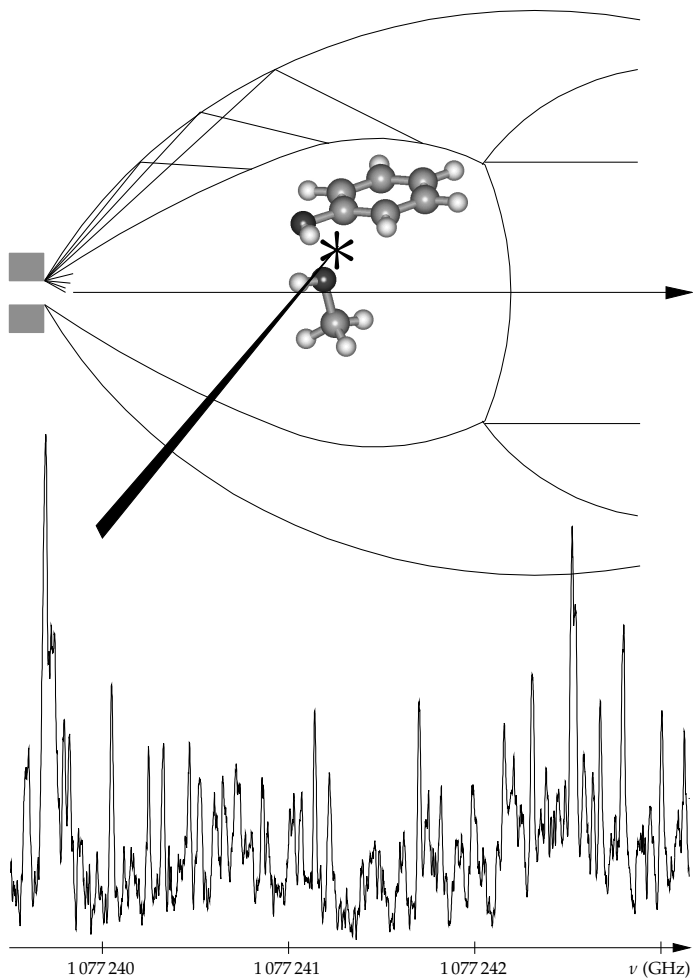


Rotationsauflösende Laserspektroskopie

Beziehung zwischen Struktur und interner Dynamik von Molekülen



Jochen Küpper

Rotationsauflösende Laserspektroskopie

Beziehung zwischen Struktur und interner Dynamik von Molekülen

Rotationsauflösende Laserspektroskopie

Beziehung zwischen Struktur und interner Dynamik von Molekülen

INAUGURAL-DISSERTATION

Von Dipl.-Chem. Jochen Küpper aus Langenfeld an der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Heinrich-Heine-Universität vorgelegt.
Düsseldorf, November 2000

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Oktober 1996 bis November 2000 im Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie I der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf unter der Anleitung von Dr. Michael Schmitt und Prof. Dr. Karl Kleinermanns angefertigt.

Gedruckt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf.

Referent: Prof. Dr. K. Kleinermanns

Koreferent: Prof. Dr. R. Weinkauff

Tag der mündlichen Prüfung: 13. Dezember 2000

Diese Dissertation ist elektronisch veröffentlicht und unter <http://www.ulb.uni-duesseldorf.de/diss/mathnat/2000/kuepper.html> archiviert.

Diese Arbeit wurde mit pdf $\LaTeX$ unter Verwendung der [jkthesis](#) Dokumentklasse aus der Palatino gesetzt. Zur Erstellung von Literaturverzeichnis und Index wurden Bib $\TeX$ und makeindex aus dem $\LaTeX$ -Projekt verwendet.

Inhaltsverzeichnis

Tabellenverzeichnis	IX
Abbildungsverzeichnis	XI
Verwendete Symbole und Abkürzungen	XV
1 Einleitung	1
I Grundlagen	5
2 Theorie der Molekülrotation	7
2.1 Der starre Rotor	7
2.2 Koordinatensysteme, Eulerwinkel	9
2.3 Hamiltonoperator der Rotation	11
2.4 Asymmetrieparameter	14
2.5 Energieniveaus und Wellenfunktionen	14
2.6 Symmetrie	17
2.7 Berücksichtigung der Zentrifugalverzerrung	17
2.8 Geometrische Rotationskonstanten	23
2.9 Der Trägheitsdefekt	24
2.10 Auswahlregeln und Linienstärken	24
2.11 Trägheitsachsenumorientierung	26
2.12 Bestimmung von Molekülstrukturen	29
2.13 Interne Rotation	31
3 Molekularstrahlen	35
3.1 Besondere Eigenschaften	35
3.2 Geschwindigkeitsverteilungen	36
3.3 Die Machzahl	37
3.4 Dopplerverbreiterung	40

3.5	Clusterbildung	43
4	Linienprofile	45
4.1	Natürliche Lebensdauer	45
4.2	Dopplerverbreiterung	46
4.3	Flugzeitverbreiterung	47
4.4	Laserlinienbreite	48
4.5	Sättigungsverbreiterung	48
4.6	Stoßverbreiterung	48
4.7	Das Voigtprofil	49
4.8	Abschätzung der Größenordnungen	51
5	Automatisierte Spektrenauswertung	53
5.1	Die Fourier-Transformation	54
5.2	Die Korrelation	55
II	Experiment	59
6	Gesamtaufbau	61
7	Lasersystem	63
7.1	Aufstellung	63
7.2	Laser	64
7.3	Frequenzverdoppler	66
8	Molekularstrahlapparatur	69
8.1	Abbildungsoptik	71
8.2	Vakuumpumpen	71
9	Messgeräte und Steuerung	73
9.1	Frequenzkalibration	74
9.2	Druckmessung	75
III	Software	77
10	Einführung in Echtzeitsysteme	79
10.1	Charakterisierung von Echtzeitsystemen	79

10.2 Zeitscheibenverteilungsalgorithmen	80
10.3 Echtzeitkommunikation	82
11 Die entwickelte Software zur Datenerfassung	83
11.1 Das eingesetzte Echtzeitbetriebssystem	83
11.2 Das grafische Benutzerinterface zur Datenerfassung	88
12 Auswerteprogramme	91
12.1 Krot	91
12.2 Arnirot	92
 IV Indol	 93
13 Einführung und Motivation	95
14 Untersuchungen am Monomer	99
14.1 Experimentelle Details	101
14.2 Auswertung	103
14.3 Zusammenfassung	108
15 Solvation in Indol-Argon	109
15.1 Experimentelle Details	109
15.2 Spektren und Ergebnisse	110
15.3 Bestimmung der Argonposition	114
15.4 Strukturänderung aufgrund der Anregung	120
15.5 Indol-Argon zusammengefasst	122
16 Lösungsmittelumorientierung in Indol-Wasser	123
16.1 Experimentelle Details	124
16.2 Messung und Auswertung	125
16.3 Diskussion	130
16.4 Indol-Wasser in Kürze	137
 V Phenol	 139
17 Bedeutung und Verwendung	141

18 Das Phenol-Monomer	143
18.1 Experimentelle Details	143
18.2 Auswertung	143
18.3 Zusammenfassung	147
19 Phenol-Methanol	149
19.1 Experimentelle Details	150
19.2 Ergebnisse und Diskussion	151
19.3 <i>ab initio</i> -Rechnungen	165
19.4 Zusammenfassung	180
20 para-Cyanophenol	183
20.1 Experimentelle Details	184
20.2 Ergebnisse	185
20.3 Zusammenfassung	188
 Anhang	 189
A Kurze Zusammenfassung	191
B Danksagung	193
C Zu den Epigraphen	195
D Eigene Veröffentlichungen	197
Literaturverzeichnis	201
Index	217

Tabellenverzeichnis

2.1	Klassifizierung von Kreiseln nach der relativen Größe ihrer Trägheitsmomente	8
2.2	Mögliche Zuordnungen der Hauptträgheitsachsen a, b, c zu den Achsen des molekülfesten Koordinatensystems x, y, z	12
2.3	Charaktertafel der Viergruppe D_2	17
2.4	Symmetrie der Wellenfunktionen des asymmetrischen Rotors	18
2.5	Korrelationstabelle von Punktgruppen	19
2.6	Auswahlregeln für den asymmetrischen Rotor	25
3.1	Koeffizienten zur Berechnung der Machzahl	38
3.2	Parametersätze der Molekularstrahlapparatur	42
3.3	Koeffizienten zur Berechnung des Durchsatzes einer Molekularstrahlexpansion	43
14.1	Rotationskonstanten von Indol im Grundzustand	103
14.2	Rotationskonstanten von Indol in den angeregten Zuständen	105
14.3	Symmetrien der Schwingungen von Indol	106
14.4	Lage der Übergangsdipolmomente und Trägheitsachsenorientierung in Indol	107
15.1	Trägheitsparameter von Indol-Argon und N-deutერიertem Indol-Argon	112
15.2	Intensitätsparameter von Indol-Argon	113
15.3	Geometrische Rotationskonstanten von Indol, Indol-Argon und N-deutერიertem Indol-Argon	114
15.4	Schwerpunktskoordinaten des Argonatoms im Hauptträgheitsachsensystem von Indol und Indol-Argon	115
15.5	Position des N-H-Wasserstoffatoms im Indol-Argon Hauptträgheitsachsensystem	117

15.6	Experimenteller und berechneter Hybridcharakter des Indol-Argon $S_1 \leftarrow S_0$ Übergangs	121
16.1	Trägheitsparameter von Indol-Wasser	127
16.2	Schwerpunktskoordinaten von Wasser im Indol-Wasser Komplex	131
16.3	Interne Rotation in Indol-Wasser	134
18.1	Rotationskonstanten von Phenol	144
18.2	Koordinaten des Hydroxywasserstoffatoms von Phenol	146
18.3	Änderung der Rotationskonstanten von Phenol	146
19.1	Trägheitsparameter von Phenol-Methanol	153
19.2	Richtungskosinusse der internen Rotorachse von Phenol-Methanol	156
19.3	Frequenzen der intermolekularen Phenol-Methanol-Schwingungen	157
19.4	Strukturparameter von Phenol-Methanol im Grundzustand	161
19.5	Strukturparameter von Phenol-Methanol im elektronisch angeregten Zustand	164
19.6	Experimentelle und theoretische Rotationskonstanten von Phenol-Methanol im Grundzustand	168
19.7	Experimentelle und theoretische Rotationskonstanten von Phenol-Methanol im angeregten Zustand	170
19.8	Bindungsenergie des Phenol-Methanol-Komplexes	170
19.9	Strukturparameter von Phenol-Methanol im S_0 -Zustand aus <i>ab initio</i> -Rechnungen	171
19.10	Strukturparameter von Phenol-Methanol im S_1 -Zustand aus <i>ab initio</i> -Rechnungen	171
19.11	Schwingungsfrequenzen von Phenol-Methanol im Grundzustand	173
19.12	Schwingungsfrequenzen von Phenol-Methanol im angeregten Zustand	175
19.13	Berechnete Torsionsbarrieren für Methanol und Phenol-Methanol	175
20.1	Experimentelle Rotationskonstanten und theoretische Rotationskonstanten von p-Cyanophenol	186

Abbildungsverzeichnis

2.1	Definition der Eulerwinkel	8
2.2	Korrelation der Rotationsniveaus von symmetrischen und asymmetrischen Kreisel	15
3.1	Darstellung einer Überschallexpansion	36
3.2	Eingeengte Geschwindigkeitsverteilung im Molekularstrahl	37
3.3	Abhängigkeit der Machzahl vom reduzierten Düsenabstand	39
3.4	Normierte Temperatur, Dichte und Stoßzahl in Abhängigkeit der Entfernung von der Düse	40
3.5	Formen von Molekularstrahldüsen	44
4.1	Linienprofilfunktionen	49
5.1	Autokorrelation des Spektrums von Phenol-Methanol	57
6.1	Übersicht des gesamten Spektrometers	61
7.1	Aufbau des Ringfarbstofflasers	64
7.2	Einengung der Laserfrequenz	66
7.3	Aufbau des Frequenzverdopplers	67
8.1	Aufbau der Molekularstrahlapparatur	69
8.2	Abbildungsoptik	71
13.1	Die Struktur von Indol	95
13.2	Strukturen von Tryptophan und Indigo	96
14.1	Hauptträgheitsachsensystem von Indol mit der Lage des Übergangsdipolmoments	99
14.2	Schwingungsaufgelöstes Spektrum von Indol	100
14.3	Hochaufgelöstes Spektrum des Indol-Ursprungs	101

14.4	Hochaufgelöste Spektren verschiedener vibronischer Übergänge von Indol	102
15.1	Schwingungsaufgelöstes LIF-Spektrum von Indol-Argon-Komplexen	110
15.2	Spektrum von Indol-Argon	111
15.3	Ausschnitt aus Indol-Argon Spektrum und Simulation	113
15.4	Intermolekulare Geometrien von Indol-Argon	116
15.5	Geometrie von Indol-Argon	117
16.1	Schwingungsaufgelöstes LIF-Spektrum von Indol-Wasser-Komplexen	125
16.2	Hochaufgelöstes LIF-Spektrum des Indol-Wasser Ursprungs	126
16.3	Simulation des Indol-Wasser Ursprungs.	128
16.4	Vergrößerter Ausschnitt aus dem HRLIF-Spektrum von Indol-Wasser	129
16.5	Koordinatensystem des Indol-Wasser-Komplexes	132
16.6	Lösungsmittelumorientierung in Indol-Wasser	135
16.7	Lage des permanenten Dipolmoments von Indol	136
17.1	Strukturen von Phenol und d ₁ -Phenol	141
18.1	Spektrum von Phenol	145
18.2	Spektrum von d ₁ -Phenol	145
18.3	Ausschnitt aus Spektrum und Simulation von d ₁ -Phenol	146
19.1	Spektrum des Phenol-Methanol-Komplexes	151
19.2	Simulation des Phenol-Methanol-Spektrums	154
19.3	Strukturparameter von Phenol-Methanol	162
19.4	Mögliche Orientierungen der Methanol-Hantel in Phenol-Methanol	162
19.5	Berechnete Strukturen von Phenol-Methanol	169
19.6	Berechnete Torsionspotentiale von Methanol und Phenol-Methanol	176
19.7	Vergleich der Hartree-Fock- und Møller-Plesset-Beiträge zur Torsionsbarriere in Phenol-Methanol	178
19.8	Zweidimensionale Potentialfläche der internen Rotation in Phenol-Methanol	179

20.1	Struktur von p-Cyanophenol	183
20.2	Schwingungsaufgelöstes LIF-Spektrum von p-Cyanophenol .	184
20.3	Hochaufgelöstes Anregungsspektrum von p-Cyanophenol . .	185
20.4	Ausschnitt des hochaufgelösten Spektrum von p-Cyanophenol	186

Verwendete Symbole und Abkürzungen

a, b, c	Hauptträgheitsachsen
A, B, C	Rotationskonstanten der Gesamttotation
α	Torsionswinkel
bar	bar ($1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$)
BBO	β -Bariumborat
CASPT2	CASSCF mit Møller-Plesset Störungstheorie zweiter Ordnung.
CASSCF	<i>Complete active space self-consistent field</i>
CD	Zirkulardichroismus
cm^{-1}	Wellenzahlen ($1 \text{ cm}^{-1} \triangleq 11,96 \text{ J/mol} \triangleq 1,986 \cdot 10^{-23} \text{ J}$)
CT	<i>Charge transfer</i>
D	Debye
DF	Dispergierte Fluoreszenzspektroskopie
DFT	<i>Density-Functional-Theory</i> – Dichtefunktionaltheorie
DNS	Desoxyribonukleinsäure
F	Rotationskonstante der internen Rotation
FFT	Schnelle Fourier-Transformation
FPA	Fluoreszenzpolarisationsanisotropie
FSR	Freier Spektralbereich
FWHM	<i>Full width at half maximum</i> – Volle Linienbreite bei halber Höhe
G	Gaußprofil
G_D	Dopplerbreite
GHz	Gigahertz ($1 \text{ GHz} = 10^9 \text{ 1/s}$)
G_L	Laserlinienbreite

HOMO	<i>Highest occupied molecular orbital</i> – höchstes besetztes Molekülorbital
HRLIF	<i>High-Resolution-Laser-Induced-Fluorescence</i> – Hochaufgelöste laserinduzierte Fluoreszenz
IAM	<i>Internal axis method</i> – Methode zur Behandlung der internen Rotation in einem auf die Rotorachse bezogenen Achsensystem
ILSRS	<i>Ionization-loss stimulated Raman-Spektroskopie</i>
J	Joule
kHz	Kilohertz ($1 \text{ kHz} = 10^3 \text{ 1/s}$)
<i>L</i>	Lorentzprofil
LD	Lineardichroismus
LIF	Laserinduzierte Fluoreszenz
LUMO	<i>Lowest unoccupied molecular orbital</i> – niedrigstes unbesetztes Molekülorbital
MHz	Megahertz ($1 \text{ MHz} = 10^6 \text{ 1/s}$)
μW	10^{-6} W
MPI	Mehrphotonenionisation
mW	10^{-3} W
Pa	Pascal ($1 \text{ Pa} = 1 \text{ kg/ms}^2$)
PAM	<i>Principal axis method</i> – Methode zur Behandlung der internen Rotation im Hauptträgheitsachsensystem
R2PI	Resonante Zweiphotonenionisation
RIDIRS	Resonante Ionisationsdetektierte Infrarotspektroskopie
RTAI	<i>Real-Time Linux Application Interface</i> – Real-Time Linux-Variante aus der Arbeitsgruppe Mantegazza
SHB	<i>Spectral Hole-Burning</i> – Spektrale Lochbrennspektroskopie
SHG	<i>Second Harmonic Generation</i> – Frequenzverdopplung
<i>T</i>	Kinetische Energie
<i>T</i>	Temperatur

$\theta, \theta_{\text{TM}}$	Winkel zwischen Übergangsdipolmoment und a -Hauptträgheitsachse
θ_{T}	Winkel zwischen den a -Hauptträgheitsachsen in Grund- und angeregtem Zustand (Trägheitsachsenorientierung)
TTL	Transistor-Transistor-Logik
V	Potentielle Energie
V	Voigtprofil
V_n	Koeffizienten in der Entwicklung der potentiellen Energie als Fourierserie
W	Watt ($1 \text{ W} = 1 \text{ kgm}^2/\text{s}^3$)
ZEKE	<i>Zero-Kinetic-Energy</i> -Spektroskopie

Einleitung

*Daß ich erkenne, was die Welt
Im Innersten zusammenhält.*

HEINRICH FAUST

Intermolekulare Wechselwirkungen sind von elementarer Bedeutung für das Verständnis der Chemie und der uns umgebenden Welt. Sie bestimmen die relative Anordnung von Molekülen zueinander. Ebenso legen sie die Reaktivität von Molekülen und somit die Stabilität oder Instabilität von molekularen Systemen fest. Das heisst, dass zum Verständnis der Reaktivität – der Chemie – die zugrundeliegenden Strukturen bekannt sein müssen. Für biologische Systeme sind neben den klassischen chemischen (kovalenten oder ionischen) Bindungen auch schwache Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrückenbindungen und einfache Dispersionskräfte sehr wichtig. Die Dissoziationsenergien von Wasserstoffbrückenbindungen liegen typischerweise im Bereich 8–40 kJ/mol. Somit sind diese Bindungen stark genug, um unter physiologischen Bedingungen stabile Molekülkomplexe zu bilden, aber labil genug, um unter eben diesen Bedingungen zu reagieren. Auch wird die Doppelhelix-Struktur der Desoxyribonukleinsäure (DNS) stark durch die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Basenpaaren bestimmt. Die Struktur vieler Enzym-Substrat-Komplexe wird durch solche Wechselwirkungen bestimmt. Nicht zu vernachlässigen sind die einzigartigen physikalischen Eigenschaften von Wasser, die in der Ausbildung von Wasserstoffbrücken begründet sind und von elementarer Bedeutung für unsere Lebensformen sind.

Zum Verständnis der Natur und unserer Um-Welt ist somit ein grundlegendes Verständnis von intermolekularen Wechselwirkungen nötig. Hochauflösende Spektroskopie ist ein wichtiges Hilfsmittel um Erkenntnisse hierüber zu erlangen. In dieser Arbeit wird ultra-hochauflösende elektronische Spektroskopie¹ an Molekülen und kleinen Molekülaggregaten durchgeführt.

¹Die relative Auflösung des Spektrometers ist besser als 10^9 .

So wird einerseits ein Verständnis über die elektronischen Eigenschaften der untersuchten Systeme – vor allem Indol und Phenol – erhalten. Andererseits werden auch Komplexe dieser Moleküle mit Lösungsmittelmolekülen – z. B. Wasser und Methanol, aber auch Argon – untersucht, was zur Beschreibung von intermolekularen Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrückenbindungen und Dispersionswechselwirkungen beiträgt.

Rotationsauflösende laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie (HRLIF, *High-Resolution Laser-Induced-Fluorescence spectroscopy*) ermöglicht die Bestimmung von Rotationskonstanten des untersuchten Systems im Grundzustand und in elektronisch angeregten Zuständen. Neben Strukturinformationen des Grundzustands erhält man also auch Informationen über die geometrischen Änderungen bei einer veränderten Elektronenverteilung. Neben den Rotationskonstanten kann man häufig noch weitere, die Struktur beschreibende Informationen bestimmen. Für Indol-Wasser und Phenol-Methanol wurden z. B. aus der Analyse von Torsionsaufspaltungen im Spektrum die Lage der Symmetrieachsen des Wassers bzw. des Methanols bestimmt (Kapitel 16 auf Seite 123 und Kapitel 19 auf Seite 149). Durch die Verwendung von isotopensubstituierten Molekülen kann man mittels einer Kraitchman-Analyse (Abschnitt 2.12.1 auf Seite 30) direkt die Positionen der substituierten Atome bestimmen. In dieser Arbeit ist diese Methode für das Phenol-Monomer (Kapitel 18 auf Seite 143) angewandt worden.

Bei größeren Komplexen kann aufgrund der hohen Zahl an Freiheitsgraden häufig keine vollständige Struktur mehr bestimmt werden. Der interessanteste und wichtigste Anteil an der Beschreibung von Komplexen ist jedoch die relative Geometrie der Monomere zueinander. Dazu sind im Fall der hier untersuchten Dimere sechs geometrische Parameter zu bestimmen – dies ist in allen Fällen gelungen. Bei der Untersuchung von Systemen mit hilfreichen Symmetrieeigenschaften sind eventuell noch weniger Parameter nötig.

Die Bestimmung der Strukturen von wasserstoffbrückegebundenen Komplexen ist auch ein wichtiger und direkter Test von theoretischen Berechnungen höchsten Niveaus. Insbesondere die Untersuchungen zum Phenol-Methanol-Komplex haben gezeigt, dass selbst zur qualitativ richtigen Beschreibung von Systemen dieser Größenordnungen *ab initio*-Rechnungen an die Grenzen aktueller Rechnerarchitekturen stoßen. Solche spektroskopischen Aufklärungen können von theoretischen Chemikern aufgegriffen werden, um Modelle zu validieren und weiterzuentwickeln. Dabei ist insbesondere auch zu beachten, dass in typischen biologischen Systemen häufig

gerade solche feinen Balancen und Konkurrenzen verschiedener schwacher Wechselwirkungen maßgeblich zu Struktur und Reaktivität beitragen.

Im Folgenden werden zunächst die theoretischen Grundlagen zur Auswertung rotationsaufgelöster Spektren dargestellt. Anschließend werden der Aufbau des neuen Spektrometers und die entwickelte Steuerungs- und Auswertesoftware kurz dargestellt. Im Anschluss werden die Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen vorgestellt. Diese umfassen die Monomere Indol, Phenol und p-Cyanophenol. Weiterhin wurden die Argon und Wasser-Komplexe von Indol, sowie der Methanol-Komplex des Phenols untersucht.

I GRUNDLAGEN

Theorie der Molekülrotation

*Soweit die Mathematik exakt ist, beschreibt sie nicht die Wirklichkeit,
und soweit sie die Wirklichkeit beschreibt, ist sie nicht exakt.*

ALBERT EINSTEIN

Zur Theorie der Molekülrotation gibt es einige gute Monographien [6, 86, 106, 134, 227, 248, 253]. Gordy und Cook, [86] Wollrab, [248] Kroto [134] sowie Townes und Schawlow [227] nehmen dabei klaren Bezug zur Mikrowellenspektroskopie, wohingegen Zare [253] eine schöne Einführung in die Theorie und Anwendung von Drehmomenten in Physik und Chemie liefert.

In diesem Kapitel wird eine Zusammenfassung der für diese Arbeit wichtigsten Formeln und Zusammenhänge gegeben.

2.1 Der starre Rotor

Das Trägheitsmoment I_α eines aus Punktmassen m_i bestehenden Moleküls bezüglich einer Achse α ist

$$I_\alpha = \sum_i m_i r_{\alpha i}^2 \quad (2-1)$$

mit den Abständen $r_{\alpha i}$ der Punktmassen zu dieser Achse. Wählt man ein kartesisches Koordinatensystem, dessen Ursprung im Schwerpunkt des Moleküls liegt und bei dem der Trägheitstensor

$$\tilde{\mathbf{I}} = \begin{pmatrix} I_{xx} & I_{xy} & I_{xz} \\ I_{yx} & I_{yy} & I_{yz} \\ I_{zx} & I_{zy} & I_{zz} \end{pmatrix} \quad (2-2)$$

Tabelle 2.1: Klassifizierung von Kreiseln nach der relativen Größe ihrer Trägheitsmomente.

$I_a = 0, I_b = I_c$	linearer Kreisel
$I_a = I_b = I_c$	sphärischer Kreisel
$I_a < I_b = I_c$	prolater symmetrischer Kreisel
$I_a = I_b < I_c$	oblater symmetrischer Kreisel
$I_a < I_b < I_c$	asymmetrischer Kreisel

mit den Trägheitsmomenten und Trägheitsprodukten

$$\begin{aligned}
 I_{xx} &= \sum_i m_i (y_i^2 + z_i^2) & I_{xy} = I_{yx} &= - \sum_i m_i x_i y_i \\
 I_{yy} &= \sum_i m_i (z_i^2 + x_i^2) & I_{xz} = I_{zx} &= - \sum_i m_i x_i z_i \\
 I_{zz} &= \sum_i m_i (x_i^2 + y_i^2) & I_{yz} = I_{zy} &= - \sum_i m_i y_i z_i
 \end{aligned} \quad (2-3)$$

diagonal ist, so bezeichnet man die Achsen x, y, z dieses Systems als Hauptträgheitsachsen, die I_{xx}, I_{yy}, I_{zz} als Hauptträgheitsmomente. Diese werden mit I_a, I_b, I_c bezeichnet, per Konvention gilt $I_a \leq I_b \leq I_c$. Moleküle werden nach der relativen Größe ihrer Trägheitsmomente in verschiedene Klassen

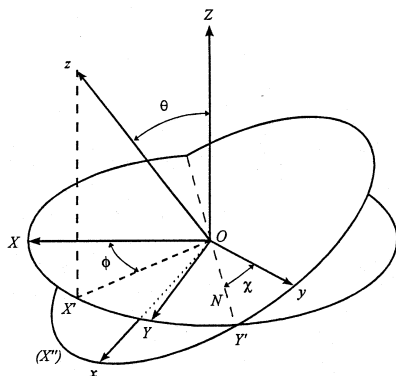


Abbildung 2.1: Raumfestes und molekülfestes Koordinatensystem mit der Definition der Eulerwinkel.

eingeteilt, diese Einteilung ist in Tabelle 2.1 auf der gegenüberliegenden Seite gegeben. Nichtlineare Moleküle mit genau einer dreizähligen oder höheren Achse mit Drehsymmetrie sind symmetrische Kreisel, Moleküle mit mehreren solchen Achsen sind sphärische Kreisel und Moleküle ohne eine solche Achse sind asymmetrische Kreisel.

2.2 Koordinatensysteme, Eulerwinkel

Rovibronische Übergänge in einem Molekül werden durch die Wechselwirkung eines raumfesten Strahlungsfelds mit dem (rotierenden) elektronischen Übergangsdipolmoment des rotierenden Moleküls hervorgerufen.

Zur Vereinfachung der Molekülwellenfunktion wird diese nicht in raumfesten kartesischen Koordinaten, sondern in molekülfesten kartesischen Koordinaten der Elektronen, $3N - 6$ Normalkoordinaten, den drei Eulerwinkeln und drei raumfesten kartesischen Koordinaten des Molekülschwerpunkts ausgedrückt. Dabei ist zu beachten, dass diese Koordinaten im allgemeinen für verschiedene elektronische Zustände des Moleküls unterschiedlich sind, da sie auf der Gleichgewichtsgeometrie des fraglichen Zustands beruhen. Um die Rotation eines Moleküls im Raum zu beschreiben, werden normalerweise zwei Referenzkoordinatensysteme verwendet: Schwerpunktkoordinatensystem und molekülfestes Koordinatensystem. Beide haben ihren Ursprung im Schwerpunkt des Moleküls: Das Schwerpunktkoordinatensystem ist parallel zum raumfesten System, die Orientierung des molekülfesten Systems ist durch die drei Eulerwinkel χ , θ und ϕ (nach Wilson, Decius und Cross [247], siehe Abbildung 2.1 auf der gegenüberliegenden Seite) relativ zum Schwerpunktkoordinatensystem definiert.

Die Transformationsmatrix $\tilde{S}$, welche die Schwerpunktskoordinaten X , Y , Z in die molekülfesten Koordinaten x , y , z überführt, enthält als Elemente die Richtungskosinusse der Vektoralgebra [20, 247]:

$$\tilde{S} = \begin{pmatrix} \cos \chi & \sin \chi & 0 \\ -\sin \chi & \cos \chi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \theta & 0 & -\sin \theta \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin \theta & 0 & \cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \phi & \sin \phi & 0 \\ -\sin \phi & \cos \phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Durch Ausmultiplizieren der Matrizen ergibt sich

$$\tilde{S} = \begin{pmatrix} \cos \theta \cos \phi \cos \chi & \cos \theta \sin \phi \cos \chi & -\sin \theta \cos \chi \\ -\sin \phi \sin \chi & +\cos \phi \cos \chi & \\ -\cos \theta \cos \phi \sin \chi & -\cos \theta \sin \phi \sin \chi & \sin \theta \sin \chi \\ -\sin \phi \cos \chi & -\sin \phi \cos \chi & \\ \sin \theta \cos \phi & \sin \theta \sin \phi & \cos \theta \end{pmatrix} \quad (2-4)$$

$\tilde{S}$ wird auch „Richtungskosinus-Matrix“ genannt. $\tilde{S}$ ist eine orthogonale Matrix, das heisst

$$\tilde{S}^{-1} = \tilde{S}^T. \quad (2-5)$$

Die drei aufeinanderfolgenden Rotationen entsprechen dabei folgenden Aktionen (positive Winkel im Uhrzeigersinn gemessen):

1. Drehe X und Y um den Winkel ϕ um Z nach X' bzw. Y' .
2. Drehe X' und Z um den Winkel θ um Y' nach X'' bzw. z .
3. Drehe X'' und Y' um den Winkel χ um z nach x bzw. y .

Es gilt die Relation

$$\begin{pmatrix} X_i \\ Y_i \\ Z_i \end{pmatrix} = \tilde{S}^{-1} \begin{pmatrix} x_i \\ y_i \\ z_i \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \Delta x_i \\ \Delta y_i \\ \Delta z_i \end{pmatrix} \quad (2-6)$$

zwischen den molekülfesten Gleichgewichtskoordinaten x_i, y_i, z_i , den molekülfesten Auslenkungskoordinaten $\Delta x_i, \Delta y_i, \Delta z_i$ und den Schwerpunktskoordinaten X_i, Y_i, Z_i . Betrachtet man die Rotation starrer Moleküle, so sind $\Delta x_i = \Delta y_i = \Delta z_i = 0$ und man erhält

$$\begin{pmatrix} X_i \\ Y_i \\ Z_i \end{pmatrix} = \tilde{S}^{-1} \begin{pmatrix} x_i \\ y_i \\ z_i \end{pmatrix} \quad (2-7)$$

Die Eulerwinkel werden dabei durch

$$0 = \sum_i m_i \begin{pmatrix} x_i \\ y_i \\ z_i \end{pmatrix} \times \tilde{S} \begin{pmatrix} X_i \\ Y_i \\ Z_i \end{pmatrix} \quad (2-8)$$

bestimmt.

2.3 Hamiltonoperator der Rotation

Unter Anwendung der Born-Oppenheimer-Näherung [93], den Eckart-Bedingungen [72, 134] und der Näherung des starren Rotors kann die Wellenfunktion eines Moleküls in Translations-, Rotations-, Schwingungs- und elektronischen Anteil separiert werden:

$$\Psi = \psi_t \cdot \psi_r \cdot \psi_v \cdot \psi_e \quad (2-9)$$

Die Gesamtenergie ergibt sich damit zu

$$E = E_t + E_r + E_v + E_e \quad (2-10)$$

Nach der klassischen Mechanik ist die kinetische Energie eines Kreisel

$$\begin{aligned} T_r &= \frac{I_a \omega_a^2 + I_b \omega_b^2 + I_c \omega_c^2}{2} \\ &= \frac{J_a^2}{2I_a} + \frac{J_b^2}{2I_b} + \frac{J_c^2}{2I_c} \end{aligned} \quad (2-11)$$

Dabei ist ω_g ($g = a, b, c$) die Winkelgeschwindigkeit der Rotation um die Achse g und J_g der zugehörige Drehimpuls. Die Achsen werden so definiert, dass $I_a \leq I_b \leq I_c$ ist. Der entsprechende quantenmechanische Hamiltonoperator dieser Bewegung ergibt sich mit den Drehimpulsoperatoren $\hat{J}_g$ zu

$$\hat{H}_r = \frac{\hat{J}_a^2}{2I_a} + \frac{\hat{J}_b^2}{2I_b} + \frac{\hat{J}_c^2}{2I_c} \quad (2-12)$$

Üblicherweise werden Rotationsenergien als Frequenzen angegeben. Mit den Rotationskonstanten (in MHz)

$$A = \frac{h}{8\pi^2 I_a}, \quad B = \frac{h}{8\pi^2 I_b}, \quad C = \frac{h}{8\pi^2 I_c} \quad (2-13)$$

ergibt sich dann der Hamiltonoperator

$$\hat{H}_r = A\hat{J}_a^2 + B\hat{J}_b^2 + C\hat{J}_c^2 \quad (2-14)$$

Für die Zuweisung der Hauptträgheitsachsen a, b, c zu den Achsen x, y, z des molekülfesten Koordinatensystems gibt es $3! = 6$ Möglichkeiten (siehe Tabelle 2.2 auf der nächsten Seite), wobei sich rechts- und linkshändige

Tabelle 2.2: Mögliche Zuordnungen der Hauptträgheitsachsen a, b, c zu den Achsen des molekülfesten Koordinatensystems x, y, z .

	I^r	I^l	II^r	II^l	III^r	III^l
x	b	c	c	a	a	b
y	c	b	a	c	b	a
z	a	a	b	b	c	c

Zuordnungen nur im Vorzeichen der Nebendiagonalelemente der Hamiltonmatrix unterscheiden. Die Darstellungen I, II und III erzeugen (bei exakten Rechnungen) alle die gleichen Eigenwerte, der erforderliche Rechenaufwand ist aber verschieden. Bei einem prolaten symmetrischen Kreisel verschwinden die Nichtdiagonalelemente für Repräsentation I , bei einem oblaten symmetrischen Kreisel die für Repräsentation III . Für sehr asymmetrische Kreisel erhält man die Nebendiagonalelemente mit dem kleinsten Betrag bei Verwendung der Repräsentation II .

Die Vertauschungsrelationen der Drehimpulsoperatoren und des Hamiltonoperators sind im raumfesten Koordinatensystem:

$$\begin{aligned}
 [\hat{J}_X, \hat{J}_Y] &= -[\hat{J}_Y, \hat{J}_X] = i\hbar \hat{J}_Z & [\hat{J}^2, \hat{J}_X] &= 0 \\
 [\hat{J}_Y, \hat{J}_Z] &= -[\hat{J}_Z, \hat{J}_Y] = i\hbar \hat{J}_X & [\hat{J}^2, \hat{J}_Y] &= 0 \\
 [\hat{J}_Z, \hat{J}_X] &= -[\hat{J}_X, \hat{J}_Z] = i\hbar \hat{J}_Y & [\hat{J}^2, \hat{J}_Z] &= 0 \\
 [\hat{H}_r, \hat{J}^2] &= 0 & & \\
 [\hat{H}_r, \hat{J}_Z] &= 0 & &
 \end{aligned} \tag{2-15}$$

Im molekülfesten Koordinatensystem ergeben sich die Vertauschungsrelatio-

nen zu [126]:

$$\begin{aligned}
 [\hat{J}_x, \hat{J}_y] &= -i\hbar \hat{J}_z & [\hat{J}^2, \hat{J}_x] &= 0 \\
 [\hat{J}_y, \hat{J}_z] &= -i\hbar \hat{J}_x & [\hat{J}^2, \hat{J}_y] &= 0 \\
 [\hat{J}_z, \hat{J}_x] &= -i\hbar \hat{J}_y & [\hat{J}^2, \hat{J}_z] &= 0 \\
 [\hat{H}_r, \hat{J}^2] &= 0 \\
 [\hat{H}_r, \hat{J}_z] &= i\hbar \left(\frac{1}{2I_x} - \frac{1}{2I_y} \right) (\hat{J}_x \hat{J}_y + \hat{J}_y \hat{J}_x)
 \end{aligned} \tag{2-16}$$

Desweiteren gilt für alle $F = X, Y, Z$ und $g = x, y, z$

$$[\hat{J}_F, \hat{J}_g] = 0 \tag{2-17}$$

Aus diesen Beziehungen geht hervor, dass nur der Betrag und eine Komponente des Drehimpulses gleichzeitig scharf messbar sind. Für die Projektion des Drehimpulses auf die z -Achse wird die Quantenzahl K eingeführt, diese kann die Werte $K = -J, -J + 1, \dots, 0, \dots, +J$ annehmen.

$$\langle JK | \hat{J}_z | JK \rangle = \hbar K \tag{2-18}$$

Zur Bestimmung der Elemente von $\hat{J}_x$ und $\hat{J}_y$ bedient man sich der Leiteroperatoren (Definition nach King et al. [126])

$$\begin{aligned}
 \hat{J}^+ &= \hat{J}_y + i\hat{J}_x \\
 \hat{J}^- &= \hat{J}_y - i\hat{J}_x
 \end{aligned} \tag{2-19}$$

womit man umgekehrt

$$\begin{aligned}
 \hat{J}_x &= \frac{1}{2i} (\hat{J}^+ - \hat{J}^-) \\
 \hat{J}_y &= \frac{1}{2} (\hat{J}^+ + \hat{J}^-)
 \end{aligned} \tag{2-20}$$

erhält. Die Leiteroperatoren erzeugen neue Zustände mit um eins erhöhter oder verminderter z -Komponente, gleichzeitig bleibt der Betrag erhalten.

2.4 Asymmetrieparameter

In dieser Arbeit wird für die Zuordnung der x, y, z zu den a, b, c die Darstellung I^r verwendet (Tabelle 2.2 auf Seite 12), da die untersuchten Moleküle eher prolaten Charakter haben. Dies kann anhand des Asymmetrieparameters nach Ray [182] bestimmt werden, der als

$$\kappa = \frac{2B - A - C}{A - C} \quad (2-21)$$

definiert ist und Werte von -1 bis 1 annehmen kann. Die beiden Grenzen entsprechen dem prolaten ($\kappa = -1$) und oblaten ($\kappa = +1$) symmetrischen Kreisel, $\kappa = 0$ entspricht einem vollkommen asymmetrischen Kreisel.

Nach Wang [232] werden zwei weitere Asymmetrieparameter verwendet. Diese sind für einen näherungsweise prolaten asymmetrischen Kreisel

$$b_p = \frac{C - B}{2A - B - C} = \frac{\kappa + 1}{\kappa - 3} \quad (2-22)$$

und für einen näherungsweise oblaten asymmetrischen Kreisel

$$b_o = \frac{A - B}{2C - B - A} = \frac{\kappa - 1}{\kappa + 3} \quad (2-23)$$

Diese Parameter haben den Wertebereich $-1 \leq b_o, b_p \leq 0$ mit dem Wert $-1/3$ für den höchsten Grad an Asymmetrie, $b_p = 0$ ($b_o = 0$) für den Grenzfall des prolaten (oblaten) symmetrischen Kreisels, $b_p = -1$ ($b_o = -1$) für den Grenzfall des oblaten (prolaten) symmetrischen Kreisels.

2.5 Energieniveaus und Wellenfunktionen

Die Energieniveaus des asymmetrischen starren Rotors können nicht in einfachen geschlossenen Ausdrücken angegeben werden. Nur für niedrige J sind analytische Ausdrücke angegeben worden [86, 91, 126]. Eine grafische Korrelation der Energien des asymmetrischen Kreisels mit denen der symmetrischen Grenzfälle ist in Abbildung 2.2 auf der gegenüberliegenden Seite dargestellt.

Um die Energieniveaus und Wellenfunktionen des asymmetrischen Kreisels zu erhalten, werden die Wellenfunktionen als Reihenentwicklung in den Wellenfunktionen des symmetrischen Kreisels angesetzt, die Hamiltonmatrix aufgestellt und aus deren Diagonalisierung die Energien und

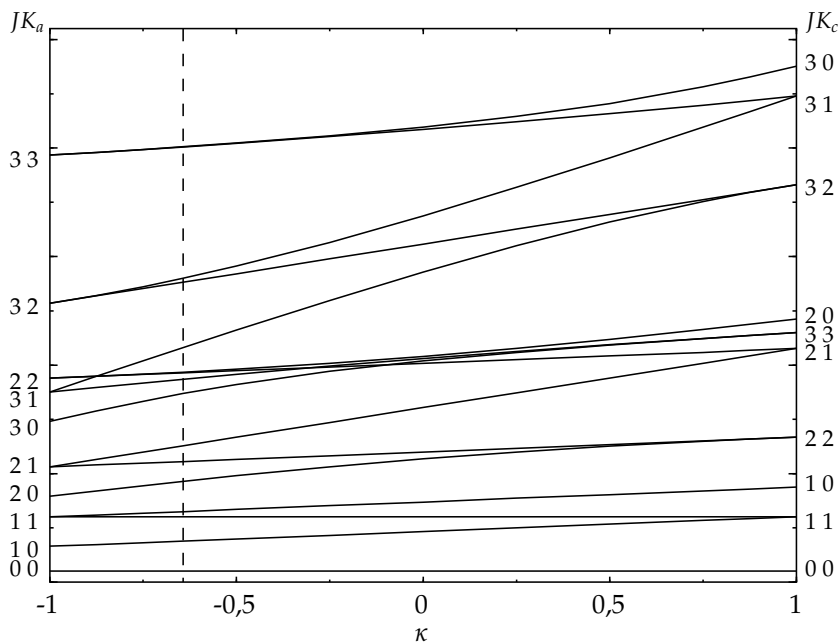


Abbildung 2.2: Korrelation der Rotationsenergien des asymmetrischen Kreisels mit den Grenzfällen des oblaten und prolatischen symmetrischen Kreisels. Auf der Ordinate ist der Asymmetrieparameter nach Ray (Gleichung (2-21) auf der gegenüberliegenden Seite) aufgetragen. Als Werte für die Rotationskonstanten A und C wurden die Werte des Grundzustands von Indol ($A = 3877,768$ MHz, $C = 1150,8862$ MHz) verwendet; die Stelle mit den Energieniveaus von Indol ist durch die senkrechte Linie markiert.

Entwicklungskoeffizienten erhalten. Die in dieser Arbeit verwendete JK_aK_c -Nomenklatur stammt von King, Hainer und Cross [126]. Dort wurde allerdings $JK_{-1}K_1$ statt JK_aK_c verwendet, die Bedeutung ist synonym.

Die Wellenfunktionen des asymmetrischen Rotors werden als Linearkombinationen über der Basis der Wellenfunktionen des symmetrischen Kreiselns angesetzt:

$$\begin{aligned} |J''K_a''K_c''\rangle &= \sum_K c_{JK}'' |JK\rangle \\ |J'K_a'K_c'\rangle &= \sum_K c_{JK}' |JK\rangle \end{aligned} \quad (2-24)$$

mit den Basisfunktionen

$$|JK\rangle = \sqrt{\frac{2J+1}{8\pi^2}} e^{i\phi} d_K^{(J)}(\theta) e^{iK\chi} \quad (2-25)$$

Unter der Phasenkonvention von King et al. [126], dass $\hat{J}_y$ reell und positiv und $\hat{J}_x$ imaginär ist (*vide supra*), ergeben sich mit den Integralen der Drehimpulskomponenten

$$\begin{aligned} \langle JK | \hat{J}_x^2 | JK \rangle &= \frac{\hbar^2}{2} (J(J+1) - K^2) \\ \langle JK | \hat{J}_y^2 | JK \rangle &= \frac{\hbar^2}{2} (J(J+1) - K^2) \\ \langle JK | \hat{J}_z^2 | JK \rangle &= K^2 \hbar^2 \\ \langle JK | \hat{J}_x^2 | JK \pm 2 \rangle &= -\frac{\hbar^2}{4} \sqrt{(J(J+1) - K(K \pm 1))} \\ &\quad \cdot \sqrt{(J(J+1) - (K \pm 1)(K \pm 2))} \\ \langle JK | \hat{J}_y^2 | JK \pm 2 \rangle &= +\frac{\hbar^2}{4} \sqrt{(J(J+1) - K(K \pm 1))} \\ &\quad \cdot \sqrt{(J(J+1) - (K \pm 1)(K \pm 2))} \\ \langle JK | \hat{J}^2 | JK \rangle &= \hbar^2 \cdot J(J+1) \end{aligned} \quad (2-26)$$

unter der Repräsentation I' die folgenden von Null verschiedenen Hamilton-

Tabelle 2.3: Charaktertafel der Viergruppe D_2 .

	E	$C_2(c)$	$C_2(b)$	$C_2(a)$
A	1	1	1	1
B_c	1	1	-1	-1
B_b	1	-1	1	-1
B_a	1	-1	-1	1

matrizelemente:

$$\begin{aligned}
 \langle JK | \hat{H}_r | JK \rangle &= \frac{1}{2} (B + C) (J(J+1) - K^2) + AK^2 \\
 \langle JK | \hat{H}_r | JK \pm 2 \rangle &= \frac{1}{4} (B - C) \sqrt{J(J+1) - K(K \pm 1)} \\
 &\quad \cdot \sqrt{J(J+1) - (K \pm 1)(K \pm 2)}
 \end{aligned} \tag{2-27}$$

Die Hamiltonmatrix besitzt keine Nebendiagonalelemente in J und die Submatrizen für jedes J können separat behandelt werden.

2.6 Symmetrie

Der Hamiltonoperator eines asymmetrischen Rotors ist bezüglich der Symmetrieoperationen der Viergruppe D_2 invariant [6, 86]. Die Charaktertafel dieser Punktgruppe ist in Tabelle 2.3 wiedergegeben. Dabei gibt die Indizierung direkt die Achse an, bezüglich derer die Rotation symmetrisch ist. Die Hamiltonmatrix für ein gegebenes J kann aufgrund der in Tabelle 2.3 angegebenen Symmetrieeigenschaften der Wellenfunktionen durch die Wang-Transformation [232] in vier Submatrizen aufgetrennt werden. Diese Teilmatrizen können dann separat diagonalisiert werden.

Aus der Symmetrie der Wellenfunktionen der limitierenden symmetrischen Rotoren folgt direkt die Symmetrie der Wellenfunktionen des asymmetrischen Rotors bezüglich der Figurenachse des limitierenden Rotors (siehe Tabelle 2.4 auf der nächsten Seite).

2.7 Berücksichtigung der Zentrifugalverzerrung

Aufgrund von Molekülverzerrungen durch die Rotation sind die Rotationskonstanten abhängig vom Drehimpuls. Der Hamiltonoperator wird in einer

Tabelle 2.4: Symmetrie der Wellenfunktionen des asymmetrischen Rotors in Abhängigkeit von K_a, K_c ; e bedeutet gerade Werte, o ungerade.

$K_a K_c$	Charakter
ee	A
eo	B_a
oo	B_b
oe	B_c

allgemeinen Potenzreihe angesetzt. Deren „Standardform“ ist [234]:

$$\hat{H}_{rot} = \sum_{pqr} h_{pqr} \left(\hat{J}_x^p \hat{J}_y^q \hat{J}_z^r + \hat{J}_z^q \hat{J}_y^r \hat{J}_x^p \right) \quad (2-28)$$

$\hat{H}_{rot}$ muss invariant bezüglich hermitescher Konjugation und Zeitumkehr sein, das heisst es muss gelten

$$\hat{H}_{rot} = \hat{H}_{rot}^\dagger = \tilde{T} \hat{H}_{rot} \tilde{T}^{-1} = (\tilde{T} \hat{H}_{rot} \tilde{T}^{-1})^\dagger \quad (2-29)$$

Da $\hat{J}$ hermitesch ist, eine Rotation durch Zeitumkehr ihre Richtung umkehrt, h_{pqr} ein Skalar ist und die Zeitumkehr eine antiunitäre Transformation ist und somit auf ein Skalar die Wirkung der komplexen Konjugation hat [246], gilt

$$\hat{J}^\dagger = \hat{J}, \quad \tilde{T} \hat{J} \tilde{T}^{-1} = -\hat{J}, \quad h_{pqr}^\dagger = h_{pqr}^*, \quad \tilde{T} h_{pqr} \tilde{T}^{-1} = h_{pqr}^* \quad (2-30)$$

Angewandt auf Gleichung (2-28) folgt, dass $p + q + r$ gerade und die Koeffizienten h_{pqr} reell sein müssen [143, 237, 246]. Die Terme mit $p + q + r = 2$ sind die Rotationskonstanten, Terme mit $p + q + r > 2$ heißen Zentrifugalverzerrungsterme. Es gibt im allgemeinen Fall 6 Terme zweiter Ordnung, 15 Terme vierter Ordnung und 28 Terme sechster Ordnung. Bei vorhandener Symmetrie (außer einem Inversionszentrum) ist die Anzahl der unabhängigen Terme jedoch niedriger (*vide infra*).

Die Terme zweiter Ordnung werden durch Achsendrehung auf Diagonalform gebracht (Hauptträgheitsachsensystem), siehe hierzu auch Abschnitt 2.1 auf Seite 7.

Tabelle 2.5: Korrelationstabelle der Punktgruppen K_h und C_{3v} [104].

K_h	C_{3v}
S_g	A_1
D_g	$A_1 + 2E$
G_g	$2A_1 + A_2 + 3E$
I_g	$3A_1 + 2A_2 + 4E$

2.7.1 SYMMETRIEREDUKTIONEN

Als weitere Einschränkung des Hamiltonians in Gleichung (2-28) kommt hinzu, dass er zur totalsymmetrischen Darstellung der Symmetriegruppe des Moleküls gehören muss. Die Terme n -ter Potenz der Standardform des Hamiltonoperators in Gleichung (2-28) transformieren unter den molekularen Symmetrieeoperationen wie die symmetrischen n -ten Potenzen der Repräsentation von $\hat{J}$. Diese Repräsentation ist üblicherweise in den Charaktertafeln in der Form der Spezies der drei molekülfesten Rotationen angegeben:

$$\Gamma(\hat{J}) = \Gamma(\hat{J}_x) + \Gamma(\hat{J}_y) + \Gamma(\hat{J}_z) \quad (2-31)$$

Für eine spezifische Punktgruppe ist somit die Anzahl der Terme n -ter Potenz gleich der Häufigkeit der totalsymmetrischen Darstellungen in der symmetrischen n -ten Potenz der Repräsentation von $\hat{J}$. Zunächst bestimmt man diese Darstellungen in der vollen Rotationsspiegelgruppe K_h .¹

$$\left[\Gamma(\hat{J})^2 \right]_{sym} = S_g + D_g \quad (6 \text{ Terme}) \quad (2-32)$$

$$\left[\Gamma(\hat{J})^4 \right]_{sym} = S_g + D_g + G_g \quad (15 \text{ Terme}) \quad (2-33)$$

$$\left[\Gamma(\hat{J})^6 \right]_{sym} = S_g + D_g + G_g + I_g \quad (28 \text{ Terme}) \quad (2-34)$$

Zur Bestimmung der symmetrischen n -ten Potenzen in der Punktgruppe des Moleküls verwendet man dann die Korrelationstabelle von K_h und der molekularen Punktgruppe [104]. Die Korrelationstabelle von C_{3v} ist in Tabelle 2.5 angegeben. Vergleicht man diese mit Gleichung (2-32) und beachtet, dass nur A_1 -Terme im Hamiltonoperator auftreten, erkennt man, dass für ein Molekül

¹Diese Punktgruppe enthält als Symmetrieeoperationen alle Rotationen, Spiegelungen und Drehspiegelungen einer Kugel [37].

mit C_{3v} -Symmetrie der Hamiltonoperator zwei Terme zweiten Grades, vier Terme vierten Grades und sieben Terme sechsten Grades enthält.

2.7.1.1 Symmetriereduzierte Hamiltonoperatoren

In nichtentarteten Zuständen eines linearen Kreisels ist das Drehmoment $\hat{J}_z = 0$ und $\hat{H}_{rot}$ enthält nur Terme in $\hat{J}_x$ und $\hat{J}_y$. Es gibt jeweils genau einen unabhängigen Term jeden Grades, nämlich $(\hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2)^m$. Der Rotationshamiltonoperator ist dann

$$\hat{H}_{rot,lin} = B_v (\hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2) - D_v (\hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2)^2 + H_v (\hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2)^3 - \dots \quad (2-35)$$

Die Punktgruppe jedes symmetrischen Kreisels ist eine Untergruppe von $D_{\infty h}$. In dieser Gruppe ergibt sich nach der Korrelationstabelle von $D_{\infty h}$ und K_h [104] folgende Klassifizierung der symmetrischen Potenzen von $\hat{J}$:

$$\left[\Gamma(\hat{J})^2 \right]_{sym} = 2\Sigma_g^+ + \Pi_g + \Delta_g \quad (2-36)$$

$$\left[\Gamma(\hat{J})^4 \right]_{sym} = 3\Sigma_g^+ + 2\Pi_g + 2\Delta_g + \Phi_g + \Lambda_g \quad (2-37)$$

$$\left[\Gamma(\hat{J})^6 \right]_{sym} = 4\Sigma_g^+ + 3\Pi_g + 3\Delta_g + 2\Phi_g + 2\Lambda_g + H_g + I_g \quad (2-38)$$

Für eine gegebene Punktgruppe gibt es genau so viele Terme n -ten Grades wie es totalsymmetrische Terme in den Gleichungen (2-36) bis (2-38) gibt. Dabei sind die Σ_g^+ -Terme unter allen Punktgruppen symmetrischer Kiesel totalsymmetrisch, bei den anderen Termen hängt es von der tatsächlichen Punktgruppe des Moleküls ab.

Die Σ_g^+ -Terme sind invariant zu einer beliebigen Rotation um die z -Achse und können aus Produkten der Form $(\hat{J}^2)^m$, $(\hat{J}^2)^{m-1} \hat{J}_z^2$, $(\hat{J}^2)^{m-2} \hat{J}_z^4$, $\dots \hat{J}_z^m$ konstruiert werden. Diese Terme führen zu Diagonalelementen in der Hamiltonmatrix. Die anderen Terme führen zu Nichtdiagonalelementen ($\Delta K \neq 0$). Watson [237] bezeichnet diese als $\hat{H}_{split}$, da sie zur Aufspaltung der K -Entartung und Verschiebungen der Energieniveaus des starren symmetrischen Kreisels führen. Somit ergibt sich die allgemeine Form des Hamiltonoperators eines symmetrischen Kreisels für nichtentartete vibronische

Zustände zu

$$\begin{aligned}
 \hat{H}_{rot} = & B'_x \hat{J}^2 + (B'_z - B'_x) \hat{J}_z^2 \\
 & - D'_J \hat{J}^4 - D'_{JK} \hat{J}^2 \hat{J}_z^2 - D'_K \hat{J}_z^4 \\
 & + H'_J \hat{J}^6 + H'_{JK} \hat{J}^4 \hat{J}_z^2 + H'_{KJ} \hat{J}^2 \hat{J}_z^4 - H'_K \hat{J}_z^6 \\
 & + \hat{H}_{split}
 \end{aligned} \tag{2-39}$$

wobei der Aufspaltungsterm $\hat{H}_{split}$ von der genauen Punktgruppe des Moleküls abhängt. Die Koeffizienten stimmen in ihrer Bedeutung nicht unbedingt exakt mit den experimentellen Werten überein, da sie durch eine Reduktion mittels Kontakttransformation eventuell modifiziert werden. Deshalb sind sie hier mit einfachen Anführungszeichen versehen.

Die Punktgruppe jedes asymmetrischen Kreisel ist eine Untergruppe von D_{2h} . In dieser Gruppe ergibt sich folgende Klassifizierung der Potenzen von $\hat{J}$:

$$\left[\Gamma(\hat{J})^2 \right]_{sym} = 3A_g + B_{1g} + B_{2g} + B_{3g} \tag{2-40}$$

$$\left[\Gamma(\hat{J})^4 \right]_{sym} = 6A_g + 3B_{1g} + 3B_{2g} + 3B_{3g} \tag{2-41}$$

$$\left[\Gamma(\hat{J})^6 \right]_{sym} = 10A_g + 6B_{1g} + 6B_{2g} + 6B_{3g} \tag{2-42}$$

Das heisst, dass ein Molekül mit D_{2h} -Symmetrie drei Rotationskonstanten, sechs quartische Zentrifugalverzerrungskonstanten und 10 sechstische Zentrifugalverzerrungskonstanten besitzt. Dabei sind jetzt nur noch Terme erlaubt, in denen p, q, r alle gerade sind [237].

Diese Termreduktion gilt für alle orthorombischen Punktgruppen (C_{2v} , D_2 , D_{2h} , siehe [86, Tabelle 8.4]), da in diesen Gruppen keine Komponente $\hat{J}$ totalsymmetrisch ist. Mit abnehmender Symmetrie werden einige Terme wieder erlaubt, bis dass für Moleküle mit Punktgruppensymmetrie C_i oder C_1 wieder alle Terme aus Gleichung (2-28) auf Seite 18 erlaubt sind. Diese können jedoch durch eine unitäre Transformation des Hamiltonoperators auf orthorombische Form wieder eliminiert werden [237].

Man erhält dann folgenden Hamiltonoperator bis zu quartischen Termen:

$$\hat{H}_{rot} = \sum_{\alpha} B_{\alpha} \hat{J}_{\alpha}^2 + \sum_{\alpha} T_{\alpha\beta} \hat{J}_{\alpha}^2 \hat{J}_{\beta}^2 \tag{2-43}$$

wobei alle Koeffizienten reell sind und $T_{\alpha\beta} = T_{\beta\alpha}$ gilt. Eine andere Darstellung als Funktion von $\hat{J}^2$, $\hat{J}_z$, $\hat{J}_+$ und $\hat{J}_-$ ist bei Watson [237, Gleichung 34] gegeben.

