiments zur Ermittlung einer μ_{NB} - v_{NO} -Korrelation über das Dopplerprofil einer selektierten Rotationslinie von NO. Weitere Erläuterungen im Text.

sen Ausbreitungsvektor \mathbf{k}_{NO} antiparallel zum Richtungsvektor des Photolyseslasers \mathbf{k}_{Pho} gerichtet ist. Der Nachweis einer isotropen oder anisotropen Verteilung der Fragmente erfolgt über das Dopplerprofil einer selektierten Rotationslinie von NO. Dazu wird in dieser Arbeit das Fluoreszenzanregungsspektrum (siehe Abschnitt 2.2) der Linie aufgenommen. Vor der Präsentation der gemessenen Dopplerprofile soll hier noch kurz auf die zu erwartenden Linienprofile eingegangen werden.

Die Dopplerverschiebung Δ ist mit der Geschwindigkeitskomponente v_z entlang der Ausbreitungsrichtung des Abfragelasers \mathbf{k}_{NO} nach Gl. (6.1) korreliert:

$$\Delta = \omega_0 \cdot v_z / c \quad (6.1)$$

Dabei ist ω_0 die Mittenfrequenz des Rotationsübergangs und c die Lichtgeschwindigkeit. Das Dopplerprofil $D(\Delta)$ der Rotationslinie und die Verteilungsfunktion $p(v_z)$ der Geschwindigkeitskomponente v_z hängen über

$$D(\Delta) = p(\Delta c / \omega_0) \frac{c}{\omega_0} \quad (6.2)$$

zusammen. Für eine instantane Dissoziation mit nur einer Rückstoßgeschwindigkeit des NO-Fragments $v_{\text{NO}} = v_0$ wird in [73] folgender Ausdruck für die Geschwindigkeitsverteilung $p_0(v_z)$ parallel zu \mathbf{k}_{NO} angegeben:

$$p_0(v_z) = \frac{1}{v_0} \left[\frac{27}{8} \left(\cos^2 \alpha - \frac{1}{3} \right) \left(\cos^2 \beta - \frac{1}{3} \right) \left(\left(\frac{v_z}{v_0} \right)^2 - \frac{1}{3} \right) + \frac{1}{2} \right] \quad (6.3)$$

Dabei ist α der Winkel zwischen der Ausbreitungsrichtung des Abfrage- und der Polarisationsebene des Photolyselasers. In dieser Arbeit betrug α für alle Experimente 90° . Bei β handelt es sich um den Winkel zwischen dem Übergangsdipolmoment des dissozierten Moleküls (hier μ_{NB}) und dem relativen Geschwindigkeitsvektor der beiden Fragmente (hier \mathbf{v}_{NO}). In Abb. 6.5 sind die mit Gl. (6.3) zu erwartenden Profile für $\alpha = 0, \pi/2, \pi/4$ und die beiden Grenzfälle von β als durchgezogene Kurven dargestellt. Der Wert $\beta = 0$ bzw. $\beta = \pi/2$ korrespondiert zu einer sogenannten parallelen bzw. senkrechten Dissoziation. Man kann daraus erkennen, daß unabhängig vom Winkel β eine besonders eindeutige Unterscheidung der Dopplerprofile bei Durchführung zweier Experimente mit dem Winkel $\alpha = 0$ bzw. $\alpha = \pi/2$ möglich ist. Mit dem gegenwärtigen experimentellen Aufbau (siehe Abb. 3.1 in Abschnitt 3.1) ist der Fall $\alpha = 0$ aber nicht realisierbar, da der Strahl des Abfragelasers auf den Photomultiplier gerichtet werden müßte. In einem früheren Experiment wurde der Winkel $\alpha = \pi/4$ für eine Kontrollmessung verwirklicht [71]. Alle anderen in [71] und hier vorgestellten Messungen wurden mit $\alpha = \pi/2$ durchgeführt.

Erfolgt die Dissoziation zwar instantan, aber nicht mit einer scharfen Anfangsgeschwindigkeit v_0 , muß die Geschwindigkeitsverteilung $p(v_z)$ noch mit einer Verteilungsfunktion für die Anfangsgeschwindigkeit gefaltet werden. Wird dafür eine Boltzmann-Verteilung angenommen, erhält man das in [73] aufgeführte Ergebnis. Die mit dem FaltungsinTEGRAL simulierten Profile sind in Abb. 6.5 als gestrichelte Linien wiedergegeben. Die Hinzunahme der Verteilungsfunktion verwischt die sehr markanten Dopplerprofile für die instantane Dissoziation mit fester Anfangsgeschwindigkeit umso stärker, je größer ihre Breite ist. Nach wie vor ergibt sich die eindeutigste Aussage für einen bestimmten Winkel zwischen μ_{NB} und \mathbf{v}_{NO} aus dem Experiment mit dem Winkel $\alpha = 0$.

Liegt für die Photodissoziation von Nitrosobenzol keine Korrelation zwischen μ_{NB} und \mathbf{v}_{NO} vor oder wird die $\mathbf{E}_{\text{Pho}}\text{-}\mu_{\text{NB}}$ -Korrelation im angeregten Molekül durch eine Rotation zerstört, verteilen sich die Fragmente isotrop im Raum. Die Simulation der Verteilung $p_0(v_z)$ mit scharfer Anfangsgeschwindigkeit v_z führt in diesem Fall unabhängig vom experimentell festgelegten Winkel α zu einer Rechteckkurve. Erfolgt die Dissoziation mit einer angenommenen Boltzmann-Verteilung für die Anfangsgeschwindigkeit des Fragments, wird das Dopplerprofil für alle Winkel α durch eine Gaußkurve beschrieben.

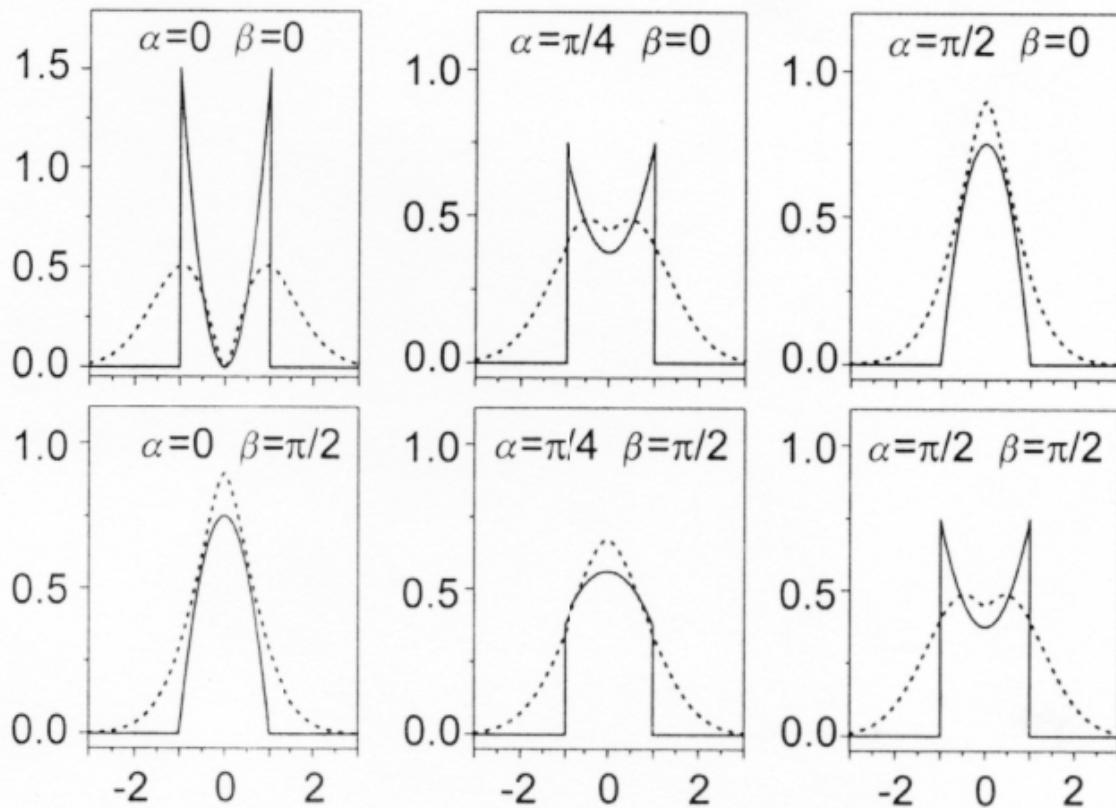


Abbildung 6.5: Simulierte Dopplerprofile für eine instantane Photodissoziation mit fester Anfangsgeschwindigkeit v_z des Fragments (durchgezogene Kurven, Gl.(6.3)) und mit einer Boltzmann-Verteilung der Anfangsgeschwindigkeiten (gestrichelte Kurven). Für den Winkel α zwischen der Ausbreitungsrichtung des Abfrage- und der Polarisationsrichtung des Photolyselasers sind die beiden Grenzfälle einer parallelen ($\mu \parallel \mathbf{v}$, $\beta = 0$) und einer senkrechten Dissoziation ($\mu \perp \mathbf{v}$, $\beta = \pi/2$) wiedergegeben (aus [73]).

Im weiteren sollen nun die Dopplerprofile vorgestellt und diskutiert werden, die für die NO-Fragmente aus der Photodissoziation von Nitrosobenzol bei den Photolysewellenlängen 290 und 266 nm erhalten wurden. Zunächst wurde eine Referenzmessung zur Charakterisierung der experimentellen Linienbreite durchgeführt. Dazu wurde reines NO in einer Düsenstrahlexpansion mit Helium als Trägergas präpariert und das Profil der Rotationslinie $R_{0.5}^{21}$ mit einem Etalon im Laserresonator aufgenommen. Es ist in Abb. 6.6 wiedergegeben. Zur Verbreiterung der Rotationslinie trägt im wesentlichen die für den Düsenstrahlkegel charakteristische Dopplerverbreiterung und die Laserlinienbreite bei. Die zur Fluoreszenzlebensdauer von NO ($\tau_{\text{NO}} = 410$ ns) gehörende homogene Linien-

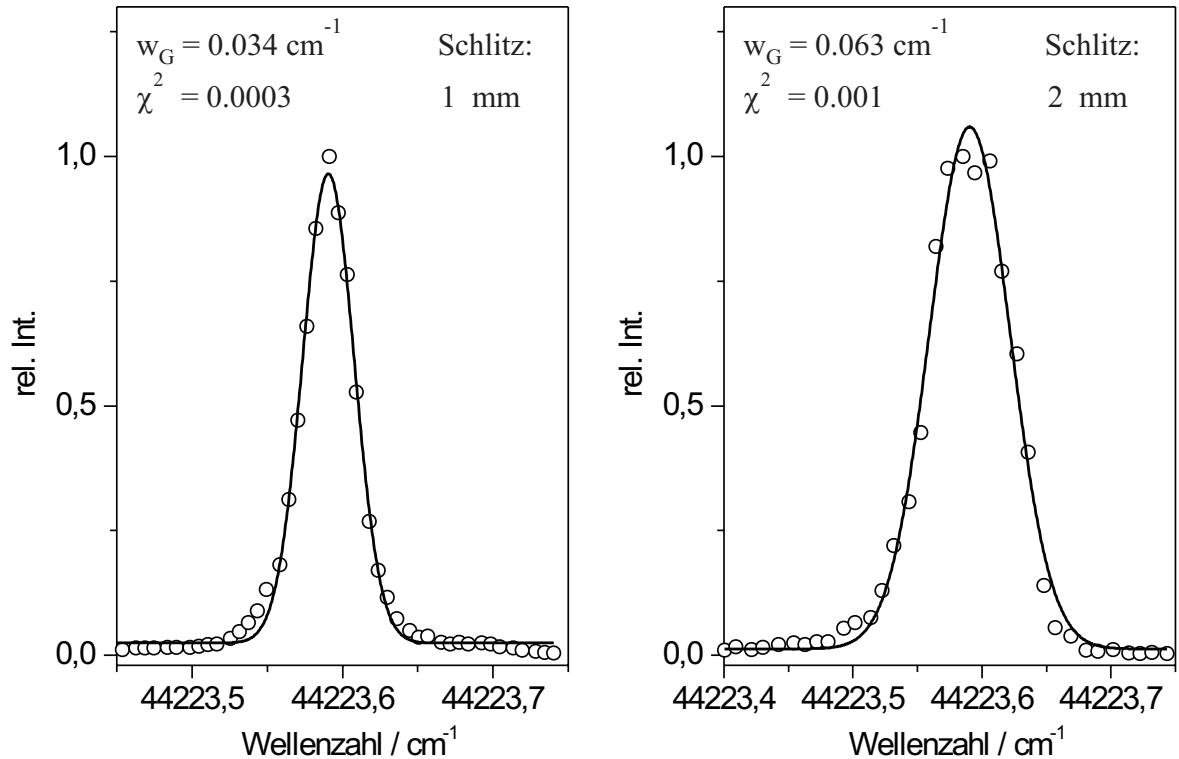


Abbildung 6.6: Mit einem Etalon im Laserresonator aufgenommenes Linienprofil der $R_{0,5}^{21}$ -Rotationslinie von NO in einer Heliumexpansion. Für beide Schlitzbreiten des Detektionssystems ist das experimentelle Profil (offene Kreise) durch ein Gaußprofil (durchgezogene Kurve) angepaßt und das Fitergebnis für die Breite w_G aufgeführt.

breite von $1.3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ spielt hier keine Rolle. Allerdings muß die zur Detektion des Fluoreszenzlichts verwendete Schlitzbreite des Detektionssystems (siehe Abschnitt 3.2) für die Referenzmessung und die Aufnahme der Linienprofile des NO-Fragments gleich groß sein. Wie aus Abb. 6.6 ersichtlich ist, kann die experimentelle Linienform der $R_{0,5}^{21}$ -Rotationslinie (offene Kreise) bei der Schlitzbreite 1 und 2 mm gut mit einer Gaußkurve (durchgezogene Linie) angepaßt werden. Die Fitkurve folgt der in Abschnitt 5.2 gegebenen Gl. (5.7) mit ω_0 als Zentrum der Gaußfunktion. Für die Schlitzbreite von 2 mm, die für alle nachfolgenden Messungen beibehalten wurde, beträgt die Breite der Gaußkurve $w_G = 2\sigma_{\text{Ref}} = 0.063 \text{ cm}^{-1}$ und die Halbwertsbreite (FWHM) $B_{\text{Ref}} = 0.074 \text{ cm}^{-1}$.

In den nachfolgenden Abbildungen 6.7–6.9 sind die Dopplerprofile einiger Rotationslinien für die Photolysewellenlängen 290 und 266 nm wiedergegeben. Im einzelnen handelt es sich dabei um die $P_{22,5}^{11}$ -Linie und vier Linien des $Q^{11} + P^{21}$ -Zweiges mit $j = 6,5, 12,5, 22,5$ und 29,5. Die experimentellen Kurven (offene Kreise) wurden durch Mittelung von

3 bis 5 Einzelmessungen erhalten. Letztere wurden mit einem Etalon im Laserresonator unter gleichen experimentellen Bedingungen aufgenommen. Die in jeder Abbildung oben rechts wiedergegebene Bezeichnung der Rotationslinien Z_j^{ab} entspricht der in Abschnitt 6.2 aufgeführten Nomenklatur. Für beide Photolysewellenlängen wurden die Dopplerprofile von zwei Linien aus dem P^{11} - und von vier Linien aus dem $Q^{11} + P^{21}$ -Zweig aufgenommen. Bei der Wellenlänge $\lambda_{\text{Pho}} = 290 \text{ nm}$ wurden drei und bei der Wellenlänge $\lambda_{\text{Pho}} = 266 \text{ nm}$ vier Linien des $R^{11} + Q^{21}$ -Zweiges vermessen. Die Rotationsquantenzahlen j der vermessenen Linien des $Q^{11} + P^{21}$ - und $R^{11} + Q^{21}$ -Zweiges sind 6.5, 12.5, 22.5 und 29.5. Im P^{11} -Zweig wurden Linien mit $j = 5.5$ und 22.5 vermessen, wobei die Linie $P_{5.5}^{11}$ mit der Linie $P_{12.5}^{11}$ überlappt.

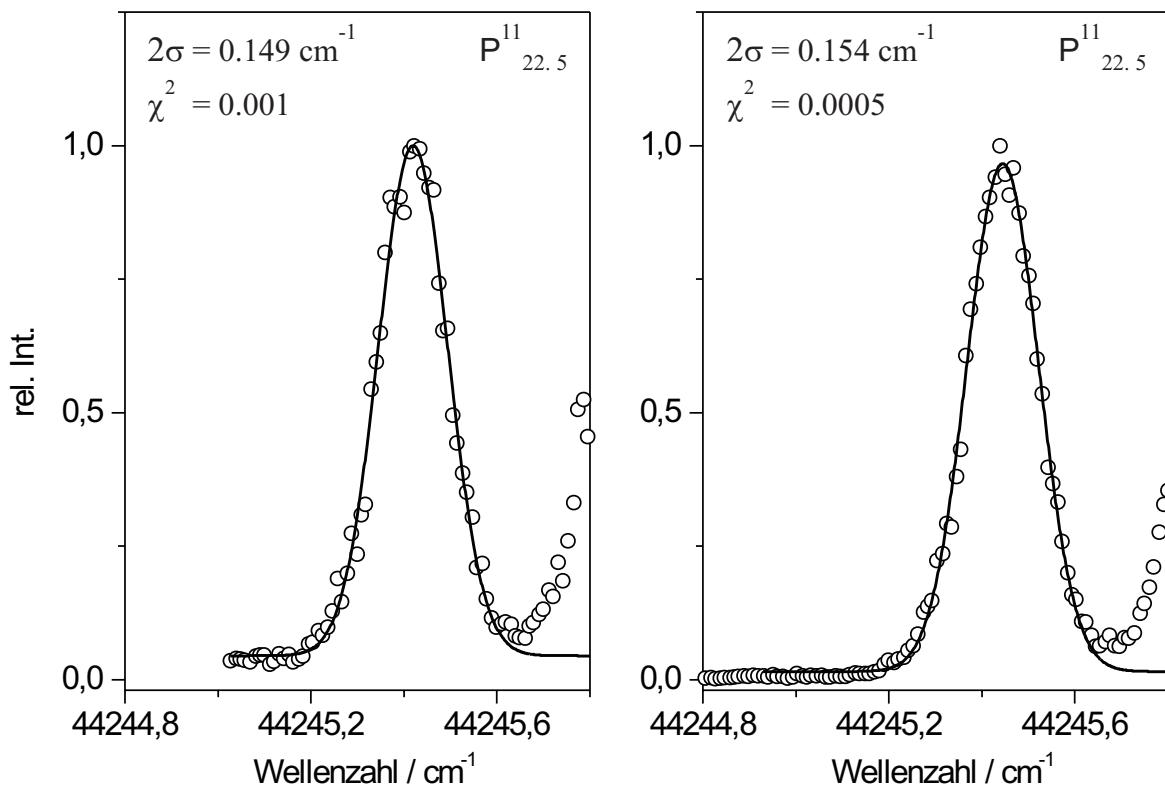


Abbildung 6.7: Für die Photolysewellenlänge $\lambda_{\text{Pho}} = 290 \text{ nm}$ (links) bzw. $\lambda_{\text{Pho}} = 266 \text{ nm}$ (rechts) aufgenommene Dopplerprofile (offene Kreise) und daran angepaßte Gaußkurven (durchgezogene Linien) der Rotationslinie $P_{22.5}^{11}$.

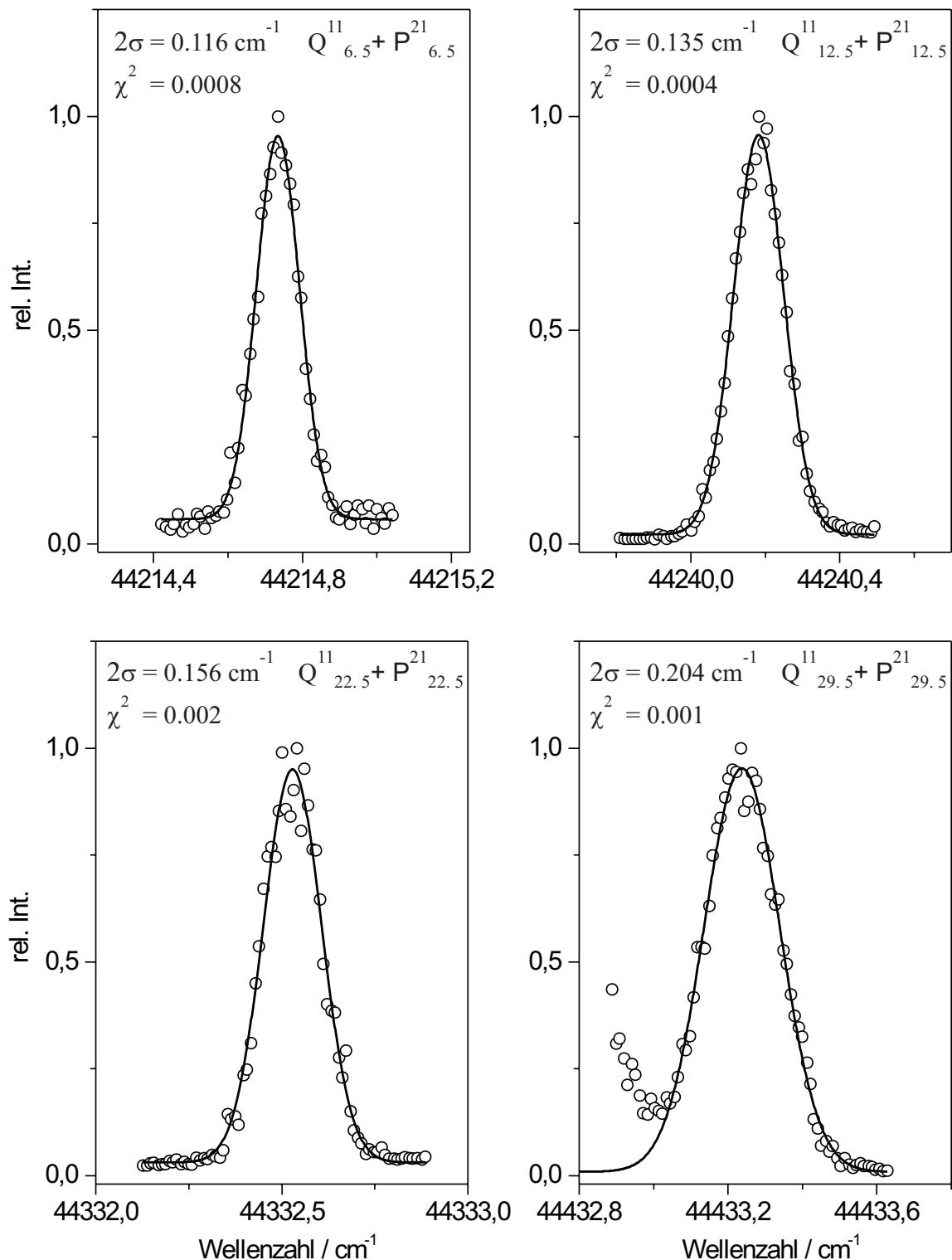


Abbildung 6.8: Für die Photolysewellenlänge $\lambda_{\text{Pho}} = 290 \text{ nm}$ aufgenommene Doppler-profile und daran angepaßte Gaußkurven der Rotationslinien $Q_j^{11} + P_j^{21}$ mit $j = 6.5, 12.5, 22.5, 29.5$.

