

**Hochaufgelöste
Laserfluoreszenzspektroskopie
am Phenol(Methanol)₁-Cluster**

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von
Arnim Westphal
aus Düsseldorf

Düsseldorf, 2002

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum November 1994 bis Mai 2002 im Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie I der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf unter der Anleitung von Priv. Doz. Dr. Michael Schmitt und Prof. Dr. Karl Kleinermanns angefertigt.

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

Referent: Prof. Dr. Karl Kleinermanns

Korreferent: Priv. Doz. Dr. Michael Schmitt

Tag der mündlichen Prüfung: 02.07.2002

Diese Dissertation ist elektronisch veröffentlicht und unter <http://diss.ub.uni-duesseldorf.de/ebib/diss/show?dissid=543> archiviert.

für Petra

Inhaltsverzeichnis

Tabellenverzeichnis	IX
Abbildungsverzeichnis	XI
Symbole und Abkürzungen	XIII
1 Einleitung	1
2 Grundlagen	5
2.1 Separation der molekularen Bewegungsformen	5
2.2 Der starre Rotator	7
2.2.1 Raumfestes und molekülfestes Koordinatensystem	8
2.2.2 Hamiltonoperator der Rotation	10
2.2.3 Energieniveaus der Rotation für den symmetrischen und den asymmetrischen Kreisel	14
2.2.4 Symmetrie der Rotationswellenfunktionen	15
2.2.5 Auswahlregeln und Linienintensitäten	18
2.2.6 Kernspinstatistische Gewichte von Rotationszuständen	21
2.2.7 Trägheitsachsenumorientierung	22
2.3 Zentrifugalverzerrung	24
2.3.1 A-Reduktion	29
2.3.2 S-Reduktion	30
2.3.3 Bestimmbare Kombinationen von Koeffizienten	31
2.4 Interne Rotation	31
2.4.1 Energieniveaus der Torsion	33
2.4.2 Kopplung zwischen interner Rotation und Gesamtrotation	35
2.4.3 Zusammenwirken der internen Rotation mit weiteren Rotationsphänomenen	42
2.4.4 Kernspinstatistische Gewichte von Torsionszuständen	44
2.5 Strukturbestimmung	45
2.5.1 Trägheitsdefekt	48
2.6 Linienprofile	49
2.6.1 Natürliche Lebensdauer verbreiterung	49

2.6.2	Dopplerverbreiterung	51
2.6.3	Druckverbreiterung	51
2.6.4	Flugzeitverbreiterung	52
2.6.5	Sättigungsverbreiterung	52
2.6.6	Laserlinienverbreiterung	53
2.6.7	Voigt-Profil	53
3	Programme zur Spektrenauswertung	57
3.1	Das Programm KROt	57
3.1.1	Linearisierung der Rohspektren	57
3.2	Das Simulations- und Fitprogramm KROt-arnirot	61
3.2.1	Aufbau des Programms	61
3.2.2	Eingabedatei	61
3.2.3	Anpassung der Spektrenparameter	63
3.2.4	Kontrolle der Frequenzkalibrierung	77
3.3	Weitere Verfahren der Spektreninterpretation	78
3.3.1	Fourier-Transformation	79
3.3.2	Korrelation	80
4	Experiment	85
4.1	Spektroskopie in Molekularstrahlen	85
4.1.1	Reduktion der Dopplerbreite	86
4.1.2	Clusterbildung	87
4.2	Gesamtaufbau	88
4.3	Lasersystem	88
4.3.1	Lasertisch	89
4.3.2	Laser	90
4.3.3	Frequenzverdopplung	94
4.4	Molekularstrahlapparatur	97
4.4.1	Abbildungsoptik	100
4.4.2	Vakuumpumpen	101
4.5	Meßgeräte und Steuerung	102
4.5.1	Frequenzkalibration	103
4.5.2	Druckmessung	110
5	Phenol und Phenol–Wasser	113
5.1	Eigenschaften, Bedeutung und Verwendung von Phenol	113
5.2	Phenolmonomer	114
5.3	Phenol–Wasser (Phenol(H ₂ O) ₁)	117
6	Phenol–Methanol	121
6.1	Einleitung	121
6.2	Experimentelle Details	123

6.3	Ergebnisse der Messung und Diskussion	123
6.3.1	Störungstheoretische Behandlung der internen Rotation	126
6.3.2	Diskussion der Torsionsbarriere	129
6.3.3	Bestimmung der Komplexstruktur	130
6.4	<i>ab initio</i> -Rechnungen	137
6.4.1	Rechenmethoden	137
6.5	Ergebnisse der Rechnungen und Diskussion	138
6.5.1	Geometrien und Energien	139
6.5.2	Intermolekulare Schwingungen	144
6.5.3	Barriere der internen Rotation	146
6.6	Zusammenfassung	149
7	Zusammenfassung und Ausblick	151
A	Matrixelemente der Drehimpulsoperatoren und der Rotations-Hamiltonoperatoren	153
A.1	Starrer Rotator	153
A.2	Zentrifugalverzerrung	154
A.2.1	A-Reduktion	154
A.2.2	S-Reduktion	155
A.3	Interne Rotation	156
A.3.1	Störungsbeiträge erster Ordnung	156
A.3.2	Störungsbeiträge zweiter Ordnung	156
A.4	Trägheitsachsenumorientierung	157
A.5	Herleitung	157
B	Module von KRot-arnirot	159
C	Hellmann-Feynman-Theorem	165
D	Die 0_0^0-Bande des Phenol–Methanol-Clusters in Rotationsauflösung	167
E	Eigene Veröffentlichungen	179
F	Danksagung	181
	Literaturverzeichnis	183
	Index	197

Tabellenverzeichnis

2.1	Kreiseltypen	8
2.2	Hauptträgheitsachsen und molekülfestes Koordinatensystem	11
2.3	Kommutatorbeziehungen der Drehimpulsoperatoren	12
2.4	Beispielwerte des Asymmetrieparameters κ	15
2.5	Charaktertafel der Gruppe D_2 (V)	15
2.6	Hamilton-Submatrizen in der Punktgruppe D_2	17
2.7	Auswahlregeln für Rotationsübergänge asymmetrischer Kreisel	20
2.8	Matrixelemente für periodische Potentiale	34
2.9	Charaktertafel der Gruppe C_3	34
2.10	Typen von Molekülstrukturen	45
2.11	Substitutionsaufwand für eine vollständige Molekülstrukturbestimmung	46
2.12	Mechanismen der Linienverbreiterung	49
3.1	Kurzes Eingabeformat von KRot-arnirot	62
6.1	Rotationsparameter und weitere Ergebnisse der Kleinstquadrat-Anpassungen an den vibronischen Ursprung von Phenol(CH ₃ OH) ₁	127
6.2	Parameter zur Geometrie und internen Rotation von Phenol(CH ₃ OH) ₁ in S_0 - und S_1 -Zustand	128
6.3	Mögliche Strukturen von Phenol(CH ₃ OH) ₁ im S_0 -Zustand	134
6.4	Mögliche Strukturen von Phenol(CH ₃ OH) ₁ im S_1 -Zustand	136
6.5	Rotationskonstanten von Phenol(CH ₃ OH) ₁ im S_0 -Zustand	140
6.6	Rotationskonstanten von Phenol(CH ₃ OH) ₁ im S_1 -Zustand	140
6.7	Strukturparameter von Phenol(CH ₃ OH) ₁ im S_0 -Zustand	143
6.8	Strukturparameter von Phenol(CH ₃ OH) ₁ im S_1 -Zustand	143
6.9	Bindungsenergie von Phenol(CH ₃ OH) ₁ im S_0 -Zustand	144
6.10	Frequenzen der intermolekularen Schwingungen von Phenol(CH ₃ OH) ₁ im S_0 - Zustand	145
6.11	Wellenzahlen, reduzierte Massen und Kraftkonstanten der intermolekularen Schwingungen von Phenol(CH ₃ OH) ₁ im S_0 -Zustand	145
6.12	Wellenzahlen der intermolekularen Schwingungen von Phenol(CH ₃ OH) ₁ im S_1 -Zustand	146
6.13	Torsionsbarrieren von Methanol und Phenol-Methanol	147

B.1	Module und Routinen/Funktionen von KRot-arnirot 0.9.0	159
-----	---	-----

Abbildungsverzeichnis

2.1	Schwerpunkts- und molekülfestes Koordinatensystem	9
2.2	Energieniveaus asymmetrischer und symmetrischer Rotoren	16
2.3	Potentialfunktion und Torsionsenergieniveaus für einen dreizähligen internen Rotor	32
2.4	Linienprofilfunktionen im Vergleich	54
3.1	Frequenz-Zeit-Kennlinie eines Scans des Farbstofflasers 899-21	58
3.2	Kalibrierung eines Meßspektrums	60
3.3	Anwendungen der Autokorrelation	82
4.1	Skimmer	86
4.2	Kollimationsverhältnis des Molekularstrahls	87
4.3	Übersicht des gesamten Spektrometers	89
4.4	Laserfarbstoffe Rhodamin 110 und Rhodamin 6G	91
4.5	Aufbau des Farbstoffringlasers	92
4.6	Optische Diode	92
4.7	Modenselektion im Ringfarbstofflaser	93
4.8	Aufbau des Frequenzverdopplers	96
4.9	Aufbau der Molekularstrahlapparatur	98
4.10	Abbildungsoptik	100
4.11	Kennlinie des Photomultipliers	103
4.12	Kombinationsdifferenzen in einem rovibronischen Spektrum	106
4.13	Thermische Drift des Markeretalons	110
5.1	Phenol und Tyrosin	114
5.2	Spektren von Phenol, Phenol(H ₂ O) ₁ , Phenol(CH ₃ OH) ₁ und Phenol(CD ₃ OH) ₁	116
5.3	Struktur des Clusters Phenol(H ₂ O) ₁	118
6.1	HRLIF-Spektrum des vibronischen Ursprungs von Phenol(CH ₃ OH) ₁	124
6.2	Librations- und Torsionsmode in Phenol–Methanol	130
6.3	Kopplung der Torsion und Libration des Methanolkleküls im Phenol–Methanol-Cluster.	131
6.4	Zur Unbestimmbarkeit der Orientierung der internen Rotorachse aufgrund der Mehrdeutigkeit der Richtungskosinusbeträge.	132

6.5	Parameter und mögliche Vervollständigung der Komplexstruktur von Phenol–Methanol.	135
6.6	Mögliche Orientierungen der „Hydroxyl–Methyl“-Hantel in Phenol(CH ₃ OH) ₁ im S ₀ - und S ₁ -Zustand	136
6.7	Experimentelle und berechnete Strukturen von Phenol–Methanol.	141
6.8	Berechnete Potentialkurven für die interne Rotation der Methylgruppe in Methanol und Phenol–Methanol	148
6.9	Vergleich der auf HF- und MP2-Niveau berechneten Energien für MP2-optimierte Geometrien	149
D.1	0 ₀ ⁰ -Bande von Phenol(CH ₃ OH) ₁ , Ausschnitt 35932.12...35932.29 cm ⁻¹	168
D.2	0 ₀ ⁰ -Bande von Phenol(CH ₃ OH) ₁ , Ausschnitt 35932.29...35932.46 cm ⁻¹	169
D.3	0 ₀ ⁰ -Bande von Phenol(CH ₃ OH) ₁ , Ausschnitt 35932.46...35932.62 cm ⁻¹	170
D.4	0 ₀ ⁰ -Bande von Phenol(CH ₃ OH) ₁ , Ausschnitt 35932.62...35932.79 cm ⁻¹	171
D.5	0 ₀ ⁰ -Bande von Phenol(CH ₃ OH) ₁ , Ausschnitt 35932.79...35932.96 cm ⁻¹	172
D.6	0 ₀ ⁰ -Bande von Phenol(CH ₃ OH) ₁ , Ausschnitt 35932.96...35933.12 cm ⁻¹	173
D.7	0 ₀ ⁰ -Bande von Phenol(CH ₃ OH) ₁ , Ausschnitt 35933.12...35933.29 cm ⁻¹	174
D.8	0 ₀ ⁰ -Bande von Phenol(CH ₃ OH) ₁ , Ausschnitt 35932.29...35933.46 cm ⁻¹	175
D.9	0 ₀ ⁰ -Bande von Phenol(CH ₃ OH) ₁ , Ausschnitt 35933.46...35933.62 cm ⁻¹	176
D.10	0 ₀ ⁰ -Bande von Phenol(CH ₃ OH) ₁ , Ausschnitt 35933.62...35933.79 cm ⁻¹	177
D.11	0 ₀ ⁰ -Bande von Phenol(CH ₃ OH) ₁ , Ausschnitt 35933.79...35933.96 cm ⁻¹	178

Symbole und Abkürzungen

römische Symbole

a, b, c	Hauptträgheitsachsen (geordnet, rechts- oder linkshändig)
A, B, C	Rotationskonstanten
amu, u	atomare Masseneinheit, $1.660\,538\,73(13) \times 10^{-27}$ kg [120]
Å	Ångström, $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m} = 100 \text{ pm}$
b	Asymmetrieparameter nach Wang
$B_g, g = a, b, c$ oder x, y, z	Rotationskonstanten (alternative Schreibweise) oder Symmetrierassen der Gruppe D_2 (beachte Kontext)
B3LYP	Dichtefunktional mit drei Parametern nach Becke, Lee, Yang und Parr
BBO	β -Bariumborat
BSSE	Basissatz-Überlagerungsfehler (<i>Basis-Set Superposition Error</i>)
c	Lichtgeschwindigkeit (im Vakuum), $299\,792\,458 \text{ ms}^{-1}$ [120]
CASPT2	CASSCF mit Møller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung
CASSCF	<i>Complete Active Space Self-Consistent Field Methode</i>
CIS	Konfigurationswechselwirkung mit Einfachanregungen zur Berechnung elektronisch angeregter Zustände (<i>Configuration Interaction with Single excitations</i>)
D_g	Torsions-Rotationskonstanten für lineare Störterme
$D_{gg'}$	Konstanten für Drehimpuls-Mischterme zweiter Ordnung, anzutreffen bei Trägheitsachsenorientierung (Abschnitt 2.2.7) oder Torsions-Rotationskopplung (Abschnitt 2.4)
DF	Dispergierte Fluoreszenz (<i>Dispersed Fluorescence</i>)
DFT	Dichtefunktionaltheorie (<i>Density Functional Theory</i>)
e	Eulersche Zahl $2.71828182845904523536\dots$ [105] oder Elementarladung $1.602\,176\,462(63) \times 10^{-19} \text{ C}$ [120]
$\vec{e}_x, \vec{e}_\phi$ etc.	Einheitsvektor ($ \vec{e}_x = 1$) entlang der im Index bezeichneten Achse
E	Energie (insbesondere ΔE als Energiedifferenz; gelegentlich wird E auch für energie-proportionale Größen wie Frequenz oder Wellenzahl verwendet) oder elektrische Feldstärke
F	Torsionskonstante
F (als Index)	raumfeste Achsen $F = X, Y, Z$
[F]FT	[Schnelle] Fourier-Transformation (<i>[Fast] Fourier Transform</i>)
g	Entartungsgrad oder kernspin-statistisches Gewicht

g (als Index)	molekülfeste Achsen $g = x, y, z$ oder a, b, c
h	Plancksches Wirkungsquantum, $6.626\,068\,76(52) \times 10^{-34}$ Js [120]
$\hbar$	$h/2\pi$
$\hat{\mathbf{H}} (\hat{\mathbf{H}}_{\text{tr}})$	Hamiltonoperator (des starren Rotators)
Hartree, E_h	Energieeinheit, $1 \text{ Hartree} = e^2/(4\pi\epsilon_0 a_0) = 2R_\infty hc = 4.359\,743\,81(34) \times 10^{-18}$ J [120]
HF	Hartree-Fock
HRLIF	<i>High Resolution Laser Induced Fluorescence</i>
i	imaginäre Einheit $i = \sqrt{-1}$
I	Kernspin
I_g	Hauptträgheitsmoment
I_ϕ	Trägheitsmoment bezüglich der internen Rotorachse ϕ
I_{gg}	Trägheitsmoment
$I_{gg'}, g \neq g'$	Trägheitsprodukt
ΔI	Trägheitsdefekt, $\Delta I = I_c - I_a - I_b$
$\tilde{\mathbf{I}}$	Trägheitstensor
ILSRS	<i>Ionization-Loss Stimulated Raman Spectroscopy</i>
J	Quantenzahl für den Betrag des Drehimpulses
k	Boltzmannkonstante, $1.380\,6503(24) \times 10^{-23}$ JK ⁻¹ ($\hat{=}$ 20836.644(36) MHz K ⁻¹) [120] oder Kraftkonstante
K	Quantenzahl für die z-Komponente des Drehimpulses oder gelegentlich auch Laufzahl
LIF	laserinduzierte Fluoreszenz
LSDA	Dichtefunktionaltheorie: lokale Spindichtenäherung (<i>Local Spin-Density Approximation</i>)
M	Quantenzahl für die Z-Komponente des Drehimpulses; Machzahl; Abbildungsmaßstab
MP2	Møller-Plesset-Störungstheorie mit Energiekorrektur bis zu zweiter Ordnung
MP4	Møller-Plesset-Störungstheorie mit Energiekorrektur bis zu vierter Ordnung
$\hat{\mathbf{P}}_F, \hat{\mathbf{P}}_g, \hat{\mathbf{P}}^2$	Drehimpulsoperatoren
PES	Potentialenergiehyperfläche (<i>Potential Energy Surface</i>)
r	Reduktionsfaktor; Bindungsabstand
r_z	gemittelte Bindungslänge
$r_0 (r_v)$	effektive Bindungslänge für den Schwingungsgrundzustand
r_e	Gleichgewichts-Bindungslänge; -struktur
$r_m^{(1)}, r_m^{(2)}$	Substitutions-Bindungslängen nach Watson

r_s	Substitutions-Bindungslänge nach Kraitman
R	Übergangsmoment
$\mathbf{R}$	Vektor von Rotationsparametern
S	Linienstärke-Faktor
SCF	<i>Self-Consistent Field</i>
SHB	spektrales Lochbrennen (<i>Spectral Hole Burning</i>)
STQN	<i>Synchronous Transit Quasi-Newton</i>
SVWN	aus dem Elektronengasmodell abgeleitetes Dichtefunktional
T, T_1, T_2	absolute Temperatur(en)
T, T_{rot}	kinetische Energie (klassische Mechanik)
$\tilde{\mathbf{U}}_J$	Wang-Matrix; allg. Transformationsmatrix
V	potentielle Energie oder Viergruppe ($\equiv D_2$)
$\tilde{\mathbf{V}}$	Matrix der Eigenvektoren zu $\hat{\mathbf{H}}_{\text{rot}}$
$W_{\text{v}}^{(n)}$	Störsumme n ter Ordnung der Torsions-Rotationskopplung
x, y, z	molekülfeste Achsen bzw. Koordinaten (rechtshändig, nicht nach Trägheitsmomenten geordnet, vgl. a, b, c)
X, Y, Z	Achsen bzw. Koordinaten im raumfesten Schwerpunktskoordinatensystem
ZEKE	<i>Zero Kinetic Energy</i>

griechische Symbole

$\alpha_i^A, \alpha_i^B, \alpha_i^C$	Koeffizienten der Schwingungs-Rotations-Wechselwirkung für die i te Normalschwingung und die hochgestellte Rotationskonstante
α (als Index)	symbolisiert die (geordneten) Hauptträgheitsachsen a, b, c
$\delta\nu$	Halbwertsbreite, FWHM (<i>Full Width at Half Maximum</i>) (mit Index G, L oder ν)
ΔI	Trägheitsdefekt, siehe oben
θ	Eulerwinkel; Öffnungswinkel
κ	Asymmetrieparameter nach Ray
λ	Wellenlänge, Einheit nm; allgemeiner Parameter in einem Fit-Modell
$\lambda_a, \lambda_b, \lambda_c$	Richtungskosinus von Winkeln, die eine Gerade (z.B. interne Rotationsachse oder Übergangsdipolmomentvektor) mit den Hauptträgheitsachsen einschließt.
μ	reduzierte Masse
$\boldsymbol{\mu}$	Übergangsdipolmomentvektor
ν	Frequenz, Einheit Hz (oder MHz, GHz)

$\tilde{\nu}$	Wellenzahl, Einheit cm^{-1} ; $\tilde{\nu} = 1/\lambda = \nu/c$
π	Kreiszahl 3.14159 26535 89793 23846... [105]
σ	Symmetrieklassifizierung von Torsionssubzuständen; Meßunsicherheit; Asymmetrieparameter
τ	Lebensdauer; im Zusammenhang mit Rotationszuständen auch Pseudoquantenzahl
ϕ	Eulerwinkel; interne Rotorachse; Torsionswinkel
χ	Eulerwinkel; Charakter einer Symmetrieoperation
ψ	Wellenfunktion
Ψ	Gesamtwellenfunktion
ω	Kreisfrequenz, $\omega = 2\pi\nu$
ω	Winkelgeschwindigkeit

1

Einleitung

Schmalbandig durchstimbare Dauerstrich(CW)-Farbstofflaser, die auf eine einzige transversale und longitudinale Mode stabilisiert werden, sind sehr vielseitige Lichtquellen. Mittels interner oder externer Frequenzverdopplung wird durch sie der für die Anregung aromatischer Chromophore spektroskopisch interessante UV-Bereich zugänglich. Die Kombination eines solchen Lasersystems mit einem kollimierten Überschalldüsenstrahl, einer räumlich selektiven Fluoreszenzdetektion und einer schnellen Datenerfassung hat sich als ein leistungsstarkes Instrument zur Bestimmung von Molekülstrukturen in verschiedenen elektronischen Zuständen etabliert [115]. Rovibronische Spektren mit einer Auflösung $|\nu/\Delta\nu|$ bis über $10^9 : 1$ hinaus können damit erzielt werden. Die Einsatzmöglichkeiten reichen von der reinen Strukturbestimmung über die Untersuchung der Dynamik intra- und intermolekularer Bewegungen bis hin zur Verfolgung chemischer Reaktionen. Die Rotationsauflösung macht die fehlende Massenselektivität, die man von der Laserionisationsspektroskopie kennt, in der Regel wett. Selbst sich vollständig überlagernde Banden können aufgrund der weitgehenden Auflösung einzelner Linien diskriminiert werden. Es ist zum Beispiel gelungen, Konformere desselben Moleküls (Hydrochinon) allein anhand des Intensitätsmusters zu unterscheiden [76].

Ein Überschalldüsenstrahl entsteht bei der adiabatischen Expansion eines Gases durch eine Düse in ein Vakuum. Dabei kühlen alle Bewegungsformen, insbesondere Translation und Rotation, aber auch die Schwingungen, ab. Im Vergleich zur Raumtemperatur ist die Geschwindigkeitsverteilung der Moleküle deutlich enger, die Dopplerbreite der Spektrallinien entsprechend stark reduziert. Bei Rotationstemperaturen von 5 K und darunter sind nur wenige Rotationszustände merklich involviert. Dies vereinfacht die Spektren und erleichtert ihre Interpretation. Die Auswertung der Trägheitsparameter von „größeren“ Molekülen — z.B. kleine Aromaten wie Phenol oder Indol mit Massen um 10^2 amu und Trägheitsmomenten von bis zu 10^3 amu Å² — wird dadurch erst möglich.

Molekularstrahlen eignen sich aber nicht nur zur Untersuchung von monomeren Molekülen. Die Überschallexpansion bietet aufgrund der Stoßprozesse in der Düse und des anschließenden stoßfreien Flugs günstige Bedingungen zur Darstellung und Stabilisierung von Molekülkomplexen, sogenannten Clustern. Unter einem Cluster versteht man allgemein eine Aggregation von zwei oder mehr Atomen oder Molekülen. Die einzelnen Komponenten eines Clusters werden durch van-der-Waals- oder Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten.

Konzentration und Art der gebildeten Cluster können durch die Variation der Versuchsparameter (Temperatur, Hintergrunddruck) gesteuert werden.

Die Wasserstoffbrückenbindung ist eine wichtige Form der nicht-kovalenten Bindung. Sie bildet sich zwischen einem an ein elektronegatives Element X kovalent gebundenen Wasserstoffatom und einem anderen elektronegativen Atom Y über ein freies Elektronenpaar des letzteren aus. Das kovalent mit dem H-Atom verknüpfte Atom X heißt Protonendonator, das durch die Wasserstoffbrücke gebundene Atom Y Protonenakzeptor. Am häufigsten treten Wasserstoffbrückenbindungen zu Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel und Halogenen auf. Die typische Anordnung intermolekularer Wasserstoffbrücken $X-H \cdots Y$ ist linear, intramolekulare H-Brücken sind gewinkelt. Der Abstand r_{HY} ist deutlich kleiner als die Summe der van-der-Waalschen Radien der Atome H und Y, umgekehrt wächst der Abstand r_{XH} verglichen mit dem freien Molekül. Die Schwächung der X-H-Bindung drückt sich in einer Rotverschiebung der Donator-Streckschwingung aus. Zur Bindungsenergie tragen elektrostatische Wechselwirkung, Induktionswechselwirkung und Dispersionswechselwirkung bei. Die Dissoziationsenergien D_0 von Wasserstoffbrückenbindungen liegen üblicherweise zwischen 8 und 40 kJ/mol. Einerseits genügt dieser Betrag zur effektiven Stabilisierung bestimmter Konformationen in Makromolekülen, andererseits ist er hinreichend gering, um eine Trennung dieser Bindungen unter physiologischen Bedingungen zu erlauben. Ein besonderes Merkmal von über H-Brücken gebundenen Komplexen ist die Zunahme der Dissoziationsenergie je Monomer mit der Zahl der Monomereinheiten. Wasserstoffbrückenbindungen spielen in der Biologie und in der Biochemie eine zentrale Rolle. Sie bewirken und stabilisieren die spezifischen Strukturen von Biopolymeren. Ein markantes Beispiel stellt die Doppelhelix der Desoxyribonucleinsäure dar, mit je zwei bzw. drei H-Brücken zwischen den Nucleobasenpaaren Adenin/Thymin und Guanin/Cytosin. Die Dichteanomalie des Wassers geht ebenso auf die Wasserstoffbrückenbindung zurück wie seine hohen Schmelz- und Siedepunkte, die das Leben auf der Erde erst ermöglicht haben.

Die Bezeichnung van-der-Waals-Kräfte wird bisweilen als Sammelbegriff für die Wechselwirkungskräfte zwischen valenzmäßig abgesättigten Molekülen verwendet [134]. Zu den langreichweitigen, anziehenden Wechselwirkungen zählen u.a. die elektrostatische Wechselwirkung zwischen polaren Molekülen (Keesom- oder Orientierungskräfte) sowie die Induktionswechselwirkung (Debye-Kräfte) zwischen polaren und (un)polaren Molekülen. Im besonderen steht van-der-Waals-Kräfte aber für die Londonschen Dispersionskräfte. Diese beruhen auf der Wechselwirkung induzierter Dipole (Dispersionswechselwirkung), die durch eine Korrelation von Schwankungen in der Elektronenverteilung benachbarter Moleküle verursacht werden. Mit einer potentiellen Energie von wenigen kJ/mol sind van-der-Waals-Bindungen deutlich schwächer als Wasserstoffbrückenbindungen, treten aber grundsätzlich zwischen allen Arten von Teilchen auf.

Die experimentelle Ermittlung der Strukturparameter von wasserstoffbrückengebundenen Komplexen bedeutet eine wichtige — da direkte — Überprüfung der Qualität von Geometrievorhersagen auf der Basis theoretischer Rechnungen. Die Untersuchungen zum Phenol(CH_3OH)₁-Komplex demonstrieren, daß die qualitativ richtige theoretische Beschreibung der Konkurrenz verschiedener schwacher Wechselwirkungen eine noch nicht bewältigte Herausforderung an die für Systeme dieser Größenordnung momentan anwendbaren *ab initio*-

Verfahren darstellt.

Rotationsaufgelöste laserinduzierte Fluoreszenz (HRLIF)-Spektroskopie ermöglicht die Bestimmung von Rotationskonstanten in elektronischen Grund- und angeregten Zuständen und ist in dieser Hinsicht der Mikrowellen (MW)- oder Infrarot (IR)-Spektroskopie überlegen. Außerdem ist sie durch die Anwesenheit eines Chromophors speziesspezifisch, was bei MW- und IR-Spektroskopie nur durch aufwendige Doppelresonanzexperimente erreicht werden kann. Geometrische Veränderungen, die aufgrund von Änderungen der elektronischen Struktur mit der elektronischen Anregung einhergehen, können daher untersucht werden. Normalerweise gestattet die Kenntnis von drei Rotationskonstanten für jeden elektronischen Zustand bestenfalls die Ermittlung von jeweils drei Bindungslängen und/oder -winkeln. Um dieser Einschränkung zu entkommen, kann man die Messungen an anderen isotopensubstituierten Spezies des betrachteten Moleküls oder Komplexes fortsetzen und mit Hilfe einer Auswertung nach Kraitichman [90] die Positionen einzelner Atome berechnen, bis hin zu einer vollständigen Substitutionsstruktur. Dies ist eine mühsame und ab einer gewissen Molekülgröße sogar praktisch unlösbare Aufgabe. Eine solche Untersuchung wurde jüngst in unserer Arbeitsgruppe für den S_1 -Zustand von Phenol durchgeführt [133].

Nun sind die interessantesten geometrischen Parameter in binären wasserstoffbrücken gebundenen Komplexen diejenigen, welche die relative Orientierung der Monomerbestandteile zueinander festlegen. Konzentriert man sich allein auf die gegenseitige Ausrichtung der Monomereinheiten, hat man noch sechs Strukturparameter zu bestimmen. Bei der Annahme, daß die Strukturen der Monomere durch die Clusterbildung nicht beeinflußt würden, handelt es sich freilich um eine (grobe) Näherung.

Eine günstige Symmetrie des Komplexes kann die Zahl der zu ermittelnden intermolekularen Parameter so weit reduzieren, daß drei Rotationskonstanten für eine Beschreibung der Geometrie der Wasserstoffbrücke ausreichen. Dies belegt das Beispiel des Phenol(H_2O)₁-Clusters, in dem die Ebene des Phenolmoleküls das dazu senkrecht stehende Wassermolekül in dessen Hauptträgheitsachse b durchschneidet [14].

Im Fall von Phenol(CH_3OH)₁ gibt es keine derartigen Symmetrieeinschränkungen, und alle sechs intermolekularen Parameter werden benötigt, um die Struktur der Wasserstoffbrückenbindung vollständig zu charakterisieren. In dieser Arbeit wird aufgezeigt, wie die zur Geometrieberechnung der H-Brücke fehlenden Bruchstücke an Information aus einer Analyse der Störung des elektronischen Spektrums durch die gehinderte interne Rotation der Methylgruppe gewonnen werden können. Ein späterer Abschnitt vergleicht diese experimentellen Befunde mit den Ergebnissen von *ab initio*-Rechnungen.

Zunächst werden in Kapitel 2 im wesentlichen die theoretischen Grundlagen zur Simulation eines rovibronischen Spektrums und zur Strukturbestimmung aus den Rotationsparametern vorgestellt. Das anschließende Kapitel 3 erklärt, wie man umgekehrt — von einem gemessenen Spektrum ausgehend — an diese Parameter gelangt. Kapitel 4 beschreibt den Aufbau des neuen Spektrometers, mit dem die hier diskutierten Spektren gemessen wurden. Kapitel 5 faßt die Ergebnisse von Untersuchungen an Phenol und Phenol(H_2O)₁ zusammen, bevor sich Kapitel 6 ausführlich dem Phenol–Methanol-Cluster widmet.

2

Grundlagen

In diesem Kapitel werden die wichtigsten theoretischen Grundlagen, die für das Verständnis rotationsaufgelöster Spektren erforderlich sind, behandelt. Dabei werden neben dem einfachen Modell des starren asymmetrischen Kreisel auch komplexere Ansätze vorgestellt, die Zentrifugalverzerrung und Rotations-Torsions-Wechselwirkung berücksichtigen. Diese Phänomene spielen im untersuchten Phenol–Methanol-Cluster eine nicht zu vernachlässigende Rolle. Gelegentlich wird bereits in diesem Kapitel auf das zur Spektrensimulation und Parameteranpassung verwendete Programm `KRot-arnirot` verwiesen. Eine Beschreibung der Software, insbesondere der Fitprozedur, folgt in Kapitel 3.

Die Theorie der Molekülrotation ist Gegenstand einiger guter Monographien [4, 59, 92, 160, 185]. Eine sehr umfassende Darstellung findet sich bei Gordy und Cook [59]. Dieses Buch, Kroto [92] sowie Townes und Schawlow [160] fokussieren auf die Mikrowellenspektroskopie. Hollas [74] liefert einen größeren Überblick und berücksichtigt auch Schwingungs- und elektronische Spektroskopie sowie moderne Lasermethoden. Eine verständliche Einführung in Rotations-, Schwingungs- und elektronische Spektroskopie bietet Bernath [15]. Zare [185] widmet sich ausführlich der Theorie und Anwendung von Drehimpulsen in Physik und Chemie.