2.7.2 KONTAKTTTRANSFORMATIONEN

Die weitere Reduktion des Hamiltonoperators wird durch sogenannte Kontakttransformationen durchgeführt:

$$\hat{H}_{rot}^{red} = \hat{U}^{-1} \hat{H}_{rot} \hat{U} \quad (2-44)$$

$\hat{U}$ ist ein unitärer Operator, der so gewählt wird, dass maximal viele Terme von $\hat{H}_{rot}$ eliminiert werden. Dann ist $\hat{H}_{rot}$ experimentell bestimmbar.

Berücksichtigt man nur die quadratischen Terme von $\hat{H}_{rot}$, so kann man diesen Operator durch eine Rotation des Achsensystems auf Diagonalform transformieren.²

Berücksichtigt man weitere Terme von $\hat{H}_{rot}$, so ergeben sich für die verschiedenen Kreiselarten die folgenden Reduktionsmöglichkeiten [237]: Der Hamiltonoperator linearer Kreisel nach Gleichung (2-35) kann nicht weiter reduziert werden. Der Hamiltonoperator sphärischer Kreisel kann bis zu Termen 10. Grades nicht weiter reduziert werden. Im Hamiltonoperator eines symmetrischen Kreisels, Gleichung (2-39), können nur Terme aus $\hat{H}_{split}$ reduziert werden.

Der Hamiltonoperator eines asymmetrischen Kreisels kann für alle Symmetriegruppen auf die Form orthorombischer Moleküle reduziert werden [237, S. 10].

Watson zeigt hierfür zwei Reduktionen [237]. In der *A*-Reduktion werden Matrixelemente mit $|\Delta K| > 2$ eliminiert, das heisst die Hamiltonmatrix hat die gleiche Form wie beim starren asymmetrischen Kreisel.

$$\begin{aligned} \hat{H}_{rot}^{(A)} = & B_x^{(A)} J_x^2 + B_y^{(A)} J_y^2 + B_z^{(A)} J_z^2 \\ & - \Delta_J J^4 - \Delta_{JK} J^2 J_z^2 - \Delta_K J_z^4 - 2\delta_J J^2 (J_x^2 - J_y^2) \\ & - \delta_K [J_z^2 (J_x^2 - J_y^2) + (J_x^2 - J_y^2) J_z^2] \end{aligned} \quad (2-45)$$

Diese Reduktion führt zu einfachen Hamiltonmatrizen, die Koeffizienten sind leicht auszudrücken, aber die Darstellung ist schlecht für nahezu symmetrische Kreisel, da σ und B_{002} [237, Tabelle 3] gegen unendlich streben und

²Die Rotation des Achsensystems ist eine lineare unitäre Transformation.

somit $\delta_K \rightarrow -\infty$. Dieses Problem kann umgangen werden, indem man die Rechnung in der „falschen“ Repräsentation durchführt, was zu aufwendigeren aber stabilen Berechnungen führt. Außerdem sind dann die Rotations- und Zentrifugalverzerrungskonstanten besonders stark korreliert [237].

In der S-Reduktion werden alle $\hat{J}_z$ -abhängigen Terme mit Matrixelementen für $|\Delta K| > 0$ eliminiert.

$$\begin{aligned}\hat{H}_{\text{rot}}^{(S)} = & B_x^{(S)} J_x^2 + B_y^{(S)} J_y^2 + B_z^{(S)} J_z^2 \\ & - D_J J^4 - D_{JK} J^2 J_z^2 - D_K J_z^4 \\ & + d_1 J^2 \left(J_+^2 + J_-^2 \right) + d_2 \left(J_+^4 + J_-^4 \right)\end{aligned}\quad (2-46)$$

In dieser Darstellung sind alle Koeffizienten endlich, auch im Grenzfall des symmetrischen Kreisels. Zudem sind die Rotationskonstanten und die Zentrifugalverzerrungskonstanten weniger korreliert, da die Nichtdiagonalelemente direkter von der K-Aufspaltung abhängig sind. Bei Verwendung von Termen bis zu n -ter Ordnung im Hamiltonoperator gilt für die von Null verschiedenen Elemente der Hamiltonmatrix $|\Delta K| \leq n$.

2.7.3 PLANARE MOLEKÜLE

Für planare Moleküle sind aufgrund von Planaritätsbeziehungen höchstens vier quartische Terme linear unabhängig [237, Seite 73]. Allerdings gibt es analog zum Trägheitsdefekt auch einen Zentrifugaldefekt, wonach diese Planaritätsbeziehung bei realen Molekülen nicht exakt richtig ist (siehe Abschnitt 2.9.1 auf der nächsten Seite).

2.8 Geometrische Rotationskonstanten

Zur Bestimmung von Strukturparametern von Molekülen mit Zentrifugalverzerrung muss man aus den Parametern des Hamiltonoperators die geometrischen Rotationskonstanten berechnen. Bei Verwendung von Watsons A-Reduktion bis zu quartischen Termen erhält man die geometrischen Rotationskonstanten A_g , B_g und C_g aus den experimentellen Rotationskonstanten A^A , B^A und C^A nach [237]

$$A_g = A^A + 2\Delta_J \quad (2-47)$$

$$B_g = B^A + 2\Delta_J + \Delta_{JK} - 2\delta_J - 2\delta_K \quad (2-48)$$

$$C_g = C^A + 2\Delta_J + \Delta_{JK} + 2\delta_J + 2\delta_K \quad (2-49)$$

2.9 Der Trägheitsdefekt

Der Trägheitsdefekt eines Moleküls ist definiert als

$$\Delta I = I_c - I_a - I_b \quad (2-50)$$

wobei die Gleichgewichtsträgheitsmomente – aus den geometrischen Rotationskonstanten bestimmt – eingesetzt werden. Nach der klassischen Mechanik ist $\Delta I = 0$ für ebene starre Körper. Dies kann man zunächst auch für starre planare Moleküle im Schwingungsgrundzustand erwarten, es wird allerdings nicht beobachtet [86, 134]. Kleine planare Moleküle in ihrem Schwingungsgrundzustand besitzen oft einen positiven Trägheitsdefekt, der klassisch nicht zu erklären ist und von den Nullpunktschwingungsbewegungen in der Molekülebene herrührt. Etwas größere planare Moleküle – wie etwa die in dieser Arbeit untersuchten Phenole oder Indol – haben einen kleinen negativen Trägheitsdefekt. Der Betrag dieser negativen Werte ist ein Maß für die Nichtplanarität der Moleküle.

2.9.1 ZENTRIFUGALDEFEKT

Für die Zentrifugalverzerrungskonstanten gibt es für die verschiedenen Ordnungen analoge Beziehungen [86]. Im Fall der A-Reduktion gilt für die quaratischen Zentrifugalverzerrungsterme in der I' -Reduktion

$$\delta_{cd}^{A,I'} = 4C_g\Delta_J - (B_g - C_g)\Delta_{JK} \quad (2-51)$$

$$- 2(2A_g + B_g + C_g)\delta_J + 2(B_g - C_g)\delta_K \quad (2-52)$$

und in der III' -Reduktion

$$\begin{aligned} \delta_{cd}^{A,III'} &= 4C_g\Delta_J + (A_g + B_g + 2C_g)\Delta_{JK} + 2(A_g + B_g)\Delta_K \\ &\quad + 2(2A_g - B_g)(\delta_J + \delta_K) \end{aligned} \quad (2-53)$$

Bei diesen Berechnungen müssen die geometrischen Rotationskonstanten verwendet werden, siehe Abschnitt 2.8 auf der vorherigen Seite.

2.10 Auswahlregeln und Linienstärken

Für alle Übergänge zwischen verschiedenen Energieniveaus des asymmetrischen Rotors gilt $\Delta J = 0, \pm 1$; die Übergänge werden entsprechend als P-, Q- und R-Zweig-Übergänge bezeichnet.

Tabelle 2.6: Auswahlregeln für den asymmetrischen Rotor; weiterhin gilt $\Delta J = 0, \pm 1$.

Typ	Dipol	Parität	Symmetrie	$\Delta K_a \Delta K_c$
a	$\mu_a \neq 0$	$\left\{ \begin{array}{l} ee \leftrightarrow eo \\ oe \leftrightarrow oo \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} A \leftrightarrow B_a \\ B_c \leftrightarrow B_b \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \Delta K_a = 0, \pm 2, \dots \\ \Delta K_c = \pm 1, \pm 3, \dots \end{array} \right.$
b	$\mu_b \neq 0$	$\left\{ \begin{array}{l} ee \leftrightarrow oo \\ oe \leftrightarrow eo \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} A \leftrightarrow B_b \\ B_c \leftrightarrow B_a \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \Delta K_a = \pm 1, \pm 3, \dots \\ \Delta K_c = \pm 1, \pm 3, \dots \end{array} \right.$
c	$\mu_c \neq 0$	$\left\{ \begin{array}{l} ee \leftrightarrow oe \\ oo \leftrightarrow eo \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} A \leftrightarrow B_c \\ B_b \leftrightarrow B_a \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \Delta K_a = \pm 1, \pm 3, \dots \\ \Delta K_c = 0, \pm 2, \dots \end{array} \right.$

Für die Subskripte K_a und K_c gelten die in Tabelle 2.6 angegebenen Auswahlregeln. Die Zahl der erlaubten Übergänge ist deutlich größer als beim symmetrischen Kreisell; jedoch nimmt die Intensität der Linien mit steigendem ΔK schnell ab.

Die Intensität einer einzelnen Rotationslinie im Fluoreszenzanregungsspektrum ist durch folgenden Ausdruck gegeben:

$$I = I_0 \cdot g_n \cdot (2J'' + 1) \cdot A_{J''K''_aK''_c J'K'_aK'_c} \cdot e^{-\frac{E_{J''K''_aK''_c}}{kT_r}} \quad (2-54)$$

Hierin ist I_0 eine Konstante und g_n das kernspinstatistische Gewicht. Dieses ist nur von eins verschieden, wenn in dem Molekül identische Kerne vorhanden sind, die durch Symmetrioperationen ineinander überführt werden können. Die Linienstärke $A_{J''K''_aK''_c J'K'_aK'_c}$ ist proportional zum Quadrat des jeweiligen Matricelements des elektronischen Übergangsdipolmoments

$$A_{J''K''_aK''_c J'K'_aK'_c} \propto \sum_F |\langle J''K''_aK''_c | \hat{\mu}_F | J'K'_aK'_c \rangle|^2 \quad (2-55)$$

mit den Komponenten μ_F des elektronischen Übergangsdipolmoments entlang der raumfesten Achsen $F = X, Y, Z$. Diese können als Komponenten entlang den molekülfesten Achsen $g = x, y, z$ ausgedrückt werden als

$$\begin{pmatrix} \mu_X \\ \mu_Y \\ \mu_Z \end{pmatrix} = \tilde{S}^{-1} \begin{pmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{pmatrix} \quad (2-56)$$

mit der Richtungskosinus-Matrix $\tilde{S}$ (siehe Gleichung (2-4) auf Seite 9). Da die Rotationswellenfunktionen von Grund- und angeregtem Zustand im gleichen Koordinatensystem ausgedrückt sind, können sie durch die gleichen Rassen der Viergruppe bezeichnet werden. Analog kann jeder der Richtungskosinus in gleicher Weise benannt werden. Somit kann jeder rovibronische Übergang eindeutig als *a*-, *b*- oder *c*-Typ Übergang bezeichnet werden.

Liegt das Übergangsdipolmoment in der *ab*-Ebene des Moleküls, so lässt sich das Verhältnis seiner Projektionen auf diese beiden Achsen direkt aus dem Winkel θ zwischen Übergangsdipolmoment und der *a*-Achse berechnen. Man erhält für das Verhältnis der Gesamtintensitäten aller *a*-Typ Übergänge zu der Gesamtintensität aller *b*-Typ Übergänge die Beziehung

$$\tan^2 \theta = \frac{I_b}{I_a} \quad (2-57)$$

2.11 Trägheitsachsenorientierung

Die meisten Moleküle weisen eine wohldefinierte Struktur mit wohldefinier-tem Trägheitstensor auf [180]. Die Bestimmung der Diagonalelemente dieses Tensors eines isolierten Moleküls oder Molekülkomplexes ist das primäre Ziel rotationsauflösender Spektroskopie in der Gasphase.

Rotationsauflösende elektronische Spektroskopie ist zudem sehr empfindlich bezüglich der Änderungen des Trägheitstensors aufgrund der Absorption von Licht.

Zu jedem Trägheitstensor gehört aber auch ein System von molekülfesten Hauptträgheitsachsen, um die das Molekül rotiert. Wenn also die elektronische Anregung eines Moleküls dessen Geometrie ändert, kann dies eine Änderung der Orientierung dieser Hauptträgheitsachsen bedeuten. Dieser Effekt heißt Trägheitsachsenorientierung³ [107]. Trägheitsachsenorientierung tritt prinzipiell bei Molekülen mit genügend niedriger Symmetrie auf. Im allgemeinen haben die Hauptträgheitsachsensysteme in verschiedenen elektronischen Zuständen unterschiedliche Orientierungen, da „asymmetrische“ Geometrieänderungen beim Übergang von einem in den anderen Zustand auftreten.

Eine grundlegende Behandlung dieses Effekts ist von Hougen und Watson [108] gegeben worden. Weitere Betrachtungen sind bei Smalley et al.

³Die (englischen) Fachausdrücke sind *inertial axis reorientation* oder *axis tilting*, bei Achsenvertauschungen spricht man auch von *axis switching*.

[209], Özkan [171], Huet et al. [110] und Jonas et al. [124] zu finden. Held, Champagne und Pratt [96] zeigen eine Möglichkeit, die „anormalen“ Linienintensitäten, die als Konsequenz der Trägheitsachsenorientierung auftreten, schneller als mit dem Verfahren von Hougen und Watson zu berechnen, indem sie anstelle der einzelnen Wellenfunktionen den „Rotationskonstantentensor“ drehen.

Um die relative Orientierung der jetzt vorhandenen drei Koordinatensysteme – zwei molekülfeste und ein raumfestes Schwerpunktkoordinatensystem – zu bestimmen, müssen zwei Sätze von Eulerwinkeln herangezogen werden. χ_A, θ_A, ϕ_A beschreiben die relative Orientierung des molekülfesten Systems des Grundzustands zum raumfesten Schwerpunktkoordinatensystem, χ_B, θ_B, ϕ_B die Orientierung des angeregten Zustands.

Hier sollen nur starre Moleküle betrachtet werden; ebenso wird nur ein Trägheitsachsenorientierungseffekt nullter Ordnung [108] behandelt, während die Effekte höherer Ordnung, die aufgrund der Schwingungsauslenkungen der Atome auftreten, vernachlässigt werden. Dies ist für den Schwingungsgrundzustand oder wenig schwingungsangeregte Zustände sicherlich gerechtfertigt, da die Atome nur kleine Auslenkungen aus der Gleichgewichtslage erfahren; der wesentliche Anteil zum Übergangsdipolmoment wird von dieser Gleichgewichtslage herrühren. Nach Hougen und Watson [108] ist diese Näherung ebenfalls bei Franck-Condon-favorisierten Übergängen in schwingungsangeregte Zustände gerechtfertigt.

Für beide Sätze von Eulerwinkeln gelten dann Gleichung (2-6) und Gleichung (2-8) auf Seite 10; somit gilt nach Hougen und Watson:

$$\tilde{S}^{-1}(\chi_A, \theta_A, \phi_A) \begin{pmatrix} x_{Ai} \\ y_{Ai} \\ z_{Ai} \end{pmatrix} = \tilde{S}^{-1}(\chi_B, \theta_B, \phi_B) \begin{pmatrix} x_{Bi} \\ y_{Bi} \\ z_{Bi} \end{pmatrix} \quad (2-58)$$

Durch Umformen erhält man für die Beziehung der beiden molekülfesten Koordinatensysteme zueinander

$$\begin{pmatrix} x_{Ai} \\ y_{Ai} \\ z_{Ai} \end{pmatrix} = \tilde{S}(\chi_A, \theta_A, \phi_A) \cdot \tilde{S}^{-1}(\chi_B, \theta_B, \phi_B) \cdot \begin{pmatrix} x_{Bi} \\ y_{Bi} \\ z_{Bi} \end{pmatrix} \quad (2-59)$$

$$= \tilde{T} \begin{pmatrix} x_{Bi} \\ y_{Bi} \\ z_{Bi} \end{pmatrix} \quad (2-60)$$

mit der Trägheitsachsenorientierungsmatrix (*axis switching matrix*) $\tilde{T}$ [108]. Diese ist als Produkt zweier Drehmatrizen selber eine reine Drehmatrix und ist durch

$$0 = \sum_i m_i \begin{pmatrix} x_{Ai} \\ y_{Ai} \\ z_{Ai} \end{pmatrix} \times \tilde{T} \begin{pmatrix} x_{Bi} \\ y_{Bi} \\ z_{Bi} \end{pmatrix} \quad (2-61)$$

vollständig bestimmt (siehe Gleichung (2-8) auf Seite 10). Nach Gleichung (2-59) auf der vorherigen Seite gilt

$$\tilde{S}(\chi_A, \theta_A, \phi_A) = \tilde{T} \cdot \tilde{S}(\chi_B, \theta_B, \phi_B) \quad (2-62)$$

Die Matrix $\tilde{T}$ kann durch die drei Eulerwinkel χ_T, θ_T, ϕ_T , die die relative Orientierung der beiden molekülfesten Koordinatensysteme zueinander wiedergeben, charakterisiert werden:

$$\tilde{T} = \tilde{T}(\chi_T, \theta_T, \phi_T) \quad (2-63)$$

Die Matrizen $\tilde{S}$ und $\tilde{T}$ können durch eine unitäre Transformation mit einer Matrix $\tilde{U}$, deren Elemente konstant sind, in die von Wigner [246, Gleichung (15.29)] gegebene Rotationsmatrix $\mathfrak{D}^{(1)}$ transformiert werden. Es gilt

$$\mathfrak{D}^{(1)}(\chi_A, \theta_A, \phi_A) = \tilde{U} \cdot \tilde{S}(\chi_A, \theta_A, \phi_A) \cdot \tilde{U}^{-1} \quad (2-64)$$

$$= \tilde{U} \cdot \tilde{T}(\chi_T, \theta_T, \phi_T) \cdot \tilde{S}(\chi_B, \theta_B, \phi_B) \cdot \tilde{U}^{-1} \quad (2-65)$$

$$= \tilde{U} \cdot \tilde{T}(\chi_T, \theta_T, \phi_T) \cdot \tilde{U}^{-1} \tilde{U} \cdot \tilde{S}(\chi_B, \theta_B, \phi_B) \cdot \tilde{U}^{-1} \quad (2-66)$$

$$= \mathfrak{D}^{(1)}(\chi_T, \theta_T, \phi_T) \cdot \mathfrak{D}^{(1)}(\chi_B, \theta_B, \phi_B) \quad (2-67)$$

Die von Wigner gegebene Matrix $\mathfrak{D}^{(1)}$ ist

$$\mathfrak{D}^{(1)}(\chi, \theta, \phi) = \begin{pmatrix} e^{-i\chi} \cdot \frac{1+\cos\theta}{2} \cdot e^{-i\phi} & -e^{-i\chi} \cdot \frac{\sin\theta}{\sqrt{2}} & e^{-i\chi} \cdot \frac{1-\cos\theta}{2} \cdot e^{i\phi} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \sin\theta \cdot e^{-i\phi} & \cos\theta & -\frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \sin\theta \cdot e^{i\phi} \\ e^{i\chi} \cdot \frac{1-\cos\theta}{2} \cdot e^{-i\phi} & e^{i\chi} \cdot \frac{\sin\theta}{\sqrt{2}} & e^{i\chi} \cdot \frac{1+\cos\theta}{2} \cdot e^{i\phi} \end{pmatrix} \quad (2-68)$$

Die Elemente von $\mathfrak{D}^{(1)} = \mathfrak{D}_{KM}^{(1)}$ sind bis auf eine Normalisierungskonstante die Rotationswellenfunktionen des symmetrischen Kreisels für $J = 1$, gekennzeichnet durch die Quantenzahlen $K = -1, 0, +1$ und $M = -1, 0, +1$. Aus den allgemeinen Ergebnissen von Wigner [246] kann abgeleitet werden,

dass Gleichung (2-64) auf der gegenüberliegenden Seite auf Wellenfunktionen des symmetrischen Kreisel für alle J ausgedehnt werden kann:

$$\mathfrak{D}_{KM}^{(J)}(\chi_A, \theta_A, \phi_A) = \sum_{K'} \mathfrak{D}_{KK'}^{(J)}(\chi_T, \theta_T, \phi_T) \cdot \mathfrak{D}_{K'M}^{(J)}(\chi_B, \theta_B, \phi_B) \quad (2-69)$$

Die erste und dritte Matrix in Gleichung (2-69) sind bis auf eine nur von J abhängige Normalisierungskonstante die Rotationsbasisfunktionen der Zustände A bzw. B ; sie sind durch die drei Quantenzahlen J , K und M charakterisiert. Die normalisierten Funktionen sind

$$\sqrt{\frac{2J+1}{8\pi^2}} \mathfrak{D}_{KM}^{(J)}. \quad (2-70)$$

Nach Gleichung (2-69) werden die symmetrischen Kreisel Basisfunktionen des Zustands A – charakterisiert durch die Quantenzahlen J , K und M – als Linearkombination der symmetrischen Kreisel Basisfunktionen des Zustands B – charakterisiert durch die Quantenzahlen J , K' und M mit $K' = -J, -J+1, \dots, J$ – ausgedrückt.

Trägheitsachsenumorientierung höherer Ordnung kann aufgrund der Schwingungsinduktion unabhängig vom Vorhandensein des Effekts nullter Ordnung auftreten.

Aufgrund der Symmetrie der beiden Zustände des Übergangs kann entschieden werden, ob Trägheitsachsenumorientierung nullter Ordnung auftreten kann. Ist die größte gemeinsame Untergruppe der Punktgruppen der beiden Zustände eine derjenigen, für die keine der Rotationen um die Hauptträgheitsachsen totalsymmetrisch ist ($D_n, C_{nv}, D_{nh}, D_{nd}, T, T_d, O, O_h$ mit $n \geq 2$), so ist $\tilde{T}$ die Einheitsmatrix und es tritt kein Effekt der Trägheitsachsenumorientierung nullter Ordnung auf [108].

2.12 Bestimmung von Molekülstrukturen

Rotationsauflösende Spektroskopie erlaubt über die Trägheitsmomente die Bestimmung von Strukturparametern der untersuchten Systeme. Die Anzahl der experimentell bestimmbareren Größen erlaubt aber nur bei kleinen Systemen eine vollständige Strukturbestimmung. Allerdings können intermolekulare Strukturen von Molekülaggregaten im Rahmen der Näherungen, dass sich die Monomergeometrien nicht ändern, bestimmt werden. Dies ist z. B. bei dem in dieser Arbeit untersuchten Indol-Argon Cluster durchgeführt

worden. Oft stehen auch noch weitere Informationen – z. B. aus der Beobachtung von interner Rotation – zur Verfügung, so dass insgesamt eine Strukturbestimmung durchgeführt werden kann.

2.12.1 SUBSTITUTIONSSTRUKTUREN

Eine häufig angewandte Methode zur Strukturbestimmung von größeren Molekülen ist die Substitutionsmethode, auch Kraitichman-Analyse genannt [86, 132]. Dabei werden die Rotationskonstanten verschiedener isotop substituierter Systeme eines Moleküls bestimmt. Unter der Annahme, dass sich die Geometrie durch die Isotopensubstitution nicht ändert, kann man dann die Hauptträgheitskoordinaten der substituierten Atome bestimmen. Hat man genügend verschiedene Isotopomere untersucht, ergibt sich eine vollständige Struktur. Dies ist z. B. für den Grundzustand von Phenol durchgeführt worden [144].

Die Position eines einzelnen isotopensubstituierten Atoms in einem asymmetrischen Rotor ergibt sich folgendermaßen

$$|x| = \sqrt{\frac{\Delta P_x}{\mu} \left(1 + \frac{\Delta P_y}{I_x - I_y}\right) \left(1 + \frac{\Delta P_z}{I_x - I_z}\right)} \quad (2-71)$$

$$|y| = \sqrt{\frac{\Delta P_y}{\mu} \left(1 + \frac{\Delta P_z}{I_y - I_z}\right) \left(1 + \frac{\Delta P_x}{I_y - I_x}\right)} \quad (2-72)$$

$$|z| = \sqrt{\frac{\Delta P_z}{\mu} \left(1 + \frac{\Delta P_x}{I_z - I_x}\right) \left(1 + \frac{\Delta P_y}{I_z - I_y}\right)} \quad (2-73)$$

mit den Hauptträgheitsmomenten des „Muttermoleküls“ und

$$\Delta P_x = \frac{1}{2} (-\Delta I_x + \Delta I_y + \Delta I_z) \quad (2-74)$$

$$\Delta P_y = \frac{1}{2} (-\Delta I_y + \Delta I_z + \Delta I_x) \quad (2-75)$$

$$\Delta P_z = \frac{1}{2} (-\Delta I_z + \Delta I_x + \Delta I_y) \quad (2-76)$$

$$(2-77)$$

mit den Änderungen $\Delta I_\alpha = I'_\alpha - I_\alpha$ ($\alpha = x, y, z$) der Trägheitsmomente von Muttermolekül (I_α) und Isotopomer (I'_α).

Besitzt das Monomer eine ausreichend hohe Symmetrie, so ergeben sich häufig einfachere Rechnungen. Viele dieser Formeln sind bei Gordy und Cook angegeben, ebenso Formeln für verschiedene Fälle von symmetrischen Mehrfachsubstitutionen [86].

Weitere Informationen zur Strukturbestimmung können z. B. aus der Analyse von internen Rotationen abgeleitet werden, siehe Abschnitt 2.13 sowie Kapitel 19 auf Seite 149.

2.13 Interne Rotation

Einige der in dieser Arbeit untersuchten Systeme zeigen eine interne Bewegung mit großer Amplitude. Solche Bewegungen unterscheiden sich deutlich von den üblichen Schwingungen und haben einen grossen Rotationscharakter [86, 247, 248]. Sie koppeln daher stark mit der Gesamttrotation und ihr Einfluss auf das Rotationsspektrum ist nicht mehr vernachlässigbar. Solche Bewegungen werden als interne Rotation oder Torsion bezeichnet.

In diesem Abschnitt soll die Theorie zur Beschreibung dieser Bewegung für den Fall eines Moleküls ohne Punktgruppensymmetrie (C_1) und mit einem dreizähligen internen Kreisel, der relativ zum Rahmen rotiert, besprochen werden. Solche Moleküle gehören zur molekularen Symmetriegruppe G_3 [37, 154], ein Beispiel ist der in dieser Arbeit untersuchte Phenol-Methanol-Komplex.

Die Gruppe G_3 setzt sich aus der Identität (E) und den zwei Permutationen (123) und (132) zusammen.⁴ Die Gesamtwellenfunktion muss unter allen Transformationen totalsymmetrisch sein.

$$\Gamma(\Psi_{\text{tot}}) = \Gamma(\Psi_{\text{el}}) \otimes \Gamma(\Psi_{\text{vib}}) \otimes \Gamma(\Psi_{\text{tor}}) \otimes \Gamma(\Psi_{\text{rot}}) \otimes \Gamma(\Psi_{\text{ns}}) \quad (2-78)$$

$$\supseteq \{A\} \quad (2-79)$$

Unter den Bedingungen des Molekularstrahl-experiments sind nur der Schwingungsgrundzustand des elektronischen Grundzustands besetzt, somit transformieren Ψ_{el} und Ψ_{vib} wie A .

Die Transformationseigenschaften der Torsionswellenfunktion Ψ_{tor} kann aus der Korrelation der Grenzfälle des harmonischen Oszillators und des freien Rotors abgeleitet werden [248]. Der niedrigste Zustand transformiert wie A , der energetisch nächste wie E . Die Wellenfunktionen dieser

⁴Im Phenol-Methanol-System können die beiden Permutationen einer Drehung der Methylgruppe um 120 °C im bzw. gegen den Uhrzeigersinn zugeordnet werden.

Zustände können in der Basis der Wellenfunktionen eines freien Rotors ausgedrückt werden

$$\Psi_{\text{tor}} = |v, \sigma\rangle \quad (2-80)$$

$$= \sum_{k=-\infty}^{\infty} A_{3k+\sigma}^{(v)} e^{i(3k+\sigma)\alpha} \quad (2-81)$$

worin v der Schwingungsindex des Torsionszustands ist. σ kann die Werte 0 für A -Zustände und ± 1 für E -Zustände annehmen. Die Auswahlregeln für die Torsionsübergänge sind $\Delta\sigma = 0$, da für einen symmetrischen internen Rotor das Übergangsdipolmoment unabhängig vom Drehwinkel α ist.

Die Rotationswellenfunktion Ψ_{rot} transformiert unabhängig von K_a und K_c wie A . Die Spinwellenfunktion Ψ_{ns} transformiert wie $4A + 2E$. Daraus ergeben sich kernspinstatistische Gewichte von 1:1 für die A ($\sigma = 0$) und E ($\sigma = \pm 1$) Teilbanden.

Die Kopplung von interner Rotation und Gesamtrotation wird nach der Hauptträgheitsachsenmethode (PAM) [86, 148] betrachtet. Der Hamiltonoperator für interne und Gesamtrotation ist

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{rot}}^{(A)} + \hat{H}_{\text{tor}} + \hat{H}_{\text{rt}} \quad (2-82)$$

mit dem Hamiltonoperator $\hat{H}_{\text{rot}}^{(A)}$ eines verzerrbaren Rotors in Watsons A -Reduktion [234–237] (siehe Abschnitt 2.7 auf Seite 17, insbesondere Gleichung (2-45) auf Seite 22) und dem Torsionshamiltonoperator $\hat{H}_{\text{tor}}$

$$\hat{H}_{\text{tor}} = Fp^2 + \sum_{n=1}^6 V_n (1 - \cos(n\alpha)) \quad (2-83)$$

der nur vom Torsionswinkel α abhängt und daher von der Gesamtrotation separiert werden kann. F ist die Torsionskonstante und definiert als

$$F = \frac{h}{8\pi^2 r I_\alpha} \quad (2-84)$$

mit

$$r = 1 - \sum_{g=a,b,c} \frac{\lambda_g^2 I_\alpha}{I_g} \quad (2-85)$$

λ_g sind die Richtungskosinusse zwischen der Torsionsachse und der jeweiligen Hauptträgheitsachse. I_α ist das Trägheitsmoment des internen Rotors

bezüglich seiner Symmetrieachse und I_g sind die Hauptträgheitsmomente des Gesamtmoleküls.

Die Kopplung $\hat{H}_{rt}$ zwischen Gesamttrotation und interner Rotation kann im Grenzfall einer hohen Barriere störungstheoretisch betrachtet werden. In diesem Fall sind die Wellenfunktionen des harmonischen Oszillators der natürliche Basissatz. Bei Verwendung einer genügend großen Basis sind aber auch die Wellenfunktionen eines raumfesten freien Rotors ein äquivalenter Ansatz. Hierfür ergibt die Störungstheorie zweiter Ordnung den Hamiltonoperator [86, 103]

$$\begin{aligned}\hat{H}_{rt} = & FW_{v\sigma}^{(1)} (\rho_a P_a + \rho_b P_b + \rho_c P_c) \\ & + FW_{v\sigma}^{(2)} (\rho_a P_a + \rho_b P_b + \rho_c P_c)^2\end{aligned}\quad (2-86)$$

Die Störterme erster Ordnung $W_{v\sigma}^{(1)}$ verschwinden im Fall der A -Zustände, während die Terme zweiter Ordnung $W_{v\sigma}^{(2)}$ für alle Zustände von Null verschieden sind. Die Koeffizienten ρ_g mit $g = a, b, c$ sind über

$$\rho_g = \lambda_g \frac{I_\alpha}{I_g} \quad (2-87)$$

definiert. Für die Störterme n -ter Ordnung gilt

$$W_{v\sigma}^{(0)} = \frac{E_{v\sigma}}{F} \quad (2-88)$$

$$W_{v\sigma}^{(1)} = -2 \langle v, \sigma | p | v, \sigma \rangle \quad (2-89)$$

$$W_{v\sigma}^{(2)} = 1 + 4F \sum_{v'} \frac{|\langle v, \sigma | p | v', \sigma' \rangle|^2}{E_{v\sigma} - E_{v'\sigma'}} \quad (2-90)$$

Hierin sind $E_{v\sigma}$ und $|v, \sigma\rangle$ die jeweiligen Eigenwerte und Eigenfunktionen von Gleichung (2-83) auf der gegenüberliegenden Seite. Die Störterme nullter Ordnung repräsentieren die Lösung von Gleichung 2-83. Der zweite Term aus Gleichung 2-86 beinhaltet Kopplungsterme zwischen Drehmomenten bezüglich verschiedener Hauptträgheitsachsen. Diese sind aber üblicherweise klein und können vernachlässigt werden, somit sind die Störterme zweiter Ordnung quadratisch in den Drehmomenten bezüglich der Hauptträgheits-

achsen und führen zu effektiven Rotationskonstanten

$$A_{v\sigma} = A + FW_{v\sigma}^{(2)} \rho_a^2 \quad (2-91)$$

$$B_{v\sigma} = B + FW_{v\sigma}^{(2)} \rho_b^2 \quad (2-92)$$

$$C_{v\sigma} = C + FW_{v\sigma}^{(2)} \rho_c^2 \quad (2-93)$$

Somit kann die *A*-Torsionsteilbande mit einem Hamiltonoperator nach Gleichung (2-45) auf Seite 22 mit effektiven Rotationskonstanten ausgewertet werden. Für die *E*-Teilbande erhält man folgenden Hamiltonoperator

$$\begin{aligned} \hat{H}_{v\sigma} = & A_{v\sigma} P_a^2 + B_{v\sigma} P_b^2 + C_{v\sigma} P_c^2 \\ & + \Delta_J P^4 - \Delta_{JK} P^2 P_a^2 - \Delta_K P_a^4 - 2\delta_J P^2 (P_b^2 - P_c^2) \\ & - \delta_K [P_a^2 (P_b^2 - P_c^2) + (P_b^2 - P_c^2) P_a^2] \\ & + D_a P_a + D_b P_b + D_c P_c \end{aligned} \quad (2-94)$$

mit den Torsion-Gesamtrotation-Kopplungskonstanten

$$D_g = FW_{v1}^{(1)} \rho_g \quad (2-95)$$

Diese erlauben die Bestimmung der Barriere aus dem Experiment.

Alternativ kann die Höhe der Barriere der internen Rotation auch aus den Unterschieden der Rotationskonstanten von *A*- und *E*-Linien ermittelt werden. Diese beruhen auf den Störtermen zweiter Ordnung:

$$\Delta A = A_{v0} - A_{v1} = F\rho_a^2 [W_{v0}^{(2)} - W_{v1}^{(2)}] \quad (2-96)$$

$$\Delta B = B_{v0} - B_{v1} = F\rho_b^2 [W_{v0}^{(2)} - W_{v1}^{(2)}] \quad (2-97)$$

$$\Delta C = C_{v0} - C_{v1} = F\rho_c^2 [W_{v0}^{(2)} - W_{v1}^{(2)}] \quad (2-98)$$

Molekularstrahlen

So it follows that the source pressure must be less than 1 mm Hg if collisions in the aperture and the resultant cloud formation is to be avoided.

K. F. SMITH

In diesem Kapitel wird auf die grundlegenden Eigenschaften von Molekularstrahlen eingegangen. Jede Expansion von Atomen oder Molekülen durch eine Düse ins Vakuum wird allgemein als Düsenstrahl (*jet*) bezeichnet. Je nach Geschwindigkeit in Bezug auf die lokale Schallgeschwindigkeit spricht man von Überschalldüsenstrahlen (*supersonic jet*) oder effusiven Strahlen (*effusive expansion, subsonic jet*). Für den unkollimierten Überschalldüsenstrahl hat sich in der englischsprachigen Literatur der Begriff *free jet* eingebürgert, während kollimierte Überschalldüsenstrahlen als Molekularstrahlen (*molecular beam*) bezeichnet werden [187, 201, 241].

3.1 Besondere Eigenschaften

Für die Verwendung von Molekularstrahlen in der Spektroskopie gibt es verschiedene Gründe. Molekularstrahlen ermöglichen die Untersuchung der Probenmoleküle unter stoßfreien Bedingungen, das heisst Störungen der Spektren durch Umgebungsmoleküle, wie z. B. in kondensierter Phase, können größtenteils eliminiert werden und somit molekulare Parameter der Moleküle ohne die Kenntnis von Wechselwirkungspotentialen ermittelt werden. Weiterhin werden die Probenmoleküle durch die isentropische Expansion auf sehr niedrige Temperaturen abgekühlt und eine auf wenige interne Zustände eingeeengte Population erzeugt, was zu einer bedeutenden Vereinfachung der Spektren führt. Schließlich erlaubt sie die Bildung von Addukten mit geringer Bindungsenergie, die bei Raumtemperatur nicht stabil sind. Dies eröffnet den spektroskopischen Zugang zu sehr schwach gebundenen Clustern.

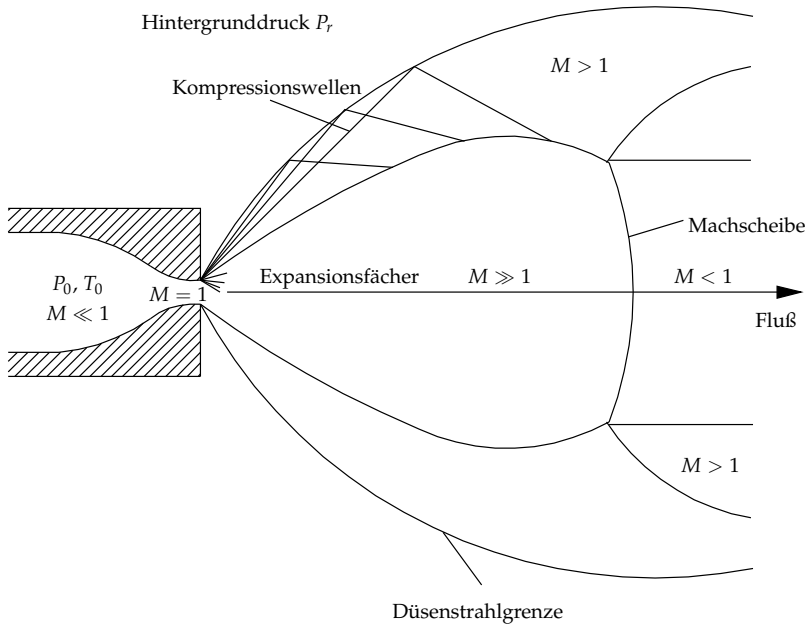


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung einer Überschallexpansion.

3.2 Geschwindigkeitsverteilungen

Ein Überschalldüsenstrahl bildet sich aus, wenn ein Gas aus einem Bereich hohen Drucks P_r durch eine kleine Öffnung mit dem Durchmesser d ins Vakuum (mit Druck P_b) expandiert wird. Der Druck wird so hoch gewählt, dass die mittlere freie Weglänge der Teilchen in der Öffnung sehr viel kleiner ist als der Durchmesser der Öffnung. Dann finden während der Expansion viele Stöße statt, wodurch die schnelleren Moleküle einen Teil ihrer kinetischen Energie an die langsamer fliegenden abgeben, was zu einer starken Einengung der Geschwindigkeitsverteilung und einer Verschiebung u gegenüber der Maxwell-Boltzmann-Verteilung in einem effusiven Strahl führt (siehe Abbildung 3.2 auf der gegenüberliegenden Seite). Bei der Expansion aus einem

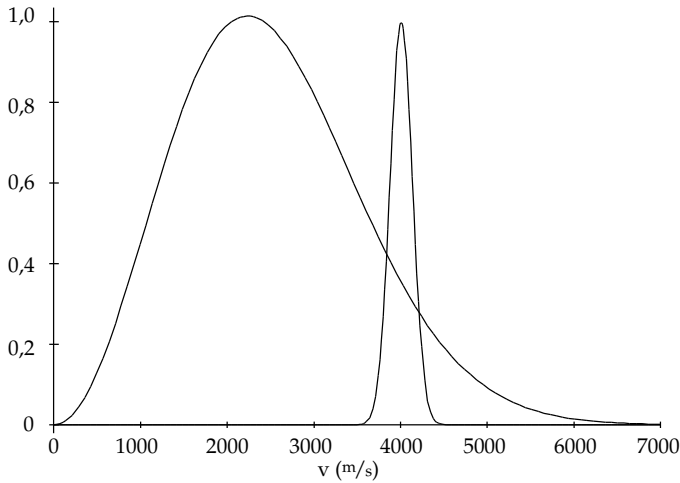


Abbildung 3.2: Eingengegte Geschwindigkeitsverteilung im Molekularstrahl im Vergleich zu derjenigen beim effusiven Strahl.

Reservoir mit der Temperatur T_r gilt für den Fluß durch die Düse

$$\text{thermischer Strahl:} \quad \frac{N(v)}{N_r} = \left(\frac{m}{2\pi k T_r} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot 4\pi v^3 \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT_r}} \quad (3-1)$$

$$\text{Überschallstrahl:} \quad \frac{N(v)}{N_r} = \left(\frac{m}{2\pi k T_r} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot 4\pi v^3 \cdot e^{-\frac{m(v-u)^2}{2kT_j}} \quad (3-2)$$

Diese Einengung ist darauf zurückzuführen, dass die Temperatur im Überschallstrahl $T_j \gg T_r$ ist, da bei der isentropischen Expansion die innere Energie der Moleküle in kinetische Energie in Vorwärtsrichtung z umgewandelt wird.

3.3 Die Machzahl

Durch die abnehmende Temperatur entlang der Achse der Expansion wird die lokale Schallgeschwindigkeit kleiner, was zu einer steigenden Machzahl bei konstanter Massenflussgeschwindigkeit führt. Ashkenas und Sherman [9] gaben für die Abhängigkeit der Machzahl vom Abstand zur Düse für

Tabelle 3.1: Koeffizienten zur Berechnung der Machzahl nach Gleichung (3-5) [201].

γ	C_1	C_2	C_3	C_4	A	B
5/3	3.232	-0.7563	0.3937	-0.0729	3.337	-1.541
7/3	3.606	-1.742	0.9226	-0.2069	3.190	-1.610

$z/d > 0.5$ folgende empirische Formel an, die im Bereich mittlerer Abstände gilt.

$$M = 3.26 \left(\frac{z}{d} - 0.075 \right)^{0.67} - 0.61 \left(\frac{z}{d} - 0.075 \right)^{-0.67} \quad (3-3)$$

Ein sehr ähnliches Ergebnis erhielt Murphy [165], der jedoch auch einen Zusammenhang für kleine Abstände von der Düse ($0 < z/d < 1$) mit den in Tabelle 3.1 angegebenen Koeffizienten beschreibt:

$$\frac{z}{d} > 0.5 : \quad M = \left(\frac{z}{d} \right)^{\gamma-1} \left(C_1 + C_2 \left(\frac{z}{d} \right)^{-1} + C_3 \left(\frac{z}{d} \right)^{-2} + C_4 \left(\frac{z}{d} \right)^{-3} \right) \quad (3-4)$$

$$0 < \frac{z}{d} < 1 : \quad M = 1 + A \left(\frac{z}{d} \right)^2 + B \left(\frac{z}{d} \right)^3 \quad (3-5)$$

mit $\gamma = c_p/c_v$ als dem Verhältnis der Wärmekapazität bei konstantem Druck und konstanten Volumen. Die Koeffizienten A und B wurden ermittelt, indem sowohl die Funktionswerte für M als auch die Ableitungen $dM/d(z/d)$ bei $z/d = 1$ für beide Funktionen gleichgesetzt wurden. In Abbildung 3.3 ist der funktionale Zusammenhang zwischen dem Abstand von der Düse und der Machzahl für einatomige ($\gamma = 5/3$) und zweiatomige ($\gamma = 7/3$) Gase aufgetragen. Bei sehr großen Abständen von der Düse finden praktisch keine Stöße mehr zwischen den Molekülen statt, so dass eine maximale Machzahl resultiert, die mit dem Reservoirdruck P_r und dem Düsendurchmesser d folgendermaßen ausgedrückt werden kann:

$$M_{\max} = 133 \cdot 10^{-\frac{6}{5}} \frac{\text{s}^{\frac{4}{5}}}{\text{kg}^{\frac{2}{5}}} \cdot (P_r d)^{\frac{2}{5}} \quad (3-6)$$

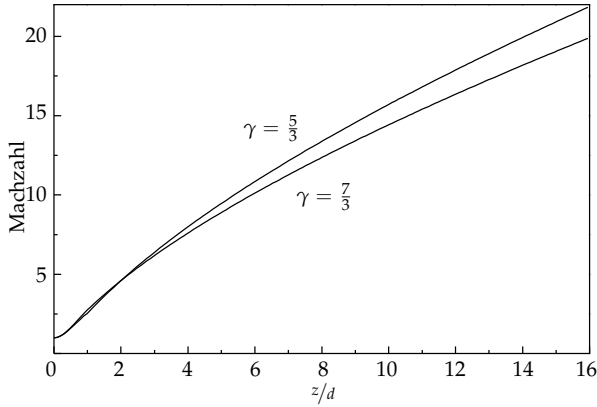


Abbildung 3.3: Abhängigkeit der Machzahl vom reduzierten Düsenabstand.

Mittlere Geschwindigkeit, Temperatur, Druck, Dichte und Stoßzahl im Molekularstrahl sind Funktionen der Machzahl

$$\bar{v} = \bar{v}_r \left(1 + \frac{\gamma-1}{2} M^2 \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (3-7)$$

$$T = T_r \left(1 + \frac{\gamma-1}{2} M^2 \right)^{-1} \quad (3-8)$$

$$P = P_r \left(1 + \frac{\gamma-1}{2} M^2 \right)^{-\frac{\gamma}{\gamma-1}} \quad (3-9)$$

$$\rho = \rho_r \left(1 + \frac{\gamma-1}{2} M^2 \right)^{-\frac{1}{\gamma-1}} \quad (3-10)$$

$$n = n_r \left(1 + \frac{\gamma-1}{2} M^2 \right)^{-\frac{1-\gamma}{\gamma-1}} \quad (3-11)$$

und somit des Abstands von der Düse und werden normalerweise in Einheiten von $Z_d = z/d$ angegeben [201]. Diese Parameter sind in Abbildung 3.4 dargestellt. Wenn das Verhältnis von P_r/P_b kleiner wird als $(\gamma+1/2)^{\gamma/(\gamma-1)}$ breitet sich der Strahl mit Unterschallgeschwindigkeit (das heisst effusiv) aus. Abbildung 3.1 auf Seite 36 zeigt schematisch die Verhältnisse in einer freien Expansion. Im Abstand Z_d^M von der Düse fällt die Geschwindigkeit plötzlich unter die lokale Schallgeschwindigkeit. An dieser Stelle bildet sich eine

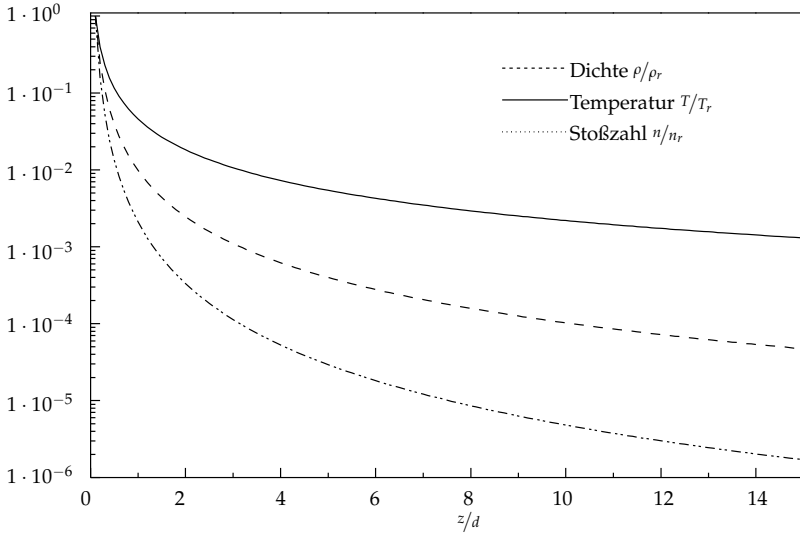


Abbildung 3.4: Normierte Temperatur, Dichte und Stoßzahl in Abhängigkeit der Entfernung von der Düse für $\gamma = 5/3$.

Schockfront aus, die sogenannte Machscheibe. Die Position der Machscheibe Z_d^M ist vom Düsendurchmesser d , von der Pumprate S und von der mittleren Geschwindigkeit der Moleküle im Reservoir $\bar{v}_r$ abhängig und berechnet sich zu [9]

$$Z_d^M = 2.68 \cdot 10^{\frac{9}{2}} \text{s} \cdot \sqrt{\frac{S}{\pi d^2 \bar{v}_r}} \quad (3-12)$$

mit der mittleren Geschwindigkeit

$$\bar{v}_r = \sqrt{\frac{8kT_r}{\pi m}} \quad (3-13)$$

3.4 Dopplerverbreiterung

Um die Dopplerbreite der Übergänge zu reduzieren, muss die Geschwindigkeitskomponente senkrecht zum freien Überschalldüsenstrahl minimiert

werden. Dies geschieht durch Kollimation des Molekularstrahls an einer Blende. Hierfür werden sogenannte Molekularstrahlskimmer verwendet. Wird der Laserstrahl mit dem divergenten Molekularstrahl im rechten Winkel gekreuzt, gibt es immer auch eine Geschwindigkeitsquerkomponente in Richtung oder entgegen der Richtung des Lasers, die zu einer Verschiebung der Absorptionsfrequenz durch den Dopplereffekt führt. Die Integration über alle auftretenden Querkomponenten führt somit zu einer verbreiterten Bande. Ein Skimmer hat im Vergleich zur einfachen Blende konische Wände mit typischen Winkeln zur Normalen von 30° und eine sehr dünne Kante. Das reduziert den Anteil an Molekülen, die in den direkten Molekularstrahl zurückreflektiert werden und zu einer dramatischen Verringerung der Transmission durch die Blende führen. Das Kollimationsverhältnis des Molekularstrahls ist definiert als Verhältnis der Geschwindigkeit v_x senkrecht zur Molekularstrahlrichtung und der Geschwindigkeit v_z in Molekularstrahlrichtung.

$$\frac{v_x}{v_z} = \frac{b}{2L} = \tan \epsilon \quad (3-14)$$

wobei b der Durchmesser des Skimmers und L sein Abstand von der Düse ist.

Der optimale Abstand des Skimmers von der Düse hängt vom Durchmesser des Düsenlochs, der lokalen Dichte $n_r = P_r/kT_r$, dem Stoßquerschnitt σ_r des Trägergases, der Pumpleistung S und der mittleren Molekülgeschwindigkeit im Reservoir ab [43].

$$Z_d^S = 0.241 \text{m}^{-\frac{4}{3}} \cdot \sqrt[3]{\frac{\sigma_r n_r S}{\bar{v}_r d}} \quad (3-15)$$

Setzt man die Pumpleistung der Öldiffusionspumpe in der Quellschleife mit 6000 l/s an, so ergibt sich bei Verwendung von Argon als Trägergas und einer $100 \mu\text{m}$ Düse bei einem Stagnationsdruck von 800 mbar ein optimaler Düsen-Skimmerabstand von 22 mm . Bei Erhöhung des Drucks muss die Düse entsprechend weiter vom Skimmer entfernt werden. Bei diesem Abstand ist das Kollimationsverhältnis $D_{s1}/2Z_d^S = 0,02$, das heisst die Dopplerverbreiterung in einer Gaszelle wird um diesen Faktor im geskimten Molekularstrahl reduziert. Die Dopplerverbreiterung, die aus der Geschwindigkeitsverteilung der Moleküle mit der Masse M rührt, wird für eine Mittenfrequenz

Tabelle 3.2: Zwei mögliche Sätze von Parametern der Molekularstrahlapparatur

Konfiguration	I	II
Trägergas	Ar	He
Düsendurchmesser D (μm)	150	100
Saugleistung S (l/s)	6000	6000
Abstand Düse-Skimmer Z_D^S (mm)	20	30
Durchmesser Skimmer1 D_1 (mm)	1	1
Abstand Skimmer1-Skimmer2 Z_1^2 (mm)	150	180
Durchmesser Skimmer2 D_2 (mm)	2	1
Stagnationsdruck P_r (mbar)	800	3350
Hintergrunddruck P_b (mbar)	$< 10^{-3}$	$< 10^{-3}$

ν_0 und Temperatur T folgendermaßen beschrieben [62]:

$$\begin{aligned}
 \Delta\nu_d &= \frac{2\nu_0}{c} \sqrt{\frac{2RT \ln 2}{M}} \\
 &= 7.16 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-\frac{1}{2}} \cdot \nu_0 \sqrt{\frac{T}{M}}
 \end{aligned} \tag{3-16}$$

Da die untersuchten Aromaten in der Regel kleine Dampfdrücke besitzen, ist eine Erwärmung des Reservoirs auf etwa 100°C nötig, um ausreichende Dichten im Molekularstrahl zu erreichen. Dies führt bei einer Wellenlänge von 280 nm und Verwendung von Argon als Trägergas zu einer Dopplerbreite von $\Delta\nu_d = 2,3\text{ GHz}$. Diese kann durch Kollimation des Molekularstrahls am Skimmer auf den Wert $\Delta\nu_d^* = \Delta\nu_d \sin \varepsilon$ reduziert werden. In der Konfiguration I führt dies zu einem Kollimationsverhältnis von $5,9 \cdot 10^{-3}$ und zu einer Reduktion der Dopplerbreite auf etwa 14 MHz . In der Konfiguration II ist die Dopplerbreite in der Gaszelle wegen der Verwendung von Helium als Trägergas um $\sqrt{40}/\sqrt{4} \approx 3$ größer. Mit dem etwas größeren Kollimationsverhältnis von $2,4 \cdot 10^{-3}$ ergibt sich eine Dopplerverbreiterung nach dem zweiten Skimmer von 17 MHz . Obwohl Konfiguration II die Dopplerbreite etwas schlechter als Konfiguration I reduziert, kann dies in Fällen von Vorteil sein, bei denen das zu untersuchende Molekül leicht Cluster mit Argon bildet.

Tabelle 3.3: Koeffizienten zur Berechnung des Durchsatzes einer Molekularstrahlexpansion nach Gleichung (3-17) und Gleichung (3-18) auf der nächsten Seite [201, S. 46].

Gas	σ (pm)	ε/k (K)	C (10^{-3} m/s)
He	266	10,9	60.0
Ne	275	43,8	26.7
Ar	333	144,4	18.7
N ₂	385	47,6	21.3

Eine weitere Verringerung der effektiv gemessenen Dopplerbreite kann durch die Abbildungsoptik für die Fluoreszenz erreicht werden (siehe Abschnitt 8.1 auf Seite 71).

3.5 Clusterbildung

Die Clusterbildungsrate in Molekularstrahlen hängt stark von den gewählten Expansionsbedingungen ab. Während für die Abkühlung des Düsenstrahls in erster Linie Zweikörperstöße verantwortlich sind, verlangt die Clusterbildung zur Abführung der freiwerdenden Bindungsenergie in der Regel Dreikörperstöße. Die Zahl der Dreikörperstöße ist proportional zu $P_r^2 d / T_r^2$, die der Zweikörperstöße zu $P_r d / T_r$. Daraus folgt, dass der Stagnationsdruck möglichst hoch zu wählen ist, während niedrige Reservoirtemperaturen die Clusterbildungsrate erhöhen. Natürlich muss die Reservoirtemperatur auch an den Dampfdruck des zu untersuchenden Moleküls angepasst werden, so dass nicht beliebig niedrige Temperaturen möglich sind. Bei der Erhöhung des Stagnationsdrucks muss der Durchsatz durch das Pumpsystem, bzw. die Pumpgeschwindigkeit, berücksichtigt werden. Der Durchsatz DS ist das Produkt aus Pumpgeschwindigkeit S und Hintergrunddruck P_b und kann durch die Quelleneigenschaften ausgedrückt werden [201]:

$$DS = C \frac{T_c}{T_r} \sqrt{\frac{300 \text{ K}}{T_r}} P_r d^2 \quad (3-17)$$

wobei T_c die Temperatur in der Vakuumkammer ist. Die für C erhaltenen Werte für einige üblichen Trägergase sind in Tabelle 3.3 angegeben.

Bei einem noch tolerierbaren Hintergrunddruck von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar ergibt sich ein Durchsatz durch die Öldiffusionspumpe von 6 mbar·l/s. Bei einer

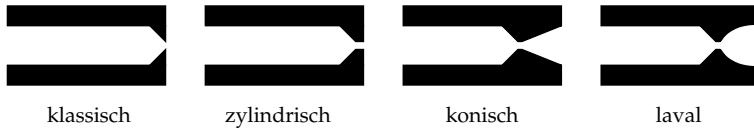


Abbildung 3.5: Verschiedene Formen von Molekularstrahldüsen.

Reservoirtemperatur von 350 K berechnet sich $P_r d$ bei Verwendung von Argon als Trägergas (Konfiguration I) zu 36 mbar·cm, bei Verwendung von Helium als Trägergas (Konfiguration II) zu 16,8 mbar·cm. Beijerink und Vester haben für die Grenze der Clusterbildung einatomiger Trägergase eine empirische Formel angegeben [17].

$$C^* = \frac{P_r}{\frac{\epsilon}{\sigma^3}} \cdot \frac{d}{\sigma} \left(\frac{T_r}{\frac{\epsilon}{k}} \right)^{-2.3} < 15 \quad (3-18)$$

Die dimensionslose Größe C^* darf zur Vermeidung von Dimer und Trimerbildung den Wert 15 nicht überschreiten. Das ist bei der Konfiguration II gegeben, bei Konfiguration I nicht. Bei Verwendung von Argon als Trägergas muss also entweder eine gewisse Aufheizung des Molekularstrahls durch die Bildung höherer Aggregate in Kauf genommen oder der Stagnationsdruck verringert werden. Ar ist aber wegen seiner größeren Masse besser als Trägergas geeignet, da es mit den Probenmolekülen effizientere Stöße ausführt, so dass dieser kleine Nachteil in Kauf genommen werden kann.

Die erwünschte Clusterbildung zwischen den Probenmolekülen kann außer durch Variation der Expansionsbedingungen auch durch die Form der verwendeten Düse beeinflusst werden [11]. Abbildung 3.5 zeigt verschiedene Düsenformen, von denen sich die konische Düse als effektivste in Hinblick auf die Clusterbildung erwiesen hat. Meistens werden jedoch wegen ihrer einfacheren Herstellung zylindrische Düsen verwendet.

Linienprofile

Vollkommen gleich; ich schauere vor Schrecken und Erstaunung.
HORATIO

Experimentelle Spektren mit hoher Auflösung bestehen aus vielen einzelnen Merkmalen, den sogenannten Linien, die bei guter Auflösung einzelnen rovi-
bronsischen Übergängen entsprechen. Diese Linien besitzen eine charakteristische und endliche Breite und Form. In diesem Abschnitt werden die Gründe des Erscheinungsbilds dieser Linienprofile aufgezeigt und auf deren Auswertung eingegangen.