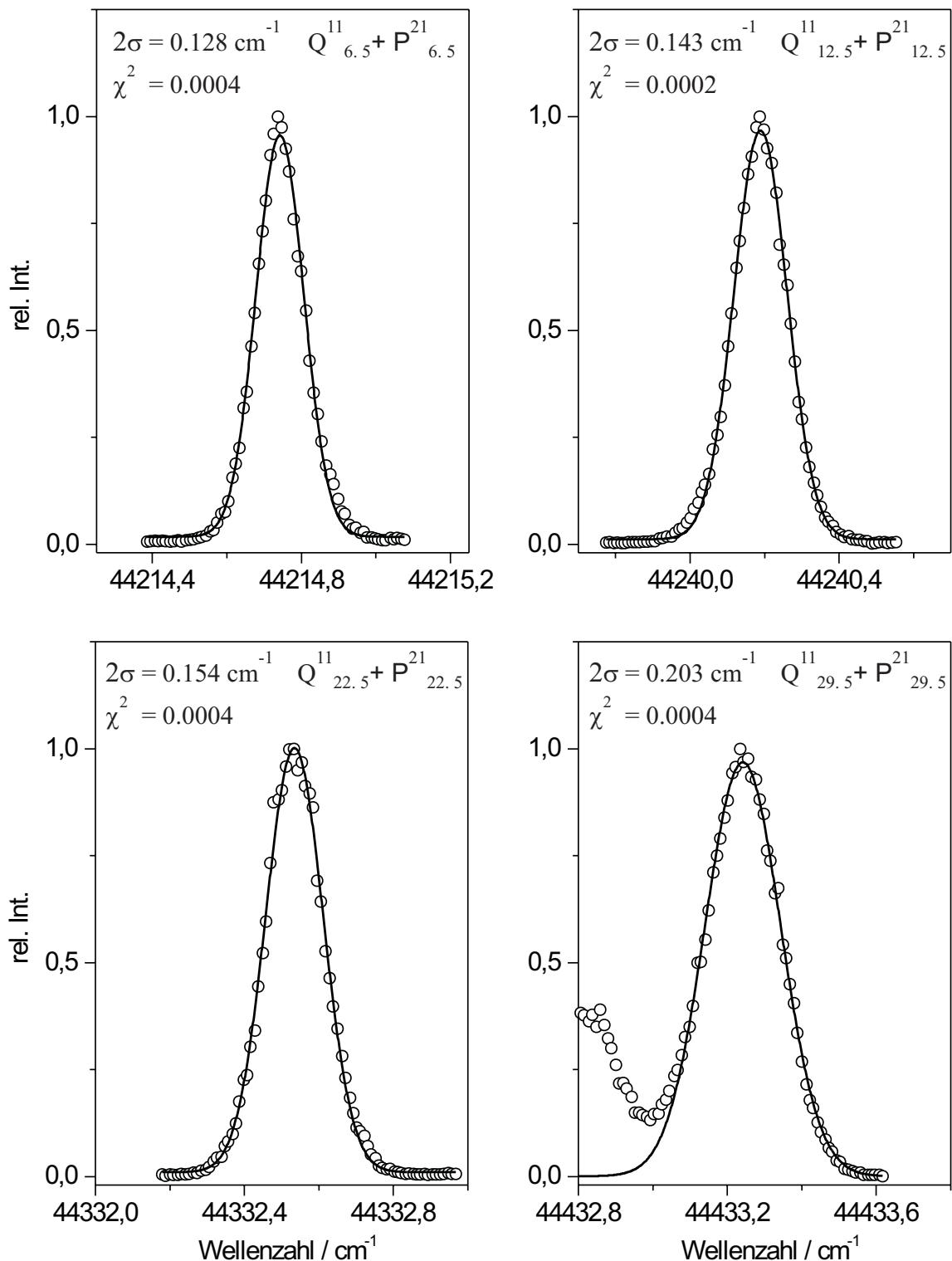


Abbildung 6.9: Für die Photolysewellenlänge $\lambda_{\text{Pho}} = 266 \text{ nm}$ aufgenommene Dopplerprofile und daran angepaßte Gaußkurven der Rotationslinien $Q_j^{11} + P_j^{21}$ mit $j = 6.5, 12.5, 22.5, 29.5$.

Tabelle 6.2: Linienbreiten 2σ der Gaußfits und daraus entfaltete Breiten $2\sigma_k$ in cm^{-1} für die Photolysewellenlänge $\lambda_{\text{Pho}} = 290 \text{ nm}$.¹⁾ Die Linie $P_{5.5}^{11}$ fällt mit $P_{12.5}^{11}$ zusammen.

| Quantenzahl j | Photolysewellenlänge $\lambda_{\text{Pho}} = 290 \text{ nm}$ | | | | | |
|-------------------|--|-------------|-----------------------|-------------|-----------------------|-------------|
| | P_j^{11} | | $Q_j^{11} + P_j^{21}$ | | $R_j^{11} + Q_j^{21}$ | |
| | 2σ | $2\sigma_k$ | 2σ | $2\sigma_k$ | 2σ | $2\sigma_k$ |
| 5.5 ¹⁾ | 0.149 | 0.135 | | | | |
| 6.5 | | | 0.116 | 0.097 | 0.116 | 0.097 |
| 12.5 | | | 0.135 | 0.119 | 0.143 | 0.128 |
| 22.5 | 0.149 | 0.135 | 0.156 | 0.143 | 0.149 | 0.135 |
| 29.5 | | | 0.204 | 0.194 | | |

Tabelle 6.3: Linienbreiten 2σ der Gaußfits und daraus entfaltete Breiten $2\sigma_k$ in cm^{-1} für die Photolysewellenlänge $\lambda_{\text{Pho}} = 266 \text{ nm}$.¹⁾ Die Linie $P_{5.5}^{11}$ fällt mit $P_{12.5}^{11}$ zusammen.

| Quantenzahl j | Photolysewellenlänge $\lambda_{\text{Pho}} = 266 \text{ nm}$ | | | | | |
|-------------------|--|-------------|-----------------------|-------------|-----------------------|-------------|
| | P_j^{11} | | $Q_j^{11} + P_j^{21}$ | | $R_j^{11} + Q_j^{21}$ | |
| | 2σ | $2\sigma_k$ | 2σ | $2\sigma_k$ | 2σ | $2\sigma_k$ |
| 5.5 ¹⁾ | 0.159 | 0.146 | | | | |
| 6.5 | | | 0.128 | 0.112 | 0.132 | 0.117 |
| 12.5 | | | 0.143 | 0.128 | 0.177 | 0.166 |
| 22.5 | 0.154 | 0.140 | 0.154 | 0.140 | 0.171 | 0.159 |
| 29.5 | | | 0.203 | 0.193 | 0.211 | 0.201 |

Alle hier präsentierten Linienprofile können mit vernünftigem Ergebnis mit einer Gaußkurve angepaßt werden. In jeder Abbildung ist links oben die Breite 2σ der Gaußkurve und der Fehler der Anpassung χ^2 aufgeführt. Für die Photolysewellenlänge $\lambda_{\text{Pho}} = 266 \text{ nm}$ sind die Fehler im allgemeinen kleiner, was auf das deutlich bessere Signal-zu-Rauschen Verhältnis der Messung zurückzuführen ist. Der Grund dafür liegt in der höheren Intensität des zur Verfügung stehenden Photolyselichts und der stärkeren Absorption von Nitrosobenzol bei 266 nm. Die Einstrahlung bei 290 bzw. 266 nm erfolgt

in die erste ($S_0 \rightarrow S_2$ -Übergang) bzw. zweite UV-Bande ($S_0 \rightarrow S_3$ -Übergang). Dem Gasphasenspektrum nach ist letztere im Bereich der Einstrahlung ca. dreimal so intensiv wie die erste UV-Bande (siehe Abb. 6.2). Die Dopplerprofile des NO-Fragments müssen mit dem Profil der Referenzmessung entfaltet werden, um die zusätzliche Dopplerverbreiterung zu erhalten. Da sowohl das Linienprofil der Referenzmessung als auch die in Abb. 6.7–6.9 dargestellten experimentellen Profile durch Gaußkurven angepaßt wurden, ergibt die Entfaltung nach Gl. (6.4) wieder eine Gaußkurve mit der korrigierten Breite $2\sigma_k$:

$$\sigma_k = \sqrt{\sigma^2 - \sigma_{\text{Ref}}^2} \quad (6.4)$$

In den Tabellen 6.2 und 6.3 sind die ermittelten Linienbreiten 2σ und $2\sigma_k$ für die in Abb. 6.7–6.9 dargestellten Rotationslinien zusammengefaßt. Aus den Einzelmessungen wird für die aufgeführten Linienbreiten $2\sigma_k$ bei $\lambda_{\text{Pho}} = 290$ nm (Tabelle 6.2) ein Fehler von ca. 12 %, bei $\lambda_{\text{Pho}} = 266$ nm (Tabelle 6.3) ein Fehler von ca. 6 % ermittelt.

Aus den Tabellen 6.2 und 6.3 ist zu erkennen, daß mit steigender Rotationsquantenzahl j die Breite der Linien innerhalb der $Q^{11} + P^{21}$ - und $R^{11} + Q^{21}$ -Rotationszweige zunimmt. Für den P^{11} -Zweig ist eine Aussage bezüglich der Veränderung der Linienbreite nicht möglich, da die $P_{5.5}^{11}$ - mit der $P_{12.5}^{11}$ -Linie zusammenfällt. Allerdings entspricht die Breite der Rotationslinie $P_{22.5}^{11}$ im Rahmen eines Fehlers von ca. 6 % den Breiten der Rotationslinien $Q_{22.5}^{11} + P_{22.5}^{21}$ für 290 und 266 nm und der $R_{22.5}^{11} + Q_{22.5}^{21}$ für 290 nm. Für $\lambda_{\text{Pho}} = 266$ nm ergibt sich bezüglich der $R_{22.5}^{11} + Q_{22.5}^{21}$ -Linie eine größere Abweichung (12 %). Bei $\lambda_{\text{Pho}} = 290$ nm sind die Linienbreiten im $Q^{11} + P^{21}$ - und $R^{11} + Q^{21}$ -Zweig bei gleichem j im Rahmen des Fehlers gleich groß. Hingegen ergeben sich bei $\lambda_{\text{Pho}} = 266$ nm für die $R_{12.5}^{11} + Q_{12.5}^{21}$ - und $R_{22.5}^{11} + Q_{22.5}^{21}$ -Linien deutlich größere Werte als für die korrespondierenden $Q_{12.5}^{11} + P_{12.5}^{21}$ - und $Q_{22.5}^{11} + P_{22.5}^{21}$ -Linien. Nur im $R^{11} + Q^{21}$ -Zweig sind die Linienbreiten bei der kleineren Photolysewellenlänge signifikant größer als bei der größeren Photolysewellenlänge. Die größte Differenz der korrigierten Linienbreiten innerhalb eines Zweiges ergibt sich für die $Q_{6.5}^{11} + P_{6.5}^{21}$ - und die $Q_{29.5}^{11} + P_{29.5}^{21}$ -Linie mit 0.097 cm^{-1} ($\lambda_{\text{Pho}} = 290$ nm).

Wie eingangs erwähnt, ist eine Gaußkurve für das Dopplerprofil zu erwarten, wenn sich die Fragmente isotrop im Raum ausbreiten und man eine Boltzmann-Verteilung für die Anfangsgeschwindigkeit des betrachteten Fragments annimmt. Die Verteilung hat für die interessierende Geschwindigkeitskomponente v_z folgende Form:

$$p(v_z) = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \exp\left(-\frac{mv_z^2}{2kT}\right) \quad (6.5)$$

Das Dopplerprofil (siehe Gl. (6.1) und (6.2)) wird dann durch Gl. (6.6) beschrieben:

$$D(\Delta) = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{mc^2\Delta^2}{2\omega_0^2 kT}\right) = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta^2}{2\sigma_k^2}\right) \quad (6.6)$$

Die Standardabweichung obiger Gaußkurve ist die korrigierte Breite σ_k . Aus dieser und der Mittenfrequenz ω_0 kann die Translationstemperatur T_{trans} des untersuchten Fragments berechnet werden:

$$T_{\text{trans}} = \frac{mc^2}{k} \cdot \frac{\sigma_k^2}{\omega_0^2} \quad (6.7)$$

Die mittlere Translationsgeschwindigkeit v_{trans} und die mittlere Translationsenergie E_{trans} des untersuchten Fragments, hier NO, ergibt sich zu:

$$v_{\text{trans}} = \sqrt{3} \cdot c \cdot \frac{\sigma_k}{\omega_0} \quad E_{\text{trans}} = \frac{1}{2} \cdot m \cdot v_{\text{trans}}^2 \quad (6.8)$$

Schließlich kann unter Einbeziehung der Impulserhaltung die mittlere Translationsenergie des anderen Fragments, hier des Phenylradikals, mit Gl. (6.9) berechnet werden:

$$E_{\text{trans}}^{\text{Phe}} = E_{\text{trans}}^{\text{NO}} \cdot \frac{m_{\text{NO}}}{m_{\text{Phen}}} \quad (6.9)$$

In den Tabellen 6.4 und 6.5 sind die korrigierten Linienbreiten σ_k und Mittenfrequenzen ω_0 der Gaußfits und die mit Gl. (6.7)–(6.9) berechneten Translationstemperaturen T_{trans} , Translationsgeschwindigkeiten v_{trans} sowie Translationsenergien $E_{\text{trans}}^{\text{NO}}$ für das NO- und das Phenyl-Fragment ($E_{\text{trans}}^{\text{Phe}}$) für $\lambda_{\text{Pho}} = 290$ und $\lambda_{\text{Pho}} = 266$ nm aufgeführt. Entsprechend der Zunahme der Linienbreiten in den $Q^{11} + P^{21}$ - und $R^{11} + Q^{21}$ -Rotationszweigen steigen die Temperatur-, Geschwindigkeits- und Energiewerte mit zunehmendem j an. Die kleinsten Werte werden für die $Q_{6.5}^{11} + P_{6.5}^{21}$ -Linie ($\lambda_{\text{Pho}} = 290$ nm) und die größten für die $R_{29.5}^{11} + Q_{29.5}^{21}$ -Linie ($\lambda_{\text{Pho}} = 266$ nm) gefunden.

Tabelle 6.4: Zusammenstellung der korrigierten Linienbreiten σ_k und Mittenfrequenzen ω_0 und daraus errechnete Werte für T_{trans} , v_{trans} , $E_{\text{trans}}^{\text{NO}}$, $E_{\text{trans}}^{\text{Phe}}$ bei $\lambda_{\text{Pho}} = 290 \text{ nm}$. Aus den Fehlern der Linienbreiten wird für die Geschwindigkeiten ein Fehler von 12 %, für die Temperaturen und Energien ein Fehler von 24 % ermittelt.

| Photolysewellenlänge $\lambda_{\text{Pho}} = 290 \text{ nm}$ | | | | | | |
|--|---------------------------|---------------------------|-----------------------------|--|---|--|
| Linie | σ_k/cm^{-1} | ω_0/cm^{-1} | $T_{\text{trans}}/\text{K}$ | $v_{\text{trans}}/\frac{\text{m}}{\text{s}}$ | $E_{\text{trans}}^{\text{NO}}/\text{cm}^{-1}$ | $E_{\text{trans}}^{\text{Phe}}/\text{cm}^{-1}$ |
| $P_{22.5}^{11}$ | 0.068 | 44245.42 | 761 | 794 | 793 | 309 |
| $Q_{6.5}^{11} + P_{6.5}^{21}$ | 0.049 | 44214.73 | 395 | 572 | 412 | 160 |
| $Q_{12.5}^{11} + P_{12.5}^{21}$ | 0.060 | 44240.18 | 592 | 701 | 618 | 241 |
| $Q_{22.5}^{11} + P_{22.5}^{21}$ | 0.071 | 44332.53 | 843 | 836 | 879 | 342 |
| $Q_{29.5}^{11} + P_{29.5}^{21}$ | 0.097 | 44433.24 | 1549 | 1133 | 1615 | 629 |
| $R_{6.5}^{11} + Q_{6.5}^{21}$ | 0.049 | 44242.48 | 396 | 573 | 412 | 161 |
| $R_{12.5}^{11} + Q_{12.5}^{21}$ | 0.064 | 44291.82 | 680 | 751 | 709 | 276 |
| $R_{22.5}^{11} + Q_{22.5}^{21}$ | 0.067 | 44423.61 | 748 | 787 | 780 | 304 |

Tabelle 6.5: Zusammenstellung der korrigierten Linienbreiten σ_k und Mittenfrequenzen ω_0 und daraus errechnete Werte für T_{trans} , v_{trans} , $E_{\text{trans}}^{\text{NO}}$, $E_{\text{trans}}^{\text{Phe}}$ bei $\lambda_{\text{Pho}} = 266 \text{ nm}$. Aus den Fehlern der Linienbreiten wird für die Geschwindigkeiten ein Fehler von 6 %, für die Temperaturen und Energien ein Fehler von 12 % ermittelt.

| Photolysewellenlänge $\lambda_{\text{Pho}} = 266 \text{ nm}$ | | | | | | |
|--|---------------------------|---------------------------|-----------------------------|--|---|--|
| Linie | σ_k/cm^{-1} | ω_0/cm^{-1} | $T_{\text{trans}}/\text{K}$ | $v_{\text{trans}}/\frac{\text{m}}{\text{s}}$ | $E_{\text{trans}}^{\text{NO}}/\text{cm}^{-1}$ | $E_{\text{trans}}^{\text{Phe}}/\text{cm}^{-1}$ |
| $P_{22.5}^{11}$ | 0.070 | 44245.44 | 819 | 824 | 854 | 333 |
| $Q_{6.5}^{11} + P_{6.5}^{21}$ | 0.056 | 44214.74 | 521 | 658 | 544 | 212 |
| $Q_{12.5}^{11} + P_{12.5}^{21}$ | 0.064 | 44240.19 | 682 | 752 | 711 | 277 |
| $Q_{22.5}^{11} + P_{22.5}^{21}$ | 0.070 | 44332.53 | 818 | 824 | 854 | 332 |
| $Q_{29.5}^{11} + P_{29.5}^{21}$ | 0.097 | 44433.24 | 1537 | 1129 | 1603 | 624 |
| $R_{6.5}^{11} + Q_{6.5}^{21}$ | 0.058 | 44242.46 | 562 | 682 | 586 | 228 |
| $R_{12.5}^{11} + Q_{12.5}^{21}$ | 0.083 | 44291.82 | 1142 | 973 | 1191 | 464 |
| $R_{22.5}^{11} + Q_{22.5}^{21}$ | 0.080 | 44423.63 | 1042 | 929 | 1086 | 423 |
| $R_{29.5}^{11} + Q_{29.5}^{21}$ | 0.101 | 44552.17 | 1662 | 1174 | 1733 | 675 |

Die experimentellen Ergebnisse deuten auf eine Korrelation zwischen dem Freiheitsgrad der Rotation und der Translation für das untersuchte NO-Fragment hin. Je größer die Rotationsquantenzahl j und damit die Rotationsenergie $E_{\text{rot}}(j)$, desto größer die Translationsenergie $E_{\text{trans}}(j)$, -geschwindigkeit $v_{\text{trans}}(j)$ und -temperatur $T_{\text{trans}}(j)$. Eine Auftragung der Translationsenergien $E_{\text{trans}}(j)$ gegen die Rotationsenergien $E_{\text{rot}}(j)$ ist in Abb. 6.10 für die $Q^{11} + P^{21}$ - und $R^{11} + Q^{21}$ -Linien bei $\lambda_{\text{Pho}} = 290 \text{ nm}$ und $\lambda_{\text{Pho}} = 266 \text{ nm}$ wiedergegeben. Bei beiden Photolyseenergien ist ein etwa gleich großer Anstieg der Translations- und Rotationsenergien mit steigendem j zu erkennen.