2.1 Separation der molekularen Bewegungsformen

Die *Born-Oppenheimer-Näherung* [20, 92] gestattet die Trennung der Elektronenbewegung in einem Molekül von der Bewegung der Kerne. Sie beruht auf dem großen Unterschied zwischen Kern- und Elektronenmasse. Die Bewegung der schweren Kerne erfolgt so langsam, daß sie die Verteilung der Elektronen augenblicklich dem veränderten Potential anpassen kann. Dadurch wird es möglich, die Wellenfunktion der Elektronen sowie die potentielle Energie des Moleküls für jede beliebige, als stationär betrachtete Konfiguration der Kerne zu berechnen. Die Anordnung der Kerne, die der niedrigsten Energie entspricht, ist die Gleichgewichtsstruktur des Moleküls.

In der klassischen Behandlung beträgt die kinetische Energie der Kernbewegung eines N -

atomigen Moleküls [92]

$$T = \frac{1}{2} \sum_{n=1}^N m_n \dot{\rho}_n \cdot \dot{\rho}_n. \quad (2.1)$$

ρ_n ist der Ortsvektor des n ten Atoms und m_n seine Masse. Die Beziehung

$$\rho_n = \mathbf{R} + \tilde{\Phi}^{-1}(\mathbf{r}_n^e + \mathbf{d}_n) \quad (2.2)$$

$$\begin{array}{ccc} \frac{3N}{3N} & \frac{3}{3} & \frac{3}{2} \quad \frac{0}{0} \quad \frac{3N-6}{3N-5} \end{array}$$

berechnet die Atompositionen in einem raumfesten Koordinatensystem aus den Koordinaten $\mathbf{r}_n^e$ der Gleichgewichtsstruktur sowie den molekülfesten Auslenkungs koordinaten $\mathbf{d}_n$, die nicht konstant sind. $\tilde{\Phi}^{-1}$ ist die Rotationsmatrix, welche die molekülfesten Koordinaten in ein zu den raumfesten Achsen paralleles Achsensystem transformiert. Die unterschiedlichen Koordinatensysteme und ihre Umwandlung ineinander werden in Abschnitt 2.2.1 besprochen. Der Ursprung des molekülfesten Systems liegt im Schwerpunkt des Moleküls, der durch die Bedingung der Drehmomentenfreiheit

$$\mathbf{S} = \sum_n m_n \mathbf{r}_n^e = \mathbf{0} \quad (2.3)$$

festgelegt ist. Der Vektor $\mathbf{R}$ beschreibt die Position des Molekülschwerpunkts in raumfesten Koordinaten.

Die Zahlen, die in Gleichung (2.2) unterhalb der Vektor- bzw. Matrixsymbole aufgeführt sind, entsprechen den Freiheitsgraden der jeweiligen Bewegungsanteile in einem nichtlinearen Molekül (oben) oder einem linearen Molekül (unten). Den prinzipiell $3N$ Freiheitsgraden der durch $\mathbf{d}_n$ verkörpert internen Bewegung werden von den *Eckart-Bedingungen* [47, 92]

$$\sum_n m_n \mathbf{d}_n = \mathbf{0} \quad (2.4)$$

$$\sum_n m_n \mathbf{r}_n^e \times \mathbf{d}_n = \mathbf{0} \quad (2.5)$$

sechs¹ Einschränkungen auferlegt, die eine Balance der beiden Seiten von (2.2) herbeiführen. Gleichung (2.4) stellt sicher, daß keine Verzerrung einer Translation, d.h. einer Verschiebung des Massenschwerpunkts, gleichkommt. (2.5) schließt die Möglichkeit eines Beitrags der $\mathbf{d}_n$ zu einer Rotation aus.

Setzt man die Ableitung von ρ_n nach der Zeit in Gleichung (2.1) ein, so erhält man einen Ausdruck für T , der sich aus drei Anteilen zusammensetzt [92]:

$$T = \underbrace{\frac{1}{2} \sum_n m_n \dot{\mathbf{d}}_n \cdot \dot{\mathbf{d}}_n}_{T_{\text{vib}}} + \underbrace{\sum_n m_n \boldsymbol{\omega} \cdot (\mathbf{d}_n \times \dot{\mathbf{d}}_n)}_{T_{\text{vibrot}}} + \underbrace{\frac{1}{2} \boldsymbol{\omega}^T \tilde{\mathbf{I}} \boldsymbol{\omega}}_{T_{\text{rot}}}. \quad (2.6)$$

¹bzw. fünf für lineare Moleküle

Der erste Summand T_{vib} repräsentiert die kinetische Energie der Molekülverzerrung (Schwingung), der zweite Term T_{vibrot} steht für die Schwingungs-Rotations(oder Coriolis)-Wechselwirkung, und T_{rot} schließlich enthält die reine Rotationsenergie. Die Näherung des *starren Rotators (rigid rotor)*, deren Konsequenzen im folgenden Abschnitt ausführlich besprochen werden, vernachlässigt die Auslenkungen d_n , d.h. sie betrachtet die Positionen der Atome im molekülfesten Rahmen als konstant.

2.2 Der starre Rotator

Das Trägheitsmoment I_α eines aus N Punktmassen m_n bestehenden starren Körpers bezüglich einer Achse α ist

$$I_\alpha = \sum_{n=1}^N m_n r_{n\alpha}^2 \quad (2.7)$$

mit den Abständen $r_{n\alpha}$ der Punktmassen zu der Achse. Für die kinetische Energie T_α und den Drehimpuls L_α dieser eindimensionalen Bewegung gelten

$$T = \frac{1}{2} I_\alpha \omega_\alpha^2 \quad (2.8)$$

und

$$L_\alpha = \frac{\partial T}{\partial \omega_\alpha} = I_\alpha \omega_\alpha. \quad (2.9)$$

Im Falle einer Rotation um drei molekülfeste Achsen x, y, z stellt der in (2.6) eingeführte *Trägheitstensor*

$$\tilde{\mathbf{I}} = \begin{pmatrix} I_{xx} & I_{xy} & I_{xz} \\ I_{yx} & I_{yy} & I_{yz} \\ I_{zx} & I_{zy} & I_{zz} \end{pmatrix} \quad (2.10)$$

den Zusammenhang zwischen Winkelgeschwindigkeit ω und Drehimpuls $\mathbf{L}$ her:

$$\mathbf{L} = \tilde{\mathbf{I}} \omega. \quad (2.11)$$

Die Diagonalelemente von $\tilde{\mathbf{I}}$ heißen *Trägheitsmomente*, die Nichtdiagonalelemente *Trägheitsprodukte*:

$$\begin{aligned} I_{xx} &= \sum_{i=1}^N m_i (y_i^2 + z_i^2) & I_{xy} &= I_{yx} = - \sum_{i=1}^N m_i x_i y_i \\ I_{yy} &= \sum_{i=1}^N m_i (x_i^2 + z_i^2) & I_{xz} &= I_{zx} = - \sum_{i=1}^N m_i x_i z_i \\ I_{zz} &= \sum_{i=1}^N m_i (x_i^2 + y_i^2) & I_{yz} &= I_{zy} = - \sum_{i=1}^N m_i y_i z_i. \end{aligned} \quad (2.12)$$

Es gibt eine Orientierung der Achsen x, y, z , bei der die Trägheitsprodukte verschwinden — das *Hauptträgheitsachsensystem*. Die Diagonalisierung von $\tilde{\mathbf{I}}$ lässt sich durch eine orthogonale Transformation bewerkstelligen. Die Diagonalelemente heißen dann *Hauptträgheitsmomente* und werden mit einfachen Indizes als I_x, I_y und I_z abgekürzt. Die ungeordneten Achsen x, y, z werden in a, b und c umbenannt, so daß I_a stets das kleinste, I_c das größte Hauptträgheitsmoment ist:

$$I_a \leq I_b \leq I_c. \quad (2.13)$$

Aufgrund des Verhältnisses ihrer Hauptträgheitsmomente teilt man Moleküle in verschiedene Klassen von Kreiseln ein, die in Tabelle 2.1 aufgeführt sind. Anzahl und Zähligkeit der Drehachsen² im Molekül liefern notwendige und hinreichende Bedingungen für das Auftreten gleicher Trägheitsmomente; dies ist in der letzten Spalte der Tabelle gezeigt.

Kreiseltyp	Trägheitsmomente	Beispiele	Symmetriemerkmale
linear	$I_a = 0, I_b = I_c$	CO ₂ , HCl	C_∞
sphärisch	$I_a = I_b = I_c$	CH ₄ , SF ₆	mehrere $C_{n \geq 3}$
prolat symmetrisch	$I_a < I_b = I_c$	CH ₃ Br, PCl ₅	eine $C_{n \geq 3}$ oder S_4
oblat symmetrisch	$I_a = I_b < I_c$	C ₆ H ₆ , NH ₃	
asymmetrisch	$I_a < I_b < I_c$	H ₂ O, Phenol u.v.a.	keine Drehachse höherer Zähligkeit als C_2

Tab. 2.1: Kreiseltypen

2.2.1 Raumfestes und molekülfestes Koordinatensystem

Rovibronische Übergänge in einem Molekül werden durch die Wechselwirkung eines raumfesten Strahlungsfelds mit dem elektronischen Übergangsdipolmoment hervorgerufen. Letzteres rotiert mit dem Molekül. Zur Vereinfachung der Molekülwellenfunktion wird diese in molekülfesten kartesischen Koordinaten der Elektronen, $3N - 6$ Normalkoordinaten, drei Eulerwinkeln und drei raumfesten kartesischen Koordinaten des Molekülschwerpunkts ausgedrückt. Diese Koordinaten beruhen auf der Gleichgewichtsgeometrie des Moleküls und sind daher generell eine Funktion seines vibronischen Zustands.

Die Rotation eines Moleküls im Raum wird gewöhnlich durch zwei Bezugskoordinatensysteme beschrieben: ein Schwerpunktskoordinatensystem X, Y, Z und ein molekülfestes Koordinatensystem x, y, z . Beide haben ihren Ursprung im Schwerpunkt des Moleküls. Das Schwerpunktskoordinatensystem ist parallel zum raumfesten System („Laborkoordinatensystem“), die Orientierung des molekülfesten Systems ist durch die drei Eulerschen Winkel ϕ, θ und χ (Definition nach Wilson, Decius und Cross [177], siehe Abbildung 2.1) relativ zum Schwerpunkts-

²bzw. Drehspiegelachsen

koordinatensystem festgelegt. Die Winkel ϕ und θ entsprechen den üblichen Polarwinkeln der molekularen z -Achse im X, Y, Z -System, χ mißt die Drehung des Moleküls um diese Achse.

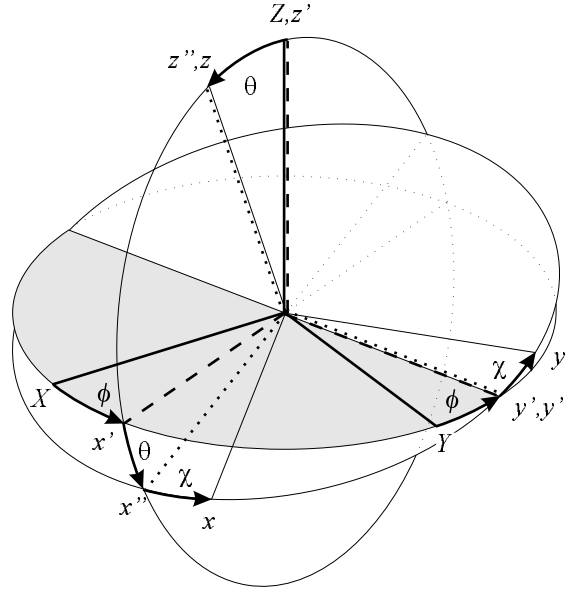


Abb. 2.1: Schwerpunkts- und molekülfestes Koordinatensystem und ihre Umwandlung ineinander

Die Transformationsmatrix $\tilde{\Phi}$, welche die Schwerpunktskoordinaten X, Y, Z in die molekülfesten Koordinaten x, y, z überführt³, heißt *Richtungskosinusmatrix*, denn ihre Elemente sind die Kosinus der Winkel zwischen den Achsen $g = x, y, z$ und $F = X, Y, Z$, also $\Phi_{gF} = \cos \angle(g, F)$ [15, 177]:

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \tilde{\Phi} \begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \Phi_{xX} & \Phi_{xY} & \Phi_{xZ} \\ \Phi_{yX} & \Phi_{yY} & \Phi_{yZ} \\ \Phi_{zX} & \Phi_{zY} & \Phi_{zZ} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix}. \quad (2.14)$$

Die Richtungskosinusmatrix $\tilde{\Phi}$ ist eine orthogonale Matrix, das bedeutet $\tilde{\Phi}^{-1} = \tilde{\Phi}^T$. $\tilde{\Phi}$ ist das Ergebnis dreier aufeinanderfolgender Rotationen (Abbildung 2.1):

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

³beachte die Richtung der Transformation: die Rückwandlung molekülfest $\rightarrow$ raumfest wird durch $\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \tilde{\Phi}^{-1} \begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix}$ erreicht.

Die mathematische Formulierung für diese Vorschrift ist

$$\begin{aligned}\tilde{\Phi} &= \begin{pmatrix} \cos\chi & \sin\chi & 0 \\ -\sin\chi & \cos\chi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos\theta & 0 & -\sin\theta \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin\theta & 0 & \cos\theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos\phi & \sin\phi & 0 \\ -\sin\phi & \cos\phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \cos\phi\cos\theta\cos\chi & \sin\phi\cos\theta\cos\chi & -\sin\theta\cos\chi \\ -\sin\phi\sin\chi & +\cos\phi\sin\chi & \\ -\cos\phi\cos\theta\sin\chi & -\sin\phi\cos\theta\sin\chi & \sin\theta\sin\chi \\ -\sin\phi\cos\chi & +\cos\phi\cos\chi & \\ \cos\phi\sin\theta & \sin\phi\sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix}. \quad (2.15)\end{aligned}$$

2.2.2 Hamiltonoperator der Rotation

Unter Anwendung der in Abschnitt 2.1 erwähnten Voraussetzungen läßt sich die Gesamtwellenfunktion eines Moleküls als Produkt unabhängiger elektronischer, Schwingungs- und Rotationswellenfunktionen ansetzen:

$$\Psi = \Psi_{\text{elek}} \cdot \Psi_{\text{vib}} \cdot \Psi_{\text{rot}}. \quad (2.16)$$

Infolgedessen kann der Hamiltonoperator in der Schrödingergleichung $\hat{\mathbf{H}}\Psi = E\Psi$ als Summe von vier Anteilen geschrieben werden, und für die Gesamtenergie E gilt

$$E = E_{\text{elek}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}}. \quad (2.17)$$

Nach (2.6) ist die kinetische Energie eines Kreisel

$$T_{\text{rot}} = \frac{1}{2} \boldsymbol{\omega}^T \tilde{\mathbf{I}} \boldsymbol{\omega} = \frac{1}{2} (I_{xx}\omega_x^2 + I_{yy}\omega_y^2 + I_{zz}\omega_z^2) + I_{xy}\omega_x\omega_y + I_{xz}\omega_x\omega_z + I_{yz}\omega_y\omega_z. \quad (2.18)$$

Im Hauptträgheitsachsensystem entfallen die Terme mit den Trägheitsprodukten, so daß

$$T_{\text{rot}} = \frac{1}{2} (I_a \omega_a^2 + I_b \omega_b^2 + I_c \omega_c^2) \quad (2.19a)$$

$$= \frac{L_a^2}{2I_a} + \frac{L_b^2}{2I_b} + \frac{L_c^2}{2I_c}. \quad (2.19b)$$

(Zur Indizierung der Hauptträgheitsmomente vgl. die Ausführungen zu (2.13) auf Seite 8.) Darin bedeuten ω_g die Winkelgeschwindigkeit und $L_g = I_g \omega_g$ den Drehimpuls der Rotation um die Achse $g = a, b$ oder c .

Der quantenmechanische Hamiltonoperator des starren Rotators ergibt sich durch Einsetzen der Drehimpulsoperatoren $\hat{\mathbf{P}}_g$ zu

$$\hat{\mathbf{H}}_{\text{rr}} = \frac{\hat{\mathbf{P}}_a^2}{2I_a} + \frac{\hat{\mathbf{P}}_b^2}{2I_b} + \frac{\hat{\mathbf{P}}_c^2}{2I_c}. \quad (2.20)$$

Die Operatoren $\hat{\mathbf{P}}_g$ ($g = a, b, c$ bzw. x, y, z , vgl. unten) gehen mittels der Transformationsmatrix (2.15) aus den Operatoren $\hat{\mathbf{P}}_F$ des raumfesten Systems hervor. Letztere werden analog der

klassischen Definition $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$ aus den quantenmechanischen Orts- und Impulsoperatoren gewonnen:

$$\begin{pmatrix} \hat{\mathbf{P}}_x \\ \hat{\mathbf{P}}_y \\ \hat{\mathbf{P}}_z \end{pmatrix} = \tilde{\Phi} \begin{pmatrix} \hat{\mathbf{P}}_X \\ \hat{\mathbf{P}}_Y \\ \hat{\mathbf{P}}_Z \end{pmatrix} \quad \begin{aligned} \hat{\mathbf{P}}_X &= (\hat{Y}\hat{\mathbf{p}}_Z - \hat{Z}\hat{\mathbf{p}}_Y) & \hat{\mathbf{p}}_X &= -i\hbar(\partial/\partial X) \\ \hat{\mathbf{P}}_Y &= (\hat{Z}\hat{\mathbf{p}}_X - \hat{X}\hat{\mathbf{p}}_Z) & \hat{\mathbf{p}}_Y &= -i\hbar(\partial/\partial Y) \\ \hat{\mathbf{P}}_Z &= (\hat{X}\hat{\mathbf{p}}_Y - \hat{Y}\hat{\mathbf{p}}_X) & \hat{\mathbf{p}}_Z &= -i\hbar(\partial/\partial Z). \end{aligned} \quad (2.21)$$

Üblicherweise werden Rotationsenergien als Frequenzen angegeben, z.B. in MHz ($\nu = E/h$). Mit den in Frequenzeinheiten definierten Rotationskonstanten

$$A = \frac{h}{8\pi^2 I_a}, \quad B = \frac{h}{8\pi^2 I_b}, \quad C = \frac{h}{8\pi^2 I_c}, \quad (2.22)$$

oder alternativ

$$B_g = \frac{h}{8\pi^2 I_g}, \quad g = a, b, c \quad \text{oder} \quad x, y, z \quad (2.23)$$

erhält der Hamiltonoperator (2.20) die Form⁴

$$\hat{\mathbf{H}}_{\text{rr}} = A\hat{\mathbf{P}}_a^2 + B\hat{\mathbf{P}}_b^2 + C\hat{\mathbf{P}}_c^2. \quad (2.24)$$

Die Hauptträgheitsachsen a, b, c werden mit den Achsen x, y, z des molekülfesten Koordinatensystems identifiziert. Dazu gibt es $3! = 6$ Möglichkeiten, die in Tabelle 2.2 aufgeführt sind.

	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

Tab. 2.2: Mögliche Zuordnungen der Hauptträgheitsachsen zu den Achsen des molekülfesten Koordinatensystems

Rechts(^r)- und links(^l)-händige Zuordnungen unterscheiden sich nur im Vorzeichen der Außerdiagonalelemente von $\hat{\mathbf{H}}_{\text{rr}}$, was aufgrund der Hermitezität der Hamiltonmatrix keine weiteren Auswirkungen hat. Die Darstellungen I , II und III erzeugen die gleichen Eigenwerte⁵,

⁴Der Drehimpuls besitzt die Dimension einer Wirkung (= Energie $\times$ Zeit); die Eigenwerte seiner quantenmechanischen Operatoren haben die Einheit $\hbar$, siehe weiter unten. Drückt man Hamiltonoperator $\hat{\mathbf{H}}_{\text{rr}}$ und Rotationskonstanten A, B, C in denselben Einheiten (J, MHz, cm^{-1} o.ä.) aus, so lautet Gleichung (2.24) korrekt [15]:

$$\hbar^2 \hat{\mathbf{H}}_{\text{rr}} = A\hat{\mathbf{P}}_a^2 + B\hat{\mathbf{P}}_b^2 + C\hat{\mathbf{P}}_c^2. \quad (2.24a)$$

In der Literatur wie in den folgenden Ausführungen dieser Arbeit findet man dagegen meist die Schreibweise der Gleichung (2.24), ohne die Einheit $\hbar^2$, die als impliziter Bestandteil der Rotationskonstanten angesehen wird. Die $\hat{\mathbf{P}}_g^2$ werden dadurch allerdings dimensionslos. Welche Betrachtungsweise man auch anwendet, in den Matrixelementen von $\hat{\mathbf{H}}_{\text{rr}}$ ist $\hbar$ als Einheit **nicht** enthalten.

⁵Numerisch können sich kleine Unterschiede in den Eigenwerten ergeben.

der erforderliche Rechenaufwand jedoch schwankt je nach Asymmetrie des Kreisel. Bei einem prolaten symmetrischen Kreisel verschwinden die Nichtdiagonalelemente in der Darstellung *I*, im oblaten Fall führt *III* zu einer diagonalen Hamiltonmatrix. Repräsentation *II* liefert niemals diagonale Matrizen, aber die kleinstmöglichen Außerdiagonalelemente für sehr asymmetrische Kreisel. Das Simulationsprogramm **KRot-arnirot** gestattet die Wahl zwischen *I'*, *II'* und *III'*; für die hier besprochenen Moleküle wird zweckmäßig die Darstellung *I'* verwendet (“*near prolate*“, vgl. auch Tab. 2.4).

Die Drehimpulsoperatoren des raumfesten Systems tauschen mit denen des molekülfesten, es gilt

$$[\hat{\mathbf{P}}_F, \hat{\mathbf{P}}_g] = 0 \quad (2.25)$$

für alle $F = X, Y, Z$ und $g = x, y, z$. Untereinander kommutieren die $\hat{\mathbf{P}}_F$ jedoch nicht, ebenso wenig die $\hat{\mathbf{P}}_g$. Die beiden Sätze von Vertauschungsrelationen unterscheiden sich im Vorzeichen. Diese und weitere Kommutatorbeziehungen der Drehimpulsoperatoren mit dem Betragsquadrat $\hat{\mathbf{P}}^2$ sowie dem Hamiltonoperator $\hat{\mathbf{H}}_{\text{rr}}$ sind in Tabelle 2.3 angegeben.

raumfeste Koordinaten X, Y, Z	molekülfeste Koordinaten x, y, z
$[\hat{\mathbf{P}}_X, \hat{\mathbf{P}}_Y] = +i\hbar \hat{\mathbf{P}}_Z$ $[\hat{\mathbf{P}}_Y, \hat{\mathbf{P}}_Z] = +i\hbar \hat{\mathbf{P}}_X$ $[\hat{\mathbf{P}}_Z, \hat{\mathbf{P}}_X] = +i\hbar \hat{\mathbf{P}}_Y$	$[\hat{\mathbf{P}}_x, \hat{\mathbf{P}}_y] = -i\hbar \hat{\mathbf{P}}_z$ $[\hat{\mathbf{P}}_y, \hat{\mathbf{P}}_z] = -i\hbar \hat{\mathbf{P}}_x$ $[\hat{\mathbf{P}}_z, \hat{\mathbf{P}}_x] = -i\hbar \hat{\mathbf{P}}_y$
$[\hat{\mathbf{P}}^2, \hat{\mathbf{P}}_X] = 0$ $[\hat{\mathbf{P}}^2, \hat{\mathbf{P}}_Y] = 0$ $[\hat{\mathbf{P}}^2, \hat{\mathbf{P}}_Z] = 0$	$[\hat{\mathbf{P}}^2, \hat{\mathbf{P}}_x] = 0$ $[\hat{\mathbf{P}}^2, \hat{\mathbf{P}}_y] = 0$ $[\hat{\mathbf{P}}^2, \hat{\mathbf{P}}_z] = 0$
$[\hat{\mathbf{H}}_{\text{rr}}, \hat{\mathbf{P}}^2] = 0$ $[\hat{\mathbf{H}}_{\text{rr}}, \hat{\mathbf{P}}_Z] = 0^a$	$[\hat{\mathbf{H}}_{\text{rr}}, \hat{\mathbf{P}}^2] = 0$ $[\hat{\mathbf{H}}_{\text{rr}}, \hat{\mathbf{P}}_z] = i\hbar \left(\frac{1}{2I_x} - \frac{1}{2I_y} \right) (\hat{\mathbf{P}}_x \hat{\mathbf{P}}_y + \hat{\mathbf{P}}_y \hat{\mathbf{P}}_x)$

^aohne elektrisches oder magnetisches Feld

Tab. 2.3: Kommutatorbeziehungen der Drehimpulskomponenten im raum- und molekülfesten System

Aus Tabelle 2.3 geht hervor, daß nur der Betrag und eine Komponente des Drehimpulses — vereinbarungsgemäß $\hat{\mathbf{P}}_Z$ bzw. $\hat{\mathbf{P}}_z$ — gleichzeitig scharf meßbar sind, das heißt durch diagonale Matrizen ausgedrückt werden. Weil $\hat{\mathbf{P}}^2$ sowohl mit den raumfesten als auch mit den molekülfesten Komponenten tauscht, existieren Wellenfunktionen $|JKM\rangle$, die gleichzeitig Eigenfunktionen zu $\hat{\mathbf{P}}^2$, $\hat{\mathbf{P}}_Z$ und $\hat{\mathbf{P}}_z$ sind. J ist die Rotationsquantenzahl, die den Drehimpulsbetrag charakterisiert. Die Quantenzahlen K und M beschreiben die Projektion des Drehimpulses auf

die molekülfeste z-Achse bzw. auf die raumfeste Z-Achse:

$$\hat{\mathbf{P}}|JKM\rangle = \hbar\sqrt{J(J+1)}|JKM\rangle \quad (2.26)$$

$$\hat{\mathbf{P}}_z|JKM\rangle = \hbar K|JKM\rangle \quad (2.27)$$

$$\hat{\mathbf{P}}_Z|JKM\rangle = \hbar M|JKM\rangle. \quad (2.28)$$

J kann alle ganzzahligen positiven Werte einschließlich Null annehmen, der Wertebereich von K und M ist $-J, -J+1, \dots, 0, \dots, +J$.

Zur Bestimmung der Matrixelemente von $\hat{\mathbf{P}}_X$ und $\hat{\mathbf{P}}_Y$ sowie $\hat{\mathbf{P}}_x$ und $\hat{\mathbf{P}}_y$ bedient man sich der *Leiteroperatoren* [15]

$$\text{raumfestes KS:} \quad \hat{\mathbf{P}}_+ = \hat{\mathbf{P}}_X + i\hat{\mathbf{P}}_Y, \quad \hat{\mathbf{P}}_- = \hat{\mathbf{P}}_X - i\hat{\mathbf{P}}_Y = (\hat{\mathbf{P}}_+)^* \quad (2.29)$$

$$\text{molekülfestes KS:} \quad \hat{\mathbf{P}}^+ = \hat{\mathbf{P}}_x + i\hat{\mathbf{P}}_y, \quad \hat{\mathbf{P}}^- = \hat{\mathbf{P}}_x - i\hat{\mathbf{P}}_y = (\hat{\mathbf{P}}^+)^*. \quad (2.30)$$

Leiteroperatoren führen zu Zuständen mit um Eins erhöhter oder verringerter Z - bzw. z -Komponente bei gleichem Drehimpulsbetrag. Man beachte die unterschiedliche Anordnung (Tief- bzw. Hoch-Stellung) der Symbole $+$ und $-$ in den beiden Koordinatensystemen. $\hat{\mathbf{P}}_+$ ist ein *raising*-Operator ($M \rightarrow M+1$), $\hat{\mathbf{P}}_-$ ein *lowering*-Operator ($M \rightarrow M-1$). Bei den Operatoren des molekülfesten Systems verhält es sich aufgrund der anomalen Kommutatorbeziehungen (Tabelle 2.3) umgekehrt. $\hat{\mathbf{P}}^+$ ist ein *lowering*- ($K \rightarrow K-1$), $\hat{\mathbf{P}}^-$ ein *raising*-Operator ($K \rightarrow K+1$),

$$\text{raumfestes KS:} \quad \hat{\mathbf{P}}_+|JKM\rangle = \hbar\sqrt{J(J+1)-M(M+1)}|JKM+1\rangle \quad (2.31)$$

$$\hat{\mathbf{P}}_-|JKM\rangle = \hbar\sqrt{J(J+1)-M(M-1)}|JKM-1\rangle, \quad (2.32)$$

$$\text{molekülfestes KS:} \quad \hat{\mathbf{P}}^+|JKM\rangle = \hbar\sqrt{J(J+1)-K(K-1)}|JK-1M\rangle \quad (2.33)$$

$$\hat{\mathbf{P}}^-|JKM\rangle = \hbar\sqrt{J(J+1)-K(K+1)}|JK+1M\rangle. \quad (2.34)$$

Die angegebenen Koeffizienten werden z.B. bei Atkins [8] hergeleitet. Aus (2.30) erhält man

$$\hat{\mathbf{P}}_x = \frac{1}{2}(\hat{\mathbf{P}}^+ + \hat{\mathbf{P}}^-), \quad \hat{\mathbf{P}}_y = \frac{1}{2i}(\hat{\mathbf{P}}^+ - \hat{\mathbf{P}}^-). \quad (2.35)$$

Die getroffene Phasenwahl — $\hat{\mathbf{P}}_x$ reell und positiv und $\hat{\mathbf{P}}_y$ imaginär — ist willkürlich, muß allerdings bei der Berechnung der Linienstärken mit Gleichung (2.57) gewahrt bleiben.

Multiplikation der Matrizen $\hat{\mathbf{P}}_g$ mit sich selbst liefert die Elemente der im Hamiltonoperator enthaltenen Quadrate $\hat{\mathbf{P}}_g^2$ der Drehimpulskomponenten

$$\langle JK|\hat{\mathbf{P}}_x^2|JK\rangle = \langle JK|\hat{\mathbf{P}}_y^2|JK\rangle = \frac{\hbar^2}{2}[J(J+1)-K^2] \quad (2.36)$$

$$\begin{aligned} \langle JK|\hat{\mathbf{P}}_x^2|JK\pm 2\rangle = -\langle JK|\hat{\mathbf{P}}_y^2|JK\pm 2\rangle &= \frac{\hbar^2}{4}\sqrt{J(J+1)-K(K\pm 1)} \\ &\quad \cdot \sqrt{J(J+1)-(K\pm 1)(K\pm 2)} \end{aligned} \quad (2.37)$$

$$\langle JK|\hat{\mathbf{P}}_z^2|JK\rangle = \hbar^2 K^2. \quad (2.38)$$

Damit ergeben sich die folgenden von Null verschiedenen Hamiltonmatrizelemente :

$$\langle JK | \hat{\mathbf{H}}_{\text{tr}} | JK \rangle = \frac{1}{2}(B_x + B_y) [J(J+1) - K^2] + B_z K^2 \quad (2.39)$$

$$\langle JK | \hat{\mathbf{H}}_{\text{tr}} | JK \pm 2 \rangle = \frac{1}{4}(B_x - B_y) \sqrt{J(J+1) - K(K \pm 1)} \cdot \sqrt{J(J+1) - (K \pm 1)(K \pm 2)}. \quad (2.40)$$

B_x , B_y und B_z werden je nach gewählter Repräsentation (Tabelle 2.2) durch A , B bzw. C ersetzt.

Die Quantenzahl M ist der Übersichtlichkeit halber weggelassen worden. Solange keine raumfeste Vorzugsrichtung besteht, etwa durch Anlegen eines elektrischen Feldes, tauschen $\hat{\mathbf{H}}_{\text{tr}}$ und $\hat{\mathbf{P}}_z$, und der Hamiltonoperator ist diagonal in M . Dies führt zu einer $(2J+1)$ -fachen M -Entartung der Rotationszustände. Die Außerdiagonalelemente in K sind eine Folge des Kommutators $[\hat{\mathbf{H}}_{\text{tr}}, \hat{\mathbf{P}}_z] \neq 0$ (Tabelle 2.3). Die Hamiltonmatrix besitzt keine Verknüpfung zwischen verschiedenen J , so daß sie in einzelne J -Blöcke der Größe $(2J+1) \times (2J+1)$ zerfällt.