Man kann die Mechanismen, die zu diesen Verbreiterungsprofilen führen, in zwei Klassen aufteilen: Homogene und inhomogene Linienverbreiterung. Homogene Linienverbreiterung tritt auf, wenn alle Moleküle in einem Ensemble den gleichen Beitrag zum Linienprofil leisten. Die inhomogenen Linienverbreiterungen rühren andererseits genau daher, dass verschiedene Moleküle unterschiedliches Verhalten zeigen.

4.1 Natürliche Lebensdauer

Alle angeregten Zustände eines Moleküls haben eine endliche Lebensdauer. Diese wird durch verschiedene Zerfallsprozesse bestimmt. Das Molekül kann spontan fluoreszieren – genau das wird ja in dieser Arbeit gemessen – es kann aber auch strahlungslos in andere Zustände übergehen, z. B. durch *intersystem crossing* einen Singulett-Triplett-Übergang vollziehen oder aufgrund interner Konversion in einen niedrigeren Zustand der gleichen Multiplizität übergehen. Außerdem können auch photochemische Prozesse wie Dissoziation stattfinden.

Insgesamt führen diese Prozesse zu einer begrenzten Lebensdauer τ des angeregten Zustands, daraus folgt eine homogene Linienverbreiterung. Die Population des angeregten Zustands nimmt mit einer Rate $\gamma/2$ mit $\gamma = 1/\tau$ ab. Unter der üblicherweise gut gerechtfertigten Annahme, dass die

Dämpfung sehr viel kleiner als die Schwingungsfrequenz ist ($\gamma \ll \nu$) [62], ergibt sich für die spontane Fluoreszenz aus einem solchen Zustand eine einfache gedämpfte Kosinusschwingung. Das oszillierende Dipolmoment M ist

$$M = M_0 \cdot e^{-\frac{\gamma t}{2}} \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (4-1)$$

Die gedämpfte Kosinusschwingung setzt sich aus der ungedämpften Schwingung mit der Übergangsfrequenz ν_0 und einer Dämpfungsexponentialfunktion zusammen. Aus der Fourier-Transformation dieser Funktion ergibt sich als Linienprofil eine Lorentzfunktion [20, 62]

$$L_n(\nu - \nu_0) = \frac{\gamma}{(\gamma/2)^2 + 4\pi^2(\nu - \nu_0)^2} \quad (4-2)$$

Die volle Breite bei halber Höhe (FWHM) dieser Funktion ist

$$\Delta\nu_n = \frac{\gamma}{2\pi} = \frac{1}{2\pi\tau} \quad (4-3)$$

womit sich

$$L_n(\nu - \nu_0) = \frac{2}{\pi} \cdot \frac{\Delta\nu_n}{(\Delta\nu_n)^2 + 4(\nu - \nu_0)^2} \quad (4-4)$$

ergibt. Dieses Ergebnis genügt der Heisenbergschen Unschärferelation

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar \quad (4-5)$$

$$\Rightarrow \Delta\nu_n \geq \frac{1}{2\pi\tau} \quad (4-6)$$

4.2 Dopplerverbreiterung

Die Verteilung der individuellen Geschwindigkeiten der Moleküle parallel zum Laserstrahl resultiert in einer inhomogenen Linienverbreiterung. Solange diese Geschwindigkeitskomponenten klein sind, braucht nur der Doppellereffekt erster Ordnung berücksichtigt werden, während bei relativistischen Geschwindigkeiten weitere Korrekturen zweiter Ordnung nötig sind.

In einem Gas wird die Geschwindigkeitsverteilung entlang einer ausgewählten Raumrichtung von Molekülen mit der Masse m bei einer Temperatur T durch die Maxwell-Boltzmann-Funktion beschrieben

$$p_v dv = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv \quad (4-7)$$

und man erhält als Linienprofil eine Gaußfunktion

$$G_d(\nu - \nu_0) = \frac{2}{\Delta\nu_d} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} e^{-4 \ln 2 \left(\frac{\nu - \nu_0}{\Delta\nu_d} \right)^2} \quad (4-8)$$

mit der Halbwertsbreite

$$\Delta\nu_d = \frac{v_0}{c} \sqrt{\frac{8kT \ln 2}{m}} \quad (4-9)$$

4.3 Flugzeitverbreiterung

In dem hier durchgeführten Molekularstrahlexperiment mit einem Dauerstrichlaser können die Moleküle nur über einen begrenzten Zeitraum $\tau = d/v$ (d ist die Länge des Interaktionsbereichs, v die Geschwindigkeit der Moleküle) mit dem elektrischen Feld wechselwirken. Eigentlich ist die Flugzeitverbreiterung eine inhomogene Verbreiterung, aufgrund der besonderen Geschwindigkeitsverteilung im Molekularstrahl (siehe Kapitel 8 auf Seite 69) kann sie jedoch in guter Näherung als homogene Verbreiterung betrachtet werden.

Die Moleküle durchfliegen die Interaktionszone mit einer Geschwindigkeit $\bar{v}$. Die Lichtintensität ist im Interaktionsbereich nicht konstant, sondern entspricht bei einem Einmodenlaser einer Gaußverteilung. Die Feldstärke bei einem Abstand r von der Strahlachse ist

$$E = E_0 e^{-\left(\frac{2r}{d}\right)^2} \cos(2\pi\nu t) \quad (4-10)$$

mit dem Durchmesser d des Laserstrahls ($E(d/2) = I_0/2$). Aus der Fourier-Transformation [62] ergibt sich als Linienprofil eine Gaußverteilung

$$G_f(\nu - \nu_0) = \frac{2}{\Delta\nu_f} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} e^{-4 \ln 2 \left(\frac{\nu - \nu_0}{\Delta\nu_f} \right)^2} \quad (4-11)$$

mit der Halbwertsbreite

$$\Delta\nu_f = \frac{\sqrt{8 \ln 2}}{\pi} \frac{\bar{v}}{d} \quad (4-12)$$

Üblicherweise ist die Flugzeitverbreiterung relativ klein, bei großen Geschwindigkeiten im Molekularstrahl und kleiner Dopplerverbreiterung jedoch nicht mehr vernachlässigbar. Ebenso führt eine kleine Interaktionszone zwischen Laser- und Molekularstrahl, z. B. aufgrund eines stark fokussierten Lasers, zu einer relativ großen Flugzeitverbreiterung (siehe Abschnitt 4.8 auf Seite 51).

4.4 Laserlinienbreite

Neben der Linienbreite des molekularen Übergangs muss auch die endliche Frequenzbreite des verwendeten Laserlichts berücksichtigt werden. Diese beruht bei einem Einmodenlaser auf Variationen in der Länge des Laserresonators und wird durch Schwingungen und thermische Ausdehnung im Resonator hervorgerufen (siehe Kapitel 7 auf Seite 63). Diese Verbreiterung kann in guter Näherung durch eine Gaußfunktion

$$G_I(\nu - \nu_0) = \frac{2\sqrt{\ln 2}}{\sqrt{\pi}\Delta\nu_l} e^{-4 \ln 2 \left(\frac{\nu - \nu_0}{\Delta\nu_l} \right)^2} \quad (4-13)$$

mit der Halbwertsbreite $\Delta\nu_l$ wiedergegeben werden.

4.5 Sättigungsverbreiterung

Durch die Verwendung hoher Lichtintensitäten werden die Linien ebenfalls verbreitert oder aufgespalten. Das genaue Linienprofil ist sehr kompliziert zu berechnen, eine Abschätzung der Verbreiterung kann jedoch über die Heisenbergsche Unschärferelation durchgeführt werden. Daraus ergibt sich [20]

$$\Delta\nu_s \approx \frac{\mu E}{2\pi\hbar} = \frac{\nu_R}{\pi} \quad (4-14)$$

mit dem Übergangsmoment μ und der Frequenz der Rabi-Oszillation $\nu_R = \mu E/\hbar$ zwischen den beiden Zuständen.

Aufgrund des komplizierten Linienprofils muss das Experiment für eine Auswertung der Linienintensitäten mit so niedriger Intensität durchgeführt werden, dass man nicht in den Sättigungsbereich der Übergänge kommt. Bei den Untersuchungen in dieser Arbeit war das (leider) in allen Fällen gegeben.

4.6 Stoßverbreiterung

Eine weitere homogene Linienverbreiterung ist die Stoßverbreiterung. Diese ist schwierig zu behandeln, da sie auf dem intermolekularen Potential der Stoßpartner beruht. In einem einfachen semiklassischen Bild ergibt sich für niedrige Gasdrücke ein Lorentzprofil. Da in dieser Arbeit die Moleküle im Molekularstrahl in stoßfreier Umgebung untersucht wurden, wird dieser

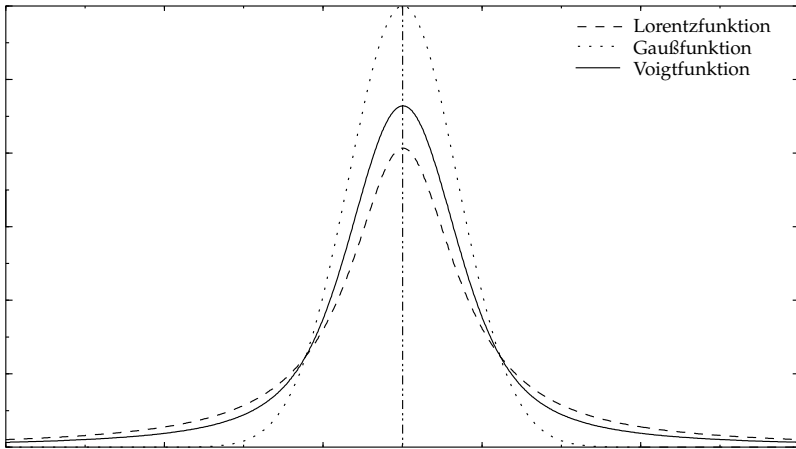


Abbildung 4.1: Normalisierte Linienprofilfunktionen.

Verbreiterungsmechanismus nicht weiter ausgeführt. Ausführliche Ableitungen sind bei Townes und Schawlow [227] und Demtröder [62] gegeben.

4.7 Das Voigtprofil

Die hier zu berücksichtigenden Verbreiterungsmechanismen (natürliche Linienbreite, Dopplerbreite, Laserbreite, Flugzeitbreite) können alle durch Gauß- oder Lorentzprofile beschrieben werden.

Die Faltung zweier Gaußfunktionen ergibt wieder eine Gaußfunktion, wobei sich die Halbwertsbreiten geometrisch addieren.

$$\Delta\nu_G = \sqrt{\Delta\nu_{G_1}^2 + \Delta\nu_{G_2}^2} \quad (4-15)$$

Die Faltung zweier Lorentzfunktionen ergibt ebenso wieder eine Lorentzfunktion, deren Halbwertsbreite der arithmetischen Summe der Teilbreiten entspricht.

$$\Delta\nu_L = \Delta\nu_{L_1} + \Delta\nu_{L_2} \quad (4-16)$$

Eine derartige Überlagerung einer Gaußfunktion G und einer Lorentzfunktion L ergibt ein Voigtprofil [230].

$$V(\nu - \nu_0) = G(\nu - \nu_0) \otimes L(\nu - \nu_0) = \int_{-\infty}^{\infty} G(t) \cdot L((\nu - \nu_0) - t) dt \quad (4-17)$$

Zum Vergleich sind die verschiedenen normierten Profilkfunktionen in Abbildung 4.1 auf der vorherigen Seite dargestellt. Die Gaußfunktion ist im Bereich des Maximums etwas flacher als eine Lorentzfunktion gleicher Halbwertsbreite, nimmt dann aber deutlich schneller ab, während die Lorentzfunktion weitreichende Flügel besitzt. Die Charakteristik einer Voigtfunktion bewegt sich zwischen diesen beiden Extremen, in Abhängigkeit von den relativen Größen der Gauß- und Lorentzbreite.

4.7.1 LEBEDEV-FORMEL

Dobryakov und Lebedev [64] sowie Whiting [245] haben unabhängig voneinander gezeigt, dass die effektive Halbwertsbreite $\Delta\nu_V$ des Voigtprofils in guter Näherung aus den Gauß- und Lorentzhalbhwertsbreiten $\Delta\nu_G$ und $\Delta\nu_L$ bestimmt werden kann.

$$\Delta\nu_V = \frac{\Delta\nu_L}{2} + \sqrt{\frac{\Delta\nu_L^2}{4} + \Delta\nu_G^2} \quad (4-18)$$

Diese Formel ist auf circa 1 % richtig; es gibt viele genauere Funktionen, die aber nicht diese einfache Form besitzen und zu einer schnellen Abschätzung weniger geeignet sind.

4.7.2 NUMERISCHE BERECHNUNG

Die analytische Berechnung einer Voigtfunktion erfordert einen verhältnismäßig hohen Rechenaufwand. Üblicherweise wird sie daher über Näherungsverfahren implementiert. Es gibt eine immense Anzahl von Ansätzen zur Berechnung dieser Funktion, da sie in vielen Bereichen der Physik eine große Bedeutung hat. Gerade in den letzten Jahren wurden viele Detailverbesserungen an den Algorithmen veröffentlicht, z. B. [3, 136, 203, 230, 242].

Die Voigtfunktion kann durch die komplementäre Fehlerfunktion erfc ausgedrückt werden. Dazu transformiert man sie zunächst in einen (x,y) -Raum mit x als Abstand vom Linienzentrum in Einheiten der Gaußbreite und y als Verhältnis von Gauß- und Lorentzbreite:

$$x = 2\sqrt{\ln 2} \frac{\nu - \nu_0}{\Delta\nu_G}, \quad y = \sqrt{\ln 2} \frac{\Delta\nu_L}{\Delta\nu_G} \quad (4-19)$$

Damit ergibt sich

$$V(x,y) = \frac{y}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-t^2}}{(x-t)^2 + y^2} dt \quad (4-20)$$

Diese Funktion kann mit Hilfe der komplementären Fehlerfunktion $\text{erfc}(z) = 1 - \text{erf}(z)$ ausgedrückt werden.

$$V(x,y) = \Re \left[e^{z^2} \cdot \text{erfc}(z) \right], \quad z = y - ix \quad (4-21)$$

Humlíček hat auf Stützpunkten beruhende rationale Näherungen für die numerische Berechnung der Fehlerfunktion entwickelt [111–114]. In dieser Arbeit wird das Verfahren mit 12 Stützpunkten angewandt, der maximale relative Fehler dieser Berechnung ist kleiner $2 \cdot 10^{-6}$. Kuntz hat dieses Verfahren weiterentwickelt, indem er nur den Realteil der Fehlerfunktion berechnet, und die Stützpunkte neu bestimmt [136].

4.8 Abschätzung der Größenordnungen

Abschließend wird eine Abschätzung zur Bestimmung der Relevanz der verschiedenen betrachteten Verbreiterungsmechanismen in diesem Experiment aufgezeigt.

Die natürliche Lebensdauer der in dieser Arbeit untersuchten molekularen Systeme liegt im Bereich einiger Nanosekunden ($\tau_{\text{Indol}} = 17.6 \text{ ns}$, $\tau_{\text{Phenol}} \approx 2 \text{ ns}$). Unter Verwendung einer hypothetischen Lebensdauer von 10 ns ergibt sich eine natürliche Verbreiterung von

$$\Delta\nu_n = \frac{1}{2\pi \cdot 10 \text{ ns}} \approx 16 \text{ MHz} \quad (4-22)$$

Bei einer Lebensdauer von 50 ns ergibt sich $\Delta\nu_n = 3 \text{ MHz}$, bei 2 ns ist $\Delta\nu_l = 80 \text{ MHz}$.

Die Dopplerbreite ist bereits in Abschnitt 3.4 auf Seite 40 hergeleitet worden und beträgt typischerweise 5–15 MHz. Bei einer typischen mittleren Geschwindigkeit der Moleküle im Molekularstrahl von 1000 m/s und einem Laserdurchmesser von 1 mm ergibt sich eine Flugzeitbreite von

$$\Delta\nu_f = 800 \text{ kHz} \quad (4-23)$$

Fokussiert man den Laser auf 100 μm steigt sie auf 8 MHz. Die Linienbreite des Einmodenlasers beträgt circa 500 kHz, das entspricht einer Frequenzbreite der UV-Strahlung von etwa 1 MHz.

Aufgrund der Untersuchung in der stoßfreien Umgebung eines Molekularstrahls ist keine Stoßverbreiterung vorhanden. Auch ist die Laserintensität so niedrig, dass keine Sättigungsverbreiterung auftritt.

Automatisierte Spektrenauswertung

Gott würfelt nicht.
ALBERT EINSTEIN

Die Auswertung der in dieser Arbeit gemessenen Spektren ist ein schwieriges und bisher nur wenig automatisiertes Verfahren. Derartige Spektren enthalten einige tausend rovibronische Übergänge, von denen allerdings häufig nur wenige – manchmal weniger als einhundert – vollständig isolierte einzelne Banden sind.

Erstes Ziel der Auswertung ist es, mit geschätzten Rotationskonstanten das Linienmuster des Spektrums zu simulieren. Solch eine Abschätzung kann auf chemischer Intuition oder quantenchemischen Rechnungen beruhen. Darauf aufbauend werden in einem *trial-and-error*-Verfahren berechnete Übergänge experimentellen Frequenzen zugeordnet. Oft beginnen die Rotationskonstanten schon bei circa zwanzig bis dreißig richtigen Zuordnungen gegen ihre endgültigen Werte zu konvergieren.

Diese aufwendige manuelle Analyse des Spektrums sollte also möglichst reduziert oder vereinfacht werden. Dazu gibt es verschiedene mögliche Ansatzpunkte. Einerseits kann man versuchen, automatisiert Zuordnungen vorzunehmen, entweder per Künstlicher Intelligenz oder durch sukzessives Ausprobieren. Das letztere Verfahren ist bei der gegebenen Problemstellung viel zu rechenzeitintensiv, während die Künstliche Intelligenz wohl noch nicht weit genug fortgeschritten ist, um ein solch komplexes Verfahren zu analysieren. Alternativ kann man versuchen, die Spektren ohne Zuordnungen von einzelnen Übergängen auszuwerten. Solche Auswertungen der Rotationskontur vibronischer Spektren werden schon lange durchgeführt, allerdings nur mit mäßigem Erfolg, üblicherweise aufgrund von schlecht aufgelösten Spektren und somit wenig vorhandener Information. Die Arbeitsgruppe von Neusser hat ein Verfahren auf Basis der Korrelation aufgegriffen (siehe Abschnitt 5.2 auf Seite 55), um ihre hochaufgelösten rovibronischen Spektren automatisch auszuwerten. Dies war für sie unabdingbar, da ihre

Auflösung von circa 100–150 MHz gerade nicht ausreichte, um bei den untersuchten Systemen noch einzelne Rotationslinien aufzulösen. Sie haben einige Spektren mit diesem Verfahren auswerten können, allerdings hat das Verfahren auch falsche Ergebnisse geliefert (vergleiche Kapitel 16 auf Seite 123 sowie [98, 130]).

Unser Ziel ist es, durch automatische Auswertungen unserer Spektren gute Startwerte für eine manuelle Zuordnung der einzelnen Linien zu erhalten. Im Rahmen der Hausarbeit zum Staatsexamen Lehramt Chemie von Christiane Schauerte [191] wurden einige Ansätze auf Basis der Korrelation programmiert und verglichen.

5.1 Die Fourier-Transformation

Die Fourier-Transformation und die Korrelation von Funktionen sind eng verwandte Konzepte, daher sollen hier zunächst die Grundlagen der Fourier-Transformation dargestellt werden. Eine schöne Einführung ist in [38] gegeben, weiterführende Informationen findet man bei Bracewell [32] oder Brigham [36]. Insbesondere wird in den von uns verwendeten Routinen die Schnelle Fourier-Transformation (FFT) zur Berechnung der Korrelation verwendet (*vide infra*).

Die Fourier-Transformation ist eine Abbildung von Funktionen aus dem Frequenz- in den Zeitraum, und umgekehrt. Sie ist definiert als

$$\mathfrak{F}[g(t)] = G(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} g(\omega) e^{-2\pi i f t} dt \quad (5-1)$$

$$\mathfrak{F}^{-1}[G(\omega)] = g(t) = \int_{-\infty}^{\infty} G(\omega) e^{2\pi i f t} d\omega \quad (5-2)$$

Für solche Funktionenpaare gibt es eine ganze Reihe von Symmetrieeigenschaften, diese sind bei Schauerte bzw. in der Literatur wiedergegeben [32, 36, 191].

Bei dem vorliegenden Problem haben wir allerdings keine analytische Form einer Funktion, sondern nur viele einzelne Messwerte, das heisst eine diskrete Darstellung der Funktion. Eine kontinuierliche Funktion $h(t)$ läßt sich unter zwei Bedingungen eindeutig aus ihren Abtastwerten rekonstruieren: Einerseits muss die Fourier-Transformierte von h für alle Frequenzen

$|\omega| > \omega_c$ verschwinden, wobei die Nyquist-Frequenz ω_c folgendermaßen gegeben ist:

$$\omega_c = \frac{1}{2\Delta t} \quad (5-3)$$

Andererseits muss die Abtastrate mindestens doppelt so groß sein wie die Nyquist-Frequenz. Dann ist nach dem Abtasttheorem die Funktion h gegeben durch

$$h(t) = \Delta t \sum_{n=-\infty}^{\infty} h(n\Delta t) \frac{\sin(2\pi\omega_c(t - n\Delta t))}{\pi(t - n\Delta t)} \quad (5-4)$$

Für diese Funktion h kann man die diskrete Fourier-Transformation an den Stellen $\omega_m = m/(N\Delta t)$ mit $m = -N/2 \dots N/2$ und der Anzahl der unabhängigen Datenpunkte N folgendermaßen berechnen

$$H_m = \sum_{k=0}^{N-1} h_k e^{-2\pi i m k / N} \quad (5-5)$$

Die inverse Transformation ist

$$h_k = \frac{1}{N} \sum_{m=0}^{N-1} H_m e^{2\pi i m k / N} \quad (5-6)$$

Im Rahmen dieser Arbeit wird die Schnelle Fourier-Transformation angewandt, ein Algorithmus um die diskrete Fourier-Transformation effizient zu berechnen. Ausführliche Darstellungen dieser Methode sind bei [36, 51, 59, 191] zu finden. Gute freie Implementierungen können z. B. auf netlib [168] oder bei FFTW [75] erhalten werden.

5.2 Die Korrelation

Die Verwendung der Korrelation ist in vielen Bereichen der Wissenschaft verbreitet. Sie wird bei der Auswertung von Beugungsmustern und Radarsignalen oder als Filterfunktion angewandt. Ebenso wird sie zur Entfaltung von Daten sowie in der Korrelationsspektroskopie eingesetzt. In dieser Arbeit wird sie als Kostenfunktion bei Optimierungsproblemen verwendet. Dies wurde von Haynam et al. [95] vorgeschlagen und später z. B. von der Arbeitsgruppe Neusser durchgeführt.

Die Korrelation ist ein Maß für die Ähnlichkeit zweier Funktionen [32,38]:

$$\text{Corr}(f, g)[x] = (f \star g)[x] = \int_{-\infty}^{\infty} f^*(x+t)g(t) dt \quad (5-7)$$

wobei f^* die komplex-konjugierte von f ist. Da in dieser Arbeit nur reelle Signale und Funktionen auftreten, gilt $f^* = f$.

Wenn die beiden Funktionen f und g gleich sind, spricht man von einer Autokorrelation, sonst von einer Kreuzkorrelation. Wie man anhand von Gleichung 5-7 sieht, ist das globale Maximum einer Autokorrelation immer bei $x = 0$. Die Verschiebungsvariable x wird üblicherweise als *Lag* bezeichnet. Die Korrelation ist nahe verwandt mit der Faltung, über die z. B. die Voigtfunktion definiert ist (siehe 4-17):

$$(f \otimes g)[x] = \int_{-\infty}^{\infty} f^*(x-t)g(t) dt \quad (5-8)$$

Eine effiziente Methode um die Korrelation zweier Funktionen mit Hilfe der Fourier-Transformation zu berechnen, bietet das Korrelationstheorem [32,36]:

$$\mathfrak{F}(f \star g) = \mathfrak{F}(f) [\mathfrak{F}(g)]^* \quad (5-9)$$

Liegen die Funktionen als diskrete und äquidistante Datensätze vor, kann die Korrelation mit Hilfe der schnellen Fourier-Transformation berechnet werden. Das Problem hat dann eine Komplexität von $O(N \log N)$ bezüglich der Rechenzeit, anstelle von $O(N^2)$ für den naiven Ansatz [36].

Üblicherweise zeigen die Korrelationen von endlichen, nicht-negativen Signalen – so wie die hier gemessenen Spektren – einen starken Untergrund [212]. Dieser Untergrund kann durch eine Skalierung der Datensätze vor der Korrelation minimiert werden:

$$\tilde{f}_i = \frac{f_i - \bar{f}}{\sigma_f}; \quad \tilde{g}_i = \frac{g_i - \bar{g}}{\sigma_g} \quad (5-10)$$

Hierin sind $\bar{f}$ und $\bar{g}$ die arithmetischen Mittelwerte der Signale f und g , σ_f und σ_g die entsprechenden Populationsstandardabweichungen, definiert durch [87]

$$\sigma_\alpha = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N}} \quad (5-11)$$

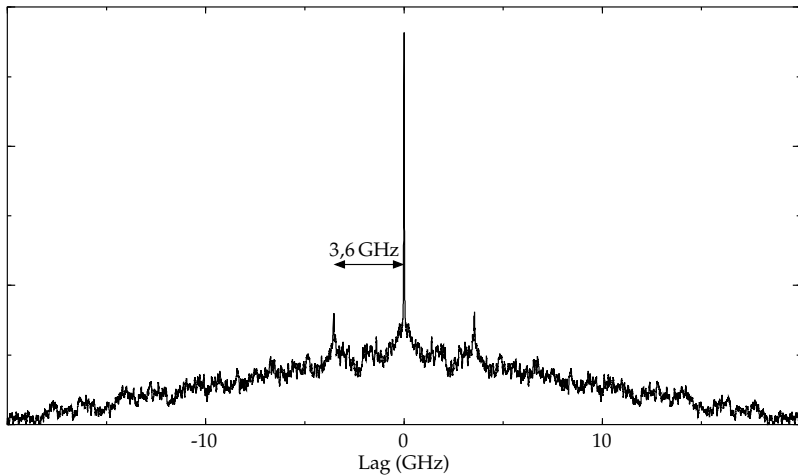


Abbildung 5.1: Autokorrektur des rovibronischen Spektrums von Phenol-Methanol. Das Originalspektrum ist in Abbildung 19.1 auf Seite 151 abgebildet.

mit der Anzahl der Datenpunkte N . Diese in der Statistik verbreitete Transformation wird als *autoscaling* oder *z-Transformation* bezeichnet [229]. Bei den von uns untersuchten Datensätzen führt diese Transformation zu einer drastischen Verbesserung der Autokorrektur, da deutlich kontrastreichere Korrelogramme erhalten werden [191, 213].

5.2.1 ANWENDUNG DER AUTOKORRELATION

Bereits die einfache Berechnung der Autokorrektur eines experimentellen Spektrums kann hilfreich für die weitere Auswertung sein. Häufig bestehen die aufgenommenen Spektren nämlich aus der Überlagerung zweier Teilbanden, z. B. aufgrund einer Tunnelaufspaltung. Diese Teilbanden weisen unter Umständen eine sehr ähnliche Rotationsstruktur auf. Neben dem Hauptmaximum erhält man im Korrelogramm ein weiteres, häufig prominentes, lokales Maximum bei einer Verschiebung, die zur exakten Überlagerung der Teilbanden führt.

Die Autokorrektur des Phenol-Methanol Spektrums ist in Abbildung 5.1 dargestellt. Man erkennt neben dem Hauptmaximum mehrere Ne-

benmaxima. Auffällig ist aber das Maximum bei $\pm 3,6$ GHz, dass aus dem Untergrund herausragt und die Existenz zweier ähnlicher Strukturen in diesem Spektrum aufzeigt. Tatsächlich wurde diese Aufspaltung durch die vollständige Auswertung dieses Spektrums in Kapitel 16 auf Seite 123 nachgewiesen.

5.2.2 ANWENDUNG DER KREUZKORRELATION

Die Kreuzkorrelation kann als Kostenfunktion zur Auswertung rovibronischer Spektren verwendet werden. Dies wird von der Arbeitsgruppe Neusser bereits routinemäßig angewandt [99–102]. Ergebnisse erster Ansätze in unserer Arbeitsgruppe waren vielversprechend, das Verfahren im Zusammenhang mit der höheren Auflösung unseres Experiments zuverlässiger über größere Parameterräume durchführen zu können. Dazu wurden von Schauerte [191] verschiedene Implementierungen von Kostenfunktionen getestet. Dabei hat sich gezeigt, dass verschiedene Parameter unterschiedliche Kostenfunktionen erfordern. Verwendet man beispielsweise die Breite des Korrelationspeaks als Kostenfunktion, so hat diese im Fall des Indol-Wasserspektrums ein scharfes Minimum bei der Variation der Rotationskonstante A' . Bei der Variation der Rotationstemperatur zeigt diese Funktion aber nur ein ganz flaches und weiches Minimum. Insgesamt scheinen Kriterien, die Höhe oder Fläche des Korrelationspeaks berücksichtigen, ein guter Ausgangspunkt zu sein. Letztendlich sollte aber wohl eine Kombination verschiedener Kriterien verwendet werden [191].

II EXPERIMENT

Gesamtaufbau

*Gebt mir einen Punkt, wo ich hintreten kann,
und ich bewege die Erde.*

ARCHIMEDES

Das verwendete Spektrometer ist im Rahmen der Habilitation von Dr. Michael Schmitt, der Promotion von Arnim Westphal und dieser Arbeit entwickelt worden. Ähnliche Spektrometer existieren in den Arbeitsgruppen

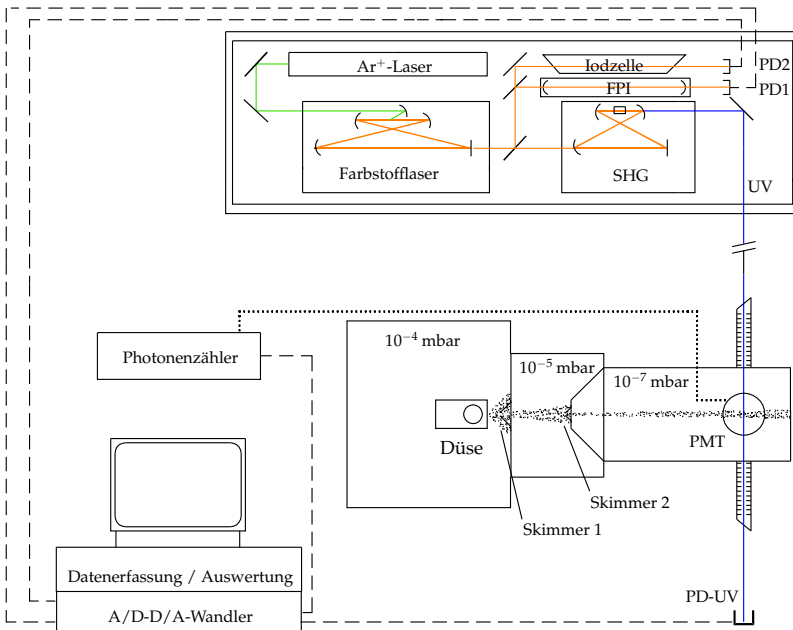


Abbildung 6.1: Übersichtsskizze des gesamten Spektrometers.

Meerts [156], Pratt [157], Castellucci [125], Hese [30, 35] und Neusser [100], allerdings unterscheiden sich alle diese Apparaturen in einigen Details. Insbesondere verwendet nur die Arbeitsgruppe Hese einen externen Frequenzverdoppler, wie er in Abschnitt 7.3 auf Seite 66 beschrieben wird.

Eine Übersichtsskizze des Spektrometers ist in Abbildung 6.1 gegeben. Das Spektrometer kann in drei Bereiche aufgeteilt werden: Das Lasersystem (oben), die Molekularstrahlapparatur (unten rechts) und die Steuerung und Datenerfassung (unten links). In den folgenden Kapiteln werden diese drei Teilbereiche beschrieben.

Lasersystem

Der liebe Gott steckt im Detail.
ABY WARBURG

Die UV-Strahlung wird durch einen Ar^+ -Ionenlaser gepumpten Ringfarbstofflaser und einen weiteren aktiv gekoppelten Ringresonator zur Frequenzverdopplung erzeugt.

7.1 Aufstellung

Das Lasersystem und alle weiteren optischen Baugruppen zur Frequenzkalibrierung (Monochromator, Iodzelle, Referenzetalon) sind zur Unterdrückung von störenden Vibrationen auf einem selbstgebauten optischen Tisch aufgestellt. Dieser besteht aus einem 1 m hohen Unterbau aus Styroporblöcken auf dem eine mit Sand gefüllte Holzwanne aufliegt. In diesem Sandbad ist eine $1,1 \text{ m} \times 2,4 \text{ m}^2$ große Granitplatte eingebettet, auf der die Komponenten des Lasersystems aufgebaut sind.

Dabei werden niederfrequente Schwingungen (wie z.B. Gebäudeschwingungen) durch den Styroporkörper gedämpft, während höherfrequente, unter anderem die Eigenschwingungen der Granitplatte, durch das Sandbad abgeschwächt werden. Die Granitplatte stellt aufgrund ihrer großen Masse und der damit verbundenen Trägheit eine zusätzliche Dämpfung dar. Sie bietet gleichzeitig eine glatte Arbeitsfläche, auf die Aufbauten wie die Laser aufgeklebt werden können. Auf einem Teil ist eine 1,5 mm dicke Blechplatte aufgelegt und mit Klebstoff fixiert worden, um das Arbeiten mit magnetischen Optikhaltern zu ermöglichen, was insbesondere für die Stabilität der Einkopplung des Laserstrahls in das Referenzetalon wichtig ist.

Der Zwischenraum von Sandwanne und Granitplatte ist zur Vermeidung der Aufwirbelung von Sand bzw. Staub in das Lasersystem mit Klebeband verschlossen. Zudem ist der gesamte Tisch unter einer mehrteiligen

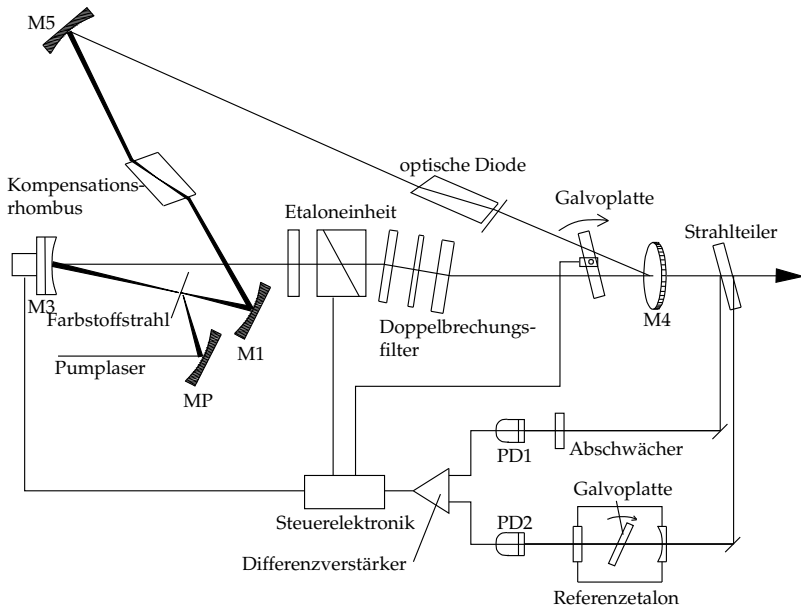


Abbildung 7.1: Schematischer Aufbau des Ringfarbstofflasers. In der oberen Hälfte sind die optischen Komponenten des Laserresonators dargestellt, unten die Stabilisierungseinheit.

Plexiglashaube aufgebaut, deren Luft durch einen dreistufigen Kanalluftfilter (Vorfilter; Staubfilter „Varifil“, Klasse EU-7; Feinstaubfilter „Absolut“, Klasse EU-13) umgewälzt und gereinigt wird, um für das Lasersystem eine möglichst staubfreie Umgebung zu schaffen und das Lasersystem von Schallwellen abzukoppeln.

7.2 Laser

Zur Erzeugung durchstimmbaren Lichts dient ein Ringfarbstofflaser (Coherent 899-21) der mit einem Ar^+ -Ionenlaser (Coherent Innova 100) gepumpt wird. Da in der Farbstofflösung viele Stöße stattfinden und somit eine starke homogene Verbreiterung vorliegt, kann der Laser über das gesamte Farbstoffprofil kontinuierlich durchgestimmt werden. Die Profile der von uns

verwendeten Farbstoffe (z. B. Rhodamin 560, Rhodamin 590) sind typischerweise 30–50 nm breit. Der eigentliche Laserresonator ist in einer Doppel-Z-Anordnung (Spiegel M1, M3, M4, M5) als Ringresonator aufgebaut. Der Aufbau ist in Abbildung 7.1 auf der gegenüberliegenden Seite skizziert. Die Lichtwelle läuft somit im Resonator um und es bildet sich keine stehende Welle aus. Somit tritt auch kein räumliches Lochbrennen auf, das in Resonatoren mit stehender Welle zu Multimodenbetrieb und somit zu einer Verbreiterung des Laserlichts führt. Durch eine optische Diode, bestehend aus einem optischen Rotator und einem Faradayrotator, wird eine Umlaufrichtung des Lichts gegenüber der anderen benachteiligt und somit effektiv diskriminiert. Ein doppelbrechender Filter wird zur groben Wellenlängenselektion verwendet. Eine Einheit aus zwei Etalons¹ engt den spektralen Bereich weiter ein, so dass nur noch eine einzige Lasermode über die Laserschwelle kommen kann (siehe Abbildung 7.2 auf der nächsten Seite). Der Laser läuft dann auf einer einzelnen Resonatormode. Durch Veränderung der Länge des Laserresonators kann die Frequenz verändert werden. Um den Scanbereich zu vergrößern, wird das dünne Etalon mit duchgestimmt, so dass es möglich ist, in einem *Scan* 30 GHz abzufahren.

Neben dem eigentlichen Laserresonator besitzt der Laser noch ein temperaturstabilisiertes lineares Interferometer (Referenzetalon, siehe Abbildung 7.1). Ein Teil des ausgekoppelten Laserlichts wird mit einem Strahlteiler durch dieses Etalon auf eine Photodiode (PD2) bzw. direkt auf eine weitere Photodiode (PD1) abgelenkt. Die Änderung der Intensitätsdifferenzen zwischen PD1 und PD2 werden als Fehlersignal verwendet, und die Länge des Laserresonators wird über die Galvoplatte im Laserresonator und den Piezo-Kristall von Spiegel M3 so angepasst, das dieses Fehlersignal wieder null wird.

Um den Laser in der Frequenz durchzustimmen, wird nun die optische Länge im Referenzetalon durch Drehung des darin angebrachten Kristalls verändert, wodurch ein Fehlersignal entsteht und der Laserresonator in seiner Länge nachgezogen wird.

Bei einer Pumpleistung von 6,5 Watt werden im stabilisierten Einmodenbetrieb typischerweise 500–1000 mW Lichtleistung mit einer Frequenzbreite von circa 500 kHz erreicht.

¹Im folgenden als „dünnes“ und „dickes“ Etalon bezeichnet, siehe Abbildung 7.2.

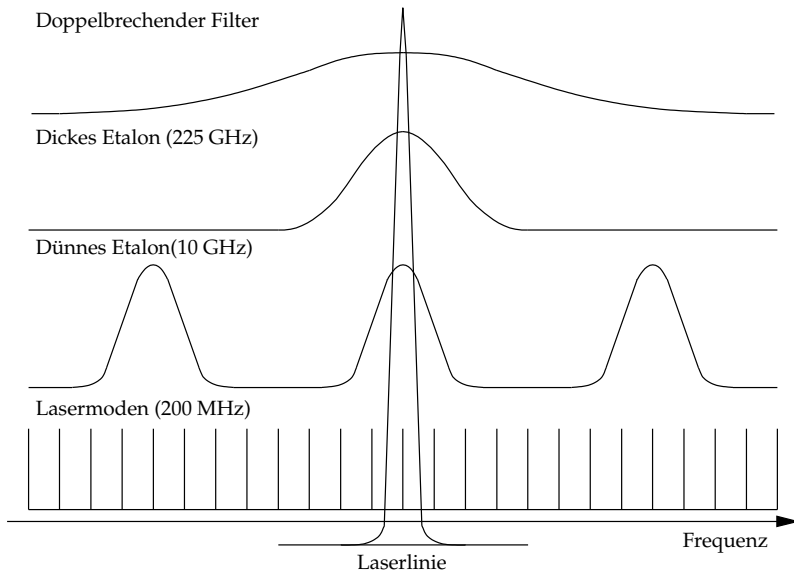


Abbildung 7.2: Einengung der Lasermode durch verschiedene optische Bauelemente.

7.3 Frequenzverdoppler

Das erzeugte sichtbare Licht wird anschließend zur Frequenzverdopplung in einen weiteren Ringresonator eingekoppelt (siehe Abbildung 7.3 auf der gegenüberliegenden Seite). Zunächst wird die Polarisationssebene des Laserlichts um 90° gedreht.² Zur effizienten Einkopplung wird dann der Laserstrahl mit einer Linse modenangepasst, um die Konvergenz dieses Strahls an das Strahlprofil im Resonator anzupassen. Über zwei externe Umlenkspiegel (MF1 und MF2) wird das Licht geometrisch optimal durch den Resonatorspiegel M4 in den Resonator eingekoppelt. Dieser Spiegel ist auf der Resonatorseite dielektrisch hochreflektierend beschichtet, während er auf der Außenseite antireflexbeschichtet ist. Zunächst reflektiert er also fast alles eingestrahlte Licht. Wenn jedoch das eingestrahlte Licht mit der im Resonator

²Dies ist nötig, um von der vertikalen Polarisation des Lasers zur benötigten horizontalen Polarisation zu gelangen.

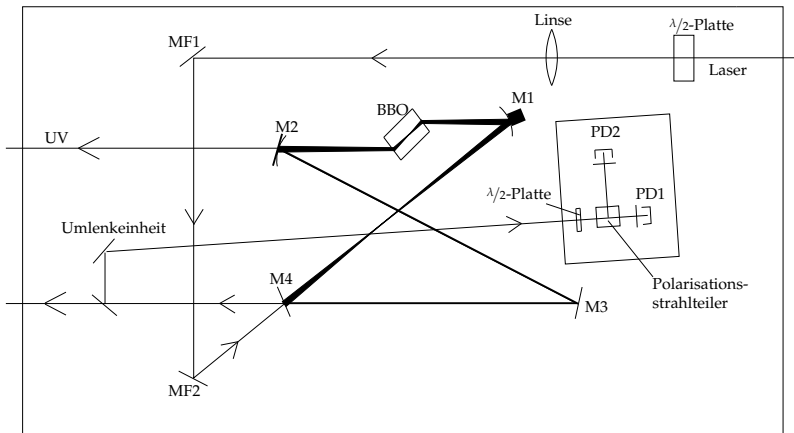


Abbildung 7.3: Schematischer Aufbau des Resonators zur Frequenzverdopplung.

umlaufenden Welle in Resonanz ist, wird dieser Spiegel für die eingestrahlte Welle transparent. Zusammen mit den Spiegeln M1–M3 wird ein Ringresonator aufgebaut.

In einem Fokus des Resonators – zwischen M1 und M2 – ist ein BBO-Kristall angebracht. Dieser ist zur Justage entlang der Strahlachse verschiebbar und senkrecht zur Polarisationssebene des umlaufenden Lichts verkipptbar, um die Phasenanpassungsbedingung erfüllen zu können. Der BBO-Kristall ist im Brewsterwinkel für die Grundwelle geschnitten. Aufgrund des relativ kleinen Durchstimmbereichs des Lasers (30 GHz, bzw. 60 GHz im UV) braucht der Phasenanpassungswinkel während eines Scans nicht verändert zu werden. Das generierte UV-Licht wird durch Spiegel M2 ausgekoppelt.

Für einen effizienten Betrieb dieser Verdopplungseinheit muss sie in Resonanz zum Laserresonator gehalten werden. Dies wird durch eine Stabilisierungseinheit nach Hänsch und Coullaud erreicht [92]. Dazu wird die Überlagerung des nicht eingestrahnten Laserlichts und des durch M4 aus dem Dopplerresonator austretenden Lichts der Fundamentalwellenlänge über einen Polarisationsstrahlteiler geteilt und die Intensitäten der beiden Teilstrahlen mit Photodioden gemessen. Mit Polarisatoren werden die beiden Teilstrahlen so abgeschwächt, dass bei Resonanz von Laserlicht und Dopplerresona-

tor die gemessenen Intensitäten gleich groß sind. Nun können die von diesen beiden Photodioden gemessenen Intensitätsunterschiede, die auf einer Phasenverschiebung der überlagerten Strahlen beruhen, als Fehlersignal verwendet werden. Über dieses wird der Piezo-Kristall, auf den Spiegel M1 aufgeklebt ist, angesteuert und die Resonatorlänge in Resonanz mit dem Farbstofflaser gehalten.

Üblicherweise wird eine Resonanzüberhöhung des Laserlichts im Verdopplerresonator von 40–80 erreicht. Auf diese Weise können typischerweise 1–10 mW UV-Licht erzeugt werden. Das entspricht einer Verdopplungseffizienz von etwa 1 %, es konnten maximale Konversionsraten bis zu 5 % erreicht werden. Die Linienbreite des UV-Lichts beträgt etwa 1 MHz.

Der austretende UV-Strahl hat eine sehr große Divergenz und zeigt einen starken Astigmatismus, so dass er über eine Linse abgebildet werden muss. Mit einem einfachen Aufbau aus einer einzigen 2 m-Linse im Abstand von etwa 1 m zum Fokus (BBO-Kristall) des Frequenzverdopplungsresonators lässt sich das UV-Licht weich in die Molekularstrahlapparatur fokussieren. Mit einer Abbildungsoptik aus einem Galileo-Teleskop (zwei sphärische Linsen mit den Brennweiten $f_1 = 500$ mm, $f_2 = -50$ mm) und einem Galileo-ähnlichen Teleskop aus zwei zylindrischen Linsen (Brennweiten $f_1 = 300$ mm, $f_2 = -30$ mm) lässt sich ein paralleler UV-Strahl mit circa $3 \times 1 \text{ mm}^2$ Durchmesser erzeugen. Die verbleibende Divergenz ist kleiner als 0,1 mrad.

Molekularstrahlapparatur

Und jetzt hast du es dir wieder anders überlegt?

FRANZ KAFKA

Eine Übersichtsgrafik der Molekularstrahlapparatur ist in Abbildung 8.1 gegeben. Sie besteht aus drei Vakuumkammern, die jeweils nur durch einen

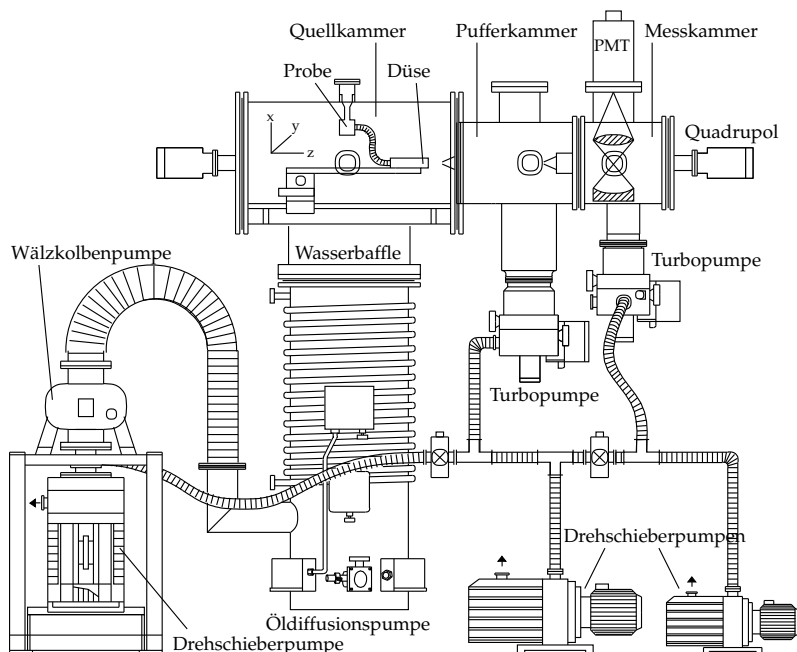


Abbildung 8.1: Schematische Übersicht des Aufbaus der Molekularstrahlapparatur.

Skimmer miteinander verbunden sind. In der Quellschleife befindet sich die Probenvorlage, die ohne Öffnen der Kammer von oben – durch die Stagnationsgaszuleitung – befüllt werden kann. Sie ist durch einen Wellenschlauch mit der Düse verbunden, durch die das Gas ins Vakuum expandiert wird. Probenvorlage, Düsenzuleitung und Düse können unabhängig voneinander mit Heizwiderständen bis zu 200 °C geheizt werden, die jeweiligen Temperaturen werden über Thermoelemente gemessen und die Heizung entsprechend geregelt. Zur Zuleitung von leichtflüchtigen Substanzen ist eine weitere, externe Probenvorlage vorhanden. Diese kann mit einem Peltierelement auf Temperaturen bis zu -30 °C geregelt werden.

Die Halterung für den Düsenkopf in der Quellschleife ermöglicht ein leichtes Austauschen der aus laserbearbeitetem Edelstahl bestehenden Düsen. Um die Bedingungen für die Clusterbildung zu optimieren, stehen zylindrische und konische Düsen mit 50, 100, 150, 200 und 250 µm Düsendurchmesser zur Verfügung. Der Öffnungswinkel der konischen Düsen beträgt 30°. Die Düse kann über zwei Schrittmotoren (*isel*) computergesteuert in x- und y-Richtung verschoben werden. Jeder Motor wird über eine Leistungskarte (*isel* UMS 2N) getrieben, diese sind zusammen mit einer Adapterkarte in einem 19" Rack zu einem CNC-Controller (*isel* C 10) zusammen geschlossen. Diesem Controller werden die Einzelschritte der Motoren per TTL-Puls übermittelt (siehe Abschnitt 11.1.3.2 auf Seite 86). Entlang der Molekularstrahlrichtung kann die Düse mechanisch justiert werden.

Aus dem Molekularstrahl wird wenige Zentimeter hinter der Düse bereits durch einen Skimmer der größte Teil abgeschält. Die zweite Kammer dient als reine Flugstrecke, an deren Ende der Molekularstrahl ein zweites Mal geskimmer wird. Die Position des zweiten Skimmers kann zwischen 14 und 20 cm variiert werden. Wird der Skimmer weiter vorne angebracht, hat man eine größere Transmission und mehr Signal, sowie eine größere Dopplerbreite. Verschiebt man den Skimmer hingegen weiter nach hinten, wird die Dopplerbreite erniedrigt, allerdings auch die Transmission und somit die Signalintensität. Zusätzlich kann man noch Skimmer unterschiedlicher Größe (1–3 mm) einbauen.

In der dritten Kammer wird der Molekularstrahl nun circa 36 cm hinter der Expansionsdüse senkrecht mit dem Laserlicht gekreuzt. Zur Vermeidung von Streulichteinflüssen von außerhalb der Apparatur sind auf beiden Seiten der Meßkammer 50 cm lange Lichtbaffle mit Brewsterfenstern angebracht, durch die der Laser in die Kammer eingestrahlt wird und auf der gegenüberliegenden Seite wieder austritt.

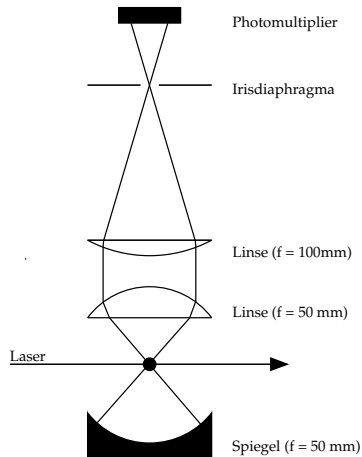


Abbildung 8.2: Abbildungsoptik.

8.1 Abbildungsoptik

Senkrecht zu Molekularstrahl und Laserstrahl wird die gesamte Fluoreszenz durch eine Abbildungsoptik (Abbildung 8.2) auf das Eintrittsfenster eines Photomultipliers (Thorn Emi 9863QB) abgebildet. Die nach unten abgestrahlte Fluoreszenz wird durch einen sphärischen Spiegel zurückreflektiert, während das nach oben scheinende Licht – direkte Fluoreszenz und das vom unteren Spiegel reflektierte Licht – mit zwei Linsen durch die Irisblende auf den Photomultiplier abgebildet wird. Vor dem Eintrittsfenster des Photomultipliers ist eine Irisblende angebracht, über die auf Kosten weiterer Signallerniedrigung eine weitere Reduktion der Dopplerverbreiterung vorgenommen werden kann. Der gesamte Photomultiplier wird mittels einer Peltierkühlung auf -30°C gekühlt. Das Eintrittsfenster wird wiederum auf circa 30°C geheizt, um die Kondensation von Luftfeuchtigkeit zu verhindern.

8.2 Vakuumpumpen

Die Quellkammer wird durch eine 8000 l/s Öldiffusionspumpe (Leybold DI 8000) evakuiert. Dieser ist eine $250\text{ m}^3/\text{h}$ Wälzkolbenpumpe (Saskia RPS 250) vorgeschaltet. Die Pufferkammer wird durch eine 400 l/s Turbomolekular-

pumpe (Leybold Turbovac 361) evakuiert. Die Messkammer wird durch eine mit flüssigem Stickstoff gefüllte Kugeltiefkühlfalle mit einer 400 l/s Turbomolekularpumpe (Leybold Turbovac 360) gepumpt. Allen Pumpen zusammen sind drei Drehschieberpumpen vorgeschaltet (Alcatel 2063CP+, Leybold D65B, Leybold D40B). Bis zu einem Stagnationsdruck von 3 bar Argon bei Verwendung einer 150 μm -Düse können in den Kammern Hintergrunddrücke kleiner als $1 \cdot 10^{-4}$, $5 \cdot 10^{-5}$ und $1 \cdot 10^{-6}$ mbar aufrechterhalten werden.

Das Quadrupolmassenspektrometer wird durch eine 145 l/s Turbomolekularpumpe (Leybold Turbovac 151) und eine Drehschieberpumpe (Leybold D16B) evakuiert. Hier wird ein Druck von kleiner $1 \cdot 10^{-6}$ mbar aufrechterhalten.

Messgeräte und Steuerung

*Prediction is very difficult,
especially about the future.*

NIELS BOHR

Das Ausgangssignal des Photomultipliers (Thorn Emi 9863QB) wird vorverstärkt und von einem Stanford Research Systems SR400 Diskriminator/Photonenzähler registriert und über eine serielle RS232C-Schnittstelle an den Datenerfassungsrechner weitergeleitet. Als Computer wird ein Standard PC mit einem Pentium II Prozessor (233 MHz), 64 MB Hauptspeicher und einer 4 GB EIDE-Festplatte verwendet. Neben der Kommunikation mit dem SR400 werden über eine Computer Boards CIO-DAS08/Jr Datenerfassungskarte die Signale dreier Photodioden zur Messung der Laserleistung, des Iodabsorptionsspektrums und der Transmission des Markierungsetalons aufgenommen. Dazu werden die Photoströme dieser Dioden mit einer hausgemachten Schaltung in eine proportionale Spannung umgewandelt und verstärkt, so dass letztendlich eine der Lichtintensität proportionale Spannung mit der A/D-Wandlerkarte gemessen wird. Desweiteren werden über die digitalen Ausgangskanäle dieser Karte die Triggersignale für den Photonenzähler ausgegeben.

An einem analogen Ausgang einer ComputerBoards PCI-DSAS1602/16 Multifunktionskarte wird eine lineare Spannungsrampe erzeugt, über die der Laservorschub gesteuert wird. Hiermit können theoretisch einzelne Scans von wenigen Sekunden bis zu einer Dauer von 18 h durchgeführt werden. Praktisch sind Scans im Bereich von 10 min bis zu 4 h durchgeführt worden.

Die gesamte Steuerungs- und Messsoftware ist selbstentwickelt und in Abschnitt III auf Seite 79 beschrieben.

9.1 Frequenzkalibration

Die Frequenzbestimmung des Lasers geschieht in einem dreistufigen Prozess: Die grobe Einstellung der Laserfrequenz wird über einen Monochromator (McPherson 218, $f = 0,3$ m) vorgenommen. Zur genaueren Frequenzbestimmung wird dann bei der Fundamentalwellenlänge des Lasers ein rotationsaufgelöstes Iodabsorptionspektrum gemessen und mit tabellierten Spektren verglichen [82]. Dazu wird ein Teil des Laserlichts, das aus dem Frequenzverdoppler austritt, durch eine evakuierte Iodzelle (10 mbar, 50 cm) geleitet und die Intensität mit einer Photodiode gemessen. Das Iodabsorptionsspektrum wird auch bei jeder Messung in der Molekularstrahlapparatur neben dem Messsignal aufgenommen, wodurch eine absolute Kalibration der Spektren mit einer Genauigkeit von circa 200 MHz möglich wird.

Die relative Frequenz der Messpunkte eines Scans wird über das Transmissionssignal eines konfokalen Interferometers kalibriert. Das Interferometer besteht aus einem konvex-konkaven Eintrittsspiegel und einem konkav-planen Austrittsspiegel. Die äußeren Seiten der beiden Spiegel sind antireflexbeschichtet, die inneren hochreflektierend ($\geq 0.995@560$ nm) beschichtet. Beide Spiegelradien betragen 501 mm, die Außenseite des Eintrittsspiegels hat einen Krümmungsradius von 509 mm, so dass der Fokus mit dem der Innenseite zusammenfällt. Mit einem Spiegelabstand von 500 mm erhält man dann ein Interferometer mit einem freien Spektralbereich (FSR) von 149,9434 MHz (*vide infra*) und einer Finesse > 200 .

Um die Einflüsse von Temperatur- und Luftfeuchtigkeitsänderungen zu minimieren, sind die Spiegel des Interferometers auf die Enden eines 50 cm langen Zerodur-I Rohrs aufgepresst. Zerodur I hat einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von 0 ± 10^{-7} m/K und das Rohr somit nur eine extrem kleine thermische Längenänderung. Weiterhin ist das Interferometer in einer evakuierten Plexiglasröhre (Druck $< 10^{-2}$ mbar) aufgebaut. Somit ist es thermisch isoliert und gleichzeitig sind die Einflüsse von Luftfeuchtigkeit minimiert. Insgesamt sind durch diesen Aufbau kurzfristige Driften des Interferometers praktisch eliminiert, selbst im Laufe eines Tages ist der Frequenzdrift einer Transmissionslinie typischerweise kleiner als 1–2 MHz.

Zur genauen Bestimmung des freien Spektralbereichs ist das hochaufgelöste Spektrum von Indol gemessen und zugeordnet worden. Die daraus gewonnen Kombinationsdifferenzen für den S_0 -Zustand sind mit denjenigen aus publizierten Mikrowellenmessungen [42, 218] verglichen worden. Hierdurch konnte der freie Spektralbereich des Interferometers nach der Metho-

de der kleinsten Fehlerquadrate angepasst werden [139, 243]. Insgesamt wurden 113 Kombinationsdifferenzen aus 94 rovibronischen Übergängen verwendet, wobei die Korrelation verschiedener Werte in der Anpassung des FSR berücksichtigt wurde [33, 139, 243].