Eine Korrelation zwischen der Rotations- und Translationsenergie des NO-Fragments ist bei Betrachtung der bisherigen Ergebnisse zum Dissoziationsmechanismus eigentlich unerwartet. Die im letzten Abschnitt 6.3.3 diskutierten Ergebnisse zur Rotationsbesetzung und die in [71] veröffentlichte Untersuchung deuten auf einen indirekten Dissoziationsmechanismus mit statistischer Umverteilung der Anregungsenergie auf die verschiedenen Freiheitsgrade der Rotation, Schwingung und Translation der Fragmente hin. Demzufolge wäre eine Korrelation zwischen der Rotations- und Translationsenergie schwer vorstellbar. Es soll deshalb die Datengrundlage diskutiert werden, die zur Feststellung dieser Abhängigkeit geführt hat. Die Berechnung der in Tabelle 6.4 und 6.5 aufgeführten Werte für die Translationsenergien, -geschwindigkeiten und -temperaturen gehen davon aus, daß die Zunahme der korrigierten Linienbreiten σ_k allein auf eine zusätzliche Dopplerverbreiterung der überlappenden Rotationslinien zurückzuführen sind. Diese Annahme ist für zunehmende Rotationsquantenzahlen j nur noch bedingt erfüllt. Der Grund liegt in den Termenergien der überlappenden Rotationszweige. So gehen die Q^{11} - bzw. P^{21} -Linien des $Q^{11} + P^{21}$ -Zweiges zwar von der selben Λ -Dublett Komponente des $X^2\Pi_{1/2}$ -Grundzustandes aus (siehe Abschnitt 6.2), sie enden aber in den sogenannten F_1 - bzw. F_2 -Termen des angeregten elektronischen $A^2\Sigma^+$ -Zustandes von NO. Die Aufspaltung der beiden Terme ist eine Konsequenz der Wechselwirkung zwischen Elektronenspin und Molekülrotation. Im $A^2\Sigma^+$ -Zustand von NO, der durch den Hundschen Kopplungsfall (b) beschrieben wird, sei K die Quantenzahl des gesamten Bahndrehimpulses und γ die Aufspaltungskonstante für die F_1 - und F_2 -Terme. Unter Vernachlässigung von Zentrifugalkorrekturen haben die beiden Rotationsterme für eine gegebene Bahndrehimpulsquantenzahl K folgende Energien [57, 148]:

$$F_1(K) = B_v K(K+1) + 1/2\gamma K \quad (6.10)$$

$$F_2(K) = B_v K(K+1) - 1/2\gamma(K+1) \quad (6.11)$$

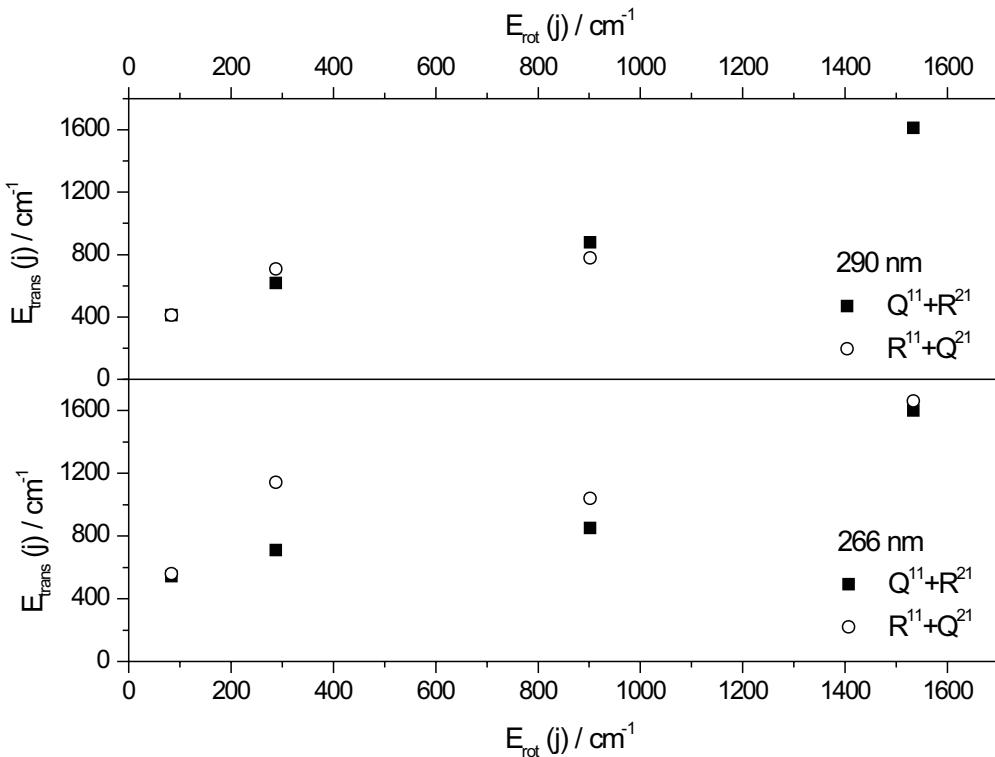


Abbildung 6.10: Auftragung der aus den Linienbreiten der Dopplerprofile berechneten Translationsenergien $E_{\text{trans}}(j)$ gegen die Rotationsenergien $E_{\text{rot}}(j)$ für die $Q^{11} + P^{21}$ - und $R^{11} + Q^{21}$ -Linien bei $\lambda_{\text{Pho}} = 290 \text{ nm}$ bzw. $\lambda_{\text{Pho}} = 266 \text{ nm}$.

Der energetische Unterschied nimmt also linear mit K zu:

$$F_2(K) - F_1(K) = -\gamma(K + 1/2) \quad (6.12)$$

Der Zahlenwert der Aufspaltungskonstante γ wird in der Literatur sehr unterschiedlich angegeben. Er beträgt je nach Auswerteverfahren und Berücksichtigung von Kopplungsbeiträgen aus verschiedenen elektronischen Zuständen des NO zwischen $-1.25 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ [43] und $-6.82 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ [130]. Aus der gleichzeitigen Messung eines Ein- und Zweitphotonen-Fluoreszenzanregungsspektrums von NO wurde für $K = 13$ ein Wert von $(-2.9 \pm 0.2) \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ [139] gefunden. Letzterer soll als direkt gemessener, experimenteller Wert für die weitere Betrachtung herangezogen werden. Für die Rotationsquantenzahlen $j = 6.5$ ($K = 6$) bzw. $j = 29.5$ ($K = 29$) ergibt die Rechnung eine Aufspaltung von 0.019 bzw. 0.086 cm^{-1} . Die Q^{11} - bzw. P^{21} -Linien des $Q^{11} + P^{21}$ -Zweiges sind für $j = 6.5$ und der Annahme einer Aufspaltung von 0.019 cm^{-1} mit der experimentellen Auflösung von $2\sigma_{\text{Ref}} = 0.063 \text{ cm}^{-1}$ nicht getrennt voneinander beobachtbar.

Die Linienbreite $2\sigma_k$ ist demnach die um die experimentelle Auflösung korrigierte Breite der Einhüllenden der überlappenden Q^{11} - bzw. P^{21} -Linien, die nur geringfügig schmäler sein können. Dies gilt unabhängig vom Intensitätsverhältnis der beiden überlappenden Linien, das sich aus ihren Übergangswahrscheinlichkeiten (Hönl-London-Faktoren, Abschnitt 6.3.3) ergibt. So beträgt die korrigierte Linienbreite der $Q_{6.5}^{11} + P_{6.5}^{21}$ -Rotationslinie $2\sigma_k = 0.112 \text{ cm}^{-1}$ ($\lambda_{\text{Pho}} = 266 \text{ nm}$). Bei einer Aufspaltung von 0.019 cm^{-1} wären zwei angenommene, gleich breite Linien, je nach Intensitätsverhältnis ca. 3 – 5 % schmäler. Für $j = 29.5$ würden die Q^{11} - bzw. P^{21} -Linien um 0.086 cm^{-1} auseinanderrücken. Die Linienbreite $2\sigma_k$ wäre wieder die Einhüllende der beiden überlappenden Rotationslinien. Wie Simulationen mit zwei Gaußkurven der Breite $2\sigma = 0.1 \text{ cm}^{-1}$ im Abstand von 0.086 cm^{-1} zeigen, hat die resultierende Einhüllende je nach Intensitätsverhältnis der einzelnen Kurven eine Breite von $2\sigma \leq 0.14 \text{ cm}^{-1}$. Für den $Q^{11} + P^{21}$ -Zweig und $\lambda_{\text{Pho}} = 266 \text{ nm}$ kann die Zunahme der Linienbreite $2\sigma_k$ von 0.112 cm^{-1} ($j = 6.5$) nach 0.193 cm^{-1} ($j = 29.5$) durch das Anwachsen der Termaufspaltung von 0.019 nach 0.086 cm^{-1} circa zur Hälfte erklärt werden. Für die Photolysewellenlänge $\lambda_{\text{Pho}} = 290 \text{ nm}$ und die Linienbreiten der $R^{11} + Q^{21}$ -Zweige ergibt sich ein analoges Ergebnis. Bei Annahme einer größeren Aufspaltungskonstante γ würden die Termenergien und folglich die überlappenden Linien noch weiter aufgespalten werden. Allerdings unterscheiden sich die Hönl-London-Faktoren der überlappenden Rotationszweige für großes j stärker als für kleines j . Demzufolge sollte der Effekt der Spin-Rotationsaufspaltung bei kleinem j und ähnlich intensiven Linien stärker in Erscheinung treten. Gegen eine starke Verbreiterung der Rotationslinien durch die Spin-Rotationsaufspaltung sprechen aber auch die korrigierten Linienbreiten der $P_{22.5}^{11}$ -Rotationslinie, die keiner Aufspaltung unterliegt. Ein Vergleich der Linienbreiten zwischen P^{11} , $Q^{11} + P^{21}$ - und $R^{11} + Q^{21}$ -Linien ist sinnvoll, da die als Meßgröße herangezogene Dopplerverbreiterung nicht durch die Auswahlregeln der spektroskopierten Übergänge beeinflußt wird. Bei $\lambda_{\text{Pho}} = 290 \text{ nm}$ ist die Breite $2\sigma_k$ mit 0.135 cm^{-1} im Rahmen des Fehlers genauso groß wie die Breite der $Q_{22.5}^{11} + P_{22.5}^{21}$ - und $R_{22.5}^{11} + Q_{22.5}^{21}$ -Linie. Auch bei $\lambda_{\text{Pho}} = 266 \text{ nm}$ ist dies für die $Q_{22.5}^{11} + P_{22.5}^{21}$ -Linie der Fall, nur die $R_{22.5}^{11} + Q_{22.5}^{21}$ ist mit $2\sigma_k = 0.159 \text{ cm}^{-1}$ deutlich breiter.

Die in den Tabellen 6.2 und 6.3 mit steigendem j zu erkennende Zunahme der Linienbreiten innerhalb des $Q^{11} + P^{21}$ - und $R^{11} + Q^{21}$ -Zweiges können teilweise durch die Zunahme der Termaufspaltung des $A^2\Sigma^+$ -Zustandes erklärt werden. Der Anstieg der Linienbreiten der Dopplerprofile wäre folglich nicht ausschließlich auf die Zunahme der mittleren Translationsgeschwindigkeit der NO-Fragmente mit steigender Rotationsquanzenzahl zurückzuführen. Damit ergibt sich für die NO-Fragmente in gewissem Umfang

eine Korrelation der Translationstemperatur, -geschwindigkeit und -energie mit der Rotationsenergie. Die Korrelation wird allerdings umso kleiner, je größer die Verbreiterung der Dopplerprofile durch die beschriebene Aufspaltung der Termenergien oder bisher nicht berücksichtigte Effekte ist.

In einer früheren Arbeit [71] wurden die Linienprofile der $Q_{17.5}^{11} + P_{17.5}^{21}$ und $R_{17.5}^{11} + Q_{17.5}^{21}$ -Rotationslinie des aus der Photodissoziation stammenden NO-Fragments bei der Photolysewellenlänge $\lambda_{\text{Pho}} = 255$ nm aufgenommen. Bei der selben experimentellen Geometrie mit antiparallelem Photolyse- und Abfragelaser ($\alpha = \pi/2$) wurden Messungen mit paralleler bzw. senkrechter Orientierung der Abfrage- zur Photolysepolarisation durchgeführt. Die aus den beiden Polarisationsrichtungen errechnete mittlere Breite σ_k für die $Q_{17.5}^{11} + P_{17.5}^{21}$ -Linie ist 0.083cm^{-1} und für die $R_{17.5}^{11} + Q_{17.5}^{21}$ -Linie 0.082cm^{-1} . In dieser Arbeit wird für die $Q_{22.5}^{11} + P_{22.5}^{21}$ -Linie bei beiden Photolysewellenlängen ein ca. 20 % niedrigerer Wert gefunden. Dasselbe gilt für die $R_{22.5}^{11} + Q_{22.5}^{21}$ -Rotationslinie bei $\lambda_{\text{Pho}} = 290$ nm. Bei $\lambda_{\text{Pho}} = 266$ nm erreicht die Breite σ_k mit 0.080cm^{-1} fast den Wert der $R_{17.5}^{11} + Q_{17.5}^{21}$ -Linie aus [71]. Ob die schmäleren Linien dieser Arbeit auf die größere Photolysewellenlänge zurückgeführt werden können ist fraglich, da sich nur im $R^{11} + Q^{21}$ -Zweig signifikant größere Linienbreiten bei kleinerer Photolysewellenlänge (266 nm) ergeben. Für beide Photolysewellenlängen könnte ein Teil der Abweichung durch den Fehler der Linienbreiten erklärt werden, der für $\lambda_{\text{Pho}} = 290$ nm bzw. $\lambda_{\text{Pho}} = 266$ nm 12 % bzw. 6 % beträgt und in [73] zu 5 % abgeschätzt wurde. Vermutlich ist der größte Teil der Abweichung aber darauf zurückzuführen, daß in [71] ohne Schlitzblende zur Beschneidung des Fluoreszenzlichts gearbeitet wurde, wohingegen in dieser Untersuchung alle Experimente mit einer Schlitzbreite von 2 mm durchgeführt wurden.

Eine Bestätigung der in dieser Arbeit untersuchten Linienprofile (siehe Abb. 6.7–6.9) ergibt sich aus den in [71, 73] veröffentlichten Dopplerprofilen der $Q_{17.5}^{11} + P_{17.5}^{21}$ - und $R_{17.5}^{11} + Q_{17.5}^{21}$ -Rotationslinie. Bei der Photolysewellenlänge $\lambda_{\text{Pho}} = 255$ nm konnten die Dopplerprofile für die experimentelle Geometrie mit antiparallelem Photolyse- und Abfragelaser ($\alpha = \pi/2$) gut mit einer Gaußkurve angepaßt werden. Dies war bei der $Q_{17.5}^{11} + P_{17.5}^{21}$ -Linie auch für die Geometrie mit $\alpha = \pi/4$ der Fall. Allerdings wurde die Messung ohne Etalon im Laserresonator mit größerer Laserlinienbreite ($2\sigma_{\text{Ref}} = 0.22\text{ cm}^{-1}$) durchgeführt. Da sich bei Vorliegen einer $\mu_{\text{NB}}\text{-}\mathbf{v}_{\text{NO}}$ -Korrelation ein unterschiedliches Profil für die beiden experimentellen Geometrien mit $\alpha = \pi/2$ und $\alpha = \pi/4$ ergeben sollte (siehe Abb. 6.5), deutet das Auffinden eines Gaußprofils für beide Geometrien auf die Abwesenheit einer $\mu_{\text{NB}}\text{-}\mathbf{v}_{\text{NO}}$ -Korrelation hin. Auch in dieser Arbeit können die Dopplerprofile aller untersuchten Rotationslinien bei beiden Photolysewellenlängen durch ein

Gaußprofil angepaßt werden. Für die $P_{22,5}^{11}$ -Linie ist eine eventuelle Beeinträchtigung des Dopplerprofils durch eine Spin-Rotationsaufspaltung, wie sie im $Q^{11}+P^{21}$ und $R^{11}+Q^{21}$ -Zweig auftritt (siehe oben), nicht möglich. Da das Dopplerprofil unabhängig vom Rotationszweig ist und es sich bei der $P_{22,5}^{11}$ -Linie definitiv um eine einzige Linie handelt, kann eine Abweichung der Linioprofile von einem Gaußprofil auf der Basis der in dieser Arbeit verwendeten experimentellen Linienbreite $2\sigma_{\text{Ref}} = 0.063 \text{ cm}^{-1}$ und der experimentellen Fehler ausgeschlossen werden. Diese Befunde stehen im Widerspruch zu den in [61] veröffentlichten Ergebnissen, wo aus TOFMS-Messungen bei $\lambda_{\text{Pho}} = 266 \text{ nm}$ ein Anisotropieparameter $\beta = -0.64$ ($-1 \leq \beta \leq 2$) gefunden wurde. Ein Wert von 2 bzw. -1 entspricht einem Winkel von 0° (parallele Dissoziation) bzw. $\pi/2$ (senkrechte Dissoziation) zwischen dem Übergangsdipolmoment μ_{NB} und \mathbf{v}_{NO} . Die Dissoziation von Nitrosobenzol mit einer $\mu_{\text{NB}}\text{-}\mathbf{v}_{\text{NO}}$ -Korrelation sollte sich in einer anisotropen Verteilung der NO-Fragmente äußern. Das für $\beta = -0.64$ und die experimentelle Geometrie dieser Arbeit ($\alpha = \pi/2$) zu erwartende Dopplerprofil hat im Bereich des Zentrums, je nach Breite der Verteilung für die Anfangsgeschwindigkeit des NO-Fragments, ein mehr oder minder stark ausgeprätes Minimum. Ein Minimum im Zentrum der Dopplerprofile wird in dieser Arbeit aber nicht beobachtet. Dieser Befund deutet auf eine Dissoziation hin, die mit keiner oder einer wesentlich kleineren als der in [61] angegebenen Anisotropie in der räumlichen Verteilung der Fragmente einhergeht.

Die hier vorgestellten Ergebnisse zur räumlichen Verteilung der Fragmente belegen einen Dissoziationsmechanismus, bei dem die zugeführte Anregungsenergie statistisch auf die Fragmente verteilt wird und diese sich isotrop mit einer Boltzmann-Verteilung der Anfangsgeschwindigkeiten ausbreiten. Eine endgültige Klärung zu der Frage der räumlichen Verteilung des NO-Fragments in der Photodissoziation von Nitrosobenzol wird sich aus einer Untersuchung mit einem sensitiven Ion-Imaging-System ergeben, die gegenwärtig in Arbeit ist.

6.3.2 Die μ -J-Korrelation in der Photodissoziation

Die Korrelation zwischen dem Übergangsdipolmoment μ des dissozierten Moleküls und dem Drehimpulsvektor \mathbf{J} eines betrachteten Fragments wird als Alignment bezeichnet [50, 132]. Es kann über die Polarisationsabhängigkeit der Intensität von Rotationslinien bestimmt werden. Die für diese Korrelation wesentlichen Vektoren sind in Abb. 6.11 dargestellt. Die Anordnung mit antiparallelem Photolyse- und Abfragelaser entspricht der Anordnung zur Untersuchung der räumlichen Verteilung der Fragmente in dieser Arbeit (Abschnitt 6.3.1). Der wesentliche Unterschied besteht darin, daß die Polarisationsrichtung \mathbf{E}_{Pho} des Photolyseslasers mit einem Polarisationsdreher gedreht werden kann. Die Abfrage erfolgt mit einer in der x-z-Ebene liegenden Abfragepolarisation \mathbf{E}_{NO} auf einer selektierten Rotationslinie des $X^2\Pi_{1/2} \rightarrow A^2\Sigma^+$ -Übergangs von NO. Liegt eine Korrelation zwischen μ_{NB} und \mathbf{J}_{NO} vor, dann unterscheiden sich die detektierten Linienintensitäten für verschiedene Polarisationsrichtungen \mathbf{E}_{Pho} . Das Alignment zeigt aufgrund der Auswahlregeln für Rotationsübergänge ein unterschiedliches Intensitätsverhalten der Rotationslinien der P-, Q- und R-Zweige. Weiterhin wird für das Alignment eine Abhängigkeit von der Rotationsquantenzahl ermittelt [38, 50, 60].

In dieser Arbeit wurden zur Untersuchung des Alignments aus dem $X^2\Pi_{1/2}(v'' = 0) \rightarrow A^2\Sigma^+(v' = 0)$ -Übergang von NO zwei Linienpaare ausgesucht. Zum einen die $P_{6.5}^{11}$ - und $R_{6.5}^{11} + Q_{6.5}^{21}$ -Linie, zum anderen die $P_{22.5}^{11}$ - und $R_{22.5}^{11} + Q_{22.5}^{21}$ -Linie. Die $P_{6.5}^{11}$ -Linie fällt mit der $P_{11.5}^{11}$ -Linie zusammen. Alle Linien gehen von der selben Λ -Dublett Komponente mit A' -Symmetrie aus (siehe Abschnitt 6.2).