2.2.3 Energieniveaus der Rotation für den symmetrischen und den asymmetrischen Kreisel

Beim symmetrischen Kreisel wird $I_x = I_y = I_{\perp}$ und $I_z = I_{\parallel}$ gesetzt. Der Index $\parallel$ kennzeichnet die *Figurenachse* des Moleküls, die in der Regel mit der höchstzähligen Symmetrieachse identisch ist⁶, $\perp$ die beiden senkrecht dazu liegenden Achsen mit gleichem Trägheitsmoment. Der Kommutator von $\hat{\mathbf{H}}_{\text{tr}}$ und $\hat{\mathbf{P}}_z$ wird Null (Tabelle 2.3), die Funktionen $|JKM\rangle$ sind damit auch Eigenfunktionen zu $\hat{\mathbf{H}}_{\text{tr}}$, und die Eigenwerte E_{tr} lassen sich analytisch berechnen:

$$\hat{\mathbf{H}}_{\text{tr}} |JKM\rangle = \frac{1}{2I_{\perp}} \hat{\mathbf{P}}^2 + \left(\frac{1}{2I_{\parallel}} - \frac{1}{2I_{\perp}} \right) \hat{\mathbf{P}}_z^2 = E_{\text{tr}} |JKM\rangle, \quad (2.41)$$

$$\text{prolat:} \quad E_{\text{tr}} = BJ(J+1) + (A-B)K^2 \quad (2.42a)$$

$$\text{oblat:} \quad E_{\text{tr}} = BJ(J+1) + (C-B)K^2. \quad (2.42b)$$

Für die Energieniveaus des asymmetrischen Kreisels gibt es aufgrund der Nichtdiagonalität von $\hat{\mathbf{H}}_{\text{tr}}$ keine geschlossene Lösung. Lediglich für niedrige J sind analytische Ausdrücke angegeben worden [15, 59, 63, 86]. *Asymmetrieparameter*, die das Ausmaß der Abweichung von einem symmetrischen Kreisel beschreiben, vereinfachen die analytische Berechnung der Rotationsenergien [132, 164]. Am häufigsten ist der Asymmetrieparameter nach Ray [132] anzutreffen. Dieser ist definiert als

$$\kappa = \frac{2B - A - C}{A - C} \quad (2.43)$$

und rangiert zwischen -1 und $+1$. Die beiden Grenzen entsprechen dem prolaten ($B = C$, $\kappa = -1$) bzw. oblaten ($B = A$, $\kappa = +1$) symmetrischen Kreisel. Ein vollkommen asymmetrischer Kreisel ($B = \frac{1}{2}(A + C)$) hat den Wert $\kappa = 0$. Phenol und die Cluster Phenol–Wasser sowie Phenol–Methanol ähneln zunehmend einem prolaten Kreisel, wie Tabelle 2.4 zeigt.

⁶Eine Ausnahme tritt in *zufällig* symmetrischen Kreiseln auf, deren Atomanordnung nicht symmetriebedingt, sondern eben zufällig zwei gleich große Hauptträgheitsmomente hervorruft.

	$\kappa(S_0)$	$\kappa(S_1)$	
Phenol	-0.5703	-0.5140	
Phenol(H ₂ O) ₁	-0.8722	-0.8636	($\sigma = 0$)
	-0.8718	-0.8629	($\sigma = 1$)
Phenol(CH ₃ OH) ₁	-0.9183	-0.9157	($\sigma = 0$)
	-0.9181	-0.9156	($\sigma = \pm 1$)

Tab. 2.4: Werte des Asymmetrieparameters κ für drei ausgewählte Moleküle. Die Bedeutung von σ wird in Abschnitt 2.4 erläutert.

Energieniveaus und Entwicklungskoeffizienten der Wellenfunktionen werden erhalten, indem man den Hamiltonoperator aufstellt und numerisch diagonalisiert. Eine geeignete Basis für die Wellenfunktionen des asymmetrischen Rotors sind die Basisfunktionen $|JKM\rangle$ des symmetrischen Kreisels:

$$|JK_aK_cM\rangle = \sum_K c_K^{JK_aK_c} |JKM\rangle. \quad (2.44)$$

Die weit verbreitete $J_{K_aK_c}$ -Notation zur Charakterisierung der Rotationszustände stammt von King, Hainer und Cross [86]; dort wurden K_{-1}, K_1 synonym zu K_a, K_c verwendet. Die tiefgestellten Zahlen -1 und 1 deuten auf den Wert des Asymmetrieparameters κ hin, die Buchstaben a und c auf die jeweilige Figurenachse des prolatsen bzw. oblaten symmetrischen Kreisels. K_a und K_c sind die Beträge $|K|$ in den beiden Zuständen der symmetrischen Grenzfälle, mit denen das betreffende Niveau des asymmetrischen Kreisels korreliert werden kann. Anschaulich ist dieser Sachverhalt in Abbildung 2.2 dargestellt. Beim asymmetrischen Kreisel ist K keine gute Quantenzahl mehr.

2.2.4 Symmetrie der Rotationswellenfunktionen

Die C_2 -Rotationen um die drei Hauptträgheitsachsen und die Identität E lassen den Hamiltonoperator des starren asymmetrischen Kreisels invariant [4, 59]. Sie bilden die Viergruppe D_2 , deren Charaktertafel in Tabelle 2.5 wiedergegeben ist. Die Indizierung der B -Darstellungen

K_aK_c		E	$C_2(a)$	$C_2(b)$	$C_2(c)$
ee	A	1	1	1	1
eo	B_a	1	1	-1	-1
oo	B_b	1	-1	1	-1
oe	B_c	1	-1	-1	1

Tab. 2.5: Charaktertafel der Gruppe D_2 (V)

deutet auf die Achse hin, bezüglich derer die Rotation symmetrisch ist. In der ersten Spalte von

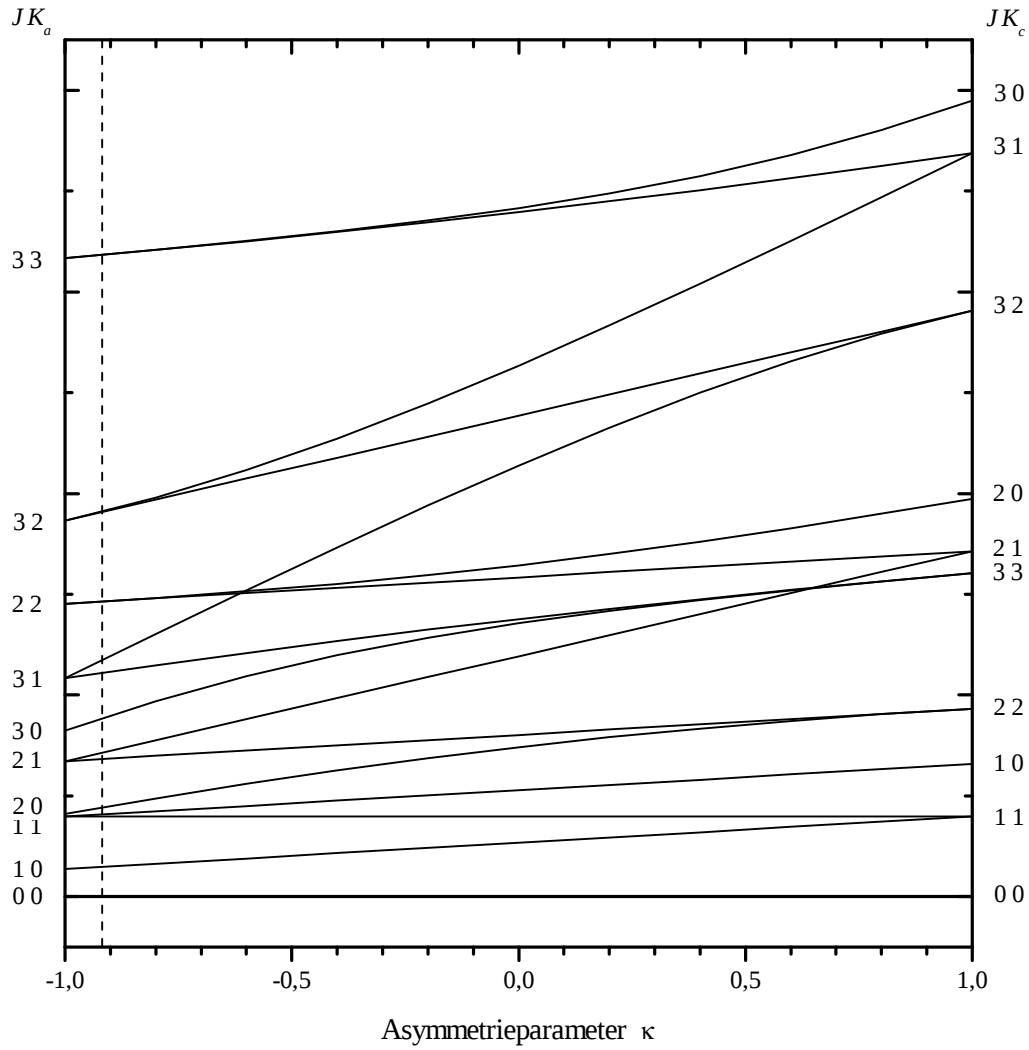


Abb. 2.2: Energieniveaus asymmetrischer und symmetrischer Rotoren. Die Energien basieren auf den Rotationskonstanten A und C des Phenol(CH_3OH)₁-Clusters im $S_0, \sigma = 0$ -Zustand, B wurde zwischen diesen Werten variiert. Die Senkrechte bei $\kappa \approx -0.92$ markiert die Verhältnisse im Phenol(CH_3OH)₁. Der Nullpunkt der Energieachse liegt bei $JK = 00$.

Tabelle 2.5 sind die Kombinationen der Paritäten von K_a und K_c aufgeführt; e steht für gerade (*even*), o für ungerade (*odd*) Zahlen. Diese Notation von King et al. [86] ermöglicht eine alternative Bezeichnung der irreduziblen Darstellungen.

Die Wellenfunktionen $|JKM\rangle$ des symmetrischen Rotors haben die Form⁷[185]

$$|JKM\rangle = \sqrt{\frac{2J+1}{8\pi^2}} e^{iM\phi} d_{MK}^{(J)}(\theta) e^{iK\chi}. \quad (2.45)$$

Die $|JKM\rangle$ gehören nicht der Viergruppe an. Eine symmetriegerechte Basis bilden dagegen die

⁷ $d_{MK}^{(J)}$ sind hypergeometrische Funktionen von $\sin^2(\theta/2)$.

Wang-Funktionen [164]

$$|JKM\pm\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |JKM\rangle \pm |J-KM\rangle \}, \quad K > 0 \quad (2.46a)$$

$$|J0M+\rangle = |J0M\rangle, \quad K = 0. \quad (2.46b)$$

Die Wang-Transformation läßt diejenigen Matrixelemente von $\hat{\mathbf{H}}_{\text{rr}}$ verschwinden, welche die Funktionen $|JKM+\rangle$ mit $|JKM-\rangle$ verknüpfen. Da ferner keine Verbindung zwischen geraden und ungeraden K besteht, kann die Hamiltonmatrix in der Wang-Basis $\hat{\mathbf{H}}_{\text{rr}}^{\text{Wang}}$ in vier unabhängige, tridiagonale Submatrizen aufgeteilt werden:

$$\hat{\mathbf{H}}_{\text{rr}}^{\text{Wang}} = \tilde{\mathbf{U}}_J^{-1} \hat{\mathbf{H}}_{\text{rr}}^{(JKM)} \tilde{\mathbf{U}}_J = \hat{\mathbf{E}}^+ + \hat{\mathbf{E}}^- + \hat{\mathbf{O}}^+ + \hat{\mathbf{O}}^-, \quad (2.47)$$

$$\text{mit} \quad \tilde{\mathbf{U}}_J = \tilde{\mathbf{U}}_J^{-1} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \ddots & & & & & \ddots \\ & -1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ & 0 & -1 & 0 & 1 & 0 \\ & 0 & 0 & \sqrt{2} & 0 & 0 \\ & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ & \ddots & & & & \ddots \end{pmatrix}. \quad (2.48)$$

Die Schreibweise $\hat{\mathbf{H}}_{\text{rr}}^{(JKM)}$ soll die symmetrische Rotorbasis, die $\hat{\mathbf{H}}_{\text{rr}}$ zugrundeliegt, betonen.

Die Transformationsmatrix $\tilde{\mathbf{U}}_J$ hat die Dimension $(2J+1) \times (2J+1)$. Die Symbole $\hat{\mathbf{E}}$ und $\hat{\mathbf{O}}$ bezeichnen die Parität der Indizes K der nicht-verschwindenden Elemente innerhalb der Gesamtmatrix $\hat{\mathbf{H}}_{\text{rr}}^{\text{Wang}}$, + und - stehen für symmetrische bzw. antisymmetrische Linearkombinationen gemäß (2.46). Die Eigenschaften der vier Submatrizen sind in Tabelle 2.6 zusammengefaßt. Jede Matrix besitzt eine definierte Symmetrie, die für gerade und ungerade J alterniert und von der gewählten Repräsentation abhängt⁸.

Submatrix	J gerade				J ungerade			
	Ordnung	I^r	II^r	III^r	Ordnung	I^r	II^r	III^r
$\hat{\mathbf{E}}^+$	$\frac{1}{2}(J+2)$	ee	ee	ee	$\frac{1}{2}(J+1)$	eo	oo	oe
$\hat{\mathbf{E}}^-$	$\frac{1}{2}J$	eo	oo	oe	$\frac{1}{2}(J-1)$	ee	ee	ee
$\hat{\mathbf{O}}^+$	$\frac{1}{2}J$	oo	oe	eo	$\frac{1}{2}(J+1)$	oe	eo	oo
$\hat{\mathbf{O}}^-$	$\frac{1}{2}J$	oe	eo	oo	$\frac{1}{2}(J+1)$	oo	oe	eo

Tab. 2.6: Größe und Symmetrieklassifizierung der Submatrizen in der Punktgruppe D_2 [169]

Die Wang-Hamiltonmatrix $\hat{\mathbf{H}}_{\text{rr}}^{\text{Wang}}$ wird von KRot-arnirot regelmäßig dann berechnet und zerlegt, wenn sie D_2 -Symmetrie besitzt (siehe nachfolgende Abschnitte). Der Rechenaufwand wird zum einen dadurch reduziert, daß sich die um den Faktor ~ 4 kleineren

⁸Beim Vergleich von Tabelle 2.6 mit entsprechenden Tabellen bei King et al. [86] oder Allen/Cross [4] ist die dort umgekehrte Phasenkonvention ($\hat{\mathbf{P}}_x$ imaginär und $\hat{\mathbf{P}}_y$ reell) zu beachten.

und bereits tridiagonalen Submatrizen schneller diagonalisieren lassen. Zum anderen tritt bei den hier behandelten nahezu prolaten Kreiselern schon für relativ kleine J eine numerische Entartung der beiden höchsten Niveaus J_{J0} und J_{J1} auf; vgl. dazu Abbildung 2.2. Standard-Diagonalisierungsroutinen sortieren die Eigenvektoren in der Reihenfolge aufsteigender Eigenwerte. Die Eigenfunktionen zu numerisch gleichen Eigenwerten sind daher prinzipiell unsortiert und müssen nachträglich auf korrekte Symmetrie überprüft und gegebenenfalls vertauscht werden. Diese Prozedur wird durch getrennte Behandlung der einzelnen Symmetrierassen umgangen, da energetisch benachbarte Rotationszustände stets unterschiedlichen irreduziblen Darstellungen und damit getrennten Submatrizen angehören (Abbildung 2.2 und Tabelle 2.6).

Jede Teilmatrix $\hat{\mathbf{M}} = \hat{\mathbf{E}}^+, \hat{\mathbf{E}}^-, \hat{\mathbf{O}}^+, \hat{\mathbf{O}}^-$ wird durch eine orthogonale Transformation

$$\tilde{\mathbf{V}}_{\mathbf{M}}^T \hat{\mathbf{M}} \tilde{\mathbf{V}}_{\mathbf{M}} = \tilde{\mathbf{E}}_{\mathbf{M}} \quad (2.49)$$

in eine Diagonalmatrix $\tilde{\mathbf{E}}_{\mathbf{M}}$ überführt, welche die Eigenwerte von $\hat{\mathbf{M}}$ enthält. Anschließend werden die $\tilde{\mathbf{V}}_{\mathbf{M}}$ zur Gesamtmatrix $\tilde{\mathbf{V}}^{\text{Wang}}$ expandiert, so daß

$$(\tilde{\mathbf{V}}^{\text{Wang}})^T \hat{\mathbf{H}}_{\text{tr}}^{\text{Wang}} \tilde{\mathbf{V}}^{\text{Wang}} = \tilde{\mathbf{E}}. \quad (2.50)$$

In den Spalten der Matrix $\tilde{\mathbf{V}}^{\text{Wang}}$ stehen die Entwicklungskoeffizienten der Wangfunktionen. Die entsprechende Matrix $\tilde{\mathbf{V}}^{|JKM\rangle}$ für die Basis der symmetrischen Rotorfunktionen $|JKM\rangle$ erhält man nach einer Rücktransformation, die aus (2.47) und (2.50) folgt:

$$\tilde{\mathbf{V}}^{|JKM\rangle} = \tilde{\mathbf{U}}_J \tilde{\mathbf{V}}^{\text{Wang}}. \quad (2.51)$$

2.2.5 Auswahlregeln und Linienintensitäten

Die Intensität einer Rotationslinie in einem Fluoreszenzanregungsspektrum ist gegeben durch

$$I_{\text{rovibron.}} = I_0 \cdot g(J''K_a''K_c'') \cdot e^{-\frac{E(J''K_a''K_c'')}{kT_{\text{rot}}}} \cdot S(J''K_a''K_c''M''J'K_a'K_c'M'). \quad (2.52)$$

Hierin ist I_0 eine Konstante des vibronischen Übergangs, die u.a. das Quadrat des elektronischen Übergangsmoments sowie den Franck-Condon-Faktor umfaßt. Das Produkt aus kernspinstatistischem Gewicht $g(J''K_a''K_c'')$ (siehe Abschnitt 2.2.6) und dem Boltzmann-Term $\exp(-E(J''K_a''K_c'')/(kT_{\text{rot}}))$ bestimmt die Population des unteren Zustandes ($''$).

Sofern die Rotationszustände $|J''K_a''K_c''\rangle$ über unterschiedliche kernspinstatistische Gewichte verfügen, ist die im Exponentialausdruck enthaltene Energie $E(J''K_a''K_c'')$ nicht generell auf den Wert Null, sondern auf die Energie des jeweils untersten Niveaus derselben Rasse zu beziehen — also z.B. für eo -Zustände um den Wert $E''(1_{01})$ zu vermindern, wie J. Küpper bei Untersuchungen an kleinen Molekülen (HBr, HCN) in ultrakalten Heliumtröpfchen festgestellt hat [95]. Außerdem geht der Faktor $g(J''K_a''K_c'')$ strenggenommen nicht individuell in die Berechnung der Intensität ein. Vielmehr entspricht das Verhältnis der *Gesamtintensitäten* aller Übergänge einer Symmetriespezies dem ihrer kernspinstatistischen Gewichte. Gerade beim Zusammentreffen großer Rotationskonstanten, d.h. großer Termabstände, und (sehr) kleiner Temperaturen sind nur wenige Niveaus besetzt, so daß die Intensität in der geschilderten exakten

Weise berechnet werden muß. Für die in unserem Experiment gegebenen Molekülgrößen und Temperaturen ist eine Berücksichtigung der Kernspinstatistik — wenn überhaupt erforderlich — nach (2.52) vollkommen ausreichend.

Oftmals kühlen die Rotationszustände im Molekularstrahl so ungleichmäßig ab, daß eine deutliche Abweichung von einer Boltzmann-Verteilung vorliegt und die Angabe einer Rotationstemperatur für die tatsächliche Verteilung nicht sinnvoll ist. In einigen Fällen lassen sich Linienintensitäten besser reproduzieren, wenn man den Exponentialterm in (2.52) durch ein Zwei-Temperaturen-Modell der Art

$$P(T_{\text{rot},1}, T_{\text{rot},2}) = e^{-\frac{E(J''K''K'')}{kT_{\text{rot},1}}} + w \cdot e^{-\frac{E(J''K''K'')}{kT_{\text{rot},2}}} \quad (2.53)$$

ersetzt, worin w eine Wichtung des zweiten Terms darstellt [182].

Der *Linienstärkefaktor* S läßt sich auch schreiben als

$$\begin{aligned} S(J''K''K''M''J'K'K'M') &= \sum_{F=X,Y,Z} \sum_M |\langle J''K''K''M'' | \mu_F | J'K'K'M' \rangle|^2 \\ &= 3 \sum_M \left| \sum_{K''=-J''}^{J''} \sum_{K'=-J'}^{J'} c_{K''}^{J''K''K''} c_{K'}^{J'K'K'} \langle J''K''M | \mu_Z | J'K'M \rangle \right|^2. \end{aligned} \quad (2.54)$$

Die Isotropie der raumfesten Achsen $F = X, Y, Z$ schlägt sich in dem Faktor 3 nieder, die Summation über alle M berücksichtigt die $(2J + 1)$ -fache Entartung der Rotationszustände. Der Operator μ des elektronischen Übergangsdipolmoments ist ein Vektor in den Koordinaten des raumfesten Systems. Diese müssen durch Transformation aus den molekülfesten Komponenten μ_g , $g = x, y, z$, gewonnen werden:

$$\begin{pmatrix} \mu_X \\ \mu_Y \\ \mu_Z \end{pmatrix} = \tilde{\Phi}^{-1} \begin{pmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{pmatrix}. \quad (2.55)$$

Gleichung (2.55) enthält die Inverse der Richtungskosinusmatrix $\tilde{\Phi}$ (2.15). Somit ergibt sich für das Integral in (2.54)

$$\langle J''K''M'' | \mu_Z | J'K'M' \rangle = \sum_g \langle J''K''M'' | \hat{\Phi}_{Zg} \mu_g | J'K'M' \rangle. \quad (2.56)$$

Der Operator $\hat{\Phi}_{Zg}$ kann in drei Matrizen faktorisiert werden [39],

$$\langle J''K''M'' | \hat{\Phi}_{Zg} | J'K'M' \rangle = \langle J'' | \hat{\Phi} | J' \rangle \langle J''M'' | \hat{\Phi}_Z | J'M' \rangle \langle J''K'' | \hat{\Phi}_g | J'K' \rangle, \quad (2.57)$$

deren nicht verschwindende Elemente tabelliert sind [4, 92, 172].

Ein rovibronischer Übergang ist dann erlaubt, wenn das direkte Produkt der irreduziblen Darstellungen von Endwellenfunktion, Dipolmomentoperator und Ausgangswellenfunktion die totalsymmetrische Darstellung enthält:

$$\Gamma(\Psi') \otimes \Gamma(\mu) \otimes \Gamma(\Psi'') \supseteq A. \quad (2.58)$$

Wenn sich die vibronischen Anteile $\psi'_{\text{elek}}\psi'_{\text{vib}}$ und $\psi''_{\text{elek}}\psi''_{\text{vib}}$ totalsymmetrisch transformieren und die Wellenfunktionen beider Zustände in demselben Koordinatensystem beschrieben werden, dann gelten für die rovibronischen Übergänge die gleichen Auswahlregeln wie für ein reines Rotationsspektrum. Bei einem asymmetrischen Kreiselmolekül kann das elektronische Übergangsdipolmoment von Null verschiedene Komponenten bezüglich aller drei Hauptträgheitsachsen haben. μ_g gleicht in seinem Symmetrieverhalten der entsprechenden Translation in Richtung g , das bedeutet $\Gamma(\mu_a) = B_a$, $\Gamma(\mu_b) = B_b$ und $\Gamma(\mu_c) = B_c$. Daher kann jeder rovibronische Übergang eindeutig als a -, b - oder c -Typ-Übergang klassifiziert werden. Die Auswahlregeln sind in Tabelle 2.7 zusammengefaßt. Die Rotationsquantenzahl J kann sich um

Typ	(Übergangs-) Dipolmoment	$\Gamma(\psi'_{\text{rot}}), \Gamma(\psi''_{\text{rot}})$		$\Delta K_a = K'_a - K''_a$ $\Delta K_c = K'_c - K''_c$
		nach King et al.	nach Mulliken	
a -Typ	$\mu_a \neq 0$	$\left\{ \begin{array}{l} ee \leftrightarrow eo \\ oo \leftrightarrow oe \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} A \leftrightarrow B_a \\ B_b \leftrightarrow B_c \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \Delta K_a = 0, \pm 2, \pm 4, \dots \\ \Delta K_c = \pm 1, \pm 3, \pm 5, \dots \end{array} \right\}$
b -Typ	$\mu_b \neq 0$	$\left\{ \begin{array}{l} ee \leftrightarrow oo \\ oe \leftrightarrow eo \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} A \leftrightarrow B_b \\ B_c \leftrightarrow B_a \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \Delta K_a = \pm 1, \pm 3, \pm 5, \dots \\ \Delta K_c = \pm 1, \pm 3, \pm 5, \dots \end{array} \right\}$
c -Typ	$\mu_c \neq 0$	$\left\{ \begin{array}{l} ee \leftrightarrow oe \\ eo \leftrightarrow oo \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} A \leftrightarrow B_c \\ B_a \leftrightarrow B_b \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \Delta K_a = \pm 1, \pm 3, \pm 5, \dots \\ \Delta K_c = 0, \pm 2, \pm 4, \dots \end{array} \right\}$

Tab. 2.7: Auswahlregeln für Rotations-/rovibronische Übergänge asymmetrischer Kreisel. Ferner gilt $\Delta J = -1, 0, +1$.

$\Delta J = J' - J'' = -1, 0, +1$ ändern⁹. Die entsprechenden Übergänge werden dem P -, Q - bzw. R -Zweig zugeordnet. Es sind wesentlich mehr Übergänge erlaubt als beim symmetrischen Rotor, wo eine Beschränkung auf $\Delta K = 0, \pm 1$ besteht. Mit wachsendem $\Delta K_{a,c}$ nimmt die Linienstärke aber rasch ab.

Alle Übergänge lassen sich Zweigen und Unterzweigen zuordnen. Die einfache Schreibweise $J'_{K'_a K'_c} \leftarrow J''_{K''_a K''_c}$ bietet diesbezüglich keine Systematik. Eine häufig gebräuchliche Notation, angelehnt an Herzberg [72], lautet

$${}^{\text{Typ}, \Delta K_a} \Delta J_{K''_a, K''_c} (J''). \quad (2.59)$$

Anstelle der Zahlen $-1, 0, +1$ für ΔJ werden die Buchstaben P, Q, R eingesetzt; für ΔK_a geht die Verwendung von Kleinbuchstaben bei Bedarf über p, q und r hinaus. K''_c wird meist durch seine Differenz zu J'' ausgedrückt. Diese Kennzeichnung ist eindeutig, wie am Beispiel von ${}^{b,r}R_{3,J-3}(3)$ demonstriert werden soll: Der Grundzustand ist 3_{30} , $J' = 4$ (R -Zweig), ebenso $K'_a = 4$ (r), K'_c muß ungerade sein (K''_c gerade, b -Typ) und ist 1, da die Summe $K_a + K_c$ nur gleich J oder gleich $J + 1$ sein kann. Die leichter lesbare Schreibweise lautet daher $4_{41} \leftarrow 3_{30}$, läßt aber nicht den Subzweig erkennen.

⁹Für a -Typ-Übergänge mit $K'_a = K''_a = 0$ sowie c -Typ-Übergänge mit $K'_c = K''_c = 0$ ist nur $\Delta J = \pm 1$ möglich, weil für jedes J lediglich ein Zustand mit $K_a = 0$ ($K_c = 0$) existiert. Vergleiche die Regeln für Senkrecht($\parallel$)-Banden eines symmetrischen Kreisels [15].

Bei beliebiger Orientierung des Übergangsdipolmoments sind a -, b - und c -Übergänge im Spektrum vertreten. Die Gesamtliniestärken S der einzelnen Typen verhalten sich zueinander wie die quadrierten Richtungskosinus des Übergangsdipolmomentvektors zu den Hauptträgheitsachsen:

$$S_a : S_b : S_c = \lambda_{\mu,a}^2 : \lambda_{\mu,b}^2 : \lambda_{\mu,c}^2. \quad (2.60)$$

Hier bedeutet $\lambda_{\mu,g} = \cos \angle(\mu, g)$. Verschwindet eine der Komponenten von μ , beispielsweise μ_c , reduziert sich (2.60) zu

$$\frac{S_a}{S_b} = \frac{\cos^2 \angle(\mu, a)}{\cos^2 \angle(\mu, b)} = \left(\frac{\cos(90^\circ - \angle(\mu, b))}{\cos \angle(\mu, b)} \right)^2 = \left(\frac{\sin \angle(\mu, b)}{\cos \angle(\mu, b)} \right)^2 = \tan^2 \angle(\mu, b). \quad (2.61)$$

Die prozentualen Anteile von S_a , S_b und S_c gehören zu den Eingabeparametern von KRot-arnirot. Die Quadrate der Richtungskosinus bergen ein Problem, dem man auch bei der Behandlung der internen Rotation begegnet. In einer Ebene gibt es zwei, im Raum vier verschiedene Orientierungen von μ , die zu demselben Verhältnis $S_a : S_b : S_c$ führen. Man kann also die absolute Lage des elektronischen Übergangsmoments aufgrund dieses Verhältnisses allein nicht eindeutig festlegen. Ist die Ausrichtung von μ jedoch genau bekannt, kann man dem Programm auch negative Werte für die S_g mitteilen. Diese werden in die Richtungskosinus umgerechnet, indem ihr Betrag radiziert und anschließend mit dem Vorzeichen multipliziert wird.

Für die Summe der Liniestärken aller Übergänge der Art $J' \leftarrow J''$ gilt [39]

$$S_{\text{ges}}(J' \leftarrow J'') = \frac{1}{3}(2J'' + 1)(2J' + 1), \quad (2.62)$$

und zwar allgemein, auch im Fall von Trägheitsachsenorientierung (Abschnitt 2.2.7, Seite 22) oder Rotations-Torsions-Kopplung (Abschnitt 2.4, Seite 31). Bei Auftreten dieser Phänomene büßt der Rotationshamiltonoperator seine (D_2 -)Symmetrie ein, und die Regeln der Tabelle 2.7 verlieren ihre strenge Gültigkeit. Da dann Zustände unterschiedlicher Paritätskombinationen von K_a, K_c miteinander mischen, ist eine Charakterisierung der aus diesen Zuständen erfolgenden Übergänge als a - oder b - oder c -Typ nicht mehr gerechtfertigt. Dennoch wird in dieser Arbeit zwecks systematischer Einteilung der Übergänge in Subzweige die in Tab. 2.7 angegebene Benennung auf Grundlage der Paritäten von ΔK_a und ΔK_c beibehalten. Übergänge, bei denen ΔK_a und ΔK_c gerade sind — diese sind für einen starren Rotator verboten (*forbidden*) —, werden im folgenden als f -Typ bezeichnet.

2.2.6 Kernspinstatistische Gewichte von Rotationszuständen

Eine unterschiedliche Gewichtung der vier Rassen von Rotationszuständen eines starren asymmetrischen Kreisel tritt regelmäßig dann auf, wenn das betrachtete Molekül mehrere äquivalente Kerne mit einem Spin $I > 0$ besitzt, die durch eine der Drehoperationen der D_2 -Gruppe ineinander überführt werden. Dies setzt notwendig voraus, daß das Molekül mindestens C_2 -Symmetrie hat. Als Folge davon existieren Kernspinfunktionen ψ_{nsp} unterschiedlichen Symmetrieverhaltens — symmetrisch oder antisymmetrisch — bezüglich der Vertauschungsoperation.

Gemäß dem Pauli-Prinzip muß die Gesamtwellenfunktion

$$\Psi = \Psi_{\text{elek}} \cdot \Psi_{\text{vib}} \cdot \Psi_{\text{rot}} \cdot \Psi_{\text{nsp}} \quad (2.63)$$

antisymmetrisch (symmetrisch) bezüglich der Vertauschung einer ungeraden Anzahl von Paaren identischer *Fermionen*¹⁰ (*Bosonen*¹¹) sein [8].

Die Anzahl symmetrischer bzw. antisymmetrischer Kernspinfunktionen beträgt für ein Molekül, welches p Paare ununterscheidbarer Kerne mit den Spins I_i enthält [160],

$$\begin{aligned} n_{\text{symm.}} &= \frac{1}{2} \left[\prod_{i=1}^p (2I_i + 1) \right] \left[\prod_{i=1}^p (2I_i + 1) + 1 \right] \\ n_{\text{antisymm.}} &= \frac{1}{2} \left[\prod_{i=1}^p (2I_i + 1) \right] \left[\prod_{i=1}^p (2I_i + 1) - 1 \right]. \end{aligned} \quad (2.64)$$

Bei einem einzelnen Paar ($p = 1$) reduzieren sich diese Ausdrücke auf

$$\frac{n_{\text{symm.}}}{n_{\text{antisymm.}}} = \frac{I + 1}{I}. \quad (2.65)$$

Ein anschauliches Verfahren zur Bestimmung der $n_{\text{symm.}}$ und $n_{\text{antisymm.}}$ ist bei Wilson [175] beschrieben. Man stellt sämtliche Kombinationen von Kernspinfunktionen auf, bestimmt für jede Operation der Rotationsuntergruppe des Moleküls den Charakter (die Anzahl der invarianten Funktionen) und reduziert diese Darstellung aus.