9.2 Druckmessung

Zur Druckmessung werden drei Thermovac-Transmitter (Leybold TTR 211 S) und drei Penningvac-Transmitter (Leybold PTR 225) eingesetzt. So kann über die Penningvacs der Druck in jeder einzelnen Vakuumkammer verfolgt werden, während die Thermovacs die entsprechenden Vordrücke – zwischen Turbomolekularpumpe, bzw. Öldiffusionspumpe und den Drehschieberölpumpen – messen. Diese werden über eine selbstgebaute Schaltung angesteuert und die Signale verstärkt. Die Steuerung liefert allen Messgeräten eine Versorgungsspannung von circa 24 V sowie den Penningvacs jeweils eine Steuerspannung. Zum Einschalten der Penningvacs wird die Steuerspannung auf Masse gelegt, ansonsten ist sie offen. Diese Schaltung liefert für jedes Gerät eine Ausgangsspannung, aus der über die Gleichungen der Gerätecharakteristik auf den vorliegenden Druck zurückgerechnet werden kann. Für die Ausgangsspannung $U(p)$ der Thermovacs in Abhängigkeit vom Druck p gilt

$$U(p) = (1,286 \cdot \log_{10}(p/\text{mbar}) + 6,143) \text{ V} \quad (9-1)$$

für die Penningvacs gilt analog

$$U(p) = (1,33 \cdot \log_{10}(p/\text{mbar}) + 12,66) \text{ V} \quad (9-2)$$

Die Spannungspegel werden vom Laborcomputer mittels einer A/D-Wandlerkarte (ComputerBoards DAS08/Jr) ausgelesen und verarbeitet (siehe Abschnitt 11.1.3.1 auf Seite 85).

III SOFTWARE

Einführung in Echtzeitsysteme

*Things are in the Saddle
And ride mankind.*

In diesem Abschnitt werden die Grundlagen von Echtzeitdatenverarbeitungssystemen behandelt. Eine gute und ausführliche Einführung in die Theorie dieser Systeme wird von Krishna und Shin [133] gegeben. Eine mehr an realen Systemen und deren Eigenschaften orientierte Beschreibung ist bei Zöbel und Albrecht [254] zu finden. Die Einordnung in den Kontext der *Embedded Systems* ist bei Thaller [225] versucht.

10.1 Charakterisierung von Echtzeitsystemen

Eine allgemeingültige und exakte Definition von Echtzeitsystemen ist nicht möglich; allgemeine Definitionsversuche wie

Any system where a timely response by the computer to external stimuli is vital is a real-time system.

sind zwar korrekt, aber so inhaltslos, dass sie keine nützliche Aussage darstellen [133, S. 1–3]. Dieselben Autoren kommen nach einer kurzen Diskussion der Problematik einer solchen Definition zu folgendem Schluss:

A real-time system is anything that we, the authors of this book, consider to be a real-time system. [...] In general, a real-time system is one in which a substantial fraction of the design effort goes into making sure that task deadlines are met.

Auf einem ähnlichem Niveau bewegt sich die Definition von Realzeitbetrieb nach DIN 44300 [63]:

Ein Betrieb eines Rechensystems, bei dem Programme zur Verarbeitung anfallender Daten ständig betriebsbereit sind, derart, daß die Verarbeitungsergebnisse innerhalb einer vorgegebenen Zeitspanne verfügbar

sind. Die Daten können je nach Anwendungsfall nach einer zeitlich zufälligen Verteilung oder zu vorherbestimmten Zeitpunkten anfallen.

Hierin wird die Aufteilung in intern ablaufende Programme und von außen vorgegebene Zeitspannen deutlich, wobei jedoch offen bleibt, inwiefern diese Vorgaben verpflichtend sind. Genügt es, die Zeitbedingungen für den überwiegenden Teil der Fälle zu erfüllen oder sind geringfügige Überschreitungen akzeptabel, spricht man von weichen Zeitbedingungen; müssen die Zeitbedingungen unter allen Umständen und immer erfüllt werden, spricht man von harten Echtzeitbedingungen.

Krishna und Shin verwenden für eine flexiblere Beschreibung dieser Unterschiede Prozesswertfunktionen [133].

10.2 Zeitscheibenverteilungsalgorithmen

Die Zeitscheibenverteilung kann *online*, d.h. dynamisch während des Betriebs, oder *offline*, d.h. statisch vor Beginn der Operation, durchgeführt werden. Bei der statischen Zeitscheibenverteilung wird im vorhinein festgelegt, wann jeder periodische Prozess Zeit erhält und es werden *Slots* für sporadische oder nichtperiodische Prozesse freigehalten.

Bei der dynamischen Zeitscheibenverteilung wird den Prozessen während der Operation Laufzeit zugeordnet. Das wichtigste Kriterium an einen dynamischen Zeitscheibenverteilungsalgorithmus ist, dass er schnell ist und genügend Rechenzeit für die eigentlichen Prozesse übrig lässt. Im allgemeinen werden Prioritäten der verschiedenen Prozesse berücksichtigt, hierbei unterscheidet man zwischen Systemen mit statischen Prioritäten – die Prioritäten der Prozesse ändern sich während der gesamten Operation nicht – und dynamischen Prioritäten, bei denen sich die Prioritäten während der Operation ändern können. Weiterhin unterscheidet man preemptive und nichtpreemptive Zeitscheibenverteilung, d.h. ob die Prozesse vom Zeitscheibenverteilungsalgorithmus unterbrochen werden können oder nicht.

Im Folgenden werden die verbreitetsten Zeitscheibenverteilungsalgorithmen für Echtzeitsysteme kurz erläutert. Diese können prinzipiell auch auf Mehrprozessorsystemen eingesetzt werden. Häufig werden aber besonders an mehrere Prozessoren angepasste Algorithmen eingesetzt, die solche Systeme deutlich besser ausnutzen können.

1. Traditionell Rate-Monotonic (RM)

Eine Menge von periodischen, unterbrechbaren Prozesse deren Frist gleich der *Taskdauer* ist. Die Prioritäten der Prozesse sind statisch und antiproportional zu ihrer Periode. Die Zeitscheibenverteilung für eine Menge von n Prozessen ist mit diesem Algorithmus möglich, wenn ihre Gesamtprozessornutzung nicht größer als $n(\sqrt[n]{2} - 1)$ ist.

Der RM-Algorithmus ist ein optimaler Zeitscheibenverteilungsalgorithmus für Prozesse mit statischer Priorität auf Einprozessorsystemen. Eine ausführliche Behandlung (inkl. Beweis) ist bei Krishna und Shin [133] gegeben.

2. Rate-Monotonic deferred server (DS)

Ähnlich dem RM-Algorithmus, kann zusätzlich noch aperiodische Prozesse verwalten.

3. Earliest Deadline First (EDF)

Prozesse sind unterbrechbar, der Prozess mit der frühesten Frist hat die höchste Priorität. EDF ist ein optimaler Zeitscheibenverteilungsalgorithmus: Falls eine Menge von Prozessen auf einem Einprozessorsystem nicht mittels EDF verteilt werden kann, so gibt es keinen Algorithmus, der dies kann [133].

4. Precedence and exclusion conditions

Die bisher aufgeführten Algorithmen beruhen auf der Annahme, dass alle Prozesse unabhängig voneinander und zu jeder Zeit unterbrechbar sind. Algorithmen die auch voneinander abhängige Prozesse verteilen können, fasst man unter dem Name *Precedence and exclusion conditions*-Algorithmen zusammen.

Andere Algorithmen berücksichtigen gegenseitige Abhängigkeiten durch Ausschlussbedingungen, das heisst es gibt Prozesse die von manchen anderen nicht unterbrochen werden dürfen, unabhängig von den jeweiligen Prioritäten.

5. Multiple Task Version

Manchmal gibt es verschieden Versionen des gleichen Prozesses, die sich in Ausführungszeit und Qualität der Ergebnisse unterscheiden. Der Zeitscheibenverteilungsalgorithmus entscheidet nun aufgrund

der vorhandenen aktuellen Systemauslastung welche Version verwendet wird.

6. Increased Reward with Increased Service (IRIS)

Manche Prozesse können schon nach kurzer Zeit gestoppt werden und liefern dennoch brauchbare Ausgaben (z.B. iterative Berechnungen von π oder ϵ). Die Qualität der Ausgabe steigt dabei monoton mit der Rechenzeit.

10.3 Echtzeitkommunikation

Die Kommunikation zwischen verschiedenen Teilen eines Echtzeitsystems ist für jedes nichttriviale System für die korrekte Funktion notwendig. Dabei kommt es bei Echtzeitanwendungen im allgemeinen weniger auf den erreichten Datendurchsatz als vielmehr auf einen niedrigen Kommunikations-overhead und determiniertes Kommunikationsverhalten an. Das kann durch eine Wahrscheinlichkeit der Lieferung innerhalb gegebener Fristen beschrieben werden. Da verlorene Pakete eine unendliche Lieferzeit haben, werden durch dieses Kriterium sowohl die Liefergeschwindigkeit wie auch die -zuverlässigkeit beschrieben. Eine ausführliche Erläuterung der hiermit verbundenen Probleme und eine Vielzahl an Lösungsansätzen auf Hard- und Softwareebene werden von Krishna und Shin [133, Kapitel 6] gegeben.

Die entwickelte Software zur Datenerfassung

Premature optimization is the root of all evil.

DONALD E. KNUTH

Zur Steuerung des Spektrometers und zur Erfassung der Messsignale wird ein Standard-Computersystem eingesetzt. Ursprünglich war geplant, einen Personalcomputer mit der Laborsteuerungssoftware LabVIEW [141] einzusetzen. Aufgrund des mangelhaften Zeitverhaltens – insbesondere bezüglich der Kommunikation mit dem eingesetzten Photonen-zähler – wurde dieser Lösungsansatz verworfen und entschieden, ein Echtzeitbetriebssystem einzusetzen. Dieses ermöglicht zudem die Erzeugung der benötigten Triggersignale durch den Computer, ansonsten wäre noch ein externer Triggergenerator benötigt worden.

Die an ein solches Betriebssystem gestellten Anforderungen sind recht vielschichtig: Es sollte vor allem die geforderten Zeitschranken einhalten. Da nur ein Rechner zur Verfügung steht, muss das System *self-hosted* sein, das heisst das System dient sowohl zur Entwicklung und Übersetzung der Software als auch zur Datenerfassung. Weiterhin ist eine grafische Oberfläche zur einfachen Bedienung der Software gewünscht.

Mögliche Systeme, die diese Anforderungen erfüllen können, sind kommerzielle Programmpakete wie QNX oder LynxOS [197]. Diese sind aufgrund der Kosten von mehreren tausend DM mit den zur Verfügung stehenden Mitteln nicht zu realisieren. Kostengünstiger sind Ansätze, die auf freien Unixderivaten beruhen, wie die auf Linux basierenden Projekte *Real-Time Linux* [22, 183] oder KURT [135] oder *Resource-Kernel-Linux* [185].

11.1 Das eingesetzte Echtzeitbetriebssystem

Wir verwenden in diesem Produkt *Real-Time Linux*, da es zur Erfüllung harter Echtzeitbedingungen entwickelt wurde und eine breite Anwenderbasis

im technisch-naturwissenschaftlichen Bereich hat. Zudem war es zum Zeitpunkt der Entscheidung das deutlich ausgereifere Produkt (und ist es wohl noch immer). Zunächst wurde das System auf *Real-Time* Linux Version 0.5 aus der Arbeitsgruppe Yodaiken [12–14, 251, 252] entwickelt. Später wurde das System auf die Variante RTAI der Arbeitsgruppe Mantegazza [22] übertragen, da diese für unser Projekt besser optimierte Zeitscheibenalgorithmen verwendet und vielseitigere Funktionen zum Prozessstart und der Interprozesskommunikation bietet. Zur Zeit arbeitet das System mit RTAI in der Version 1.3 auf einem Linux-Kern in der Version 2.2.14.

Neben den Echtzeitprozessen steht bei diesem System ein normales Linuxsystem als Prozess niedrigster Priorität zur Verfügung. Somit können die vielfältigen Programme und Entwicklungswerkzeuge, die für dieses System vorhanden sind, verwendet werden. Auch die grafische Benutzeroberfläche der Datenerfassungssoftware läuft als normaler Linuxprozess *vide infra*.

Aufgrund der freien Verfügbarkeit und der aktiven Weiterentwicklung in den Arbeitsgruppen Yodaiken und Mantegazza sowie weltweit über das Internet ist das Betriebssystem auch gut und in aller Breite getestet. Eventuell dennoch auftretende Fehler werden durch die Entwicklergemeinschaft schnell behoben.¹

11.1.1 LEISTUNGSMERKMALE

In der eingesetzten RTAI-Version wird ein Round-Robin Zeitscheibenalgorithmus eingesetzt,² zusätzlich werden Implementierungsmöglichkeiten für Unterbrechungsbehandlungsroutinen zur Verfügung gestellt. Zur Kommunikation zwischen Betriebssystemkern und Anwendungsprozessen können *Queues* und *shared memory* eingesetzt werden. Für dieses Projekt kann jede Variante des Kerns eingesetzt werden, die einen Scheduler für periodische und unterbrechungsbedingte Echtzeitprozesse sowie *Queues* zur Verfügung stellt. Zu Beachten ist insbesondere die Granularität und Präzision der Zeitscheibenverteilung für das Modul `rt_hidaq` sowie die effiziente Um-

¹Im allgemeinen reicht eine Anfrage in den Email-Listen und innerhalb weniger Stunden oder Tage ist eine Lösung des Problems gefunden.

²Der verwendete Algorithmus verwaltet eine Liste aller Echtzeittasks, in der statische Prioritäten der einzelnen Prozesse sowie ihr Status („bereit“, „wartend“, „laufend“, „angehalten“, usw.) verwaltet werden. Bei jedem Aufruf der Verteilungsfunktion (`rt_schedule`) werden – vereinfacht dargestellt – alle lafbereiten Prozesse gesucht und derjenige dieser Prozesse, der am längsten nicht mehr gelaufen ist, gestartet. Zum genaueren Verständnis dieses Algorithmus sollte der Sourcecode herangezogen werden.

setzung von kurzen Unterbrechungsbehandlungsroutinen für das Modul `rt_com`.

Im Folgenden werden zunächst die eingesetzten Echtzeitmodule beschrieben, anschliessend wird die grafische Benutzerschnittstelle zu diesen Datenerfassungsprozessen erläutert.

11.1.2 LASERSTEUERUNG

An einem analogen Ausgang der Datenerfassungskarte PCI-DAS1602/16 wird eine lineare Spannungsrampe hochgefahren, über die der Laservorschub angesteuert wird. Dazu wird der von Jasper Warren entwickelte und unter der GPL zur Verfügung gestellte Treiber `pci-das1602` verwendet.³ Der Treiber ist leicht modifiziert worden, um größere Datenmengen verwalten zu können. Das erlaubt es dem Steuerungsprogramm, vor Beginn der Messung alle für den Scan nötigen Werte für den A/D-Wandler zu berechnen und dem Treiber zu übergeben. Dieser erzeugt dann selbstständig die gewünschte Spannungsrampe für den Laservortrieb.

11.1.3 MOLEKULARSTRAHLAPPARATUR

11.1.3.1 Druckmessung

Die von der Elektronik der Druckmesseinheiten zur Verfügung gestellten Spannungen (Abschnitt 9.2 auf Seite 75) werden mittels einer ComputerBoards DAS08/Jr-Datenerfassungskarte ausgelesen. Es ist ein Linux-Gerätetreiber [188] `das08jr` für diese Karte entwickelt worden, dieser ist im *Linux-Lab-Project* [149] oder auf Anfrage vom Autor erhältlich.

Der Treiber unterstützt alle Leistungsmerkmale dieser vergleichsweise einfachen und preiswerten Karte. In diesem Projekt wird er von der grafischen Benutzeroberfläche KHIDAQ (*vide infra*) regelmäßig mit dem Auslesen der Analogeingänge beauftragt. Der Treiber fordert daraufhin den Wert von der Hardware an, gibt den Prozessor für die minimale Latenzzeit der Karte (25 μ s) frei und fragt nach Wiedererhalt von Rechenzeit den Status der Karte so lange ab, bis der Messwert vorliegt. Dann wird dieser ausgelesen und an das anfragende Programm (KHIDAQ) übergeben. Dieses ungewöhnliche Vorgehen ist nötig, da die verwendete Karte keine Rückmeldung (z. B. über einen Hardwareinterrupt) liefert, wenn der Messwert vorliegt.

³Der Treibercode ist zu lang um hier abgedruckt zu werden, kann aber auf Anfrage vom Autor erhalten werden.

11.1.3.2 Justage der cw-Molekularstrahldüse

Die Düse kann über zwei Schrittmotoren computergesteuert in x- und y-Richtung verschoben werden. Dazu kann der Benutzer aus dem Menü des unten beschriebenen Datenerfassungsprogramm KHIDAQ mittels der Auswahl Steuerung->Düse⁴ einen Dialog zur Schrittmotorsteuerung öffnen.

Dieser übergibt die Anzahl der Schritte, um die die Motoren zu verfahren sind, an den Treiber. Dazu wird eine einfache Struktur verwendet, die mehrere Paare von „Richtungen“ und „Schritten“ enthalten kann. Der Treiber addiert zunächst alle erhaltenen Anweisungen auf seine internen Zähler der noch zu fahrenden Schritte der einzelnen Richtungen. Falls alle Motoren standen, wird der Prozess zur Ausgabe der Schritt-Pulse gestartet, ansonsten erkennt die bereits laufende Ausgabe die geänderten Sollwerte selbstständig und gibt sofort die nötigen Impulse aus. Dabei können alle Motoren gleichzeitig verfahren werden, was bei größeren „diagonalen“ Wegen eine deutliche Zeitersparnis ist. Wenn alle Motoren an ihrem Zielpunkt angekommen sind, beendet sich dieser Prozess selbstständig und gibt alle benötigten Ressourcen frei.

Die Ausgabe der Schritt-Pulse geschieht als TTL-Pulse über die parallele Schnittstelle des Laborrechners. Dabei sind je Motor zwei TTL-Signale zu liefern, je ein Takt- und ein Richtungssignal. Die steigende Flanke des Taktsignals leitet dabei einen Schritt des Motors ein, die fallende beendet den Schritt. Zu beachten ist, das bei Taktfrequenzen größer als 1 kHz Beschleunigungs- und Bremsphasen nötig sind – aus Gründen der Zuverlässigkeit und Reproduzierbarkeit werden in diesem Modul keine so großen Frequenzen erzeugt. Das „diagonale“ Verfahren der Motoren wird dadurch erreicht, dass die für jeden einzelnen Motor nötigen Signale bitweise addiert werden, was zu einer Überlagerung der Pulse auf der Hardwareschnittstelle führt.

⁴In dieser Arbeit wird immer die deutsche Programmoberfläche beschrieben. Durch die Verwendung von Ressourcendateien entsprechend des i18n-Standards kann das Programm mit Oberflächen in verschiedene Sprachen ausgeführt werden. Die anderssprachigen Einträge sollten für jemanden der beide Sprachen, die verwendete Sprache und Deutsch – was ja von einem Leser dieser Arbeit, der eine andere Landeseinstellung auf seiner Computeroberfläche verwendet, anzunehmen ist – beherrscht, eindeutig zu erkennen sein.

11.1.4 DIE DATENERFASSUNG

Das Modul `rt_hidaq` ist der zentrale Teil der Datenerfassung und des gesamten Experiments, da alle erfassten Daten von diesem Modul an den Benutzerprozess übergeben werden und alle externen Signale hier entweder direkt generiert werden, oder die jeweiligen Untermodule von hier gestartet werden.

Neben der Kommunikation mit dem SR400 werden über eine Computer Boards PCI-DAS1600/16 Datenerfassungskarte die Ströme dreier Photodioden zur Messung der Laserleistung, des Iodabsorptionsspektrums und der Transmission des Markierungsetalons aufgenommen.

11.1.4.1 Die Triggersignale

Es werden am Standard-Parallelausgang der Rechners TTL-Pulse erzeugt, die als Start- und Stoppsignale des Photonenzählers dienen. Der Photonenzähler triggert sich jeweils auf die steigende Flanke der Signale. Der Abstand zwischen Stop- und Startsignal ist auf $t_T = 0,201$ ms festgelegt, da dies eine vom Photonenzähler benötigte Totzeit ist. Die Gesamtzeit t_g zwischen zwei Startsignalen wird vom Benutzerprozess übergeben (*vide supra*), sie muss einzig größer als die Totzeit t_T sein. Die Dauer einer Zählperiode ergibt sich dann zu $t_Z = t_g - t_T$.

Die Genauigkeit der Triggerzeitpunkte kann testweise mit einem Digitaloszilloskop verfolgt werden und liegt bei hoher Rechnerlast innerhalb 10 μ s, typische Werte bei normaler Rechnerlast sind 3 μ s.

11.1.4.2 Kommunikation mit dem Photonenzähler

Das Ausgangssignal des Photomultipliers wird vorverstärkt, diskriminiert und vom Photonenzähler registriert. Jeder einzelne Wert wird über eine serielle RS232C-Schnittstelle an den Datenerfassungsrechner weitergeleitet, wobei der Photonenzähler für jeden Wert eine Anfrage benötigt. Auf Seite des Computers übernimmt der `rt_com`-Treiber⁵ die Kommunikation über die RS232C-Schnittstelle. Das Steuerungsmodul `rt_hidaq` gibt nach jeder Zählperiode über `rt_com` die Anforderung des Datenpunkts an den Photonenzähler. Die Messwerte werden jeweils direkt vor der Anforderung des nächs-

⁵Dieser Treiber ist unter <http://rt-com.sourceforge.net> oder auf Anforderung vom Autor frei erhältlich.

ten ausgelesen, so dass für jeden Datenpunkt nur ein „Gespräch“ zwischen `rt_hidaq` und `rt_com` nötig ist.

Eine ausführliche englischsprachige Beschreibung des Treibers `rt_com` ist von mir im Abschnitt 3.1 des *Real-Time Linux* Handbuchs [184] gegeben worden. Die Distribution des Moduls (siehe [224]) enthält eine an die Änderungen angepasste Version dieses Handbuchs, diese ist ebenso im *Real-Time Linux* Dokumentationsprojekt erhältlich [138]. Eine ausführliche Anleitung zur Anwendung wird in [131] erscheinen.

11.1.4.3 Auslesen der Photodioden

Das Auslesen der Photodiodensignale (Iodabsorption, Referenzetalontransmission und Laserleistung) erfolgt auch über eine ComputerBoards DAS08/Jr-Karte. Da diese Werte aber zuverlässig synchron zu den Messwerten des Photonen Zählers erfasst werden müssen, wird eine abgewandelte Form des oben beschriebenen Treibers verwendet, die als Echtzeitprozess läuft. Dieser Prozess wird von `rt_hidaq` zu Beginn einer Messung gestartet und liest dann selbstständig in der Mitte jedes Zählintervalles des Photonen Zählers die Photodiodensignale aus und leitet sie an `rt_hidaq` weiter.

`rt_hidaq` bildet aus den drei Photodiodenmesswerten und dem zugehörigen Wert des Photonen Zählers einen „Datenpunkt“ und speichert diesen in einer Liste zwischen.

11.2 Das grafische Benutzerinterface zur Datenerfassung

Das Programm KHIDAQ stellt die Benutzeroberfläche der gesamten Laborsoftware dar. Es erscheint primär als Datenerfassungsprogramm, ist aber auch grafische Oberfläche zur Schrittmotorsteuerung und zur Anzeige der Druckmessung.

Das Programm ist in den KDE-Desktop [226] integriert und entspricht weitestgehend modernen Ergonomieanforderungen an Software, wie z. B. vollständige Bedienbarkeit mit Maus *oder* Tastatur, sowie der Einhaltung von Konventionen zum Layout vom Benutzerschnittstellen. Das Hauptfenster dient als Anzeigebereich der Messsignale, die individuell ein- oder ausgeschaltet werden. Über das Menü können zusätzlich ein weiteres Fenster zur Druckanzeige bzw. zur Schrittmotorsteuerung eingeblendet werden.

Im Fenster zur Druckanzeige können die einzelnen Druckmesseräte ein- und ausgeschaltet werden. Die eingeschalteten Geräte werden einmal pro

Sekunde ausgelesen⁶ und die ausgelesenen Werte numerisch und als Balkendiagramm auf einer logarithmischen Skala dargestellt. Zusätzlich wird noch die Signalwirkung verschiedener Farben ausgenutzt, um den Experimentator auf schlechte Bedingungen aufmerksam zu machen, indem der Balken bei guten Drucken grün, bei schlechten Drucken jedoch rot eingefärbt ist.⁷

⁶Dies geschieht mittels des Timerinterrupts, so dass für jeden Kanal im Abstand einer Sekunde das Auslesen der Daten angestoßen wird, ohne weitere Rechenzeit beim Warten zu vergeuden. Nach dem Auslesen und der Aktualisierung der Anzeige wird die Ausführung wieder unterbrochen, bis ein neuer Auslesevorgang angestoßen wird.

⁷Die Definitionen von gut und schlecht sind natürlich willkürlich. Empirisch haben sich aber für die Messpunkte in unserer Apparatur Grenzwerte von $8 \cdot 10^{-2}$ mbar für die Vorvakua und $5 \cdot 10^{-4}$ mbar für die Endvakua als sinnvoll erwiesen.

Auswerteprogramme

*God not only plays dice.
He also sometimes throws the dice where they cannot be seen.*
STEPHEN W. HAWKING

12.1 Krot

Zur Auswertung der Spektren wird das selbstentwickelte Programmpaket KROT verwendet. Dieses Programm bietet eine grafische Benutzeroberfläche auf Basis der KDE-Bibliotheken [226]. Es erlaubt das Einlesen der Messwertdateien von KHIDAQ und die Linearisierung der Rohdaten im Frequenzraum. Dazu wird zunächst die Transmissionsintensität des Referenzetalons ausgewertet, wodurch fixe Stützstellen der Interpolation erhalten werden. Diese können grafisch kontrolliert und bei Bedarf durch einfache Mausklicks modifiziert werden. Zur Linearisierung stehen verschiedene Modelle zur Interpolation zwischen den Referenzpunkten zur Verfügung, unter anderem eine einfache lineare Interpolation, sowie eine kubische *Spline*-Interpolation.

Im KROT-Hauptfenster können beliebig viele linearisierte experimentelle Spektren und berechnete Simulationen dargestellt werden. Zur Berechnung neuer Simulationen wird das Programm ARNIROT verwendet, siehe auch Abschnitt 12.2 auf der nächsten Seite. Die nötigen Parameter können über eine grafische Maske eingegeben werden, die ARNIROT-Ausgabe wird automatisch als neue Simulation grafisch dargestellt. Die gesamte Kommunikation zwischen KROT und ARNIROT wird durch *pipes* geleitet, so dass hier keine unnötige Verzögerung der Rechnung eingeführt wird.

Unter Verwendung der linken und mittleren Maustasten können nun Zuordnungen zwischen simulierten Linien und experimentellen Frequenzen getroffen werden. Dazu wird mit der linken Maustaste ein Bereich der Anzeige ausgewählt, und alle simulierten Linien hieraus in einem gesonderten An-

zeigebereich wiedergegeben. Nun kann eine dieser Linien ausgewählt werden, und mit der mittleren Maustaste einer experimentellen Frequenz zugeordnet werden.

Das Programm KROT erlaubt weiterhin zur externen Weiterverarbeitung alle Datensätze – Simulationen und experimentelle Spektren – sowie die Zuordnungen als *xy*-Dateien zu exportieren.

12.2 *Arnirot*

Das Programm ARNIROT dient zur Berechnung von rovibronischen Spektren mittels des Watson-Hamiltonoperators (siehe Abschnitt 2.7 auf Seite 17). Es ist ausführlich in der Diplomarbeit von Arnim Westphal [244] beschrieben. Im Rahmen dieser Arbeit ist es in KROT eingepasst worden, so dass es sowohl als eigenständiges Programm als auch als Unterprogramm von KROT verwendet werden kann.

Zudem ist es aufgrund sorgfältiger Optimierung wesentlich beschleunigt worden, für größere Rechnungen um mehr als das Zehnfache. Um auch bei der Portierung auf neuere Rechner deren Potential ausnutzen zu können, sind an vielen Stellen BLAS- und LAPACK-Routinen [7, 65–68, 145, 146] verwendet worden. Es ist auch um weitere Hamiltonoperatorelemente erweitert worden, so dass nun Der Watson-Hamiltonoperator in *A*- und *S*-Reduktion verwendet werden kann (siehe Abschnitt 2.7 auf Seite 17). Es sind Terme zur Berücksichtigung der Kopplung von interner Rotation und Gesamtrotation (siehe Abschnitt 2.13 auf Seite 31) implementiert worden, sowie die Behandlung der Trägheitsachsenorientierung (siehe Abschnitt 2.11 auf Seite 26) verbessert worden.

IV INDOL

Einführung und Motivation

In jungen Jahren glaubte ich an den Nutzen der Wissenschaft für jedermann.

RICHARD P. FEYNMAN

Das Indolgerüst kommt als Baustein in vielen verschiedenartigen Strukturen in der Natur vor. Es sind weit über tausend Indol-Alkaloide bekannt und viele dieser natürlich vorkommenden Verbindungen besitzen wichtige physiologische Eigenschaften. Die meisten Indol-Alkaloide leiten sich von der Aminosäure (S)-Tryptophan (siehe Abbildung 13.2 auf der nächsten Seite) ab [52, 58, 83]. Der Indolchromophor (siehe Abbildung 13.1) ist aufgrund des aromatischen π -Systems maßgeblich für die Absorptions- und photochemischen Eigenschaften vieler biologischer Systeme im nahen UV verantwortlich [39, 61].

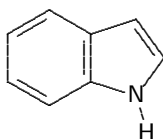


Abbildung 13.1: Die Struktur von Indol

Die Fluoreszenz des Tryptophan-Chromophors wurde häufiger als die jeder anderen Aminosäure zur Untersuchung von Proteinen verwendet. Die UV-Absorption und -Fluoreszenz ist verglichen mit der anderer Aminosäuren sehr weit in den langwelligen Bereich ausgedehnt, die Absorption ist stark und die Fluoreszenzquantenausbeute ist sehr hoch. Am wichtigsten ist, dass das Fluoreszenzspektrum von Tryptophan sehr empfindlich und somit charakteristisch von der lokalen Umgebung abhängt [39, 129, 239, 240]. Die Interpretation von Tryptophan-Fluoreszenzspektren wird jedoch durch die Überlagerung der Absorption zweier elektronisch angeregter Zustände kompliziert.

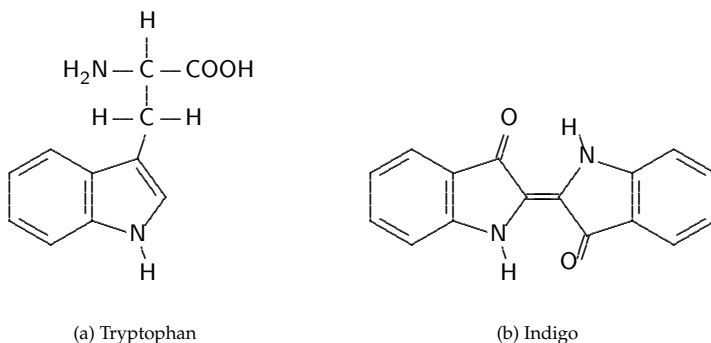


Abbildung 13.2: Die Strukturen von (a) Tryptophan und (b) Indigo.

Das genaue Verständnis der elektronischen Eigenschaften des Indolchromophors, z. B. die Lage des Übergangsdipolmoments, ist eine wichtige Voraussetzung für Untersuchungen an Biomolekülen, die den Indolchromophor enthalten. Hierfür kommen Messungen des Zirkulardichroismus (CD), Lineardichroismus (LD) oder der Fluoreszenzpolarisationsanisotropie (FPA) in Frage. Auch Anregungsenergietransfer, Photochemie und Photodegradation in lebenden Systemen ist hiervon maßgeblich abhängig und nur mit der genauen Kenntnis der elektronischen Eigenschaften wirklich zu verstehen [39].

Tryptophan wurde mit verschiedenen spektroskopischen Methoden untersucht. Unter anderem wurden Absorptionsmessungen in Gas- und Flüssigphase, laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie (LIF) in Überschalldüsenstrahlen und in kalten Edelgasmatrizen durchgeführt [50, 55, 186, 189]. Dabei ist besonders die Solvochromie der elektronischen Übergänge, das heisst die spektrale Verschiebung der Übergänge in Abhängigkeit vom Lösungsmittel, auffällig und bisher nur bedingt erklärt.

Theoretische Rechnungen an Tryptophan selbst sind selten durchgeführt worden. Üblicherweise werden *ab initio*-Rechnungen an Indol herangezogen, die mit relativ hoher Genauigkeit bekannt sind [39, 41, 202].

Eine Reihe von Indolderivaten werden als Farbstoffe eingesetzt. Insbesondere hat das Indolderivat Indigo (siehe Abbildung 13.2) technische Bedeutung als Textilfarbstoff. Indigo haftet durch Van-der-Waals-Kräfte an den

Fasern. Neben Indigo ist auch antiker Purpur (Dibromindigo) ein bereits sehr lange verwendeter Farbstoff, während Thioindigo als photochemischer molekularer Schalter¹ Anwendung findet [47]. Alle diese Eigenschaften hängen natürlich unmittelbar mit dem Absorptions- und Lösungsverhalten des Indolchromophors zusammen.

Zur genaueren Untersuchung der elektronischen Eigenschaften und der Lösungsmittelabhängigkeit von Indol und dessen Derivaten werden in dieser Arbeit die hochaufgelösten Spektren von Indol und Indol-Lösungsmittelkomplexen untersucht.

¹Photochemische (E)–(Z)-Konfigurationsänderungen.

Untersuchungen am Monomer



CALVIN UND HOBBS

In Lösungen zeigt Indol zwei Absorptionsbanden im nahen UV. Beide Übergänge können $\pi^* \leftarrow \pi$ -Singulett-Singulett-Übergängen zugeordnet werden [199]. Nach der Konvention von Platt werden die beiden angeregten Zustände, in die diese Übergänge führen, mit 1L_a und 1L_b bezeichnet, ebenso

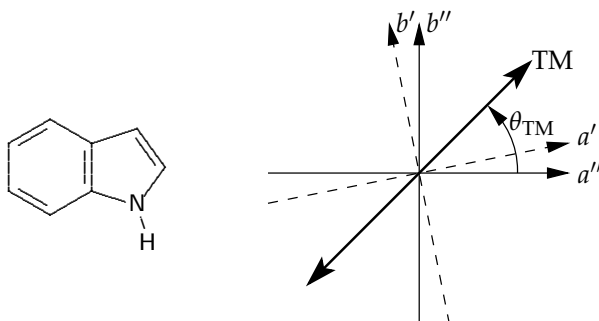


Abbildung 14.1: Hauptträgheitsachsensystem von Indol mit der Lage des Übergangsdipolmoments $\theta_{\text{TM}} = \angle(a'', \text{TM})$. Der Winkel der Trägheitsachsenumorientierung $\theta_{\text{T}} = \angle(a'', a')$ hat den gleichen Drehsinn wie θ_{TM} . Siehe Text für weitere Details.

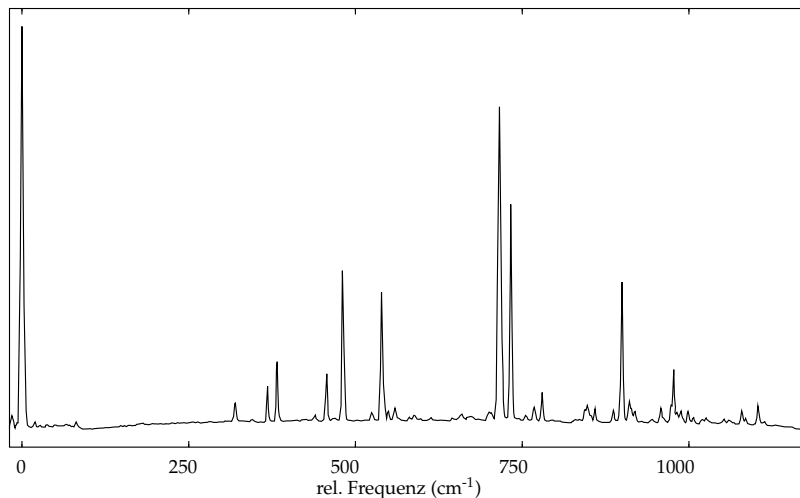


Abbildung 14.2: Schwingungsaufgelöstes Fluoreszenzanregungsspektrum von Indol. Alle Frequenzen sind relativ zum elektronischen Ursprung bei $35231,42\text{ cm}^{-1}$ angegeben.

die zugehörigen Übergänge [166, 177, 178, 239]. In der Gasphase und in unpolaren Lösungsmitteln liegt der 1L_b -Zustand energetisch niedriger als der 1L_a -Zustand [18, 39, 142, 202, 217]. In polaren Lösungsmitteln dreht sich diese Reihenfolge häufig um, da die 1L_a -Bande starke Solvochromie zeigt, wohingegen die 1L_b -Bande kaum verschoben wird [39, 55, 142, 202, 217]. Dies deutet auf eine deutlich größere Polarität des 1L_a -Zustands hin. Weiterhin zeigt die 1L_b -Bande in Lösungsspektren vibronische Struktur, wohingegen die 1L_a -Bande breit und strukturlos ist [142].

Das schwingungsaufgelöste Spektrum von düsenstrahlgeköhltem Indol ist in Abbildung 14.2 gezeigt. Der intensivste Übergang wird als elektronischer Ursprung des 1L_b -Zustands angenommen [21, 90, 169]. Die Arbeitsgruppe von Callis erhielt mittels Zweiphotonenpolarisationsfluoreszenzanregungsspektroskopie Hinweise auf vibronische Übergänge in den 1L_a -Zustand [190]. Sie schlugen vor, einige Übergänge zwischen $455\text{--}1459\text{ cm}^{-1}$ oberhalb des elektronischen 1L_b -Ursprungs zu 1L_a -Übergängen zuzuordnen.

Erste Ergebnisse hochaufgelöster Spektroskopie an Indol wurden zu-

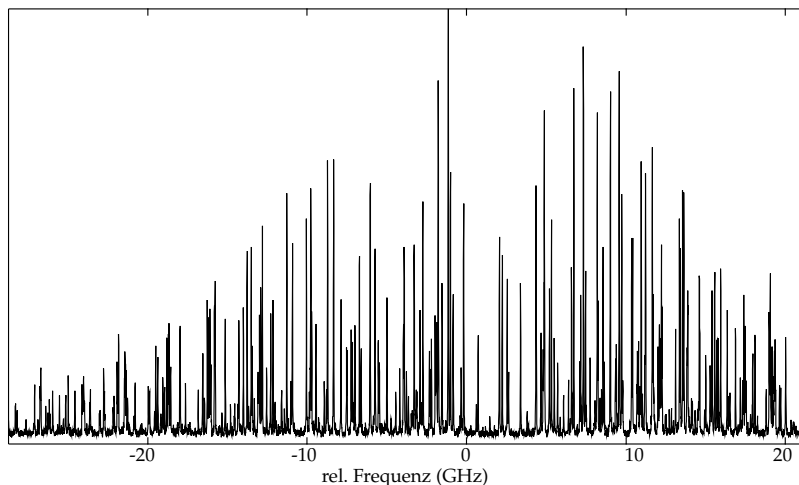


Abbildung 14.3: Hochauflöstes Spektrum des Indol-Ursprungs; angegebene Frequenzen sind relativ zum elektronischen Ursprung bei $35231,420\text{ cm}^{-1}$.

nächst von den Arbeitsgruppen Lombardi [158] und Levy [176] veröffentlicht. Berden et al. haben den elektronischen Ursprung bei $35231,42\text{ cm}^{-1}$ mit höherer Auflösung untersucht [18]. Im Rahmen meiner Diplomarbeit [137] hatte ich einige Schwingungsbanden des elektronisch angeregten Zustands untersucht; diese Untersuchung wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit auf insgesamt acht vibronische Übergänge bis zu $\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ oberhalb des elektronischen Ursprungs ausgedehnt.

14.1 Experimentelle Details

Indol ($> 99\%$) wurde von Aldrich gekauft und ohne weitere Reinigung verwendet. In allen Experimenten wurde trockenes Argongas ($99,999\%$) als Trärgas verwendet. Die Probenvorlage wurde auf circa 100°C geheizt. Der Stagnationsdruck betrug $\sim 500\text{ mbar}$ und das Gas wurde durch eine Quarzdüse mit $240\text{ }\mu\text{m}$ Durchmesser ins Vakuum expandiert.

Der Laser wurde mit Rhodamin 590 betrieben und in einem BBO-Kristall, der in einem Fokus des Laserresonators angebracht ist, frequenzverdoppelt; damit wurden $100\text{--}1000\text{ }\mu\text{W}$ UV-Leistung erreicht.

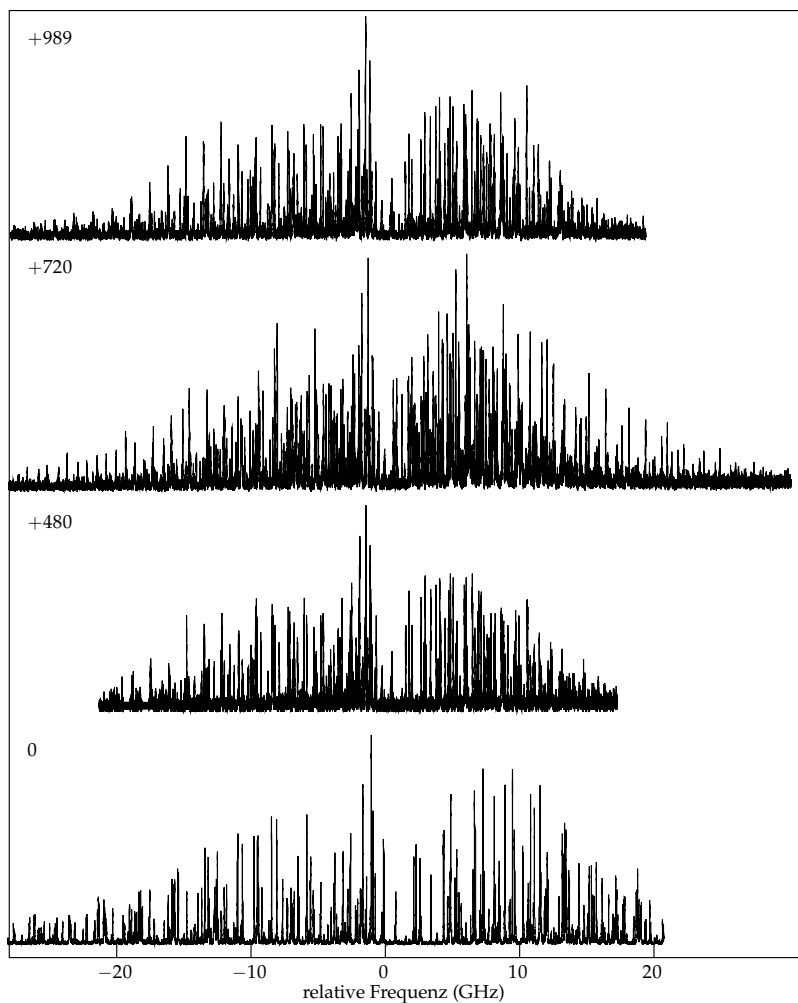


Abbildung 14.4: Hochaufgelöste Spektren von Übergängen in verschiedene schwingungsangeregte Zustände des S_1 -Zustands von Indol.

Tabelle 14.1: Rotationskonstanten von Indol im Grundzustand aus der Anpassung aller gemessenen Mikrowellenlinien [42,218] an den Hamiltonoperator eines starren Rotors.

A (MHz)	3877,768 (2)
B (MHz)	1636,0135 (3)
C (MHz)	1150,8862 (2)
κ	-0,11451 (2)
ΔI (amu Å ²)	-0,6441890 (1)

14.2 Auswertung

Die erhaltenen rotationsaufgelösten Spektren sind in Abbildung 14.3 auf Seite 101 und Abbildung 14.4 auf der gegenüberliegenden Seite gezeigt. In Abbildung 14.4 ist bereits bei einer qualitativen Betrachtung zu erkennen, dass sich die Intensitätsverteilungen der verschiedenen Banden unterscheiden.

14.2.1 FREQUENZANALYSE

Zunächst wurden für jede Bande einzelne rovibronische Linien zugeordnet und die sich daraus ergebenden Rotationskonstanten bestimmt. Alle Spektren konnten mit einem Hamiltonoperator eines starren asymmetrischen Rotors angepasst werden. Die Hauptträgheitsachsen von Indol sind in Abbildung 14.1 auf Seite 99 skizziert.

Die sich daraus ergebenden Grundzustandskonstanten stimmen für alle untersuchten Banden im Rahmen der Fehlergrenzen mit denjenigen des Schwingungsgrundzustands aus Mikrowellenmessungen überein [42,218]. Die Rotationskonstanten in Tabelle 14.1 sind durch eine Auswertung aller von Suenram et al. [218] und Caminati et al. [42] gemessenen Mikrowellenübergängen ermittelt wurden. Für Linien, die beide Gruppen gemessen haben, wurde der Mittelwert verwendet.¹ Diese Frequenzen sind dann an den Hamiltonoperator eines starren asymmetrischen Rotors angepasst worden, um in dem hier verwendeten Modell konsistente Rotationskonstanten für den Grundzustand zu erhalten.

¹Die Werte sind im Rahmen der angegebenen Fehlerschranken gleich.

In der weiteren Auswertung werden Rotationskonstanten der angeregten Zustände verwendet, die aus Analysen der jeweiligen Spektren mit den Grundzustandskonstanten aus Tabelle 14.1 auf der vorherigen Seite gewonnen wurden. Die so ermittelten Unterschiede in den Rotationskonstanten zwischen den jeweiligen angeregten Zuständen und den Schwingungsnullpunktniveaus des elektronischen Grundzustands sind in Tabelle 14.2 auf der gegenüberliegenden Seite angegeben. ΔA , ΔB und ΔC sind die jeweiligen Änderungen der Rotationskonstanten bezüglich des Grundzustands, ΔI die Trägheitsdefekte und κ die Asymmetrieparameter nach Ray. θ sind die Winkel zwischen der *a*-Hauptträgheitsachse und dem elektronischen Übergangsmoment, θ_T sind die Winkel der Trägheitsachsenorientierung in der Molekülebene (siehe Abbildung 14.1 auf Seite 99). $\tilde{\nu}_0$ sind die absoluten Übergangsfrequenzen, $\Delta\tilde{\nu}_0$ sind die relativen Verschiebungen bezüglich des 0_0^0 -Übergangs.

14.2.2 SYMMETRIE DER SCHWINGUNGEN

Aus den in Tabelle 14.2 auf der gegenüberliegenden Seite angegebenen Trägheitsdefekten lassen sich Informationen über die Schwingungsformen ableiten, wie in Abschnitt 2.9 auf Seite 24 beschrieben. In Tabelle 14.3 auf Seite 106 werden die hier ermittelten Schwingungsfrequenzen im S_1 -Zustand und die zugehörigen Trägheitsdefekte den Schwingungszuordnungen von Bickel et al. [23] und Barstis et al. [15] gegenübergestellt. Die Übereinstimmung der Frequenzen ist für alle Schwingungen besser als 2 cm^{-1} und somit im Rahmen der Genauigkeit der schwingungsaufgelösten Spektren. Auch die Aussagen bezüglich der Symmetrie der Schwingungen sind konsistent. Indol besitzt C_s -Symmetrie, somit gibt es *in-plane*-Schwingungen mit a' -Symmetrie und *out-of-plane*-Schwingungen mit a'' -Symmetrie. Wie in Abschnitt 2.9 auf Seite 24 erläutert, erwartet man für die *out-of-plane*-Schwingungen eine Verkleinerung des Trägheitsdefekts, während bei *in-plane*-Schwingungen kaum eine Änderung – eventuell sogar eine Vergrößerung – des Trägheitsdefekts zu erwarten ist. Dies wird bei der 480 cm^{-1} -Schwingung besonders deutlich, deren Änderung nur durch eine *in-plane*-Schwingung zu erklären ist. Auch die 736 cm^{-1} -Bande zeigt eine eindeutige Übereinstimmung zwischen der starken Abnahme des Trägheitsdefekts und der Zuordnung zu dem Oberton einer *out-of-plane*-Schwingung. Insgesamt bestätigen die ermittelten Trägheitsdefekte die Zuordnungen aus den schwingungsaufgelösten Arbeiten.

Tabelle 14.2: Rotationskonstanten von Indol in verschiedenen Schwingungszuständen des elektronisch angeregten Zustands. Weitere Details sind im Text erläutert.

	0_0^0	+480	+539	+718
ΔA (MHz)	-134,62 (12)	-133,76 (17)	-134,46 (8)	-137,61 (4)
ΔB (MHz)	-17,91 (4)	-17,34 (5)	-17,72 (5)	-17,72 (6)
ΔC (MHz)	-20,71 (2)	-21,45 (6)	-19,95 (4)	-20,34 (11)
$\Delta I'$ (amu $\text{\AA}^2$)	-0,173 (2)	+0,261 (2)	-0,432 (4)	-0,391 (32)
κ'	-0,626533 (3)	-0,62576 (8)	-0,626884 (4)	-0,62619 (3)
θ (°)	+39, (1)	$\pm 46, (2)$	$\pm 9, (3)$	$\pm 45, (5)$
θ_T (°)	+0,6 (1)	$\mp 0,6 (2)$	0	–
$\tilde{\nu}_0$ (cm $^{-1}$)	35231,420 (6)	35711,105 (6)	35770,838 (6)	35948,997 (6)
$\Delta \tilde{\nu}_0$ (cm $^{-1}$)	0	479,69 (1)	539,42 (1)	717,58 (1)
	+720	+736	+968	+989
ΔA (MHz)	-139,11 (16)	-141,65 (24)	-133,04 (2)	-136,38 (11)
ΔB (MHz)	-16,27 (6)	-20,11 (7)	-16,76 (5)	-18,51 (4)
ΔC (MHz)	-19,47 (3)	-19,51 (10)	-20,21 (3)	-20,66 (3)
$\Delta I'$ (amu $\text{\AA}^2$)	-0,509 (5)	-1,330 (18)	-0,093 (5)	-0,374 (2)
κ'	-0,62540 (1)	-0,62797 (5)	-0,62619 (1)	-0,62677 (1)
θ (°)	$\pm 49, (1)$	$\pm 47, (1)$	$\pm 32, (1)$	$\pm 29, (3)$
θ_T (°)	$\pm 0,7 (3)$	$\pm 0,6 (1)$	0	$\pm 0,4 (1)$
$\tilde{\nu}_0$ (cm $^{-1}$)	35951,024	35967,609 (6)	36199,701	36220,376 (6)
$\Delta \tilde{\nu}_0$ (cm $^{-1}$)	719,60 (1)	736,19 (1)	968,28 (1)	988,96 (1)

Tabelle 14.3: Symmetrien der untersuchten Schwingungen von Indol. Ermittelt aus der Gegenüberstellung von Zuordnungen aus schwingungsaufgelösten Spektren und den hier bestimmten Trägheitsdefekten.

diese Arbeit		Literatur [15, 23]		Symmetrie
$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)	ΔI (amu Å ²)	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)	Zuordnung	
0	-0,17	0	0 ₀ ⁰	<i>a'</i>
479,69	+0,26	481	28 ₀ ¹	<i>a'</i>
539,42	-0,43	541	27 ₀ ¹	<i>a'</i>
717,58	-0,39	718	26 ₀ ¹	<i>a'</i>
719,60	-0,51	720	29 ₀ ¹ 41 ₀ ¹ 42 ₀ ¹	<i>a''</i>
736,19	-1,33	737	37 ₀ ²	<i>a''</i>
968,28	-0,09	969	<i>a</i>	?
988,96	-0,37	990	<i>a</i>	?

^aFür diese Schwingungen ist keine eindeutige Zuordnung möglich. Alle Vorschläge enthalten jedoch in Übereinstimmung mit den hier bestimmten Trägheitsdefekten *out-of-plane*-Komponenten.

14.2.3 INTENSITÄTSANALYSE

Die Intensitäten aller Spektren wurden unter Verwendung der Rotationskonstanten aus Tabelle 14.1 auf Seite 103 und Tabelle 14.2 auf der vorherigen Seite durch Anpassungen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ausgewertet. In diesen Auswertungen sind die Linienbreite (Gauß- und Lorentzbreite einer Voigtfunktion, siehe Abschnitt 4.7 auf Seite 49), die Rotationstemperatur, eine Basislinienverschiebung, sowie die Lage des Übergangsdipolmoments (θ_{TM}) und die Trägheitsachsenumorientierung in der Molekülebene (θ_{T}) angepasst worden. Die Linienbreiten der verschiedenen Übergänge unterscheiden sich nicht maßgeblich voneinander und sind in Übereinstimmung mit den gemessenen Lebensdauern der angeregten Zustände [23]. Die Werte der beiden Winkel θ_{TM} und θ_{T} sind in Tabelle 14.4 auf der gegenüberliegenden Seite für alle Banden angegeben. Aus der Intensitätsanalyse können nur die Beträge der Winkel bestimmt werden, sowie der relative Drehsinn der beiden Winkel zueinander. Im folgenden wird gezeigt, dass diese Winkel dennoch eine weitgehende Analyse des elektronischen Charakters (¹*L_a* oder ¹*L_b*) der einzelnen Schwingungen zulassen.

Das absolute Vorzeichen von θ_{TM} des 0₀⁰-Übergangs wird aus dem Ver-

Tabelle 14.4: Lage der Übergangsdipolmomente und Trägheitsachsenorientierung in Indol. Details zur Bestimmung der absoluten Vorzeichen sind im Text erläutert.

Bande	θ_{TM} (°)	θ_{T} (°)	Bande	θ_{TM} (°)	θ_{T} (°)
0	+39, (1)	+0,6 (1)	0	+39, (1)	+0,6 (1)
479,69	± 46 , (1)	$\mp 0,6$ (2)	479,69	-46, (1)	+0,6 (2)
539,42	± 9 , (3)	0, (1)	539,42	± 9 , (3)	0 (1)
717,58	± 45 , (5)	—	717,58	± 45 , (5)	—
719,60	± 49 , (1)	$\pm 0,7$ (3)	719,60	+49, (1)	+0,7 (3)
736,19	± 47 , (1)	$\pm 0,6$ (1)	736,19	+47, (1)	+0,6 (1)
968,28	± 32 , (1)	0, (1)	968,28	± 32 , (1)	0, (1)
988,96	± 29 , (3)	$\pm 0,4$ (1)	988,96	+29, (3)	+0,4 (1)

(a) Experimentell direkt ermittelte Werte

(b) Abgeleitete absolute Vorzeichen

gleich der Werte von Indol und Indol-Argon in Kapitel 15 auf Seite 109 hergeleitet. Es kann ebenso aus dem Vergleich mit Messungen des Übergangsdipolmoments in gestreckten Folien [4, 5] oder mit *ab initio*-Berechnungen [202] abgeleitet werden. Aus diesen Vergleichen ergibt sich eindeutig ein positiver Wert des Winkels, das heisst das Übergangsdipolmoment des reinen elektronischen Übergangs ist vom Stickstoffatom weggedreht (siehe Abbildung 14.1 auf Seite 99). Somit besitzt der niedrigste angeregte elektronische Zustand (der S_1 -Zustand) eindeutig 1L_b -Charakter.

Die Übergangsmomente der verschiedenen Schwingungen schwanken jedoch stark. Weiterhin fällt auf, dass für alle Schwingungen die Trägheitsachsenorientierung (im Rahmen der jeweiligen Genauigkeit) nahezu konstant ist. Diese Umorientierung beschreibt die Geometrieänderung aufgrund der *elektronischen* Anregung. Im Rahmen der Schwingungs-Rotationsseparation haben die angeregten Schwingungen keinen weiteren Einfluss auf diese Größe, somit sollte dieser Einfluss in jedem Fall klein sein. Somit folgt für die Trägheitsachsenorientierungswinkel θ_{T} aller Banden ein nicht-negativer Wert. Insbesondere folgt für die +479,69 cm^{-1} -Bande $\theta_{\text{T}} = +0,6^\circ$ und somit für die Lage des Übergangsdipolmoments $\theta_{\text{TM}} = -46^\circ$. Für die Banden bei +719,60 cm^{-1} , +736,19 cm^{-1} und +988,96 cm^{-1} ergeben sich für beide Winkel positive Werte.

Die meisten Banden zeigen somit 1L_b -Charakter, es gibt aber auch deut-

liche Abweichungen. Die Bande bei $+479,69\text{ cm}^{-1}$ zeigt eindeutigen 1L_a -Charakter, die $+539,42\text{ cm}^{-1}$ -Bande zeigt ein intermediäres Verhalten. Diese Banden waren bereits früher einem aufgespaltenen 1L_a -Ursprung zugeordnet worden [190]. Obwohl diese Zuordnung später revidiert worden ist, zeigen die hier gewonnen Erkenntnisse, dass es 1L_a -Banden sind. Die $+479,69\text{ cm}^{-1}$ -Bande wird somit als wahrscheinlicher Ursprung des 1L_a -Zustands zugeordnet.

Die Banden bei $+968,28\text{ cm}^{-1}$ und $+988,96\text{ cm}^{-1}$ weichen merklich von dem Wert der reinen 1L_b -Banden ab. Sie liegen bereits 500 cm^{-1} oberhalb des hier vorgeschlagenen 1L_a -Ursprungs und können wegen möglichen vibronischen Kopplungen keinem der beiden Zustände eindeutig zugeordnet werden.

Abschließend soll erwähnt werden, dass die beiden betrachteten angeregten elektronischen Zustände die gleiche Symmetrie besitzen. Somit ist bei der energetischen Nähe schon eher von einer starken Mischung der Zustände als von vibronischer Kopplung im klassischen Sinne auszugehen.

14.3 Zusammenfassung

Die rotationsaufgelösten Spektren mehrerer vibronischer Banden von Indol wurden aufgenommen und analysiert. Der elektronische Ursprung zeigt 1L_b -Charakter, in Übereinstimmung mit anderen hochauflösenden Messungen und *ab initio*-Rechnungen. Einige der untersuchten Schwingungsbanden zeigen jedoch eindeutig 1L_a -Charakter. Insbesondere ist es bemerkenswert, dass eine Bande nur 480 cm^{-1} oberhalb des elektronischen Ursprungs eindeutig 1L_a -Charakter aufweist. Diese Bande wird somit als möglicher 1L_a -Ursprung in Betracht gezogen.

Solvatation in Indol-Argon

*Wir müssen uns auch daran gewöhnen,
das Größe und Schmutz keine Widersprüche sind.*

HEINRICH BÖLL

Neben der ausführlichen Untersuchung des isolierten Indolmoleküls (siehe vorheriges Kapitel) wurde auch der binäre Indol-Argon-Komplex untersucht. Die elektronischen Eigenschaften von Indol zeigen eine starke Lösungsmittelabhängigkeit. Die Untersuchung dieses Komplexes erlaubt die genaue Betrachtung der Wechselwirkung zwischen Indol und einem einzelnen unpolaren Lösungsmittelteilchen.