Experimentell wurde die Linienintensität im Wechsel viermal bei einer parallelen (I^{\parallel}) und viermal bei einer senkrechten (I^{\perp}) Einstellung der Polarisationsrichtung des Photolyseslasers \mathbf{E}_{Pho} relativ zur Polarisationsrichtung des Abfragelasers \mathbf{E}_{NO} durchgeführt. Für jede Messung wurde der Mittelwert und die Standardabweichung aus 1000 Signalwerten ermittelt und der Mittelwert und Gesamtfehler für I^{\parallel} und I^{\perp} berechnet. Daraus wurden die Quotienten $\frac{I^{\parallel}}{I^{\perp}}$ und $\frac{I^{\parallel}-I^{\perp}}{I^{\parallel}+2I^{\perp}} = \Delta I$ und ihre Fehler berechnet. Schließlich wurde der Alignmentparameter $A_0^{(2)}$ [38, 50] für die P^{11} -Linien nach Gl. (6.13) und für die $R^{11} + Q^{21}$ -Linien nach Gl. (6.14) ermittelt, die aus [38] abgeleitet werden können. Beide Gleichungen gelten nur näherungsweise für die hier verwendeten kleinen Rotationsquanzahlen $j \leq 22.5$.

$$A_0^{(2)} = 0.8 \cdot \left(-\frac{5}{3}\right) \left(\frac{2j+3}{j}\right) \cdot \Delta I \quad (6.13)$$

$$A_0^{(2)} = 0.8 \cdot \frac{5(S_Q + S_R)}{2S_Q - S_R} \cdot \Delta I \quad (6.14)$$

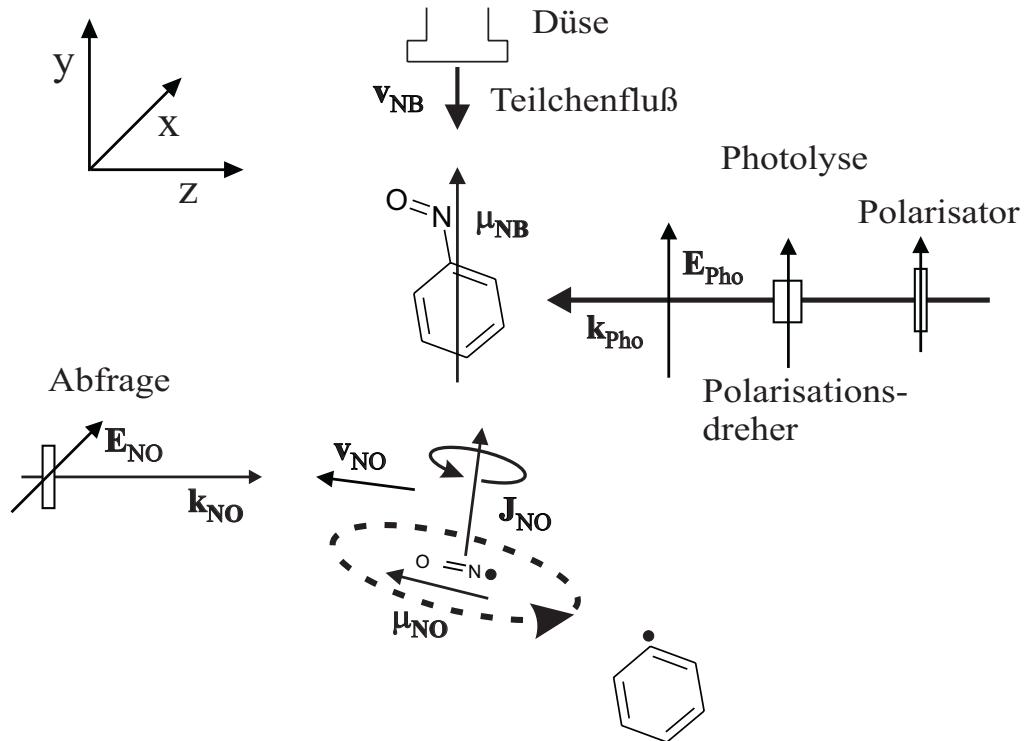


Abbildung 6.11: Schematische Darstellung des Experiments zur Ermittlung einer $\mu_{\text{NB}} \cdot J_{\text{NO}}$ -Korrelation über die Polarisationsabhängigkeit der Intensität einer selektierten Rotationslinie von NO. Weitere Erläuterungen im Text.

Dabei sind S_Q und S_R die Hönl-London-Faktoren bei der Rotationsquantenzahl j . Für die überlappenden Linien $P_{6.5}^{11}$ und $P_{11.5}^{11}$ wurde Gl. (6.13) mit $j = 6.5$ verwendet. Die errechneten $A_0^{(2)}$ -Werte sind mit $j = 6.5$ um 9 % größer als mit $j = 11.5$. Die experimentellen Ergebnisse sind in der Tabelle 6.6 bzw. 6.7 für die Photolysewellenlänge $\lambda_{\text{Pho}} = 290 \text{ nm}$ bzw. $\lambda_{\text{Pho}} = 266 \text{ nm}$ zusammengefaßt.

Aus der Tabelle 6.6 ist zu entnehmen, daß die Quotienten $\frac{I^{\parallel}}{I^{\perp}}$ bei einem Fehler von ± 0.03 um maximal 0.06 von 1.00 abweichen. Dabei sind bis auf den Wert der $R_{22.5}^{11} + Q_{22.5}^{21}$ -Linie alle Zahlenwerte kleiner als 1.00. Das Polarisationsverhältnis $\frac{I^{\parallel} - I^{\perp}}{I^{\parallel} + 2I^{\perp}} = \Delta I$ nimmt Werte im Intervall $-0.02 \leq \Delta I \leq 0.00$ mit einem Fehler von ± 0.01 an. Der daraus berechnete Alignmentparameter $A_0^{(2)}$ beträgt $0.00 \leq A_0^{(2)} \leq 0.07$ mit einem maximalen Fehler von ± 0.06 . Bei der Photolysewellenlänge $\lambda_{\text{Pho}} = 266 \text{ nm}$ (Tabelle 6.7) weicht das Verhältnis $\frac{I^{\parallel}}{I^{\perp}}$ bei einem Fehler von maximal 0.03 um maximal 0.02 von 1.00 ab. Wieder ist der Zahlenwert $\frac{I^{\parallel}}{I^{\perp}}$ für die $P_{6.5}^{11} + P_{11.5}^{11}$ - und $R_{6.5}^{11} + Q_{6.5}^{21}$ -Linie kleiner und für die $R_{22.5}^{11} + Q_{22.5}^{21}$ -Linie exakt 1.00. Für die $P_{22.5}^{11}$ -Rotationslinie beträgt $\frac{I^{\parallel}}{I^{\perp}} = 1.01$. Folglich liegen bei dieser Photolysewellenlänge die Werte für das Polarisationsverhältnis bzw.

den Alignmentparameter im Intervall $-0.01 \leq \Delta I \leq 0.00$ bzw. $0.00 \leq A_0^{(2)} \leq 0.03$. Die Fehler von ΔI bzw. $A_0^{(2)}$ betragen maximal 0.01 bzw. 0.06 und entsprechen den bei $\lambda_{\text{Pho}} = 290 \text{ nm}$ erhaltenen.

Tabelle 6.6: Übersicht über die ermittelten Werte für $\frac{I^{\parallel}}{I^{\perp}}$, ΔI , $A_0^{(2)}$ und ihre Fehler bei $\lambda_{\text{Pho}} = 290 \text{ nm}$.

| Photolysewellenlänge $\lambda_{\text{Pho}} = 290 \text{ nm}$ | | | | |
|--|--------------------------------|-------------------------------|------------------|---------------------------------|
| | $P_{6.5}^{11} + P_{11.5}^{11}$ | $R_{6.5}^{11} + Q_{6.5}^{21}$ | $P_{22.5}^{11}$ | $R_{22.5}^{11} + Q_{22.5}^{21}$ |
| $\frac{I^{\parallel}}{I^{\perp}}$ | 0.94 ± 0.03 | 0.96 ± 0.03 | 0.96 ± 0.03 | 1.00 ± 0.03 |
| $\frac{I^{\parallel}-I^{\perp}}{I^{\parallel}+2I^{\perp}}$ | -0.02 ± 0.01 | -0.01 ± 0.01 | -0.01 ± 0.01 | 0.00 ± 0.01 |
| $A_0^{(2)}$ | 0.07 ± 0.03 | 0.06 ± 0.06 | 0.03 ± 0.03 | 0.00 ± 0.06 |

Tabelle 6.7: Übersicht über die ermittelten Werte für $\frac{I^{\parallel}}{I^{\perp}}$, ΔI , $A_0^{(2)}$ und ihre Fehler bei $\lambda_{\text{Pho}} = 266 \text{ nm}$.

| Photolysewellenlänge $\lambda_{\text{Pho}} = 266 \text{ nm}$ | | | | |
|--|--------------------------------|-------------------------------|------------------|---------------------------------|
| | $P_{6.5}^{11} + P_{11.5}^{11}$ | $R_{6.5}^{11} + Q_{6.5}^{21}$ | $P_{22.5}^{11}$ | $R_{22.5}^{11} + Q_{22.5}^{21}$ |
| $\frac{I^{\parallel}}{I^{\perp}}$ | 0.98 ± 0.03 | 0.99 ± 0.03 | 1.01 ± 0.01 | 1.00 ± 0.03 |
| $\frac{I^{\parallel}-I^{\perp}}{I^{\parallel}+2I^{\perp}}$ | -0.01 ± 0.01 | 0.00 ± 0.01 | 0.00 ± 0.004 | 0.00 ± 0.01 |
| $A_0^{(2)}$ | 0.03 ± 0.03 | 0.00 ± 0.06 | 0.00 ± 0.01 | 0.00 ± 0.06 |

Die aus den Messungen bei $\lambda_{\text{Pho}} = 290 \text{ nm}$ gewonnenen Zahlenwerte für $\frac{I^{\parallel}}{I^{\perp}}$ lassen im Rahmen des Fehlers keine Abhängigkeit von der Polarisationsrichtung des Photolyselasers \mathbf{E}_{Pho} relativ zu der des Abfragelasers \mathbf{E}_{NO} erkennen. Die Intensitätsverhältnisse $\frac{I^{\parallel}}{I^{\perp}}$ nehmen von der $P_{6.5}^{11} + P_{11.5}^{11}$ - bis zur $R_{22.5}^{11} + Q_{22.5}^{21}$ -Linie absolut um 0.06 zu. Diese Zunahme liegt allerdings in der Summe der Fehler zweier betrachteter Linien. Bei $\lambda_{\text{Pho}} = 266 \text{ nm}$ ergibt sich für die vier Rotationslinien innerhalb einer Fehlgrenze von 0.03 keine Zunahme des Verhältnisses $\frac{I^{\parallel}}{I^{\perp}}$. Da bei verschiedenen Photolysewellenlängen die Quotienten $\frac{I^{\parallel}}{I^{\perp}}$ einer Linie nicht mehr als die Summe der beiden Fehler voneinander abweichen, kann nicht von einer Wellenlängenabhängigkeit gesprochen werden. Der Quotient ΔI weicht nur bei der $P_{6.5}^{11} + P_{11.5}^{11}$ -Linie ($\lambda_{\text{Pho}} = 290 \text{ nm}$) um mehr als 0.01 von 0.00

ab. Entsprechend ergeben sich für beide Photolysewellenlängen kleine absolute Werte und Fehler für den Alignmentparameter $A_0^{(2)}$. Dieser drückt für den Fall der betrachteten Photodissoziation eine Korrelation zwischen dem Übergangsdipolmoment μ_{NB} und \mathbf{J}_{NO} aus und nimmt Werte $-1 \leq A_0^{(2)} \leq 0.8$ an [50]. Für den zu -1 korrespondierenden Grenzfall erfolgt die Rotation des Fragments in einer Ebene senkrecht zur Ebene, die das Übergangsdipolmoment μ_{NB} enthält. Rotiert das Molekül parallel zu der Ebene, die μ_{NB} enthält, liegt der Grenzfall $A_0^{(2)} = 0.8$ vor. Für $A_0^{(2)} = 0$ existiert keine $\mu_{\text{NB}}\text{-}\mathbf{J}_{\text{NO}}$ -Korrelation. Mit Ausnahme der $P_{6.5}^{11} + P_{11.5}^{11}$ -Linie ($\lambda_{\text{Pho}} = 290\text{nm}$) sind alle Werte für $A_0^{(2)}$ im Rahmen des Fehlers Null. Es liegt also entweder keine Korrelation zwischen μ_{NB} und \mathbf{J}_{NO} vor oder sie wird bis zur Abfrage zerstört. In der Tat ist eine sogenannte „Depolarisation“, beispielsweise durch den Einfluß des Kernspins für andere Moleküle beschrieben worden [8, 60]. Stickstoffmonoxid diente aber in zahlreichen Photolyseexperimenten, in denen ein Alignment festgestellt wurde, als spektroskopische Sonde. Als Beispiele seien hier nur die Systeme CINO, HONO, CH_3ONO [19, 52] erwähnt. Demzufolge kann aus den vorliegenden Ergebnissen eine Korrelation zwischen dem Übergangsdipolmoment und dem Drehimpulsvektor des NO-Fragments im Rahmen der Fehlerintervalle ausgeschlossen werden. Außer der hier vorgestellten Untersuchung existieren in der Literatur keine vergleichbaren Alignmentmessungen für die Photodissoziation von Nitrosobenzol. Die Abwesenheit einer $\mu_{\text{NB}}\text{-}\mathbf{J}_{\text{NO}}$ -Korrelation erhärtet die Befunde des vorangegangenen Abschnitts dieser Arbeit und die in [71] veröffentlichten Ergebnisse. Demzufolge erfolgt die Photodissoziation von Nitrosobenzol nach einem indirekten Mechanismus mit statistischer Umverteilung der Überschußenergie auf die Freiheitsgrade der Rotation, Schwingung [71] und Translation (Abschnitt 6.3.1) der Fragmente. Diese breiten sich isotrop im Raum aus, was sich aus der Analyse der Dopplerprofile ergibt. Auch die Abwesenheit eines Alignments ist mit einem indirekten Mechanismus im Einklang, da beispielsweise durch Rotation des angeregten Moleküls keine Korrelation zwischen μ_{NB} und \mathbf{J}_{NO} erhalten werden kann. Ein ergänzender Beleg in der Frage des Alignments kann sich aus einer in Arbeit befindlichen Untersuchung der $\mu_{\text{NB}}\text{-}\mathbf{J}_{\text{NO}}$ -Korrelation mit einem Ion-Imaging-System ergeben.

6.3.3 Rotationsbesetzung des NO-Fragments

Nach dem in Abschnitt 6.2 dargestellten Prinzip wurde ultrakaltes Nitrosobenzol im Überschall-Düsenstrahl präpariert, mit dem Photolyselaser dissoziiert und das NO-Fragment mit dem zweiten Laser auf dem $X^2\Pi_{1/2, 3/2}(v'' = 0) \rightarrow A^2\Sigma^+(v' = 0)$ -Übergang abgefragt. Nach der Präsentation der Untersuchungen zur räumlichen Orientierung und zum Alignment des NO-Fragments (Abschnitt 6.3.1 und 6.3.2) soll hier zum Vergleich mit einer früheren Arbeit die Besetzung der Rotationsniveaus für die Photolysewellenlänge $\lambda_{\text{Pho}} = 290$ nm analysiert werden.

Dazu wurden die beiden Rotationszweige $Q^{11}+P^{21}$ und $R^{11}+Q^{21}$ aus dem $X^2\Pi_{1/2}(v'' = 0) \rightarrow A^2\Sigma^+(v' = 0)$ -Übergang ausgesucht, weil die Rotationslinien im Spektrum für bei-

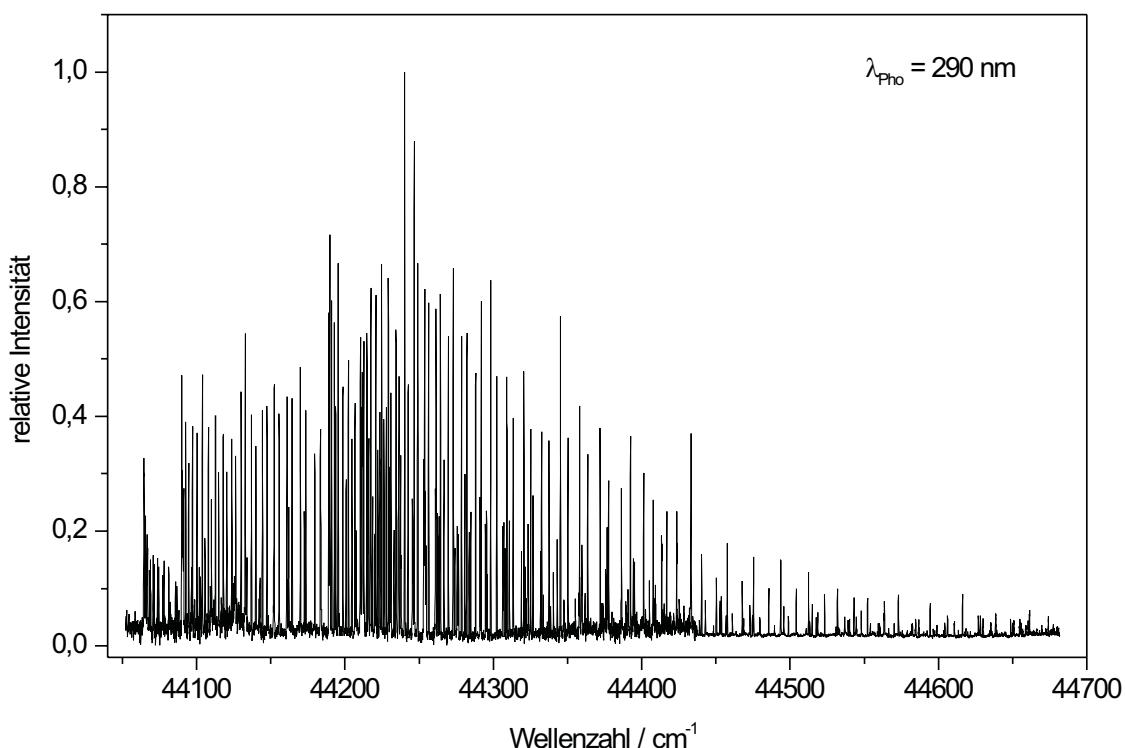


Abbildung 6.12: Fluoreszenzanregungsspektrum des aus der Photodissoziation ($\lambda_{\text{Pho}} = 290$ nm) von Nitrosobenzol stammenden NO-Fragments für den Bereich des $X^2\Pi_{1/2, 3/2}(v'' = 0) \rightarrow A^2\Sigma^+(v' = 0)$ -Übergangs. Es ist auf die Intensität des Photolyse- und des Abfragelasers normiert.

de Zweige bis zu hoher Rotationsquantenzahl ein gutes S/R-Verhältnis zeigen und nicht mit anderen Linien überlappen. Die Zuordnung der Rotationslinien zu den Rotationsquantenzahlen j'' des $X^2\Pi_{1/2}$ -Zustandes erfolgte mit berechneten Linienpositionen [122].

Nach Anregung des NO-Fragments auf dem rovibronischen Übergang $|v''j''\rangle \rightarrow |v'j'\rangle$ ist die Intensität des Fluoreszenzsignals durch nachfolgenden Ausdruck gegeben:

$$I_{v'j'v''j''} = \sum_{m'm''} p_{v''j''m''} |\langle v''j''m''|\mu|v'j'm'\rangle|^2 N_{\text{NO}} I_{\text{NO}} X \quad (6.15)$$

Dabei ist der Faktor X das Produkt aus der Fluoreszenzquantenausbeute von NO, der Effizienz des Detektionssystems und der Oszillatorenstärke des elektronischen Übergangs. Bei I_{NO} handelt es sich um die Intensität des Abfragelasers und bei N_{NO} um die Teilchenzahldichte der NO-Fragmente, die durch

$$N_{\text{NO}} = N_{\text{NB}} I_{\text{Pho}} \sigma(\lambda_{\text{Pho}}) \Phi(\lambda_{\text{Pho}}) \quad (6.16)$$

gegeben ist. In Gl. (6.16) ist N_{NB} die Teilchenzahldichte von Nitrosobenzol im Düsenstrahl, I_{Pho} die Intensität des Photolyseslasers, $\sigma(\lambda_{\text{Pho}})$ der Absorptionskoeffizient und $\Phi(\lambda_{\text{Pho}})$ die Quantenausbeute der Dissoziation. Diese Parameter werden während eines Dissoziationsexperiments konstant gehalten. Da kein Alignment der Fragmente vorliegt (siehe Abschnitt 6.3.2), sind die Populationen $p_{v''j''m''}$ von NO in Gl. (6.15) durch

$$p_{v''j''m''} = \frac{n_{v''j''}}{2j'' + 1} \quad (6.17)$$

gegeben. Mit der Definition der Franck-Condon-Faktoren $g_{v'v''}$ und Hönl-London-Faktoren $S_{j'j''}$,

$$g_{v'v''} = |\langle v''|v'\rangle|^2 \quad (6.18)$$

$$S_{j'j''} = \sum_{m'm''} |\langle j''m''|\mu|j'm'\rangle|^2 \quad (6.19)$$

kann Gl. (6.15) wie folgt geschrieben werden:

$$I_{v'j'v''j''} = \frac{n_{v''j''}}{2j'' + 1} g_{v'v''} S_{j'j''} N_{\text{NO}} I_{\text{NO}} X \quad (6.20)$$

Wird $I_{v'j'v''j''}$ durch die Intensität der beiden Laser und die Hönl-London-Faktoren dividiert, erhält man die korrigierte Intensität $I_{v'j'v''j''}^c$:

$$I_{v'j'v''j''}^c = \frac{I_{v'j'v''j''}}{I_{\text{NO}} I_{\text{Pho}} S_{j'j''}} = \frac{n_{v''j''}}{2j'' + 1} g_{v'v''} Y N_{\text{NB}} \quad (6.21)$$

Überlappen, wie im vorliegenden Fall, die Linien zweier Rotationszweige und liegt kein Alignment vor, kann die Korrektur durch einfache Summation der beiden Hönl-London-Faktoren erfolgen. In Gl. (6.21) enthält Y nur Faktoren, die für einen gegebenen Schwingungsübergang und eine feste Photolysewellenlänge λ_{Pho} konstant sind.