Am Beispiel des hochaufgelösten LIF-Spektrums von Hydrochinon haben Humphrey und Pratt [76] gezeigt, wie man aufgrund individueller kernspinstatistischer Gewichte zwischen einzelnen Rotationsisomeren desselben Moleküls unterscheiden kann. *cis*-Hydrochinon hat C_{2v} -Symmetrie mit der Hauptträgheitsachse b als Symmetrieachse; *trans*-Hydrochinon besitzt C_{2h} -Symmetrie, C_2 -Achse ist die zur Molekülebene senkrechte c -Achse. Deshalb weisen die beiden Rotameren unterschiedliche Kernspingewichte der Zustände *oo* sowie *oe* auf, während *ee* (7) bzw. *eo* (9) jeweils gleiches Gewicht haben.

Auf kernspinstatistische Gewichte von (Rotations-)Torsionswellenfunktionen wird in Abschnitt 2.4.4 eingegangen.

2.2.7 Trägheitsachsenumorientierung

Die in Abschnitt 2.2.5 genannten Auswahlregeln gelten unter der Voraussetzung, daß sich vibronischer Grund- und angeregter Zustand in *einem* molekülfesten Koordinatensystem beschreiben lassen¹². Bei Molekülen mit niedriger Symmetrie kann die Elektronenanregung zu einer Geometrieänderung führen, die auch eine Neuausrichtung der Hauptträgheitsachsen umfaßt. Es ist dann ein zusätzliches molekülfestes Koordinatensystem zur Beschreibung des angeregten Zustands erforderlich. Wesentliche Konsequenz einer Nichtbeachtung dieses Effekts sind im Hinblick auf Gleichung (2.54) anomal erscheinende Linienintensitäten.

¹⁰Fermionen = Teilchen mit halbzahligem Spin, z.B. Protonen, Elektronen

¹¹Bosonen = Teilchen mit ganzzahligem Spin, z.B. Deuteronen, Photonen

¹²Für reine Rotationsspektren trifft dies naturgemäß zu, da nur ein vibronischer Zustand involviert ist.

Das als *Trägheitsachsenumorientierung* bezeichnete Phänomen¹³ ist von Hougen und Watson [75] grundlegend behandelt worden. Sie stellen die Hamiltonoperatoren beider Zustände in getrennten Koordinatensystemen auf und transformieren zur Berechnung der Intensitäten die Eigenfunktionen des angeregten Zustands in die Basis der Grundzustandsfunktionen. Dies bedingt die Anwendung $(2J + 1)$ -reihiger Drehmatrizen $\mathfrak{D}^{(J)}$ [174, Kap. 15] für jeden J -Block.

Held, Champagne und Pratt [67] haben einen anderen Lösungsweg beschritten. Sie drehen vor der Diagonalisierung den Hamiltonoperator des angeregten Zustands in das Koordinatensystem des Grundzustands. Dazu ist eine einmalige Ähnlichkeitstransformation mit einer 3×3 -Matrix $\tilde{\mathbf{U}}$ erforderlich, die der Matrix $\tilde{\Phi}$ aus Gleichung (2.15) entspricht. Darin werden die Eulerwinkel ϕ_T , θ_T und χ_T eingesetzt, die die relative Orientierung der beiden molekülfesten Koordinatensysteme festlegen.

Eine gelungene Übersicht der beiden Ansätze mit weiteren Literaturhinweisen und einem anschaulichen Beispiel (Indol) findet sich in den Arbeiten von Jochen Küpper [93, 94]. An dieser Stelle soll festgehalten werden, daß der in Grundzustandskoordinaten ausgedrückte Hamiltonoperator $\hat{\mathbf{H}}_{\text{rr}}^{\text{r}\ddagger}$ des angeregten Zustands gemäß

$$\hat{\mathbf{H}}_{\text{rr}}^{\text{r}\ddagger} = \tilde{\mathbf{U}} \hat{\mathbf{H}}'_{\text{rr}} \tilde{\mathbf{U}}^{-1} = \tilde{\mathbf{U}} \left(A' \hat{\mathbf{P}}_a^2 + B' \hat{\mathbf{P}}_b^2 + C' \hat{\mathbf{P}}_c^2 \right) \tilde{\mathbf{U}}^{-1} \quad (2.66)$$

$$= A^{\text{r}\ddagger} \hat{\mathbf{P}}_a^2 + B^{\text{r}\ddagger} \hat{\mathbf{P}}_b^2 + C^{\text{r}\ddagger} \hat{\mathbf{P}}_c^2 + D_{ab}^{\text{r}\ddagger} \left(\hat{\mathbf{P}}_a \hat{\mathbf{P}}_b + \hat{\mathbf{P}}_b \hat{\mathbf{P}}_a \right) \\ + D_{ac}^{\text{r}\ddagger} \left(\hat{\mathbf{P}}_a \hat{\mathbf{P}}_c + \hat{\mathbf{P}}_c \hat{\mathbf{P}}_a \right) + D_{bc}^{\text{r}\ddagger} \left(\hat{\mathbf{P}}_b \hat{\mathbf{P}}_c + \hat{\mathbf{P}}_c \hat{\mathbf{P}}_b \right) \quad (2.67)$$

auch gemischte Terme $D_{gg'}^{\text{r}\ddagger} \left(\hat{\mathbf{P}}_g \hat{\mathbf{P}}_{g'} + \hat{\mathbf{P}}_{g'} \hat{\mathbf{P}}_g \right)$ enthält, analog dem klassischen Ausdruck (2.18) für einen nicht-diagonalen Trägheitstensor. Richten sich die Trägheitsachsen innerhalb einer Ebene neu aus, wie bei Indol [13, 93] oder 2-Pyridon [67], bleibt in (2.67) nur der eine entsprechende Kreuzungsterm stehen, der durch geeignete Wahl der Repräsentation (Tabelle 2.2) bei gegebener Phasenkonvention für $\hat{\mathbf{P}}_x$ und $\hat{\mathbf{P}}_y$ reell gehalten werden kann. Die Symmetrie des Hamiltonoperators reduziert sich von D_2 auf C_2 . Bei einer Umorientierung aller drei Hauptträgheitsachsen sind sämtliche Mischterme vorhanden, $\hat{\mathbf{H}}_{\text{rr}}^{\text{r}\ddagger}$ hat keine Symmetrie mehr (C_1) und ist komplex, aber immer noch hermitesch.

Eine Faktorisierung von $\hat{\mathbf{H}}_{\text{rr}}^{\text{r}\ddagger}$ in Submatrizen entfällt aufgrund der fehlenden Symmetrie¹⁴. Die Eigenwerte der Hamiltonmatrix werden jedoch durch die Ähnlichkeitstransformation (2.66) nicht tangiert. Deshalb können die Parameter $D_{gg'}$ auch nicht im Rahmen einer Anpassung an Übergangsfrequenzen bestimmt werden. Trägheitsachsenumorientierung beeinflusst allerdings die Intensitäten, da sie zusätzliche Terme in den Linienstärkefaktoren erzeugt. Gilt für den Linienstärkefaktor eines a -Typ-Übergangs in einem ab -Hybridspektrum **ohne** Trägheitsachsenum-

¹³In der Literatur sind dafür die Begriffe (*inertial*) *axis reorientation* oder *axis tilting* gebräuchlich. Hollas [74] empfiehlt den letzteren Ausdruck anstelle des von Hougen und Watson [75] geprägten *axis switching*, der nach Meinung vieler eine Achsenvertauschung suggeriert. Freilich könnte man *axis switching* aber auch als „Umschalten“ des gesamten Koordinatensystems verstehen, meint der Autor dieser Arbeit.

¹⁴Der Sonderfall einer C_2 -symmetrischen Hamiltonmatrix wird von KRot-arnirot nicht mehr vereinfachend behandelt.

orientierung noch einfach

$$S(J''K_a''K_c''J'K_a'K_c') \propto \left| \langle J''K_a''K_c'' | \hat{\Phi}_{Za\mu_a} | J'K_a'K_c' \rangle \right|^2, \quad (2.68)$$

so erweitert sich dieser Ausdruck **mit** Trägheitsachsenorientierung zu [67]

$$S(J''K_a''K_c''J'K_a'K_c') \propto \left| \langle J''K_a''K_c'' | \hat{\Phi}_{Za\mu_a} | J'K_a'K_c' \rangle \right|^2 + \left| \langle J''K_a''K_c'' | \hat{\Phi}_{Zb\mu_b} | J'K_a'K_c' \rangle \right|^2 + 2 \langle J''K_a''K_c'' | \hat{\Phi}_{Za\mu_a} | J'K_a'K_c' \rangle \langle J''K_a''K_c'' | \hat{\Phi}_{Zb\mu_b} | J'K_a'K_c' \rangle. \quad (2.69)$$

Übergänge, die nach den Auswahlregeln für Viergruppen-Symmetrie (Tabelle 2.7) einem einzigen Typ (a , b oder c) zugeordnet werden können, gewinnen oder verlieren auf diese Weise Intensität von anderen bzw. an andere Typen („Interferenz“-Effekt). Sogar „verbotene“ — f -Typ- (S. 21) — Übergänge, z.B. $ee \leftrightarrow ee$, können jetzt auftreten.

2.3 Zentrifugalverzerrung

Die Kräfte, welche die Atomkerne in einem Molekül zusammenhalten, sind endlich, und kein Molekül ist wirklich starr. Die Rotation erzeugt Zentrifugalkräfte, die zu einer Veränderung von Bindungslängen und -winkeln führen. Trägheitsmomente und Rotationskonstanten hängen daher vom Drehimpuls ab; mit zunehmender Anregung wächst der Unterschied zwischen beobachteten und für einen starren Kreisel berechneten Rotationsenergien.

Freilich lassen sich die rotationsaufgelösten UV-Banden zahlreicher Moleküle und Cluster in zufriedenstellender Weise durch ein starres Rotormodell wiedergeben. Meist liegt die durch Zentrifugalverzerrung bedingte Änderung der Linienfrequenzen unterhalb der experimentellen Meßunsicherheit. Ein maßvolles Limit der Abweichungen wird dadurch begünstigt, daß hohe Rotationszustände, in denen besonders starke Zentrifugalkräfte wirken, in „kalten“ Molekularstrahlspektren nicht merklich involviert sind. Die hohe Genauigkeit der Mikrowellenspektroskopie macht die Berücksichtigung von Zentrifugalverzerrungsparametern erforderlich. Aber auch das in dieser Arbeit gemessene UV-Spektrum von Phenol–Methanol kann nur mit einem diesbezüglich erweiterten Hamiltonoperator hinreichend exakt simuliert werden, wenngleich die Ursache dafür eher nicht bei der Zentrifugalverzerrung zu suchen ist. Abschnitt 2.4.3.2, Seite 43, geht auf diese Problematik ein.

Hier wird ein Ausdruck für den Hamiltonoperator abgeleitet, der die Zentrifugalverzerrung als Störung behandelt. Die Herleitung folgt weitgehend den Darstellungen von Gordy/Cook [59] und Watson [169]; Schwingungen des Moleküls, d.h. Corioliseffekte, werden dabei vernachlässigt.

Die Verzerrung eines nicht-linearen Moleküls wird durch $3N - 6$ interne Auslenkungs-kordinaten R_i beschrieben, die die Änderung der Kernabstände r_k und Bindungswinkel α_l gegenüber der Gleichgewichtsgeometrie mit r_k^e bzw. α_l^e angeben, z.B.

$$\begin{aligned} R_i &= r_k - r_k^e \\ R_j &= \alpha_l - \alpha_l^e. \end{aligned} \quad (2.70)$$

Die potentielle Energie V ist eine Funktion dieser Verschiebungskoordinaten. Unter der Annahme harmonischer Kräfte werden nur Terme zweiten Grades in R erfaßt:

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i,j} f_{ij} R_i R_j. \quad (2.71)$$

f_{ij} ($= f_{ji}$) sind die harmonischen Kraftkonstanten. Für kleine Auslenkungen kann man mit diesem Potentialausdruck die klassische Hamiltonfunktion eines schwingenden und sich drehenden Moleküls annähern:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} \mu_{\alpha\beta} P_\alpha P_\beta + \frac{1}{2} \sum_{i,j} G_{ij} p_i p_j + V \quad \alpha, \beta = x, y, z. \quad (2.72)$$

Der erste Term steht für die Rotationsenergie. $\mu_{\alpha\beta} = (\tilde{I}^{-1})_{\alpha\beta}$ sind die Elemente des inversen Trägheitstensors $\tilde{I}^{-1}$ (vgl. (2.10) auf Seite 7), die nun von den Verschiebungskoordinaten abhängen, da das Molekül nicht mehr als starr betrachtet wird. Die letzten beiden Terme verkörpern den kinetischen und potentiellen Anteil der Schwingungsenergie. p_i ist der an die Verschiebungsordinate R_i geknüpfte Impuls. Die Elemente der G -Matrix sind Funktionen der Massen und der Molekülgeometrie [177].

Da sich die Bewegung des Moleküls auf die Rotation beschränken soll, gilt $p_i = \dot{p}_i = 0$, und aus der Hamilton-Bewegungsgleichung $\dot{p}_i = -\partial H / \partial R_i$ erhält man

$$\frac{\partial H}{\partial R_i} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} \frac{\partial \mu_{\alpha\beta}}{\partial R_i} P_\alpha P_\beta + \frac{\partial V}{\partial R_i} = 0. \quad (2.73)$$

Die $\mu_{\alpha\beta}$ werden in eine Reihe um die Gleichgewichtswerte $\mu_{\alpha\beta}^e$ entwickelt, die wegen der Annahme kleiner Verrückungen nach dem linearen Glied abgebrochen wird,

$$\mu_{\alpha\beta} = \mu_{\alpha\beta}^e + \sum_i \mu_{\alpha\beta}^{(i)} R_i + \dots, \quad (2.74)$$

mit

$$\mu_{\alpha\beta}^{(i)} = \left(\frac{\partial \mu_{\alpha\beta}}{\partial R_i} \right)_e. \quad (2.75)$$

Diese Entwicklung und Gleichung (2.71) verwandeln (2.73) in

$$\frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} \mu_{\alpha\beta}^{(i)} P_\alpha P_\beta + \sum_j f_{ij} R_j = 0, \quad i = 1, 2, \dots, 3N - 6. \quad (2.76)$$

Auflösung nach R_j ergibt

$$R_j = -\frac{1}{2} \sum_{i,\alpha,\beta} (f^{-1})_{ji} \mu_{\alpha\beta}^{(i)} P_\alpha P_\beta, \quad (2.77)$$

worin $(f^{-1})_{ji}$ ein Element der inversen Kraftkonstantenmatrix ist. Nach Einsetzen in (2.74) kann man $\mu_{\alpha\beta}$ in den Komponenten des Drehimpulses schreiben als

$$\mu_{\alpha\beta} = \mu_{\alpha\beta}^e - \frac{1}{2} \sum_{i,j,\gamma,\delta} \mu_{\alpha\beta}^{(i)} (f^{-1})_{ij} \mu_{\gamma\delta}^{(j)} P_\gamma P_\delta, \quad \alpha, \beta, \gamma, \delta = x, y, z. \quad (2.78)$$

Für die potentielle Energie (2.71) erhält man mit (2.77)

$$V = \frac{1}{8} \sum_{i,j,\alpha,\beta,\gamma,\delta} \mu_{\alpha\beta}^{(i)} (f^{-1})_{ij} \mu_{\gamma\delta}^{(j)} P_{\alpha} P_{\beta} P_{\gamma} P_{\delta}. \quad (2.79)$$

Werden diese Ausdrücke für $\mu_{\alpha\beta}$ und V in (2.72) ersetzt und die Drehimpulskomponenten durch die dazugehörigen Operatoren ausgetauscht, ergibt sich ein Hamiltonoperator für halbstarre, nicht schwingende Moleküle, der aus zwei Termen besteht:

$$\hat{\mathbf{H}}_{\text{rot}} = \hat{\mathbf{H}}_{\text{rr}} + \hat{\mathbf{H}}_{\text{ZFVerz}} \quad (2.80)$$

$$\hat{\mathbf{H}}_{\text{rr}} = B_x \hat{\mathbf{P}}_x^2 + B_y \hat{\mathbf{P}}_y^2 + B_z \hat{\mathbf{P}}_z^2 \equiv \hat{\mathbf{H}}^{(2)} \quad (2.81)$$

$$\hat{\mathbf{H}}_{\text{ZFVerz}} = \frac{\hbar^4}{4} \sum_{\alpha,\beta,\gamma,\delta} \tau_{\alpha\beta\gamma\delta} \hat{\mathbf{P}}_{\alpha} \hat{\mathbf{P}}_{\beta} \hat{\mathbf{P}}_{\gamma} \hat{\mathbf{P}}_{\delta} \equiv \hat{\mathbf{H}}^{(4)} \quad (2.82)$$

mit

$$\tau_{\alpha\beta\gamma\delta} = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} \mu_{\alpha\beta}^{(i)} (f^{-1})_{ij} \mu_{\gamma\delta}^{(j)}, \quad \alpha, \beta, \gamma, \delta = x, y, z. \quad (2.83)$$

Der Gleichung (2.81) — sie entspricht (2.24), Seite 11 — liegt bereits das Hauptträgheitsachsensystem zugrunde. Dadurch reduziert sich die Zahl der Parameter von $\hat{\mathbf{H}}_{\text{rr}}$ auf die drei bestimmbar Rotationskonstanten. Der zweite Term $\hat{\mathbf{H}}_{\text{ZFVerz}}$ wird als Störung behandelt und beschreibt den Anteil E_{ZFVerz} der Rotationsenergie, der durch die Zentrifugalverzerrung hervorgerufen wird. Die $\tau_{\alpha\beta\gamma\delta}$ heißen Verzerrungskonstanten; sie sind wie die Rotationskonstanten effektive (gemittelte) Größen des betrachteten Schwingungszustandes. Der Beitrag der Zentrifugalverzerrung zur Rotationsenergie hängt nach (2.82) sowohl von den Verzerrungskonstanten $\tau_{\alpha\beta\gamma\delta}$ als auch von den Drehimpulsoperatoren $\hat{\mathbf{P}}_g$ ab. Eine geschlossene Lösung für E_{ZFVerz} existiert im Fall asymmetrischer Kreisel ebensowenig wie für E_{rr} .

Den dargebotenen Ansatz bezeichnet man als Zentrifugalverzerrung vierter Ordnung aufgrund der vierten Potenz in $\hat{\mathbf{P}}$. Korrekturen höherer Ordnung werden in dieser Arbeit nicht behandelt¹⁵. Aufgrund der Nichtvertauschbarkeit der Drehimpulsoperatoren besitzt der Störoperator (2.82) $3^4 = 81$ Terme. Diese Zahl verringert sich jedoch drastisch, wie im folgenden gezeigt wird.

Watson [166] hat den Hamiltonoperator der Rotation in der *Standardform*

$$\hat{\mathbf{H}}_{\text{rot}} = \sum_{p,q,r} h_{pqr} \left(\hat{\mathbf{P}}_x^p \hat{\mathbf{P}}_y^q \hat{\mathbf{P}}_z^r + \hat{\mathbf{P}}_z^r \hat{\mathbf{P}}_y^q \hat{\mathbf{P}}_x^p \right) \quad (2.84)$$

aufgestellt. $\hat{\mathbf{H}}_{\text{rot}}$ darf sich unter den Operationen der hermiteschen Konjugation (†) [97, Sec. 3] sowie der Zeitumkehr ($\tilde{\mathbf{T}} \dots \tilde{\mathbf{T}}^{-1}$) [174, Kap. 26] nicht ändern, das heißt

$$\hat{\mathbf{H}}_{\text{rot}} = \hat{\mathbf{H}}_{\text{rot}}^\dagger = \tilde{\mathbf{T}} \hat{\mathbf{H}}_{\text{rot}} \tilde{\mathbf{T}}^{-1} = \left(\tilde{\mathbf{T}} \hat{\mathbf{H}}_{\text{rot}} \tilde{\mathbf{T}}^{-1} \right)^\dagger. \quad (2.85)$$

¹⁵Zentrifugalverzerrungsterme sechsten oder höheren Grades in $\hat{\mathbf{P}}$ spielen selbst in der Mikrowellenspektroskopie nur noch für solche Moleküle eine Rolle, die deutlich leichter sind als die hier untersuchten.

$\hat{\mathbf{P}}$ ist hermitesch, h_{pqr} ein Skalar und die Zeitumkehr eine antiunitäre Transformation, die auf ein Skalar die Wirkung der komplexen Konjugation hat [174] und durch die eine Rotation ihren Drehsinn ändert. Daher gilt

$$\hat{\mathbf{P}}^\dagger = \hat{\mathbf{P}}, \quad \tilde{\mathbf{T}}\hat{\mathbf{P}}\tilde{\mathbf{T}}^{-1} = -\hat{\mathbf{P}}, \quad h_{pqr}^\dagger = h_{pqr}^*, \quad \tilde{\mathbf{T}}h_{pqr}\tilde{\mathbf{T}}^{-1} = h_{pqr}^*. \quad (2.86)$$

Infolgedessen müssen die Koeffizienten h_{pqr} reell und die Summe $p + q + r$ gerade sein. Damit verbleiben sechs Summanden zweiten Grades ($p + q + r = 2$), die den starren Rotator beschreiben (vgl. (2.67), Seite 23), sowie 15 Terme vierten Grades (und 28 Terme sechsten Grades usw.) für die Zentrifugalverzerrung. Der Anteil des starren Rotors wird durch eine Drehung des Koordinatensystems in die übliche Form (2.24) bzw. (2.81) gebracht.

Der Rotationshamiltonoperator (2.84) muß ferner der totalsymmetrischen Darstellung der Punktgruppe des Moleküls angehören. Die Terme n ten Grades transformieren sich unter den molekularen Symmetrioperationen wie die symmetrische n te Potenz der Darstellung von $\hat{\mathbf{P}}$. Diese Darstellung ist üblicherweise in den Charaktertafeln in Form der Spezies der drei molekülfesten Rotationen angegeben:

$$\Gamma(\hat{\mathbf{P}}) = \Gamma(\hat{\mathbf{P}}_x) + \Gamma(\hat{\mathbf{P}}_y) + \Gamma(\hat{\mathbf{P}}_z). \quad (2.87)$$

Für eine gegebene Punktgruppe ist die Anzahl der Terme n ter Potenz gleich der Häufigkeit der totalsymmetrischen Darstellung in der symmetrischen n ten Potenz der Darstellung von $\hat{\mathbf{P}}$. Alle Punktgruppen asymmetrischer Kreisel sind Untergruppen von D_{2h} . In letzterer erhält man für die symmetrischen geraden Potenzen von $\hat{\mathbf{P}}$ die Darstellungen

$$\begin{aligned} (D_{2h}) \quad & \left[\Gamma(\hat{\mathbf{P}})^2 \right]_{\text{sym}} = 3A_g + B_{1g} + B_{2g} + B_{3g} \\ & \left[\Gamma(\hat{\mathbf{P}})^4 \right]_{\text{sym}} = 6A_g + 3B_{1g} + 3B_{2g} + 3B_{3g}. \end{aligned} \quad (2.88)$$

Von Bedeutung ist die Häufigkeit der Darstellungen A_g . Ein Molekül mit D_{2h} -Symmetrie hat demzufolge drei Rotationsterme sowie sechs quartische Zentrifugalterme. Es handelt sich dabei um diejenigen Summanden in (2.84), in denen p , q und r jeweils gerade sind. Die Termreduktion (2.88) gilt allgemein für orthorhombische Punktgruppen: C_{2v} , D_2 , D_{2h} . In diesen Gruppen transformieren alle drei Komponenten von $\hat{\mathbf{P}}$ nicht totalsymmetrisch. Mit abnehmender Symmetrie erhöht sich die Zahl der Terme, für Moleküle der Punktgruppen C_1 oder C_i liegen keine Symmetrieeinschränkungen zur allgemeinen Form (2.84) mehr vor. Allerdings kann der Hamiltonoperator eines jeden asymmetrischen Kreiselmoleküls durch eine geeignete unitäre Transformation in die orthorhombische Form überführt werden, die sich inklusive der quartischen Terme wie folgt schreiben läßt [167]:

$$\hat{\mathbf{H}}_{\text{rot}} = \sum_{\alpha} B_{\alpha} \hat{\mathbf{P}}_{\alpha}^2 + \sum_{\alpha, \beta} T_{\alpha\beta} \hat{\mathbf{P}}_{\alpha}^2 \hat{\mathbf{P}}_{\beta}^2, \quad \alpha, \beta = x, y, z. \quad (2.89)$$

Die effektiven Rotationskonstanten B_{α} sind hier jedoch anders definiert als die Rotationskonstanten B_g in Gleichung (2.23) [87]:

$$B_{\alpha} = \frac{\hbar^2}{2I_{\alpha}} + \frac{\hbar^4}{4} (3\tau_{\beta\gamma\beta\gamma} - 2\tau_{\alpha\beta\alpha\beta} - 2\tau_{\alpha\gamma\alpha\gamma}), \quad \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq \alpha. \quad (2.90)$$

Die effektiven quartischen Zentrifugalverzerrungsparameter der Gleichung (2.89) sind

$$\begin{aligned} T_{\alpha\alpha} &= \frac{\hbar^4}{4} \tau_{\alpha\alpha\alpha\alpha} \\ T_{\alpha\beta} &= T_{\beta\alpha} = \frac{\hbar^4}{4} (\tau_{\alpha\alpha\beta\beta} + 2\tau_{\alpha\beta\alpha\beta}), \quad \alpha \neq \beta. \end{aligned} \quad (2.91)$$

Kivelson und Wilson [87] haben bestimmte Linearkombinationen der τ als Zentrifugalverzerrungsparameter eingeführt:

$$\begin{aligned} D_J &= -\frac{1}{32} \{3\tau_{xxxx} + 3\tau_{yyyy} + 2(\tau_{xxyy} + 2\tau_{xyxy})\} \hbar^4 = -\frac{1}{8} \{3T_{xx} + 3T_{yy} + 2T_{xy}\} \\ D_K &= D_J - \frac{1}{4} \{ \tau_{zzzz} - (\tau_{xxzz} + 2\tau_{xzzx}) \\ &\quad - (\tau_{yyzz} + 2\tau_{yzyz}) \} \hbar^4 = D_J - \{T_{zz} - T_{xz} - T_{yz}\} \\ D_{JK} &= -D_J - D_K - \frac{1}{4} \tau_{zzzz} \hbar^4 = -2D_J - T_{xz} - T_{yz} \\ \delta_J &= -\frac{1}{16} \{ \tau_{xxxx} - \tau_{yyyy} \} \hbar^4 = -\frac{1}{4} \{T_{xx} - T_{yy}\} \\ R_5 &= -\frac{1}{32} \{ \tau_{xxxx} - \tau_{yyyy} - 2(\tau_{xxzz} + 2\tau_{xzzx}) \\ &\quad + 2(\tau_{yyzz} + 2\tau_{yzyz}) \} \hbar^4 = -\frac{1}{8} \{T_{xx} - T_{yy} - 2T_{xz} + 2T_{yz}\} \\ R_6 &= \frac{1}{64} \{ \tau_{xxxx} + \tau_{yyyy} - 2(\tau_{xxyy} + 2\tau_{xyxy}) \} \hbar^4 = \frac{1}{16} \{T_{xx} + T_{yy} - 2T_{xy}\}. \end{aligned} \quad (2.92)$$

Experimentelle Befunde haben gezeigt, daß sich von den sechs Zentrifugalverzerrungskonstanten vierter Ordnung nur fünf unabhängig voneinander bestimmen lassen (siehe [59] und dort zitierte Literatur). Generell müssen alle nicht experimentell zugänglichen Parameter aus dem Hamiltonoperator entfernt werden, damit die verbleibenden Parameter an beobachtete Eigenwerte angepaßt werden können¹⁶. Einen solchen *reduzierten Hamiltonoperator* $\hat{\mathbf{H}}_{\text{rot}}^{\text{red}}$ mit unveränderten Eigenwerten erhält man durch eine *Kontakttransformation*

$$\hat{\mathbf{H}}_{\text{rot}}^{\text{red}} = \hat{\mathbf{U}}^{-1} \hat{\mathbf{H}}_{\text{rot}} \hat{\mathbf{U}} = \hat{\mathbf{H}}^{(2)\text{red}} + \hat{\mathbf{H}}^{(4)\text{red}} (+ \dots), \quad (2.93)$$

worin $\hat{\mathbf{U}}$ ein *unitärer* Operator (d.h. $\hat{\mathbf{U}}^{-1} = \hat{\mathbf{U}}^\dagger$) der Form

$$\hat{\mathbf{U}} = \exp(i\hat{\mathbf{S}}) \quad (2.94)$$

und $\hat{\mathbf{S}}$ hermitesch ist. Wird $\hat{\mathbf{S}}$ in der Standardform ausgedrückt, müssen die Koeffizienten s_{pqr} reell und die Summe der Potenzen $p + q + r$ ungerade sein [166],

$$\hat{\mathbf{S}} = \sum_{\substack{p,q,r \\ p+q+r=\text{ungerade}}} s_{pqr} \left(\hat{\mathbf{P}}_x^p \hat{\mathbf{P}}_y^q \hat{\mathbf{P}}_z^r + \hat{\mathbf{P}}_z^r \hat{\mathbf{P}}_y^q \hat{\mathbf{P}}_x^p \right). \quad (2.95)$$

Die linearen Beiträge $\hat{\mathbf{S}}_1$ besorgen die Rotation der Koordinaten in das Hauptträgheitsachsensystem. Die Terme dritten Grades $\hat{\mathbf{S}}_3$ sind für die Reduktion der quartischen Zentrifugalverzerrungsterme $\hat{\mathbf{H}}^{(4)\text{red}}$ verantwortlich. Für Moleküle mit orthorhombischer Symmetrie ist

$$\hat{\mathbf{S}}_3 = s_{111} \left(\hat{\mathbf{P}}_x \hat{\mathbf{P}}_y \hat{\mathbf{P}}_z + \hat{\mathbf{P}}_z \hat{\mathbf{P}}_y \hat{\mathbf{P}}_x \right); \quad (2.96)$$

¹⁶Die Energieniveaus eines starren asymmetrischen Kreisel liefern stets nur die drei Rotationskonstanten A , B , C , obwohl es unendlich viele gleichwertige Beschreibungen mit bis zu sechs Parametern gibt, entsprechend Gleichung (2.67) auf Seite 23.

andere Summanden kommen hinzu, wenn nicht orthorhombische Terme aus der Hamiltonmatrix entfernt werden müssen. Die Zahl der Terme mit B -Symmetrie ist in $\hat{\mathbf{S}}_3$ genauso groß wie in $\hat{\mathbf{H}}^{(4)}$,

$$(D_{2h}) \quad \left[\Gamma(\hat{\mathbf{P}})^3 \right]_{\text{sym}} = A_g + 3B_{1g} + 3B_{2g} + 3B_{3g}, \quad (2.97)$$

weshalb prinzipiell jeder asymmetrische Rotorhamiltonoperator auf die orthorhombische Form zurückgeführt werden kann. Der A_g -Term in (2.97) deutet darauf hin, daß eine weitere Reduktion des orthorhombischen Hamiltonoperators um einen quartischen Term (s.o.) möglich ist.

Es gibt beliebig viele reduzierte Formen $\hat{\mathbf{H}}_{\text{rot}}^{\text{red}}$; gebräuchlich sind die A (asymmetric top)-Reduktion nach Watson [167] sowie die S (symmetric top)-Reduktion nach Winnewisser [180] und van Eijck [48].