Einige empirische Skalen zu Lösungsmittelpolaritäten basieren auf solchen Solvochromiephänomenen [219]. Für ein besseres Verständnis der spezifischen Strukturen in der Nachbarschaft des Solvats – und eventuell Änderungen bei der Anregung – müssen allerdings genauere Ansätze herangezogen werden.

Die hier untersuchten Van-der-Waals-Wechselwirkungen sind auch für die Haftung von z. B. Indigo auf Textilien verantwortlich (siehe Seite 96).

Aus schwingungsaufgelösten Untersuchungen an dem Indol-Argon-System wurden Informationen über das intermolekulare Potential abgeleitet [90] und Dissoziationsenergien abgeschätzt [34]. Die hier präsentierten Ergebnisse geben zusätzliche Informationen über die Gleichgewichtsgeometrie des Komplexes, sowie Strukturänderungen bei der Absorption von Licht.

15.1 Experimentelle Details

Indol (> 99 %) wurde von Aldrich gekauft und ohne weitere Reinigung verwendet. Zur Darstellung des N-deutერიerten Indols wurde Indol im Überschuss von CH₃OD gelöst und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel in einem Rotationsverdampfer bei 30 °C und einem Enddruck von 10 mbar abgedampft.

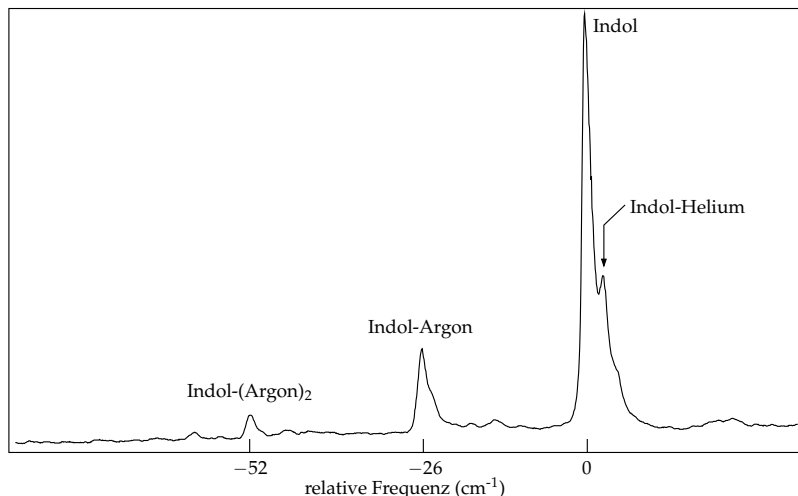


Abbildung 15.1: Schwingungsaufgelöstes LIF-Spektrum im Bereich des Indol- und der Indol-Argon-Ursprünge [89]. Die Frequenzachse ist relativ zum vibronischen Ursprung von Indol bei $35231,42\text{ cm}^{-1}$ angegeben.

In allen Experimenten wurde trockenes Argongas (99,999 %) als Trägergas verwendet. Die Probenvorlage wurde auf circa $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ geheizt. Der Stagnationsdruck betrug 750 mbar und das Gas wurde durch eine Quartzdüse mit $240\text{ }\mu\text{m}$ Durchmesser ins Vakuum expandiert.

Der Laser wurde mit Rhodamin 590 betrieben und Intracavity in BBO frequenzverdoppelt; damit wurden $100\text{--}200\text{ }\mu\text{W}$ UV-Leistung erreicht.

15.2 Spektren und Ergebnisse

Der vibronische Ursprung des 1 : 1-Komplexes ist um 26 cm^{-1} gegenüber dem isolierten Molekül verschoben. Hochaufgelöste Spektren von Indol und Indol-Argon sind in Abbildung 14.3 auf Seite 101 und Abbildung 15.2 auf der gegenüberliegenden Seite wiedergegeben. Im Gegensatz zu den starken *P*- und *R*-Zweigen mit einer *Q*-Lücke im Spektrum des reinen Indols zeigt das Spektrum von Indol-Argon einen starken *Q*-Zweig, aber auch noch deutliche *P*- und *R*-Zweige. Diese großen Unterschiede in den Spektren zeigen, dass

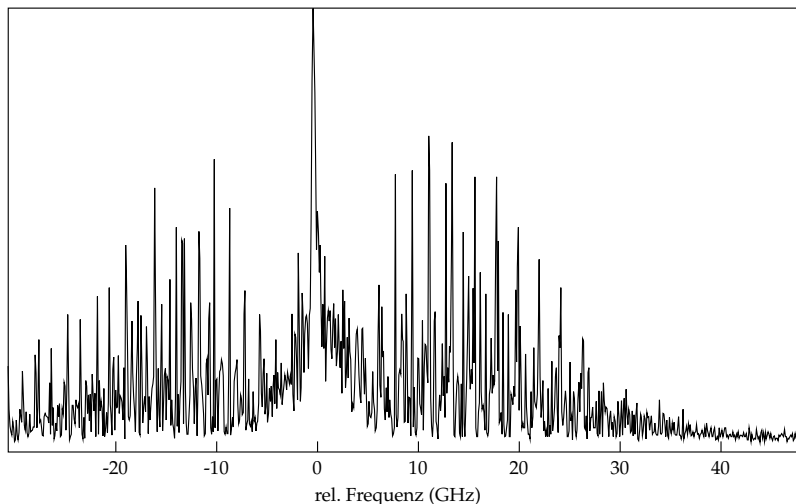


Abbildung 15.2: Hochauflöstes Spektrum des Indol-Argon Ursprungs bei $35205,4 \text{ cm}^{-1}$.

sich bei der Komplexbildung die Lage der Hauptträgheitsachsen oder die Lage des elektronischen Übergangsmoments ändern, oder beides.

Das Spektrum von Indol-Argon wurde an den Hamiltonoperator eines asymmetrischen, verzerbaren Rotors in Watsons A-Reduktion [237] in der Repräsentation I' (siehe Tabelle 2.2 auf Seite 12) angepasst. Als Startparameter wurden die Rotationskonstanten eines Komplexes aus einem unverzerrten Indolmolekül und einem Argonatom, das 300 pm über der Mitte des Sechsrings sitzt, angenommen. Die letzte Anpassung der Rotationskonstanten beinhaltete 346 einzelne Rotationslinien mit a -, b - und c -Typ und ergab eine Standardabweichung der angepassten Linien von 1,83 MHz. Dieser Wert liegt sehr gut innerhalb der Linienbreiten von 1,83 MHz (FWHM), ein Voigtprofil mit 16 MHz Gauß- und 8 MHz Lorentzbreite. Diese Lorentzbreite entspricht einer Lebensdauer des angeregten Zustands von 20 ns, in guter Übereinstimmung mit der in zeitaufgelösten Messungen bestimmten Lebensdauer von 16,7 ns [90]. Der Hybridcharakter des Spektrums wurde durch manuelle Anpassung der Intensität einzelner Linien, so dass das gesamte Spektrum möglichst gut wiedergegeben wurde, bestimmt. Auf die-

Tabelle 15.1: Trägheitsparameter von Indol-Argon und N-deuteriertem Indol-Argon in den Nullpunktschwingungsniveaus ihrer elektronischen Grund- und ersten angeregten Zustände.

Parameter	Indol-Argon		d ₁ -Indol-Argon	
	S ₀	S ₁	S ₀	S ₁
A (MHz)	1215,3 (1)	1190,2 (1)	1193,2 (1)	1169,2 (1)
B (MHz)	985,8 (1)	995,4 (1)	978,4 (1)	987,5 (1)
C (MHz)	748,9 (1)	756,9 (1)	745,2 (1)	753,1 (1)
Δ_J (kHz)	36, (2)	26, (2)	35, (4)	26, (4)
Δ_{JK} (kHz)	-22, (2)	-18, (2)	-24, (5)	-20, (5)
Δ_K (kHz)	8,0 (4)	5,8 (4)	9,5 (1)	7,4 (1)
δ_J (kHz)	4, (1)	0,5 (1)	7,9 (3)	4, (2)
δ_K (kHz)	3,6 (2)	2,5 (2)	3,8 (6)	2,9 (5)
κ	0,016	0,101	0,041	0,126
ΔI (amu Å ²)	-253,7	-264,6	-261,9	-273,0

se Weise konnte allerdings keine zufriedenstellende Übereinstimmung der Intensitäten über das gesamte Spektrum erreicht werden (siehe Abbildung 15.3). Mit einem Hybridverhältnis von 10 %*a*-, 50 %*b*- und 40 %*c*-Typ kann der Bereich des *P*-Zweigs gut wiedergegeben werden, eine gute Übereinstimmung im *R*-Zweig wird mit 25 %*a*-, 40 %*b*- und 35 %*c*-Typ erreicht. Diese Ergebnisse zeigen eindeutig, dass die Trägheitsachsenumorientierung berücksichtigt werden muss, um eine gute Übereinstimmung für das gesamte Spektrum zu erreichen; vergleiche Abschnitt 2.11. Diese sechsdimensionale Intensitätsanalyse (%*a*, %*b*, %*c*, ϕ_T , χ_T , θ_T) wurde zunächst automatisch mit einem Programm unter Verwendung des Simplex-Algorithmus [167] durchgeführt. Die so erhaltenen Parameter wurden anschließend manuell verfeinert. Es zeigt sich, dass nur ein Trägheitsachsenumorientierungsparameter (θ_T) benötigt wird, um das gesamte Spektrum mit einem Parametersatz zu reproduzieren – die beiden anderen Winkel (ϕ_T und χ_T) können gleich Null gesetzt werden (*vide infra*). Das Spektrum von N-deuteriertem Indol-Argon wurde analog ausgewertet. Die erhaltenen Parameter sind in Tabelle 15.1 angegeben.

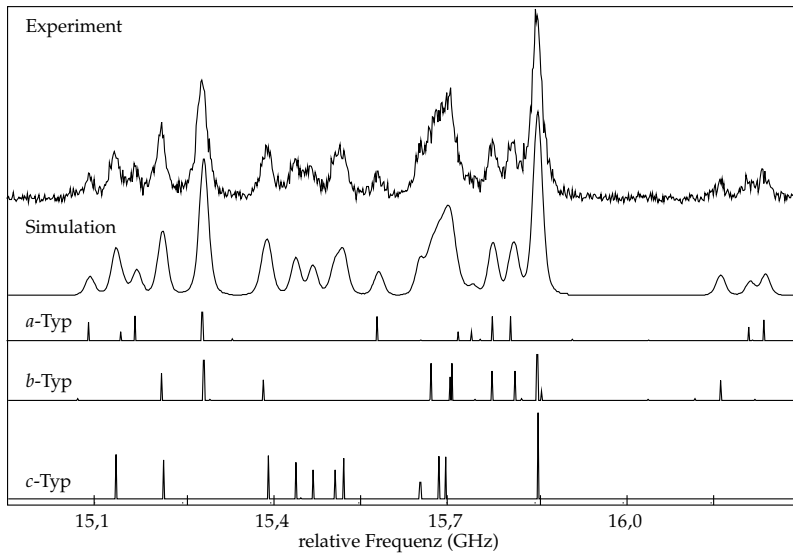


Abbildung 15.3: Ausschnitte aus dem HRLIF-Spektrum des Indol-Argon-Spektrums (oberste Spur) und der Simulation (zweite Spur). Die drei unteren Spuren zeigen die einzelnen Hybridanteile der Simulation. Die Frequenzen sind relativ zum Ursprung bei $35205,4 \text{ cm}^{-1}$.

Tabelle 15.2: Intensitätsparameter aus der Analyse des vibronischen Ursprungs von Indol-Argon. Die Werte für den N-deutერიertem Indol-Argon-Komplexes sind im Rahmen der Fehlergrenzen identisch.

$\%a$	12, (1)
$\%b$	47, (4)
$\%c$	41, (3)
$\theta_T (^{\circ})$	2,5 (5)
$\chi_T (^{\circ})$	0,0 (5)
$\phi_T (^{\circ})$	0,0 (5)

Tabelle 15.3: Geometrische Rotationskonstanten von Indol, Indol-Argon und N-deutერიertem Indol-Argon.

	Indol	Indol-Argon	d ₁ -Indol-Argon
A'' (MHz)	3877,768	1215,37	1193,27
B'' (MHz)	1636,0135	985,81	978,40
C'' (MHz)	1150,8862	748,94	745,25
A' (MHz)	3743,14	1190,25	1169,25
B' (MHz)	1618,10	995,40	987,50
C' (MHz)	1130,18	756,93	753,13

15.3 Bestimmung der Argonposition

Die im vorhergehenden Abschnitt ermittelten Daten liefern ausreichende Informationen, um die intermolekulare Struktur des Indol-Argon-Komplexes zu bestimmen. Außerdem wird deutlich, wie sich die Solvation des Indols bei der elektronischen Anregung ändert. Diese Ergebnisse lassen sich aus dem Vergleich der Rotationskonstanten von Indol, Indol-Argon und N-deutერიertem Indol-Argon ermitteln.

15.3.1 DER ELEKTRONISCHE GRUNDZUSTAND

Zunächst werden nach Gleichungen (2-47)–(2-49) auf Seite 23 die geometrischen Rotationskonstanten der drei Systeme bestimmt, diese sind in Tabelle 15.3 angegeben. Alle drei Rotationskonstanten von Indol unterscheiden sich von den entsprechenden Konstanten der beiden Komplexe, das heisst die Position des Argonatoms liegt nicht auf einer Hauptträgheitsachse des Indols. Der große Trägheitsdefekt (siehe Gleichung (2-50) auf Seite 24 und Tabelle 15.1 auf Seite 112) macht deutlich, dass das Argonatom auch nicht in der Ebene des Indols liegt, sondern ober- oder unterhalb der Aromatenebene.

Mit den Kraitichman-Gleichungen [86, 132] kann aus den unterschiedlichen Rotationskonstanten die Lage des Argonatoms bestimmt werden. Dabei wird angenommen, dass Indol ein hypothetischer Indol-Argon-Komplex mit einem Argonatom ohne Masse ist, das heisst dass die Komplexierung die Geometrie von Indol nicht ändert. Für die Lage des Argonatoms im Haupt-

Tabelle 15.4: Schwerpunktskoordinaten des Argonatoms im Hauptträgheitsachsensystem von Indol und Indol-Argon, bestimmt mittels Kraitchman-Gleichungen. r ist der Abstand des Argonatoms vom Ursprung des jeweiligen Koordinatensystems. Die angegebenen Fehlerschranken (in Klammern angegeben) wurden durch Fehlerfortpflanzung der Fehler der Rotationskonstanten durch die Kraitchman-Gleichungen erhalten.

Koordinate	Achsensystem	
	Indol	Indol-Argon
$ a ''$ (pm)	41,13 (5)	237,60 (7)
$ b ''$ (pm)	44,82 (4)	103,98 (14)
$ c ''$ (pm)	343,47 (37)	18,75 (13)
$ r ''$ (pm)	348,81 (3)	260,04 (2)
$ a '$ (pm)	37,07 (5)	229,43 (9)
$ b '$ (pm)	37,27 (5)	113,43 (19)
$ c '$ (pm)	340,06 (42)	17,27 (15)
$ r '$ (pm)	344,10 (3)	256,52 (2)

trägheitsachsensystem des Indols erhält man die in Tabelle 15.4 angegebenen Werte.

Da die Hauptträgheitsmomente jedes Systems auf den quadratischen Auslenkungen der Atome von den Hauptträgheitsachsen beruhen, besteht eine inhärente Unbestimmtheit des Vorzeichens der in Tabelle 15.4 angegebenen Koordinaten. Da Indol eine Symmetrieebene besitzt, entsprechen die acht möglichen Kombinationen von Vorzeichen vier verschiedenen Positionen des Argonatoms, die – obwohl mathematisch gleichwertig – chemisch zu unterscheiden sind, das heisst es gibt vier verschiedene intermolekulare Strukturen. Diese Bindungsgeometrien sind in Abbildung 15.4 auf der nächsten Seite veranschaulicht. Jeweils zwei dieser Positionen sind in den Sechsering (I und II) bzw. in den Fünfring (III und IV) verschoben. Auch die Abstände zwischen dem Argonom und dem Stickstoff des Indols unterscheiden sich: Für Struktur I ist er am größten, für Struktur IV am kleinsten, die Strukturen II und III zeigen einen mittleren N–Ar-Abstand.

Zusätzlich kann man aus den Rotationskonstanten von Indol-Argon und N-deutertem Indol-Argon die Lage des N–H-Wasserstoffatoms (H_1) im Indol-Argon-Komplex bestimmen, da sich alle drei Rotationskonstanten der beiden Systeme deutlich voneinander unterscheiden. Die erhaltenen H_1 -

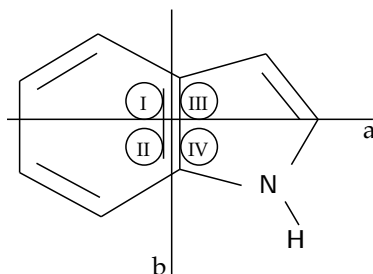


Abbildung 15.4: Zweidimensionale Projektionen der verschiedenen intermolekularen Geometrien von Indol-Argon nach der Kraitchman-Analyse.

Positionen sind in Tabelle 15.5 auf der gegenüberliegenden Seite angegeben. Weiterhin sind in dieser Tabelle die Positionen des Wasserstoffatoms für die vier Strukturen aus Abbildung 15.4 angegeben. Diese wurden folgendermaßen erhalten: Es wurde eine *ab initio*-Geometrieoptimierung von reinem Indol auf MP2/6-31G(d,p)-Niveau durchgeführt. Dann wurde zu dieser Struktur jeweils ein Argonatom an den Positionen I–IV hinzugefügt und der Trägheitstensor dieses Systems diagonalisiert. Anschließend wurden die jeweiligen Koordinaten des H_1 in diesen Hauptträgheitsachsensystemen berechnet. Diese werden in Tabelle 15.5 auf der gegenüberliegenden Seite als Werte der Strukturen I–IV mit den experimentellen Werten aus der Kraitchman-Analyse von Indol-Argon und N-deutertem Indol-Argon verglichen. Aufgrund der großen Masse des Argonatoms unterscheiden sich die berechneten H_1 -Positionen deutlich voneinander. Das ermöglicht durch den Vergleich mit der experimentell bestimmten Position eine eindeutige Bestimmung der Lage des Argonatoms, obwohl auch bei diesen Koordinaten die Vorzeichen nicht eindeutig bestimmt werden können. Aus dem Vergleich der Beträge der Koordinaten ergibt sich jedoch zweifelsfrei, dass Struktur IV die intermolekulare Geometrie des Indol-Argon-Komplexes ist. Das heißt, das Argonatom sitzt über dem Fünfring und ist zum Stickstoff hin verschoben. Dies Struktur ist in Abbildung 15.5 dargestellt.

Als Van-der-Waals-Komplex wird die Bindungsenergie von Indol-Argon nicht sehr groß sein. Für Carbazol-Argon, ein ähnliches System wie Indol-Argon, haben Droz et al. [70] eine Bindungsenergie $D_0(S_0) = 530 \text{ cm}^{-1}$ bestimmt. Zusätzlich ist die intermolekulare Potentialfläche wahrscheinlich sehr flach, insbesondere parallel zur Indolebene [170]. Die gemessenen Aus-

Tabelle 15.5: Position des N–H-Wasserstoffatoms im Indol-Argon-Hauptträgheitsachsensystem. Experimentelle Werte aus der Kraitchman-Analyse von Indol-Argon und N-deutერიertem Indol-Argon. Theoretische Koordinaten sind aus den Werten in Tabelle 15.4 auf Seite 115 berechnet. Weitere Details im Text.

Struktur	Koordinaten (pm)		
	$ a $	$ b $	$ c $
I	210	102	196
II	142	150	202
III	20	220	190
IV	48	173	209
Experiment	47 (8)	186 (2)	206 (2)

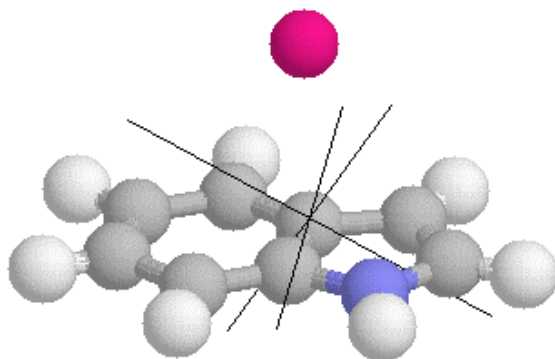


Abbildung 15.5: Dreidimensionale Darstellung der Grundzustandsgeometrie des Indol-Argon-Komplexes.

lenkungskoordinaten „in“ der Molekülebene (siehe Tabelle 15.4 auf Seite 115) müssen daher einen großen Anteil Schwingungsmittelung beinhalten. Nichtsdestoweniger zeigen die erhaltenen Daten eindeutig eine Präferenz für die Lokalisierung des Argonatoms über dem Fünfring, in Richtung des Stickstoffatoms verschoben. Dieses kann als Konsequenz einer zusätzlichen attraktiven Wechselwirkung zwischen dem Argonatom und dem freien Elektronenpaar des Stickstoffs verstanden werden. Ähnliche Wechselwirkungen scheinen auch für die analoge Auslenkung von Argon in Richtung des Stickstoffatoms im S_0 -Zustand von Anilin-Argon verantwortlich zu sein [206].

15.3.2 ELEKTRONISCHE ANREGUNG

Die Betrachtung der Daten in Tabelle 15.1 auf Seite 112 zeigt deutliche Unterschiede in den Rotationskonstanten der verschiedenen elektronischen Zustände für Indol-Argon und N-deutertem Indol-Argon. In Indol-Argon ändern sich bei der Anregung die Rotationskonstanten um $\Delta A = A' - A'' = -25,1$ MHz, $\Delta B = 9,6$ MHz und $\Delta C = 8,0$ MHz. Somit ergeben sich natürlich auch deutliche Unterschiede in den experimentellen Substitutionskoordinaten des Argonatoms. In Tabelle 15.4 auf Seite 115 ist zu erkennen, dass (im Hauptträgheitsachsensystem von Indol) alle Beträge dieser Koordinaten kleiner werden. Aber in Indol selbst sind die Änderungen der Rotationskonstanten bei der elektronischen Anregung von viel größerem Betrag (siehe auch Kapitel 14 auf Seite 99): $\Delta A = -134,8$ MHz, $\Delta B = -17,9$ MHz und $\Delta C = -20,7$ MHz [18, 137]. Es stellt sich somit die interessante Frage, ob die beobachteten Änderungen der Trägheitsparameter von Indol-Argon durch eine Geometrieänderung des Solvens oder von der intermolekularen Solvens-Solvat-Anordnung verursacht werden? Genauer gefragt, bewegt sich das Argonatom aufgrund der Absorption eines Photons?

Sowohl Indol als auch Indol-Argon zeigen Trägheitsachsenorientierung bei elektronischer Anregung, aber die jeweiligen Werte der Drehwinkel sind verschieden. Bei Indol sind die beiden Achsensysteme um $\theta_T = +0,5^\circ$ [18, 137], bei Indol-Argon um $\theta_T = +2,5^\circ$ gegeneinander verkippt.¹ Aus dem Vergleich dieser beiden Werte können die Antworten auf die oben aufgeworfenen Fragen abgeleitet werden. Dazu werden zunächst die Hauptträgheits-

¹Die Vorzeichen von θ_{TM} und θ_T sind eindeutig miteinander verknüpft [18, 96, 179]. Weiter unten wird gezeigt, dass θ_{TM} sowohl für Indol als auch für Indol-Argon positiv ist. Daraus folgt dass auch θ_T in beiden Systemen positiv ist.

achsen der berechneten MP2-Struktur von Indol um $\theta_T = 0.5^\circ$ gedreht, wodurch die strukturellen Änderungen bei der elektronischen Anregung von reinem Indol simuliert werden. Ein Argonatom wurde zur Grundzustandsgeometrie und zu der simulierten S_1 -Geometrie an der Grundzustandsposition IV hinzugefügt und die beiden Hauptträgheitsachsensysteme bestimmt. Diese sind innerhalb $\pm 0.5^\circ$ für alle Achsen identisch. Somit kann die beobachtete große Trägheitsachsenumorientierung des Komplexes nicht durch photoinduzierte strukturelle Änderungen in der Geometrie von Indol selber erklärt werden. Im Gegenteil, wenn das Argonatom in der simulierten Grundzustandsgeometrie von Indol an die experimentelle Position IV des angeregten Komplexes gesetzt wird und dann die Trägheitsachsensysteme bestimmt werden, so sind die Achsenlagen signifikant verschieden: $\theta_T = 4.3^\circ$, $\chi_T = -6.4^\circ$ und $\phi_T = 6.3^\circ$. Im Grenzfall $\theta_T \rightarrow 0$ sind Rotationen um χ und ϕ äquivalent (siehe Abbildung 2.1 auf Seite 8). Wenn die beiden Drehungen χ und ϕ also gleich groß sind, aber entgegengesetzte Vorzeichen haben, heben sie sich für kleine θ_T auf. Der so ermittelte Wert von $\theta_T = 4.3^\circ$ ist von vergleichbarer Größe wie der experimentell bestimmte Wert von $\theta_T = 2.5^\circ$. Somit ist die Trägheitsachsenumorientierung beim $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergang des Indol-Argon-Komplexes in erster Linie auf eine lichtinduzierte Bewegung des Argonatoms relativ zum Indolmolekül zurückzuführen.

Lichtinduzierte elektronische Übergänge sind vertikale Anregungen, das heisst der „präparierte“ S_1 -Zustand von Indol-Argon hat die gleiche Geometrie wie der Grundzustand, in Übereinstimmung mit dem Franck-Condon-Prinzip. Die Eigenzustände auf diesen beiden Hyperpotentialflächen müssen sich jedoch unterscheiden, da die Rotationszustandsstrukturen verschieden sind. Das verdeutlicht aber noch einmal, dass das Argonatom nach der Absorption des Photons seine Position „verschiebt“.

Eine mögliche Erklärung für diese Bewegung ist, dass die Schwingungsmittelung in den beiden elektronischen Zuständen verschieden ist. Die 0_0^0 -Bande ist immerhin gegenüber dem Ursprung von Indol um 26 cm^{-1} zu kleinerer Energie verschoben, woraus folgt, dass D_0 durch die Absorption eines Photons vergrößert wird. Die Hauptbeiträge im intermolekularen Potential des Komplexes sind Dispersionswechselwirkungen. Der S_1 -Zustand von Indol ist leichter polarisierbar. Die Verkürzung des Indol-Argon Abstands $|c|$ um 3 pm kann die Konsequenz einer stärkeren Van-der-Waals-Bindung im S_1 -Zustand sein. Die gleichzeitig auftretenden Abnahmen in $|a|$ und $|b|$ (4 pm bzw. 8 pm) können ebenso durch eine Zunahme der Bindungsstärke erklärt werden. Ein stärker anziehendes Potential schränkt die Schwingungs-

auslenkungen ja sowohl *in-plane* als auch *out-of-plane* stärker ein.

15.4 Strukturänderung aufgrund der Anregung

Die Anpassung der Spektren der Indol-Argon-Komplexe erfordert die Verwendung von quartischen Zentrifugalverzerrungskonstanten. Terme höherer Ordnung waren zur Auswertung nicht erforderlich. Auch bei der Auswertung des Grundzustands von reinem Indol wurden Zentrifugalverzerrungsterme verwendet [42, 218], siehe auch Kapitel 14 auf Seite 99. Naiverweise wäre eine Abnahme dieser Terme mit der Masse zu erwarten. Allerdings erhält man für den Grundzustand des Komplexes Zentrifugalverzerrungskonstanten, die mindestens eine Größenordnung größer sind als diejenigen des Muttermoleküls. Dies ist zweifellos auf die Bewegung des Argonatoms relativ zum Indol zurückzuführen. Zudem sind die Zentrifugalverzerrungskonstanten im angeregten Zustand deutlich kleiner (siehe Tabelle 15.1), was weitere Hinweise auf die eingeschränkteren Schwingungsbewegungen im S_1 -Zustand liefert.

Eine andere mögliche Erklärung für diese Bewegung ist eine Änderung in der Gleichgewichtsposition des Argonatoms im S_1 -Zustand, die auf Änderungen der elektronischen Struktur des Solvats, an das es gebunden ist, zurückzuführen ist. Indol hat zwei niedrigliegende elektronisch angeregte Singulettzustände, 1L_a und 1L_b , wobei das $^1L_a \leftarrow S_0$ -Übergangsdipolmoment in einem Winkel von $\theta_{TM} \approx -45^\circ$ und das $^1L_b \leftarrow S_0$ -Übergangsdipolmoment in einem Winkel von $\theta_{TM} = +39^\circ$ zur *a*-Achse liegen [4, 5, 39, 202].² Aus einem Vergleich der Lagen der Übergangsdipolmomente von Indol-Argon und Indol wird im folgenden das Vorzeichen und somit die absolute Größe von θ_{TM} abgeleitet. Dies führt dann zu einer Zuordnung bezüglich 1L_a oder 1L_b . Die einzige Annahme in dieser Auswertung ist, dass die Anlagerung des schwach gebundenen Argons keinen oder einen sehr kleinen Einfluss auf die elektronische Verteilung in den beiden Zuständen von Indol hat.

In Indol ist $\theta_{TM} = \pm 38,3^\circ$ (siehe Abschnitt 14 und Abbildung 14.1 auf Seite 99). Transformiert man diese beiden möglichen Werte in das Hauptträgheitsachsensystem von Indol-Argon, mit Argon in der Grundzustandsposition IV angelagert, erhält man die in Tabelle 15.6 auf der gegenüberliegenden Seite angegebenen Werte für den Hybridcharakter des Indol-Argon $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergangs. Die Übereinstimmung mit dem Experiment ist für die berech-

²Vergleiche Kapitel 14 auf Seite 99.

Tabelle 15.6: Experimenteller und berechnete Hybridcharakter des Indol-Argon $S_1 \leftarrow S_0$ Übergangs. Berechnete Werte sind aus der Transformation der beiden möglichen Lagen des Übergangsmoments in Indol in das Hauptträgheitsachsensystem von Indol-Argon erhalten.

Komponente	Experiment	Berechnet	
		$\theta_{\text{TM}} = +38,3^\circ$	$\theta_{\text{TM}} = -38,3^\circ$
$ a $	12 (1)	9,0	25,0
$ b $	47 (3)	56,0	36,0
$ c $	41 (3)	35,0	39,0

neten Werte mit $\theta_{\text{TM}} = +38^\circ$ eindeutig besser. Somit ist der beobachtete S_1 -Zustand von Indol der 1L_b -Zustand.

Nach Rechnungen [39, 202] ist der $^1L_b \leftarrow S_0$ -Übergang von Indol eine nahezu gleichgewichtete Mischung der beiden Einelektronenübergänge $\text{LUMO} + 1 \leftarrow \text{HOMO}$ und $\text{LUMO} \leftarrow \text{HOMO} - 1$. Die S_1 -Anregung erniedrigt die Elektronendichte in den Bindungen 2–3, 4–5, 6–7 und 8–9, welche im Grundzustand alle Doppelbindungen sind. Zudem findet eine Verschiebung von Elektronendichte aus dem Fünf- in den Sechsring statt. Genauere CASSCF-Rechnungen [202] bestätigen diese qualitativen Ergebnisse. Die sich daraus ergebenden Geometrieänderungen sind für die Trägheitsachsenumorientierung des isolierten Moleküls verantwortlich. Außerdem können diese Umverteilungen der Elektronendichte von Indol das Argonatom in seiner Gleichgewichtslage „verschieben“. Bei einer ersten Betrachtung scheint eine solche Bewegung unwahrscheinlich zu sein. Offensichtlich zeigt der 1L_b -Zustand von Indol wenig CT-Charakter. Außerdem ist das freie Elektronenpaar des Stickstoffs nicht oder kaum an dem $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergang beteiligt, der nahezu ausschließlich $\pi^* \leftarrow \pi$ -Charakter hat. Da diese Elektronen andererseits wohl einen wichtigen Beitrag zur Indol-Argon-Bindung leisten, wäre eine Änderung der Elektronendichte am Stickstoff nötig, um das Argonatom zu verschieben.

Nach der Theorie sind die Dipolmomente von S_0 - und S_1 (1L_b)-Zustand verschieden, obwohl sie andererseits deutlich kleiner sind als die berechneten Unterschiede zwischen den S_0 - und S_2 (1L_a)-Zuständen. Diese Unterschiede in den Dipolmomenten der beteiligten Zustände könnten zu wirklicher „Lösungsmittelumorientierung“ durch die Absorption eines Photons führen.

15.5 Indol-Argon zusammengefasst

Die rotationsaufgelösten $S_1 \leftarrow S_0$ -Fluoreszenzanregungsspektren der Van-der-Waals-Komplexe Indol-Argon und N-deuteriertes Indol-Argon wurden aufgenommen und analysiert. Beide Spektren zeigen ebenso wie das Indolmonomer „anomale“ Intensitäten, die durch lichtinduzierte Änderungen der Lage des Trägheitsachsensystems erklärt werden. Aus dem Vergleich mit reinem Indol ergibt sich, dass das Argonatom oberhalb der Indolebene liegt. Die Gleichgewichtsgeometrie des Argons ist über den Fünfring und in Richtung des Stickstoffatoms verschoben. Die schwingungsgemittelte Position des Argonatoms ändert sich bei der elektronischen Anregung, wodurch die beobachtete Trägheitsachsenorientierung hervorgerufen wird. Für diese Verschiebung des Argonatoms sind offensichtlich Änderungen der Ladungsverteilung von Indol in seinen S_0 - und S_1 -Zuständen verantwortlich, da diese die Solvens-Solvat-Wechselwirkungen ändern. Aus dem Vergleich mit dem Indolspektrum ergibt sich, dass der S_1 -Zustand von Indol und Indol-Argon der 1L_b -Zustand ist.

Lösungsmittelumorientierung bei elektronischer Anregung von Indol-Wasser

*Die Gabe sich widersprechen zu lassen,
ist wohl überhaupt eine Gabe,
die unter den Gelehrten nur die Toten haben.*

GOTTHOLD EPHRAIM LESSING

Lösungsmittelumorientierung oder -relaxation ist ein seit langem Verwendetes Konzept zur Interpretation elektronischer Spektren in kondensierter Phase [159, 161]. Bei der Erklärung der Verschiebung von Absorptions- oder Emissionsbanden – die häufig beim Übergang von der Gasphase in die kondensierte Phase auftreten – werden im allgemeinen die unterschiedlichen Solvatisierungsenergien in Grund- und angeregtem Zustand herangezogen. Dies wird dabei Änderungen in der lokalen Lösungsmittelstruktur oder einer Vielzahl weniger exakt beschriebenen, langreichweitigeren Effekten zugeschrieben. Da die Anregung von Molekülen durch Licht ihre Ladungsverteilung und somit die Wechselwirkungen mit der Umgebung ändert, ist die Annahme solcher Verschiebungen sicherlich vernünftig. Die Literatur ist reich an erfolgreichen empirischen Untersuchungen dieses Phänomens. Die große Rotverschiebung der Fluoreszenz von Tryptophan in Wasser ist ein typisches und häufig untersuchtes Phänomen [39, 40, 204].

Unser Interesse besteht in der Untersuchung von Lösungsmittelumorientierungen auf molekularem Niveau, in den Änderungen der Positionen und Orientierungen benachbarter Lösungsmittelmoleküle, die bei der Absorption von Licht durch einen Chromophor auftreten können. In diesem Abschnitt wird die Beobachtung solcher Änderungen mit Hilfe der HRLIF-Spektroskopie in dem Solvens-Solvat-Komplex von Indol und Wasser aufgezeigt. Die Arbeitsgruppe von Wallace und andere [89, 163] haben im schwingungsaufgelösten R2PI-Spektrum einer Mischung von Indol und Wasser im Überschalldüsenstrahl zwei Bandensysteme entdeckt. Eines hat einen um 132 cm^{-1} niederfrequenteren Ursprung als Indol, das andere liegt etwa

452 cm^{-1} zu kleineren Frequenzen verschoben als der Indol-Ursprung. Dieses zweite Bandensystem weist lange Franck-Condon-Progressionen in wenigstens zwei niedrigfrequenten Moden auf. Nachfolgende Arbeiten aus dieser und anderen Gruppen [109, 228] haben beide Bandensysteme Komplexen von Indol mit einem einzigen Wassermolekül zugeordnet, den -132 cm^{-1} Ursprung zu einem Komplex mit einer linearen $\text{N-H} \cdots \text{OH}_2$ Wasserstoffbrücke und den -452 cm^{-1} Ursprung zu einer π -wasserstoffbrückengebundenen Struktur, in dem Wasser mit der π -Elektronenwolke von Indol wechselwirkt. Zwier und Mitarbeiter [44] haben kürzlich mit Hilfe von RIDIR-Spektroskopie und DFT-Rechnungen die Zuordnung des Bandensystem bei -132 cm^{-1} bestätigt. Für das weiter rotverschobene Bandensystem zeigen ihre Messungen jedoch, dass es sich um einen Komplex von Indol und zwei Wassermolekülen handelt, in dem das Wasserdimer eine Brücke zwischen der N-H-Gruppe und der aromatischen Elektronenwolke bildet. Dies wird auch durch CASSCF-Rechnungen bestätigt [73].

In dieser Arbeit wurden rotationsaufgelöste Spektren des Schwingungsbandensystems bei -132 cm^{-1} aufgenommen. Die Analyse des Ursprungs dieses Bandensystems ergibt, dass es sich bei der absorbierenden Spezies um eine quasi-lineare σ -wasserstoffbrückengebundene Struktur $\text{N-H} \cdots \text{OH}_2$ handelt.¹ Die Analyse des Spektrums ergibt weiterhin, dass sich sowohl die Position als auch die Lage des Wassers aufgrund der Absorption eines Photons ändern. Die Eigenschaften der intermolekularen Potentialhyperfläche, die diese Bewegung beschreibt, werden ermittelt. Die Charakterisierung solcher Potentialflächen trägt maßgeblich zum Verständnis von lichtinduzierter Lösungsmittelreorganisation auf molekularem Niveau bei.

16.1 Experimentelle Details

Indol (> 99 %) wurde von Aldrich gekauft und ohne weitere Reinigung verwendet. In allen Experimenten wurde trockenes Argongas (99,999 %) als Trägergas verwendet. Die Probenvorlage wurde auf circa 100°C geheizt. Der Stagnationsdruck betrug 500 mbar und das Gas wurde zunächst über Wasser bei Raumtemperatur, dann über das geheizte Indol und schließlich durch eine Quarzdüse mit $240\text{ }\mu\text{m}$ Durchmesser ins Vakuum expandiert.

¹Die Arbeitsgruppe von Neusser berichtete kürzlich auch die Beobachtung und Auswertung dieser Bande [97], wobei sie qualitativ zu der gleichen Schlussfolgerung kam. Allerdings erreichten sie nur eine Auflösung von 150 MHz und konnten daher nur eine Konturanalyse durchführen. Ihre Rotationskonstanten unterscheiden sich erheblich von den hier vorgestellten.

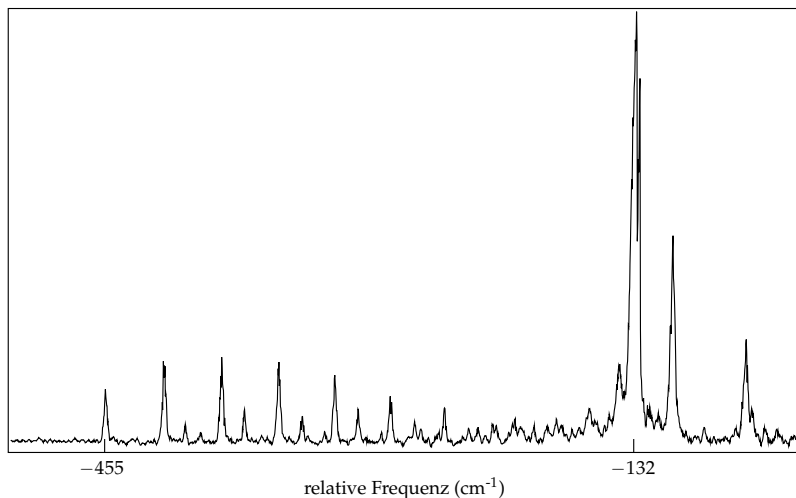


Abbildung 16.1: Schwingungsaufgelöstes LIF-Spektrum im Bereich des Indol- und der Indol-Wasser-Ursprünge. Die Frequenzachse ist relativ zum vibronischen Ursprung von Indol bei $35231,42\text{ cm}^{-1}$ angegeben. Bei -132 cm^{-1} liegt der Ursprung des Indol-(Wasser)₁-Komplexes, bei -455 cm^{-1} der von Indol-(Wasser)₂ [44].

Der Laser wurde mit Rhodamin 590 betrieben und mit einem im Laserresonator angebrachten BBO-Kristall frequenzverdoppelt; auf diese Weise wurden $400\text{ }\mu\text{W}$ UV-Leistung erreicht.

16.2 Messung und Auswertung

In Abbildung 16.1 ist das schwingungsaufgelöste Spektrum im Bereich der Absorptionsbanden der Indol(H_2O)-Komplexe gezeigt. In dieser Arbeit wird das rotationsaufgelöste elektronische Anregungsspektrum des Bandenursprungs bei -132 cm^{-1} untersucht. Um mit der Analyse des dichten und unübersichtlichen Spektrums zu beginnen, wurde zunächst dessen Autokorrelation berechnet (siehe Kapitel 5 auf Seite 53). Hieraus ergibt sich, dass das Spektrum aus zwei überlagerten Banden mit einem Abstand von circa 13 GHz besteht. Zur Auswertung dieser Spektren wurde zunächst die stärkere der Subbanden und anschließend beide Banden gleichzeitig mit ASY-

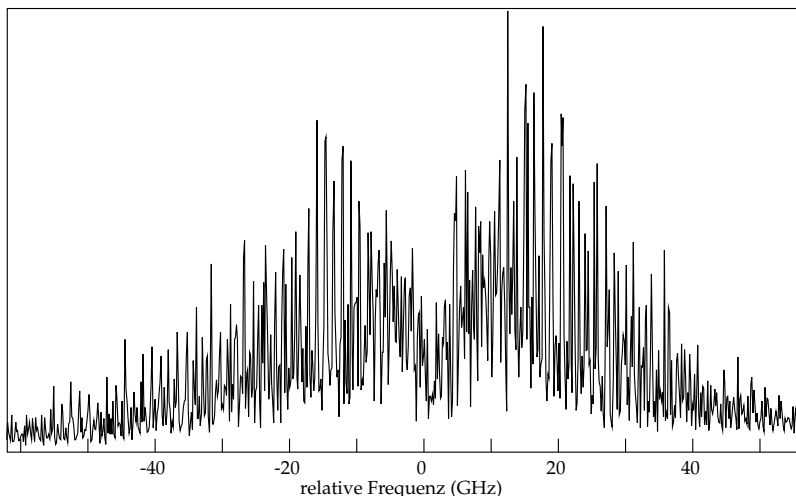


Abbildung 16.2: Hochaufgelöstes LIF-Spektrum der Indol-Wasser-Ursprungsbande bei $35099,7 \text{ cm}^{-1}$ (Ursprung der A-Teilbande).

ROT [24] an einen Hamiltonoperator des verzerrbaren asymmetrischen Rotors mit quartischen Zentrifugalverzerrungskonstanten in der Repräsentation I' (siehe Tabelle 2.2 auf Seite 12) und Watsons A-Reduktion [237] angepasst. Zu Beginn wurde ein Spektrum mit Rotationskonstanten berechnet, die aus einer Anlagerung von Wasser an die N-H-Einheit des Indols über eine lineare Wasserstoffbrückenbindung mit einem Schweratomabstand von 300 pm resultieren. Dabei wurden für Indol die bereits bekannten Rotationskonstanten verwendet (siehe Kapitel 14 auf Seite 99). Aufgrund der vorhandenen Q-Lücke wurden zunächst *b*-Typ-Auswahlregeln angenommen.

Für eine aus den experimentellen Parametern abgeschätzte Rotationstemperatur wurden zunächst aus der Intensitätsverteilung für die *J*-Subzweige die jeweiligen $K = 0$ Progressionen an einen Hamiltonoperator eines starren Rotors angepasst. Nachfolgend wurden dann die $K = 1, 2, 3, \dots$ Progressionen zugeordnet, da die Intensitäten mit zunehmendem K abnehmen sollten. Diese Analyse wurde dann durch Anpassungen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate iterativ verbessert. Da die Linien für große J ($J \geq 10$) stark von den experimentellen Frequenzen abweichen (bis

Tabelle 16.1: Trägheitsparameter von Indol-Wasser im Grund- und ersten elektronisch angeregten Zustand.

Parameter	A-Subbande	B-Subbande
A'' (MHz)	2064,2 (2)	2062,5 (1)
B'' (MHz)	945,0 (3)	945,1 (1)
C'' (MHz)	649,2 (2)	649,3 (1)
Δ_J'' (kHz)	0,1 (10)	1,1 (30)
Δ_{JK}'' (kHz)	-6 (4)	-6 (1)
Δ_K'' (kHz)	14 (4)	14 (1)
δ_J'' (kHz)	0,06 (50)	0,5 (2)
δ_K'' (kHz)	2 (7)	1 (2)
κ''	-0,582	-0,581
$\Delta I''$ (amu Å ²)	-1,142	-1,412
A' (MHz)	1989,0 (2)	2062,5 (1)
B' (MHz)	964,1 (3)	945,1 (1)
C' (MHz)	650,4 (2)	649,3 (1)
Δ_J' (kHz)	0,1 (11)	1,1 (30)
Δ_{JK}' (kHz)	-6 (5)	-6 (1)
Δ_K' (kHz)	11 (4)	14 (1)
δ_J' (kHz)	0,05 (53)	0,5 (2)
δ_K' (kHz)	1 (8)	1 (2)
κ'	-0,531	-0,581
$\Delta I'$ (amu Å ²)	-1,249	-1,412
$\tilde{\nu}_0$ (cm ⁻¹)	35099,7 (1)	35099,2 (1)
Zuordnungen	484	200
OMC (MHz)	3,51	3,70

zu 100 MHz), wurden quartische Zentrifugalverzerrungskonstanten verwendet. Terme höherer Ordnung waren nicht gut bestimmt und wurden nicht verwendet. Insgesamt wurden 484 einzelne rovibronische Linien des stärkeren vibronischen Übergangs zugeordnet, die mit einer Standardabweichung von 3,5 MHz angepasst wurden.

Um die schwächere Subbande auszuwerten, wurde zunächst ein Spek-

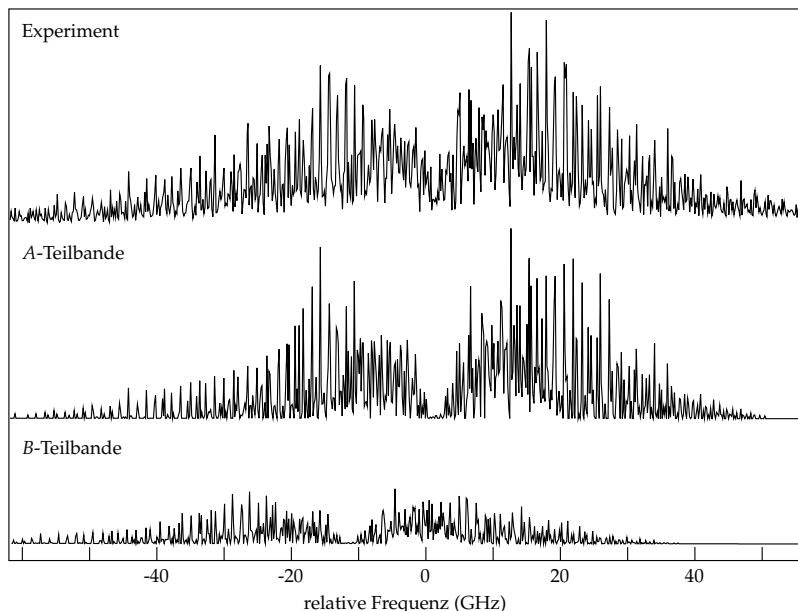


Abbildung 16.3: Simulation der hochaufgelösten Indol-Wasser-Bande bei $35099,7\text{ cm}^{-1}$ (Ursprung der A-Teilbande). Die oberste Spur zeigt das experimentelle Spektrum, die beiden unteren die Simulation von A- und B-Torsionsteilbande.

trum mit den Rotationskonstanten der stärkeren Bande berechnet und um -13 GHz unter den Ursprung der schwächeren Bande verschoben. Es wurden 200 einzelne rovibronische Linien dieser Subbande zugeordnet und mit einer Standardabweichung von $3,7\text{ MHz}$ angepasst.

Eine einzelne, eindeutige Rotationstemperatur von $4,0\text{ K}$ reproduzierte die relativen Intensitäten aller Linien in beiden Subbanden. Bei dieser Temperatur waren Rotationsniveaus bis $J = 30$ signifikant populiert. Alle Linien folgen *b*-Typ-Auswahlregeln, es gibt keine Hinweise auf *a*- oder *c*-Typ-Übergänge; mindestens 99 % der gesamten Intensität wird durch die *b*-Typ-Übergänge erklärt. Aus diesem Grund wird auch keine Trägheitsachsenumorientierung – die in Indol und Indol-Argon auftritt – beobachtet. Eine genaue Analyse der relativen Intensitäten einzelner, entsprechender Linien der

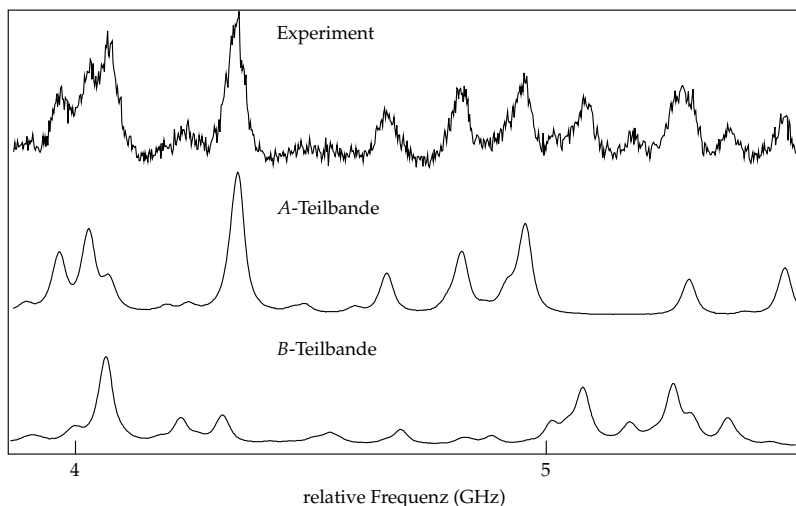


Abbildung 16.4: Ausschnitt aus dem HRLIF-Spektrum von Indol-Wasser. Die oberste Spur ist das experimentelle Spektrum im Bereich des *R*-Zweigs der stärkeren Bande. Die zweite und dritte Spur sind die Simulationen von *B*- und *A*-Subbande.

beiden Subbanden ergibt ein Intensitätsverhältnis von 3 : 1 innerhalb einer Ungenauigkeit von $\pm 5\%$.

Ein vergrößerter Ausschnitt des Spektrums und der entsprechenden Simulationen der beiden Subbanden ist in [Abbildung 16.4](#) wiedergegeben. Die Übereinstimmung von Experiment und Simulation ist offensichtlich. Die Vernachlässigung der Zentrifugalverzerrungsterme erhöht die Standardabweichung der Linienanpassung um mehr als den Faktor zwei. Aufgrund des überfüllten Spektrums konnten keine einzelnen Linien zur Bestimmung des Linienprofils verwendet werden. Ein Voigtprofil mit 18 MHz Gauß- und 30 MHz Lorentzbreite gibt die experimentellen Linien zufriedenstellend wieder; dies entspricht einer Gesamthalbwertsbreite von 44 ± 5 MHz. Die Lorentzbreite entspricht einer Fluoreszenzlebensdauer von 5 ns, deutlich kleiner als die vorher veröffentlichten 21 ns [\[8\]](#). Die Lebensdauer von reinem Indol beträgt 17,6 ns (siehe [Kapitel 14](#) auf Seite 99). Die aus den beiden Subbanden erhaltenen Trägheitsparameter sind in [Tabelle 16.1](#) auf Seite 127 angegeben.

16.3 Diskussion

Die Daten in Tabelle 16.1 auf Seite 127 zeigen klar die erwartete Signatur eines wasserstoffbrückengebundenen 1 : 1-Komplexes, in dem die N-H-Gruppe von Indol als Protonendonator zum Wasser fungiert, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Helm et al. [98]. Allerdings ergibt die deutlich höhere Auflösung in der hier vorliegenden Untersuchung weitere hochinteressante Ergebnisse für diesen Komplex, die bisher nicht bekannt waren. Die Tatsache, dass die Bande in zwei Teilbanden mit einem Intensitätsverhältnis von 3 : 1 aufgespalten ist, zeigt sofort, dass das Wasser eine Bewegung vollzieht, die die beiden Wasserstoffatome äquivalent macht – zumindest im elektronischen Grundzustand. Eine analoge Aufspaltung wurde z. B. auch im Phenol-Wasser-Komplex beobachtet [19]. Dort konnte sie mit einer einfachen Rotation des Wassers um seine *b*-Achse erklärt werden. In Tabelle 16.1 ist weiterhin zu erkennen, dass sich die Rotationskonstanten der beiden Teilbanden leicht unterscheiden. Diese Unterschiede sind eng mit der Bewegung des Wassers verbunden.

16.3.1 DIE STRUKTUR VON INDOL-WASSER

In Abbildung 14.1 auf Seite 99 ist die Struktur des reinen Indolmoleküls in seinem Hauptträgheitsachsensystem wiedergegeben, zusammen mit der Lage des $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergangsdipolmoments.

Die Trägheitsdefekte ΔI von Indol(H_2O) sind – obwohl größer als im reinen Indol – negativ und von relativ kleinem Betrag (siehe Tabelle 16.1 auf Seite 127). Dies bedeutet, dass das Sauerstoffatom des Wassers in beiden elektronischen Zuständen in der Indolebene liegt. Eine Anlagerung des H_2O an die NH-Gruppe des Indols dreht dessen Trägheitsachsensystem in der *ab*-Ebene im Uhrzeigersinn (siehe Abbildung 14.1 auf Seite 99), das heisst in Richtung der NH-Gruppe. Daraus folgt eine Lage des Übergangsdipolmoments nahezu parallel zur *b*-Achse, wie es hier auch beobachtet wird. Somit ergibt sich für beide elektronische Zustände eben eine solche Struktur $N-H \cdots OH_2$, in der das H_2O über eine Wasserstoffbrücke an die NH-Gruppe des Indols gebunden ist.

Weitere Informationen über die Struktur des Komplexes und vor allem bezüglich der möglichen Bewegungen des Wassers relativ zum Indolgerüst können aus einem Vergleich der geometrischen Rotationskonstanten (für Zentrifugalverzerrungs-, Torsions- und Inversionseffekte korrigiert, sie-

Tabelle 16.2: Schwerpunktskoordinaten von Wasser in den Hauptträgheitsachsensystemen von Indol und Indol(H₂O) aus der Kraitchman-Analyse.

Zustand	Koordinate	Achsensystem			
		Indol		Indol(H ₂ O)	
S ₀	a (pm)	228,2	(1)	388,9	(1)
	b (pm)	405,6	(2)	110,7	(1)
	c (pm)	35	(3)	9,3	(7)
	r (pm)	466,6	(1)	404,4	(1)
S ₁	a (pm)	211,7	(1)	382,8	(1)
	b (pm)	407,0	(3)	111,6	(1)
	c (pm)	37	(3)	10,0	(7)
	r (pm)	460,2	(1)	398,8	(1)

he unten) des Komplexes mit denjenigen von Indol mit Hilfe der Kraitchman-Gleichungen [86, 132] erhalten werden. Unter der Annahme das Wasser sei eine Punktmasse mit der Masse 18 amu, ergeben sich die Koordinaten in Tabelle 16.2 für dessen Schwerpunkt. Diese Analyse beinhaltet weiterhin die Annahme, dass sich die Strukturen der beiden Einzelmoleküle bei der elektronischen Anregung nicht ändern. Nach den Daten in Tabelle 16.2 ist das Wasser über eine quasi-lineare N–H ··· OH₂-Wasserstoffbrücke an das Indol gebunden. Das heisst, in der schwingungsgemittelten Struktur liegt das Sauerstoffatom in der Indolebene. Zusammen mit dem so erhaltenen Trägheitsdefekt ergibt sich eine intermolekulare Struktur, in der die Ebene des Wassermoleküls senkrecht zur Indolebene orientiert ist. Allerdings sind die Auslenkungen entlang der *c*-Achse – senkrecht zur Molekülebene – in beiden Zuständen von Null verschieden. Auch die Koordinaten in der Indolebene entsprechen nicht ganz den einfachen Erwartungen dieses Modells. Aufgrund der beobachteten Tunnelaufspaltung wissen wir, dass das Wasser eine Bewegung mit großer Amplitude ausführt. Diese kann aber keine einfache interne Rotation um die Wasserstoffbrückenachse oder eine andere Achse in der Indolebene sein, da solch eine Bewegung das Sauerstoffatom nicht aus der Indolebene herausbewegen würde. Es gibt somit weitere Schwingungen mit großen Auslenkungen aus der Ebene heraus und wahrscheinlich auch in der Ebene.

Die Daten in Tabelle 16.2 zeigen auch, dass sich die Gleichgewichtspo-

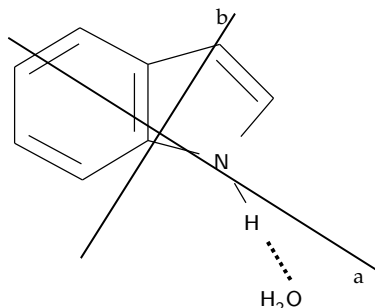


Abbildung 16.5: Struktur und Hauptträgheitsachsensystem des Indol-Wasser-Komplexes.

sition des Wassermoleküls im Komplex bei der elektronischen Anregung ändert. Das ist bereits aus der relativ großen positiven Änderung von $\Delta B = B' - B''$ zu erkennen (siehe Tabelle 16.1 auf Seite 127, Indol selber hat negative ΔA und ΔB Werte) sowie aus den Unterschieden der S_0 - und S_1 -Koordinaten. Um die Änderungen bei der elektronischen Anregung abzuschätzen, haben wir zunächst eine Geometrieänderung des Grundzustands des Indolmonomers auf MP2/6-31G(d,p)-Niveau durchgeführt. Die erhaltenen Rotationskonstanten sind in sehr guter Übereinstimmung mit den experimentellen Werten (siehe Kapitel 14 auf Seite 99). Zu dieser Struktur haben wir das Wassermolekül an der oben ermittelten Position hinzugefügt und den sich ergebenden Trägheitstensor rediagonalisiert, woraus sich die Lage des Wassers im Hauptträgheitsachsensystem des Komplexes in beiden elektronischen Zuständen ergibt; diese Werte sind ebenfalls in Tabelle 16.2 auf der vorherigen Seite angegeben. Sie zeigen, dass die lichtinduzierte Bewegung des Solvensmoleküls auf das Solvat zu gerichtet ist, das heisst, der Donor-Akzeptor-Abstand wird bei der elektronischen Anregung kleiner. Der Schweratomabstand N–O beträgt im Grundzustand 307 pm, bei der Anregung wird er um etwa 10 pm verkürzt. Allerdings vernachlässigt diese Analyse die lichtinduzierten Änderungen der Monomere, diese sind aber klein (Kapitel 14 auf Seite 99) [18]. Eine Verkürzung des Schweratomabstands ist mit einer zunehmenden Azidität von Indol im elektronisch angeregten Zustand konsistent [115], wodurch die Wasserstoffbrückenbindung verstärkt und die Rotverschiebung um 132 cm^{-1} des elektronischen Ursprungs des Komplexes relativ zum Indolmonomer verursacht wird.