Die rovibronischen Populationen eines sich bei der Temperatur T im thermischen Gleichgewicht befindlichen Ensembles sind durch

$$\frac{n_{v''j''}}{2j'' + 1} = \exp\left(-\frac{\varepsilon_{v''j''}}{kT}\right) \frac{1}{Z} \quad (6.22)$$

gegeben, wobei Z die Zustandssumme ist. Ein Vergleich der letzten beiden Gleichungen zeigt, daß die Auftragung von $\ln I_{v'j'v''j''}^c$ gegen $\varepsilon_{v''j''}$ eine Gerade mit $-1/(kT)$ als Steigung liefern sollte, wenn die Annahme einer thermischen Verteilung gerechtfertigt ist. Für die $Q^{11} + P^{21}$ - und $R^{11} + Q^{21}$ -Rotationszweige aus dem $X^2\Pi_{1/2}(v'' = 0) \rightarrow A^2\Sigma^+(v' = 0)$ -Übergang ist die entsprechende Auftragung von $\ln I_{j''}^c$ gegen die Rotationsenergie $\varepsilon_{j''}$ für die Photolysewellenlänge $\lambda_{\text{Pho}} = 290 nm in Abb. 6.13 wiedergegeben. Die Linienin-$

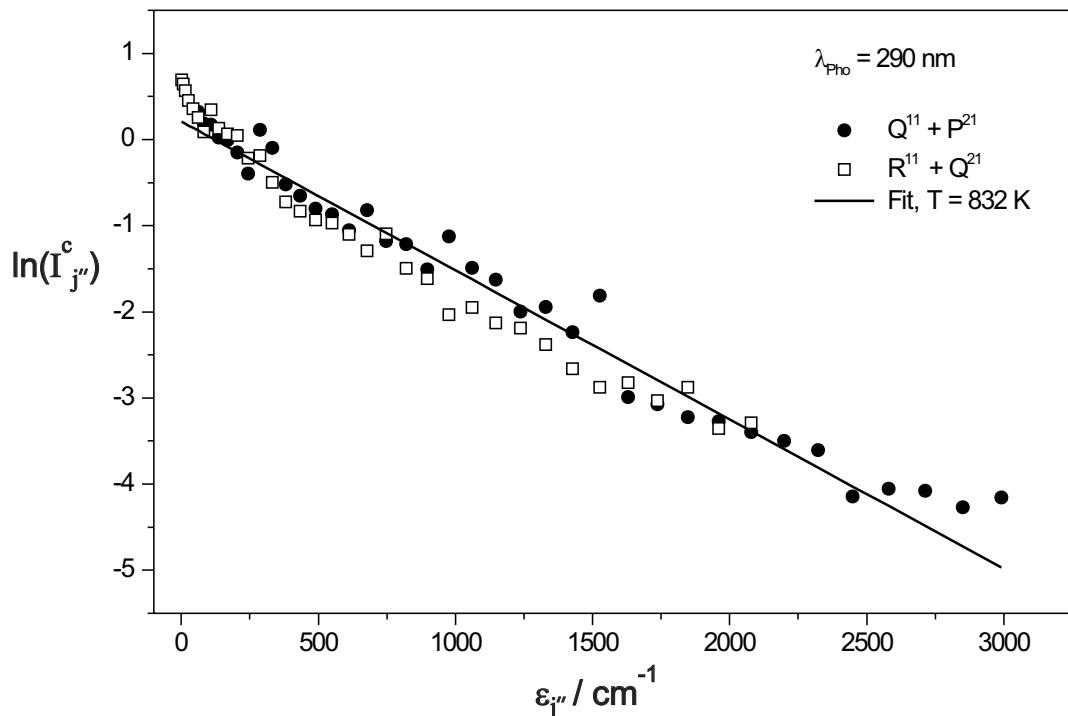


Abbildung 6.13: Halblogarithmische Auftragung der korrigierten Intensität $\ln I_{j''}^c$ gegen die Energie $\varepsilon_{j''}$ des jeweiligen Rotationszustandes j'' für den Rotationszweig $Q^{11} + P^{21}$ bzw. $R^{11} + Q^{21}$, die die Λ -Dublett Komponente mit A'' - bzw. A' -Symmetrie abfragen. Die Fitgerade korrespondiert zu einer Temperatur $T = 832 \text{ K}$, die sich aus der linearen Regression aller Datenpunkte ergibt.

tensitäten für die Rotationsquantenzahlen j'' wurden aus dem in Abb. 6.12 dargestellten und auf 6.0 skalierten Spektrum entnommen und durch die Summe der Hönl-London-Faktoren der jeweiligen Rotationszweige dividiert. Letztere wurden nach den in [148],

S. 314 wiedergegebenen Formeln berechnet.

Aus Abb. 6.13 ist ersichtlich, daß die Rotationszustände der beiden untersuchten Zweige bis zu hohen Rotationsenergien $\varepsilon_{j''}$ besetzt sind und ihre Intensität mit zunehmender Energie monoton abnimmt. Bei Vorliegen einer thermischen Verteilung sollte eine lineare Regression durch die Datenpunkte zu einem vernünftigen Ergebnis führen und aus der Geradensteigung b nach $T = -1/(k \cdot b)$ die Temperatur T der Verteilung errechnet werden können. Zunächst sollen alle Datenpunkte betrachtet werden, die in Abb. 6.13 wiedergegeben sind. Für den $Q^{11} + P^{21}$ -Zweig sind dies Meßwerte mit einer Rotationsquantenzahl $5.5 \leq j'' \leq 41.5$ ($61 \text{ cm}^{-1} \leq \varepsilon_{j''} \leq 2992 \text{ cm}^{-1}$) und für den $R^{11} + Q^{21}$ -Zweig mit einer Rotationsquantenzahl $0.5 \leq j'' \leq 34.5$ ($1 \text{ cm}^{-1} \leq \varepsilon_{j''} \leq 2077 \text{ cm}^{-1}$). Eine lineare Regression für alle Datenpunkte liefert mit einem Regressionskoeffizienten $r = 0.98$ eine Temperatur $T = (832 \pm 19) \text{ K}$. Die zugehörige Regressionsgerade ist in Abb. 6.13 aufgetragen. Die lineare Regression für die Datenpunkte des $Q^{11} + P^{21}$ - bzw. $R^{11} + Q^{21}$ -Zweiges ergibt eine Rotationstemperatur $T = (873 \pm 24) \text{ K}$ ($r = 0.97$) bzw. $T = (731 \pm 23) \text{ K}$ ($r = 0.97$). Die Temperaturen der beiden Rotationszweige unterscheiden sich bei getrennter Auswertung um ca. 140 K, was deutlich über der Summe der beiden Temperaturfehler liegt. Für die Regression des $Q^{11} + P^{21}$ -Zweiges führt vor allem die Einbeziehung der Quantenzahlen $j'' \geq 35.5$ zu einer geringeren Steigung und damit zu einer höheren Rotationstemperatur. Umgekehrt ergibt sich für den $R^{11} + Q^{21}$ -Zweig vor allem aufgrund der Datenpunkte mit $j'' \leq 6.5$ eine größere Steigung und eine kleinere Rotationstemperatur als die für die gesamte Verteilung ermittelte. In einer vorausgegangenen Arbeit [71] wurden bei der selben Photolysewellenlänge für den $Q^{11} + P^{21}$ - bzw. den $R^{11} + Q^{21}$ -Zweig Temperaturen gefunden, die mit den Hönl-London-Faktoren dieser Arbeit um ca. 140 K niedriger als die hier gefundenen sind. Die Ursache dieser Abweichung ist unter der Annahme gleicher experimenteller Bedingungen nicht ersichtlich. Sowohl die in [71, 73] veröffentlichten Ergebnisse als auch die hier vorgestellten Untersuchungen bestätigen aber eine thermische Verteilung für die Rotationszustände von NO.

Wie in Abschnitt 6.2 dargestellt, spiegelt sich für den $X^2\Pi_{1/2} \rightarrow A^2\Sigma^+$ -Übergang die Besetzung der beiden Λ -Dublettzustände mit A'' - und A' -Symmetrie in den korrigierten Linienintensitäten des $Q^{11} + P^{21}$ - und $R^{11} + Q^{21}$ -Zweiges wider. Im vorliegenden Fall wurde aus den korrigierten Linienintensitäten $I_{j''}^c$ der beiden Zweige der Intensitätsquotient $\Delta I_{j''}^c = (I_{j''}^c(A'') - I_{j''}^c(A'))/(I_{j''}^c(A'') + I_{j''}^c(A'))$ berechnet. Die Auftragung des Quotienten ist für die Rotationsquantenzahlen $5.5 \leq j'' \leq 34.5$ in Abb. 6.14 wiedergegeben. Man kann daraus entnehmen, daß die einzelnen Werte stark streuen, was auf

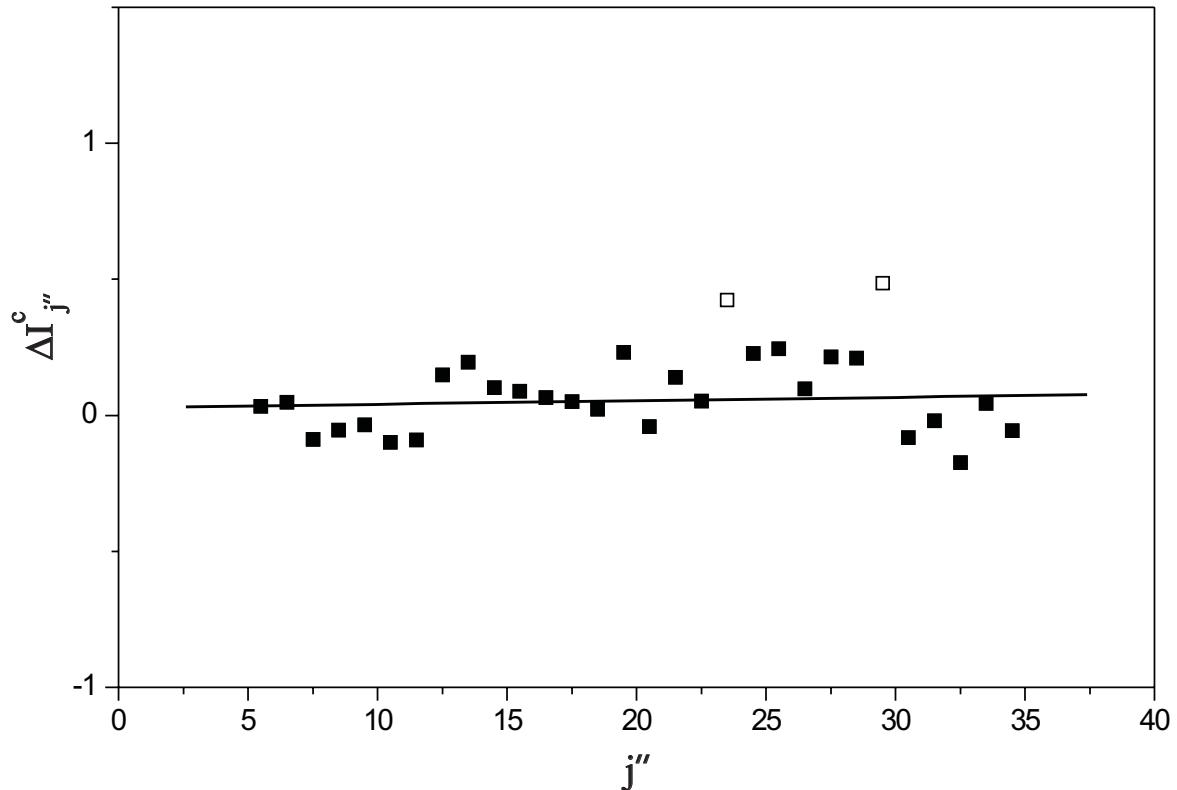


Abbildung 6.14: Intensitätsquotient $\Delta I_{j''}^c = (I_{j''}^c(A'') - I_{j''}^c(A'))/(I_{j''}^c(A'') + I_{j''}^c(A'))$ der Rotationslinien des $Q^{11}+P^{21}$ - und $R^{11}+Q^{21}$ -Zweiges, die die Besetzung der Λ -Dublettzustände mit A'' - und A' -Symmetrie widerspiegeln. Die Λ -Dublettzustände mit A'' - und A' -Symmetrie sind für $5.5 \leq j'' \leq 34.5$ im Rahmen des Fehlers gleich besetzt. Die beiden mit einem offenen Quadrat markierten Datenpunkte wurden nicht in die Regression einbezogen.

die verschiedenen Fehlerquellen des Experiments zurückzuführen ist. Werden die beiden starken Ausreißer, die mit dem offenen Quadrat gezeichnet sind, nicht in die Mittelwertbildung einbezogen, ergibt sich ein Wert von 0.05 ± 0.12 . Für diesen Datensatz liefert eine lineare Regression eine Steigung von 0.001 ± 0.003 . Im Rahmen des Fehlers weicht der Quotient also nicht signifikant von 0.0 ab und bleibt im untersuchten Bereich mit steigender Rotationsquantenzahl konstant. Demnach sind die beiden Λ -Dublettzustände innerhalb der Fehlergrenzen gleich besetzt. Dieser Befund steht im Widerspruch zu den in [71, 73] veröffentlichten Ergebnissen. Letztere wurden aber mit teilweise falschen Hönl-London-Faktoren errechnet. Werden für den Q^{11} - und Q^{21} -Zweig die Hönl-London-Faktoren dieser Arbeit verwendet, ergibt sich für den Intensitätsquotienten $\Delta I_{j''}^c$ der Λ -

Dublettzustände bei $\lambda_{\text{Pho}} = 290 \text{ nm}$ und den $X^2\Pi_{1/2} \rightarrow A^2\Sigma^+$ -Übergang ein Wert, der im Rahmen des Fehlers bei 0 liegt und keine Zunahme mit der Rotationsquantenzahl zeigt.

Aus dem Besetzungsverhältnis können sich Hinweise auf die während der Dissoziation von Nitrosobenzol beteiligten Schwingungsmoden ergeben. Eine planare Dissoziation würde das ungepaarte Elektron bevorzugt in dem π -Orbital lokalisieren, das in der Rotationsebene des NO-Fragments liegt. Die Symmetrie des zugehörigen Λ -Dubletts ist A' . Erfolgt die Dissoziation aus einer Torsionsmode senkrecht zur Molekülebene des Phenylrings, wäre eine bevorzugte Besetzung des Λ -Dubletts mit A'' -Symmetrie zu erwarten. Für letzteres ist das π -Orbital mit dem Elektron senkrecht zur Rotationsebene des NO-Fragments orientiert. Aus dem in dieser Arbeit erhaltenen Besetzungsverhältnis der beiden Λ -Dublettzustände bei einer Photolysewellenlänge von $\lambda_{\text{Pho}} = 290 \text{ nm}$ kann für $5.5 \leq j'' \leq 34.5$ kein bevorzugter Dissoziationsmechanismus für Nitrosobenzol festgestellt werden. Für andere Rotationsquantenzahlen j'' kann diesbezüglich keine Aussage gemacht werden.

Zusammenfassend ergibt sich aus der Rotationsbesetzung des $Q^{11}+P^{21}$ - und des $R^{11}+Q^{21}$ -Zweiges bei der Photolysewellenlänge $\lambda_{\text{Pho}} = 290 \text{ nm}$ die Aussage, daß die Annahme einer thermischen Verteilung (Boltzmann-Verteilung) gerechtfertigt ist. Durch die hier vorgestellte Untersuchung ergibt sich zumindest für die Photolysewellenlänge $\lambda_{\text{Pho}} = 290 \text{ nm}$ und die beiden untersuchten Rotationszweige des $X^2\Pi_{1/2} \rightarrow A^2\Sigma^+$ -Übergangs eine Bestätigung der in [73] veröffentlichten Ergebnisse, wonach die Besetzung der Rotationszustände thermisch ist. Demnach wird aus den hier präsentierten Ergebnissen ein indirekter Dissoziationsmechanismus für die Photodissoziation von Nitrosobenzol erhärtet.

7 Zusammenfassung

Im Rahmen dieses Projekts wurden zwei Moleküle mit laserspektroskopischen Methoden im Überschall-Düsenstrahl untersucht. Bei dem ersten handelt es sich um **1,6-Methano[10]annulen**, einem Vertreter der Verbindungsklasse der [N]Annulene. Im Fluoreszenzanregungsspektrum des $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergangs konnten die Schwingungsbanden bis einschließlich der jeweiligen Rotationseinhüllenden aufgelöst werden. Das Spektrum zeigt einige Absorptionen, deren Intensität gegenüber der Intensität der Monomerlinien abhängig von den experimentellen Bedingungen variiert. Es lag daher die Vermutung nahe, daß es sich bei den fraglichen Linien um Absorptionen mindestens einer weiteren Spezies handelt, die mit monomerem 1,6-Methano[10]annulen keinen gemeinsamen Grundzustand besitzt. Zur Klärung dieser Vermutung wurde das optische/optische Doppelresonanzspektrum aufgenommen. Damit konnten die fraglichen Linien von den Absorptionen des Monomers unterschieden und die intensivste Bande bei 25154 cm^{-1} dem elektronischen Ursprung des Monomers zugeordnet werden. Dieser ist entlang der langen Molekülachse polarisiert. Aus der Analyse des Fluoreszenzanregungsspektrums können insgesamt 13 Fundamentalschwingungen der irreduziblen Darstellung a_1 oder a_2 sicher zugeordnet werden. Für weitere 11 Fundamentalschwingungen mit a_1 - oder a_2 -Symmetrie sowie 8 Fundamentalschwingungen mit b_1 - oder b_2 -Symmetrie kann ein plausibler Zuordnungsvorschlag gegeben werden. Eine sehr gute Übereinstimmung ergibt der Vergleich der zugeordneten Schwingungsfrequenzen mit den besten ab-initio Rechnungen, die gegenwärtig verfügbar sind. Gruppentheoretische Überlegungen zur Anzahl, Intensität und Symmetrie der Schwingungsbanden im Anregungsspektrum und die Einbeziehung des Konzepts des „Zwillingszustandes“ ermöglichen die eindeutige Aussage, daß 1,6-Methano[10]annulen im S_1 -Zustand in der vollständig delokalisierten aromatischen Struktur mit C_{2v} -Symmetrie vorliegt. Weiterhin zeigt das Spektrum einen $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang, der ohne Symmetrie- und mit einer nur geringfügigen Geometrieänderung des Moleküls verbunden ist. Damit kann auch für das Energieminimum des elektro-

nischen Grundzustandes S_0 das Vorliegen der vollständig delokalisierten Struktur mit C_{2v} -Symmetrie belegt werden. Die Potentialkurve entlang der Kekulémode hat daher sowohl im S_0 als auch im S_1 nur ein Minimum bei der delokalisierten Struktur. Somit konnte die langjährige Diskussion über das im S_0 - und S_1 -Zustand stabilste Valenztautomer von 1,6-Methano[10]annulen in dieser Arbeit eindeutig zugunsten des Isomers mit C_{2v} -Symmetrie entschieden werden.

Die Linien, die mit der Methode der Doppelresonanzspektroskopie mindestens einer weiteren Spezies zugeordnet werden, treten etwa 40 cm^{-1} rotverschoben zu intensiven Absorptionen des Monomers auf. Die Analyse ihrer Rotationseinhüllenden ergab deutlich kleinere Rotationskonstanten als für monomeres 1,6-Methano[10]annulen. Die Intensität der fraglichen Linien nimmt bei Erhöhung der Ofentemperatur mit dem Quadrat der Intensität der Monomerabsorptionen zu. Eine relative Intensitätszunahme ist auch bei Erhöhung des Stagnationsdruckes festzustellen. Diese Befunde deuten auf die Bildung eines van-der-Waals Komplexes unter den Bedingungen des Düsenstrahls hin. Vermutlich handelt es sich bei dem Cluster um ein Dimer aus zwei Molekülen 1,6-Methano[10]annulen. Nicht abschließend geklärt ist die Frage, ob der van-der-Waals Komplex bei gleicher Zusammensetzung verschiedene stabile Geometrien einnehmen kann.

Das Fluoreszenzanregungsspektrum des $S_0 \rightarrow S_2$ -Übergangs von 1,6-Methano[10]annulen im Überschall-Düsenstrahl unterscheidet sich substantiell vom Spektrum des $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergangs. Die S_2 -Absorptionsbande erstreckt sich über ca. 4500 cm^{-1} und zeigt keine erkennbare Schwingungsstruktur. Die Region des elektronischen Ursprungs kann durch eine Lorentzkurve mit Zentrum bei ca. 31800 cm^{-1} und einer Halbwertsbreite von ca. 800 cm^{-1} angepaßt werden. Aus dieser homogenen Linienbreite wird eine korrespondierende Lebensdauer von ca. 7 fs ermittelt. Grundsätzliche Überlegungen zur im Anregungsspektrum auflösbareren Linienbreite überlappender Lorentzkurven ergeben für die Lebensdauer eine obere Schranke von ca. 30 fs. Damit ist die Lebensdauer des S_2 -Zustandes von 1,6-Methano[10]annulen im Vergleich zu anderen aromatischen Molekülen vergleichbarer Größe sehr kurz. Der energetische Abstand der 0_0^0 -Banden von S_2 und S_1 beträgt im Düsenstrahl ca. 6600 cm^{-1} . Diese Energiedifferenz und das gefundene Lorentzprofil lassen auf das Vorliegen des statistischen Grenzfalls für den elektronischen Ursprung des S_2 -Zustandes schließen.