2.3.1 A-Reduktion

Durch Wahl von

$$s_{111} = -\frac{T_{xx} + T_{yy} - 2T_{xy}}{4(B_x - B_y)} = -\frac{4R_6}{B_x - B_y} \quad (2.98)$$

erhält man den Hamiltonoperator $\hat{\mathbf{H}}_{\text{rot}}^{(A)}$ der A -Reduktion zu

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{H}}_{\text{rot}}^{(A)} &= B_x^{(A)} \hat{\mathbf{P}}_x^2 + B_y^{(A)} \hat{\mathbf{P}}_y^2 + B_z^{(A)} \hat{\mathbf{P}}_z^2 \\ &\quad - \Delta_J \hat{\mathbf{P}}^4 - \Delta_{JK} \hat{\mathbf{P}}^2 \hat{\mathbf{P}}_z^2 - \Delta_K \hat{\mathbf{P}}_z^4 - \delta_J \hat{\mathbf{P}}^2 \left((\hat{\mathbf{P}}^+)^2 + (\hat{\mathbf{P}}^-)^2 \right) \\ &\quad - \frac{1}{2} \delta_K \left[\hat{\mathbf{P}}_z^2 \left((\hat{\mathbf{P}}^+)^2 + (\hat{\mathbf{P}}^-)^2 \right) + \left((\hat{\mathbf{P}}^+)^2 + (\hat{\mathbf{P}}^-)^2 \right) \hat{\mathbf{P}}_z^2 \right]. \end{aligned} \quad (2.99)$$

Die drei Rotationskonstanten $B_\alpha^{(A)}$ sowie die fünf quartischen Zentrifugalverzerrungskonstanten Δ_J , Δ_{JK} , Δ_K , δ_J und δ_K gehen aus den B_α und $T_{\alpha\beta}$ der Gleichung (2.89) und dem Asymmetrieparameter

$$\sigma = \frac{2B_z - B_x - B_y}{B_x - B_y} \quad (2.100)$$

wie folgt hervor:

$$\begin{aligned} B_x^{(A)} &= B_x - \frac{1}{2}(\sigma + 1)(T_{xx} + T_{yy} - 2T_{xy}) \\ B_y^{(A)} &= B_y + \frac{1}{2}(\sigma - 1)(T_{xx} + T_{yy} - 2T_{xy}) \\ B_z^{(A)} &= B_z + T_{xx} + T_{yy} - 2T_{xy} \end{aligned} \quad (2.101)$$

$$\begin{aligned} \Delta_J &= -\frac{1}{2}(T_{xx} + T_{yy}) &= D_J - 2R_6 \\ \Delta_{JK} &= \frac{3}{2}(T_{xx} + T_{yy}) - (T_{xy} + T_{xz} + T_{yz}) &= D_{JK} + 12R_6 \\ \Delta_K &= -(T_{xx} + T_{yy} + T_{zz}) + T_{xy} + T_{xz} + T_{yz} &= D_K - 10R_6 \\ \delta_J &= -\frac{1}{4}(T_{xx} - T_{yy}) &= \delta_J \\ \delta_K &= -\frac{1}{2}(T_{xz} - T_{yz}) + \frac{1}{4}(T_{xx} - T_{yy}) - \frac{1}{4}\sigma(T_{xx} + T_{yy} - 2T_{xy}). &= -2(R_5 + 2R_6\sigma) \end{aligned} \quad (2.102)$$

Die ganz rechte Seite der Gleichungen (2.102) knüpft die Zentrifugalverzerrungskonstanten der A-Reduktion an diejenigen von Kivelson und Wilson, Gleichung (2.92).

$\hat{\mathbf{H}}_{\text{rot}}^{(A)}$ hat dieselbe Form wie $\hat{\mathbf{H}}_{\text{tr}}$ mit nicht-verschwindenden Elementen in $\langle K, K \rangle$ und $\langle K, K \pm 2 \rangle$ und kann genauso behandelt werden. Die Matrixelemente von $\hat{\mathbf{H}}_{\text{rot}}^{(A)}$ sind in Gleichungen (A.13)f. in Anhang A.2.1 auf Seite 154 zusammengefaßt. Von Nachteil ist das Aufblähen der Matrixelemente im Falle nahezu symmetrischer Kreisel; für $B_x \approx B_y$ geht $|\sigma|$ gegen Unendlich. Man kann dieses Problem durch Wahl einer anderen Repräsentation mildern, Rotations- und Zentrifugalverzerrungskonstanten sind dann allerdings sehr stark korreliert [169]. Sinnvollerweise verwendet man in einem solchen Fall die nachfolgend beschriebene S-Reduktion.

2.3.2 S-Reduktion

Die S-Reduktion eliminiert mit

$$s_{111} = \frac{-T_{xx} + T_{yy} + 2T_{xz} - 2T_{yz}}{4(2B_z - B_x - B_y)} = \frac{2R_5}{2B_z - B_x - B_y} \quad (2.103)$$

alle $\hat{\mathbf{P}}_z$ -abhängigen Terme aus den Nichtdiagonalmatrixelementen. Der Hamiltonoperator $\hat{\mathbf{H}}_{\text{rot}}^{(S)}$ der S-Reduktion lautet

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{H}}_{\text{rot}}^{(S)} = & B_x^{(S)} \hat{\mathbf{P}}_x^2 + B_y^{(S)} \hat{\mathbf{P}}_y^2 + B_z^{(S)} \hat{\mathbf{P}}_z^2 \\ & - D_J \hat{\mathbf{P}}^4 - D_{JK} \hat{\mathbf{P}}^2 \hat{\mathbf{P}}_z^2 - D_K \hat{\mathbf{P}}_z^4 \\ & + d_1 \hat{\mathbf{P}}^2 \left((\hat{\mathbf{P}}^+)^2 + (\hat{\mathbf{P}}^-)^2 \right) + d_2 \left((\hat{\mathbf{P}}^+)^4 + (\hat{\mathbf{P}}^-)^4 \right). \end{aligned} \quad (2.104)$$

Rotations- und Zentrifugalverzerrungskonstanten hängen in folgender Weise mit denen der A-Reduktion zusammen (σ ist in (2.100) definiert):

$$\begin{aligned} B_x^{(S)} &= B_x^{(A)} - (2 + \sigma^{-1}) \delta_K & D_J &= \Delta_J - \frac{1}{2} \sigma^{-1} \delta_K \\ B_y^{(S)} &= B_y^{(A)} + (2 - \sigma^{-1}) \delta_K & D_{JK} &= \Delta_{JK} + 3 \sigma^{-1} \delta_K \\ B_z^{(S)} &= B_z^{(A)} + \frac{5}{2} \sigma^{-1} \delta_K & D_K &= \Delta_K - \frac{5}{2} \sigma^{-1} \delta_K \\ & & d_1 &= -\delta_J \\ & & d_2 &= -\frac{1}{4} \sigma^{-1} \delta_K. \end{aligned} \quad (2.105)$$

In dieser Darstellung sind alle Koeffizienten endlich, auch im Grenzfall des symmetrischen Kreisels. Ferner sind die Rotationskonstanten und die Zentrifugalverzerrungskonstanten weniger korreliert (die Nichtdiagonalelemente hängen direkter vom K -Splitting ab). Anders als $\hat{\mathbf{H}}_{\text{rot}}^{(A)}$ enthält der Hamiltonoperator der S-Reduktion von Null verschiedene Matrixelemente in $\langle K, K \rangle$, $\langle K, K \pm 2 \rangle$ und $\langle K, K \pm 4 \rangle$ ¹⁷, die in Gleichungen (A.20)ff. in Anhang A.2.2 auf Seite 155 angegeben sind. Auch $\hat{\mathbf{H}}_{\text{rot}}^{(S)}$ besitzt D_2 -Symmetrie und kann nach Transformation in die Wang-Basis aufgespalten werden, doch sind die erhaltenen Submatrizen $\hat{\mathbf{E}}^\pm, \hat{\mathbf{O}}^\pm$ wegen der zusätzlichen Elemente nicht mehr tridiagonal, was ihre Diagonalisierung verlangsamt.

¹⁷allgemein bis zu $\langle K, K \pm n \rangle$ bei Berücksichtigung von Zentrifugaltermen n ter Ordnung

2.3.3 Bestimmbare Kombinationen von Koeffizienten

Die Reduktion des Hamiltonoperators $\hat{H}_{\text{rot}}$ aus Gleichung (2.89) bewirkt, daß nur acht Linearkombinationen der drei quadratischen plus sechs quartischen Koeffizienten experimentell bestimmbar sind. Insbesondere werden nicht die geometrischen Rotationskonstanten B_α gewonnen, sondern die modifizierten Größen

$$\begin{aligned}\mathcal{B}_x &= B_x - 2T_{yz} = \begin{cases} B_x^{(A)} + 2\Delta_J + \Delta_{JK} - 2\delta_J - 2\delta_K \\ B_x^{(S)} + 2D_J + D_{JK} + 2d_1 + 4d_2 \end{cases} \\ \mathcal{B}_y &= B_y - 2T_{zx} = \begin{cases} B_y^{(A)} + 2\Delta_J + \Delta_{JK} + 2\delta_J + 2\delta_K \\ B_y^{(S)} + 2D_J + D_{JK} - 2d_1 + 4d_2 \end{cases} \\ \mathcal{B}_z &= B_z - 2T_{xy} = \begin{cases} B_z^{(A)} + 2\Delta_J \\ B_z^{(S)} + 2D_J + 6d_2. \end{cases}\end{aligned}\quad (2.106)$$

Die Differenzen $2T_{\alpha\beta}$ werden bei der Auswertung aber ignoriert. $\mathcal{B}_x$, $\mathcal{B}_y$ und $\mathcal{B}_z$ werden als geometrische Parameter verwendet.

2.4 Interne Rotation

Es gibt einige innermolekulare Bewegungsformen mit großer Amplitude, die mit der Schwingung eng verwandt sind; dazu zählen *Inversion*, *Pseudorotation* und *interne Rotation / Torsion*. Ein Separationsansatz dieser Bewegungen ist dann möglich, wenn ihre Frequenzen deutlich kleiner sind als die der übrigen Schwingungen. In anderen Fällen, wie dem der Torsion der Methylgruppe im Phenol–Methanol-Cluster, kann die interne Bewegung als Störung der Gesamrotation behandelt werden. Moleküle, die Bewegungen mit großer Amplitude ausführen, werden als *flexible Moleküle* bezeichnet [92].

Unter interner Rotation versteht man die Drehung eines Molekülteils (Rotor, *top*) um eine im Molekülrest (Rumpf, *frame*) verankerte Achse. Diese Drehung erfolgt nicht frei, sondern ist durch einen Potentialwall gehindert. Der Potentialverlauf wird als Funktion $V(\phi)$ des Torsionswinkels ϕ zwischen Rotor und Rumpf beschrieben. Innerhalb einer vollen Rotorumdrehung, das heißt im Intervall $[0, 2\pi)$ des Torsionswinkels, weist die Potentialfunktion mehrere Minima auf, entsprechend der Zahl stabiler Konformationen des Moleküls. Solange die Potentialwälle endlich hoch sind und keine unendliche Steigung besitzen, können die einzelnen Konformationen durch den quantenmechanischen Tunneleffekt ineinander übergehen. Im Grenzfall einer unendlich hohen Potentialbarriere V_n wird aus der internen Rotation eine gewöhnliche Schwingung im jeweiligen Potentialtopf. Bei verschwindender Barriere gleicht die Bewegung einer freien Rotation.

Interne Rotation spielt bei allen hier besprochenen Molekülen eine Rolle. Im Phenol-Monomer kann sich die Hydroxylgruppe relativ zum Phenylring drehen¹⁸, im Phenol(H₂O)₁-Cluster verdrehen sich die beiden Monomereinheiten gegeneinander¹⁹, und im Phe-

¹⁸ $V_2(S_0) = 1215 \text{ cm}^{-1}$, $V_2(S_1) = 4710 \text{ cm}^{-1}$ [14]

¹⁹ $V_2(S_0) = 180 \text{ cm}^{-1}$, $V_2(S_1) = 130 \text{ cm}^{-1}$ [14]

nol(CH₃OH)₁-Cluster rotiert die Methylgruppe gegenüber dem Rest. Die jeweils vorher genannten Bewegungsformen werden in den Clustern aufgrund sehr hoher Barrieren nicht experimentell beobachtet. In Phenol und Phenol(CH₃OH)₁ liegen *intramolekulare* Torsionsbewegungen vor, die sich von der *intermolekularen* Torsion im Phenol(H₂O)₁ prinzipiell unterscheiden. Die folgenden Ausführungen konzentrieren sich auf die interne Rotation der Methylgruppe. Die dreizählige Symmetrie des Rotors gewährleistet, daß die Trägheitsmomente des Clusters unabhängig vom Torsionswinkel ϕ sind.

Der Methylrotor besitzt C_{3v} -Symmetrie, und der Rumpf ist asymmetrisch bezogen auf die Achse der internen Rotation. Zwischen $\phi = 0$ und $\phi = 2\pi$ existieren drei äquivalente Konformationen, die Potentialfunktion $V(\phi)$ muß deshalb periodisch sein in $2\pi/3$. Sie läßt sich durch eine Fourierreihe darstellen:

$$V(\phi) = \frac{V_3}{2} (1 - \cos 3\phi) + \frac{V_6}{2} (1 - \cos 6\phi) + \dots \quad (2.107)$$

Die absolute Lage des Potentialminimums wird mit $V(\phi = 0) = 0$ so gewählt, daß keine $\sin 3k\phi$ -Terme in der Reihenentwicklung auftreten, denn der Term mit $k = 1$ verschiebt die Lage des Minimums, und Terme mit $k > 1$ machen die Funktion asymmetrisch. V_3 ist die Höhe des dreizähligen Hinderungspotentials (siehe Abbildung 2.3). Die Summanden mit höherzähligen Barrieren V_6 , V_9 , V_{12} usw. sind in der Regel sehr viel kleiner als der V_3 -Term [59, 106]. Bricht man die Reihenentwicklung nach dem ersten Glied ab, erhält man einen Potentialverlauf, wie er in Abbildung 2.3 schematisch gezeigt ist.

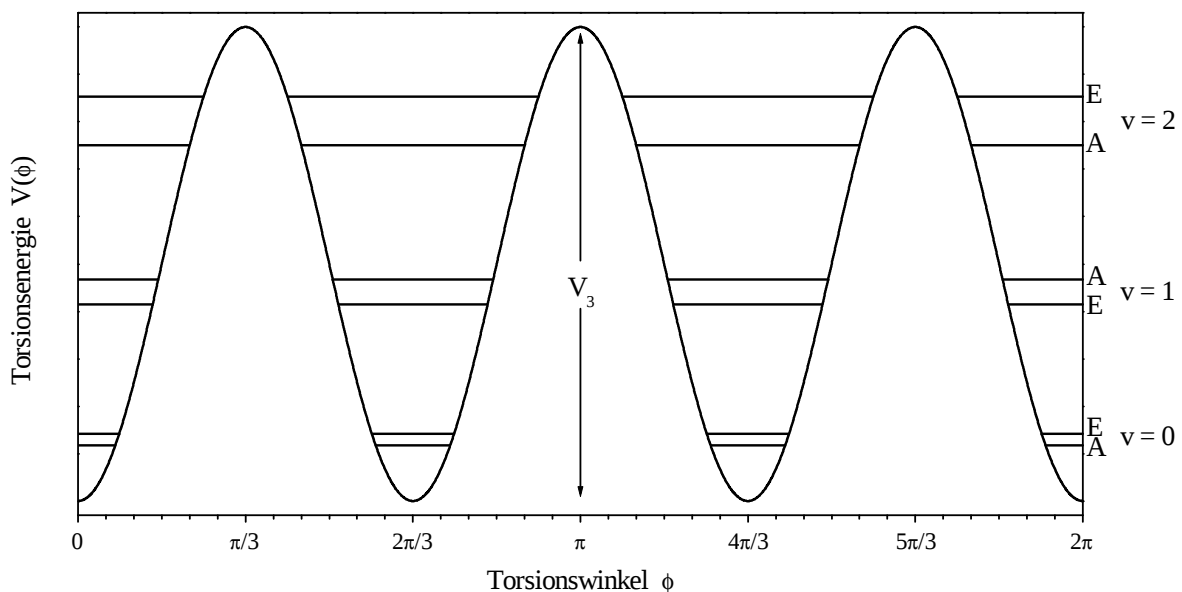


Abb. 2.3: Potentialfunktion und Torsionsenergieniveaus für einen dreizähligen internen Rotor

2.4.1 Energieniveaus der Torsion

Der Hamiltonoperator für das isolierte Torsionsproblem lautet

$$\hat{\mathbf{H}}_{\text{tor}} = F \hat{\mathbf{p}}_{\phi}^2 + \frac{1}{2} \sum_n V_n (1 - \cos n\phi) \quad (2.108)$$

$$\text{mit} \quad F = \frac{h}{8\pi^2 r I_{\phi}} \quad (2.109)$$

$$\text{und} \quad \hat{\mathbf{p}}_{\phi} = -i \frac{\partial}{\partial \phi}. \quad (2.110)$$

Darin bedeutet $rI_{\phi} = I_r$ das *reduzierte Trägheitsmoment* der relativen Bewegung von Rotor und Rumpf; r wird in Gleichung (2.123) definiert. Die *Torsionskonstante* F ist das Analogon zu den Rotationskonstanten der Gesamttotation, $\hat{\mathbf{p}}_{\phi}$ ist der Drehimpulsoperator für die interne Rotation, vgl. die Anmerkung der Fußnote 4 auf Seite 11. $\hat{\mathbf{H}}_{\text{tor}}$ hängt in erster Näherung nur vom Torsionswinkel ϕ und nicht von den Rotationskonstanten ab und kann deshalb vom Hamiltonoperator der Rotation separiert werden. Die potentielle Energie läßt sich in eine Fourierreihe (2.107) entwickeln, die für praktische Probleme nach dem ersten Glied abgebrochen werden kann. Eine Entwicklung der Torsionskonstante F gemäß $F = F_0 + \sum F_n \cos n\phi$ ist ebenfalls bereits praktisch ausgenutzt worden [26, 104]. Der Hamiltonoperator (2.108) kann in der Basis der Wellenfunktionen des freien Rotors aufgestellt werden,

$$\psi_m = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} (\cos m\phi + i \sin m\phi), \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \quad (2.111)$$

oder — mit Hilfe einer Wang-Transformation (2.47)f. — in den getrennten Basen der **geraden** Kosinus- und **ungeraden** Sinusfunktionen:

$$\begin{aligned} \psi_0^g &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \\ \psi_n^g &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos n\phi \quad n = |m| = 1, 2, \dots \\ \psi_n^u &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sin n\phi \quad n = |m| = 1, 2, \dots \end{aligned} \quad (2.112)$$

Dies führt zur Aufspaltung der Hamiltonmatrix in zwei Blöcke $\hat{\mathbf{H}}^g$ und $\hat{\mathbf{H}}^u$. Die Matrixelemente $H_{kl} = \langle k | \hat{\mathbf{H}} | l \rangle = \int \psi_k^* \hat{\mathbf{H}} \psi_l d\phi$ sind in Tabelle 2.8 aufgeführt. Diagonalisierung der Hamiltonmatrix liefert Eigenwerte und Eigenfunktionen für den Kosinus- und den Sinus-Block.

Eine alternative Darstellung der Torsionswellenfunktionen lautet

$$\psi_{v\sigma}(\phi) = \sum_{k=-\infty}^{\infty} A_{Nk+\sigma}^{(v)} e^{i(Nk+\sigma)\phi}. \quad (2.113)$$

Der Index v charakterisiert zusammengehörige Torsionszustände und entspricht der Quantenzahl des harmonischen Oszillatorzustands im Grenzfall unendlich hoher Barriere. σ gibt die Symmetrie oder Periodizität der Wellenfunktionen an; bei einer dreizähligen ($N = 3$) internen

cos-Block $\hat{\mathbf{H}}^g$		
$\langle m \hat{\mathbf{H}}^g m \rangle$	$= Fm^2 + \frac{1}{2} \sum_n V_n - \frac{1}{4} V_{2m}$	$m = 0, 1, 2, \dots, M$
$\langle m \hat{\mathbf{H}}^g m' \rangle = \langle m' \hat{\mathbf{H}}^g m \rangle$	$= -\frac{1}{4} (V_{m+m'} + V_{ m-m' })$	$m, m' = 1, 2, \dots, M; m' \neq m$
$\langle m \hat{\mathbf{H}}^g 0 \rangle = \langle 0 \hat{\mathbf{H}}^g m \rangle$	$= -\frac{1}{\sqrt{8}} V_m$	$m = 1, 2, \dots, M$
sin-Block $\hat{\mathbf{H}}^u$		
$\langle m \hat{\mathbf{H}}^u m \rangle$	$= Fm^2 + \frac{1}{2} \sum_n V_n + \frac{1}{4} V_{2m}$	$m = 1, 2, \dots, M$
$\langle m \hat{\mathbf{H}}^u m' \rangle = \langle m' \hat{\mathbf{H}}^u m \rangle$	$= \frac{1}{4} (V_{m+m'} - V_{ m-m' })$	$m, m' = 1, 2, \dots, M; m' \neq m$

Tab. 2.8: Matricelemente für periodische Potentiale (nach [104]). M ist die Anzahl verwendeter Basisfunktionen, die sich nach der gewünschten Genauigkeit der Eigenwerte und Wellenfunktionen richtet.

Rotation sind die Werte $\sigma = 0, \pm 1$ möglich. Die Rotationsuntergruppe von $\hat{\mathbf{H}}_{\text{tor}}$ ist C_3 , siehe Charaktertafel Tabelle 2.9. Die Drehoperationen C_3 und C_3^2 verändern den Torsionswinkel ϕ um $+2\pi/3$ bzw. $+4\pi/3$, und ihre Wirkung auf die Wellenfunktionen (2.113) ist

$$C_3 \psi_{v\sigma}(\phi) = \epsilon^\sigma \psi_{v\sigma}(\phi) \quad (2.114a)$$

$$C_3^2 \psi_{v\sigma}(\phi) = (\epsilon^*)^\sigma \psi_{v\sigma}(\phi). \quad (2.114b)$$

Tabelle 2.9 und Gleichungen (2.114) verraten, daß die $\psi_{v\sigma}$ mit $\sigma = 0$ zu den nichtentarteten A-Spezies und mit $\sigma = \pm 1$ zu den entarteten E-Spezies gehören. Daher können ψ_{v0} und $\psi_{v\pm 1}$ auch als ψ_{vA} bzw. ψ_{vE} geschrieben werden. ψ_{vA} ist periodisch in $2\pi/3$, ψ_{vE} ist periodisch in 2π .

Die nichtentarteten A-Zustände zeigen eine kleine Wahrscheinlichkeitsdichte $|\psi_{v\sigma}|^2$ innerhalb der Potentialbarriere, das heißt die Tunnelwahrscheinlichkeit von einem Minimum in das nächste ist gering. Daher ähnelt die interne Rotation für die A-Niveaus einer in den Potentialsenken lokalisierten Schwingung.

Bei den entarteten E-Zuständen existiert dagegen auch im Bereich der Potentialmaxima eine deutliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Diese verleiht der internen Bewegung den Charakter einer Rotation, welche von einem Minimum in das nächste führt. Die $\pm m$ -Entartung des freien Rotors bleibt in den E-Niveaus erhalten und symbolisiert die beiden möglichen Dreh-

	C_3	E	C_3	C_3^2
A		1	1	1
$E \begin{cases} E_1 \\ E_2 \end{cases}$		1	ϵ	ϵ^*
		1	ϵ^*	ϵ

$\epsilon = \exp(i2\pi/3), \quad \epsilon^* = \exp(-i2\pi/3)$

Tab. 2.9: Charaktertafel der Gruppe C_3

richtungen der internen Rotation.

Im Fall einer zweizähligen internen Drehung (z.B. Phenol, Phenol(H₂O)₁) entspricht $\sigma = 0$ den *A*-Zuständen, $\sigma = 1$ den *B*-Zuständen. Beide ähneln einer Schwingung im jeweiligen Potentialminimum.

2.4.1.1 Formulierung des Torsionsproblems als Mathieugleichung

Zur Bestimmung der Torsionsenergien und -eigenfunktionen wurde die Schrödingergleichung

$$-F \frac{d^2 \psi_{v\sigma}(\phi)}{d\phi^2} + \left[\frac{V_N}{2} (1 - \cos N\phi) - E_{v\sigma} \right] \psi_{v\sigma}(\phi) = 0 \quad (2.115)$$

in der älteren Literatur in die Mathieugleichung

$$\frac{d^2 M(x)}{dx^2} + [b_{v\sigma} - s \cos^2 x] \cdot M(x) = 0 \quad (2.116)$$

umgeformt, deren Lösungen für periodische Mathieu-Funktionen $M(x)$ tabelliert sind ([106] und dort zitierte Lit.). Die Eigenwerte $E_{v\sigma}$ und $b_{v\sigma}$ sowie die Torsionsbarrieren V_N und s hängen wie folgt zusammen:

$$b_{v\sigma} = \frac{4E_{v\sigma}}{N^2 F} \quad (2.117)$$

$$s = \frac{4V_N}{N^2 F}. \quad (2.118)$$

Die übrigen Ersetzungen sind $M(x) = \psi_{v\sigma}(\phi)$ und $2x = N\phi + \pi$.

s heißt *reduzierte Barrierenhöhe*. Ein Wert $s > 30$ wird als hohe Barriere (*high barrier case*) angesehen, bei $s < 5$ spricht man von einer niedrigen Barriere (*low barrier case*) und bei $s < 1$ von freier Rotation. Der Bereich $5 < s < 30$ verkörpert eine mittlere Barriere (*intermediate barrier case*).

2.4.2 Kopplung zwischen interner Rotation und Gesamtrotation

Es existieren zwei gängige Verfahren zur Behandlung der Torsions-Rotationswechselwirkung, die als *internal axis method* (IAM) und *principal axis method* (PAM) bekannt sind. Sie unterscheiden sich in der Wahl des molekülfesten Achsensystems. Beide gehen davon aus, daß Rumpf und Rotor starr sind und der Rotor ein symmetrischer Kreisel ist. Der Rumpf kann symmetrisch oder asymmetrisch sein. In einem Molekül mit asymmetrischem Rumpf und *asymmetrischem* Rotor sind die Trägheitsmomente abhängig vom Torsionswinkel, was die Aufstellung des Hamiltonoperators stark erschwert [28].

2.4.2.1 Internal Axis Method

Bei der IAM [42, 123] wird das Koordinatensystem so festgelegt, daß eine seiner Achsen mit der Figurenachse des Rotors zusammenfällt. Die IAM ist vorteilhaft für nur geringfügig asymmetrische Moleküle mit einem leichten Rumpf, z.B. Methanol (nicht aber Phenol–Methanol). Sie wird hauptsächlich benutzt für asymmetrische Kreisel, die eine Symmetrieebene aufweisen.

2.4.2.2 Principal Axis Method

Die PAM [37, 176] verwendet die Hauptträgheitsachsen des Gesamtmoleküls als Koordinatensystem. Im allgemeinen schließt die Rotorachse mit allen drei Koordinatenachsen Winkel ein, die von 0° oder 90° verschieden sind. Die kinetische Energie eines sich drehenden Moleküls mit internem Rotor kann klassisch als

$$T = \frac{1}{2} \sum_g I_g \omega_g^2 + \frac{1}{2} I_\phi \omega_\phi^2 + I_\phi \omega_\phi \sum_g \lambda_g \omega_g \quad g = x, y, z \quad (2.119)$$

geschrieben werden. Hierin ist I_ϕ das Trägheitsmoment des Rotors bezüglich seiner Symmetrieachse, ω_ϕ die Winkelgeschwindigkeit des Rotors relativ zum Rumpf, und λ_g sind die Richtungskosinus der internen Rotorachse zu den Hauptträgheitsachsen ($\lambda_x = \cos \angle(\vec{e}_\phi, \vec{e}_x)$ etc.). Der erste Summand in (2.119) steht für die Gesamtrotation des (starren) Moleküls, der zweite beschreibt die kinetische Energie des Rotors, und der dritte Beitrag rührt von der Kopplung der beiden Drehbewegungen her. Die Winkelgeschwindigkeiten sollen im folgenden durch die Drehimpulse

$$P_g = \frac{\partial T}{\partial \omega_g} = I_g \omega_g + \lambda_g I_\phi \omega_\phi \quad (2.120)$$

$$p = \frac{\partial T}{\partial \omega_\phi} = I_\phi \omega_\phi + I_\phi \sum_g \lambda_g \omega_g \quad (2.121)$$

ersetzt werden. Aus (2.119) und (2.120) folgt

$$2T - \sum_g \frac{P_g^2}{I_g} = r I_\phi \omega_\phi^2 \quad (2.122)$$

mit dem *Reduktionsfaktor*

$$r = 1 - I_\phi \sum_g \frac{\lambda_g^2}{I_g} = 1 - \sum_g \lambda_g \rho_g \quad (2.123)$$

$$\text{und} \quad \rho_g = \frac{\lambda_g I_\phi}{I_g}. \quad (2.124)$$

$r I_\phi$ ist das reduzierte Trägheitsmoment I_r (vgl. (2.109)) für die interne Rotation der beiden Molekülteile gegeneinander. Nach Einführung von

$$\mathfrak{P} = \sum_g \rho_g P_g \quad (2.125)$$

läßt sich aus (2.120) und (2.121) die Beziehung

$$p - \mathfrak{P} = r I_\phi \omega_\phi \quad (2.126)$$

herleiten. Diese Differenz verkörpert den relativen Drehimpuls zwischen Rotor und Rumpf. Einsetzen von (2.126) in (2.122) liefert

$$T = \frac{1}{2} \sum_g \frac{P_g^2}{I_g} + \frac{1}{2} \frac{(p - \mathfrak{P})^2}{r I_\phi}. \quad (2.127)$$

Bei eingefrorener Torsion ($\omega_\phi = 0$) verschwindet der zweite Term in (2.127), und die kinetische Energie entspricht der eines starren Rotors, Gleichung (2.19a).

Addition der potentiellen Energie und Einsatz der quantenmechanischen Operatoren ergibt den Hamiltonoperator im Formalismus der PAM zu

$$\hat{\mathbf{H}} = \hat{\mathbf{H}}_{\text{rr}} + F(\hat{\mathbf{p}} - \hat{\mathfrak{P}})^2 + V(\phi) \quad (2.128)$$

mit $F = h/(8\pi^2 r I_\phi)$. Dieser Ausdruck kann als Summe dreier Anteile $\hat{\mathbf{H}}_{\text{rot}} + \hat{\mathbf{H}}_{\text{tor}} + \hat{\mathbf{H}}_{\text{rt}}$ dargestellt werden, die wie folgt definiert sind:

$$\hat{\mathbf{H}}_{\text{rot}} = \hat{\mathbf{H}}_{\text{rr}} + F \hat{\mathfrak{P}}^2 \quad (2.129)$$

$$\hat{\mathbf{H}}_{\text{tor}} = F \hat{\mathbf{p}}^2 + \frac{1}{2} \sum_n V_n (1 - \cos n\phi) \quad (2.130)$$

$$\hat{\mathbf{H}}_{\text{rt}} = -2F \hat{\mathfrak{P}} \hat{\mathbf{p}}. \quad (2.131)$$

$\hat{\mathbf{H}}_{\text{tor}}$ wurde bereits in Abschnitt 2.4.1 vorgestellt. $\hat{\mathbf{H}}_{\text{rot}}$ beinhaltet ausschließlich Terme, die zweiter Ordnung in $\hat{\mathbf{p}}$ sind. Der Summand $F \hat{\mathfrak{P}}^2$ bringt allerdings neben quadratischen Termen $\hat{\mathbf{p}}_g^2$ auch Mischterme $\hat{\mathbf{p}}_g \hat{\mathbf{p}}_{g'}$ ein. Die schon bekannten Vertauschungsrelationen der Drehimpulsoperatoren (Tabelle 2.3) werden ergänzt um

$$[\hat{\mathbf{p}}, \hat{\mathbf{p}}_g] = 0 \quad g = x, y, z. \quad (2.132)$$

Der Kopplungsterm $\hat{\mathbf{H}}_{\text{rt}}$, der die Wechselwirkung zwischen Torsion und Rotation umfaßt, verhindert die Separierbarkeit des Hamiltonoperators (2.128). Er kann allerdings als Störung des Problems $\hat{\mathbf{H}}_{\text{rot}} + \hat{\mathbf{H}}_{\text{tor}}$ behandelt werden, wenn die Barriere ausreichend hoch ist, so daß der Abstand der Torsionsniveaus mit unterschiedlichem v groß ist im Vergleich zu dem der Rotationsniveaus. Eine geeignete Basis zur Aufstellung des ungestörten Hamiltonoperators bilden die Produktfunktionen $\psi_{\text{rot}} \psi_{\text{tor}} = |JK_a K_c\rangle |v\sigma\rangle$. In dieser Basis sind $\hat{\mathbf{H}}_{\text{rot}}$ und $\hat{\mathbf{H}}_{\text{tor}}$ diagonal, nur $\hat{\mathbf{H}}_{\text{rt}}$ steuert Außerdiagonalelemente bei. Für die Torsionsfunktionen $|v\sigma\rangle$ ist der Operator $\hat{\mathbf{p}}$ diagonal in σ , aber er ist nicht diagonal in der Torsionsquantenzahl v . Die Hamiltonmatrix kann in Blöcke mit gleichem v gruppiert werden, innerhalb derer die Matricelemente diagonal in v und σ sind. Unterschiedliche v -Blöcke sind durch die Matricelemente von $\hat{\mathbf{H}}_{\text{rt}}$ verbunden. Mit Hilfe einer van-Vleck-Transformation ([59, 45] und dort zitierte Literatur) werden die Nichtdiagonalelemente in die Blöcke auf der Diagonalen geklappt und dadurch weitgehend reduziert. Unter Vernachlässigung der verbliebenen Außerdiagonaleinträge wird die transformierte Hamiltonmatrix zerlegt. Zu jedem Torsionszustand $v\sigma$ gehört eine Rotationssubmatrix, die einzeln diagonalisiert wird.