16.3.2 BARRIERE DER INTERNEN BEWEGUNG

Genauso interessant ist die Beobachtung, dass sich die Gleichgewichtsorientierung des Wassermoleküls im Komplex bei der elektronischen Anregung ändert. Diese Schlussfolgerung wird aus einer detaillierten Analyse der Tunnelaufspaltung von ~ 13 GHz und den Unterschieden in den Rotationskonstanten der beiden Teilbanden (Tabelle 16.1 auf Seite 127) gezogen. Wenn man zunächst annimmt, dass die Bewegung eine interne Rotation des Wassers um eine eindeutige Achse darstellt, kann diese Bewegung durch ein Potential der Form

$$V(\alpha) = \frac{1}{2} V_2 (1 - \cos 2\alpha) \quad (16-1)$$

beschrieben werden. Daraus ergibt sich eine Aufspaltung der Nullpunktschwingungsniveaus beider elektronischen Zustände in jeweils zwei Torsionszustände ($\sigma = 0$ und $\sigma = 1$) die in der molekularen Symmetriegruppe G_4 die Symmetrie A und B besitzen. Die zugehörige Auswahlregel ist $\Delta\sigma = 0$, das heisst die ~ 13 GHz-Aufspaltung im Spektrum entspricht der Differenz der Aufspaltung der Torsionsniveaus in den beiden elektronischen Zuständen. Die Übergänge haben verschiedene Intensitäten, da die $\sigma = 0$ - und $\sigma = 1$ -Zustände unterschiedliche kernspinstatistische Gewichte haben (1 und 3) [19]. Die Rotationskonstanten der jeweiligen Zustände unterscheiden sich aufgrund der Kopplung zwischen interner Rotation und Gesamrotation [222]. Obwohl alle diese qualitativen Argumente in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen sind, ergibt sich doch eine Inkonsistenz: Die Rotationskonstanten (Tabelle 16.1 auf Seite 127) der beiden Torsionszustände unterscheiden sich im Grundzustand nur in der A -Konstante, im angeregten Zustand jedoch in A und B . Die bezüglich der Zentrifugalverzerrungseffekte korrigierten Differenzen sind $\Delta A'' = 1,69 \pm 0,25$ MHz, $\Delta A' = 1,27 \pm 0,27$ MHz und $\Delta B' = 0,59 \pm 0,31$ MHz. Somit kann die Drehbewegung des Wassermoleküls nicht in beiden Zuständen um die gleiche Achse erfolgen.

Wir haben zwei Grenzfälle diese Problems betrachtet, welche in Tabelle 16.3 auf der nächsten Seite zusammengefasst sind. Im ersten Fall nehmen wir an, die Bewegung des Wassers sei eine einfache Rotation um seine b -Achse mit einer Konstanten dieser internen Rotation von $F = 435$ GHz in beiden elektronischen Zuständen [60]. Unter Verwendung der Hauptträgheitsachsenmethode (PAM) in der Näherung für hohe Barrieren [222] schätzen wir aus den beobachteten Unterschieden der Rotationskonstanten in den

Tabelle 16.3: Interne Rotation in Indol(H₂O).

Parameter		<i>b</i> -Achse		55 °-Achse	
F''	(GHz)	435,352		339,277	
θ''	(°)	0	(15)	0	(15)
V_2''	(cm ⁻¹)	198,2	(140)	168,5	(120)
$E''_{\sigma=1} - E''_{\sigma=0}$	(GHz)	15,273	(3021)	9,276	(2000)
F'	(GHz)	435,352		339,277	
θ'	(°)	55	(15)	55	(15)
V_2'	(cm ⁻¹)	140,1	(250)	121,7	(200)
$E'_{\sigma=1} - E'_{\sigma=0}$	(GHz)	36,592	(13550)	22,223	(8231)

beiden Torsionszuständen des Grundzustands den Winkel der internen Rotorachse mit der *A*-Achse des Komplexes zu $\theta'' = 0^\circ$ und eine Barriere von $V_2'' = 198 \text{ cm}^{-1}$ ab. Für den angeregten Zustand ergibt sich $\theta' = 55^\circ$ und $V_2' = 140 \text{ cm}^{-1}$. Hieraus folgt eine Aufspaltung der beiden Torsionsteilbanden von $\Delta\nu = 21,32 \text{ GHz}$. Dies weicht stark von dem experimentell ermittelten Wert von $\Delta\nu = 13,314 \text{ GHz}$ ab.

Im anderen Fall nehmen wir an, das Wassermolekül rotiere um eine Achse in seiner *bc*-Ebene, die 55° gegenüber der *B*-Achse des Wassers verkippt ist, mit einer Torsionskonstanten von 339 GHz [60]. Unter dieser Annahme erhält man für die Winkel zwischen interner Rotorachse und *a*-Achse des Komplexes die gleichen Werte von $\theta'' = 0^\circ$ und $\theta' = 55^\circ$, jedoch deutlich kleinere Barrieren von $V_2'' = 169 \text{ cm}^{-1}$ und $V_2' = 122 \text{ cm}^{-1}$. Hieraus ergibt sich – in guter Übereinstimmung mit dem Experiment – eine Aufspaltung der Torsionsteilbanden von $\Delta\nu = 12,95 \text{ GHz}$. Die experimentellen Daten können nicht unter der Annahme erklärt werden, dass die interne Rotorachse seine Lage im Wasser bei elektronischer Anregung ändert. Somit folgt, dass die Achse, um die sich das Wassermolekül bewegt, in beiden elektronischen Zuständen in der *bc*-Ebene des Wassers liegt, im 55° -Winkel gegen die *b*-Achse des Wassers, und dass sich die Lage dieser Achse bei der Absorption eines Photons relativ zur *a*-Achse von Indol-Wasser um 55° ändert.

In Abbildung 16.6 auf der gegenüberliegenden Seite sind schematische Darstellungen der lokalen Lösungsmittelgeometrien beider elektronischer Zustände gegeben, die mit diesen Ergebnissen in Einklang sind. Beide Strukturen weisen lineare oder fast lineare Wasserstoffbrückenbindun-

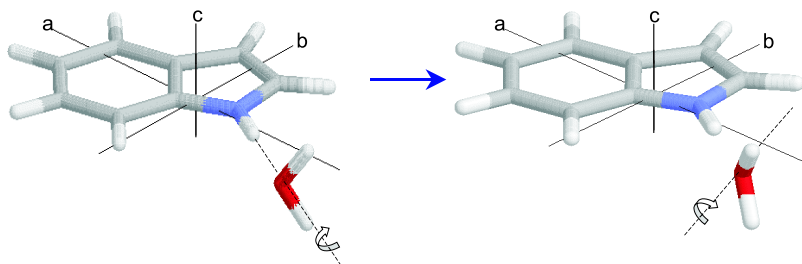


Abbildung 16.6: Lösungsmittelumorientierung in Indol-Wasser. Die Lage der Achse der internen Rotation ändert sich bei elektronischer Anregung um $\sim 55^\circ$.

gen auf. Allerdings ist die Lage der Wasserebene relativ zur Wasserstoffbrückenbindungsachse in den beiden Zuständen verschieden. Im Grundzustand zeigt ein freies sp^3 -Elektronenpaar des Sauerstoffs auf das am Stickstoff gebundene Wasserstoffatom, während im angeregten Zustand das N–H-Wasserstoffatom an beide freien Elektronenpaare gebunden ist, was zu einer gegabelten Struktur führt, in der die b -Achse des Wassers näherungsweise mit der Wasserstoffbrückenbindung zusammenfällt. Offensichtlich ist diese beobachtete Lösungsmittelumorientierung eine Folge von „Abstand-Winkel-Kopplung“, das heisst die Abnahme des Schweratomabstands $R(\text{N}–\text{O})$ bei der elektronischen Anregung führt zu einer Änderung der bevorzugten Orientierung des Wassermoleküls, insbesondere der Lage der Wasserebene relativ zur Wasserstoffbrückenbindungsachse.²

Retrospektiv ist es verständlich, dass die Achse der internen Rotation der Wassereinheit nicht die b -Achse des Wassers sein kann, da eine solche Bewegung einen kompletten Bindungsbruch der Wasserstoffbrückenbindung bedeuten würde, ein Prozess mit einer deutlich höheren Energie als $100\text{--}200\text{ cm}^{-1}$. Genausowenig kann die Bewegung eine einfache Rotation um eine Achse, die 55° gegenüber der Wasser b -Achse verkippt ist, sein, da eine solche Bewegung die beiden Wasserstoffatome nicht ineinander überführte. Vielmehr müssen die beobachtete Torsionsaufspaltung und die Unterschiede in den Rotationskonstanten auf einer Kombination aus interner Rotation und einer Wiegeschwingung, ähnlich der 1–4-Akzeptorschwingung im Wasserdi-

²Das vibronische Spektrum dieses Systems weist eine Franck-Condon-Progression entlang mindestens einer Mode auf, mit einer Frequenz von 24 cm^{-1} [164]. Diese Mode ist wohl auf die hier aufgezeigten Strukturänderungen zurückzuführen.

mer oder Phenol(H₂O)-Komplex [19], beruhen; diese beiden Schwingungen haben ähnliche Anregungsenergien [200]. Diese komplexe Bewegung ist – zumindest in qualitativer Weise – für die beobachtete *out-of-plane*-Bewegung des Wassermoleküls verantwortlich. Die hier abgeleiteten V_2 -Terme müssen somit als effektive Barrierehöhen für die gekoppelte Torsions-Inversions-Bewegung betrachtet werden.

16.3.3 ELEKTRONISCHES ÜBERGANGSDIPOLMOMENT

Die beobachtete Lösungsmittelumorientierung im Indol-Wasser-Komplex wird durch signifikante Änderungen der elektronischen Eigenschaften des Chromophors bei der Absorption von Licht hervorgerufen. Das $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergangsdipolmoment ist ein sensitives Maß für diese Änderungen. Experimentelle Ergebnisse und Theorie [202, 208] beschreiben übereinstimmend den S_1 -Zustand von isoliertem Indol als 1L_b -Zustand (siehe Kapitel 14 auf Seite 99), mit einem relativ kleinem Übergangsdipolmoment, das vom Stickstoff weggekippt in der *ab*-Ebene liegt (siehe Abbildung 14.1 auf Seite 99). Die Ergebnisse für Indol-Wasser bestätigen dies.

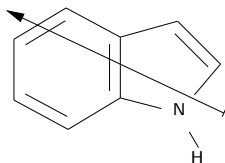


Abbildung 16.7: Lage des permanenten Dipolmoments von Indol.

Indol hat im Grundzustand ein elektrisches Dipolmoment von 2,09 D, das wie in Abbildung 16.7 gezeigt ausgerichtet ist ($\mu_a = 1,59$ D, $\mu_b = 1,36$ D, $\mu_c = 0$) [42]. Leider ist das Dipolmoment des S_1 -Zustands nicht bekannt. Chang et al. haben aus optischen Starkmessungen in der Gasphase $|\Delta\mu_a| = 0,14$ D bestimmt [46]. Theoretische Rechnungen sagen kleine Änderungen des Betrages des Dipolmoments voraus, sind aber bezüglich der Orientierung nicht eindeutig [202, 208]. Nichtsdestoweniger ergibt eine Betrachtung derjenigen Molekülorbitale, die hauptsächlich zur $S_1 \leftarrow S_0$ -Anregung beitragen und die Lage des Übergangsdipolmoments gut wiedergeben, einen großen Winkel zwischen der Ladungsverschiebung bei der Anregung und dem Dipol des Grundzustands. Das deutet darauf hin, dass die lichtindu-

zierte Änderung der Orientierung des Dipolmoments für die Lösungsmittelumorientierung bei der elektronischen Anregung verantwortlich ist.

16.4 Indol-Wasser in Kürze

Das rotationsaufgelöste elektronische Spektrum des Indol-Wasser-Dimers wurde gemessen. Aus der Analyse konnte die relative Orientierung der beiden Moleküle zueinander in beiden elektronischen Zuständen bestimmt werden. Es wird deutlich, dass die Änderungen der elektronischen Eigenschaften des Indolchromophors bei der Anregung, insbesondere die Änderung des Dipolmoments, zu einer lichtinduzierten Lösungsmittelumorientierung führen.

V PHENOL

Bedeutung und Verwendung

Woher kommt das?

ARTHUR SCHOPENHAUER

Phenol ist ein vergleichsweise einfach gebautes Molekül (siehe Abbildung 17.1), dass über seine funktionelle Gruppe klassische – das heisst, dem Wasser analoge – Wasserstoffbrückenbindungen eingehen kann. Es hat, ebenso wie Wasser, aufgrund dieser Wasserstoffbrückenbindungen einen relativ hohen Siedepunkt. Phenol ist in Wasser löslich, wobei Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Wasser und Phenol gebildet werden. Andererseits muss aber auch die Wechselwirkung des aromatischen π -Systems mit dem umgebenden Wasser berücksichtigt werden.

Phenol hat dank seines aromatischen π -Systems ein leicht zugängliches UV-Absorptionsspektrum. Aufgrund der beschriebenen Ähnlichkeit mit Wasser – insbesondere der Ausbildung von starken Wasserstoffbrückenbindungen – und dem gut zugänglichen UV-Spektrum ist Phenol eine ideale Sonde zur Untersuchung von wasserstoffbrückengebundenen Systemen. Viele solcher Systeme wie Phenol-Wasser- [19, 121–123], Phenol-Alkohol- [140, 195, 214], Phenol-Ammoniak- [192, 193] oder Phenol-

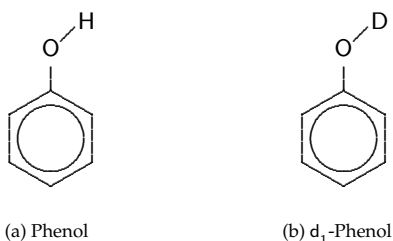


Abbildung 17.1: Die Strukturen von (a) Phenol und (b) d₁-Phenol.

Carbonsäure-Komplexe [117,118,122] sind ausgiebig untersucht worden, wobei häufig ein einzelnes Phenolmolekül als Sonde für einen größeren Lösungsmittelkomplex diente.

Phenol ist der Chromophor der Aminosäure Tyrosin. Da die untersten elektronischen Zustände energetisch genügend voneinander separiert sind, ist das elektronische Spektrum dieser Verbindungen jedoch deutlich einfacher als das von Indol bzw. Tryptophan. Andererseits wird Tyrosin lange nicht so häufig wie Tryptophan als Indikator-Chromophor von biologischen Systemen verwendet (siehe Kapitel 13 auf Seite 95).

Phenole besitzen proteindenaturierende Eigenschaften. Bereits im 19. Jahrhundert wurde es als Desinfektionsmittel verwendet. Aufgrund seiner hohen Toxizität und der guten Hautresorption wurde es jedoch durch weniger toxische Derivate (z. B. Thymol) ersetzt. Zudem haben Alkyl- oder Aryl-substituierte Phenole auch einen weniger unangenehmen Geruch, was zur Anwendung in Kosmetika wichtig ist. Phenol selbst wird in Konzentrationen bis zu 0,25 % zur Konservierung von Sera und Impfstoffen verwendet [10].

Technische Bedeutung hat Phenol zur Herstellung von Kunstharzen (Phenoplaste, z. B. „Bakelit“).

Das Phenol-Monomer

*Make things as simple as possible,
but not simpler.*

ALBERT EINSTEIN

Das Phenolmonomer (siehe Abbildung 17.1 auf Seite 141) ist ein spektroskopisch häufig untersuchtes Molekül [1, 2, 25–27, 48, 49, 76, 119, 120, 128, 150, 152, 173]. Es gibt eine ganze Reihe von Mikrowellenuntersuchungen [76, 128, 144, 173], die die vollständige Bestimmung der r_s -Struktur des S_0 -Zustands ermöglicht haben [144]. Um die Strukturänderungen bei der elektronischen Anregung zu untersuchen, haben wir begonnen, die rovibronischen Spektren verschiedener isotop substituierter Phenole auszuwerten. Die ersten Ergebnisse bezüglich C_6H_5OD werden hier vorgestellt.

18.1 Experimentelle Details

Phenol (> 99,5 %) wurde von Riedel-de Haën gekauft und ohne weitere Reinigung verwendet. d_1 -Phenol wurde durch dreimaliges Rückflusskochen von 10 g Phenol in jeweils 10 ml D_2O und anschließendem Einrotieren bei 50 °C bis zu einem Enddruck von 10 mbar dargestellt. Die Probenvorlage wurde auf circa 140 °C geheizt. In allen Experimenten wurde trockenes Argongas (99,999 %) als Trägergas verwendet. Der Stagnationsdruck betrug 500–800 mbar und das Gas wurde durch eine Edelstahldüse mit 100 μ m Durchmesser ins Vakuum expandiert.

Der Laser wurde mit Rhodamin 560 betrieben und extern in BBO frequenzverdoppelt; damit wurden 2000–5000 μ W UV-Leistung erreicht.

18.2 Auswertung

Die rotationsaufgelösten Spektren von Phenol und d_1 -Phenol sind in Abbildungen 18.1 und 18.2 auf Seite 145 dargestellt. In Abbildung 18.3 ist ein

Tabelle 18.1: Rotationskonstanten von Phenol und deuteriertem Phenol. Die Werte für undeutertes Phenol [19, 160] und die Grundzustandskonstanten von deuteriertem Phenol [173] sind der Literatur entnommen. Alle theoretisch berechneten Rotationskonstanten sind mit GAUSSIAN 98 [78] berechnet worden. Grundzustandswerte sind auf MP2/6-311++G(d,p)-Niveau, angeregte Zustände auf CIS/6-311++G(d,p)-Niveau berechnet worden. Alle S_0 -Konstante sind aus Mikrowellenmessungen [160, 173]. Die S_1 -Werte für Phenol wurden von Berden et al. veröffentlicht [173].

	Experiment		Rechnungen	
	C_6H_5OH	C_6H_5OD	C_6H_5OH	C_6H_5OD
A'' (MHz)	5650,515 (6)	5609,3937 (14)	5629	5587
B'' (MHz)	2619,236 (3)	2528,4914 (5)	2606	2510
C'' (MHz)	1789,855 (3)	1743,1629 (4)	1781	1732
$\Delta I''$ (MHz)	-0,0309 (5)	-0,04817 (8)		
A' (amuÅ)	5313,6 (2)	5276,41 (15)	5439	5423
B' (MHz)	2620,5 (1)	2531,07 (4)	2698	2601
C' (MHz)	1756,10 (4)	1711,67 (5)	1807	1758
$\Delta I'$ (amuÅ)	-0,18 (1)	-0,197 (9)		
$\tilde{\nu}_0$ (cm ⁻¹)	36348,71 (1)	36346,40 (2)		

vergrößerter Ausschnitt des Spektrums zusammen mit der Simulation wiedergegeben. Ein Vergleich der Linienbreiten der beiden Spektren bestätigt, dass die Fluoreszenzlebensdauer von d_1 -Phenol (16 ns [152]) deutlich größer ist als die von Phenol (2 ns [150]). Der d_1 -Phenol-Wert ist in guter Übereinstimmung mit dem von uns bestimmten Lorentzanteil der Linienbreiten von ~ 10 MHz.

Zur Analyse des d_1 -Phenol Spektrums wurden 86 einzelne rovibronische Linien zugeordnet. Die ermittelten Rotationskonstanten sind zusammen mit denjenigen von unsubstituiertem Phenol in Tabelle 18.1 angegeben.

Die erhaltenen Trägheitsdefekte (siehe Tabelle 18.1) zeigen, dass sowohl Phenol als auch d_1 -Phenol in beiden elektronischen Zuständen planar sind. Mittels der Kraitchman-Gleichungen (siehe Abschnitt 2.12.1 auf Seite 30) kann die Position des Hydroxylwasserstoffatoms im Hauptträgheitsachsensystem von Phenol bestimmt werden. Diese Werte sind in Tabelle 18.2 angegeben. Alle Berechnungen wurde mit den Formeln für planare Moleküle durchgeführt (*vide supra*). Außerdem ist die interne Rotation der Hydroxylgruppe relativ zum aromatischen Ring nicht berücksichtigt, so dass die erhaltenen Koordinaten eine schwingungsgemittelte Geometrie beschreiben.

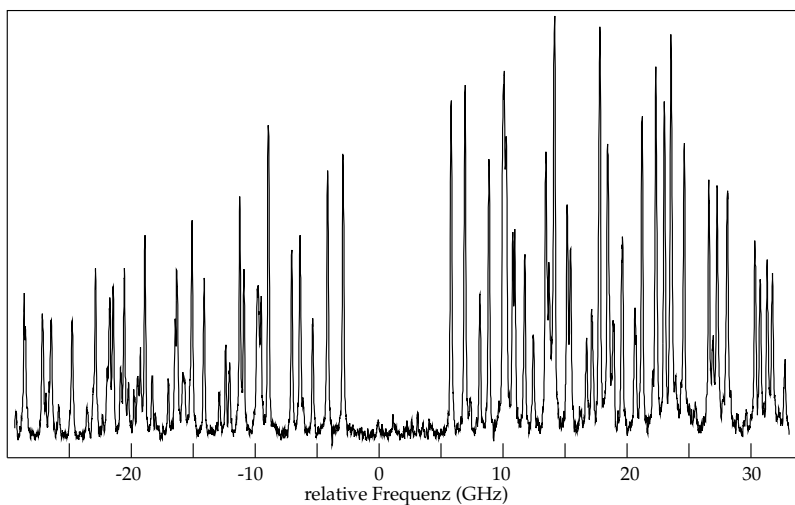


Abbildung 18.1: Hochaufgelöstes Spektrum des vibronischen Ursprungs von Phenol.

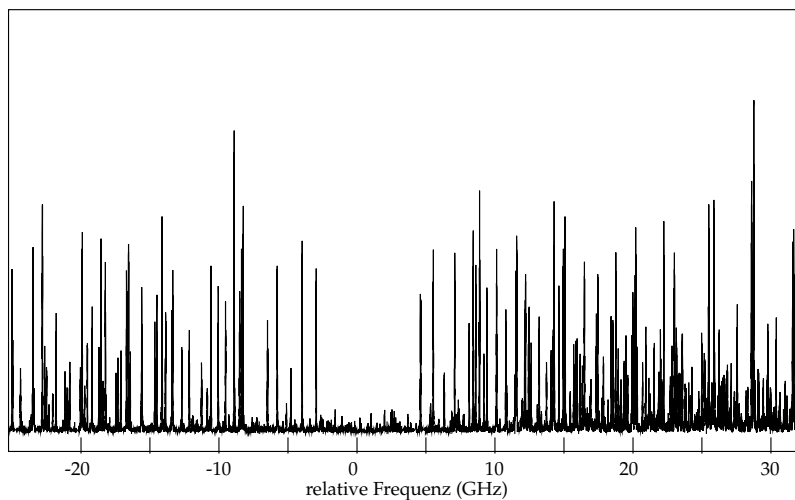


Abbildung 18.2: Hochaufgelöstes Spektrum des vibronischen Ursprungs von d₁-Phenol.

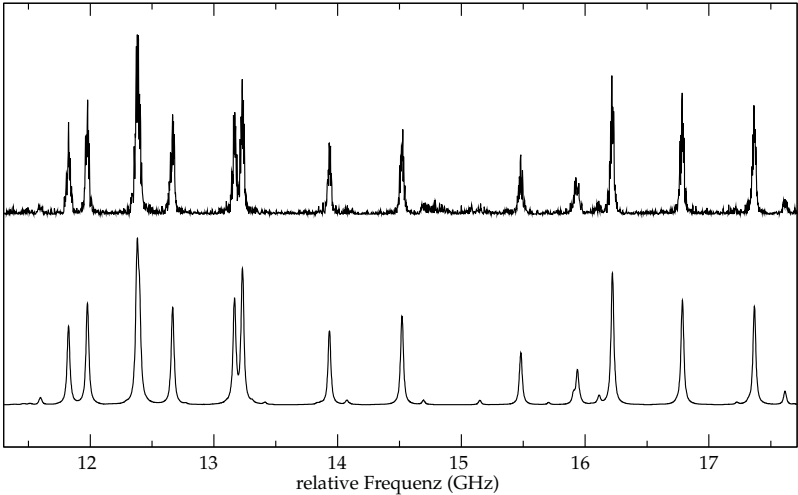


Abbildung 18.3: Ausschnitt aus dem hochaufgelösten Spektrum des vibronischen Ursprungs von d₁-Phenol.

Tabelle 18.2: *r_s*-Koordinaten des Hydroxywasserstoffatoms von Phenol aus der Kraitchman-Analyse der Rotationskonstanten in Tabelle 18.1 auf Seite 144 und aus *ab initio*-Rechnungen. Alle Koordinaten sind im Hauptträgheitsachsensystem von Phenol angegeben. Die *ab initio*-Rechnungen wurden mit dem 6-21++G(d,p)-Basissatz durchgeführt. Weitere Details im Text.

	Kraitchman		<i>ab initio</i>	
	S ₀	S ₁	S ₀ (MP2)	S ₁ (CIS)
<i>a</i> (pm)	262,889 (3)	260,7 (5)	265,4	263,2
<i>b</i> (pm)	83,821 (5)	84,9 (5)	78,1	72,8

Tabelle 18.3: Änderungen der Rotationskonstanten von Phenol und deuteriertem Phenol bei der elektronischen Anregung. Vergleiche Tabelle 18.1.

	C ₆ H ₅ OH	C ₆ H ₅ OD
Δ <i>A</i> (MHz)	−336,915	−332,56
Δ <i>B</i> (MHz)	1,264	2,55
Δ <i>C</i> (MHz)	−33,755	−31,51

Die Änderungen der Rotationskonstanten bei der elektronischen Anregung sind in Tabelle 18.3 auf der gegenüberliegenden Seite angegeben. Sie sind in beiden Molekülen sehr ähnlich, wobei vor allem eine Verkleinerung der A-Rotationskonstante zu beobachten ist.

Geht man von der r_s -Struktur des Grundzustands aus, so kann man diese Änderungen folgendermaßen Erklären: Man nimmt an, dass die vier Bindungen C₁–C₂, C₃–C₄, C₄–C₅ und C₆–C₁ sowie die zwei Bindungen C₂–C₃ und C₅–C₆ jeweils gleich lang sind. Diese zwei Bindungslängen und der C₁–O-Abstand werden variiert, während alle C–H-Abstände und der O–H-Abstand fix gehalten werden. Hieraus ergibt sich eine Verkürzung der C₁–O-Bindungslänge um 11,7 pm, eine Verlängerung der C₁–C₂- und analogen Bindungen um 4,8 pm sowie eine Verkürzung der C₂–C₃- und C₅–C₆-Bindungen um 4,8 pm. d₁-Phenol weist somit im elektronisch angeregten Zustand eindeutig einen leicht chinoiden Charakter auf, wie es von Berden et al. bereits nach der Analyse des undeuterten Phenols vorgeschlagen wurde.

18.2.1 *ab initio*-RECHNUNGEN

Zum Vergleich mit den experimentellen Rotationskonstanten sind in Tabelle 18.1 auf Seite 144 Rotationskonstanten aus MP2/6-311++G(d,p)- und CIS/6-311++G(d,p)-*ab initio*-Rechnungen angegeben. Die Übereinstimmung der absoluten Werte dieser Rotationskonstanten ist im Rahmen der Erwartungen, das heisst für die MP2-Grundzustandsrechnungen sehr gut, für die CIS-Rechnungen deutlich schlechter. Eine bessere Beschreibung der Geometrie des angeregten Zustands ist mit CASSCF-Rechnungen möglich [198], die dort angegebenen Geometrien ergeben für die Koordinaten des Wasserstoffatom im angeregten Zustand Werte von $|a| = 266$ pm und $|b| = 82$ pm. Insbesondere die *b*-Koordinate ist besser als diejenige der CIS-Rechnung. Die Güte der Rechnungen spiegelt sich auch in den theoretisch berechneten Koordinaten des Hydroxywasserstoffatoms wieder, die für den Grundzustand sehr gut mit den Werten aus der Kraitchman-Analyse übereinstimmen.

18.3 Zusammenfassung

Die Messung des hochaufgelösten Spektrums von d₁-Phenol erlaubt, unter Zuhilfenahme der Ergebnisse von Messungen an undeutertem Phenol [19], die Bestimmung der Position des Hydroxywasserstoffatoms in beiden

elektronischen Zuständen. Der Vergleich mit *ab initio*-Rechnungen ergibt für den Grundzustand eine zufriedenstellende Übereinstimmung, während für den angeregten Zustand doch deutliche Abweichungen zu erkennen sind. Insgesamt scheint eine weitere Untersuchung von isotopensubstituierten Phenolen zur Bestimmung der vollständigen r_s -Struktur von Phenol im S_1 -Zustand ein lohnendes Ziel zu sein. Einerseits ergibt sich daraus eine experimentell verifizierte Struktur, die in der Interpretation der Spektren von Phenol-Komplexen nötig ist (siehe Kapitel 19 auf der gegenüberliegenden Seite). Andererseits erlaubt solch eine Struktur auch einen guten Test für *ab initio*-Geometrieoptimierungen in elektronisch angeregten Zuständen.

Phenol-Methanol

*Die Grenzen der Sprache
sind die Grenzen der Welt.*
LUDWIG WITTGENSTEIN

Eine ganze Reihe von binären wasserstoffbrückegebundenen Komplexen von Phenol mit verschiedenen Lösungsmittelmolekülen sind sowohl experimentell als auch theoretisch gründlich untersucht worden. Komplexe mit Wasser [1, 19, 69, 71, 80, 102, 151, 194, 200, 216, 220, 223, 233], Methanol [1, 2, 54, 79, 196, 249], Ethanol [1, 2, 53, 153] oder Ammoniak [56, 105, 162, 192, 205, 211, 221] dienen als Modellsysteme für Solvatationsprozesse polarer Moleküle. Die Säurestärke von Phenol, genauso wie die anderer Hydroxyaromaten, nimmt bei der elektronischen Anregung aus dem Grundzustand S_0 in den ersten elektronisch angeregten Zustand S_1 zu. Dadurch wird in Komplexen, in denen Phenol als Protonendonator fungiert, die Wasserstoffbrückenbindung bei elektronischer Anregung stärker. Ein Hauptziel dieser Untersuchungen ist die experimentelle Bestimmung der Struktur dieser Systeme und der Vergleich mit theoretischen Rechnungen auf verschiedenen Niveaus.

Der vibronische Ursprung des Phenol-Methanol-Komplexes ist gegenüber dem Phenol-Monomer um 416 cm^{-1} rotverschoben [1]. In der gleichen Arbeit ordneten Abe et al. eine Bande bei 27 cm^{-1} einer nicht weiter spezifizierten Biegeschwingung und eine Bande bei 175 cm^{-1} der intermolekularen Streckschwingung zu. Mittels dispergierter Fluoreszenzspektroskopie wurden die Frequenzen der entsprechenden S_0 -Schwingungen zu 22 bzw. 162 cm^{-1} bestimmt [2]. Das Ionisierungspotential von Phenol-Methanol wurde zunächst durch die Gruppe von Ito mit Zweifarbenmultiphotonenionisationsspektroskopie zu $63\,350\text{ cm}^{-1}$ bestimmt [85]. Ein deutlich genauerer Wert von $63\,204\text{ cm}^{-1}$ wurde von Wright et al. [249] mit *Zero-Kinetic-Energy*-Spektroskopie (ZEKE) bestimmt, wobei dieser Wert für das verwendete elektrische Feld korrigiert ist. Hartland et al. haben *Ionization*-

Loss-Stimulated-Raman-Spektroskopie (ILSRs) im Bereich der C–C- und C–O-Streckschwingungen durchgeführt [94]. Durch spektrale Lochbrennspektroskopie (SHB) [196] konnte ausgeschlossen werden, dass mehrere Konformere des Phenol-Methanol-Komplexes im untersuchten Spektralbereich absorbieren. Diese Arbeit erlaubte auch die Zuordnung der intermolekularen Schwingungen des Komplexes in S_0 - und S_1 -Zustand. Kürzlich sind auch Mikrowellenübergänge von Phenol-Methanol beobachtet worden [88, 215], aus denen vorläufige Trägheitsparameter für den S_0 -Zustand des Systems erhalten wurden.

Eine theoretische Analyse der Schwingungen des Grundzustands wurde von Gerhards et al. veröffentlicht [79]. Daraus wurde eine translineare Struktur des Komplexes abgeleitet, ähnlich der Phenol-Wasser-Geometrie [19, 54, 80, 99]. In einer neueren Veröffentlichung von Courty et al. [54] wird eine andere Struktur des Komplexes vorgeschlagen, die auf einem semiempirischen Modellpotential beruht. Leider werden in dieser Arbeit keine Rotationskonstanten angegeben, so dass kein quantitativer Vergleich mit den hier vorgestellten Ergebnissen möglich ist. In dieser Struktur ist die Methylgruppe des Methanols deutlich zum aromatischen π -System des Phenols hingekippt. Das Sauerstoffatom des Methanols ist etwas aus der Aromatenebene herausgeschoben, so dass die Wasserstoffbrückenbindung nicht exakt linear ist.

Im Folgenden wird gezeigt, wie aus rotationsauflösenden Spektren des Phenol-Methanol-Komplexes dessen intermolekulare Geometrie bestimmt werden kann. Daran anschließend werden diese Ergebnisse mit *ab initio*-Rechnungen verglichen, und der Einfluss von Wasserstoffbrückenbindung und Dispersionswechselwirkungen diskutiert.

19.1 Experimentelle Details

Phenol (> 99,5 %) wurde von Riedel-de Haën und Methanol (> 99,5 %) von Merck gekauft. Beide Substanzen wurden ohne weitere Reinigung verwendet. Methanol wurde in der externen Probenvorlage auf -10°C gekühlt, Phenol im internen Probenhalter auf 100°C geheizt. In allen Experimenten wurde trockenes Argongas (99,999 %) als Trägergas verwendet, das nacheinander über die Methanol- und Phenol-Proben geleitet wurde. Der Stagnationsdruck betrug 700–800 mbar und das Gas wurde durch eine Edelstahldüse mit 100 μm Durchmesser ins Vakuum expandiert.

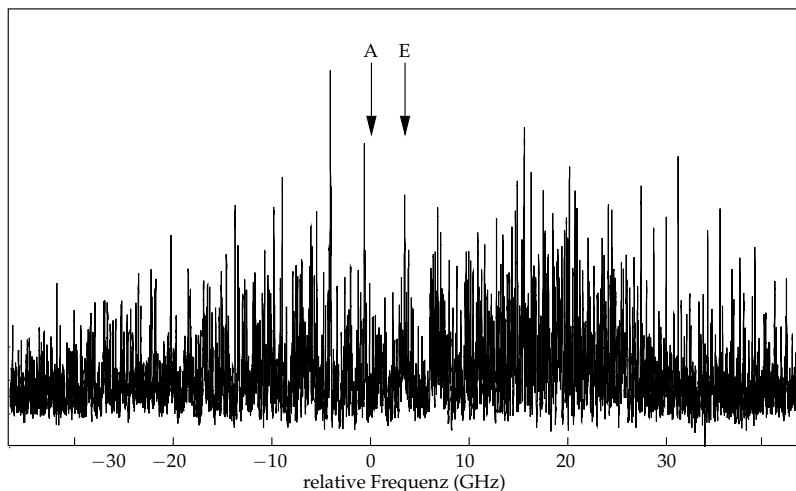


Abbildung 19.1: Hochaufgelöstes Spektrum des vibronischen Ursprungs des Phenol-Methanol-Komplexes bei $35\,932,85\text{ cm}^{-1}$ (Ursprung der *A*-Teilbande). Die Positionen der jeweiligen Ursprünge der *A*- und *E*-Teilbanden sind durch Pfeile markiert.

Der Laser wurde mit Rhodamin 560 betrieben und extern in BBO frequenzverdoppelt; damit wurden 2–5 mW UV-Leistung erreicht.

19.2 Ergebnisse und Diskussion

Das hochaufgelöste Anregungsspektrum des elektronischen Ursprungs von Phenol-Methanol ist in Abbildung 19.1 gezeigt. Der Ursprung ist aufgrund der internen Rotation der Methylgruppe in zwei Teilbanden aufgespalten (vergleiche Abbildung 5.1 auf Seite 57). Die Ursprünge der *A* $\leftrightarrow$ *A*- und *E* $\leftrightarrow$ *E*-Teilbanden sind in Abbildung 19.1 markiert. Die *E*-Teilbande ist gegenüber der *A*-Teilbande um 3557,621 MHz zu höherer Frequenz verschoben, was auf eine Erniedrigung der Torsionsbarriere im S_1 -Zustand hindeutet.

In der Auswertung wurden 261 Übergänge der *A*-Bande mit einer angenommenen Unsicherheit der Linienposition von 4 MHz an einen Hamiltonoperator mit quartischen Zentrifugalverzerrungstermen in *A*-Reduktion nach Watson [237] (siehe Gleichung (2-45) auf Seite 22) angepasst. In allen

Rechnungen wurde die I' -Repräsentation verwendet. Aus der Analyse ergeben sich die in Tabelle 19.1 auf der gegenüberliegenden Seite angegebenen effektiven Rotationskonstanten und Zentrifugalverzerrungskonstanten.

In der E -Teilbande wurden 193 Übergänge mit der gleichen angenommenen Unsicherheit von 4 MHz zugeordnet. Diese Linien wurden mit einem Torsions-Rotations-Hamiltonoperator (siehe Gleichung (2-94) auf Seite 34) ausgewertet. In diesem Fall konnten die effektiven Rotationskonstanten, Zentrifugalverzerrungskonstanten, sowie drei Torsions-Rotations-Kopplungskonstanten bestimmt werden. Alle erhaltenen Parameter sind in Tabelle 19.1 angegeben. Die Intensitäten des Gesamtspektrums können mit einem Hybridverhältnis von $a : b : c$ von 26 : 70 : 4 simuliert und einer Rotationstemperatur von 5 K simuliert werden. Aufgrund der vergleichsweise hohen Temperatur von 5 K, der kleinen Torsionsaufspaltung von nur etwa $0,1 \text{ cm}^{-1}$ und den kleinen Rotationskonstanten sind in dem vorhandenen Spektrum nur wenige einzelne rovibronische Linien, die zu einem Intensitätsfit verwendet werden können. Daraus ergibt sich eine relativ große Unsicherheit in der Bestimmung der Linienbreiten. Die bestmöglichen erhaltenen Werte sind $20 \pm 5 \text{ MHz}$ Lorentzbreite und $9 \pm 5 \text{ MHz}$ Gaußbreite. Dies ergibt nach Gleichung (4-3) auf Seite 46 eine Fluoreszenzlebensdauer des angeregten Zustands von $7,9 \pm 2,5 \text{ ns}$. In Abbildung 19.2 auf Seite 154 ist ein Ausschnitt des Spektrums zusammen mit den Simulationen der A - und E -Teilbanden sowie deren Summe gezeigt.

19.2.1 INTERNE ROTATION

Aus den experimentell bestimmten Rotationskonstanten und Rotations-Torsions-Kopplungskonstanten können die Richtungskosinusse zwischen der Achse der internen Rotation und den Hauptträgheitsachsen des Komplexes berechnet werden. Aus Gleichung (2-87) auf Seite 33 und Gleichung (2-95) auf Seite 34 sowie der Beziehung $\lambda_a^2 + \lambda_b^2 + \lambda_c^2 = 1$

Tabelle 19.1: Effektive Rotationskonstanten, Zentrifugalverzerrungskonstanten und Torsion-Rotations-Kopplungskonstanten für die *A*- und *E*-Teilbanden des elektronischen Ursprungs von Phenol-Methanol. Die angegebene Anzahl von Stellen der Parameter sind nach dem Schema von Watson [238] berechnet worden. Sie erlauben die Reproduktion der Standardabweichung des Fits innerhalb von 10 %.

	<i>A</i>	<i>E</i>
$A''_{v\sigma}$ (MHz)	3290,955 (117)	3290,723 (212)
$B''_{v\sigma}$ (MHz)	792,126 (80)	792,2965 (901)
$C''_{v\sigma}$ (MHz)	685,8108 (657)	685,4634 (633)
Δ''_J (kHz)	0,313 (246)	0,963 (240)
Δ''_{JK} (kHz)	−5,17 (113)	−5,51 (245)
Δ''_K (kHz)	23,92 (210)	18,26 (503)
δ''_J (kHz)	0,002 (145)	0,1106 (1343)
δ''_{JK} (kHz)	−17,2 (144)	41,2 (150)
D''_a (MHz)	—	32,83 (34)
D''_b (MHz)	—	14,3 (78)
D''_c (MHz)	—	40,312 (183)
$A'_{v\sigma}$ (MHz)	3311,333 (105)	3310,151 (155)
$B'_{v\sigma}$ (MHz)	775,896 (73)	775,8760 (868)
$C'_{v\sigma}$ (MHz)	664,3170 (661)	664,2267 (619)
Δ'_J (kHz)	0,207 (228)	0,113 (268)
Δ'_{JK} (kHz)	−3,82 (108)	−0,17 (18)
Δ'_K (kHz)	12,91 (181)	5,57 (306)
δ'_J (kHz)	0,096 (132)	−0,0652 (1397)
δ'_{JK} (kHz)	−5,0 (138)	−5,0 (114)
D'_a (MHz)	—	78,90 (32)
D'_b (MHz)	—	38,2 (34)
D'_c (MHz)	—	52,134 (187)
$\tilde{\nu}_0$ (cm ^{−1})	35 932,85 (2)	35 932,97 (2)
$\nu_0(E) - \nu_0(A)$ (MHz)	3557,621 (740)	
Zuordnungen	261	193

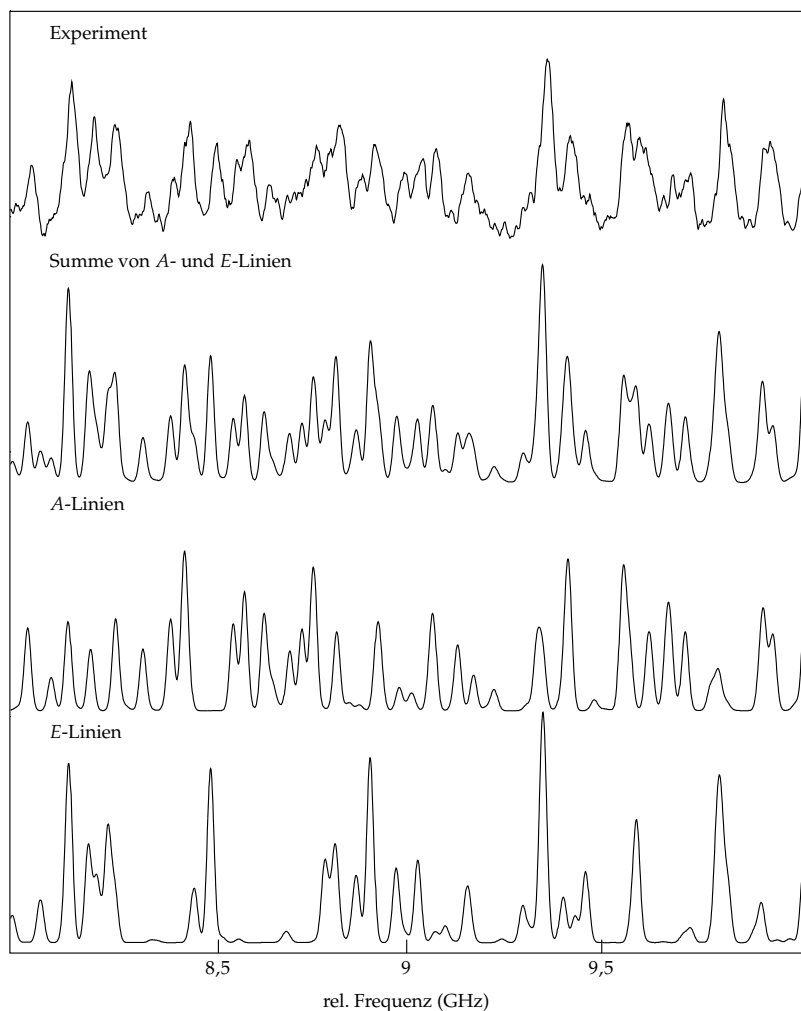


Abbildung 19.2: Ausschnitte aus dem experimentellen Spektrum und der Simulation des Phenol-Methanol-Ursprungs. Die oberste Spur zeigt einen Ausschnitt des experimentellen Spektrums, die zweite Spur den entsprechenden Teil der Simulation. In den beiden unteren Spuren sind die getrennten Simulationen der A- und E-Linien abgebildet.

folgt

$$\lambda_a = \pm \frac{D_a I_a}{\sqrt{D_a^2 I_a^2 + D_b^2 I_b^2 + D_c^2 I_c^2}} \quad (19-1)$$

$$\lambda_b = \pm \frac{D_b I_b}{\sqrt{D_a^2 I_a^2 + D_b^2 I_b^2 + D_c^2 I_c^2}} \quad (19-2)$$

$$\lambda_c = \pm \frac{D_c I_c}{\sqrt{D_a^2 I_a^2 + D_b^2 I_b^2 + D_c^2 I_c^2}} \quad (19-3)$$

Hierin sind die absoluten Vorzeichen unbestimmt, aber alle λ_g ($g = a, b, c$) haben das gleiche Vorzeichen. Die Richtungskosinusse werden in Abschnitt 19.2.3 auf Seite 158 zur Bestimmung der Struktur des Komplexes benötigt.

Plusquellic und Pratt [179] haben gezeigt, wie man aus der Intensitätsanalyse des Spektrums die Vorzeichen der Rotations-Torsions-Kopplungskonstanten D_g bestimmen kann. Dies ist im Fall des Phenol-Methanol-Komplexes nicht möglich, da die Beträge der D_g so klein sind, dass die Intensitätsdifferenzen aufgrund der verschiedenen Vorzeichen zu klein für eine solche Auswertung sind.

Die in den Gleichungen (19-1)–(19-3) verwendeten Trägheitsmomente wurden nach

$$I_a = \frac{h}{8\pi^2 \left(\frac{1}{3} A_{v0} + \frac{2}{3} A_{v1} \right)} \quad (19-4)$$

$$I_b = \frac{h}{8\pi^2 \left(\frac{1}{3} B_{v0} + \frac{2}{3} B_{v1} \right)} \quad (19-5)$$

$$I_c = \frac{h}{8\pi^2 \left(\frac{1}{3} C_{v0} + \frac{2}{3} C_{v1} \right)} \quad (19-6)$$

berechnet [86]. Aus den experimentellen Konstanten können auch die Störterme erster Ordnung bestimmt werden

$$W_{v1}^{(1)} = \frac{8\pi^2 r \sqrt{D_a^2 I_a^2 + D_b^2 I_b^2 + D_c^2 I_c^2}}{h} \quad (19-7)$$

wobei r nach Gleichung (2-85) auf Seite 32 definiert ist. Für das Trägheitsmoment I_α der Methylgruppe wird der Wert aus freiem Methanol

Tabelle 19.2: Parameter der internen Rotation in Phenol-Methanol in S_0 - und S_1 -Zustand: Richtungskosinusse, Winkel zwischen Torsionsachse und Hauptträgheitsachsen, reduzierte Torsionsbarrieren und geometrische Rotationskonstanten.

	S_0	S_1
λ_a	$\pm 0,1601$ (75)	$\pm 0,2492$ (60)
λ_b	$\pm 0,298$ (150)	$\pm 0,5144$ (340)
λ_c	$\pm 0,944$ (43)	$\pm 0,8205$ (195)
$\angle(a,i)$ (°)	80,78/99,2 (44)	75,57/104,4 (35)
$\angle(b,i)$ (°)	73,15/106,9 (870)	59,04/120,9 (230)
$\angle(c,i)$ (°)	19,34/160,7 (750)	34,86/145,1 (200)
V_3/F	32,16 (49)	27,65 (24)
A (MHz)	3290,8 (1)	3310,5 (1)
B (MHz)	792,19 (7)	775,89 (6)
C (MHz)	685,62 (5)	664,25 (5)
F (MHz)	158094, (4)	158192, (4)
F (cm ⁻¹)	5,27	5,28
V_3 (GHz)	5084,6	4374,5
V_3 (cm ⁻¹)	170, (3)	146, (1)

(3,2122 amu Å²) eingesetzt. In Tabelle 19.2 sind die Richtungskosinusse und die entsprechenden Winkel zwischen Torsionsachse und Hauptträgheitsachsen angegeben. Die Rotationskonstante F der internen Rotation wird nach Gleichung (2-84) auf Seite 32 berechnet. Aus den Störtermen erster Ordnung $W_{v\sigma}^{(1)}$ werden mit den tabellierten Herschbach-Koeffizienten [103] die reduzierten Barrieren V_3/F berechnet. Diese sind ebenso in Tabelle 19.2 angegeben. Mit diesen Ergebnissen ergeben sich die Torsionsbarrieren zu 170 cm⁻¹ für den elektronischen Grundzustand und 146 cm⁻¹ für den angeregten Zustand. Mit den Herschbach-Tabellen können auch die Störterme nullter Ordnung $W_{v\sigma}^{(0)}$ bestimmt werden. Hieraus ergibt sich die reduzierte Energie der Torsionszustände und damit nach

$$\Delta E = F'' \left(W_{v1}^{(0)''} - W_{v0}^{(0)''} \right) - F' \left(W_{v1}^{(0)'} - W_{v0}^{(0)'} \right) \quad (19-8)$$

das A - E -Torsionssplitting des vibronischen Übergangs zu 3995 ± 650 MHz. Die Rotationskonstante F und die Störterme W sind in den Gleichungen

Tabelle 19.3: Frequenzen der intermolekularen Schwingungen von Phenol-Methanol im S_1 -Zustand. Die theoretischen Werte sind mit den in dieser Arbeit bestimmten Torsionsbarrieren berechnet worden, die experimentellen Werte sind aus R2PI-Messungen [196] erhalten worden.

Zuordnung	Rechnung	Experiment
$0a_1 \leftarrow 0a_1$	0	0
$1e \leftarrow 1e$	0,14	0,12 ^a
$2e \leftarrow 1e$	66,3	66, ^b
$3a_1 \leftarrow 0a_1$	73,5	74
$4e \leftarrow 1e$	128,4	128
$5e \leftarrow 1e$	172,8	167

^a Aus dieser Arbeit.

^b Diese Bande war in [196] nicht zugeordnet, ist im Spektrum aber eindeutig zu erkennen.

(2-84) und (2-88)–(2-89) definiert. Der Vergleich mit dem experimentell direkt bestimmten Wert von 3557,621 MHz bestätigt die Richtigkeit der durchgeführten Ableitung.

Die Störterme zweiter Ordnung $W_{v\sigma}^{(2)}$ wurden ebenso aus Herschbach-Tabellen bestimmt. Mit diesen kann man nach Gleichungen (2-91)–(2-93) auf Seite 34 die geometrischen Rotationskonstanten bestimmen. Diese sind in Tabelle 19.2 auf der gegenüberliegenden Seite angegeben und werden in Abschnitt 19.2.3 zur Strukturbestimmung verwendet.

19.2.1.1 Bestimmung der Torsionsübergänge

Mit den reduzierten Barrierenhöhen V_3/F von 32,16 bzw. 27,65 für Grund- und angeregten Zustand kann man das reine Torsionsspektrum von Phenol-Methanol berechnen. In Tabelle 19.3 sind die Frequenzen der so berechneten Torsionsübergänge mit den aus schwingungsaufgelösten Anregungsspektren [196] bestimmten Werten verglichen. Die gute Übereinstimmung dieser Werte bestätigt die hier ermittelten Torsionsbarrieren.

19.2.2 DISKUSSION DER TORSIONSBARRIERE

Die ermittelten Torsionsbarrieren von Phenol-Methanol sind deutlich niedriger als die Barriere in freiem Methanol, die zu $376,8\text{ cm}^{-1}$ bestimmt wurde [81]. Solch eine Erniedrigung wurde bereits im Methanol-Dimer beob-

achtet, dessen Torsionsbarriere zu 120 cm^{-1} bestimmt wurde [155]. Fraser et al. [77] haben gezeigt, dass diese scheinbare Reduktion der Torsionsbarriere ein Artefakt ist, das durch die Kopplung zweier interner Bewegungen hervorgerufen wird. Diese Bewegungen sind die interne Rotation der Methylgruppe um ihre Symmetrieachse sowie die Librationsschwingung des gesamten Methanolemoleküls um seine *A*-Achse (die beiden Achsen sind nahezu parallel). Je stärker das Methanol an den Komplexpartner gebunden ist, um so größer wird das Hinderungspotential der Librationsmode und damit nähert sich die Rotationskonstante der internen Rotation dem Wert einer Methylgruppenrotation an ($F = 5,26\text{ cm}^{-1}$).

Andererseits würde man bei einer schwächeren Bindung des Dimers einen Wert der Rotationskonstanten F näher zu $27,6\text{ cm}^{-1}$ – der *a*-Rotationskonstante von freiem Methanol – erwarten, da das Methanolemolekül in dem flachen Potential eine Bewegung mit großer Amplitude ausführen kann. Die *A-E*-Aufspaltung ist eine Funktion der reduzierten Barrierehöhe V_3/F . Ein zu kleiner Wert von F täuscht somit eine zu kleine Barriere vor. Anstatt den oben verwendeten Grenzwert von F , der die beschriebene Kopplung mit der Librationsmode vernachlässigt, kann man auch annehmen, dass sich die „wahre“ Barriere bei der Komplexierung nicht bzw. nur wenig ändert. Unter der Annahme der Barriere des Monomers von $V_3 = 376,8\text{ cm}^{-1}$ für den Grundzustand ergibt sich $F = 12,1\text{ cm}^{-1}$.

19.2.3 STRUKTURBESTIMMUNG

In Tabelle 19.2 auf Seite 156 sind die geometrischen Rotationskonstanten und die Winkel zwischen der Achse der internen Rotation und den Hauptträgheitsachsen des Phenol-Methanol-Komplexes angegeben. Aus diesen wird im Folgenden die Struktur des Komplexes abgeleitet.

Für jeden elektronischen Zustand konnten drei Rotationskonstanten und zusätzlich drei Winkel bestimmt werden. Allerdings sind diese drei Winkel linear abhängig. Zwei beliebige dieser Winkel beschreiben die Orientierung der Achse der internen Rotation.

Für die Monomereinheiten werden die Strukturen der jeweiligen unkomplexierten Monomere angenommen, von denen die vollständigen r_s -Strukturen bestimmt wurden [81, 144]. Es bleiben dann 12 unbekannte Parameter übrig: Drei Translationskoordinaten x_P , y_P , z_P des Schwerpunkts von Phenol im Achsensystem des Komplexes (S_P^{PM}) und drei Koordinaten θ_P , ϕ_P , χ_P , die die Rotation des Phenols beschreiben. Ebenso drei Translati-

onskoordinaten x_M, y_M, z_M des Methanols im Achsensystem des Komplexes (S_M^{PM}) und drei Winkel θ_M, ϕ_M, χ_M zur Beschreibung der Rotation des Methanols.

Diesen 12 unbekannten Parametern stehen 11 unabhängige Gleichungen gegenüber. Das sind die sechs Bestimmungsgleichungen des Trägheitstensors des Komplexes, der im Hauptträgheitsachsensystem diagonal ist:

$$I_x = \sum_i m_i (y_i^2 + z_i^2) \quad (19-9)$$

$$I_y = \sum_i m_i (x_i^2 + z_i^2) \quad (19-10)$$

$$I_z = \sum_i m_i (x_i^2 + y_i^2) \quad (19-11)$$

sowie

$$I_{xy} = I_{yx} = - \sum_i m_i x_i y_i = 0 \quad (19-12)$$

$$I_{xz} = I_{zx} = - \sum_i m_i x_i z_i = 0 \quad (19-13)$$

$$I_{yz} = I_{zy} = - \sum_i m_i y_i z_i = 0 \quad (19-14)$$

Die Trägheitsmomente werden aus den experimentell bestimmten Rotationskonstanten (siehe Tabelle 19.2 auf Seite 156) berechnet. Weiterhin gibt es drei Bedingungen für die relative Position der Monomerschwerpunkte. Nimmt man Phenol und Methanol als Punktmassen an, erhält man

$$S_M^{PM} = \begin{pmatrix} x_M \\ y_M \\ z_M \end{pmatrix} = - \frac{M_P}{M_M} \begin{pmatrix} x_P \\ y_P \\ z_P \end{pmatrix} \quad (19-15)$$

Zuletzt gibt es noch zwei Winkel, die die Lage der Achse der internen Rotation im Hauptträgheitsachsensystem des Komplexes beschreiben – diese sind auch experimentell bestimmt worden.

Die Transformation der Phenolmonomerkkoordinaten (P) in die entsprechenden Komplexkoordinaten (PM) kann als

$$\vec{r}_i^{PM} = \tilde{S}(\theta_P, \phi_P, \chi_P) \vec{r}_i^{PM} - \begin{pmatrix} x_P \\ y_P \\ z_P \end{pmatrix} \quad (19-16)$$

ausgedrückt werden. Hierin sind θ_P , ϕ_P und χ_P die Eulerwinkel und $\tilde{S}$ ist die Richtungskosinusmatrix [253, Seite 80].

19.2.3.1 Hantelmodell

Die Orientierung der Rotorachse bestimmt die Lage des Methanols nicht vollständig. Um eine eindeutige Lösung zu erhalten, führen wir ein vereinfachtes Modell ein. Das Methanolmolekül wird als Hantel angesehen, die sich aus den Punktmassen der Schwerpunkte S_{OH}^M und $S_{CH_3}^M$ der Methylgruppe M_{CH_3} und der Hydroxylgruppe M_{OH} zusammensetzt. Eine genaue Betrachtung der Methanolstruktur von Gerry et al. [81] zeigt, dass die Symmetrieachse der Methylgruppe weniger als 1° von dieser Hantelachse abweicht, während der Winkel zwischen der Symmetrieachse und der C–O-Bindungsachse $3,2^\circ$ beträgt. Somit kann die Hantelachse in guter Näherung als Achse der internen Rotation angesehen werden. Daraus folgt auch, dass der Schwerpunkt des Methanols S_M auf dieser Achse liegt. Die Koordinaten der Schwerpunkte von Methyl- und Hydroxylgruppe im Koordinatensystem des Komplexes sind gegeben durch

$$\vec{r}_{OH}^{PM} = S_M^{PM} + \frac{M_{CH_3}}{M_M} d (S_{CH_3} - S_{OH}) \begin{pmatrix} \pm \lambda_a \\ \pm \lambda_b \\ |\lambda_c| \end{pmatrix} \quad (19-17)$$

$$\vec{r}_{CH_3}^{PM} = S_M^{PM} + \frac{M_{OH}}{M_M} d (S_{CH_3} - S_{OH}) \begin{pmatrix} \pm \lambda_a \\ \pm \lambda_b \\ |\lambda_c| \end{pmatrix} \quad (19-18)$$

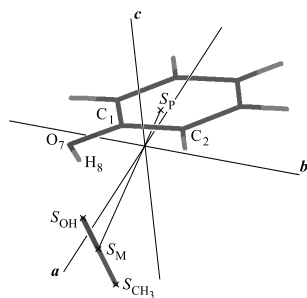
mit $d(S_{CH_3} - S_{OH}) = 151,7 \text{ pm}$ [81].