Der zweite Teil der vorliegenden Dissertation widmet sich der spektroskopischen Untersuchung der Photodissoziation von **Nitrosobenzol**. Das Molekül zerfällt nach Anregung in den S_n ($n \geq 2$) in die beiden Radikale Phenyl und Stickstoffmonoxid. Die zu dieser

Photodissoziation bisher veröffentlichten experimentellen Arbeiten kommen unter anderem bei der räumlichen Verteilung der Fragmente zu sehr widersprüchlichen Ergebnissen. Um Klarheit in der Frage der Fragmentverteilung zu schaffen, wurde Nitrosobenzol durch Anregung in den S_2 - ($\lambda_{\text{Pho}} = 290 \text{ nm}$) bzw. S_3 -Zustand ($\lambda_{\text{Pho}} = 266 \text{ nm}$) dissoziiert und die Dopplerprofile verschiedener rovibronischer Übergänge des NO-Radikals untersucht. Im einzelnen waren dies Linien mit den Rotationsquantenzahlen $j = 5.5, 22.5$ für den P^{11} -Zweig sowie $j = 6.5, 12.5, 22.5, 29.5$ für den $Q^{11}+P^{21}$ - und $R^{11}+Q^{21}$ -Zweig. Sämtliche Dopplerprofile zeigen, daß die beiden Fragmente sich isotrop in alle Raumrichtungen ausbreiten. Ein Korrelation zwischen dem Übergangsdipolmoment von Nitrosobenzol und dem relativen Geschwindigkeitsvektor der Fragmente liegt also nicht vor. Unter der Annahme einer Boltzmann-Geschwindigkeitsverteilung für die NO-Fragmente ergeben sich bei der Photolysewellenlänge $\lambda_{\text{Pho}} = 290 \text{ nm}$ Translationstemperaturen T_{trans} von ca. 400 K ($j = 6.5$) bis ca. 1550 K ($j = 29.5$) für den $Q^{11}+P^{21}$ - und $R^{11}+Q^{21}$ -Zweig. Bei der Photolysewellenlänge $\lambda_{\text{Pho}} = 266 \text{ nm}$ betragen die Translationstemperaturen dieser beiden Zweige ca. 550 K ($j = 6.5$) bis ca. 1600 K ($j = 29.5$). Für den $Q^{11}+P^{21}$ - und $R^{11}+Q^{21}$ -Zweig kann die Korrelation zwischen Translationstemperatur, -geschwindigkeit, -energie und der Rotationsenergie des NO-Radikals in gewissem Umfang auf eine Verbreiterung der untersuchten Dopplerprofile durch die Spin-Rotationsaufspaltung im $A^2\Sigma^+$ -Zustand zurückgeführt werden.

Aus den Untersuchungen zum Alignment der Fragmente ergibt sich für beide Photolysewellenlängen das Ergebnis, daß keine Korrelation zwischen dem Übergangsdipolmoment von Nitrosobenzol und dem Drehimpulsvektor des NO-Radikals existiert. Es liegt also kein Alignment der Fragmente vor.

Bei der Photolysewellenlänge $\lambda_{\text{Pho}} = 290 \text{ nm}$ wurde die Rotationsverteilung der NO-Fragmente für den $Q^{11}+P^{21}$ - und $R^{11}+Q^{21}$ -Zweig untersucht. Die Verteilung der Rotationszustände kann gut mit einer Boltzmannverteilung beschrieben werden. Für die beiden Zweige ergibt sich eine mittlere Rotationstemperatur von 832K. Keine bevorzugte Besetzung einer Λ -Dublett Komponente kann für eine Rotationsquantenzahl $5.5 \leq j \leq 34.5$ festgestellt werden.

Die in dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse zur räumlichen Verteilung und zum Alignment der Fragmente untermauern die in [73] veröffentlichte Untersuchung, wonach das im Düsenstrahl präparierte Nitrosobenzol nach Anregung in den S_2 - oder S_3 -Zustand nach einem indirekten Mechanismus in ein Phenyl- und ein NO-Radikal dissoziiert.

A Konstruktionsplan des Detektionssystems

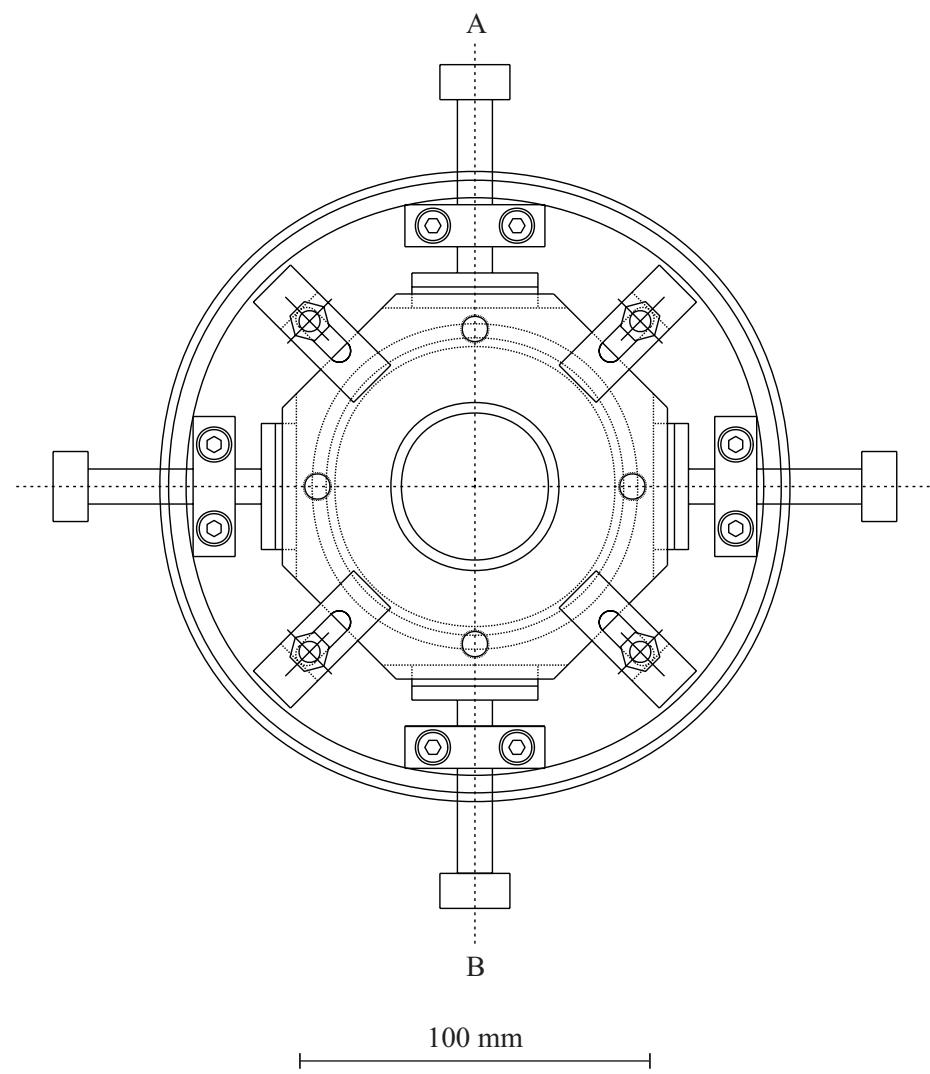


Abbildung A.1: Vorderansicht des Basisflansches mit Stopfbuchse und Verstelleinheit.

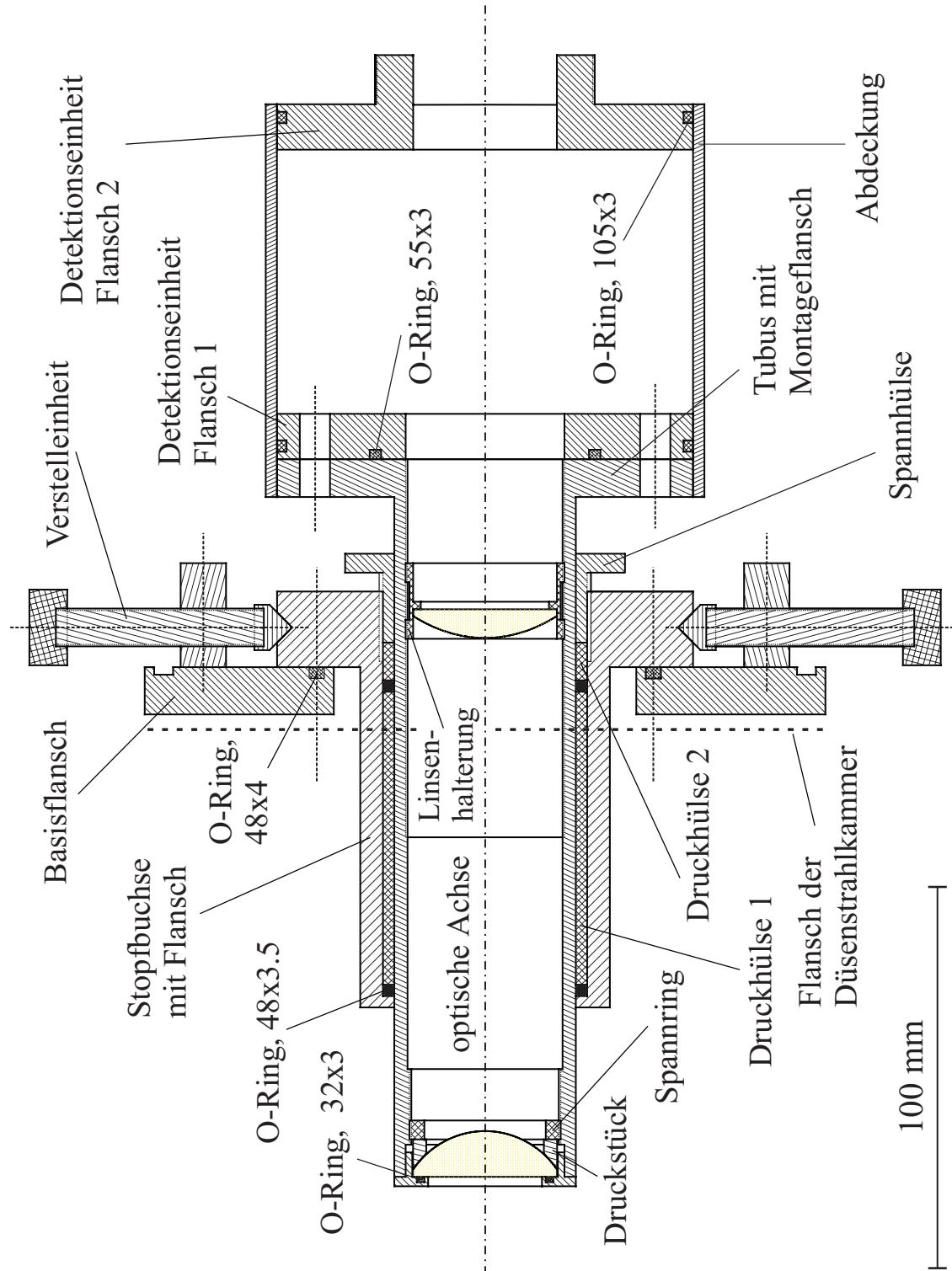


Abbildung A.2: Zusammenbau des gesamten Detektionssystems (Schnitt A-B) mit Bezeichnung der einzelnen Komponenten.

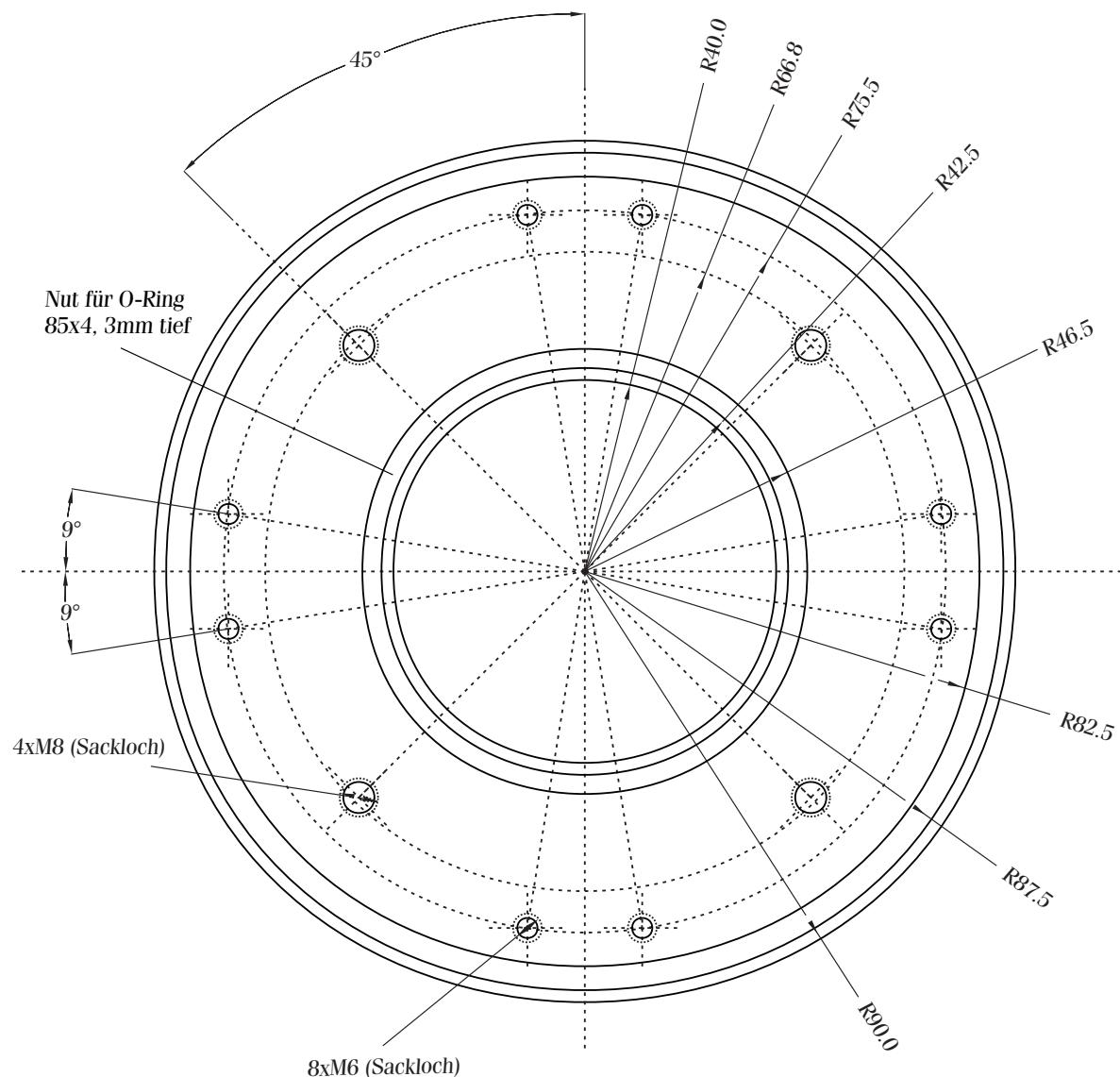


Abbildung A.3: Bauplan des Basisflansches.

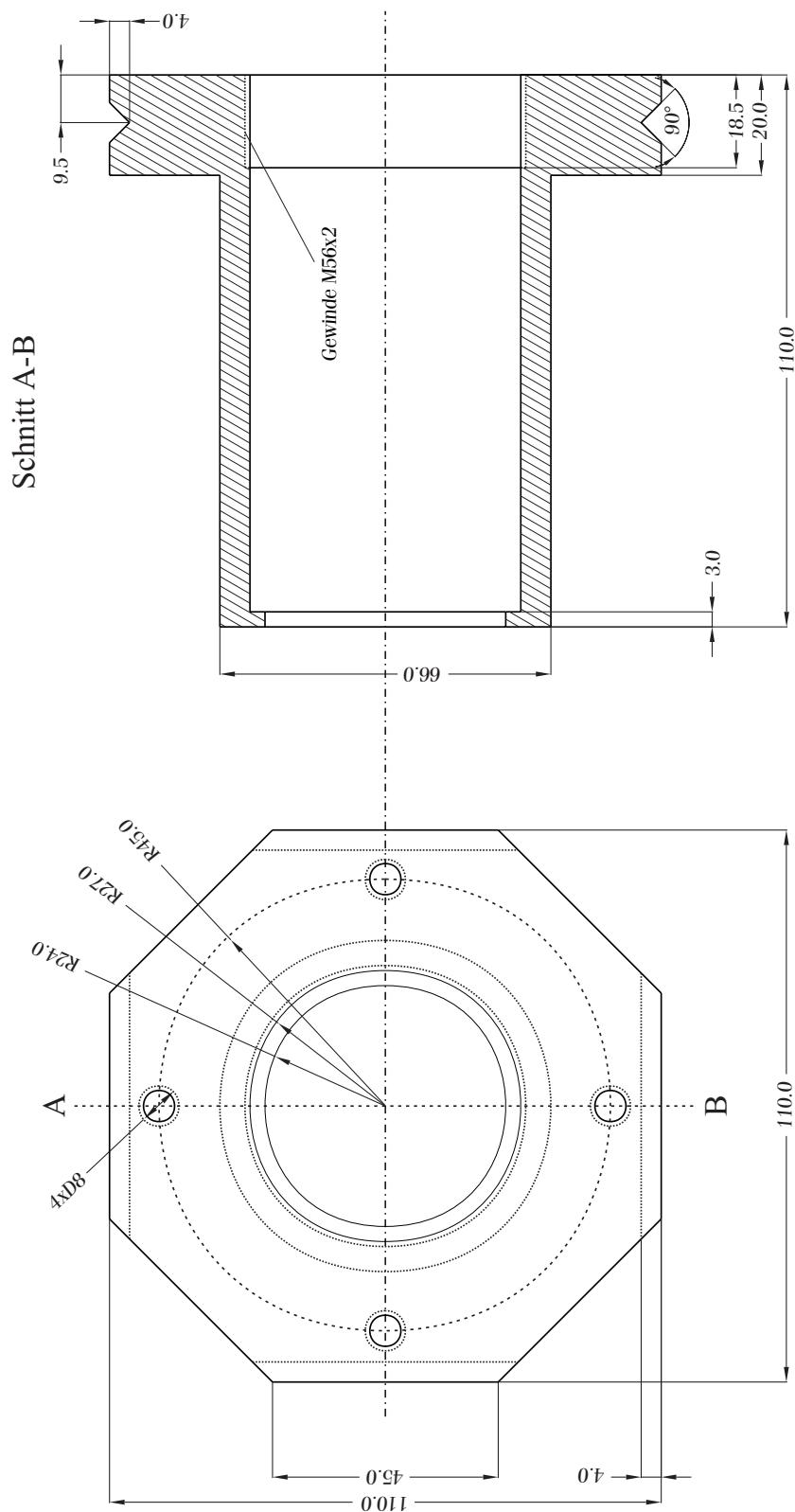


Abbildung A.4: Bauplan der Stopfbuchse.

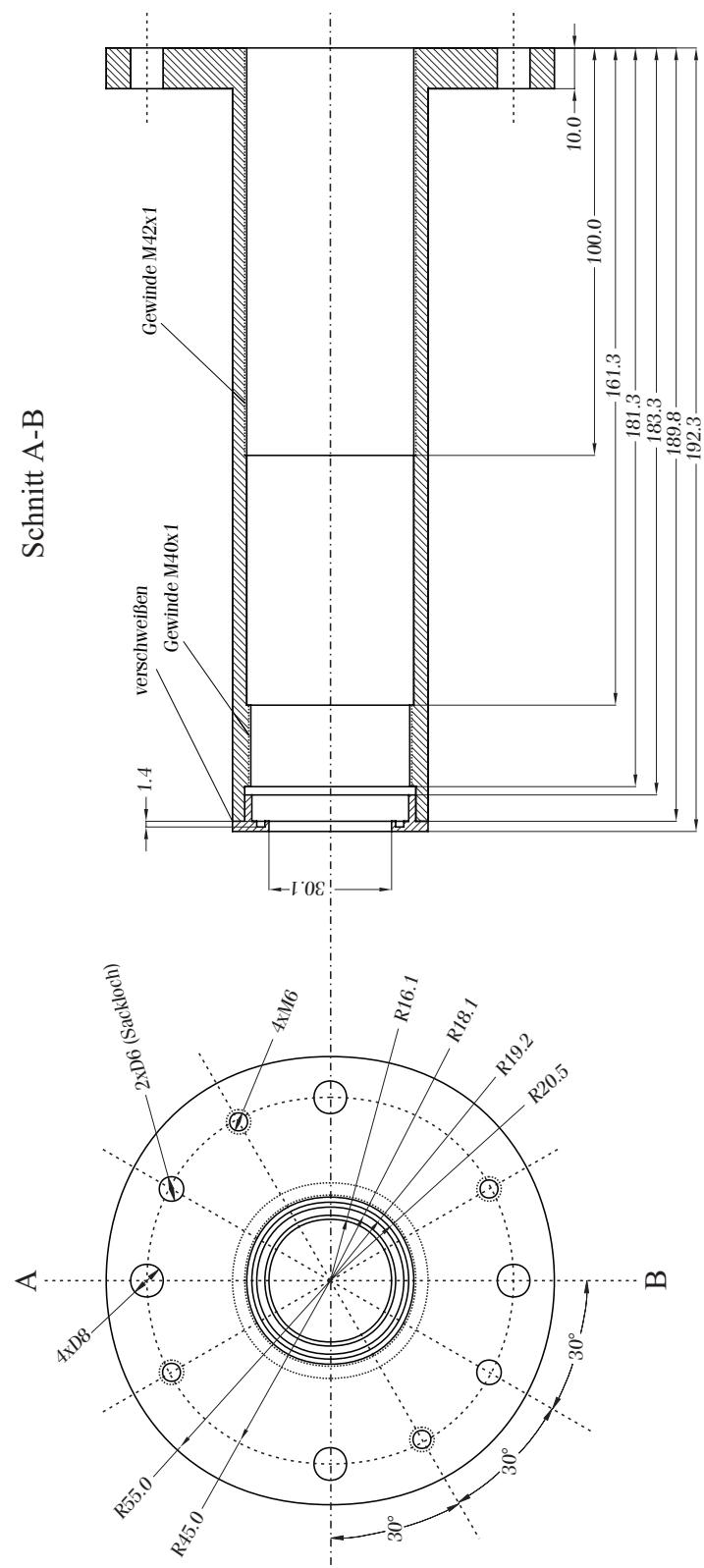


Abbildung A.5: Bauplan Tubus mit Montageflansch.