Für einen gegebenen Block $v\sigma$ lautet der effektive Hamiltonoperator:

$$\hat{\mathbf{H}}_{v\sigma} = \hat{\mathbf{H}}_{\text{rr}} + F \left[W_{v\sigma}^{(0)} + W_{v\sigma}^{(1)} \hat{\mathfrak{P}} + W_{v\sigma}^{(2)} \hat{\mathfrak{P}}^2 \right]. \quad (2.133)$$

Darin bedeuten $W_{\nu\sigma}^{(0\dots 2)}$ die Störsummen nullter, erster und zweiter Ordnung,

$$W_{\nu\sigma}^{(0)} = \frac{E_{\nu\sigma}}{F} \quad (2.134)$$

$$W_{\nu\sigma}^{(1)} = -2 \langle \nu\sigma | \hat{\mathbf{p}} | \nu\sigma \rangle \quad (2.135)$$

$$W_{\nu\sigma}^{(2)} = 1 + 4F \sum_{\nu' \neq \nu} \frac{|\langle \nu\sigma | \hat{\mathbf{p}} | \nu'\sigma \rangle|^2}{E_{\nu\sigma} - E_{\nu'\sigma}} \quad (2.136)$$

$$\text{mit} \quad \langle \nu\sigma | \hat{\mathbf{p}} | \nu'\sigma \rangle = -i \int_0^{2\pi} \psi_{\nu\sigma}^* \frac{\partial}{\partial \phi} \psi_{\nu'\sigma} d\phi. \quad (2.137)$$

F und $\hat{\mathfrak{P}}$ entsprechen den Definitionen (2.109) und (2.125). Das Integral (2.137) kann analytisch gelöst werden, mit $\psi_{\nu\sigma} = \sum_{k=-\infty}^{\infty} A_{3k+\sigma}^{(\nu)} e^{i(3k+\sigma)\phi}$ ergeben sich [178]:

$$\langle \nu\sigma | \hat{\mathbf{p}} | \nu\sigma \rangle = \frac{\sum_{k=-\infty}^{\infty} 3k + \sigma \left(A_{3k+\sigma}^{(\nu)} \right)^2}{\sum_{k=-\infty}^{\infty} \left(A_{3k+\sigma}^{(\nu)} \right)^2} \quad (2.138)$$

$$\langle \nu\sigma | \hat{\mathbf{p}} | \nu'\sigma \rangle = \frac{\sum_{k=-\infty}^{\infty} 3k + \sigma A_{3k+\sigma}^{(\nu)} A_{3k+\sigma}^{(\nu')}}{\sqrt{\left\{ \sum_{k=-\infty}^{\infty} \left(A_{3k+\sigma}^{(\nu)} \right)^2 \right\} \left\{ \sum_{k=-\infty}^{\infty} \left(A_{3k+\sigma}^{(\nu')} \right)^2 \right\}}}. \quad (2.139)$$

Der Störterm nullter Ordnung $FW_{\nu\sigma}^{(0)}$ ist die reine Torsionsenergie $E_{\nu\sigma}$, eine additive Konstante, die für die Simulation eines Rotationsspektrums nicht benötigt wird und im Fall eines Schwingungs- oder vibronischen Spektrums in den Bandenursprung ν_0 einfließt.

Äquivalent zu (2.133) ist die Formulierung des Hamiltonoperators in den gewohnten Drehimpulskomponenten $\hat{\mathbf{P}}_g$:

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{H}}_{\nu\sigma} = & A\hat{\mathbf{P}}_a^2 + B\hat{\mathbf{P}}_b^2 + C\hat{\mathbf{P}}_c^2 + E_{\nu\sigma} + FW_{\nu\sigma}^{(1)}(\rho_a\hat{\mathbf{P}}_a + \rho_b\hat{\mathbf{P}}_b + \rho_c\hat{\mathbf{P}}_c) \\ & + FW_{\nu\sigma}^{(2)}(\rho_a^2\hat{\mathbf{P}}_a^2 + \rho_b^2\hat{\mathbf{P}}_b^2 + \rho_c^2\hat{\mathbf{P}}_c^2) + \frac{1}{2}FW_{\nu\sigma}^{(2)} \sum_{\substack{g,g'=a,b,c \\ g \neq g'}} \rho_g \rho_{g'} (\hat{\mathbf{P}}_g \hat{\mathbf{P}}_{g'} + \hat{\mathbf{P}}_{g'} \hat{\mathbf{P}}_g). \end{aligned} \quad (2.140)$$

Der Faktor $\frac{1}{2}$ in (2.140) rührt davon her, daß die Mischterme g, g' bei der angegebenen Summation doppelt erfaßt werden. In (2.144) sind die Koeffizienten der Störterme, die $\hat{\mathbf{P}}_g^2$ enthalten, mit den Rotationskonstanten A, B, C des starren Rotators zu neuen *effektiven* Rotationskonstanten zusammengezogen worden:

$$A_{\nu\sigma} = A + FW_{\nu\sigma}^{(2)} \rho_a^2 \quad B_{\nu\sigma} = B + FW_{\nu\sigma}^{(2)} \rho_b^2 \quad C_{\nu\sigma} = C + FW_{\nu\sigma}^{(2)} \rho_c^2. \quad (2.141)$$

Die Produkte $FW_{\nu\sigma}^{(1)}\rho_g$ in (2.140) werden mit D_g , die $FW_{\nu\sigma}^{(2)}\rho_g\rho_{g'}$ mit $D_{gg'}$ abgekürzt und im folgenden als *Rotations-Torsions-Wechselwirkungskonstanten* bezeichnet:

$$D_a = FW_{\nu\sigma}^{(1)}\rho_a \quad D_b = FW_{\nu\sigma}^{(1)}\rho_b \quad D_c = FW_{\nu\sigma}^{(1)}\rho_c \quad (2.142)$$

$$D_{ab} = FW_{\nu\sigma}^{(1)}\rho_a\rho_b \quad D_{ac} = FW_{\nu\sigma}^{(1)}\rho_a\rho_c \quad D_{bc} = FW_{\nu\sigma}^{(1)}\rho_b\rho_c. \quad (2.143)$$

Die Anpassung des Hamiltonoperators

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\nu\sigma} = & A_{\nu\sigma}\hat{\mathbf{P}}_a^2 + B_{\nu\sigma}\hat{\mathbf{P}}_b^2 + C_{\nu\sigma}\hat{\mathbf{P}}_c^2 + E_{\nu\sigma} + D_a\hat{\mathbf{P}}_a + D_b\hat{\mathbf{P}}_b + D_c\hat{\mathbf{P}}_c \\ & + D_{ab}(\hat{\mathbf{P}}_a\hat{\mathbf{P}}_b + \hat{\mathbf{P}}_b\hat{\mathbf{P}}_a) + D_{ac}(\hat{\mathbf{P}}_a\hat{\mathbf{P}}_c + \hat{\mathbf{P}}_c\hat{\mathbf{P}}_a) + D_{bc}(\hat{\mathbf{P}}_b\hat{\mathbf{P}}_c + \hat{\mathbf{P}}_c\hat{\mathbf{P}}_b). \end{aligned} \quad (2.144)$$

an ein experimentelles Spektrum liefert also drei effektive Rotationskonstanten aus den quadratischen ($\hat{\mathbf{P}}_g^2$) Termen sowie drei Rotations-Torsions-Konstanten D_g aus den linearen ($\hat{\mathbf{P}}_g^1$) Anteilen. Die gemischten Terme mit $D_{gg'}$ können oft aufgrund kleiner Quotienten $I_\phi^2/(I_g I_{g'})$ vernachlässigt werden²⁰.

Nach Dreizler [45] berechnen sich die Störsummen n ter Ordnung $W_{\nu\sigma}^{(n)}$ für eine N -zählige Barriere allgemein zu

$$W_{\nu\sigma}^{(n)} = \frac{(-1)^n}{n!} \left(\frac{2\pi}{N} \right)^n \frac{N^2}{4} \frac{\partial^n}{\partial \Theta^n} \sum_{l=0}^{\infty} \omega_l^{(\nu)} \cos l(\Theta - \Theta_0) \Big|_{\Theta=0} \quad (2.145)$$

mit $\Theta_0 = -\frac{2\pi}{N}\sigma$ und $\Theta = -\frac{2\pi K I_a}{N I_z}$.

Die Koeffizienten $\omega_l^{(\nu)}$ hängen von ν und s ab und sind tabelliert [71]. Anders ausgedrückt ist

$$W_{\nu\sigma}^{(n)} \propto \sum_{l=0}^{\infty} (-1)^{\frac{n+1}{2}} \omega_l^{(\nu)} l^n \sin\left(\frac{l 2\pi\sigma}{N}\right) \quad \text{für ungerade } n \quad (2.146a)$$

$$W_{\nu\sigma}^{(n)} \propto \sum_{l=0}^{\infty} (-1)^{\frac{n}{2}} \omega_l^{(\nu)} l^n \cos\left(\frac{l 2\pi\sigma}{N}\right) \quad \text{für gerade } n. \quad (2.146b)$$

Man erkennt daraus, daß die $W_{\nu\sigma}^{(n)}$ **ungerader** Ordnung verschwinden, das heißt ungerade Störterme treten bei A-Niveaus ($\sigma = 0$) nicht auf. Da die Sinusfunktion ungerade ist, also

$$\sin\left(\frac{l 2\pi\sigma}{N}\right) = -\sin\left(\frac{l 2\pi(-\sigma)}{N}\right),$$

folgt aus (2.146a) $W_{\nu\sigma}^{(n)} = -W_{\nu,-\sigma}^{(n)}$. Störterme ungerader Ordnung haben für $+\sigma$ und $-\sigma$ gleiche Beträge bei entgegengesetztem Vorzeichen. Dies spiegelt den unterschiedlichen Drehsinn

²⁰Vgl. Definition der ρ_g , (2.125). — Wie an anderer Stelle (Seite 23; Seite 28, Fußnote) bereits erwähnt, lassen sich die mit D_{ab} , D_{ac} und D_{bc} verknüpften Mischterme generell durch eine geeignete Rotation des Koordinatensystems unterdrücken. Die Achsenanordnung, bei der alle $D_{gg'}$ verschwinden, entspricht einem für die IAM verwendeten Rahmen (zwei der drei λ_g sind dort Null). Die Eulerwinkel für die Transformation des Hauptträgheitsachsensystems in das IAM-System sind aber *a priori* nicht bekannt. Siehe auch Abschnitt 2.4.3.1.

der internen Rotation wider. Mit $W_{v0}^{(n)} = 0$ resultiert $\sum_{\sigma} W_{v\sigma}^{(n)} = 0$.

Die Kosinusterme der **geradzahligen** n ten Ableitung in (2.145) sind symmetrisch bezüglich eines Vorzeichentauschs von σ ,

$$\cos\left(\frac{l2\pi\sigma}{N}\right) = \cos\left(\frac{l2\pi(-\sigma)}{N}\right),$$

und so gilt gemäß (2.146b) $W_{v\sigma}^{(n)} = W_{v-\sigma}^{(n)}$. Die Störsummen gerader Ordnung sind für σ und $-\sigma$ identisch. In Verbindung mit $\sum_{\sigma} W_{v\sigma}^{(n)} \approx 0$ (bei großem s und kleinem v) folgt

$$W_{v0}^{(n)} \approx \begin{cases} -2W_{v1}^{(n)} & \text{für dreizählige Rotoren} \\ -2W_{v1}^{(n)} - W_{v2}^{(n)} & \text{für vierzählige Rotoren.} \end{cases} \quad (2.147)$$

Für dreizählige Rotoren kann man folgende Regeln zusammenfassen:

$$W_{v0}^{(n)} = 0 \quad n \text{ ungerade} \quad (2.148a)$$

$$W_{v0}^{(n)} \approx -2W_{v1}^{(n)} \quad n \text{ gerade und } n \neq 0 \text{ (für hohe Barrieren)} \quad (2.148b)$$

$$W_{v1}^{(n)} = (-1)^n W_{v-1}^{(n)} \quad n \text{ beliebig.} \quad (2.148c)$$

Aufgrund von (2.148a) verschwinden die linearen Beiträge der Gleichung (2.140) im Hamiltonoperator $\hat{\mathbf{H}}_{vA}$, so daß sich das A-Subspektrum nicht von dem eines gewöhnlichen starren (oder zentrifugalverzernten) Rotators unterscheidet.

Aus (2.148b) folgt für die strukturelevanten Rotationskonstanten (2.22) des starren Rotors in der Näherung hoher Barrieren [59]:

$$A = \frac{h}{8\pi^2 I_a} = \frac{1}{3}(A_{vA} + 2A_{vE}) \quad (2.149a)$$

$$B = \frac{h}{8\pi^2 I_b} = \frac{1}{3}(B_{vA} + 2B_{vE}) \quad (2.149b)$$

$$C = \frac{h}{8\pi^2 I_c} = \frac{1}{3}(C_{vA} + 2C_{vE}). \quad (2.149c)$$

Falls auch das E -Spektrum dem eines einfachen Rotators ähnelt, sprich wenn die $FW_{v\sigma}^{(1)}\rho_g$ vernachlässigbar sind, dann kann man unmittelbar aus den Differenzen der Rotationskonstanten $B_g (= A, B, C)$ der A- und der E-Subbanden die Störterme zweiter Ordnung berechnen:

$$\Delta B_g = B_{g,vA} - B_{g,vE} \stackrel{(2.141)}{=} F\rho_g^2 (W_{vA}^{(2)} - W_{vE}^{(2)}) \stackrel{(2.148b)}{\approx} -3F\rho_g^2 W_{vE}^{(2)}. \quad (2.150)$$

Die Koeffizienten ρ_g enthalten die Richtungskosinus der Torsionsachse mit den Hauptträgheitsachsen, die neben den Rotationskonstanten A, B, C wichtige Parameter zur Ermittlung der Struktur sind, siehe Abschnitt 2.4.2.3.

Gleichung (2.150) sollte sogar dann noch gelten, wenn die linearen Störterme in $\hat{\mathbf{H}}_{vE}$ deutlich zum Tragen kommen, solange nur die effektiven Rotationskonstanten für das tatsächliche

Hauptträgheitsachsensystem erhalten worden sind und nicht für ein Koordinatensystem, in dem die $D_{gg'}$ verschwinden²¹. Bei dem hier behandelten Spektrum des Clusters Phenol–Methanol ist dieser Weg der Strukturbestimmung jedoch versperrt, da die Fehler der ΔB_g aus (2.150) größer sind als die Differenzen selbst.

2.4.2.3 Auswertung der Torsions-Rotations-Konstanten D_g

Aus den Parametern D_a , D_b und D_c lassen sich die Orientierung der Rotorachse sowie die Störsumme $W_{vE}^{(1)}$ bestimmen. Die interne Rotorachse ϕ ist durch die Winkel α , β , γ festgelegt, die sie mit den Hauptträgheitsachsen einschließt. λ_a , λ_b und λ_c sind die dazugehörigen Richtungskosinus:

$$\begin{aligned}\alpha &= \angle(\vec{e}_\phi, \vec{e}_a) & \lambda_a &= \cos \alpha \\ \beta &= \angle(\vec{e}_\phi, \vec{e}_b) & \lambda_b &= \cos \beta \\ \gamma &= \angle(\vec{e}_\phi, \vec{e}_c) & \lambda_c &= \cos \gamma.\end{aligned}\quad (2.151)$$

Aus $D_g = FW_{vE}^{(1)} \rho_g$ mit $\rho_g = \lambda_g I_\phi / I_g$ (Gleichungen (2.142) und (2.124)) erhält man

$$\lambda_g = \rho_g \cdot \frac{I_g}{I_\phi} = \frac{D_g}{FW_{vE}^{(1)}} \cdot \frac{I_g}{I_\phi} = \text{const.} \cdot D_g I_g \quad \text{mit} \quad \text{const.} = \frac{1}{FW_{vE}^{(1)} I_\phi}. \quad (2.152)$$

Die Quadratesumme der Richtungskosinus ist zu Eins normiert [154]. Folglich gilt

$$\lambda_a^2 + \lambda_b^2 + \lambda_c^2 = \text{const.}^2 (D_a^2 I_a^2 + D_b^2 I_b^2 + D_c^2 I_c^2) = 1 \quad (2.153)$$

$$\text{const.} = \pm \frac{1}{\sqrt{D_a^2 I_a^2 + D_b^2 I_b^2 + D_c^2 I_c^2}}. \quad (2.154)$$

Verknüpft man (2.152) und (2.154) miteinander, ergibt sich

$$FW_{vE}^{(1)} I_\phi = \pm \sqrt{D_a^2 I_a^2 + D_b^2 I_b^2 + D_c^2 I_c^2}.$$

Einsetzen von $FI_\phi = \frac{h}{8\pi^2 r}$ (2.109) führt schließlich zu

$$W_{vE}^{(1)} = \pm \frac{8\pi^2 r \sqrt{D_a^2 I_a^2 + D_b^2 I_b^2 + D_c^2 I_c^2}}{h}. \quad (2.155)$$

Der erhaltene Wert ist zwischen tabellierten Werten [59] zu interpolieren, wodurch man an die reduzierte Barriere s gelangt. Aus dieser gewinnt man dann wiederum durch Interpolation die restlichen Koeffizienten $W_{v\sigma}^{(n)}$.

Umstellen von (2.153) nach λ_a^2 liefert

$$\lambda_a^2 = 1 - \text{const.}^2 D_b^2 I_b^2 - \text{const.}^2 D_c^2 I_c^2 = \frac{D_a^2 I_a^2}{D_a^2 I_a^2 + D_b^2 I_b^2 + D_c^2 I_c^2}$$

²¹Diese Aufgabe ist nicht trivial, vgl. Fußnote auf Seite 39.

und damit allgemein für λ_g :

$$\lambda_g = \pm \frac{D_g I_g}{\sqrt{D_a^2 I_a^2 + D_b^2 I_b^2 + D_c^2 I_c^2}}. \quad (2.156)$$

Durch Umkehrung der Kosinusfunktion erhält man aus den Ergebnissen von (2.156) je zwei mögliche Lösungen für α , β und γ ,

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= \arccos(+|\lambda_a|) \\ \alpha_2 &= \arccos(-|\lambda_a|) = \pi - \alpha_1 \end{aligned} \quad (2.157)$$

sowie analog die Winkel β_1 , β_2 und γ_1 , γ_2 .

2.4.3 Zusammenwirken der internen Rotation mit weiteren Rotationsphänomenen

Einige der Terme und Parameter, welche die beschriebene störungstheoretische Behandlung der Kopplung zwischen interner Rotation und Gesamtrotation in den Hamiltonoperator einführt, sind nicht zu unterscheiden von den Beiträgen einer Trägheitsachsenumorientierung (Abschn. 2.2.7) oder Zentrifugalverzerrung (Abschn. 2.3), wenngleich sie einen völlig anderen Ursprung haben. Darauf soll im folgenden näher eingegangen werden.

2.4.3.1 Interne Rotation und Trägheitsachsenumorientierung

Die Rotations-Torsions-Kopplungskonstanten $D_{gg'}$ der Störterme zweiter Ordnung stimmen formal mit den Gemischtermparametern von Seite 23 überein und tragen daher dasselbe Symbol. Wie schon auf Seite 23 festgestellt, können diese Parameter, die an die Operatoren $\hat{\mathbf{P}}_g \hat{\mathbf{P}}_{g'} + \hat{\mathbf{P}}_{g'} \hat{\mathbf{P}}_g$ geknüpft sind, generell durch eine geeignete Rotation des Achsensystems eliminiert werden. Infolgedessen sind sie einer Anpassung an gemessene Übergangsfrequenzen nicht zugänglich. Sofern sie allein auf eine interne Bewegung zurückzuführen sind, können sie oftmals aufgrund kleiner Beträge der $\rho_g \rho_{g'}$ außer acht gelassen werden, so auch beim Phenol–Methanol-Cluster. Diskrepanzen zwischen berechneten und beobachteten Übergangsintensitäten würden darauf hinweisen, daß ihre Vernachlässigung nicht gerechtfertigt ist.

Streng genommen aber birgt die geschilderte Auswertung der Parameter des Rotationshamiltonoperators einen systematischen Fehler, da das Koordinatensystem, in dem die $D_{gg'}$ verschwinden, **nicht** dem Hauptträgheitsachsensystem des Moleküls entspricht. Die Rotationskonstanten und daraus erhaltenen Trägheitsmomente sind deshalb (geringfügig) verfälscht. Ansätze zur Behandlung einfacher Probleme dieser Art sind bei Herschbach [71] und in der dort zitierten Literatur beschrieben. Die Operation, die das dem angepaßten Parametersatz zugrundeliegende Koordinatensystem in das „wahre“ Hauptträgheitsachsensystem transformiert, verändert allerdings auch die Werte der Parameter D_g für die in $\hat{\mathbf{P}}$ linearen Störterme²². Daraus

²²Man kann sich leicht verdeutlichen, daß zwei ähnliche Matrizen $\hat{\mathbf{A}}$ und $\hat{\mathbf{B}}$, die *per definitionem* gleiche Eigenwerte haben, nach Addition derselben Matrix $\hat{\mathbf{C}}$ nicht mehr ähnlich sind, mathematisch formuliert $\det(\hat{\mathbf{A}} + \hat{\mathbf{C}}) \neq \det(\hat{\mathbf{B}} + \hat{\mathbf{C}})$. $\hat{\mathbf{A}}$ und $\hat{\mathbf{B}}$ entsprechen im vorliegenden Fall der (un)gedrehten Hamiltonmatrix $\hat{\mathbf{H}}_{\text{tr}}$ für den starren Rotator, $\hat{\mathbf{C}}$ ist der Beitrag der linearen Störterme.

folgt aber unmittelbar, daß auch die unkorrigierten Parameter D_g nicht die tatsächliche Orientierung der internen Rotationsachse beschreiben, sondern nur die Ausrichtung relativ zu dem „Pseudo“-Hauptträgheitsachsensystem der optimierten Rotationskonstanten. Leider lassen sich die Parameter der linearen Terme nicht in den Trägheitstensor beziehungsweise die Matrix der (zu Trägheitsmomenten und -produkten reziproken) Konstanten B_g bzw. $D_{gg'}$ integrieren.

Eine Wichtung der Einflüsse von interner Rotation und Trägheitsachsenumorientierung bei *gleichzeitigem* Auftreten beider Phänomene ist aufgrund der formalen Identität ihrer Beiträge zum Hamiltonoperator (wahrscheinlich) nicht möglich.

2.4.3.2 Interne Rotation und Zentrifugalverzerrung

Die Störterme vierter Ordnung der internen Rotation, $FW_{\nu\sigma}^{(4)}\hat{\mathfrak{P}}^4$, sehen genauso aus wie die Zentrifugalverzerrungskorrekturen für einen gewöhnlichen asymmetrischen Kreisel [71]. Beispielsweise entsprechen die Koeffizienten $(\hbar/4)\tau_{xyzx}$ und $FW_{\nu\sigma}^{(4)}\rho_x^2\rho_y\rho_z$ einander. Auch diese Übereinstimmung ist rein formal: Die $FW_{\nu\sigma}^{(4)}$ -Terme bedeuten den Beitrag vierter Ordnung einer in den $\hat{\mathbf{P}}_g$'s linearen Kopplung und beziehen sich auf ein Modell, das bis auf die interne Rotation starr ist. Die τ 's hingegen stellen den Beitrag zweiter Ordnung aus der Schwingungsabhängigkeit der Rotationskonstanten in der quadratischen Form der Gleichung (2.24) dar.

Herschbach [71] hat die Beziehungen zwischen den unreduzierten Zentrifugalverzerrungskonstanten (2.92) und den Störkoeffizienten vierter Ordnung ermittelt:

$$\begin{aligned} D_J &= -\frac{3}{8}(\rho_x^2 + \rho_y^2)^2 FW_{\nu\sigma}^{(4)} & \delta_J &= \frac{1}{4}(\rho_y^4 - \rho_x^4) FW_{\nu\sigma}^{(4)} \\ D_{JK} &= -2D_J - 3\rho_z^2(\rho_x^2 + \rho_y^2) FW_{\nu\sigma}^{(4)} & R_5 &= \frac{1}{2}\delta_J - \frac{3}{4}\rho_z^2(\rho_y^2 - \rho_x^2) FW_{\nu\sigma}^{(4)} \\ D_K &= -D_J - D_{JK} - \rho_z^4 FW_{\nu\sigma}^{(4)} & R_6 &= \frac{1}{2}D_J + \frac{1}{4}(\rho_x^4 + \rho_y^4) FW_{\nu\sigma}^{(4)}. \end{aligned} \quad (2.158)$$

Unter Verwendung von (2.102) gewinnt man daraus für die Zentrifugalverzerrungskonstanten der A-Reduktion die Ausdrücke²³

$$\begin{aligned} \Delta_J &= -\frac{1}{2}(\rho_x^4 + \rho_y^4) FW_{\nu\sigma}^{(4)} \\ \Delta_{JK} &= 3 \left[\left(-\frac{1}{2}(\rho_x^2 + \rho_y^2) - \rho_z^2 \right) (\rho_x^2 + \rho_y^2) + \rho_x^4 + \rho_y^4 \right] FW_{\nu\sigma}^{(4)} \\ \Delta_K &= \left[\frac{3}{2}(\rho_x^2 + \rho_y^2)^2 + 3\rho_z^2(\rho_x^2 + \rho_y^2) - \rho_z^4 - \frac{5}{2}(\rho_x^4 + \rho_y^4) \right] FW_{\nu\sigma}^{(4)} \\ \delta_J &= \frac{1}{4}(\rho_y^4 - \rho_x^4) FW_{\nu\sigma}^{(4)} \\ \delta_K &= \left[-\frac{1}{4}(\rho_y^4 - \rho_x^4) + \frac{3}{2}\rho_z^2(\rho_y^2 - \rho_x^2) + \frac{3}{4}\sigma(\rho_x^2 + \rho_y^2)^2 - \sigma(\rho_x^4 + \rho_y^4) \right] FW_{\nu\sigma}^{(4)}. \end{aligned} \quad (2.159)$$

Für eine Unterscheidung zwischen interner Rotation und Zentrifugalverzerrung gilt das im letzten Satz von Abschnitt 2.4.3.1 Gesagte analog.

Störterme dritter Ordnung, $FW_{\nu\sigma}^{(3)}\hat{\mathfrak{P}}^3$, tauchen nur in E -Zuständen auf. Ihre Matrixelemente sind ebenfalls in [71] angegeben. In der vorliegenden Arbeit werden diese Terme sowie Beiträge höherer Ordnung als $n = 4$ nicht berücksichtigt. Der für die Auswertung der E -

²³Die letzte Gleichung enthält den Asymmetrieparameter σ , Gl. (2.100).

Torsionsteilbande im Phenol–Methanol-Spektrum verwendete Hamiltonoperator lautet

$$\begin{aligned}
 \hat{H}_{v\sigma} = & A_{v\sigma} \hat{\mathbf{P}}_a^2 + B_{v\sigma} \hat{\mathbf{P}}_b^2 + C_{v\sigma} \hat{\mathbf{P}}_c^2 \\
 & + D_a \hat{\mathbf{P}}_a + D_b \hat{\mathbf{P}}_b + D_c \hat{\mathbf{P}}_c \\
 & - \Delta_J \hat{\mathbf{P}}^4 - \Delta_{JK} \hat{\mathbf{P}}^2 \hat{\mathbf{P}}_z^2 - \Delta_K \hat{\mathbf{P}}_z^4 - 2\delta_J \hat{\mathbf{P}}^2 (\hat{\mathbf{P}}_x^2 - \hat{\mathbf{P}}_y^2) \\
 & - \delta_K [\hat{\mathbf{P}}_z^2 (\hat{\mathbf{P}}_x^2 - \hat{\mathbf{P}}_y^2) + (\hat{\mathbf{P}}_x^2 - \hat{\mathbf{P}}_y^2) \hat{\mathbf{P}}_z^2].
 \end{aligned} \tag{2.160}$$

2.4.4 Kernspinstatistische Gewichte von Torsionszuständen

Zur Klassifizierung der Zustände von flexiblen Molekülen reichen die Punktgruppen nicht aus. Das von Longuet-Higgins [111] begründete und von Bunker [27] aufgegriffene Konzept der *molekularen Symmetriegruppen* geht zunächst von allen Symmetrioperationen aus, die den vollständigen Hamiltonoperator des Moleküls invariant lassen. Dabei werden nur folgende Symmetrioperationen zugelassen:

- die Identität E
- die Permutation von Position und Spin identischer Kerne P
- die Inversion aller Teilchenpositionen E^*
- das Produkt von Permutation und Inversion P^* .

Zu einer molekularen Symmetriegruppe gehören dann alle „durchführbaren“ Permutationen von Kernen inklusive der Einheitsoperation sowie alle durchführbaren Permutations-Inversions-Operationen, wobei die reine Inversion nicht unbedingt enthalten sein muß. *Durchführbar* bedeutet hier, daß die Vertauschung im Zeitrahmen des Experimentes stattfinden kann, also nicht durch eine zu große Potentialbarriere gehindert ist.

Für die Bestimmung der Kernspinstatistik kann die Permutations-Inversionsgruppe auch bei starren Molekülen vorteilhaft anstelle der Punktgruppe verwendet werden [27]. Dabei ist nur zu berücksichtigen, daß die Inversion nicht auf die Spinkoordinaten des Moleküls einwirkt.

Die Gesamtwellenfunktion eines Moleküls,

$$\Psi = \Psi_{\text{elek}} \cdot \Psi_{\text{vib}} \cdot \Psi_{\text{tor}} \cdot \Psi_{\text{rot}} \cdot \Psi_{\text{nsp}}, \tag{2.161}$$

verhält sich invariant gegenüber einer beliebigen Permutation identischer Bosonen sowie einer *geraden* Permutation identischer Fermionen im Molekül, aber ändert ihr Vorzeichen bei jeder *ungeraden* Permutation identischer Fermionen. Eine gerade (ungerade) Permutation kann durch eine gerade (ungerade) Anzahl sukzessiver Paarvertauschungen ausgedrückt werden [27]. (26)(35) (Phenolmonomer, Seite 115) und (123) = (12)(23) (Phenol–Methanol, Seite 124) sind Beispiele für gerade Permutationen, (12) (Phenol–Wasser, Seite 118) ist eine ungerade Permutation.

Die Kernspinstatistik kann entweder den Produkten $\Psi_{\text{tor}} \Psi_{\text{rot}}$ aus Torsions- und Rotations-Wellenfunktion individuelle Gewichte verleihen wie im Phenolmonomer, oder sich allein auf Ψ_{tor} auswirken wie in den Clustern Phenol–Wasser und Phenol–Methanol, erkennbar an unterschiedlichen Intensitäten der Torsionssubbanden.

2.5 Strukturbestimmung

Man kann mehrere Arten von Molekülstrukturen unterscheiden. Die ihnen zugrundeliegenden Bindungslängen r differieren im Grad der Berücksichtigung von Schwingungseffekten. Zur Charakterisierung der Strukturtypen, die in Tabelle 2.10 zusammengefaßt sind, werden die Symbole der Bindungslängen herangezogen.

Abk.	Bedeutung	Ermittlung/Quelle
r_e	Gleichgewichts-Bindungslänge im schwingungslosen Zustand	Trägheitsmomente für mehrere Zustände sämtlicher Schwingungen des Moleküls; <i>ab initio</i> -Rechnungen
r_0	effektive Bindungslänge im Schwingungsgrundzustand	Trägheitsmomente I_a^0, I_b^0, I_c^0
r_s	Substitutions-Bindungslänge	Trägheitsmomente mehrerer Isotopomerer des Moleküls
r_z	mittlerer Kernabstand (Erwartungswert)	aus I_g^0 unter Korrektur harmonischer Schwingungsbeiträge
$r_m^{(1)}$, $r_m^{(2)}$	Substitutions-Bindungslänge	ähnlich r_s , aber Berücksichtigung isotopomeren-abhängiger Schwingungsbeiträge

Tab. 2.10: Typen von Molekülstrukturen (Bindungslängen)

Die Gleichgewichts(r_e)-Struktur beschreibt das Molekül im hypothetischen schwingungslosen Zustand, dem Minimum seiner Potentialhyperfläche. Effektive Strukturen basieren auf den Rotationskonstanten $B_{g,v}$ für einen bestimmten Vibrationszustand; der Index in r_0 markiert den Grundzustand $v = 0$. Die r_z -Struktur verkörpert die Abstände zwischen den Erwartungswerten der mittleren Kernpositionen im Schwingungsgrundzustand. Ihr Unterschied zur Gleichgewichtsstruktur gründet sich allein auf die Anharmonizität der Schwingungen, ohne diese wären r_e und r_z identisch. Die durch Isotopensubstitution gewonnenen Strukturen r_s und r_m haben keine exakt definierte physikalische Bedeutung, spielen aber bei der Annäherung an die r_e -Struktur eine wichtige Rolle.