Wie oben bereits erwähnt, sind die Vorzeichen der Richtungskosinusse nicht eindeutig bestimmt. Es existieren vier verschiedene Kombinationen von Vorzeichen, somit ergeben sich vier verschiedene Lösungen. Für alle vier Orientierungen der Methanolhantel wurde das System der Bestimmungsgleichungen für x_P , y_P , z_P , θ_P , ϕ_P und χ_P numerisch gelöst.

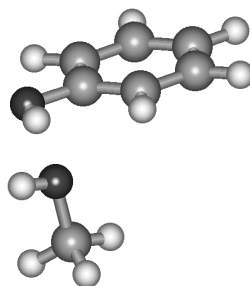
Die so erhaltenen kartesischen Koordinaten wurden in interne Koordinaten transformiert, um diese Struktur mit theoretischen Strukturen zu vergleichen, siehe Abschnitt 19.3 auf Seite 165 sowie [54]. In Tabelle 19.4 auf der gegenüberliegenden Seite und Abbildung 19.3 auf Seite 162 sind diese Parameter definiert. Die vier Strukturen werden mit $1_0 \dots 4_0$ bezeichnet

Tabelle 19.4: Parameter der vier möglichen Strukturen von Phenol-Methanol im Grundzustand. Die vier Sätze beruhen auf den verschiedenen Kombinationen der Vorzeichen der λ_e . Die Definition der Parameter ist in Abbildung 19.3 auf der nächsten Seite gegeben. Die Lage des Übergangsdipolmoments TM ist unter der Annahme berechnet worden, dass sich die Lage des Übergangsmoments im Phenol nicht ändert.

	1_0	2_0	3_0	4_0
Signs ($\lambda_a, \lambda_b, \lambda_c$)	$\mp, \mp, \pm$	$\pm, \mp, \pm$	$\mp, \pm, \pm$	$\pm, \pm, \pm$
$d(\text{O}_7-\text{S}_{\text{OH}})$ (pm)	290,9	309,5	311,9	329,3
$\angle(\text{H}_8-\text{O}_7-\text{S}_{\text{OH}})$ ($^\circ$)	14,0	14,6	14,4	14,1
$\angle(\text{S}_{\text{OH}}-\text{O}_7-\text{C}_1-\text{C}_2)$ ($^\circ$)	14,8	15,2	14,3	14,7
$\angle(\text{O}_7-\text{S}_{\text{OH}}-\text{S}_{\text{CH}_3})$ ($^\circ$)	103,7	88,2	86,3	72,6
$\angle(\text{S}_{\text{CH}_3}-\text{S}_{\text{OH}}-\text{O}_7-\text{C}_1)$ ($^\circ$)	76,2	66,2	100,2	89,6
$\angle(\text{TM}, a)$ ($^\circ$)	58,9	58,9	59,0	58,7
$\angle(\text{TM}, b)$ ($^\circ$)	35,9	35,7	33,6	33,8
$\angle(\text{TM}, c)$ ($^\circ$)	73,9	74,2	78,2	78,5
a -Typ Intensität (%)	26,7	26,7	26,4	26,9
b -Typ Intensität (%)	65,6	65,9	69,4	69,1
c -Typ Intensität (%)	7,7	7,4	4,2	4,0



(a) Strukturparameter



(b) Molekülstruktur

Abbildung 19.3: Definition der Strukturparameter zur Beschreibung der Phenol-Methanol-Komplexstruktur.

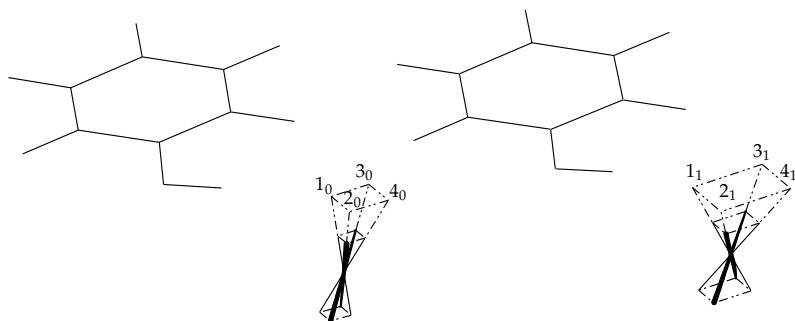


Abbildung 19.4: Mögliche Orientierungen der Methanol-Hantel in Phenol-Methanol. Links sind die Grundzustandsorientierungen, rechts diejenigen des angeregten Zustands gezeigt.

– die Indizes beziehen sich auf den S_0 -Zustand. Die erste Zeile in Tabelle 19.4 beschreibt die vier möglichen Orientierungen der Hantelachse, die entsprechenden Strukturen sind in Abbildung 19.4 auf der gegenüberliegenden Seite abgebildet. Aus den angegebenen Vorzeichen der Richtungskosinusse können auch die relativen Vorzeichen der Rotations-Torsions-Kopplungskonstanten D_g abgeleitet werden. In Tabelle 19.4 sind auch die Lage des Übergangsdipolmoments für die jeweilige Struktur angegeben, wobei angenommen wurde, dass die Lage des Übergangsdipolmoments im Phenol dieselbe wie im Monomer ist. Die daraus berechneten Hybridverhältnisse sind aufgrund der kleinen Winkel zwischen Übergangsdipolmoment und c -Achse sehr ähnlich, so dass der Vergleich mit dem experimentell bestimmten Hybridcharakter (*vide supra*) keine eindeutige Bestimmung der Struktur zulässt.

Der Winkel $\angle(\text{H}_8-\text{O}_7-\text{S}_{\text{OH}})$ kann in guter Näherung als äquivalent zu dem Winkel der Wasserstoffbrücke $\angle(\text{H}_8-\text{O}_7-\text{O}_\text{M})$ angesehen werden. Die Abweichung um 14° von der Linearität ist recht groß und zeigt deutlich, dass eine starke Dispersionswechselwirkung zwischen der Methylgruppe und der aromatischen π -Wolke besteht. Diese Wechselwirkungen ziehen den Sauerstoff des Methanols aus der Phenolebene, was auch durch Rechnungen (siehe Abschnitt 19.3 auf Seite 165, [54]) bestätigt wird. Der Hauptunterschied zwischen den verschiedenen Strukturen 1_0 – 4_0 sind die Längen der Wasserstoffbrückenbindung. Diese sind in Tabelle 19.4 durch den Abstand $d(\text{O}_7-\text{S}_{\text{OH}})$ gegeben. Um daraus den O–O-Abstand $d(\text{O}_7-\text{O}_\text{M})$ zu berechnen, muss der Abstand von O_M und S_M berücksichtigt werden, der 5,7 pm ist. Die Korrektur von $d(\text{O}_7-\text{O}_\text{M})$ kann somit nicht größer als $\pm 5,7$ pm sein. Eine Vergrößerung von $d(\text{O}_7-\text{O}_\text{M})$ würde bedeuten, dass der Methanolsauerstoff weiter vom Phenol entfernt ist als das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe. Das ist für den Protonenakzeptor Methanol sehr unwahrscheinlich, somit müssen die angegebenen Werte für $d(\text{O}_7-\text{S}_{\text{OH}})$ als obere Grenze für den O–O-Abstand angesehen werden. Ein Vergleich mit der Länge der Wasserstoffbrückenlänge von Phenol-Wasser ($d(\text{O}-\text{O}) = 293$ pm) [19] deutet auf Struktur 1_0 als wahrscheinlichste intermolekulare Geometrie hin. Diese Orientierung der Hantel ist in Abbildung 19.3 auf der gegenüberliegenden Seite gezeigt. Allerdings ist die Orientierung des Methanols bezüglich der Rotation um die Hantelachse nicht bestimmt, die abgebildete Struktur in Abbildung 19.3 ist eine plausible Ausrichtung des Methanols, in dem ein freies Elektronenpaar des O_M zur OH-Gruppe des Phenols zeigt. Diese Struktur ist in Übereinstimmung mit den *ab initio*-Rechnungen (*vide infra*).

Tabelle 19.5: Parameter der vier möglichen Strukturen von Phenol-Methanol im elektronisch angeregten S_1 -Zustand. Die vier Sätze beruhen auf den verschiedenen Kombinationen der Vorzeichen der λ_g . Die Definition der Parameter ist in Abbildung 19.3 auf Seite 162 gegeben. Die Lage des Übergangsdipolmoments TM ist unter der Annahme berechnet worden, dass sich die Lage des Übergangsmoments im Phenol nicht ändert.

	1 ₁				2 ₁				3 ₁				4 ₁			
Vorzeichen ($\lambda_u, \lambda_b, \lambda_c$)	$\mp, \mp, \pm$				$\pm, \mp, \pm$				$\mp, \pm, \pm$				$\pm, \pm, \pm$			
$d(O_7-S_{OH})$ (pm)	277,7				308,2				314,6				341,9			
$\angle(H_8-O_7-S_{OH})$ (°)	14,6				16,6				12,5				12,5			
$\angle(S_{OH}-O_7-C_1-C_2)$ (°)	121,4				130,3				76,3				93,3			
$\angle(O_7-S_{OH}-S_{CH_3})$ (°)	114,6				88,1				83,0				61,3			
$\angle(S_{CH_3}-S_{OH}-O_7-C_1)$ (°)	-128,7				-107,1				138,3				170,4			

Für den S_1 -Zustand wurden diese Rechnungen mit den entsprechenden Rotationskonstanten und Winkeln der internen Rotorachse wiederholt. Weiterhin nehmen wir an, dass die Strukturänderungen bei der elektronischen Anregung hauptsächlich im aromatischen Chromophor stattfinden. Für die Monomerstruktur des Phenols im S_1 -Zustand wurde die von Berden et al. [19] vorgeschlagene Geometrie verwendet. Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind in Tabelle 19.5 auf der gegenüberliegenden Seite wiedergegeben. Die vier möglichen Strukturen unterscheiden sich aufgrund des größeren $\angle(c,i)$ -Winkels deutlich stärker voneinander als die S_0 -Strukturen. Abbildung 19.4 auf Seite 162 zeigt diese Strukturen. Die erhaltenen Wasserstoffbrückenlängen $d(O_7-S_{OH})$ liegen zwischen 280 und 340 pm. Auch für den S_1 -Zustand ist die Struktur mit dem kürzesten Bindungsabstand die wahrscheinlichste, da aufgrund der erhöhten Azididität von Phenol im S_1 -Zustand eine Verkürzung der Wasserstoffbrückenbindungslänge bei der elektronischen Anregung zu erwarten ist. Zudem ist auch die Polarisierbarkeit des Komplexes im S_1 -Zustand erhöht. Die stärkere Dispersionswechselwirkung zwischen der Methylgruppe und dem aromatischen π -System führt zu einer weiteren Verkleinerung des O–O-Abstands im S_1 -Zustand.

19.3 *ab initio-Rechnungen*

Im Folgenden sollen *ab initio* berechnete Strukturen von Phenol-Methanol mit der experimentell ermittelten Struktur verglichen werden. Insbesondere sollen verschiedene Niveaus der Theorie verglichen werden, um ein besseres Verständnis der Anwendbarkeit der verwendeten Verfahren auf komplexe Systeme zu gewinnen.

Alle Rechnungen wurden mit GAUSSIAN 98 [78] durchgeführt. Das SCF-Konvergenzkriterium war eine Energieänderung kleiner 10^{-8} Hartree, die Konvergenzkriterien der Molekülgeometrie betragen $dE/dr < 1,5 \times 10^{-5}$ Hartree Bohr $^{-1}$ und $dE/d\phi < 1,5 \times 10^{-5}$ Hartree Grad $^{-1}$. Die Geometrieoptimierung des Grundzustands von Phenol-Methanol wurde auf Hartree-Fock- (HF), Møller-Plesset- (MP2 und MP4(SDQ)) Niveau sowie mit verschiedenen Dichtefunktionalen (DFT) durchgeführt. Während MP2 und MP4 dynamische Elektronenkorrelation beinhalten, berücksichtigen DFT-Rechnungen diese nur teilweise und HF überhaupt nicht. Die verwendeten Dichtefunktionale sind die lokale Spindichtenäherung (LSDA) [207, 231], das BLYP-Funktional [16, 147], das keine Hartree-Fock-Austauschwechselwirkung beinhaltet, sowie das

gradientenkorrigierte B₃LYP-Funktional [16,147,231], das Hartree-Fock-Austauschwechselwirkung teilweise berücksichtigt. Die Rechnungen sind mit den Popleschen Basissätzen 6-31G(d,p), 6-311G(d,p) und 6-31++G(d,p) sowie mit dem Dunningischen aug-cc-pVDZ-Basissatz durchgeführt worden.

Verschiedene Startgeometrien des Phenol-Methanol-Komplexes wurden verwendet. Strukturen, in denen das Methanol an das π -System des aromatischen Rings gebunden ist, oder in denen Methanol als Protonendonator zum Sauerstoff des Phenol fungiert, konvergierten nicht zu einem Minimum. Alle optimierten Geometrien weisen eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen Phenol und Methanol auf, in denen Phenol Protonendonator ist. Für einige der optimierten Strukturen wurden Normalkoordinatenanalysen unter Verwendung analytischer Ableitungen der Energiehyperfläche durchgeführt. Diese bestätigen einerseits dass es sich tatsächlich um ein Minimum auf der jeweiligen Fläche handelt, andererseits liefern sie die Schwingungsfrequenzen des Systems in der harmonischen Näherung.

Geometrien und Schwingungsfrequenzen des ersten elektronisch angeregten Zustands von Phenol-Methanol wurden auf CIS-Niveau mit dem 6-31G(d,p)-Basissatz durchgeführt. Da die Beschreibung des Grundzustands des Komplexes die Einbeziehung dynamischer Elektronenkorrelation in die Rechnung erfordert (*vide infra*), können zuverlässige Ergebnisse für den angeregten Zustand nur bei Verwendung korrelierter Methoden wie CASPT2 erwartet werden. Um die Korrelationswechselwirkungen sinnvoll zu beschreiben wäre die Einbeziehung von sechs π -Elektronen des aromatischen Rings, je zwei freie Elektronenpaare des Sauerstoffs von Phenol und Methanol, sowie einige Gruppenorbitale der Methylgruppe nötig. Dies erforderte einen so großen aktiven Raum, dass diese Rechnungen für uns zur Zeit nicht durchführbar sind.

Um die interne Rotation der Methylgruppe zu untersuchen sind verschiedene Strategien möglich. Diese betreffen vor allem die sinnvolle Definition eines Torsionswinkels für das Phenol-Methanol-System. Eine einfache Rotation der Methylgruppe um die C–O-Bindungsachse ist aufgrund der Wechselwirkung der Methylgruppe mit dem aromatischen π -System sicherlich nicht sinnvoll, da sich diese mit dem Drehwinkel ändert. Wir haben den Torsionswinkel als den Dihedralwinkel zwischen den Ebenen von den Methylatomen H₁–C–O und H₄–C–O definiert. Dabei ist H₄ das Hydroxylwasserstoffatom, H₁ dasjenige Wasserstoffatom der Methylgruppe, das in der Minimumgeometrie zum Phenol hinzeigt. Alle übrigen Koordinaten

wurden relaxiert. Diese Beschreibung der Torsion liefert eine komplizierte mehrdimensionale Bewegung, das Maximum deren Pfad aber eine untere Grenze der Torsionsbarriere liefert. Für die Geometrie am Maximum dieses Potentials ist eine Schwingungsanalyse durchgeführt worden, um zu überprüfen, dass es sich um einen Sattelpunkt erster Ordnung handelt. Die Schwingung mit imaginärer Frequenz beschreibt den Torsionspfad am Maximum. Xu et al. [250] haben für das Methanolmonomer gezeigt, dass sehr genaue Torsionsbarrieren erhalten werden, wenn man auf einem hohen Niveau rechnet und die Nullpunktsenergie der $3N - 7$ Normalschwingungen – mit kleinen Auslenkungen – berücksichtigt. Diese Korrektur kann für Phenol-Methanol allerdings nicht durchgeführt werden, da aufgrund der niederfrequenten intermolekularen Schwingungen eine Aufteilung in eine einzelne Torsionsschwingung mit großer Amplitude und „hochfrequente“ Schwingungen nicht vorliegt. Vielmehr koppeln alle intermolekularen (niederfrequenten) Schwingungen zu einem nicht vernachlässigbarem Teil mit der Torsionsbewegung, so dass keine einzelne Normalschwingung vorliegt, die die Überquerung des „Passes“ genügend gut beschreibe.

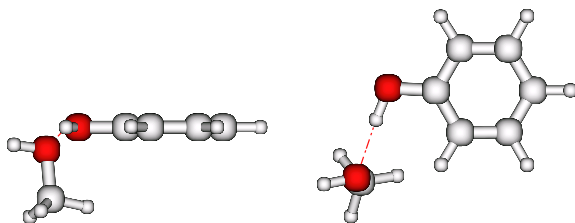
Die Geometrie des Übergangszustands der Torsion von Phenol-Methanol ist zudem mit der in GAUSSIAN 98 [78] implementierten synchronen „übergangsgesteuerten“ Quasi-Newton-Methode (STQN) [174, 175] durchgeführt worden. Die so erhaltene Struktur wurde mit der oben „manuell“ bestimmten Geometrie verglichen.

19.3.1 GEOMETRIEN UND ENERGIEEN

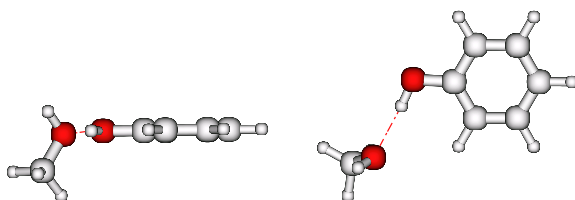
Im Folgenden sollen die berechneten Komplexstrukturen mit der experimentell bestimmten Struktur (siehe Abschnitt 19.2.3 auf Seite 158) verglichen werden. In Tabelle 19.6 auf der nächsten Seite sind die Rotationskonstanten des elektronischen Grundzustands aus den *ab initio*-Rechnungen angegeben. Die *A*-Konstante aus der HF-Rechnung ist um 15 % zu groß, während die *B*- und *C*-Konstanten um 13 % bzw. 12 % zu klein berechnet werden. Das heisst die berechnete Struktur ist zu sehr entlang der *a*-Achse des Komplexes gestreckt. Tatsächlich kann die in Abbildung 19.5 auf Seite 169 dargestellte Struktur mit einer translinearen Struktur, wie sie in Phenol-Wasser vorliegt, identifiziert werden.

Die Rotationskonstanten aus der MP2/6-31G(d,p)-Rechnung stimmen deutlich besser mit den experimentellen Werten überein. Die *A*-Konstante ist 2 % zu klein, während *B* und *C* 7 % zu groß sind. Die deutliche Änderung

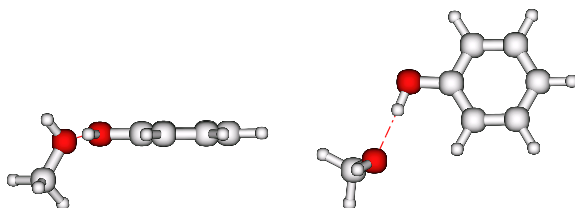
Experiment



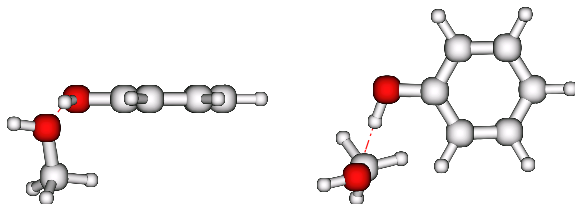
HF/6-31G(d,p)



B3LYP/6-31G(d,p)



MP2/6-31G(d,p)



SVWN/6-31G(d,p)

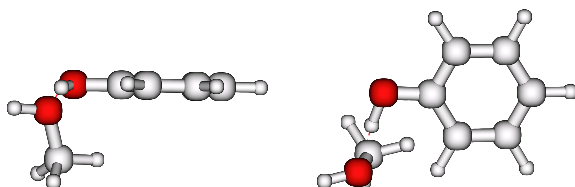


Abbildung 19.5: Berechnete Strukturen von Phenol-Methanol.

Tabelle 19.7: Experimentelle und theoretische Rotationskonstanten von Phenol-Methanol im elektronisch angeregten Zustand.

	Experiment	CIS
A (MHz)	3310,5 (1)	3299
B (MHz)	775,89 (6)	779
C (MHz)	664,25 (5)	671

gegenüber der HF-Geometrie beruht auf einer „Faltung“ des Komplexes (siehe Abbildung 19.5). Die Wasserstoffbrückenbindung ist nicht mehr linear, siehe $\angle(\text{H}_8\text{--O}_7\text{--O}_{\text{CH}_3})$ in Tabelle 19.9 auf der gegenüberliegenden Seite. Das Sauerstoffatom des Methanols liegt nicht mehr in der Aromatenebene (beschrieben durch den Dihedralwinkel $\angle(\text{O}_{\text{CH}_3}\text{--O}_7\text{--C}_1\text{--C}_2)$) und der Winkel zwischen der Wasserstoffbrückenbindung und der C–O-Achse des Methanols wird kleiner ($\angle(\text{O}_7\text{--O}_{\text{CH}_3}\text{--C}_{\text{CH}_3})$). Eine Vergrößerung des Basissatzes zu 6-311G(d,p) oder die Berücksichtigung diffuser Basisfunktionen durch 6-31++G(d,p) ergibt keine bessere Übereinstimmung. Auch die Verwendung eines *augmented* Dunning’schen Basissatzes von *double-zeta*-Qualität ergab keine signifikant bessere Übereinstimmung mit dem Experiment.

Bei der Interpretation dieser Ergebnisse muss aber berücksichtigt werden, dass die experimentellen Rotationskonstanten über die Nullpunktschwingungen gemittelte Werte sind, während die berechneten Strukturen die Geometrie am Minimum der Hyperpotentialfläche wiedergeben. Eine Geometrieoptimierung auf MP2(SDQ)/6-311G(d,p)-Niveau ergibt eine A -Konstante, die weniger als 1 % vom experimentellen Wert abweicht, und B - und C -Konstanten, die 4 % größer als die experimentellen Werte sind. Auch stimmen die geometrischen Parameter aus dieser Rechnung sehr gut mit dem Experiment überein, wie in Tabelle 19.9 zu erkennen ist. Insbesondere

Tabelle 19.8: Experimentelle und theoretische Bindungsenergie des Phenol-Methanol-Komplexes im elektronischen Grundzustand. Der experimentelle Wert ist von Courty et al. bestimmt worden [54]. Die theoretischen Werte sind mit dem 6-31G(d,p)-Basissatz berechnet worden und BSSE-korrigiert [31].

	Experiment	B3LYP	MP2
D_e (kcal/mol)	—	6,857	6,887
D_0 (kcal/mol)	$6,11 \pm 0,18$	5,475	5,206

Tabelle 19.9: Strukturparameter von Phenol-Methanol im S₀-Zustand aus *ab initio*-Rechnungen.

	Experiment				Theory		
	1 ₀	2 ₀	3 ₀	4 ₀	HF	B ₃ LYP	MP2
$d(\text{O}_7\text{-O}_{\text{CH}_3})$ (pm)	282,4	300,6	302,7	319,9	289,1	278,4	277,5
$\angle(\text{H}_8\text{-O}_7\text{-O}_{\text{CH}_3})$ (°)	13,74	13,98	14,28	13,70	3,5	4,97	12,10
$\angle(\text{O}_{\text{CH}_3}\text{-O}_7\text{-C}_1\text{-C}_2)$ (°)	14,52	14,47	14,17	14,26	2,5	4,86	18,09
$\angle(\text{O}_7\text{-O}_{\text{CH}_3}\text{-C}_{\text{CH}_3})$ (°)	105,73	89,89	88,16	74,17	116,1	108,87	93,94
$\angle(\text{C}_{\text{CH}_3}\text{-O}_{\text{CH}_3}\text{-O}_7\text{-C}_1)$ (°)	79,10	68,86	102,83	92,22	112,0	66,87	80,18
							83,43

Tabelle 19.10: Strukturparameter von Phenol-Methanol im S₁-Zustand aus *ab initio*-Rechnungen.

	Experiment				Theorie	
	1 ₁	2 ₁	3 ₁	4 ₁	CIS	
$d(\text{O}_7\text{-O}_{\text{CH}_3})$ (pm)	270,1	299,9	305,6	332,7	283,1	
$\angle(\text{H}_8\text{-O}_7\text{-O}_{\text{CH}_3})$ (°)	13,79	15,50	12,05	11,69	7,66	
$\angle(\text{O}_{\text{CH}_3}\text{-O}_7\text{-C}_1\text{-C}_2)$ (°)	12,79	12,56	12,15	12,36	13,25	
$\angle(\text{O}_7\text{-O}_{\text{CH}_3}\text{-C}_{\text{CH}_3})$ (°)	116,25	89,27	84,63	62,56	110,09	
$\angle(\text{C}_{\text{CH}_3}\text{-O}_{\text{CH}_3}\text{-O}_7\text{-C}_1)$ (°)	68,53	54,82	117,08	101,55	73,10	

re die MP4-Rechnung leidet aber sehr unter dem zu kleinen Basissatz, der aufgrund der begrenzten Rechnerkapazitäten verwendet werden muss.

Die Ergebnisse der B₃LYP-Dichtefunktionalrechnungen sind nur unwesentlich besser als diejenigen aus den HF-Rechnungen. Der bekannte Trend von LSDA-Rechnungen, die Korrelationsenergie zu über- und die Austauschenergie zu unterschätzen – somit Van-der-Waals-Bindungen gegenüber Wasserstoffbrückenbindungen überzubewerten – ergibt eine Struktur, die zu sehr entlang der *a*-Achse gestaucht und gefaltet ist (siehe Tabelle 19.5).

Der Vergleich der Geometrieparameter der vier möglichen experimentellen Strukturen des Komplexes mit den theoretischen Werten bestätigt, dass Struktur I die wahrscheinlichste Komplexgeometrie darstellt. Für den S₁-Zustand sind CIS/6-31G(d,p)-Rechnungen durchgeführt worden. Diese ergeben Rotationskonstanten, die alle weniger als 1 % von den experimentellen Werten abweichen (siehe Tabelle 19.7 auf Seite 170 Tabelle 19.10 auf der vorherigen Seite). Unter Berücksichtigung der Ergebnisse des S₀-Zustands kann diese Übereinstimmung nur als glücklicher Fall von Fehlerkompensation angesehen werden. Um zuverlässige Werte für den angeregten Zustand zu erhalten, müssten Korrelationswechselwirkungen berücksichtigt werden, z. B. durch CASPT2. Diese erfordern jedoch einen zu großen aktiven Raum, als dass wir sie zur Zeit für dieses System durchführen könnten. Letztendlich zeigen die hier berechneten Geometrien aber, dass auch die S₁-Geometrie von Phenol-Methanol durch Struktur I beschrieben wird.

MP2-Rechnungen ergeben eindeutig eine bessere Geometrie als Dichtefunktionalrechnungen. Andererseits sind die berechneten Schwingungsfrequenzen – die zur Nullpunktsenergiekorrektur benötigt werden – aus den B₃LYP-Rechnungen besser (siehe Abschnitt 19.3.2).

In Tabelle 19.8 auf Seite 170 wird die mit beiden Methoden berechnete Bindungsenergie angegeben, sowie der experimentelle Wert von Courty et al. [54]. Die theoretischen Werte sind in guter Übereinstimmung mit der experimentellen Bindungsenergie. Der B₃LYP-Wert ist etwas besser als die MP2-Energie, was allerdings auf die schlechteren Schwingungsfrequenzen zurückzuführen ist. Verwendet man zur Berechnung der Bindungsenergie skalierte Frequenzen, wird der MP2-Wert besser.

19.3.2 INTERMOLEKULARE SCHWINGUNGEN

In Tabelle 19.11 auf der gegenüberliegenden Seite sind die niedrigsten sechs experimentellen Schwingungsfrequenzen [196] und die berechneten

Tabelle 19.11: Schwingungsfrequenzen von Phenol-Methanol im elektronischen Grundzustand. Alle Werte sind in Wellenzahlen (cm⁻¹) angegeben und unskaliert.

Experiment ^a	Zuordnung ^b	Harmonische Frequenzen							
		HF		B ₃ LYP		aug-cc-pVDZ		MP2	
		6-31G(d,p)	6-31G(d,p)	6-31G(d,p)	6-31++G(d,p)	6-31G(d,p)	6-31G(d,p)	6-31G(d,p)	6-31++G(d,p)
22	ρ_2	17,3	13,5	20,9	21,8	20,4	38,0	34,1	28,7
35	τ	30,2	31,4	36,3	34,4	31,9	60,3	61,6	54,3
55	β_2	54,6	59,7	53,4	56,1	52,5	80,7	89,3	77,3
75	ρ_1	70,3	77,3	80,9	79,0	76,0	102,7	101,5	94,3
91	β_1	90,4	102,8	97,7	104,4	98,9	140,6	143,3	121,9
162	σ	158,1	188,2	188,2	173,2	165,0	199,1	198,2	186,8

^aNach [196].

^bDie Zuordnungen basieren bis auf die ρ_1 -Schwingung auf [196], ρ_1 war dort einer Bande bei 62 cm⁻¹ zugeordnet worden.

harmonischen Frequenzen des Phenol-Methanol-Grundzustands angegeben. Die Bezeichnung folgt der Nomenklatur von Schütz et al. [200] für den Phenol-Wasser-Komplex. Die drei Schwingungen niedrigster Frequenz entsprechen den bei der Komplexbildung verlorenen Rotationsfreiheitsgraden, die drei höheren den verlorenen Translationsfreiheitsgraden. In Anbetracht der großen Abweichungen der HF-optimierten Geometrie von der experimentellen Struktur muss die gute Übereinstimmung zwischen den HF-Schwingungsfrequenzen und den experimentellen Frequenzen als reiner Zufall angesehen werden. Die B₃LYP-Frequenzen stimmen ebenso gut mit den experimentellen Werten überein, insbesondere bei Verwendung des aug-cc-pVDZ-Basisatzes.

Die MP2-Schwingungsfrequenzen sind alle deutlich zu hoch und insbesondere die intermolekularen Streckschwingungen zeigen eine große Abweichung vom experimentellen Wert. Für ähnliche Systeme wurde die Streckschwingung als sehr harmonisch bestimmt und normalerweise auf diesem Theorieniveau gut reproduziert [192, 196]. Dass dies hier nicht so ist, liegt an der Überbewertung der Dispersionswechselwirkung und der daraus resultierenden zu großen Kraftkonstanten der Streckschwingung. Für alle sechs intermolekularen Schwingungen sind die Kraftkonstanten aus MP2-Rechnungen größer als die Kraftkonstanten aus HF- und B₃LYP-Rechnungen. Dies wird nur partiell durch größere reduzierte Massen ausgeglichen. Die gute Übereinstimmung der HF/6-31G(d,p)-Frequenzen – die auf einer sehr schlechten Geometrie beruhen – mit den experimentellen Schwingungsfrequenzen zeigt, dass Strukturvorhersagen aufgrund von *ab initio*-Potentialflächen schwierig sind und schnell zu falschen Ergebnissen führen kann.

Die intermolekularen Schwingungen im elektronisch angeregten Zustand, die auf CIS/6-31G(d,p)-Niveau berechnet wurden, sind in Tabelle 19.12 gegeben. Auch hier ist die Übereinstimmung zwischen experimentellen und theoretischen Werten recht gut, was aber als Zufall angesehen werden muss (*vide supra*).

Die Rotationskonstanten aus *ab initio*-Rechnungen beschreiben das Minimum der Potentialfläche, während die experimentellen Werte schwingungsgemittelt sind. Die Normalkoordinaten Q können verwendet werden, um diese Unterschiede zu bestimmen. Zur Korrektur der Rotationskonstanten müssen die quadratisch gemittelten Auslenkungen $\langle Q \rangle$, $\langle Q^2 \rangle$ und die Corioliswechselwirkungen von energetisch naheliegenden Schwingungszuständen berücksichtigt werden. Die $\langle Q^2 \rangle$ sind bereits in der harmonischen Nä-

Tabelle 19.12: Schwingungsfrequenzen von Phenol-Methanol im elektronisch angeregten Zustand. Alle Werte sind in Wellenzahlen (cm^{-1}) angegeben und unskaliert. Experimentelle Frequenzen nach Schmitt et al. [196].

CIS/6-31G(d,p)	Zuordnung	Experiment
27	ρ_2	38,8
31	τ	44,7
45	β_2	74,3
70	ρ_1	93,4
96	β_1	124,0
176	σ	177,6

herung berücksichtigt und der Einfluß der Corioliswechselwirkung ist in dem vorliegenden asymmetrischen Komplex klein. Die $\langle Q \rangle$ -Auslenkung erfordert die Auswertung des gesamten anharmonischen Kraftfelds.

19.3.3 BARRIERE DER INTERNEN ROTATION

In Abschnitt 19.2.1 auf Seite 152 ist die Torsionsbarriere der Methylrotation abgeleitet worden. Weiterhin haben wir, auf den Geometrieoptimierungen aufbauend, das Hinderungspotential der Methylrotation in Phenol-Methanol und reinem Methanol *ab initio* auf HF- B₃LYP- und MP2-Niveau mit dem 6-31G(d,p)-Basissatz berechnet. Als Torsionswinkel definieren wir den Dihedralwinkel $\angle(\text{H}_1\text{-C-O-H}_\text{O})$ im Methanolemolekül. H₁ ist das Wasser-

Tabelle 19.13: Berechnete Torsionsbarrieren für Methanol und Phenol-Methanol. Die experimentelle Barriere von Methanol ist aus Mikrowellenmessungen [81]. Siehe Text für weitere Details.

Methode	Torsionsbarriere (cm^{-1})		
	Methanol		Phenol-Methanol
	relaxierte PES	relaxierte PES	STQN
HF	453	426	—
B ₃ LYP	473	365	366
MP2	500	493	483
Experiment	377,8	170	170

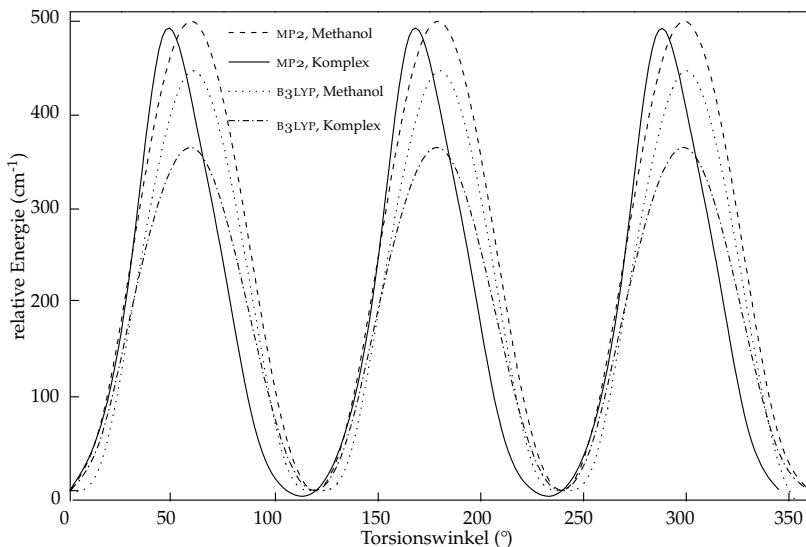


Abbildung 19.6: Berechnete Potentialkurven der internen Rotation der Methylgruppe in Methanol und Phenol-Methanol. Die vier Spuren zeigen die relative Energie zur jeweiligen Minimumsstruktur für B3LYP- und MP2-Rechnungen mit dem 6-31G(d,p)-Basissatz für Methanol und Phenol-Methanol. Zur Definition des Torsionswinkel siehe Text.

stoffatom der Methylgruppe, das in der Grundzustandsgeometrie zum aromatischen π -System hinzeigt. Diesen Winkel haben wir in 5° -Schritten abgetastet und alle anderen Koordinaten relaxiert. Diese Bewegung ist keine einfache eindimensionale Rotation, sondern eine vieldimensionale Bewegung, aber sie beschreibt einen Pfad minimaler Energie von einem Minimum zum nächsten. Die erhaltenen Barrieren stellen somit eine untere Schranke für die Torsionsbarriere dar, diese sind in Tabelle 19.13 auf der vorherigen Seite angegeben. Die berechneten Potentiale sind in Abbildung 19.6 dargestellt. Die für Methanol berechneten Werte sind alle etwas größer als der experimentelle Wert (siehe Tabelle 19.13 auf der vorherigen Seite). Xu et al. [250] haben gezeigt, dass durch Verwendung größerer Basissätze und Berücksichtigung von Störungstheorie höherer Ordnung eine deutlich bessere Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert aus einem globalen Fit erreicht wird. Allerdings müssen wir uns für den Phenol-Methanol-Komplex wegen der

deutlich größeren Anzahl an Basisfunktionen auf die hier durchgeführten Rechnungen beschränken.

Die berechneten Barrierenhöhen für Phenol-Methanol sind alle etwas kleiner als die Werte in freiem Methanol, aber zumindest für die HF- und MP2-Rechnungen von vergleichbarer Größe (siehe Tabelle 19.13 auf Seite 175). Die Barrieren aus der Berechnung der relaxierten Potentialkurve wurde mit Berechnungen des Übergangszustands der internen Rotation mittels STQN [174, 175] überprüft. Die erhaltenen Barrieren für die verschiedenen Ansätze sind in Tabelle 19.13 auf Seite 175 angegeben und stimmen gut überein. Die Erniedrigungen der Barrieren betragen 6 % für die HF-, 19 % für die B3LYP- und 2 % für die MP2-Berechnung der relaxierten Potentialkurve, deutlich kleiner als die Erniedrigung der experimentellen Barriere von 55 %. Dies verdeutlicht, dass die Reduktion der experimentellen reduzierten Barrierenhöhe V_3/F von 32,16 auf 27,65 bei der Komplexbildung mehr an einer Änderung von F als von V_3 liegt.

In Abbildung 19.7 auf der nächsten Seite sind das MP2-Potential sowie die HF-Energie an den MP2-Geometrien aufgetragen. Vergleicht man die einzelnen Beiträge zur Torsionsbarriere, so erkennt man, dass der HF-Beitrag zur MP2-Barriere nur 340 cm^{-1} von 426 cm^{-1} beträgt. Dies macht erneut den großen Beitrag der Elektronenkorrelation zur Beschreibung des Komplexes deutlich. In Abbildung 19.7 erkennt man, dass die relative Abweichung der HF- und MP2-Energien bei 0° und 120° verschwindet, während sie für 45° und 90° maximal ist.

Die berechnete Barriere kann gut durch ein reines V_3 -Potential wiedergegeben werden

$$E = \frac{1}{2} V_3 (1 - \cos(3\alpha)) \quad (19-19)$$

mit $V_3 = 483\text{ cm}^{-1}$ für die MP2/6-31G(d,p)-Rechnung, wobei das Minimum des Potentials um $1,5^\circ$ gegenüber demjenigen des Methanols verschoben ist.¹ Diese Verschiebung kann durch die Dispersionswechselwirkungen zwischen der Methylgruppe und dem aromatischen π -System erklärt werden. Weiterhin wurden die Änderung zweier weiterer Geometrieparameter, dem Winkel zwischen der C–O des Methanols und der Aromatenebene, sowie dem Abstand des Methylkohlenstoffs zum C_1 des Phenols, betrachtet. Diese sind beide minimal, wenn eines der Methylwasserstoffatome zum aro-

¹Um diesen Wert zu überprüfen, wurden im Bereich des Minimums weitere Rechnungen durchgeführt, so dass die Schrittweite im Torsionswinkel auf 1° erniedrigt wurde.

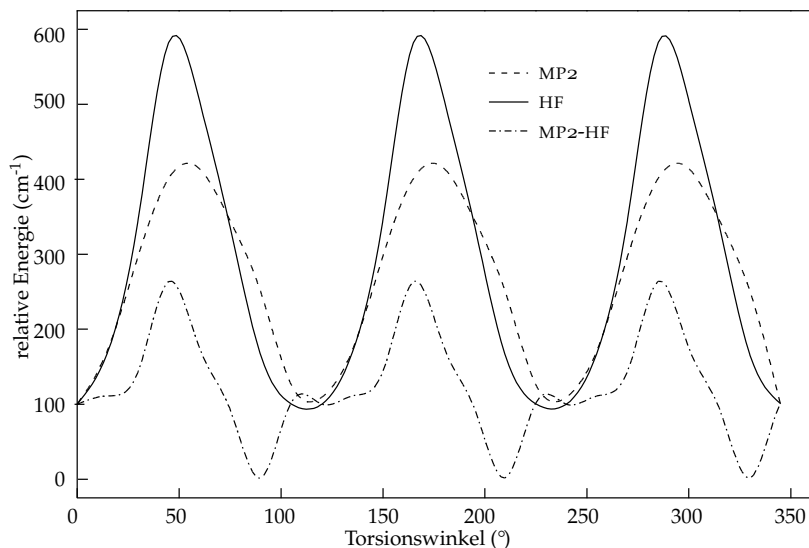


Abbildung 19.7: Vergleich der HF- und MP2-Beiträge zur Torsionsbarriere in Phenol-Methanol. Aufgetragen sind die HF- und MP2-Energien für den 6-31G(d,p) Basissatz an der jeweiligen MP2-Geometrie, sowie die Differenz der beiden Energien.

matischen Ring hin zeigt und maximal, wenn sie in einer gestaffelten Anordnung stehen. Das zeigt eine attraktive, bindende Wechselwirkung zwischen der Methylgruppe und dem π -System. Da die Minima und Maxima dieser Dispersionswechselwirkung und der internen Rotation des Methanol-Monomers nicht übereinander liegen, ergibt sich die kleine Verschiebung der Torsionsbarriere zwischen Monomer und Komplex.

Die Relaxation aller Freiheitsgrade während des Abtastens der Torsionspotentialkurve ändert vor allem die übrigen intermolekularen Parameter. Insbesondere die ρ_2 - und β_2 -Schwingungen koppeln stark mit der Torsionsmode. Die erste beschreibt eine Librationsmode des Methanols um seine a -Achse, die zweite eine Biegeschwingung des Methanols relativ zum Phenol. Eine zweidimensionale Potentialenergiefläche entlang der Torsions- und Librationsmode ist in Abbildung 19.8 auf der gegenüberliegenden Seite gezeigt. Die wirkliche Torsionsschwingung ist also eine komplexe Bewegung,

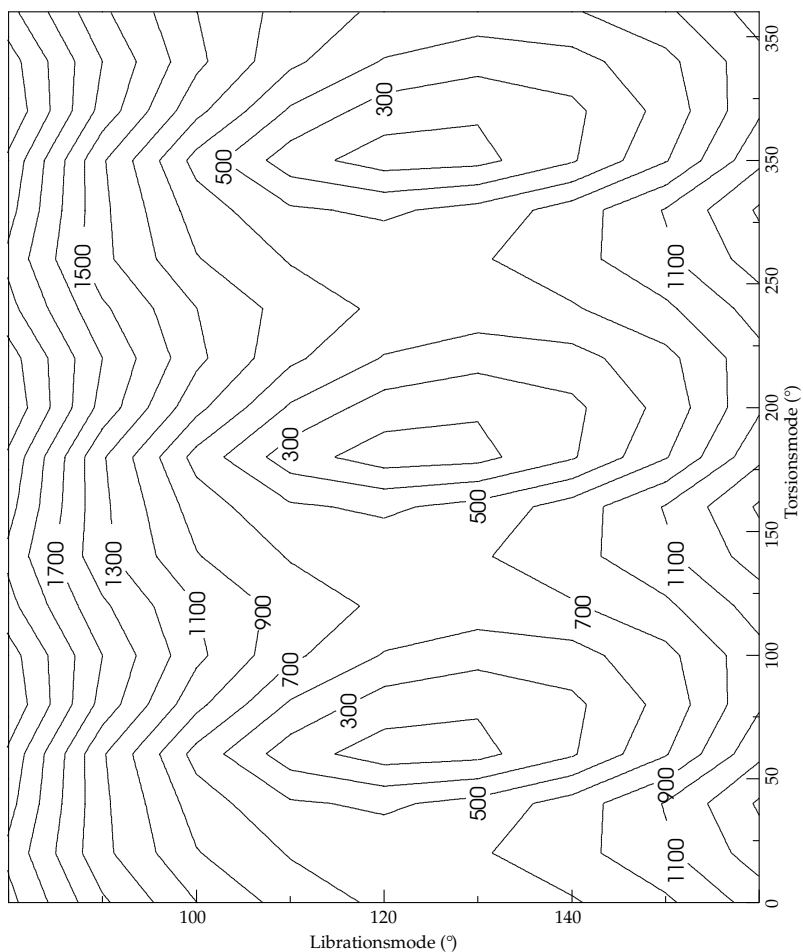


Abbildung 19.8: Zweidimensionale Potentialfläche der internen Rotation in Phenol-Methanol auf MP2-Niveau.

die mindestens an zwei weitere Normalmoden stark gekoppelt ist. Der Wert der Torsionskonstante F ist entlang des Pfades nicht konstant, das heisst F ist eine Variable des Torsionswinkels und wahrscheinlich größer als man es für eine reine interne Rotation einer Methylgruppe erwartet.

19.4 Zusammenfassung

Die Geometrie des Phenol-Methanol-Komplexes konnte durch hochauflösende Spektroskopie bestimmt werden. Die durchgeführten *ab initio*-Rechnungen sind in Übereinstimmung mit dieser Struktur. Der experimentell ermittelte O–O-Abstand dieser Struktur beträgt im Grundzustand 291 ± 6 pm und im elektronisch angeregten Zustand 278 ± 6 pm. Die C–O-Bindung des Methanols steht nahezu senkrecht zur Aromatenebene. Das bedeutet eine deutliche Abweichung von einer linearen Wasserstoffbrückenbindung, wie sie z. B. in Phenol-Wasser beobachtet wird.

Die kurze Wasserstoffbrückenbindung und die abgeknickte Struktur wird auf attraktive Dispersionswechselwirkungen zwischen der Methylgruppe und dem aromatischen π -System sowie auf die – verglichen mit Wasser stärkere – Basizität von Methanol zurückgeführt. Auch die Verkürzung der Wasserstoffbrückenbindung bei der elektronischen Anregung ist größer als in Phenol-Wasser, was durch die größere Basizität von Methanol im Vergleich zu Wasser, sowie die größere Polarisierbarkeit des π -Systems im S_1 -Zustand begründet ist.

Die Wasserstoffbrückenbindung weicht in beiden Zuständen um 14° von der Linearität ab. Die reduzierte Stabilität der Wasserstoffbrückenbindung wird durch die attraktive Dispersionswechselwirkung zwischen der Methylgruppe und dem aromatischen π -System kompensiert.

Die durchgeführten *ab initio*-Rechnungen zeigen, dass zur Beschreibung des Phenol-Methanol-Komplexes eine feine Balance zwischen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen einerseits und Dispersionswechselwirkungen andererseits nötig ist. Aus diesem Grund ist die Berücksichtigung von Elektronenkorrelation unabdingbar, was aus den schlechten Ergebnissen der Hartree-Fock- und Dichtefunktionalrechnungen, die Elektronenkorrelation nur partiell berücksichtigen, ersichtlich ist.

Die Bindungsenergie des Komplexes kann mit den *ab initio*-Rechnungen gut reproduziert werden. Die Schwingungsfrequenzen hängen jedoch stark von der verwendeten Methode und dem Basissatz ab, so dass sie nicht

zuverlässig zur Aufklärung der Struktur des Komplexes verwendet werden können.

Die experimentell bestimmte Barriere der internen Rotation beträgt im S_0 -Zustand 170 cm^{-1} und im S_1 -Zustand 146 cm^{-1} . Diese Erniedrigung bei der Anregung kann durch die erhöhte Säurestärke von Phenol im S_1 -Zustand erklärt werden, während die zu reinem Methanol vergleichsweise niedrigen Barrieren auf die Kopplung der Methyltorsion mit anderen intermolekularen Schwingungen zurückzuführen ist. Dies wird durch die berechneten Barrierenhöhen gezeigt, die keine solche drastische Erniedrigung der Barriere bei der Komplexierung ergeben. Insbesondere wird deutlich, dass die Bewegung eine komplexe vieldimensionale Schwingung ist, deren Torsionskonstante sich entlang des Pfades ändert. Die Phase dieser Barriere ist aufgrund von Dispersionswechselwirkungen leicht gegenüber der Torsion in Methanol verschoben.

Insgesamt kann also die hier bestimmte Struktur des Phenol-Methanol-Komplexes als interessantes Modellsystem mit einer Konkurrenz verschiedener Kräfte angesehen werden.

para-Cyanophenol

*Man soll keine Dummheit zweimal begehen,
die Auswahl ist schliesslich groß genug.*

JEAN-PAUL SARTRE

Die Konstitution von p-Cyanophenol (1,4-Hydroxybenzonitril) ist von Phenol und Benzonitril abgeleitet. Beide monosubstituierten „Grundkörper“ sind detailliert spektroskopisch untersucht worden. Von Phenol ist insbesondere aus Mikrowellenmessungen eine Substitutionsstruktur des Grundzustands bestimmt worden [144, 173], sowie die Geometrieänderungen bei elektronischer Anregung (siehe Kapitel 17 auf Seite 141).

Benzonitril ist mittels Mikrowellenspektroskopie [45, 57] und hochaufgelöster UV-Laserspektroskopie [101] untersucht worden. Benzonitril hat nach diesen Untersuchungen in beiden elektronischen Zuständen C_{2v} -Symmetrie, das heisst es weist eine lineare C_4-C-N -Konfiguration auf.

Bisher wurde keine Ergebnisse hochaufgelöster Spektroskopie an p-Cyanophenol veröffentlicht. Die Barriere der internen Rotation der Hydroxygruppe wurde mittels FIR-Spektroskopie und *ab initio*-Rechnungen (HF/STO-3G) zu 1490 cm^{-1} bestimmt (245 cm^{-1} größer als der in dieser Arbeit bestimmte Wert für Phenol) [181].

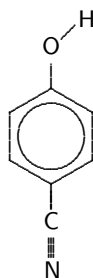


Abbildung 20.1: Struktur von p-Cyanophenol.

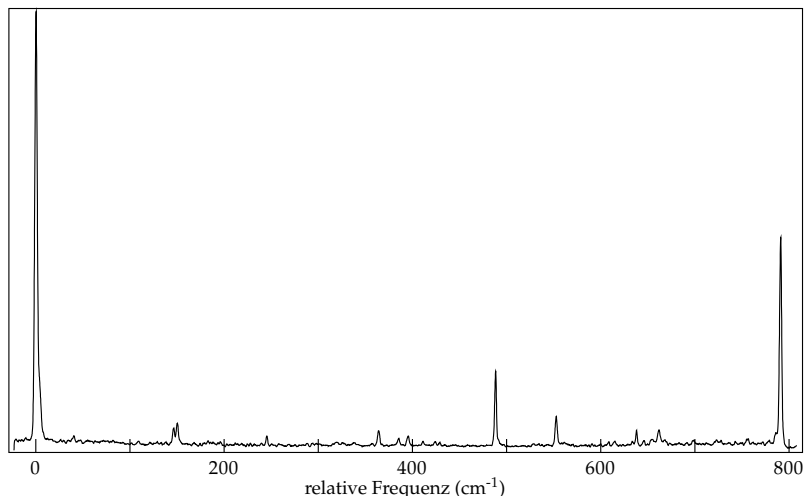


Abbildung 20.2: Schwingungsaufgelöstes $S_1 \leftarrow S_0$ -Anregungsspektrum von p-Cyanophenol relativ zum vibronischen Ursprung bei $35547,46 \text{ cm}^{-1}$ [116].

In unserer Arbeitsgruppe sind das schwingungsaufgelöste Fluoreszenzanregungsspektrum aufgenommen und dispergierte Fluoreszenzmessungen durchgeführt worden [116]. Das schwingungsaufgelöste $S_1 \leftarrow S_0$ -Anregungsspektrum ist in Abbildung 20.2 gezeigt.

20.1 Experimentelle Details

p-Cyanophenol (> 97 %) wurde von Fluka gekauft und ohne weitere Reinigung verwendet. In allen Experimenten wurde trockenes Argongas (99,999 %) als Trägergas verwendet. Die Probenvorlage wurde auf $\sim 200^\circ\text{C}$ geheizt. Der Stagnationsdruck betrug 600 mbar und das Gas wurde durch eine Quartsdüse mit 150 μm Durchmesser ins Vakuum expandiert.

Der Laser wurde mit Rhodamin 560 betrieben und in einem externen Resonator (LAS Wavetrain) in BBO frequenzverdoppelt; damit wurden 1,5–2 mW UV-Leistung erreicht.

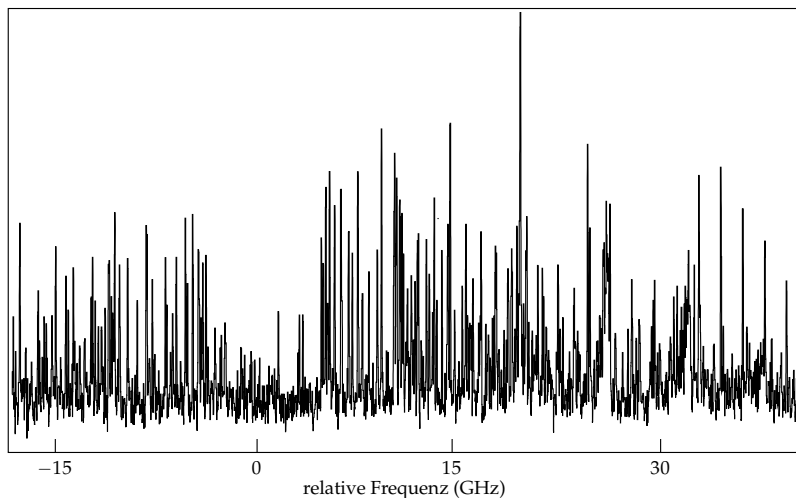


Abbildung 20.3: Hochaufgelöstes Anregungsspektrum des elektronischen Ursprungs von p-Cyanophenol bei $35547,46\text{ cm}^{-1}$ (0 auf der Abbildungsabszisse).

20.2 Ergebnisse

Das rotationsaufgelöste Spektrum von p-Cyanophenol ist in Abbildung 20.3 gezeigt. In der Analyse des Spektrums konnten 89 einzelne rovibronischen Linien zugeordnet werden. Aus der Anpassung an einen Hamiltonoperator eines starren asymmetrischen Rotors wurden die Rotationskonstanten in Tabelle 20.1 auf der nächsten Seite erhalten.

Das Spektrum konnte mit *b*-Typ Auswahlregeln vollständig angepasst werden. Die Rotationstemperatur betrug 4,0 K, das Linienprofil der einzelnen Linien ist ein Voigtprofil mit 19 MHz Gauß- und 30 MHz Lorentzbreite. Hieraus ergibt sich eine Fluoreszenzlebensdauer des angeregten Zustands von 5 ns. In Abbildung 20.4 auf der nächsten Seite ist ein vergrößerten Ausschnitt des Spektrums zusammen mit der Simulation abgebildet. Es konnte keine Aufspaltung oder asymmetrische Verbreiterung der Linien festgestellt werden, das heisst ein eventuelles Splitting der rovibronischen Linien aufgrund der internen Rotation der Hydroxygruppe ist kleiner als 15 MHz. Somit kann über die Barriere der internen Rotation der Hydroxylgruppe keine

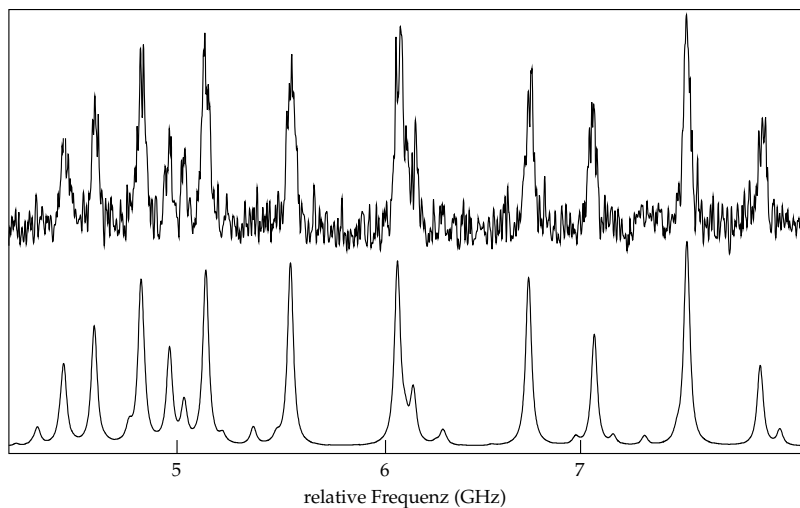


Abbildung 20.4: Ausschnitt aus dem hochauflösten Spektrum von *p*-Cyanophenol und der Simulation. Die Frequenzen sind relativ zum Ursprung bei $35547,46 \text{ cm}^{-1}$ angegeben.

Tabelle 20.1: Experimentell bestimmte Rotationskonstanten von *p*-Cyanophenol und aus *ab initio*-Rechnungen mit dem cc-pVTZ-Basissatz.

Parameter	Experiment		<i>ab initio</i>	
	S_0	S_1	S_0 (MP2)	S_1 (CIS)
A (MHz)	5611,7 (9)	5305,9 (5)	5652	5463
B (MHz)	990,1 (1)	990,3 (1)	989	1009
C (MHz)	841,7 (1)	834,9 (1)	842	852
κ	$-0,93778$ (4)	$-0,93050$ (5)		
ΔI ($\text{amu } \text{\AA}^2$)	$-0,08$ (5)	$-0,27$ (6)		
$\tilde{\nu}_0$ (cm^{-1})	35547,46 (1)			

Aussage getroffen werden, außer das die Barriere in beiden Zuständen von sehr ähnlicher Größe ist.

Bei Betrachtung der experimentellen Rotationskonstanten fällt auf, dass sich bei der elektronischen Anregung die *B*- und *C*-Konstanten nahezu nicht ändern, während die *A*-Konstante deutlich kleiner wird. Somit „reagiert“ p-Cyanophenol auf die veränderte Elektronenverteilung mit einer Expansion senkrecht zu *a*-Achse – wie es auch in Phenol beobachtet wird. Dies kann durch eine Aufweitung des aromatischen Rings und eine Kompensation entlang der *a*-Achse durch Verkürzungen der Bindungen zu den Substituenten beschrieben werden. Es gibt in diesem Molekül zwei mögliche Ursachen für solch ein Verhalten: Eine Verkürzung der C–O- oder der C–C–N-Bindungen. Auch der Vergleich mit den Ergebnissen an Phenol und Benzonitril kann keine Klarheit schaffen, da beide Moleküle bei der elektronischen Anregung ein ähnliches Verhalten zeigen – wobei sich in Benzonitril alle drei Rotationskonstanten deutlich verkleinern.