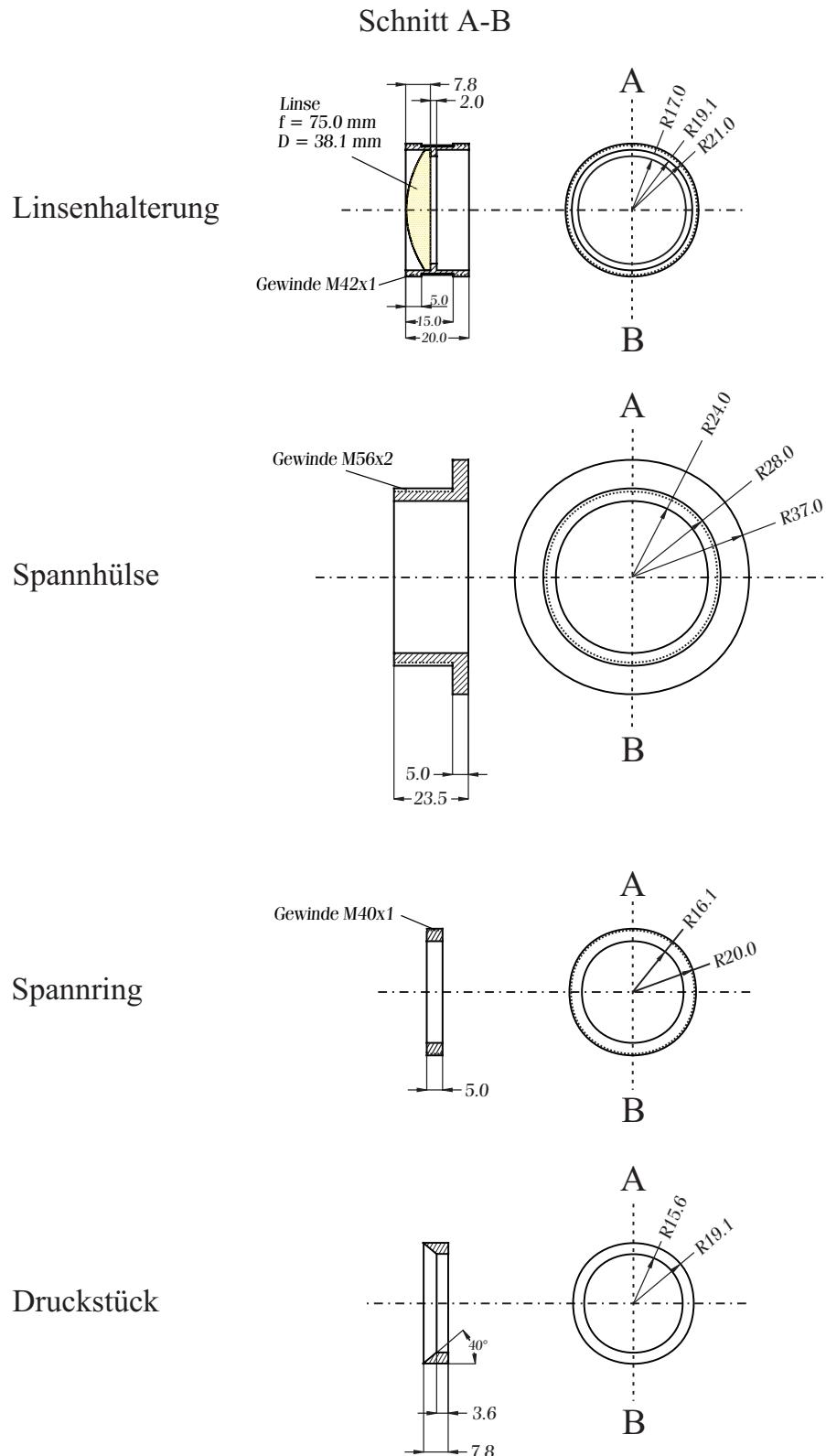


Abbildung A.6: Bauplan Linsenhalterung, Spannhülse, Spannring und Druckstück.

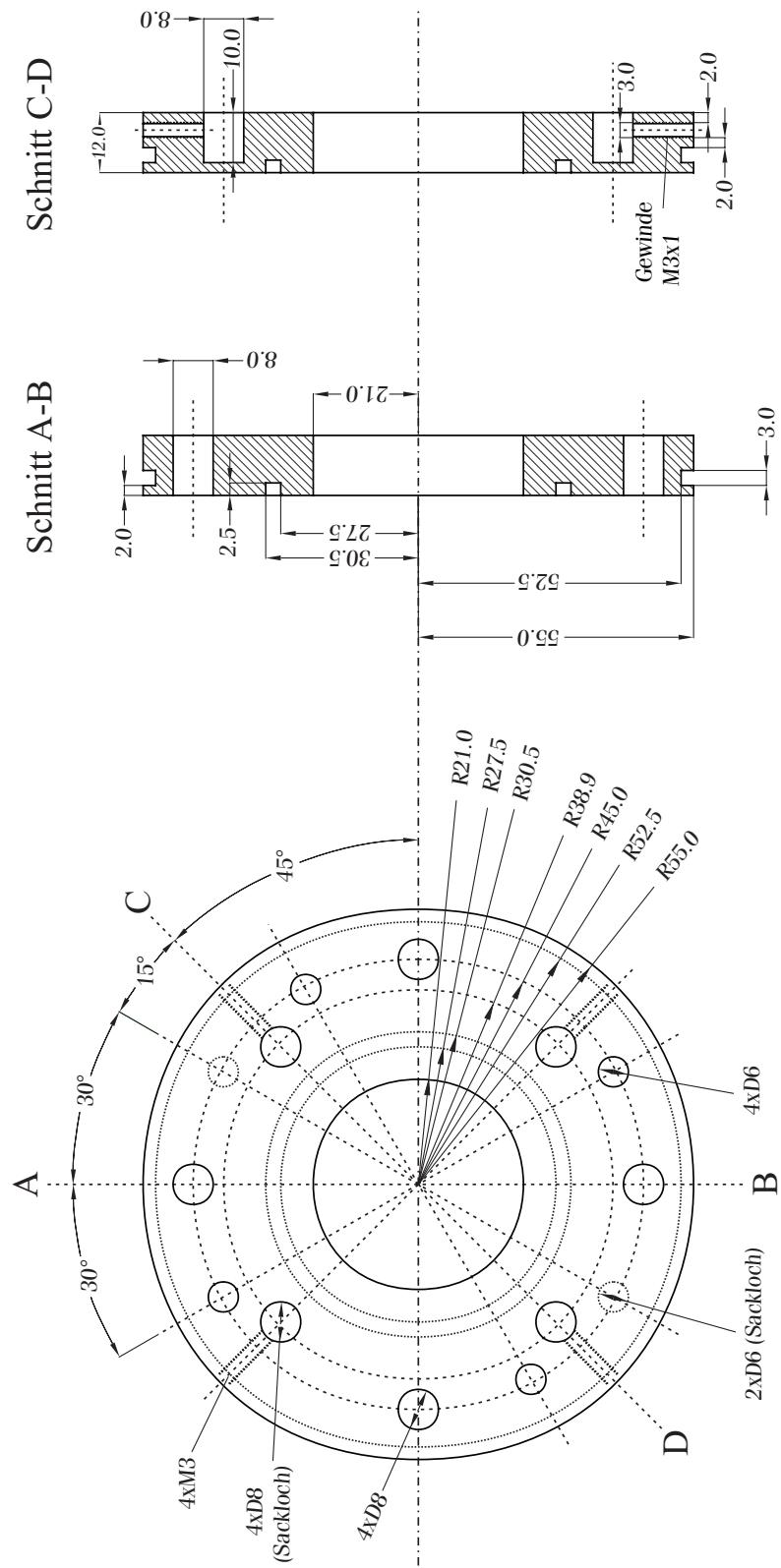


Abbildung A.7: Bauplan der Detektionseinheit: Flansch 1.

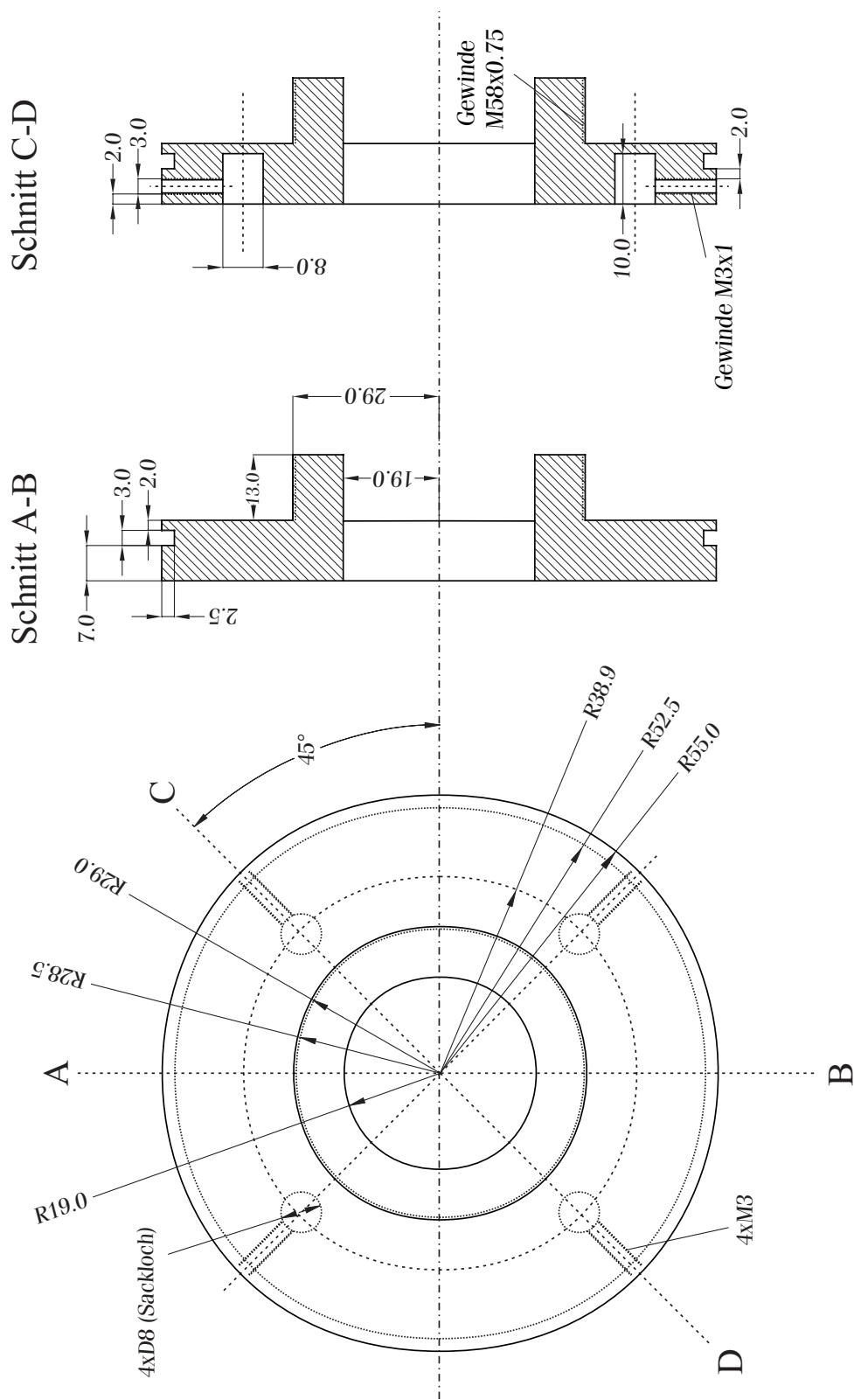


Abbildung A.8: Bauplan der Detektionseinheit: Flansch 2.

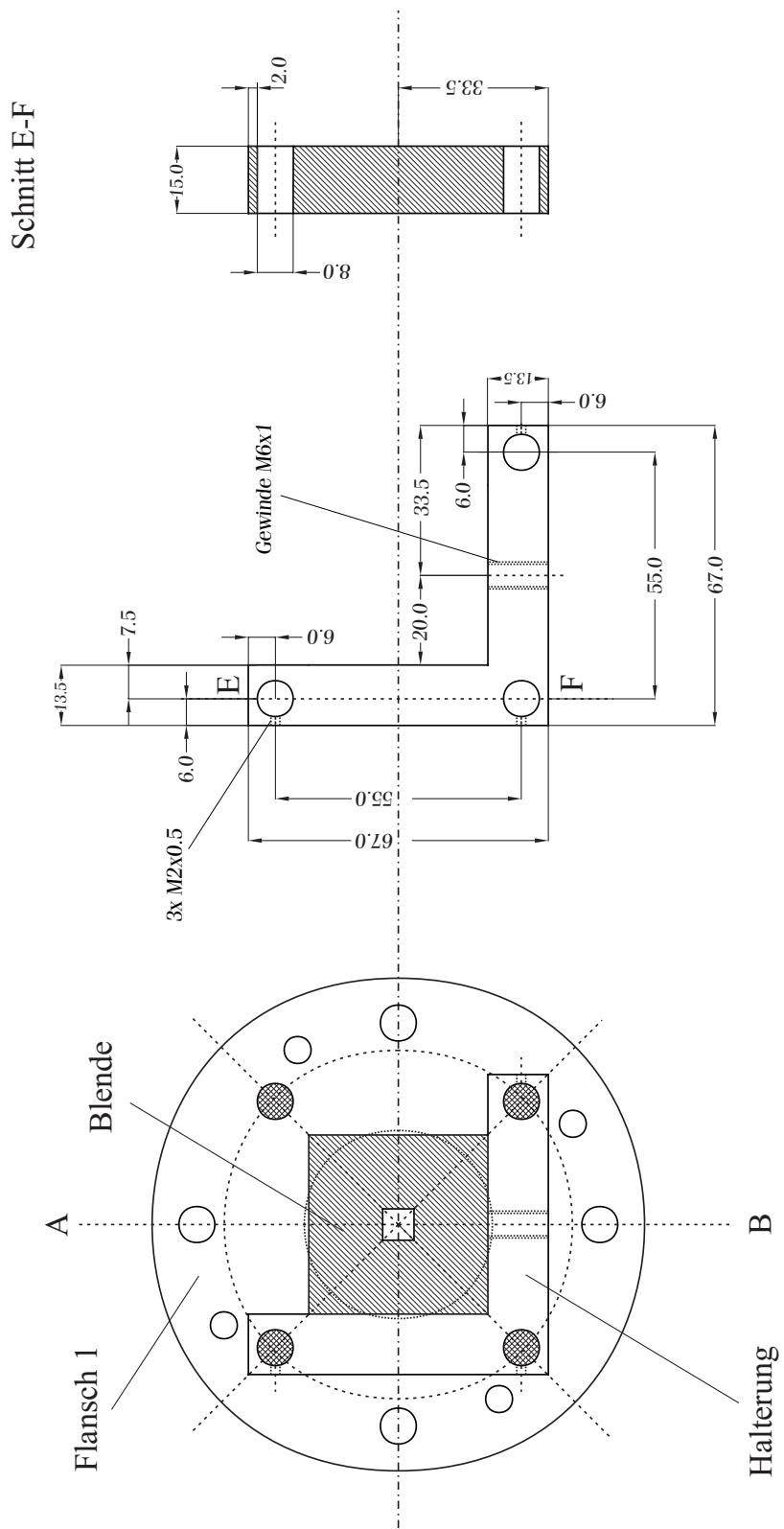


Abbildung A.9: Bauplan Halterung Blende, Linse und Filter.

Literaturverzeichnis

- [1] I. Agmon, P. Ashkenazi, and M. Kaftory. Structures of Diels-Alder reaction bis-adducts of 4-phenyl- or 4-methyl-1,2,4-triazoline-3,5-dione with 1,6-methano[10]annulene. *Acta. Cryst.*, C49:911, 1993.
- [2] A. Amirav, U. Even, and J. Jortner. Cooling of large and heavy molecules in seeded supersonic beams. *Chem. Phys.*, 51:31, 1980.
- [3] A. Amirav, U. Even, and J. Jortner. Absorption spectroscopy of ultracold large molecules in planar supersonic expansions. *Chem. Phys. Letters*, 83:1, 1981.
- [4] A. Amirav and J. Jortner. Dynamics of trans-cis isomerization of stilbene in supersonic jets. *Chem. Phys. Letters*, 95:295, 1983.
- [5] A. Amirav and J. Jortner. Laser-free absorption and fluorescence spectroscopy of large molecules in planar supersonic expansions. *Chem. Phys. Letters*, 94:545, 1983.
- [6] A. Amirav, M. Sonnenschein, and J. Jortner. Statistical-limit line broadening in the S_2 state of phenanthrene in supersonic jets. *J. Phys. Chem.*, 88:5593, 1984.
- [7] J. Anderson. Molecular beams from nozzle sources. In: *Molecular Beams and Low Density Gasdynamics*, ed. by P.P. Wegener, 1:1, 1974.
- [8] P. Andresen, G. Ondrey, B. Titze, and E. Rothe. Nuclear and electron dynamics in the photodissociation of water. *J. Chem. Phys.*, 80:2548, 1983.
- [9] D. Andrews. *Lasers in Chemistry: Third Edition*. Springer, Berlin, 1997.
- [10] D. Andrews (Editor). *Applied Laser Spectroscopy: Techniques, Instrumentation and Applications*. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1992.

- [11] M. Asscher, Y. Haas, M. Roellig, and P. Houston. CF₃NO photodissociation dynamics. *J. Chem. Phys.*, 73:5081, 1980.
- [12] T. Baumert, T. Frohnmeyer, B. Kiefer, and A. Zewail. Femtosecond transition state dynamics of cis-stilbene. *Appl. Phys. -B: Lasers and Optics*, 72:105, 2001.
- [13] S. Beck, M. Liverman, D. Monts, and R. Smalley. Rotational analysis of the $^1A_{1g}(6_0^1) \rightarrow ^1B_{2u}(\pi\pi^*)$ band of benzene and helium-benzene van der Waals complexes in a supersonic jet. *J. Chem. Phys.*, 70:232, 1979.
- [14] S. Beck, D. Powers, J. Hopkins, and R. Smalley. Jet-cooled naphthalene. I. Absorption spectra and line profiles. *J. Chem. Phys.*, 73:2019, 1980.
- [15] T. Becker, J. Zanthier, A. Nevsky, C. Schwedes, M. Skvortsov, H. Walther, and E. Peik. High-resolution spectroscopy of a single In⁺-ion: Progress towards an optical frequency standard. *Phys. Rev. A*, 63:051802(R), 2001.
- [16] V. Bhujle, C. Rao, and U. Wild. Vapor phase electronic absorption spectrum of nitrosobenzene in the 750 nm region. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 70:1761, 1974.
- [17] J. Biesen, van den. Elastic Scattering I: Integral Cross Section. In: *Atomic and Molecular Beam Methods*, ed. by G. Scoles, 1:472, 1988.
- [18] H. Blattmann, W. Böll, E. Heilbronner, G. Hohlneicher, E. Vogel und J. Weber. Die Elektronenzustände von Perimeter- π -Systemen: I. Die Elektronenspektren 1,6-überbrückter [10]-Annulene. *Helv. Chim. Acta*, 49:2017, 1966.
- [19] L. Butler and M. Neumark. Photodissociation dynamics. *J. Phys. Chem.*, 100:12801, 1996.
- [20] L. Catani, C. Gellini, and P. Salvi. Excited states of 1,6-methano[10]annulene: Site selection fluorescence and fluorescence excitation spectroscopy on S_1 . *J. Phys. Chem.*, 102:1945, 1998.
- [21] L. Catani, C. Gellini, P. Salvi, and G. Marconi. The low-lying excited states of 1,6-methano[10]annulene. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 105:123, 1997.
- [22] M. Clara, K. Siglow, and H. Neusser. Doppler-free two photon spectroscopy of benzene in a cold supersonic beam. *Z. Phys. Chem.*, 214:493, 2000.

- [23] G. Collins. Das kälteste Gas im Universum. *Spektrum der Wissenschaft*, Heft 2:50, 2001.
- [24] M. Collins, S. Sternhell, and C. Tansey. N.M.R. studies of bond order in azulene, biphenylene and 1,6-methano[10]annulene. *Aust. J. Chem.*, 43:1541, 1990.
- [25] Conference proceedings ULIA-2. Ultraintense laser acceleration. *Laser Part. Beams*, 19:1, 2001.
- [26] D. Cremer und B. Dick. Theoretische Untersuchungen zur Valenztautomerie zwischen 1,6-Methano[10]annulen und Tricyclo[4.4.1.0^{1,6}]undeca-2,4,7,9-tetraen. *Angew. Chem.*, 94:877, 1982.
- [27] Curve Fitting Module von OriginTM, Version 4.10. Microcal Software Inc. Northampton, USA.
- [28] A. Das, K. Mahato, and T. Chakraborty. Observation of exciplex emission from the mixed dimer of naphthalene and 2-methoxynaphthalene: A laser-induced fluorescence study in a supersonic jet. *J. Chem. Phys.*, 114:6107, 2001.
- [29] C. Daussy, T. Marrel, A. Amy-Klein, C. Nguyen, C. Borde, and C. Chardonnett. Limit on the parity nonconserving energy difference between the enantiomers of a chiral molecule by laser spectroscopy. *Phys. Rev. Letters*, 83:1554, 1999.
- [30] J. Demas and G. Crosby. The measurement of photoluminescence quantum yields: a review. *J. Phys. Chem.*, 75:991, 1971.
- [31] W. Demtröder. Visible and ultraviolet spectroscopy: Physical aspects. In: *Atomic and Molecular Beam Methods*, ed. by G. Scoles, 2:213, 1992.
- [32] W. Demtröder. *Laser Spectroscopy: Basic Concepts and Instrumentation, Second Edition*. Springer-Verlag, Berlin, 1996.
- [33] H. Dewey, H. Deger, W. Frölich, B. Dick, K. Klingensmith, G. Hohlneicher, E. Vogel, and J. Michl. Excited states of methano-bridged [10]-, [14]-, and [18]annulenes. Evidence for strong transannular interaction, and relation to homoaromaticity. *J. Am. Chem. Soc.*, 102:6412, 1980.
- [34] B. Dick. Programm ASYMFIT3 zum Fit des Rotationsspektrums eines asymmetrischen Rotors. Persönliche Mitteilung, 2000.