Die drei (Haupt)Trägheitsmomente sowie die verschwindenden Trägheitsprodukte $I_{xy} = I_{xz} = I_{yz} = 0$, Gleichung (2.12), ergeben zusammen mit den drei Schwerpunktsbedingungen (vgl. (2.3))

$$\sum_{i=1}^N m_i x_i = \sum_{i=1}^N m_i y_i = \sum_{i=1}^N m_i z_i = 0 \quad (2.162)$$

insgesamt neun Gleichungen für die Berechnung der $3N$ Koordinaten eines N -atomigen Moleküls. Ein vollständiger Satz von Atomkoordinaten läßt sich leicht in Bindungslängen und

-winkel umrechnen. Allgemeingültige Direktbeziehungen zwischen den Trägheitsmomenten I und den Bindungsparametern d_{ij} , θ sind für einige einfache Moleküle in [59] angegeben. Nur für sehr kleine bzw. symmetrische Moleküle ist ein Satz von Rotationskonstanten ausreichend, in den meisten Fällen sind zur Strukturbestimmung die Daten von weiteren Isotopomeren erforderlich.

Kraitchman [90] hat eine Methode hergeleitet, mit deren Hilfe man nach Isotopensubstitution eines einzelnen Atoms dessen Position im Hauptträgheitsachsensystem des unsubstituierten Moleküls bestimmen kann. Die Kraitchman-Gleichungen geben die Beträge $|x_i|$, $|y_i|$, $|z_i|$ der kartesischen Koordinaten des ersetzten Atoms i als Funktion der experimentell zugänglichen Trägheitsmomente an. Die Vorzeichen der Koordinaten müssen durch chemische Intuition oder andere Quellen (z.B. Elektronenbeugung, *ab initio*-Rechnungen) gefunden werden. Es existieren individuelle Lösungen für lineare Moleküle, symmetrische Kreiselmoleküle²⁴ sowie planare und nichtplanare asymmetrische Kreiselmoleküle. Eine Erweiterung des Verfahrens auf den gleichzeitigen Austausch mehrerer äquivalenter Atome ist möglich [59].

Um die Molekülstruktur vollständig zu bestimmen, muß nicht jedes Atom substituiert werden, da die neun Gleichungen für die Trägheitsmomente, -produkte und den Schwerpunkt (2.162) bereits Beziehungen zwischen den Koordinaten festlegen. Grundsätzlich gilt, daß die Zahl der zur Charakterisierung eines Moleküls notwendigen strukturellen Parameter gleich der Anzahl seiner totalsymmetrischen Schwingungen ist [168]. Tabelle 2.11 gibt einen Überblick über den Substitutionsaufwand für verschiedene Molekülarten.

Molekültyp	Anzahl Substitutionen ^a
linear	$N - 2$
symmetrischer Kreisel (Z)XY _p	$N - p + 1$
asymmetrischer Kreisel, planar	$N - 2^b$
asymmetrischer Kreisel, nicht-planar	$N - 3$

^a N steht jeweils für die Anzahl der Atome im Molekül.

^bAufgrund von $I_x + I_y = I_z$ ist die Anzahl unabhängiger Gleichungen beim ebenen Molekül geringer und der Substitutionsaufwand höher als beim nicht-ebenen.

Tab. 2.11: Anzahl der zu einer kompletten Strukturbestimmung mindestens erforderlichen Isotopensubstitutionen in Abhängigkeit des Molekültyps

Ein eindeutiges Ergebnis liefert die Substitutionsmethode jedoch erst dann, wenn Gleichgewichtsträgheitsmomente eingesetzt werden, die für den hypothetischen schwingungslosen (starren) Zustand des Moleküls stehen. Nur im Gleichgewichtszustand ändern sich die Struktur-

²⁴Hier wird zwischen Atomen auf bzw. außerhalb der Figurenachse unterschieden; in letzterem Fall erzeugt die Substitution einen asymmetrischen Kreisel.

parameter nicht mit der Isotopensubstitution²⁵. Werden stattdessen — wie üblich — effektive Trägheitsmomente verwendet und damit die Beiträge der Nullpunktschwingungen ignoriert, erhält man für unterschiedliche Sätze von Isotopomeren geringfügig abweichende Strukturen. Eine über den Mindestbedarf (vgl. Tabelle 2.11) hinausgehende Zahl von Ersetzungen kann helfen, den durch die Nullpunktsbewegung verursachten Fehler zu korrigieren.

Für einen asymmetrischen Kreisel besteht zwischen den effektiven Rotationskonstanten (hochgestelltes v) und den Gleichgewichts-Rotationskonstanten (hochgestelltes e) der Zusammenhang [74]:

$$B_g^v = B_g^e - \sum_i \alpha_{g,i} (v_i + \frac{1}{2}) + \dots, \quad g = a, b, c. \quad (2.163)$$

Daraus kann man mit Hilfe von (2.23) und der Näherungsformel $\frac{1}{a+x} \approx \frac{1}{a} - \frac{x}{a^2}$ (für $x \ll a$) die effektiven Trägheitsmomente definieren als

$$I_g^v = I_g^e + \frac{h}{8\pi^2} (I_g^e)^2 \sum_i \alpha_{g,i} (v_i + \frac{1}{2}). \quad (2.164)$$

Die Summen in (2.163) und (2.164) gehen über alle Normalschwingungen v_i des Moleküls; diese sind im Fall asymmetrischer Kreisel nicht entartet. Bei Kopplungen zwischen Schwingungen (z.B. Fermi-Resonanz) sowie bei Schwingungen mit großer Amplitude verlieren die Gleichungen ihre Gültigkeit [74, 110]. Die Schwingungs-Rotations-Wechselwirkungskoeffizienten $\alpha_{g,i}$ hängen von den harmonischen und anharmonischen Potentialkonstanten und bei vielatomigen Molekülen darüberhinaus von den Coriolis-Kopplungskonstanten ab.

Mit zunehmender Molekülkomplexität wächst die experimentelle Schwierigkeit der Ermittlung von Gleichgewichtsstrukturen. Neben dem Schwingungsgrundzustand $v = 0$ muß (mindestens) ein angeregter Zustand $v_i > 0$ einer jeden Normalschwingung mit Rotationsauflösung untersucht werden, um alle $\alpha_{g,i}$'s zu erhalten²⁶. Die gesamte Prozedur ist für eine hinreichend große Zahl von Isotopomeren zu wiederholen, damit eine Strukturbestimmung möglich ist. Experimentell bestimmte Gleichgewichtsstrukturen gibt es nur von Molekülen, die aus sehr wenigen Atomen aufgebaut sind. Bei größeren Molekülen ist man auf eine Gewinnung der Strukturdaten aus effektiven Rotationskonstanten angewiesen.

Effektive Strukturen sind solche, die direkt aus den Rotationskonstanten B_α^v für einen bestimmten Vibrationszustand v erhalten werden, indem man diese wie Gleichgewichts-Rotationskonstanten behandelt. Bei einem zweiatomigen Molekül ist die Bindungslänge r_0 gleich dem Reziproken der Wurzel aus dem gemittelten inversen Bindungsabstandsquadrat,

$$r_0 = \left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle^{-1/2} \neq r_e, \quad (2.165)$$

und selbst dann von r_e verschieden, wenn die Schwingungen harmonisch sind. Für mehratomige Moleküle gilt Beziehung 2.165 wegen der Coriolis-Beiträge nicht mehr. Wenn mehr als die

²⁵Interatomare Abstände und Winkel sind darin allein eine Folge der Wechselwirkung geladener Teilchen, welche nicht durch Hinzufügung oder Entfernung von Neutronen beeinflusst wird.

²⁶Für viele angeregte Zustände mit hohen Schwingungsfrequenzen scheidet eine mikrowellenspektroskopische Messung aufgrund des ungünstigen Boltzmann-Faktors, d.h. der geringen Besetzung aus.

Mindestzahl benötigter Isotopomeren zur Verfügung steht, werden verschiedene r_0 -Strukturen erhalten, weil die Molekülschwingungen und damit die effektiven Parameter durch den Isotopenaustausch verändert werden (s.o.). Abweichungen von 0.01 Å in den Bindungslängen werden beobachtet. Die auf der Vernachlässigung der Nullpunktsschwingung beruhende Annahme, daß die r_0 -Parameter für unterschiedliche Isotopomeren gleich sind, begrenzt die Genauigkeit der erhaltenen Strukturdaten. Bei komplizierteren Molekülen variiert man eine Ausgangsstruktur in der Weise, daß die experimentell gewonnenen Trägheitsmomente im Sinne kleinster Abweichungsquadrate reproduziert werden, und wiederholt diesen Prozeß, bis die errechneten Korrekturen Δp hinreichend klein, d.h. die Strukturparameter p konvergiert sind.

Die Auswirkungen der Nullpunktsschwingungen können zu einem ernsthaften Problem werden, wenn es um die genaue Lokalisierung von Atomen nahe einer Hauptträgheitsachse oder gar in Schwerpunktsnähe geht. Imaginäre Werte, z.B. für die b -Koordinaten der Kohlenstoffatome C₁ und C₄ in Phenol [99], deuten darauf hin, daß diese Koordinaten zu klein sind, um mit Hilfe der Kraitchman-Gleichungen bestimmt werden zu können. Diese Koordinaten werden dann auf Null gesetzt.

2.5.1 Trägheitsdefekt

Eine im Zusammenhang mit planaren Molekülen wichtige Größe ist der *Trägheitsdefekt*

$$\Delta I = I_c - I_a - I_b. \quad (2.166)$$

Für den schwingungslosen Zustand eines ebenen Moleküls gilt gemäß (2.12)

$$\Delta I^e = I_c^e - I_a^e - I_b^e = \sum_i m_i(a^2 + b^2) - \sum_i m_i b^2 - \sum_i m_i a^2 = 0, \quad (2.167)$$

da die Koordinaten der zur Molekülebene senkrechten Achse c null sind. Die in (2.164) definierten effektiven Trägheitsmomente ergeben jedoch aufgrund unterschiedlicher achsenbezogener Schwingungseffekte einen endlichen Trägheitsdefekt

$$\Delta I^v = I_c^v - I_a^v - I_b^v \neq 0. \quad (2.168)$$

Dieser — wenn auch kleine — Wert führt zu Mehrdeutigkeiten bei der Strukturberechnung. Für planare Moleküle ist sein Betrag typischerweise kleiner als 0.2 uÅ². Zum Trägheitsdefekt tragen zwar auch Zentrifugalverzerrungseffekte und elektronische Anteile bei [125], diese sind jedoch im allgemeinen unbedeutend.

Der Schwingungsanteil kann zerlegt werden in Beiträge von *in-plane*- und *out-of-plane*-Schwingungen. Erstere sind üblicherweise positiv, letztere dagegen negativ und meist auch kleineren Betrags. Im Fall niedrigliegender *out-of-plane*-Schwingungen überwiegt deren Einfluß, und der Trägheitsdefekt ist negativ. Die Größe und das Vorzeichen des Trägheitsdefekts sind daher ein wichtiges Charakteristikum der Planarität und der dominierenden Schwingungen eines Moleküls.

2.6 Linienprofile

Die Signale (Peaks) eines rotationsaufgelösten Spektrums heißen Linien²⁷. Im Idealfall entspricht eine Linie einem einzelnen rovibronischen Übergang. Alle Übergänge eines Spektrums sind durch eine feste Linienform und -ausdehnung gekennzeichnet. Eine charakteristische Größe zur Beschreibung des Linienprofils ist die volle Halbwertsbreite, engl. *full width at half maximum* (FWHM).

Angefangen mit der endlichen Lebensdauer angeregter Zustände gibt es eine Reihe von Ursachen, die eine Verbreiterung der Linien bewirken. Man unterscheidet prinzipiell zwischen Beiträgen zur Linienform, die für jedes Molekül eines Systems gleich groß sind (*homogene* Linienverbreiterung) und solchen, die sich aus dem statistischen Mittelwert einer Eigenschaft ergeben, welche nicht für alle Moleküle der Probe gleich ist (*inhomogene* Linienverbreiterung) [74]. In Tabelle 2.12 sind die für das hier behandelte Experiment wichtigsten Mechanismen der Linienverbreiterung zusammengefaßt.

Mechanismus	Ursache	Typ	Bedeutung ^a
natürliche Lebensdauer- verbreiterung	begrenzte Lebensdauer ange- regter Zustände	homogen	sehr wichtig
Druckverbreiterung	Molekülstöße	homogen	unwichtig
Dopplerverbreiterung	Molekülbewegung parallel zur Richtung des Anregungslaser- strahls	inhomogen	sehr wichtig
Flugzeitverbreiterung	begrenzte Interaktionsdauer der Moleküle mit dem Laserstrahl	homogen	wichtig
Sättigungsverbreiterung	hohe Strahlungsintensität		eher unwichtig
Laserlinienverbreiterung	Schwankung der Resonatorlän- ge		wichtig

^afür das vorliegende Experiment

Tab. 2.12: Im HiRes-Experiment wirksame Mechanismen der Linienverbreiterung

2.6.1 Natürliche Lebensdauerverbreiterung

Diverse Mechanismen verringern die Population eines angeregten Molekülzustands und verleihen ihm damit eine generell begrenzte Lebensdauer τ . Zu den Zerfallsprozessen erster Ordnung gehören die in diesem Experiment beobachtete spontane Emission (Fluoreszenz), der

²⁷Diese Bezeichnung stammt aus der Zeit, als die Absorptionsmerkmale eines Atomspektrums tatsächlich als Linien in einem Spektrometer beobachtet wurden.

strahlungslose Übergang in Zustände derselben oder anderer Multiplizität (interne Konversion bzw. *intersystem crossing*) sowie photochemische Reaktionen (z.B. Dissoziation). Bei spontaner Emission nimmt die Population des angeregten Zustands n mit einer Rate $\gamma/2$ ab, wobei $\gamma = 1/\tau_{\text{sp}}$. Solange die Dämpfungskonstante γ klein ist gegen die Resonanzfrequenz ν_0 des Übergangs in den tieferliegenden Zustand m , entspricht das Abklingverhalten der Fluoreszenz einer einfachen gedämpften Kosinusschwingung [41]. Das oszillierende Dipolmoment M setzt sich aus dem ungedämpften Kosinusterm mit der Übergangsfrequenz ν_0 und einer Dämpfungs-exponentialfunktion zusammen,

$$M(t) = M_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \cdot e^{-(\gamma/2)t}. \quad (2.169)$$

Eine Fourier-Transformation dieser Funktion liefert als Linienprofil eine (normierte) Lorentz-funktion [15, 41]

$$L(\nu - \nu_0) = \frac{\gamma}{\gamma^2/4 + 4\pi^2(\nu - \nu_0)^2}. \quad (2.170)$$

Die Halbwertsbreite (FWHM) dieser Funktion beträgt

$$\Delta\nu = \frac{\gamma}{2\pi} = \frac{1}{2\pi\tau}, \quad (2.171)$$

und verwendet man (2.171) in (2.170), ergibt sich

$$L(\nu - \nu_0) = \frac{\Delta\nu}{2\pi} \cdot \frac{1}{\Delta\nu^2/4 + (\nu - \nu_0)^2}. \quad (2.172)$$

Dieses Resultat steht in Einklang mit der Heisenbergschen Unschärferelation, wonach ($\Delta t = \tau$)

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar \quad (2.173)$$

$$\Delta\nu = \frac{\Delta E}{h} \geq \frac{1}{2\pi\tau}. \quad (2.174)$$

Die Lebensdauer infolge spontaner Emission ist gleich dem Reziproken des Einsteinkoeffizienten A_{nm} [74]

$$\tau_{\text{sp}} = \frac{1}{A_{nm}} \quad \text{mit} \quad A_{nm} = \frac{64\pi^4\nu_0^3}{(4\pi\epsilon_0)3hc^3} |\mathbf{R}^{nm}|^2. \quad (2.175)$$

Daraus folgt, daß die Halbwertsbreite

$$\Delta\nu \geq \frac{1}{2\pi\tau} = \frac{A_{nm}}{2\pi} = \text{const.} \cdot \nu_0^3 |\mathbf{R}^{nm}|^2 \quad (2.176)$$

mit der dritten Potenz der Bohrschen Frequenz ν_0 wächst. Typische Größenordnungen von $\Delta\nu$ sind 10^{-4} Hz für angeregte Rotationsniveaus, 10^4 Hz für Schwingungsniveaus sowie 10^7 Hz für elektronisch angeregte Zustände [74]. Man erkennt daraus, daß die Lebensdauer verbreiterung für Mikrowellenspektren praktisch keine Rolle spielt, während sie in UV-Spektren beachtliche Ausmaße annehmen kann.

Jeder verbreiternde Effekt leistet einen eigenen Beitrag zum Zerfall des angeregten Zustandes, ausgedrückt durch [155]

$$\tau^{-1} = \tau_{\text{strahlend}}^{-1} + \tau_{\text{nichtstrahlend}}^{-1} + \tau_{\text{Stoß}}^{-1} + \dots \quad (2.177)$$

Die genannten Linienverbreiterungen werden von allen Individuen einer Probe gleichartiger Moleküle in demselben Maß verursacht. Sie zählen damit zu den homogenen Verbreiterungen.

2.6.2 Dopplerverbreiterung

Der Dopplereffekt verschiebt die Resonanzfrequenz ν_0 eines sich mit der nicht-relativistischen Geschwindigkeit v parallel zum Laserstrahl bewegenden Teilchens auf

$$\nu'_0 = \frac{\nu_0}{1 \pm v/c}. \quad (2.178)$$

Im thermischen Gleichgewicht bei der Temperatur T gehorchen die Geschwindigkeitskomponenten von Gasmolekülen der Masse m entlang einer ausgewählten Achse y der Maxwell-Boltzmann-Verteilungsfunktion

$$p_{v_y} dv_y = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} e^{-\frac{mv_y^2}{2kT}} dv_y. \quad (2.179)$$

Daraus resultiert ein inhomogenes Linienprofil, welches durch die (normierte) Gaußfunktion

$$g_D(\nu - \nu_0) = \frac{2}{\Delta\nu_D} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} e^{-4 \ln 2 \left(\frac{\nu - \nu_0}{\Delta\nu_D} \right)^2} \quad (2.180)$$

beschrieben wird. Deren Halbwertsbreite ist

$$\Delta\nu_D = \frac{\nu_0}{c} \sqrt{\frac{8kT \ln 2}{m}}. \quad (2.181)$$

Wie aus (2.181) erkennbar, nimmt der Dopplereffekt mit steigender Molekülmasse ab und kann auch durch Absenkung der Temperatur reduziert werden. Aus diesem Grund verwendet man als Trägergas im Molekularstrahlexperiment anstelle von Helium vorzugsweise das schwerere Argon, solange eine vermehrte Clusterbildung mit dem Edelgas nicht dagegen spricht.

2.6.3 Druckverbreiterung

Die Druck- oder Stoßverbreiterung zählt zu den homogenen Linienverbreiterungen. Die Ableitung des Linienprofils ist schwierig, da es auf dem intermolekularen Potential der Stoßpartner beruht [41]. Eine einfache semiklassische Behandlung [15] liefert für niedrige Gasdrücke ein Lorentzprofil (vgl. (2.170)), dessen Halbwertsbreite proportional zum Druck ist:

$$\Delta\nu = b \cdot p. \quad (2.182)$$

Der Druckverbreiterungskoeffizient b beträgt typisch 10 MHz/Torr.

Die Linienverbreiterung wird durch elastische wie auch inelastische Stöße bewirkt. Darüberhinaus haben erstere auch eine mit dem Druck zunehmende Linienfrequenzverschiebung zur Folge, in der Größenordnung von 1 MHz/Torr. Eine ausführliche Darstellung des Stoßverbreiterungsmechanismus findet sich bei Townes und Schawlow [160] sowie Demtröder [41]. In der stoßfreien Umgebung des im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Molekularstrahlexperiments spielt die Druckverbreiterung praktisch keine Rolle.

2.6.4 Flugzeitverbreiterung

Wurde die Dopplerverbreiterung durch die inhomogenen Molekülgeschwindigkeiten v_y parallel zum Anregungslicht ausgelöst, so zeichnen die dazu senkrechten Anteile v_x für die Flugzeitverbreiterung verantwortlich. Die Geschwindigkeit in x -Richtung kann aufgrund der besonderen Eigenschaften des Molekularstrahls als homogen angenommen werden. Die Moleküle passieren den Laserstrahl vom Durchmesser d mit der Geschwindigkeit $\bar{v}_x$, wodurch die Dauer der Wechselwirkung mit dem elektrischen Feld auf

$$\tau = \frac{d}{\bar{v}_x} \quad (2.183)$$

begrenzt wird. Die endliche Interaktionszeit resultiert in einer Verbreiterung der Frequenzverteilung für den Übergang.

Die Feldstärke E im Strahl des Einmodenlasers ist nicht konstant, sondern nimmt mit wachsendem Abstand r von der Strahlachse gemäß einer Gauß-Verteilung

$$E = E_0 e^{-\left(\frac{2r}{d}\right)^2} \cos(2\pi\nu t) \quad (2.184)$$

ab [41]. Der Laserstrahldurchmesser d ist durch den Abstand der Punkte mit dem $1/e$ -Anteil der Maximalfeldstärke ($E(r = \frac{d}{2}) = \frac{E_0}{e}$) gekennzeichnet. Aus der Fourier-Transformation von (2.184) ergibt sich als Linienprofil die Gaußfunktion

$$g_F(\nu - \nu_0) = \frac{2}{\Delta\nu_F} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} e^{-4\ln 2 \left(\frac{\nu - \nu_0}{\Delta\nu_F}\right)^2} \quad (2.185)$$

mit der Halbwertsbreite

$$\Delta\nu_F = \frac{\sqrt{8\ln 2}}{\pi} \frac{\bar{v}_x}{d} \approx 0.75 \frac{\bar{v}_x}{d}. \quad (2.186)$$

Typische Parameterwerte für unser Experiment sind $d \approx 10^{-3}$ m und $\bar{v}_x \approx 10^3$ ms⁻¹. Daraus resultiert eine Halbwertsbreite $\Delta\nu_F$ von etwa 750 kHz. Bereits bei einer Fokussierung des Laserstrahls auf 100 μ m, entsprechend einer Halbwertsbreite von 7.5 MHz, ist die Flugzeitverbreiterung ein nicht mehr zu vernachlässigender Effekt.

Nicht berücksichtigt bei der geschilderten Ableitung sind eine eventuelle Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung der Moleküle sowie die Wechselwirkung mit einem Feld unterschiedlicher Phase in einem Gaußstrahl [41].

2.6.5 Sättigungsverbreiterung

Die Anwendung elektromagnetischer Strahlung von hoher Intensität, wie sie durch Laser erreicht wird, läßt Spektrallinien breiter werden und sogar aufspalten. Die Berechnung der Linienform ist kompliziert, die Linienbreite aber kann aus der Heisenbergschen Unschärferelation (2.173) abgeschätzt werden. Bei hohen Intensitäten treten Rabi-Oszillationen auf mit der Frequenz

$$\nu_R = \frac{\mu E}{h}, \quad \Delta t = \frac{1}{\nu_R} = \frac{h}{\mu E}, \quad (2.187)$$

worin μ das Übergangsdipolmoment und E die elektrische Feldstärke bedeuten. Daraus folgt mit

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar \quad (2.173)$$

für die Linienbreite

$$\Delta \nu = \frac{\Delta E}{h} \simeq \frac{\hbar \mu E}{h^2} = \frac{\mu E}{2\pi \hbar} = \frac{\nu_R}{2\pi}. \quad (2.188)$$

2.6.6 Laserlinienverbreiterung

Einen (geringfügigen) Beitrag zur Linienverbreiterung liefert auch das Anregungslicht, welches nicht exakt monochromatisch ist. Die endliche Frequenzbreite des Einmodenlasers rührt von Schwankungen der Resonatorlänge her, die ihrerseits durch Schwingungen und thermische Ausdehnung des Laserresonators hervorgerufen werden. Die Laserlinienverbreiterung kann näherungsweise durch eine Gaußfunktion

$$G_l(\nu - \nu_0) = \frac{2}{\Delta \nu_l} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} e^{-4 \ln 2 \left(\frac{\nu - \nu_0}{\Delta \nu_l} \right)^2} \quad (2.189)$$

mit der Halbwertsbreite $\Delta \nu_l$ wiedergegeben werden, vgl. Abschnitt 2.6.4.

2.6.7 Voigt-Profil

Alle Verbreiterungsmechanismen, die im Rahmen des HiRes-Experiments eine Rolle spielen (natürliche Linienbreite, Dopplerbreite, Laserbreite und Flugzeitbreite) können entweder durch eine Gauß- oder eine Lorentzfunktion ausgedrückt werden.

Die aus zwei unabhängigen Verbreiterungsprozessen resultierende Linienformfunktion $g_{\text{ges}}(\nu)$ berechnet man durch Faltung der einzelnen Linienformfunktionen $g_1(\nu)$ und $g_2(\nu)$,

$$g_{\text{ges}}(\nu) = g_1(\nu) * g_2(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} g_1(\nu') g_2(\nu - \nu') d\nu'. \quad (2.190)$$

Zwei überlagerte homogene Verbreiterungen werden wiederum durch eine Lorentzfunktion beschrieben, analog erhält man bei Kombination zweier inhomogener Linienverbreiterungen wieder eine Gaußfunktion [88]. Im ersten Fall addieren sich die Halbwertsbreiten einfach, im zweiten hingegen ist die resultierende Gesamthalbwertsbreite gleich der Wurzel aus der Summe der quadrierten Einzelhalbwertsbreiten, d.h.

$$\Delta \nu_{L_{\text{ges}}} = \Delta \nu_{L_1} + \Delta \nu_{L_2} \quad (2.191)$$

$$\Delta \nu_{G_{\text{ges}}} = \sqrt{\Delta \nu_{G_1}^2 + \Delta \nu_{G_2}^2}. \quad (2.192)$$

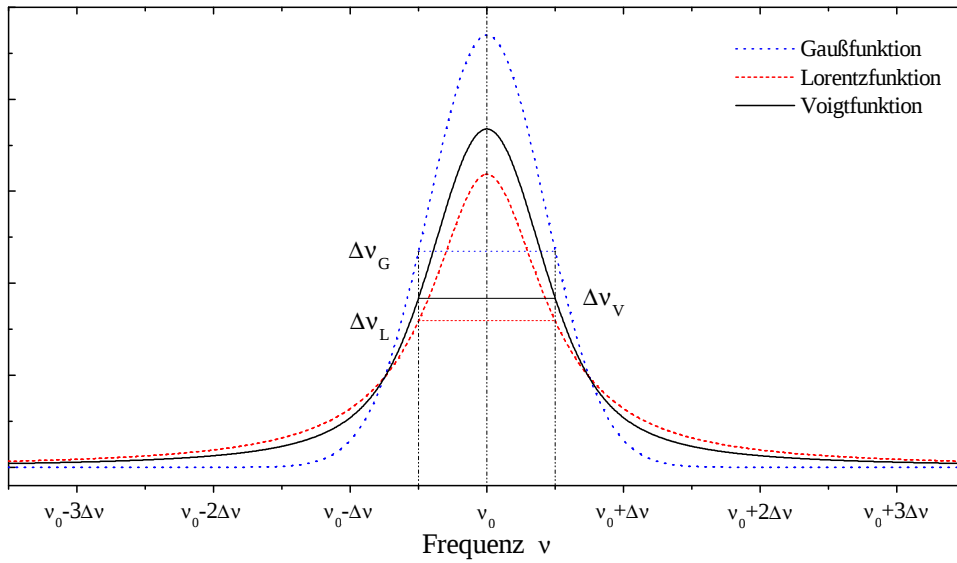


Abb. 2.4: Gauß-, Lorentz- und Voigt-Profile im Vergleich. Die Funktionen sind auf gleiche Halbwertsbreite (FWHM) normiert.

Im allgemeinen treten die Mechanismen, die eine Gauß- oder eine Lorentz-Verbreiterung bewirken, nebeneinander auf, und die Linienform läßt sich nicht mit einer der beiden Funktionen allein beschreiben. Dem wird Rechnung getragen durch das *Voigt-Profil* [119, 162]:

$$V(\nu) = \frac{2}{\pi^{3/2}} \frac{b^2}{\nu_L} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-y^2} dy}{(x+y)^2 + b^2} \quad (2.193)$$

$$\text{mit} \quad x = 2\sqrt{\ln 2} \frac{\nu_0 - \nu}{\nu_G} \quad (2.194)$$

$$\text{und} \quad b = \sqrt{\ln 2} \frac{\nu_L}{\nu_G}. \quad (2.195)$$

Das Integral in (2.193) ist nicht analytisch lösbar, und seine numerische Berechnung ist wegen des Integrationsbereichs nicht sinnvoll. Man kann es aber gemäß

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-y^2} dy}{(x+y)^2 + b^2} = \frac{\pi}{b} \Re \left(\frac{i}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-y^2} dy}{x+y+ib} \right) \quad (2.196)$$

$$= \frac{\pi}{b} \Re w(x+ib) \quad (2.197)$$

auf den Realteil $\Re$ der Fehlerfunktion für komplexe Argumente $w(x+ib)$ zurückführen, deren Lösungen tabelliert sind [3]. Eine Diskussion von Näherungsverfahren für die numerische Berechnung der Voigtfunktion mit zahlreichen Literaturverweisen findet sich bei [94].

Dobryakov und Lebedev [43] sowie Whiting [173] haben unabhängig voneinander festgestellt, daß die effektive Halbwertsbreite ν_V des Voigt-Profils in guter Näherung gegeben ist durch

$$\Delta\nu_V = \frac{\Delta\nu_L}{2} + \sqrt{\frac{\Delta\nu_L^2}{4} + \Delta\nu_G^2}. \quad (2.198)$$

Liegt die Halbwertsbreite experimentell beobachteter Linien über der Doppler-Breite, welche durch die Düsenstrahl-Apparatur vorgegeben ist, und ist letztere bekannt, so kann man (2.198) nach $\Delta\nu_L$ auflösen und mit (2.171) die Lebensdauer τ des angeregten Zustandes abschätzen.

Abbildung 2.4 zeigt Gauß-, Lorentz- und Voigt-Profile gleicher Halbwertsbreite. Das Voigt-Profil wurde mit einem Verhältnis $\Delta\nu_L/\Delta\nu_G = 1$ berechnet. Die Kurven sind flächennormiert; bei der Lorentz- und Voigt-Kurve liegt ein erheblicher Teil der Fläche in den nicht abgebildeten Flügeln. Sobald einer der Verbreiterungsmechanismen merklich dominiert, d.h. $\Delta\nu_G \gg \Delta\nu_L$ oder $\Delta\nu_L \gg \Delta\nu_G$, geht das Voigt-Profil in ein Gauß- bzw. Lorentz-Profil über [119].

3

Programme zur Spektrenauswertung

Im Zuge der vorliegenden Arbeit wurden zwei Programme für die Auswertung rotationsaufgelöster Spektren mit- bzw. weiterentwickelt: die Benutzeroberfläche KROt und das Rechenprogramm KROt-arnirot.

3.1 Das Programm KROt

KROt ist eine komfortable und leistungsfähige graphische Benutzeroberfläche (*graphical user interface*, GUI) für Linux-Plattformen auf Basis der KDE-Bibliotheken [83]. Das speziell auf unsere Bedürfnisse zugeschnittene Werkzeug umfaßt alle Schritte der Spektrenauswertung, von der Verarbeitung der Rohdaten bis zur optimal angepaßten Simulation. Das in C++ geschriebene Programm wurde und wird weitgehend von Jochen Küpper entwickelt [94]; kleine Beiträge stammen von Christiane Schauerte (Korrelationsverfahren) [135] und aus dieser Arbeit (Linearisierung der Rohspektren). Der letztgenannte Punkt wird im folgenden ausführlich besprochen, Korrelationsverfahren sind Thema des Abschnitts 3.3 auf Seite 78.