Die ermittelten Trägheitsdefekte zeigen eindeutig, dass p-Cyanophenol in beiden elektronischen Zuständen planar ist.

20.2.1 *ab initio*-RECHNUNGEN

Zum Vergleich mit den experimentellen Werten sind *ab initio*-Rechnungen zu p-Cyanophenol durchgeführt worden. In Tabelle 20.1 auf der gegenüberliegenden Seite sind die aus MP2/cc-pVTZ- und CIS/cc-pVTZ-Rechnungen erhaltenen Rotationskonstanten angegeben. Auch hier stimmen die MP2-Rechnungen gut mit den experimentellen Ergebnissen überein, während die CIS-Rechnungen erneut deutlich von den experimentellen Werten abweichen.

Betrachtet man die im experimentellen Teil beschriebene Aufweitung des Moleküls senkrecht zur *a*-Hauptträgheitsachse und die Stauchung der Substituentenbindungen, so erhält man auch aus den *ab initio*-Rechnungen wenig Aufklärung. Während sich die C–O-Bindungslängen bei der Anregung um 2–4 pm verkürzt, bleibt die C–CN-Bindungslänge konstant und die C–N-Bindungen verkürzt sich um 0–4 pm. Insgesamt scheinen beide Substituenten ähnlich auf die elektronische Anregung zu reagieren. Letztendlich werden wohl CASPT2-Rechnungen durchgeführt werden müssen, um die experimentellen Ergebnisse theoretisch reproduzieren und erklären zu können.

20.3 Zusammenfassung

Das hochaufgelöste Spektrum von *p*-Cyanophenol konnte gemessen und ausgewertet werden. Die erhaltenen Rotationskonstanten zeigen, dass *p*-Cyanophenol in beiden elektronischen Zuständen planar ist. Weiterhin ist – ebenso wie in HamiltonoperatorPhenol und Benzonitril – eine deutliche Geometrieänderung des Moleküls zu beobachten. Die durchgeführten MP2-Rechnungen stimmen gut mit dem Experiment überein, während der angeregte Zustand durch die CIS-Rechnungen nur unzureichend beschrieben wird.

ANHANG

Kurze Zusammenfassung

Auch in Wissenschaften kann man eigentlich nichts wissen.

Es will immer getan sein.

JOHANN WOLFGANG VON GOETHE

Es wurde ein neues Spektrometer zur hochauflösenden Laserspektroskopie in Molekularstrahlen aufgebaut. Mit diesem Spektrometer wird eine relative Auflösung größer 10^9 erreicht. Damit wurden die elektronischen Anregungsspektren von Indol, Phenol und p-Cyanophenol sowie deren Lösungsmittelkomplexe Indol-Argon, Indol-Wasser und Phenol-Methanol mit Rotationsauflösung gemessen. Aus der Analyse der Spektren wurden die Trägheitsparameter dieser Systeme ermittelt. Unter Zuhilfenahme von Untersuchungsergebnissen isotopensubstituierter Verbindungen und Auswertung der Einflüsse interner Rotationen auf die Gesamtrotation konnten die Strukturen dieser Systeme, insbesondere die intermolekularen Geometrien, bestimmt werden. Diese wurden mit *ab initio*-Rechnungen auf hohem Niveau verglichen.

Hochauflösende elektronische Spektroskopie erlaubt die spektrale Diskriminierung verschiedener Komplexe, da die Abstände zwischen den Absorptionsbanden – wenige Wellenzahlen bei Isotopensubstitution und bis zu hunderten Wellenzahlen bei Austausch des Lösungsmittelmoleküls oder Addition eines zusätzlichen Komplexbildungspartners – sehr viel größer sind als die Breiten der einzelnen Banden. Somit können selektiv molekulare Systeme, deren Massenzuordnungen aus REMPI-Messungen bekannt sind, untersucht werden. Dies ist ein grundlegender Vorteil gegenüber anderen rotationsauflösenden Spektroskopietechniken wie der Mikrowellen- oder der hochauflösenden Infrarotspektroskopie.

Im Indol-Monomer wurde die Kopplung der beiden niedrigsten angeregten elektronischen Zustände – 1L_a und 1L_b – beobachtet und Zuordnungen verschiedener Schwingungsbanden zu diesen beiden Zuständen getroffen. Es wurde deutliche Evidenz für einen sehr kleinen Energieabstand der

beiden Zustände gefunden, wobei der 1L_b -Zustand der niedrigere ist. Diese Ergebnisse führen hoffentlich zu einem besseren Verständnis der Eigenschaften dieses Moleküls und der Aminosäure Tryptophan, dessen Chromophor Indol darstellt.

In allen untersuchten Lösungsmittelkomplexen wird die Änderung der intermolekularen Geometrie aufgrund von Lichteinstrahlung beobachtet. Besonders stark ist dieser Effekt bei Indol-Wasser, wo im angeregten Zustand eine *qualitativ* andere Geometrie zur energetisch günstigsten Struktur wird. Aber auch in den Phenol-Methanol- und Indol-Argon-Komplexen sind deutliche Geometrieänderungen zu beobachten. Die erhaltenen experimentellen Ergebnisse werden mit *ab initio*-Rechnungen auf hohem Niveau verglichen. Diese Rechnungen stimmen im Allgemeinen gut mit den experimentellen Befunden überein. Besonders für den Phenol-Methanol-Komplex – in dem eine delikate Balance zwischen verschiedenen schwachen Wechselwirkungen besteht – zeigen sich jedoch die Grenzen der heute möglichen Rechnungen, vor allem auch der große Ressourcenbedarf.

Die vorliegende Arbeit zeigt, dass mit dem neu aufgebauten Spektrometer die Rotationsstruktur größerer molekularer Systeme aufgelöst werden kann. Mit dieser hohen Auflösung können die Geometrien solcher Systeme exakt bestimmt werden, was für ein genaues Verständnis der Funktionalität nötig ist. Mögliche Ansatzpunkte sind die Untersuchungen großer Komplexe und ihrer Isotopomere. Somit ist die Bestimmung der Komplexgeometrie sowie die Geometrieänderungen der Monomere bei der Komplexierung möglich. Mit der erreichten Auflösung können – und sollen – in Zukunft Biomoleküle untersucht werden, um das mikroskopische Verständnis biologischer Systeme und ihre Implikationen auf makroskopische Eigenschaften zu erweitern.

Danksagung

*Mensch bezahle Deine Schulden,
lang ist ja des Lebens Bahn,
und du mußt noch manchmal borgen,
wie du es so oft getan.*
HEINRICH HEINE

Ich möchte Herrn Prof. Karl Kleinermanns für die Aufnahme in den Arbeitskreis und die Betreuung meiner Arbeit danken. Er hatte immer ein offenes Ohr für Probleme aller Art und hat sich stets um ein Vorwärtsstreben und Weiterkommen gesorgt – für die Arbeit in seiner Arbeitsgruppe und darüber hinaus.

Ganz besonders möchte ich Dr. Michael Schmitt danken, der mir in jeder Situation ein hilfreicher Betreuer und guter Freund war. Sein unermüdlicher Einsatz und die unaufhörliche Unterstützung sind unvergleichlich. Seine Vielseitigkeit und Erfahrung haben jederzeit einen starken Rückhalt bedeutet. Durch seine ausgewogene, zielstrebige, aber nicht zu verbissene Arbeitsauffassung ist er mir ein gutes Vorbild.

Prof. Rainer Weinkauff möchte ich für die Übernahme des Zweitgutachten danken. Er hat die hier vorgestellten Untersuchungen schon in den letzten Jahren kritisch verfolgt und war auch jederzeit bemüht Hilfestellungen zu fachlichen und darüber hinausgehenden Problemen und Entscheidungen beizutragen.

Der gesamte Düsseldorfer Arbeitskreis hat mit Kritik und Unterstützung Anteil am Fortschritt dieser Arbeit gehabt. Insbesondere Arnim Westphal, mit dem ich zusammen unter Anleitung von Michael die HRLIF-Apparatur aufgebaut habe, und Dr. Daniel Spangenberg, der viele meiner (nicht nur mathematischen) Probleme „in der Bahn“ oder zu Hause gelöst hat. Auch allen anderen Kollegen möchte ich danken, nicht zuletzt Dr. Christoph 'Al' Jacoby und Christian Plützer, mit denen ich gerne das Büro geteilt habe. Besonders Christoph hat bei meinen Fragen scheinbar seine Liebe zur Mathematik

immer wieder neu entdeckt, was in so mancher detaillierten Ausarbeitung gemündet ist. Christiane Schauerte und Christian Ratzer haben im Rahmen ihrer Staatsexamensarbeit bzw. seines Wahlpflichtpraktikums zu dieser Arbeit beigetragen.

Die Experimente zu Indol und Indolkomplexen sind in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Prof. David W. Pratt in Pittsburgh durchgeführt worden. David und Timothy M. Korter haben maßgeblich zu diesen Arbeiten beigetragen. Dr. Wayne E. Sinclair und Dr. Jason Ribblett haben mir während meiner Aufenthalte in Pittsburgh mit Rat und Tat bezüglich der Apparatur zur Seite gestanden. Tim hat diese Messungen später weitergeführt, und aus der Zusammenarbeit ist eine gute Freundschaft geworden. David war auch aus der Ferne immer ein offener und weiser Ratgeber.

Ich möchte auch allen nichtwissenschaftlichen Angestellten im Institut und den Werkstätten danken. Insbesondere Klaus Kelbert hat noch aus allen Problemen eine Elektronik gebastelt und Klaus-Peter Werner wusste immer, wie die kleinen alltäglichen Probleme am Rande zu lösen sind.

Dr. Leo Meerts hat bei jedem Zusammentreffen nützliche Kritik und nette Worte gehabt, die häufig zu einer Erweiterung meines Verständnisses geführt haben.

Prof. Wolfgang Stahl hat uns freundlicherweise die unveröffentlichten Mikrowellenmessungen zu Phenol-Methanol zur Verfügung gestellt.

Das USENET war eine schier unerschöpfliche Wissensquelle für die technischen Probleme am Rande der Wissenschaft. Insbesondere die Diskussionsgruppen `news:comp.text.tex` und `news:de.comp.text.tex` bezüglich des $\text{\LaTeX}$ 2_ε-Satzsystems, sowie die verschiedenen Emaillisten zu *Real-Time-Linux* waren unbezahlbar.

Meine Eltern und mein Bruder Peter haben mich in vielfältiger Weise unaufhörlich unterstützt.

Zum guten Schluß möchte ich von ganzem Herzen meiner Freundin Astrid Michels danken, die mich und meine Arbeit immer unterstützt hat. Ohne ihre Rücksicht und Anteilnahme wäre diese Arbeit nicht entstanden. Aber auch ihre Neugierde, die kritischen Fragen und Ausführungen zu den durchgeführten Arbeiten waren sehr wertvoll.

Michael Schmitt und Daniel Spangenberg haben die gesamte Arbeit korrekturegelesen, Astrid Michels und Christian Plützer einzelne Kapitel. Ich bin ihnen für viele hilfreiche Verbesserungsvorschläge sehr dankbar. Alle verbleibenden Fehler und Unklarheiten sind natürlich mir selber zuzuschreiben.

Zu den Epigraphen

KAPITEL 1 — Aus Faust: Der Tragödie erster Teil von Johann Wolfgang von Goethe. 1. Akt, 1. Szene:

Habe nun, ach! Philosophie,
Juristerei und Medizin,
Und leider auch Theologie
Durchaus studiert, mit heißem Bemühn.
Da steh ich nun, ich armer Tor!
Und bin so klug als wie zuvor;
Heiße Magister, heiße Doktor gar
Und ziehe schon an die zehen Jahr
Herauf, herab und quer und krumm
Meine Schüler an der Nase herum-
Und sehe, daß wir nichts wissen können!
...

KAPITEL 3 — Aus einem frühen Buch zu Molekularstrahlen [210, S. 6].

KAPITEL 4 — Sagt Horatio, Freund von Hamlet. In Shakespeares *Hamlet*, Erster Aufzug, 1. Szene.

KAPITEL 5 — Jean Untermeyer: *Albert Einstein: Creator and Rebel*, 1973, Seite 193.

KAPITEL 7 — Die Herkunft dieses Zitats ist nicht geklärt. [127] Viele schreiben es dem Architekten Mies van der Rohe zu. Es gibt nur eine Referenz, [28] er soll es aber häufig im Unterricht verwendet haben. Angeblich soll Flaubert „Le bon Dieu est dans le détail.“ geschrieben haben, [172, S. v] aber das Zitat kann nicht in seinen Veröffentlichungen gefunden werden. Die ältesten belegten Erwähnungen schreiben das Zitat dem Renaissancehistoriker Aby

Warburg zu, der die Phrase „Der liebe Gott steckt im Detail“ als Motto einer Seminarserie an der Hamburger Universität im Herbst 1925 verwendet hat. [84, S. 13, 14, 229]

KAPITEL 8 — Aus *Das Urteil*, einer Geschichte von Franz Kafka an Fräulein Felice B.

KAPITEL 12 — *Nature* 257 (1975), 362. Vergleiche den Epigraphen zu Kapitel 5.

KAPITEL 13 — Aus seinem Vorwort zu *Vom Sinn und Nutzen der Wissenschaft*. In Richard P. Feynman: *Kümmert Sie was andere Leute denken?* [74, Seite 232].

KAPITEL 14 — Aus *The essential Calvin and Hobbes* von Bill Watterson, 1995, Seite 32.

KAPITEL 15 — Aus einem Gespräch von Werner Koch und Heinrich Böll im Juli 1979. Böll: *Und der Rhein nicht? Der ist ja auch noch da. Der ist weder museal noch mumifiziert, nur schmutzig und immer schmutziger. Aber das nimmt ihm seine Größe nicht. Wir müssen uns auch daran gewöhnen, daß Größe und Schmutz keine Widersprüche sind. Wir sehen ja immer nur aubere Größen, frisch gebügelt und so weiter.* [29, Seite 234].

KAPITEL 17 — Aus *Die Kunst, Recht zu behalten*. Schopenhauer beantwortet die Frage mit der „natürlichen Schlechtigkeit des menschlichen Geschlechts“.

INDEX — Nach einem Sears & Roebuck-Katalog von 1897.

Eigene Veröffentlichungen

Buchbeiträge

1. Jochen Küpper und David Schleef: Accessing Hardware from Real-Time Linux. In *Real-Time Linux Systems*, Hrsg. Philip N. Daly. et al. O'Reilly & Associates, Cambridge, MA, 2000. *eingereicht*.

Artikel

1. Timothy M. Korter, David W. Pratt und Jochen Küpper: Indole(H_2O) in the Gas Phase. Structures, Barriers to internal Motion, and $S_1 \leftarrow S_0$ Transition Moment Orientation. Solvent Reorganization in the Electronically Excited State. *J. Phys. Chem.* **103** (1998), 7211.
2. Timothy M. Korter, Jochen Küpper und David W. Pratt: Optically induced changes in the structure of a van der Waals complex. Three dimensional axis tilting in the $S_1 \leftarrow S_0$ electronic spectrum of indole-*Ar. J. Chem. Phys.* **111** (1999), 3946.
3. Michael Schmitt, Jochen Küpper, Daniel Spangenberg und Arnim Westphal: Determination of the structures and barriers to hindered internal rotation of the phenol-methanol cluster in the S_0 and S_1 state. *Chem. Phys.* **254** (2000), 349.
4. Jochen Küpper, Arnim Westphal und Michael Schmitt: The structure of the binary phenol-methanol cluster. A comparison of experiment and ab initio theory. *Chem. Phys.* **263** (2000), 41.
5. Philip N. Daly, T. J. Mahoney und Jochen Küpper: RTLD OC $\text{\LaTeX} 2_{\epsilon}$ Template and Style file. In *Real-Time Linux Documentation Project*, Band 1 (2000), Hrsg. Phil N. Daly und Jochen Küpper. Real-Time Linux Community Press. <http://www.realtimelinux.org/documentation/rtldoc.pdf>.

6. Jochen Küpper: The Serial Port Driver of Real-Time Linux. In *Real-Time Linux Documentation Project*, Band 1 (2000), Hrsg. Phil N. Daly und Jochen Küpper. Real-Time Linux Community Press. http://www.realtimelinux.org/documentation/rt_com.pdf

Vorträge

1. High resolution electronic spectroscopy of indole and indole(H_2O) in a molecular beam: Evidence for 1L_a and 1L_b state mixing. *52nd International Symposium on Molecular Spectroscopy*, Columbus, OH, USA, 1997.
2. Hochaufgelöste elektronische Spektroskopie von Indol(Ar) - Struktur und elektronische Eigenschaften, *Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft*, Konstanz, 1998.
3. Rotationsaufgelöste elektronische Spektroskopie an Indol(H_2O) - Lösungsmittelumorientierung bei elektronischer Anregung, *Abschlußtagung des DFG Schwerpunktprogramms Molekulare Cluster*, Niederpöcking, 1998.
4. Rotationally resolved electronic spectroscopy of medium sized aromatic molecules. *53rd International Symposium on Molecular Spectroscopy*, Columbus, OH, USA, 1998.
5. Rotationsaufgelöste elektronische Spektroskopie von p-Kresol. *Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft*, Heidelberg, 1999.
6. High Resolution Electronic Spectroscopy of Phenol-Methanol. *54th International Symposium on Molecular Spectroscopy*, Columbus, OH, Juni 1999.
7. Reliable Data Acquisition - Spectroscopy with Real-Time Linux. *54th International Symposium on Molecular Spectroscopy*, Columbus, OH, 1999.
8. Structure and Molecular Dynamics of the Hydrogen-Bonded Phenol-Methanol Complex from High Resolution Spectroscopy and *Ab Initio* Theory. *55th International Symposium on Molecular Spectroscopy*, Columbus, OH, 2000.

Poster

1. Jochen Küpper und David W. Pratt: Hochaufgelöste Laserspektroskopie von Schwingungsbanden des Indols. 96. *Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft*, Darmstadt, 1997.
2. Jochen Küpper, Timothy M. Korter und David W. Pratt: Hochaufgelöste elektronische Spektroskopie von Indol(Ar) - Struktur und elektronische Eigenschaften. 97. *Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft*, Münster, 1998.

Literaturverzeichnis

Ich weiß, daß ich nichts weiß.

SOKRATES

- [1] H. Abe, N. Mikami und M. Ito, *J. Phys. Chem.* **86** (1982), 1768.
- [2] H. Abe, N. Mikami, M. Ito und Y. Udagawa, *J. Phys. Chem.* **86** (1982), 2567.
- [3] S. Abousahl, M. Gourma und M. Bickel, *Nucl. Inst. & Meth. in Phys. Res.* **A395** (1997), 231.
- [4] B. Albinsson, M. Kubista, B. Nordén und E.W. Thulstrup, *J. Phys. Chem.* **93** (1989), 6646.
- [5] B. Albinsson und B. Nordén, *J. Phys. Chem.* **96** (1992), 6204.
- [6] H.C. Allen und P.C. Cross: *Molecular Vib-Rotors*. Wiley, New York, 1963.
- [7] E. Anderson, Z. Bai, C. Bischof, S. Blackford, J. Demmel, J. Dongarra, J. Du Croz, A. Greenbaum, S. Hammarling, A. McKenney und D. Sørensen: *LAPACK Users' Guide*. 3. Auflage. Society for Industrial and Applied Mathematics, Philadelphia, PA, USA, 1999.
- [8] S. Arnold und M. Sulkes, *J. Phys. Chem.* **96** (1992), 4768.
- [9] H. Ashkenas und F.S. Sherman: *Rarefied Gas Dynamics, 4th Symposium Vol. II*. Academic Press, 1966.
- [10] H. Auterhoff, J. Knabe und H.D. Höltje: *Lehrbuch der Pharmazeutischen Chemie*. 13. Auflage. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart, 1994.
- [11] D. Bahat, O. Cheshnovsky, U. Even und Y. Magen, *J. Phys. Chem.* **91** (1987), 2460.

- [12] M. Barabanov: *RT-Linux*. Department of Computer Science, New Mexico Institute of Mining and Technology, Diplomarbeit, Juni 1997.
- [13] M. Barabanov und V. Yodaiken, *Linux Journal* (1996).
- [14] M. Barabanov und V. Yodaiken, *Linux Journal* **35** (1997).
- [15] T.L.O. Barstis, L.I. Grace, T.M. Dunn und D.L. Lubman, *J. Phys. Chem.* **97** (1993), 5820.
- [16] A.D. Becke, *Phys. Rev. A* **38** (1988), 3098.
- [17] H. Beijerinck und N. Verster, *Physica* **111C** (1981), 327.
- [18] G. Berden, W.L. Meerts und E. Jalviste, *J. Chem. Phys.* **103** (1995), 9596.
- [19] G. Berden, W.L. Meerts, M. Schmitt und K. Kleinermauns, *J. Chem. Phys.* **104** (1996), 972.
- [20] P.F. Bernath: *Spectra of Atoms and Molecules*. Oxford University Press, New York, 1995.
- [21] R. Bersohn, U. Even und J. Jortner, *J. Chem. Phys.* **80** (1984), 1050.
- [22] E. Bianchi, L. Dozio und P. Mantegazza. *Real-Time Application Interface*. <http://www.rtai.org>, 2000.
- [23] G.A. Bickel, D.R. Demmer, E.A. Outhouse und S.C. Wallace, *J. Chem. Phys.* **91** (1989), 6013.
- [24] F.W. Birss und D.A. Ramsey, *Comp. Phys. Comm.* **38** (1984), 83. ASY-ROT.
- [25] H.D. Bist, J.C.D. Brand und D.R. Williams, *J. Mol. Spec.* **21** (1966), 76.
- [26] H.D. Bist, J.C.D. Brand und D.R. Williams, *J. Mol. Spec.* **24** (1967), 413.
- [27] H.D. Bist, J.C.D. Brand und D.R. Williams, *J. Mol. Spec.* **24** (1967), 402.
- [28] P. Blake, *Architecture Forum* **108** (1958), 126.
- [29] V. Böll, Herausgeber. *Heinrich Böll und Köln*. 2. Auflage. Kiepenheuer & Witsch, Köln, 1998.

-
- [30] D. Böhm, F. von Moers, J. Kändler und A. Hese, *Appl. Phys. B* **44** (1987), 189.
- [31] S.F. Boys und F. Bernardi, *Mol. Phys.* **19** (1970), 553.
- [32] R.N. Bracewell: *The Fourier Transform and its Applications*. 2. Auflage. McGraw-Hill, New York, 1986.
- [33] S. Brandt: *Datenanalyse*. 4. Auflage. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, 1999.
- [34] J.E. Braun, T.L. Grebner und H.J. Neusser, *J. Phys. Chem. A* **102** (1998), 3273.
- [35] M. Brieger, H. Büsener, A. Hese, F. von Moers und A. Renn, *Opt. Commun.* **38** (1981), 423.
- [36] E.O. Brigham: *Schnelle Fourier-Transformation*. Oldenbourg, München, 1982.
- [37] P.R. Bunker und P. Jensen: *Molecular Symmetry and Spectroscopy*. 2. Auflage. NRC Research Press, Ottawa, Ontario, Canada, 1998.
- [38] T. Butz: *Fouriertransformation für Fußgänger*. Teubner, Stuttgart, 1998.
- [39] P.R. Callis. In *Methods in Enzymology*, herausgegeben von L. Brand und M. L. Johnson, Band 278. Academic Press, San Diego, CA (1997), Seiten 113–150.
- [40] P.R. Callis und B.K. Burgess, *J. Phys. Chem. B* **101** (1997), 9429.
- [41] P.R. Callis, J.T. Vivian und L.S. Slater, *Chem. Phys. Lett.* **244** (1995), 53.
- [42] W. Caminati und S. di Bernardo, *J. Mol. Struct.* **240** (1990), 253.
- [43] R. Campargue, *Entropie* **30** (1969), 15.
- [44] J.R. Carney, F.C. Hagemeister und T.S. Zwier, *J. Chem. Phys.* **108** (1998), 3379.
- [45] J. Casado, L. Nygaard und G.O. Sørensen, *J. Mol. Struct.* **8** (1971), 211.

- [46] C.T. Chang, C.Y. Wu, A.R. Muirhead und J.R. Lombardi, *Photochem. Photobiol.* **19** (1974), 347.
- [47] H.R. Christen und F. Vögtle: *Organische Chemie*, Band 2. Otto Salle Verlag GmbH, Verlag Sauerländer AG, Frankfurt am Main, Aarau, 1990.
- [48] J. Christoffersen, J.M. Hollas und G.H. Kirby, *Proc. Roy. Soc. A.* **307** (1968), 97.
- [49] N.D. Coggeshall, *J. Am. Chem. Soc.* **69** (1947), 1620.
- [50] L.L. Connell, T.C. Corcoran, P.W. Joireman und P. Felker, *Chem. Phys. Lett.* **166** (1990), 510.
- [51] J.W. Cooley und J.W. Tukey, *Mathematics of Computation* **19** (1965), 297.
- [52] G.A. Cordell: *Introduction to Alkaloids*. Wiley-Interscience, New York, 1981.
- [53] E. Cordes, O. Dopfer, T.G. Wright und K. Müller-Dethlefs, *J. Phys. Chem.* **97** (1993), 7471.
- [54] A. Courty, M. Mons, B. Dimicoli, F. Piuze, V. Brenner und P. Millié, *J. Phys. Chem. A* **102** (1998), 4890.
- [55] D. Creed, *Photochem. Photobiol.* **39** (1984), 537.
- [56] A. Crepin und A. Tramer, *Chem. Phys.* **156** (1991), 281.
- [57] U. Dahmen, W. Stahl und H. Dreizler, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **98** (1994), 970.
- [58] D.R. Dalton: *The Alkaloids: the Fundamental Chemistry*. Dekker, New York, 1979.
- [59] G.C. Danielson und C. Lanczos, *J. Franklin Inst.* **233** (1942), 365.
- [60] F.C. DeLucia, P. Helminger, R.L. Cook und W. Gordy, *Phys. Rev. A* **5** (1972), 487.
- [61] A.P. Demchenko: *Ultraviolet Spectroscopy of Proteins*. Springer, Berlin, 1886.

- [62] W. Demtröder: *Laserspektroskopie*. 3. Auflage. Springer, Berlin, 1993.
- [63] NORM DIN 44300, 1985.
- [64] S.N. Dobryakov und Y.S. Lebedev, *Sov. Phys. Doklady* **13** (1969), 873.
- [65] J. Dongarra, J. du Croz, S. Hammarling und R.J. Hanson, *ACM Trans. Math. Softw.* **14** (1988), 18.
- [66] J. Dongarra, J. du Croz, S. Hammarling und R.J. Hanson, *ACM Trans. Math. Softw.* **14** (1988), 1.
- [67] J. Dongarra, J. du Croz, S. Hammarling und R.J. Hanson, *ACM Trans. Math. Softw.* **16** (1990), 1.
- [68] J. Dongarra, J. du Croz, S. Hammarling und R.J. Hanson, *ACM Trans. Math. Softw.* **16** (1990), 18.
- [69] O. Dopfer und K. Müller-Dethlefs, *J. Chem. Phys.* **101** (1994), 8508.
- [70] T. Droz, T. Bürgi und S. Leutwyler, *J. Chem. Phys.* **103** (1995), 4035.
- [71] T. Ebata, M. Furukawa, T. Suzuki und M. Ito, *J. Opt. Soc. Am. B* **7** (1990), 1890.
- [72] C. Eckart, *Phys. Rev.* **47** (1935), 552.
- [73] W.H. Fang, *J. Chem. Phys.* **111** (1999), 5361.
- [74] R.P. Feynman: *Kümmert Sie was andere Leute denken?* 2. Auflage. Piper, München, 1998.
- [75] *Fastest Fourier Transform in the West*. <http://www.fftw.org>, 2000.
- [76] H. Forest und B.P. Dailey, *J. Chem. Phys.* **45** (1966), 1736.
- [77] G.T. Fraser, F.J. Lovas und R.D. Suenram, *J. Mol. Spec.* **167** (1994), 231.
- [78] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, V.G. Zakrzewski, J.A. Montgomery, Jr., R.E. Stratmann, J.C. Burant, S. Dapprich, J.M. Millam, A.D. Daniels, K.N. Kudin, M.C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi,

- B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G.A. Petersson, P.Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J. Cioslowski, J.V. Ortiz, A.G. Baboul, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E.S. Replogle und J.A. Pople. *Gaussian 98, Revision A.7*. Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1998.
- [79] M. Gerhards, K. Beckmann und K. Kleinermanns, *Zeitschr. f. Phys. D* **29** (1994), 223.
- [80] M. Gerhards, M. Schmitt, K. Kleinermanns und W. Stahl, *J. Chem. Phys.* **104** (1996), 967.
- [81] M.C.L. Gerry, R.M. Lees und G. Winnewisser, *J. Mol. Spec.* **61** (1976), 231.
- [82] S. Gerstenkorn und P. Luc: *Atlas du spectre d'absorption de la molécule d'iode 14800 - 20000 cm⁻¹*. CNRS, Paris, 1986.
- [83] T.L. Gilchrist: *Heterocyclenchemie*. VCH, Weinheim, Germany, 1992.
- [84] E.H. Gombrich: *Aby Warburg : eine intellektuelle Biographie*. Europ. Verl.-Anst. Hamburg, 1992.
- [85] N. Gonohe, H. Abe, N. Mikami und M. Ito, *J. Phys. Chem.* **89** (1985), 3642.
- [86] W. Gordy und R.L. Cook: *Microwave Molecular Spectra*. 3. Auflage. Wiley, New York, 1984.
- [87] G. Gowan: *Statistical Data Analysis*. Oxford University Press, Oxford u.a., 1998.
- [88] U. Gudladt: *Mikrowellenspektroskopische Untersuchungen des Komplexes Phenol-Methanol*. Kiel, Christian Albrechts Universität, Diplomarbeit, 1996.
- [89] J. Hager, M.I. Ivancov, M.A. Smith und S.C. Wallace, *Chem. Phys.* **105** (1986), 397.

- [90] J.W. Hager und S.C. Wallace, *J. Phys. Chem.* **87** (1983), 2121.
- [91] R.M. Hainer, P.C. Cross und G.W. King, *J. Chem. Phys.* **17** (1949), 826.
- [92] T.W. Hänsch und B. Couillaud, *Opt. Commun.* **35** (1980), 441.
- [93] D.C. Harris und M.D. Bertolucci: *Symmetry and Spectroscopy — An Introduction to Vibrational and Electronic Spectroscopy*. Dover Publications, New York, 1989.
- [94] G.V. Hartland, B.F. Henson, V.A. Ventura und P.M. Felker, *J. Phys. Chem.* **96** (1992), 1164.
- [95] C.A. Haynam, D.V. Brumbaugh und D.H. Levy, *J. Chem. Phys.* **81** (1984), 2282.
- [96] A. Held, B.B. Champagne und D.W. Pratt, *J. Chem. Phys.* **95** (1991), 8732.
- [97] R.M. Helm, M. Clara, T.L. Grebner und H.J. Neusser, *J. Phys. Chem.* **102** (1998), 3268.
- [98] R.M. Helm, M. Clara, T.L. Grebner und H.J. Neusser, *J. Phys. Chem. A* **102** (1998), 3268.
- [99] R.M. Helm und H.J. Neusser, *Chem. Phys.* **239** (1998), 33.
- [100] R.M. Helm und H.J. Neusser, *Chem. Phys.* **239** (1998), 33.
- [101] R.M. Helm, H.P. Vogel und H.J. Neusser, *Chem. Phys. Lett.* **270** (1997), 285.
- [102] R.M. Helm, H.P. Vogel und H.J. Neusser, *J. Chem. Phys.* **108** (1998), 4496.
- [103] D.R. Herschbach, *J. Chem. Phys.* **31** (1959), 91.
- [104] G. Herzberg: *Molecular Spectra and Molecular Structure, III. Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules*. van Nostrand Reinhold Company, New York, 1966.
- [105] M.F. Hineman, D.F. Kelley und E.R. Bernstein, *J. Chem. Phys.* **99** (1993), 4533.

- [106] J.M. Hollas: *High Resolution Spectroscopy*. Butterworth & Co Publishers, London, 1982.
- [107] J.M. Hollas: *High Resolution Spectroscopy*. 2. Auflage. Wiley, Chichester, 1982.
- [108] J.T. Hougen und J.K.G. Watson, *Can. J. Phys.* **43** (1965), 298.
- [109] Y. Huang und M. Sulkes, *J. Phys. Chem.* **100** (1996), 16479.
- [110] T.R. Huet, M. Godefroit und M. Herman, *J. Mol. Spec.* **144** (1990), 32.
- [111] J. Humlíček, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **21** (1979), 309.
- [112] J. Humlíček, *Scripta Fac. Sci. Nat. Univ. Purk. Brun.* **11** (1981), 241.
- [113] J. Humlíček, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **27** (1982), 437.
- [114] J. Humlíček und V. Kapička, *Folia Fac. Sci. Nat. Univ. Purk. Brun. Physica* **29** (1979), 5.
- [115] S.J. Humphrey und D.W. Pratt, *J. Chem. Phys.* **104** (1996), 8332.
- [116] P. Imhof: Düsseldorf, Heinrich-Heine-Universität, Math. Nat. Fakultät, Dissertation. In Vorbereitung.
- [117] P. Imhof, W. Roth, C. Janzen, D. Spangenberg und K. Kleinermanns, *Chem. Phys.* **242** (1999), 141.
- [118] P. Imhof, W. Roth, C. Janzen, D. Spangenberg und K. Kleinermanns, *Chem. Phys.* **242** (1999), 153.
- [119] M. Ito, *J. Mol. Spec.* **4** (1960), 106.
- [120] M. Ito, *J. Mol. Spec.* **4** (1960), 125.
- [121] C. Jacoby, W. Roth, M. Schmitt, C. Janzen, D. Spangenberg und K. Kleinermanns, *J. Phys. Chem. A* **102** (1998), 4471.
- [122] C. Janzen: *Spektroskopische Strukturaufklärung der wasserstoffbrückengebundenen Cluster von Phenol mit Wasser, Ameisensäure und Essigsäure*. Düsseldorf, Heinrich-Heine-Universität, Math. Nat. Fakultät, Dissertation, 2000.

-
- [123] C. Janzen, D. Spangenberg, W. Roth und K. Kleineremanns, *J. Chem. Phys.* **110** (1999), 9898.
- [124] D.M. Jonas, X. Yang und A.M. Wodtke, *J. Chem. Phys.* **97** (1992), 2284.
- [125] E.R.T. Kerstel, M. Becucci, G. Pietraperzia und E. Castellucci, *Chem. Phys.* **199** (1995), 263.
- [126] G.W. King, R.M. Hainer und P.C. Cross, *J. Chem. Phys.* **11** (1943), 27.
- [127] D.E. Knuth, T. Larrabee und P.M. Roberts: *Mathematical Writing*, 1987.
- [128] T. Kojima, *J. Phys. Soc. Jpn.* **15** (1960), 284.
- [129] S.V. Konev: *Fluorescence and Phosphorescence of Proteins and Nucleic Acids*. Plenum, New York, 1967.
- [130] T.M. Korter, D.W. Pratt und J. Küpper, *J. Phys. Chem. A* **102** (1998), 7211.
- [131] J. Küpper und D. Schleef: *Real-Time Linux Systems*. O'Reilly, Cambridge, 2000. In Vorbereitung.
- [132] J. Kraitichman, *Amer. J. Phys.* **21** (1953), 17.
- [133] C.M. Krishna und K.G. Shin: *Real-Time Systems*. The McGraw-Hill Companies, Inc., New York, 1997.
- [134] H.W. Kroto: *Molecular Rotation Spectra*. Dover Publications, Inc., New York, 1975.
- [135] KU Real-Time Linux. <http://hegel.ittc.ukans.edu/projects/kurt/>, 2000.
- [136] M. Kuntz, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **57** (1997), 819.
- [137] J. Küpper: *Rotationsaufgelöste Laserspektroskopie von Schwingungsbanden des Indols*. Düsseldorf, Heinrich-Heine-Universität, Institut für Physikalische Chemie, Diplomarbeit, 1996.
- [138] J. Küpper. In *Real-Time Linux Documentation Project*, herausgegeben von P. N. Daly und J. Küpper, Band 1. Real-Time Linux Community Press (2000), .

- [139] J. Küpper, A. Westphal und M. Schmitt, In preparation.
- [140] J. Küpper, A. Westphal und M. Schmitt, *Chem. Phys.* (2000). Accepted for publication.
- [141] LabVIEW. <http://www.natinst.com/labview/>, 2000.
- [142] H. Lami und N. Glasser, *J. Chem. Phys.* **84** (1986), 597.
- [143] L.D. Landau und E.M. Lifshitz: *Quantum Mechanics - Nonrelativistic Theory*. 2. Auflage. Pergamon Press, 1965.
- [144] N.W. Larsen, *J. Mol. Struct.* **51** (1979), 175.
- [145] C.L. Lawson, R.J. Hanson, D.R. Kincaid und F.T. Krogh, *ACM Trans. Math. Softw.* **5** (1979), 324.
- [146] C.L. Lawson, R.J. Hanson, D.R. Kincaid und F.T. Krogh, *ACM Trans. Math. Softw.* **5** (1979), 308.
- [147] C. Lee, W. Yang und R. Parr, *Phys. Rev. B* **37** (1988), 785.
- [148] C.C. Lin und J.D. Swalen, *Rev. Mod. Phys.* **31** (1959), 841.
- [149] *Linux-Lab-Project*. <http://www.llp-fu-berlin.de>, 2000.
- [150] R.J. Lipert, G. Bermudez und S.D. Colson, *J. Phys. Chem.* **92** (1988), 3801.
- [151] R.J. Lipert und S.D. Colson, *J. Chem. Phys.* **89** (1988), 4579.
- [152] R.J. Lipert und S.D. Colson, *J. Phys. Chem.* **93** (1989), 135.
- [153] R.J. Lipert und S.D. Colson, *J. Phys. Chem.* **93** (1989), 3894.
- [154] H.C. Longuet-Higgins, *Mol. Phys.* **6** (1963), 445.
- [155] F.J. Lovas, S.P. Belov, M.Y. Tretyakov, W. Stahl und R.D. Suenram, *J. Mol. Spec.* **170** (1995), 478.
- [156] W.A. Majewski und L.W. Meerts, *J. Mol. Spec.* **104** (1984), 271.
- [157] W.A. Majewski, D.F. Plusquellic und D.W. Pratt, *J. Chem. Phys.* **90** (1989), 1362.

- [158] A. Mani und J.R. Lombardi, *J. Mol. Spec.* **31** (1969), 308.
- [159] N. Mataga und T. Kubota: *Molecular Interactions and Electronic Spectra*. Dekker, New York, USA, 1970.
- [160] E. Mathier, D. Welti, A. Bauder und H.H. Günthard, *J. Mol. Spec.* **37** (1971), 63.
- [161] J.L. McHale: *Molecular Spectroscopy*. Prentice-Hall, New York, USA, 1998.
- [162] N. Mikami, A. Okabe und I. Suzuki, *J. Phys. Chem.* **92** (1988), 1858.
- [163] T. Montoro, C. Jouvet, A. Lopez-Camillo und B. Soep, *J. Phys. Chem.* **87** (1983), 3582.
- [164] P.L. Muiño und P.R. Callis, *Chem. Phys. Lett.* **222** (1994), 156.
- [165] H. Murphy und D. Miller, *J. Phys. Chem.* **88** (1984), 4474.
- [166] J.N. Murrell: *The Theory of the Electronic Spectra of Organic Molecules*. Chapman and Hall, London, 1971.
- [167] J.A. Nelder und R. Mead, *Comput. J.* **7** (1965), 308.
- [168] Elektronisches Softwarearchiv NetLib. <http://www.netlib.org>, 2000.
- [169] Y. Nibu, H. Abe, N. Mikami und M. Ito, *J. Phys. Chem.* **87** (1983), 3898.
- [170] M.J. Ondrechen, Z. Berkovich-Yellin und J. Jortner, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981), 6586.
- [171] I. Özkan, *J. Mol. Spec.* **139** (1990), 147.
- [172] E. Panofsky: *Meaning in the Visual Arts*. New York, 1955.
- [173] T. Pedersen, N.W. Larsen und L. Nygaard, *J. Mol. Struct.* **4** (1969), 59.
- [174] C. Peng, P.Y. Ayala, H.B. Schlegel und M.J. Frisch, *J. Comp. Chem.* **17** (1996), 49.
- [175] C. Peng und H.B. Schlegel, *Israel J. Chem.* **33** (1994), 449.
- [176] L.A. Philips und D.H. Levy, *J. Chem. Phys.* **85** (1986), 1327.

- [177] J.R. Platt, *J. Chem. Phys.* **17** (1949), 484.
- [178] J.R. Platt, *J. Chem. Phys.* **19** (1951), 101.
- [179] D.F. Plusquellic und D.W. Pratt, *J. Chem. Phys.* **97** (1992), 8970.
- [180] D.W. Pratt. In *Annual Review of Physical Chemistry*, herausgegeben von H. L. Strauss, G. T. Babcock und S. L. Leone, Band 49. Annual Reviews, Palo Alto, CA (1998), Seite 481.
- [181] L. Radom, W.J. Hehre, J.A. Pople, G.L. Carlson und W.G. Fatley, *J. C. S. Chem. Comm.* (1972), 308.
- [182] B.S. Ray, *Zeitschr. f. Phys.* **78** (1932), 74.
- [183] *Real-Time Linux*. <http://www.rtlinux.org>, 2000.
- [184] *Real-Time Linux manual*. <http://www.rtlinux.org/documentation>, 1999.
- [185] *Resource-Kernel Linux*. <http://www.cs.cmu.edu/~rtmach/>, 2000.
- [186] T.R. Rizzo, Y.D. Park, L.A. Peteanu und D.H. Levy, *J. Chem. Phys.* **84** (1986), 2534.
- [187] J. Ross, Herausgeber. *Molecular Beams*. Advances in Chemical Physics. Interscience Publishers, New York, London, Sydney, 1966.
- [188] A. Rubini: *Linux Gerätetreiber*. O'Reilly, Köln, 1998.
- [189] A.J. Ruggiero, D.C. Todd und G.R. Fleming, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990), 1003.
- [190] D.M. Sammeth, S. Yan, L.H. Spangler und P.R. Callis, *J. Phys. Chem.* **94** (1990), 7340.
- [191] C. Schauerte: *Korrelationsgestützte Verfahren zur automatisierten Auswertung von Spektren*. Düsseldorf, Heinrich-Heine-Universität, Hausarbeit zum Staatsexamen, 1999.
- [192] A. Schiefke, C. Deusen, C. Jacoby, M. Gerhards, M. Schmitt, K. Kleiner-manns und P. Hering, *J. Chem. Phys.* **102** (1995), 9197.

- [193] M. Schmitt, C. Jacoby, M. Gerhards, C. Unterberg, W. Roth und K. Kleiner-mannns, *J. Chem. Phys.* **113** (2000), 2995.
- [194] M. Schmitt, C. Jacoby und K. Kleiner-mannns, *J. Chem. Phys.* **108** (1998), 4486.
- [195] M. Schmitt, J. Küpper, D. Spangenberg und A. Westphal, *Chem. Phys.* **254** (2000), 349.
- [196] M. Schmitt, H. Müller, U. Henrichs, M. Gerhards, W. Perl, C. Deusen und K. Kleiner-mannns, *J. Chem. Phys.* **103** (1995), 584.
- [197] C. Schroeter und T.C. Siering, *iX* **10** (1998), 76.
- [198] S. Schumm, M. Gerhards, W. Roth, H. Gier und K. Kleiner-mannns, *Chem. Phys. Lett.* **263** (1996), 126.
- [199] H.U. Schütt und H. Zimmermann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **67** (1963), 54.
- [200] M. Schütz, T. Bürgi, S. Leutwyler und T. Fischer, *J. Chem. Phys.* **98** (1993), 3763.
- [201] G. Scoles, Herausgeber. *Atomic and Molecular Beam Methods*, Band 1. Oxford University Press, New York, Oxford, 1988.
- [202] L. Serrano-Andrés und B.O. Roos, *J. Am. Chem. Soc.* **118** (1996), 185.
- [203] Z. Shippony und W.G. Read, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **50** (1993), 635.
- [204] K.W. Short und P.R. Callis, *J. Chem. Phys.* **108** (1998), 10189.
- [205] W. Siebrand, M.Z. Zgierski, Z.K. Smedarchina, M. Vener und J. Kaneti, *Chem. Phys. Lett.* **266** (1997), 47.
- [206] W.E. Sinclair und D.W. Pratt, *J. Chem. Phys.* **105** (1996), 7942.
- [207] J.C. Slater: *Quantum Theory of Molecular and Solids. Vol. 4: The Self-Consistent Field for Molecular and Solids*. McGraw-Hill, New York, 1974.
- [208] L.S. Slater und P.R. Callis, *J. Phys. Chem.* **99** (1995), 8572.

- [209] R.E. Smalley, L. Wharton, D.H. Levy und D.W. Chandler, *J. Mol. Spec.* **66** (1977), 375.
- [210] K.F. Smith: *Molecular Beams*. Methuen & Co. Ltd, London, 1955.
- [211] D. Solgadi, C. Jouvet und A. Tramer, *J. Phys. Chem.* **92** (1988), 3313.
- [212] D. Spangenberg: *Strukturelle und kinetische Untersuchungen an H-brückengebundenen ionischen Clustern des Phenols*. Düsseldorf, Heinrich-Heine-Universität, Math. Nat. Fakultät, Dissertation, 2000. In Vorbereitung.
- [213] D. Spangenberg: *Strukturelle und kinetische Untersuchungen an H-brückengebundenen ionischen Clustern des Phenols*. Düsseldorf, Heinrich-Heine-Universität, Math. Nat. Fakultät, Dissertation, 2000. In preparation.
- [214] D. Spangenberg, P. Imhof, W. Roth, C. Janzen und K. Kleinermanns, *J. Phys. Chem. A* **103** (1999), 5918.
- [215] W. Stahl. *Private Communication*.
- [216] R.J. Stanley und A.W. Castleman, Jr., *J. Chem. Phys.* **94** (1991), 7744.
- [217] E.H. Strickland, J. Horwitz und C. Billups, *Biochem.* **25** (1970), 4914.
- [218] R.D. Suenram, F.J. Lovas und G.T. Fraser, *J. Mol. Spec.* **127** (1988), 472.
- [219] P. Suppan, *J. Photochem. Photobiol. A* **50** (1990), 293.
- [220] A. Sur und P.M. Johnson, *J. Chem. Phys.* **84** (1986), 1206.
- [221] J.A. Syage. In *Femtosecond Chemistry*, herausgegeben von J. Manz und L. Wöste. Verlag Chemie (1995), .
- [222] X.Q. Tan, W.A. Majewski, D.F. Plusquellic und D.W. Pratt, *J. Chem. Phys.* **94** (1991), 7721.
- [223] S. Tanabe, T. Ebata, M. Fujii und N. Mikami, *Chem. Phys. Lett.* **215** (1993), 347.
- [224] rt_com. <http://rt-com.sourceforge.net>, 2000.

- [225] G.E. Thaller: *Software Engineering für Echtzeit und Embedded Systems*. edition advanced. bhv Verlags GmbH, Kaarst, 1997.
- [226] The K Desktop Environment. <http://www.kde.org>, 2000.
- [227] C.H. Townes und A.L. Schawlow: *Microwave Spectroscopy*. Dover Publications, New York, 1975.
- [228] M.J. Tubergen und D.H. Levy, *J. Phys. Chem.* **95** (1991), 2175.
- [229] B.G.M. Vandeginste, D.L. Massart, L.M.C. Buydens, S.d. Jong, P.J. Lewi und J. Smeyers-Verbeke: *Handbook of Chemometrics and Qualimetrics: Part B*, Band 20B von *Data Handling in Science and Technology*. Elsevier, 1997.
- [230] W. Voigt, *Sitzungsber. Math. Naturwiss. Kl. bayer. Akad. Wiss.* (1912), 603.
- [231] S.J. Vosko, L. Wilk und M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58** (1980), 1200.
- [232] S.C. Wang, *Phys. Rev.* **34** (1929), 243.
- [233] T. Watanabe, T. Ebata, S. Tanabe und N. Mikami, *J. Chem. Phys.* **105** (1996), 408.
- [234] J.K.G. Watson, *J. Chem. Phys.* **46** (1967), 1935.
- [235] J.K.G. Watson, *J. Chem. Phys.* **48** (1968), 181.
- [236] J.K.G. Watson, *J. Chem. Phys.* **48** (1968), 4517.
- [237] J.K.G. Watson. In *Vibrational Spectra and Structure*, herausgegeben von J. R. Durig, Band 6. Marcel Dekker (1977), Seite 1.
- [238] J.K.G. Watson, *J. Mol. Spec.* **66** (1977), 500.
- [239] G. Weber, *Biochem.* **75** (1960), 335.
- [240] G. Weber und F.W. Teale, *Trans. Faraday Soc.* **53** (1957), 646.
- [241] P.W. Wegener, Herausgeber. *Molecular Beams and Low Density Gasdynamics*, Band 4 von *Gasdynamics: A Series of Monographs*. Dekker, New York, 1974.

- [242] R.J. Wells, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **62** (1999), 29.
- [243] A. Westphal: Düsseldorf, Heinrich-Heine-Universität, Math. Nat. Fakultät, Dissertation. In Vorbereitung.
- [244] A. Westphal: *Berechnung der Rotationsstruktur von Elektronenübergängen asymmetrischer Kreisel*. Düsseldorf, Heinrich-Heine-Universität, Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie I, Diplomarbeit, 1994.
- [245] E.E. Whiting, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **8** (1968), 1379.
- [246] E.P. Wigner: *Group Theory and its Application to the Quantum Mechanics of Atomic Spectra*. Academic Press, New York, 1959.
- [247] E.B. Wilson, Jr., J.C. Decius und P.C. Cross: *Molecular Vibrations*. Dover Publications, Inc., New York, 1980.
- [248] J.E. Wollrab: *Rotational Spectra and Molecular Structure*. Academic Press, New York, 1967.
- [249] T.G. Wright, E. Cordes, O. Dopfer und K. Müller-Dethlefs, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **89** (1993), 1601.
- [250] L.H. Xu, R.M. Lees und J. Hougen, *J. Chem. Phys.* **110** (1999), 3835.
- [251] V. Yodaiken. *Real-Time Linux Whitepaper*. Technischer Bericht, Department of Computer Science, Institute of Mining and Technology, New Mexico, 1997.
<http://rtlinux.cs.nmt.edu/~rtlinux/whitepaper/short.html>.
- [252] V. Yodaiken und M. Barabanov. *A Real-Time Linux*. Technischer Bericht, Department of Computer Science, Institute of Mining and Technology, New Mexico.
- [253] R.N. Zare: *Angular Momentum*. John Wiley & Sons, New York, 1988.
- [254] D. Zöbel und W. Albrecht: *Echtzeitsysteme, Grundlagen und Techniken*. International Thomson Publisher, Bonn, 1995.

Index

*If you don't find it in the index,
look very carefully through the entire catalogue.*

- Abbildungsoptik, 43, 68, 71
Abtasttheorem, 55
ARNIROT, 92
Asymmetrieparameter, 14, 15, 104
ASYROT, 125
a-Typ, 26
Auswahlregeln, 24, 25, 32, 126, 128, 185
- Basis, 32
Basisfunktion, 16
Basisfunktionen, 29, 170, 177
Bracewell, R.N., 54
Brigham, E.O., 54
b-Typ, 26
- Castellucci, E., 62
Champagne, B.B., 27
Charaktertafel, 19
Cook, R.L., 7, 31
Cross, P.C., 16
c-Typ, 26
- Demtröder, W., 49
Dobryakov, S.N., 50
Druckmessung, 75
- Echtzeitkommunikation, 82
Echtzeitsystem, 79–82
Embedded System, 79
Eulerwinkel, 8, 9–10, 27, 28, 160
Experimenteller Aufbau, 61–75
- Farbstoff, 96, 97
Finesse, 74
Flaubert, 195
Fluoreszenzanregungsspektrum, 25
Fluoreszenzpolarisationsanisotropie, 96
Fourier-Transformation, 46, 54–55, 56
 diskrete, 55
 Schnelle, 55, 56
Fouriertransformation, 47
Freier Spektralbereich, 74
Frequenzkalibration, 74–75
Frequenzkalibrierung, 63
 Etalon, 63, 73, 87
 Iodzelle, 63
 Monochromator, 63
- Gesamtrotation, 32, 133, 191
Gordy, W., 7, 31
- Hainer, R.M., 16
Hamiltonmatrix
 Diagonalelemente, 20
 Nichtdiagonalelemente, 20
Hamiltonoperator, 11, 17, 19–23, 32–34, 92, 103,
 111, 126, 151, 152, 185
 Rotation, 20
 Rotationskonstante, 58, 156, 158
 Standardform, 19
 Zentrifugalverzerrungsterme, 18, 24, 120,
 129
Hamiltonoperators, 12, 20, 21, 23, 92
Hauptträgheitsachsenmethode, 133
Held, A., 27
Hese, 62
Hese, A., 62
Hougen, J.T., 26, 27
Huet, T.R., 27

- Indigo, 96, 109
 Indol, 2, 3, 15, 24, 29, 58, 74, 93–137, 142, 191, 192, 198, 199
 Argon-Komplex, 191, 192
 Indol(H_2O), 122–137, 198
 Indol(Ar^+), 108–122, 128, 198, 199
 1L_a -Zustand, 191
 1L_b -Zustand, 191, 192
 Lösungen, 99
 Lösungsmittelkomplexe, 108–137
 Wasser-Komplex, 191, 192
 Infrarotspektroskopie, 191
 Intensität, 25, 48, 74, 111, 128
 Interferometer, 65, 74
 Inter molekulare Geometrie, 191
 Interne Rotationen, 191
 Interne Rotation, 31–34, 133
 Kopplung, 133

 Jonas, D.M., 27

 Künstliche Intelligenz, 53
 K_a , 25
 K_c , 25
 kernspinstatistisches Gewicht, 32
 Kernspinstatistisches Gewicht, 25, 133
 K_h , 19, 20
 King, G.W., 16
 Kontakttransformation, 21, 22
 Koordinatensyst, 26
 Korrelation, 14, 31, 54, 55–58, 75
 Autokorrelation, 56–58, 125
 Korrelationstheorem, 56
 Kreuzkorrelation, 56, 58
 Korrelationstabelle, 19
 Korter, T. M., 197, 199
 Kreisel
 asymmetrischer Rotor, 25
 symmetrischer, 25
 Krishna, 82
 KROT, 91–92
 Kroto, H.W., 7

 Lasersystem, 63
 Ar^+ -Laser, 64
 Aufstellung, 63
 Ringfarbstofflaser, 64
 Lebedev, Y.S., 50
 Lebedev-Formel, 50
 Lebensdauer, 129
 Fluoreszenzlebensdauer, 144, 152, 185
 Lineardichroismus, 96
 Linienprofil, 45–52
 Dopplerbreite, 46–47, 49
 Flugzeitbreite, 49, 52
 Flugzeitverbreiterung, 47
 Gaußbreite, 129
 Gaußprofil, 49
 Halbwertsbreite, 47–50, 129
 Homogene Linienbreite, 45
 Inhomogene Linienbreite, 45
 Laserbreite, 49
 Laserlinienbreite, 48
 Lebensdauer, 45, 51
 Lorentzbreite, 50, 51, 106, 111, 129, 152, 185
 Lorentzfunktion, 46
 Lorentzprofil, 49
 Natürliche Lebensdauer, 45–46, 49
 Sättigungsverbreiterung, 48
 Stoßverbreiterung, 48–49
 Voigtfunktion, 56, 106
 Voigtprofil, 49–51, 111, 129, 185
 Linienstärke, 25
 Lösungsmittelkomplexe, 2, 191

 Meerts, L. W., 62
 Mikrowellenspektroskopie, 191
 Molekularstrahl, 35–44
 Molekularstrahlapparatur, 69–72

 Neusser, 53, 55, 58, 124
 Neusser, H. J., 62
 Nomenklatur
 JK_aK_c , 16
 Nyquist-Frequenz, 55

 Özkan, I., 27

- p-Cyanophenol, 3, **181–188**, 191
Permutationen, 31
Phenol, 2, 3, 30, 31, 57, 130, 136, **141–188**, 191
 d₁-Phenol, 141
 d₁-Phenol, **143**
 Lösungsmittelkomplexe, **148–181**
 Methanol-Komplex, 192
 Phenol-Methanol, **149–181**, 197
 Phenol-Wasser, 141, 150, 163, 167, 174, 180
 substituiert, 143
 substituiertes, **143–148**
Photochemie, 96
Photomultiplier, **71**
Pratt, 155
Pratt, D.W., 27
Pratt, D. W., 62, 197, 199
Prozess, 80–82
 aperiodisch, 81
Prozesswertfunktion, 80
Punktgruppe, 17, 19–21
 molekulare, 19

Ray, B.S., 14
Reduktion, 21, 22, 24, 32, 42, 71, 92, 158, 177
 A-Reduktion, 22, 23, 24, 111, 126
 S-Reduktion, 23
Repräsentation, 12, 19, 23
 I, 12, 111, 126
 II, 12
 III, 12
 I', 14, 16, 152
Richtungskosinus, 26
Richtungskosinus-Matrix, 26
Rohe, M. van der, 195
Rotationskonstante
 geometrische, **23–24**
Rotationslinie, 25
Rotor
 freier, 32
 starrer, **7–9**

Schawlow, A.L., 7, 49
Schmitt, M., 197
Shin, 82
Smalley, R.E., 26
Substitutionsstruktur, 183
Symmetrie
 C_{3v}, 20
 C_{3v}, 19, 20
 molekulare, 31
Symmetriegruppe, 19, 133
Symmetrioperationen, 17, 19, 25

Torsionsteilbande, 134
Torsionszustand, 32
Townes, C.H., 7, 49
Trägheitsachsen
 molekülfeste, 25
 raumfeste, 25
Trägheitsdefekt, 23, 24, 114, 131
Tryptophan, 95, 96, 192

Übergangsdipolmoment, 9, 25–27, 32, 107, 120, 136–137, 163
Unschärferelation, 46, 48

Viergruppe, 17, 26

Wallace, S. C., 123
Warburg, A., 195
Wasserstoffbrückenbindung, 126, 132, 135, 149, 150, 163, 166, 170, 180
Watson, J.K.G., 20, 22, 23, 26, 27, 111, 126
Wellenfunktion, 11, 32
 asymmetrischer Kreisel, 14, 16
 Basis, 16
 Reihenentwicklung, 14
 Rotation, 26
 symmetrischer Kreisel, 14, 16
 Torsion, 31
Whiting, E.E., 50
Wollrab, J.E., 7

Zare, R.N., 7
Zeitscheibenverteilung, 80–82
 -algorithmus, 81
 Earliest Deadline First, 81
 IRIS, 82
 Multiple Task Version, 81
 nichtpreemptiv, 80
 Precedence and exclusion conditions,
 81
 preemptiv, 80
 Priorität, 80
 Rate Monotonic Scheduler, 81
Zentrifugaldefekt, 24
Zentrifugalverzerrung, 133
Zirkulardichroismus, 96
Zwier, T.S., 124