- [35] B. Dick. Persönliche Mitteilung. Universität Regensburg, 2002.
- [36] B. Dick and B. Nickel. Determination of femtosecond lifetimes of higher excited singlet states by means of transient photophysical hole-burning. The S_2 -state of phenanthrene. *Chem. Phys.*, 110:131, 1986.
- [37] B. Dick, E. Zinghar, and Y. Haas. Spectral hole-burning of tetracene and tetracene-argon complexes in a supersonic jet. *Chem. Phys. Letters*, 187:571, 1991.
- [38] R. Dixon. The determination of the vector correlation between photofragment rotational and translational motions from the analysis of doppler-broadened spectral line profiles. *J. Chem. Phys.*, 85:1866, 1986.
- [39] F. Engelke. *Aufbau der Moleküle: 3. Auflage*. Teubner, Stuttgart, 1996.
- [40] J. Engert. Spektroskopie photoreaktiver Nitrosoverbindungen in Inertgasmatrizen. Dissertation, Universität Regensburg, 1999.
- [41] J. Engert, A. Slenczka, U. Kensy, and B. Dick. Visible and near UV absorption spectrum of nitrosobenzene isolated in solid argon: Maximum entropy analysis, homogeneous line width of S_2 , and semiempirical electronic structure calculations. *J. Phys. Chem.*, 100:11883, 1996.
- [42] R. Fausto (Editor). *Low Temperature Molecular Spectroscopy*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1996.
- [43] R. Freedman and R. Nicholls. Molecular constants for the $v'' = 0(X^2\Pi)$ and $v' = 0, 1(A^2\Sigma^+)$ levels of the NO molecule and its isotopes. *J. Molec. Spectrosc.*, 83:223, 1980.
- [44] K. Fung, H. Selzle, and E. Schlag. Study of isotope effects in benzene dimers in a seeded supersonic jet. *J. Phys. Chem.*, 87:5113, 1983.
- [45] P. Garratt. *Aromaticity*. Wiley, New York, 1986.
- [46] C. Gellini, P. Salvi, and E. Vogel. Ground state of 1,6-bridged[10]annulenes: Infrared and raman spectra and density functional calculations. *J. Phys. Chem.*, 104:3110, 2000.
- [47] R. Gentry. Low-energy pulsed beam sources. In: *Atomic and Molecular Beam Methods*, ed. by G. Scoles, 1:54, 1988.

- [48] M. Glukhovtsev, R. Bach, and S. Laiter. Isodesmic and homodesmotic stabilization energies of [n]annulenes and their relevance to aromaticity and antiaromaticity: is absolute antiaromaticity possible? *J. Molecular Structure (Theochem)*, 417:123, 1997.
- [49] C. Gonzalez and E. Lim. Electronic spectra and photophysics of the two stable conformers of anthracene dimer: evaluation of an ab initio structure prediction. *Chem. Phys. Letters*, 322:382, 2000.
- [50] C. Greene and R. Zare. Determination of product population and alignment using laser-induced fluorescence. *J. Chem. Phys.*, 78:6741, 1983.
- [51] H. Haken und H.C. Wolf. *Molekülphysik und Quantenchemie: 3. Auflage*. Springer, Heidelberg, 1998.
- [52] G. Hall and P. Houston. Vector correlations in photodissociation dynamics. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 40:375, 1989.
- [53] T. Häber, U. Schmitt, and M. Suhm. FTIR-spectroscopy of molecular clusters in pulsed supersonic slit-jet expansions. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1:5573, 1999.
- [54] E. Hückel. Quantentheoretische Beiträge zum Benzolproblem.I. *Z. Physik*, 70:204, 1931.
- [55] E. Hückel. Quantentheoretische Beiträge zum Problem der aromatischen und ungesättigten Verbindungen. III. *Z. Physik*, 73:628, 1932.
- [56] U. Heftner and K. Bergmann. Spectroscopic detection methods. In: *Atomic and Molecular Beam Methods*, ed. by G. Scoles, 1:193, 1988.
- [57] G. Herzberg. *Electronic Spectra of Diatomic Molecules*. Van Nostrand, New York, 1975.
- [58] R. Hoferichter, G. Seitz, and H. Wassmuth. Azulene and 1,6-methano[10]annulene as dienophiles in the Diels-Alder reaction with 3,6-bis(trifluoromethyl)-1,2,4,5-tetrazine. *Chem. Ber.*, 73:122, 1989.
- [59] J. Hollas (Editor). *Jet Spectroscopy and Molecular Dynamics*. Chapman and Hall, London, 1995.

- [60] P. Houston. Vector correlations in photodissociation dynamics. *J. Phys. Chem.*, 91:5388, 1987.
- [61] J.-H. Huang, G.-J. Wang, X.-B. Gu, K.-L. Han, and G.-Z. He. Photodissociation of nitrosobenzene (C_6H_5NO) at 266 nm. *J. Phys. Chem.*, 104:10079, 2000.
- [62] M. Ito. Electronic spectra in a supersonic jet as a means of solving vibrational problems. In: *Vibrational Spectra and Structure*, ed. by J.R. Durig, 15:1, 1986.
- [63] M. Ito, T. Ebata, and N. Mikami. Laser spectroscopy of large polyatomic molecules in supersonic jets. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 39:123, 1988.
- [64] C. Janzen, D. Spangenberg, W. Roth, and K. Kleinermanns. Structure and vibrations of phenol (H_2O)_{7,8} studied by IR-UV and UV-UV double-resonance spectroscopy and ab initio theory. *J. Chem. Phys.*, 110:9898, 1999.
- [65] F. Jensen. *Introduction to computational chemistry*. Wiley, Chichester, 1999.
- [66] R. Jost. The cooling of internal degrees of freedom of polyatomic molecules in supersonic free jets. In: *Low Temperature Molecular Spectroscopy*, ed. by R. Fausto, 483:249, 1996.
- [67] E. Kades, M. Rösslein, and J. Huber. Photofragment yield spectra of methyl nitrite in a supersonic jet. *Chem. Phys. Letters*, 209:275, 1993.
- [68] A. Kantrowitz and J. Grey. A high intensity source for the molecular beam. Part I. Theoretical. *Rev. Sci. Instrum.*, 22:328, 1951.
- [69] M. Kasha. Characterization of electronic transitions in complex molecules. *Discussions Faraday Soc.*, 9:14, 1950.
- [70] R. Kübler, W. Lüttke, and S. Weckherlin. Infrarotspektroskopische Untersuchungen an isotopen Stickstoffverbindungen. 1. Mitteilung: Die Lokalisierung der Valenzfrequenz der N=N-Doppelbindung. *Z. Elektrochem.*, 64:650, 1960.
- [71] A. Keßler. Spektroskopie photoreaktiver Moleküle im Überschall-Düsenstrahl: Thioindigo und Nitrosobenzol. Dissertation, Universität Regensburg, 1998.
- [72] A. Keßler, U. Kensy, and B. Dick. NO product yield excitation spectrum of the $S_0 \rightarrow S_2$ transition of nitrosobenzene in a supersonic jet. *Chem. Phys. Letters*, 289:516, 1998.

- [73] A. Kefler, A. Slenczka, R. Seiler, and B. Dick. The UV-photodissociation of jet-cooled nitrosobenzene studied by fluorescence excitation of the NO fragment. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3:2819, 2001.
- [74] G. Kennedy, C. Ning, and J. Pfab. The 355 nm photodissociation of jet-cooled CH₃SNO: alignment of the NO photofragment. *Chem. Phys. Letters*, 292:161, 1998.
- [75] U. Kensy. Meßprogramm für die Photonenzähltechnik: MATRIX.c. Universität Regensburg, 2001.
- [76] M. Klessinger and J. Michl. *Excited States and Photochemistry of Organic Molecules*. VCH, Weinheim, 1995.
- [77] F. Klärner. Wie antiaromatisch ist planares Cyclooctatetraen. *Angew. Chem.*, 113:4099, 2001.
- [78] T. Kobayashi. Sub-5fs-nonlinear spectroscopy in molecular systems. *Nonlinear Optics: Materials, Fundamentals and Applications. Postconference Edition*, 46:18, 2000.
- [79] J. Kolc, J. Michl, and E. Vogel. Excited states of bridged [14]annulens with anthracene perimeter: Absorption, polarized emission, linear dichroism, and magnetic circular dichroism. *J. Am. Chem. Soc.*, 98:3935, 1976.
- [80] Lambda Physik Lasertechnik. Instruction Manual: Dye Laser FL 3002. Bedienungsanleitung, Lambda Physik GmbH, 1987.
- [81] D. Levy. Laser spectroscopy of cold gas-phase molecules. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 31:197, 1980.
- [82] D. Levy, L. Wharton, and R. Smalley. Laser spectroscopy in supersonic jets. In: *Chemical and Biochemical Applications of Lasers*, ed. by C.B. Moore, 2:1, 1977.
- [83] Y.-M. Li, J.-L. Sun, K.-L. Han, and G.-Z. He. Internal-state distribution and polarization in nascent NO X²Π from the photodissociation of C₆H₅NO. *Chem. Phys. Letters*, 338:297, 2001.
- [84] R. Lipert and S. Colson. Low frequency vibrations in phenol-(H₂O)₂ revealed by hole-burning spectroscopy in a supersonic jet. *J. Chem. Phys.*, 161:303, 1989.

- [85] R. Lipert and S. Colson. Persistent spectral hole burning of molecular clusters in a supersonic jet. *J. Phys. Chem.*, 93:3894, 1989.
- [86] L.T. Scott, J.S. Siegel (Ed.). Tetrahedron symposium on novel aromatic compounds. *Tetrahedron*, 57:3507, 2001.
- [87] W. Lüttke. Schwingungsspektrum und Struktur von Bis-Nitrosomethan und Bis-Nitrosobenzol. *Angew. Chem.*, 68:417, 1956.
- [88] D. Lubman, C. Rettner, and R. Zare. How isolated are molecules in a molecular beam? *J. Phys. Chem.*, 86:1129, 1982.
- [89] D. Luckhaus. Programm ASYM zur Berechnung des Rotationsspektrums eines asymmetrischen Rotors. Persönliche Mitteilung.
- [90] S. Masamune, D. Brooks, K. Morio, and R. Sobczak. Construction of the 1,5-methano[10]annulene (bicyclo[5.3.1]-undeca-1,3,5,7,9-pentaene) system. *J. Am. Chem. Soc.*, 98:8277, 1976.
- [91] S. Masamune and N. Darby. [10]Annulenes and other $(CH)_{10}$ hydrocarbons. *Acc. Chem. Res.*, 5:272, 1972.
- [92] K. McEwen. Electronic structures and spectra of some nitrogen-oxygen compounds. 34:547, 1961.
- [93] D. Miller. Free jet sources. In: *Atomic and Molecular Beam Methods*, ed. by G. Scoles, 1:14, 1988.
- [94] K. Mislow. Aromaticity of conjugated monocyclic hydrocarbons. *J. Chem. Phys.*, 20:1489, 1952.
- [95] P. Mues, R. Benn, C. Krüger, Y.-H. Tsay, E. Vogel und G. Wilke. Erste Metallkomplexe der Norcaradienform von 1,6-Methano[10]annulen. *Angew. Chem.*, 94:879, 1982.
- [96] National Bureau of Standards. *Spectrum of the Fe-Ne hollow cathode*. NBS, Gaithersburg.
- [97] H. Neusser and R. Sussmann. Structure of weakly bound complexes from electronic spectra. In: *Jet spectroscopy and molecular dynamics*, ed. by J.M. Hollas and D. Phillips.

- [98] B. Nickel. Delayed fluorescence from upper excited singlet states S_n ($n > 1$) of the aromatic hydrocarbons 1,2-benzanthracene, fluoranthene, pyrene, and chrysene in methylcyclohexane. *Helv. Chim. Acta*, 61:198, 1978.
- [99] S. Niles and C. Wight. Photofragment spectroscopy of nitrosobenzene. *Chem. Phys. Letters*, 154:458, 1989.
- [100] M. Noble, C. Qian, H. Reisler, and C. Wittig. The unimolecular reaction of t-BuNO on singlet and triplet surfaces: spectroscopy, real-time rate measurements, and NO energy distributions. *J. Chem. Phys.*, 85:5763, 1986.
- [101] G. Norlén. Wavelengths and energy levels of Ar I and Ar II based on new interferometric measurements in the region $3400 - 9800 \text{ \AA}$. *Physica Scripta*, 8:249, 1973.
- [102] T. Obernhuber. Doppelresonanz-Spektroskopie im Überschall-Düsenstrahl. Diplomarbeit, Universität Regensburg, 2000.
- [103] A. Ogai, J. Brandon, H. Reisler, H. Suter, J. Huber, M. Dirke, and R. Schinke. Mapping of parent transition-state wave functions into product rotations: An experimental and theoretical investigation of the photodissociation of FNO. *J. Phys. Chem.*, 96:6643, 1992.
- [104] P. von R. Schleyer (Ed.). Aromaticity. *Chem. Rev.*, 101:1115, 2001.
- [105] R. Pariser. Theory of electronic spectra and structure of the polyacenes and of alternant hydrocarbons. *J. Chem. Phys.*, 24:250, 1956.
- [106] J. Park, I. Dyakov, A. Mebel, and M. Lin. Experimental and theoretical studies of the unimolecular decomposition of nitrosobenzene: High-pressure rate constants and the C-N bond strength. *J. Phys. Chem.*, 101:6043, 1997.
- [107] J. Pfab. Laser-induced fluorescence spectroscopy. In: *Applied Laser Spectroscopy*, ed. by D.L. Andrews, 1:111, 1992.
- [108] J. Pfab, J. Häger, and W. Krieger. Energy partitioning in the 532 nm photofragmentation of nitrosyl cyanide (NCNO). *J. Chem. Phys.*, 78:266, 1983.
- [109] J. Platt. Classification of spectra of cata-condensed hydrocarbons. *J. Chem. Phys.*, 17:484, 1949.

- [110] C. Qian, M. Noble, I. Nadler, H. Reisler, and C. Wittig. NCNO → CN + NO: Complete NO(E, V, R) and CN(V, R) nascent population distribution from well-characterized monoenergetic unimolecular reactions. *J. Chem. Phys.*, 83:5573, 1985.
- [111] R.C. Weast (Editor). *CRC Handbook of Chemistry and Physics: 67th Edition*. CRC Press, Boca Raton, 1987.
- [112] S. Reid, J. Brandon, and H. Reisler. State-specific photofragment yield spectroscopy of jet-cooled methyl nitrite. *Chem. Phys. Letters*, 209:22, 1993.
- [113] H. Reisler and C. Wittig. State-resolved simple bond-fission reactions: Experiment and theory. In: *Advances in chemical kinetics and dynamics*, ed. by J.A. Barker, 1:139, 1992.
- [114] E. Riedle, H. Neusser, and E. Schlag. Electronic spectra of polyatomic molecules with resolved individual rotational transitions: Benzene. *J. Chem. Phys.*, 75:4231, 1981.
- [115] W. Roth, F.-K. Klärner, G. Siepert und H.-W. Lennartz. Zur Frage der Homoaromatizität von Norcaradien und Cycloheptatrien. *Chem. Ber.*, 125:217, 1992.
- [116] H. Saigusa, S. Sun, and E. Lim. Size and excess vibrational energy dependence of excimer formation in naphthalene clusters. *J. Phys. Chem.*, 96:2083, 1992.
- [117] J. Sauer. Unveröffentlichte Ergebnisse zur Bildung von Diels-Alder-Addukten. Persönliche Mitteilung, 2002.
- [118] R. Schinke. *Photodissociation Dynamics*. Cambridge University Press, Cambridge, 1993.
- [119] Schwedische Akademie der Wissenschaften. Der Nobelpreis in Physik 2001. Pressemitteilung, 2001.
- [120] R. Seiler. Fluoreszenzanregungsspektroskopie von 1,6-Methano[10]annulen im Überschall-Düsenstrahl. Diplomarbeit, Universität Regensburg, 1998.
- [121] R. Seiler and B. Dick. 1,6-Methano[10]annulen hat eine delokalisierte Struktur in S_0 und S_1 : hochauflöste Spektroskopie im Überschall-Düsenstrahl. *Angew. Chem.*, 113:4144, 2001.

- [122] A. Slenczka. Berechnete Linienpositionen für den $X^2\Pi_{1/2, 3/2}(v'' = 0) \rightarrow A^2\Sigma^+(v' = 0)$ -Übergang von NO. Persönliche Mitteilung, 2001.
- [123] A. Slenczka and B. Friedrich. Compact collection optics with a spatial filter for molecular beam spectroscopy. *Czechoslovak Journal of Physics*, 45:41, 1995.
- [124] R. Smalley, L. Wharton, and D. Levy. Molecular optical spectroscopy with supersonic beams and jets. *Acc. Chem. Res.*, 10:139, 1977.
- [125] F. Sondheimer and R. Wolovsky. The synthesis of cyclooctadecanonaene, a new aromatic system. *Tetrahedron Lett.*, 3:3, 1959.
- [126] D. Spangenberg, P. Imhof, W. Roth, C. Janzen, and K. Kleinermanns. Phenol-(ethanol)₁ isomers studied by double-resonance spectroscopy and ab initio calculations. *J. Phys. Chem.*, 103:5918, 1999.
- [127] S. Strickler and R. Berg. Relationship between absorption intensity and fluorescence lifetime of molecules. *J. Chem. Phys.*, 37:814, 1962.
- [128] T. Suzuki and M. Ito. $S_1 \leftarrow S_0$ transition of jet-cooled azulene studied by population labelling spectroscopy. *J. Phys. Chem.*, 91:3537, 1987.
- [129] A. Taylor, T. Bürgi, and S. Leutwyler. Jet spectra of aromatic molecules in hydrogen bonded microsolvent clusters. In: *Jet spectroscopy and molecular dynamics*, ed. by J.M. Hollas and D. Phillips.
- [130] J. Teffo, A. Henry, P. Cardinet, and A. Valentin. Determination of molecular constants of nitric oxide from (1–0), (2–0), (3–0) bands. *J. Molec. Spectrosc.*, 82:348, 1980.
- [131] Ulrich Brackmann. Lambdachrome Laser Dyes. Broschüre, Lambda Physik GmbH, 1994.
- [132] R. Van Brunt, and R.N. Zare. Polarization of atomic fluorescence excited by molecular dissoziation. *J. Chem. Phys.*, 48:4304, 1968.
- [133] V.I. Minkin, M.N. Glukhovtsev, B.Y. Simkin. *Aromaticity and antiaromaticity*. Wiley, New York, 1994.
- [134] E. Vogel. Bridged annulenes. *Isr. J. Chem.*, 20:215, 1980.

- [135] E. Vogel, W. Klug, and A. Breuer. 1,6-methano[10]annulene (bicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaene). *Org. Synth.*, Coll. Vol. 6:731, 1987.
- [136] E. Vogel, M. Biskup, W. Pretzer und W.A. Böll. Cyclodecapentaene mit einer 1,6-Heteroatom-Brücke. *Angew. Chem.*, 76:785, 1964.
- [137] E. Vogel, T. Scholl, J. Lex und G. Hohlneicher. Norcaradien-Valenztautomer eines 1,6-Methano[10]annulens: Tricyclo[4.4.1.0^{1,6}]undeca-2,4,7,9-tetraen-11,11-dicarbonitril. *Angew. Chem.*, 94:878, 1982.
- [138] E. Vogel und H.D. Roth. Synthese eines Cyclodecapentaens. *Angew. Chem.*, 76:145, 1964.
- [139] R. Wallenstein and H. Zacharias. Λ-type doubling and spin-rotation splitting of NO, measured in simultaneous one- and two-photon laser spectroscopy. *Opt. Commun.*, 25:363, 1978.
- [140] J. Warren, J. Hayes, and G. Small. Vibronic activity in the laser jet spectra of phenanthrene. *Chem. Phys.*, 102:323, 1986.
- [141] J. Wessel and J. Syage. Excitonic interactions in naphthalene clusters. *J. Phys. Chem.*, 94:737, 1990.
- [142] M. Wick, B. Nickel, and A. Ruth. The $S_0 \rightarrow S_3$ -transition in 1,2-benzanthracene. Experimental evidence for the statistical limit of vibronic coupling of S_3 and S_2 . *Chem. Phys. Letters*, 215:243, 1993.
- [143] U. Wild, H. Griesser, V. Tuan, and J. Oth. Fluorescence from the second excited singlet state of [18]annulenes. *Chem. Phys. Letters*, 41:450, 1976.
- [144] S. Wittmeyer and M. Topp. Spectral hole burning in free perylene and in small clusters with methane and alkyl halides. *Chem. Phys. Letters*, 163:261, 1989.
- [145] W. Yip and D. Levy. Excimer/exciplex formation in van der Waals dimers of aromatic molecules. *J. Phys. Chem.*, 100:11539, 1996.
- [146] L. Young, C. Haynam, and D. Levy. The photophysics and photochemistry of weakly bound dimers of s-tetrazine. *J. Chem. Phys.*, 79:1592, 1983.
- [147] R. Zare. Photoejection dynamics. *Mol. Photochem.*, 4:1, 1972.

- [148] R. Zare. *Angular Momentum*. Wiley, New York, 1988.
- [149] S. Zilberg and Y. Haas. Two-state model of antiaromaticity: the low lying singlet states. *J. Phys. Chem.*, 102:10843, 1998.
- [150] S. Zilberg and Y. Haas. The electron-pair origin of antiaromaticity: spectroscopic manifestations. *Int. J. Quant. Chem.*, 71:133, 1999.
- [151] S. Zilberg, Y. Haas, D. Danovich und S. Shaik. Der angeregte Zwillingszustand als Sonde für den Übergangszustand in konzertierten unimolekularen Reaktionen: die Semibullvalen-Umlagerung. *Angew. Chem.*, 110:1470, 1998.