3.1.1 Linearisierung der Rohspektren

Während einer Messung werden in gleichbleibenden Zeitabständen Δt (typisch $25\text{ ms} \hat{=} 40\text{ Hz}$ Erfassungsfrequenz) Datenpunkte aufgenommen, die sich aus vier Einzelmeßwerten zusammensetzen. Es sind dies in der genannten Reihenfolge die Signale der beiden Photodioden hinter dem Markeretalon und der Iodzelle, das Signal des UV-Leistungsmeßkopfes sowie das des Photonenzählers (LIF-Signal). Der Frequenzvorschub des Farbstofflasers ist nicht exakt, sondern nur ungefähr linear, wie aus Abbildung 3.1 hervorgeht. Der Datenpunktindex x ist proportional zur Zeit t . Die Aufbereitung dieser Rohdaten gliedert sich in drei Schritte:

1. Identifizierung der zu den Transmissionsmaxima des Etalonsignals gehörenden Indizes x_m .
2. Abbildung aller Datenpunktindizes in den Frequenzraum. Der Zusammenhang

$$\nu = f(x) \tag{3.1}$$

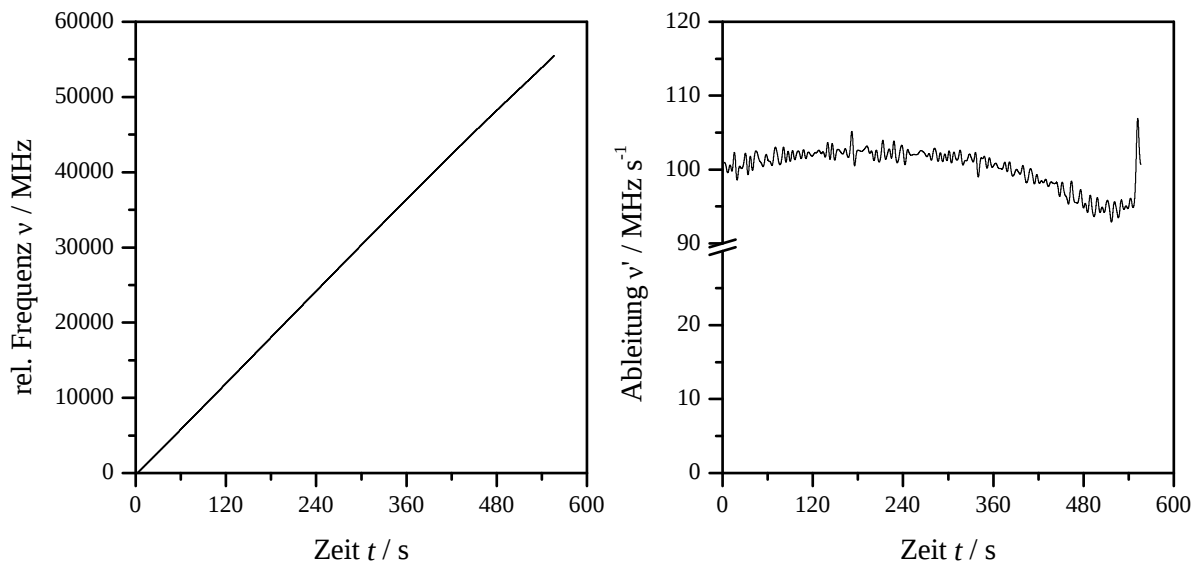


Abb. 3.1: Kennlinie $\nu = f(t)$ eines 10 min-Scans des Farbstofflasers Coherent 899-21. Gezeigt ist die verdoppelte Frequenz in Abhängigkeit der Zeit (links) und ihre erste Ableitung (rechts).

resultiert für die Stützstellen x_m direkt aus dem freien Spektralbereich des Etalons, für die dazwischen liegenden Datenpunkte durch Interpolation.

3. Generierung eines Datensatzes mit äquidistanten Abszissenwerten aus den kalibrierten Originaldatenpunkten.

Äquidistante Frequenzen erleichtern die weitere Datenverarbeitung, insbesondere gestatten sie die Verwendung von Methoden der diskreten Fourier-Transformation, siehe Abschnitt 3.3. Die drei Schritte sind in Abbildung 3.2 anschaulich dargestellt. Um den Unterschied zwischen linearer und Spline-Interpolation besser erkennbar zu machen, ist die Uneinheitlichkeit der Markerabstände (in der Datenpunkt- bzw. Zeitskala) in Abb. 3.2 stark überzeichnet.

3.1.1.1 Bestimmung der Markerpositionen

Speziell zur Kalibrierung der (relativen) Frequenzen wird das Transmissionssignal des Markeretalons aufgezeichnet. Der Abstand zweier Maxima — der freie Spektralbereich (FSR) — ist bekannt und konstant, solange man von einer thermischen Drift absehen kann (vgl. Abschnitt 4.5.1.2 auf Seite 109). Das Profil einer einzelnen Transmissionslinie („Marker“) wird normalerweise durch einige Punkte abgetastet; sein tatsächliches Maximum fällt regelmäßig mit keinem dieser Punkte genau zusammen, so daß es zwischen zweien zu interpolieren ist. Stark unsymmetrische und/oder Nebenmaxima aufweisende Profile erschweren die Peaksuche. Auf keinen Fall ist es ratsam, einfach den Datenpunkt mit der größten Ordinate als Scheitelpunkt des Profils anzunehmen.

Der implementierte Algorithmus¹ spürt darüberhinaus unvollständige Marker sowie ver-

¹Methode `void RawData::determineMarkerPositions()` in KROt

meintliche Modensprünge auf. Zu seiner Funktionsweise: Der Pegel des Etalonsignals, der 10% der Bandbreite oberhalb des Minimalwertes liegt, definiert einen Schwellwert, den jede Transmissionslinie überschreiten muß, um als solche erkannt zu werden. Die Durchgänge des Signals durch dieses Niveau werden in beiden Richtungen gezählt; zusammen mit der Anzahl aller Datenpunkte erhält man daraus den mittleren Abstand benachbarter Schwellniveaudurchgänge. Ferner wird die durchschnittliche Breite eines Markerprofils (in Datenpunkten oberhalb der Schwelle) bestimmt. Außergewöhnlich dicht beieinander liegende Maxima werden mit einem Hinweis auf einen möglichen Modensprung quittiert und dann als ein einziger Marker behandelt. Ein mehrere Einzelscans umfassender Rohdatensatz ist vor der Kalibrierung geeignet zu zerlegen.

Jedes der so isolierten Transmissionsprofile wird auf den Datenbereich unterhalb der 10%-Schwelle ausgedehnt, bis das Signal nicht mehr streng monoton fällt. Nach einer erweiterten Halbwertsbreiten-Methode wird der Signalschwerpunkt bestimmt: In Höhen von 10%, 20%, ..., 100% — bezogen auf den Absolutwert des jeweiligen Maximums — ermittelt man das Zentrum des Profils, wobei die niedrigen Pegel vernachlässigt werden, wenn sie unter der Mindesthöhe des Profils liegen. Der Durchschnitt dieser Werte liefert eine Lösung für die Abszisse des Scheitelpunktes. Einen Vergleichswert gewinnt man, indem man die Abszisse (den Index) jedes Datenpunktes innerhalb des abgesteckten Profilintervalls mit seiner Ordinate wichtet, aufsummiert und durch die Summe der Indizes teilt. Weichen diese beiden Werte um mehr als einen halben Zähler voneinander ab, oder besitzt das Profil mehr als ein lokales Maximum, wird der betreffende Marker als „schlecht“ abgestempelt. Der KROt-Benutzer hat die Wahl, unzuverlässige Markerpositionen als Stützstellen für die Interpolation zu berücksichtigen oder zu übergehen².

Die ermittelten Markerpositionen werden im KROt-Fenster als durchgezogene Senkrechten angezeigt. Schlechte Marker erscheinen weiß, gute Marker schwarz. Gelegentlich übersieht der beschriebene Algorithmus einzelne Marker. Diese kann der Benutzer leicht per Mausklick ergänzen, bevor er mit der Linearisierung fortfährt.

3.1.1.2 Linearisierung

Die Linearisierungsmethode³ vereint in sich die oben genannten Schritte 2 und 3 der Rohdatenverarbeitung. Zuvor hat der Benutzer die zu linearisierende Spur (Iod-, UV- oder LIF-Signal) ausgewählt und die gewünschte Punktdichte δ (in MHz) im resultierenden Datensatz festgelegt. Ferner kann er *einem* Datenindex eine Absolutfrequenz zuweisen; standardmäßig ist die Frequenz 0 MHz für den ersten Datenpunkt ($x = 0$) vorgegeben. Falls erforderlich, wird die eingetragene Absolutfrequenz von cm^{-1} in MHz umgerechnet und/oder verdoppelt.

Aus diesen Angaben berechnet die Methode die absolute Frequenz des ersten Markers als Startfrequenz. Der Bereich vor dem ersten Marker wird verworfen. Die Frequenzen zu den zwi-

²Selbstverständlich wird kein Marker ignoriert; es wird allenfalls das Interpolationsintervall bis zur Position des nächsten „guten“ Markers ausgeweitet.

³Methode `double *RawData::linearize( const unsigned int delta, int64_t& start, u_int64_t& size )` const in KROt

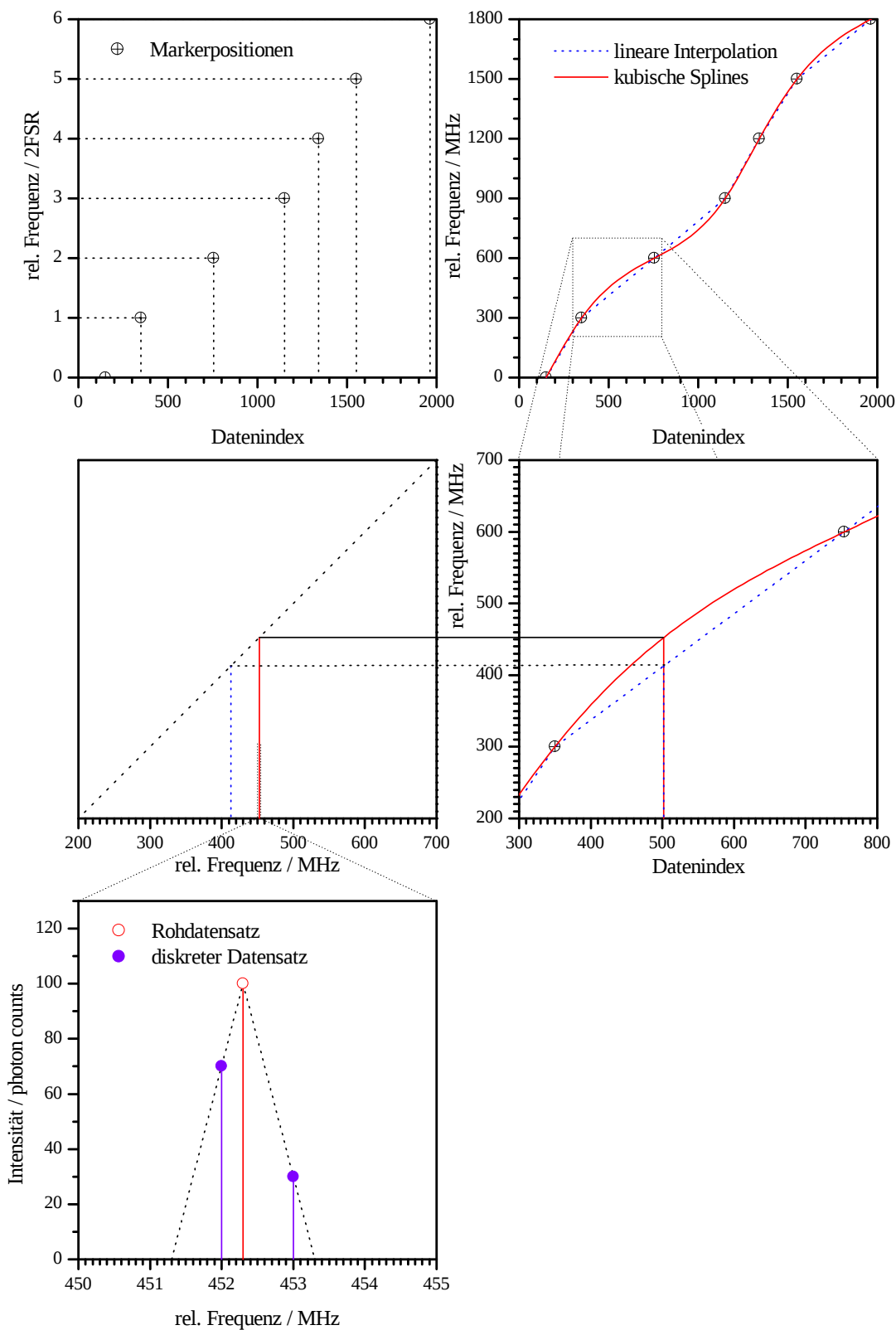


Abb. 3.2: Kalibrierung eines Meßspektrums mit Hilfe des Etalonsignals. Die Verteilung der Signalintensitäten auf die jeweils nächstgelegenen Frequenzen im endgültigen (äquidistanten) Datenfeld ist links unten anhand eines einzelnen Originaldatenpunkts gezeigt.

schen den Stützstellen gelegenen Indizes werden alternativ durch lineare oder kubische Spline-Interpolation bestimmt. Die simple lineare Interpolation verteilt das (einen freien Spektralbereich breite) Frequenzintervall benachbarter Marker gleichmäßig auf die Anzahl der dazwischen liegenden Datenpunkte. Die damit erzeugte Funktion (3.1) besitzt in den Markerpositionen x_m keine stetige erste Ableitung, die zweite Ableitung ist dort nicht definiert. Eine Funktion, deren Ableitung auch an den Stützstellen stetig ist, geht aus einer kubischen Spline-Interpolation [131] hervor. Nimmt beispielsweise die Punktdichte von einem zum nächsten Markerintervall ab — weil der Laser schneller vorantreibt —, so wird einer Datenpunkt-„Einheit“ zu Beginn des (zweiten) Intervalls noch eine ähnlich kleine Frequenzdifferenz Δv zugewiesen wie am Ende des vorigen Intervalls, während Δv am Ende desselben Intervalls größer ist; vgl. dazu auch Abbildung 3.2 oben rechts.

Im dritten Schritt der Linearisierung wird ein Datenfeld angelegt, dessen Elemente in der Frequenzabszisse äquidistant sind. Die möglichen Abstände (`delta`, s.o.) betragen 1 MHz oder ein Vielfaches davon⁴. Die nunmehr bekannten Absolutfrequenzen v_{x_i} der Originaldatenpunkte liegen jeweils zwischen zwei Punkten p_j und p_{j+1} in dem neuen Datenfeld. Ihre zugehörigen Intensitäten werden im Verhältnis der beiden Abstände $[v(p_{j+1}) - v(x_i)] : [v(x_i) - v(p_j)]$ auf die benachbarten Punkte p_j und p_{j+1} verteilt, siehe Abbildung 3.2 unten links.

3.2 Das Simulations- und Fitprogramm KRot -arnirot

KRot -arnirot ist die „Rechenmaschine“ zu KRot, kann aber auch als eigenständiges Programm verwendet werden. Der Fortran 90-Code ist eine Weiterentwicklung des FORTRAN 77-basierten Programms BLZYROT von Blaise B. Champagne [172]. Eine sorgfältige Optimierung, verbunden mit dem Einsatz von BLAS- und LAPACK-Routinen [5, 94, 98], hat seine Geschwindigkeit um mehr als eine Größenordnung verbessert.

Im folgenden Unterabschnitt wird der modulare Aufbau von KRot -arnirot erläutert, der sich gegenüber der in [172], Abschnitt 4.1, beschriebenen Struktur von BLZYROT umfassend geändert hat. Daran schließt sich eine ausführliche Behandlung der Fitprozedur an.

3.2.1 Aufbau des Programms

Der Quelltext setzt sich aus 20 Modulen zusammen, die jeweils mehrere Unterprogramme und Funktionen enthalten. Tabelle B.1 in Anhang B auf Seite 159 bietet eine detaillierte Beschreibung.

3.2.2 Eingabedatei

Das in [172], Abschnitt 4.2, beschriebene Eingabeformat von BLZYROT wurde aus Gründen der Kompatibilität bei der Entwicklung von KRot -arnirot weiterhin gepflegt. Da seine Übersichtlichkeit mit der Aufnahme von weiteren Parametern jedoch enorm gelitten hat, wurde es

⁴Eine mindestens ebenso hohe Punktdichte im Rohspektrum wird dabei vorausgesetzt.

Zeile(n)	Inhalt
1	Identifikator für Ein-/Ausgabeformat $[-1, -2; \text{int}]$
2	Repräsentation $[1, 2, 3; \text{int}]$
3	A'' [MHz;double] fit A'' $[0, 1; \text{int}]$ A' [MHz;double] fit A' $[0, 1; \text{int}]$
4	B'' [MHz] fit B'' $[0, 1]$ B' [MHz] fit B' $[0, 1]$
5	C'' [MHz] fit C'' $[0, 1]$ C' [MHz] fit C' $[0, 1]$
6	D''_x [MHz] fit D''_x $[0, 1]$ D'_x [MHz] fit D'_x $[0, 1]$
7	D''_y [MHz] fit D''_y $[0, 1]$ D'_y [MHz] fit D'_y $[0, 1]$
8	D''_z [MHz] fit D''_z $[0, 1]$ D'_z [MHz] fit D'_z $[0, 1]$
9	D''_{xy} [MHz] fit D''_{xy} $[0]$ D'_{xy} [MHz] fit D'_{xy} $[0]$
10	D''_{xz} [MHz] fit D''_{xz} $[0]$ D'_{xz} [MHz] fit D'_{xz} $[0]$
11	D''_{yz} [MHz] fit D''_{yz} $[0]$ D'_{yz} [MHz] fit D'_{yz} $[0]$
12	Reduktion (ZF-Verzerrung) $[A, S; \text{char}]$
13	$\Delta''_J (D''_J)$ [MHz] fit $\Delta''_J (D''_J)$ $[0, 1]$ $\Delta'_J (D'_J)$ [MHz] fit $\Delta'_J (D'_J)$ $[0, 1]$
14	$\Delta''_{JK} (D''_{JK})$ [MHz] fit $\Delta''_{JK} (D''_{JK})$ $[0, 1]$ $\Delta'_{JK} (D'_{JK})$ [MHz] fit $\Delta'_{JK} (D'_{JK})$ $[0, 1]$
15	$\Delta''_K (D''_K)$ [MHz] fit $\Delta''_K (D''_K)$ $[0, 1]$ $\Delta'_K (D'_K)$ [MHz] fit $\Delta'_K (D'_K)$ $[0, 1]$
16	$\delta''_J (d''_1)$ [MHz] fit $\delta''_J (d''_1)$ $[0, 1]$ $\delta'_J (d'_1)$ [MHz] fit $\delta'_J (d'_1)$ $[0, 1]$
17	$\delta''_K (d''_2)$ [MHz] fit $\delta''_K (d''_2)$ $[0, 1]$ $\delta'_K (d'_2)$ [MHz] fit $\delta'_K (d'_2)$ $[0, 1]$
18	ν_0 [MHz] fit ν_0 $[0, 1]$
19	%a $[0 \dots 100; \text{double}]$ %b $[0 \dots 100; \text{double}]$ %c $[0 \dots 100; \text{double}]$
20	T_1 [K;double] T_2 [K;double] rel. Wichtung T_2 $[0 \dots 1; \text{double}]$
21	$g(ee)$ [int] $g(eo)$ [int] $g(oo)$ [int] $g(oe)$ [int]
22	Trägheitsachsenorientierung '' $[0, 1]$ Trägheitsachsenorientierung ' $[0, 1]$
23	θ'' [$^\circ$;double] θ' [$^\circ$;double]
24	ϕ'' [$^\circ$;double] ϕ' [$^\circ$;double]
25	χ'' [$^\circ$;double] χ' [$^\circ$;double]
26	Transformation des Übergangsmoments $[0, 1]$
27	$J_{\max}$ $[0 \dots 255; \text{int}]$ $(\Delta K)_{\max}$ $[0 \dots J_{\max}; \text{int}]$
28	minimale Linienintensität [double]
29	Fit-Hauptschalter $[0, 1]$
30	(glob.) Meßunsicherheit der Linienpositionen [MHz;double]
31ff.	Zuordnungen J' K'_a K'_c J'' K''_a K''_c (alle [int]) Δv_{exp} [MHz]

Tab. 3.1: Kurzes Eingabeformat von KRot-arnirot

um ein kurzes, kommentarfreies Eingabeformat ergänzt. Dieses ist in Tabelle 3.1 aufgeführt.

In eckigen Klammern sind der Wertebereich oder die Einheit sowie der Datentyp (int: Ganzzahl, double: Gleitkommazahl [doppelter Genauigkeit], char: einzelnes Zeichen) des erwarteten Eintrags vermerkt. Die negative Zahl in Zeile 1 signalisiert das kurze Eingabeformat; mit einer -2 erzwingt man eine ausführliche Ausgabe. Zeile 2 bestimmt, in welcher Darstellung (vgl. Tabelle 2.2) gerechnet werden soll; die Zahlen 1, 2, 3 entsprechen I' , II' bzw. III' .

Es folgen die Rotationskonstanten des starren Rotators (Zeilen 3 bis 5), die Rotations-Torsions-Wechselwirkungskonstanten (Zeilen 6 bis 8) sowie die Koeffizienten für gemischte Drehimpulsoperatoren zweiter Ordnung (Zeilen 9 bis 11)⁵. Zeilen 13 bis 17 werden als die fünf quartischen Zentrifugalverzerrungsparameter der A-Reduktion (S-Reduktion) interpretiert, wenn in Zeile 12 ein „A“ („S“) steht. Zeile 18 enthält den Bandenursprung als letzte optimierbare Größe. Alle bisher genannten Parameter, auch die Zentrifugalverzerrungskonstanten, sind in MHz anzugeben. Zu jedem dieser Parameter existiert ein binärer Schalter, der festlegt, ob der betreffende Wert in einem Fit angepaßt (1) oder festgehalten (0) wird.

In den Zeilen 19 bis 26 schließen sich intensitätsbestimmende Parameter an: der Hybridcharakter der Bande (Zeile 19), die Rotationstemperatur — oder bei Verwendung eines Zwei-Temperaturen-Modells (2.53) zwei Temperaturen und ein Wichtungsfaktor — (Zeile 20) und die kernspinstatistischen Gewichte der vier D_2 -Rassen von Rotationszuständen im Grundzustand (Zeile 21). Zeile 22 gibt an, ob sich die Hauptträgheitsachsen im Grundzustand und/oder angeregten Zustand umorientieren, Zeilen 23 bis 25 definieren die dazu benötigten Eulerwinkel, und Zeile 26 bestimmt, ob der Übergangsdipolmomentvektor transformiert werden soll.

Die beiden Parameter der Zeile 27 begrenzen den Umfang der Simulation, der Wert in der folgenden Zeile legt fest, bis zu welcher minimalen Intensität Übergänge noch gespeichert werden. In Zeile 28 befindet sich der „Hauptschalter“ für den Fit: nur wenn dieser auf 1 gesetzt ist, wird eine Anpassung der Parameter im Sinne kleinster Quadrate vorgenommen. Die für die Fehlerrechnung relevante Meßunsicherheit der Linienfrequenzen wird in Zeile 30 eingetragen. Der Rest der Eingabedatei (im *standalone*-Betrieb von KROt - arnirot) oder des Input-Streams (beim Aufruf von KROt aus) enthält zugeordnete Übergänge in der angegebenen tabellarischen Form.

3.2.3 Anpassung der Spektrenparameter

Die Analyse eines rotationsaufgelösten UV-Spektrums ist im allgemeinen keine leichte Aufgabe. Ein solches Spektrum umfaßt einige tausend rovibronische Übergänge. Auch wenn nur ein kleiner Bruchteil davon als isolierte Linien in Erscheinung tritt, gilt es, diese — meist immer noch mehrere hundert — Linien mit „einer Hand voll“⁶ Parametern zu erklären. Ein direktes Ablesen der Rotationskonstanten aus dem Spektrum, wie man es von den einfachsten Kreiseltypen kennt, ist nicht möglich.

Prinzipiell schließt jede Form der Auswertung eines Spektrums den Vergleich mit einer Simulation seines Linienmusters ein. Unterschiede bestehen vor allem im Grad der Automatisierung sowie in den *Kostenfunktionen*. Letztere quantifizieren die Übereinstimmung zwischen Simulation und Messung. Die Startwerte der Rotationskonstanten, mit denen man das Spektrum berechnet, stützen sich auf chemische Intuition oder quantenchemische Rechnungen.

⁵Die Parameter $D_{gg'}$ sind für eine Berücksichtigung von Rotations-Torsions-Wechselwirkung zweiter Ordnung vorgesehen. Bei Rechnungen mit Trägheitsachsenumorientierung werden ihre Werte programmintern aus den Rotationskonstanten und den Eulerwinkeln der Achsentransformation ermittelt. Eine Anpassung dieser Parameter ist prinzipiell nicht möglich, vgl. Fußnote 16 auf Seite 28.

⁶bis maximal etwa 30, vgl. Tabelle 3.1

Diese Arbeit beschreitet zur Anpassung einer simulierten Rotationskontur an ein experimentelles Spektrum einen zweistufigen Prozeß. Zunächst (Abschnitt 3.2.3.2) werden allein die Parameter optimiert, welche die Frequenzen der rovibronischen Übergänge bestimmen, das heißt die *Rotationsparameter*⁷ und der Bandenursprung. Im zweiten Schritt (Abschnitt 3.2.3.3) betrachtet man dann die ausschließlich intensitätsrelevanten Parameter.

Die genannte Vorgehensweise ist wenig automatisiert, dafür aber in der Lage, die zuverlässigsten Schätzwerte für die im ersten Schritt berücksichtigten Parameter zu liefern. Sie basiert auf einer Zuweisung einzelner Übergänge — charakterisiert durch die Quantenzahlen J' , K'_a , K'_c , J'' , K''_a , K''_c — zu beobachteten Frequenzen in einem *trial-and-error*-Verfahren durch den Spektroskopiker. Manchmal reicht schon ein Dutzend richtiger Zuordnungen aus, um die Parameter so zu verbessern, daß weitere Übereinstimmungen erkannt werden. Bei etwa zwanzig bis dreißig korrekten Zuordnungen beginnen die Rotationskonstanten häufig gegen ihre endgültigen Werte zu konvergieren.

Einer kurzen Einführung in die Fitproblematik folgt in Abschnitt 3.2.3.2 die ausführliche Herleitung unseres speziellen Fitmodells.

3.2.3.1 Allgemeine Form eines Fitmodells

Ein typisches Fitproblem besteht aus der Aufgabe, einen Parametervektor λ der Länge N mit Hilfe von M an den Abszissenwerten x_i gemessenen Ordinaten

$$y_i = f(x_i; \lambda) + \varepsilon_i \quad (3.2)$$

so zu bestimmen, daß die Kostenfunktion χ^2 minimiert wird:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^M \left(\frac{y_i - f(x_i; \lambda)}{\sigma_i} \right)^2 = \sum_{i=1}^M \left(\frac{\varepsilon_i}{\sigma_i} \right)^2 \stackrel{(!)}{=} \min. \quad (3.3)$$

ε_i markiert einen zufälligen Fehler, der als gaußverteilt angenommen wird; das bedeutet [23]

$$y = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{x - \langle x \rangle}{\sigma} \right)^2} \quad \begin{array}{l} \langle x \rangle : \text{Erwartungswert von } x \\ \sigma : \text{Standardabweichung} \end{array} \quad (3.4)$$

$$\langle \varepsilon_i \rangle = 0 \quad \langle \varepsilon_i^2 \rangle = \sigma^2.$$

Als spezieller Fall kann eine einheitliche Standardabweichung für alle Meßwerte angenommen werden (*homoskedastisch*), im allgemeinen ist diese Standardabweichung jedoch für die Einzelwerte unterschiedlich (*heteroskedastisch*) [151].

Aus einer einfachen Reihenentwicklung der Funktion y ,

$$y = f(x; \lambda) + \varepsilon = f(x; \lambda) + \sum_{j=1}^N \frac{\partial f(x; \lambda)}{\partial \lambda_j} \varepsilon_j,$$

⁷Der Oberbegriff *Rotationsparameter* faßt alle „Konstanten“ (Rotations~, Zentrifugalverzerrungs~, Rotations-Torsions-Kopplungs~) zusammen, die mit einem Drehimpulsoperator verknüpft sind.

folgt die alternative Formulierung der Minimierungsaufgabe (3.3)⁸

$$\begin{aligned} \min \|\mathbf{A}\boldsymbol{\lambda} - \mathbf{b}\|_2^2 &= \min \|\boldsymbol{\varepsilon}\|_2^2 \\ \text{mit } A_{ij} &= \frac{1}{\sigma_i} \left(\frac{\partial f(x_i; \boldsymbol{\lambda})}{\partial \lambda_j} \right) & i = 1, \dots, M \\ \text{und } b_i &= \frac{y_i}{\sigma_i} & j = 1, \dots, N. \end{aligned} \quad (3.5)$$

Man bezeichnet den *Lösungsvektor* $\tilde{\boldsymbol{\lambda}}$ als Lösung von (3.5) nach kleinsten Quadraten [23].

Wenn $f(x; \boldsymbol{\lambda})$ aus Gleichung (3.2) linear ist in den Parametern λ_j , so kann man die Modellfunktion auch als Linearkombination

$$f(x; \boldsymbol{\lambda}) = \sum_{j=1}^N \lambda_j X_j(x) \quad (3.6)$$

der Basisfunktionen $X_j(x)$ schreiben. Die Elemente der Matrix $\mathbf{A}$ in (3.5) vereinfachen sich dann zu

$$A_{ij} = \frac{X_j(x_i)}{\sigma_i}. \quad (3.7)$$

Das im folgenden entwickelte Fitmodell erweist sich als nichtlinear, kann aber durch ein lineares Modell angenähert und einem darauf zugeschnittenen Algorithmus unterzogen werden. Ein nichtlineares Modell, das als solches mit einem adäquaten Verfahren behandelt wird, begegnet uns in Abschnitt 3.2.4.

3.2.3.2 Rotationsparameter und Bandenursprung

Hat man einigen gemessenen Linienpositionen (Frequenzen) die zugrundeliegenden Übergänge richtig zugeordnet, sind die Modellparameter so zu verändern, daß die berechneten Übergangsfrequenzen eine möglichst gute Übereinstimmung mit dem Experiment erzielen.

Die Frequenz eines rovibronischen Übergangs ergibt sich gemäß

$$\begin{aligned} \Delta v_{\text{rovibron.}} &= v'_{\text{rovibron.}} - v''_{\text{rovibron.}} \\ &= \underbrace{v'_{\text{elek}} + v'_{\text{vib}} + v'_{\text{tor}}}_{v'_{\text{vibron.}}} + v'_{\text{rot}} - \left(\underbrace{v''_{\text{elek}} + v''_{\text{vib}} + v''_{\text{tor}}}_{v''_{\text{vibron.}}} + v''_{\text{rot}} \right) \\ &= v_0 + \underbrace{v'_{\text{rot}} - v''_{\text{rot}}}_{\Delta v_{\text{rot}}} \end{aligned} \quad (3.8)$$

aus der vibronischen Energiedifferenz v_0 — dem Bandenursprung — und den individuellen Rotationsanteilen v'_{rot} und v''_{rot} für den angeregten Zustand bzw. Grundzustand. Die beiden letzten Ausdrücke hängen nur von den Rotationsparametern $\mathbf{R}' = (A', B', C', \dots)$ und $\mathbf{R}'' = (A'', B'',$

⁸ $\|\mathbf{x}\|_2$ ist die Euklidische Norm (2-Norm) oder der Betrag des Vektors $\mathbf{x}$ [23]: $\|\mathbf{x}\|_2 = |\mathbf{x}| = x = \sqrt{\mathbf{x}^T \mathbf{x}} = \sqrt{\sum x_i^2}$.

$C'', \dots$) ab. Gesucht ist nun die Änderung der Resonanzfrequenz $\Delta v_{\text{rovibron.}}$ mit den Parametern v_0 , $\mathbf{R}'$ und $\mathbf{R}''$. Die partiellen Ableitungen lauten

$$\frac{\partial \Delta v_{\text{rovibron.}}}{\partial v_0} = 1 \quad (3.9)$$

$$\frac{\partial \Delta v_{\text{rovibron.}}}{\partial R'_j} = \frac{\partial v'_{\text{rot}}}{\partial R'_j} \quad (3.10)$$

$$\frac{\partial \Delta v_{\text{rovibron.}}}{\partial R''_j} = -\frac{\partial v''_{\text{rot}}}{\partial R''_j}. \quad (3.11)$$

Zur Bestimmung der Ableitungen $(\partial v_{\text{rot}}/\partial R_j)$ greift man auf das *Hellmann-Feynman-Theorem* zurück, das in Anhang C hergeleitet wird:

$$\boxed{\frac{\partial E}{\partial \lambda} = \int \Psi^* \frac{\partial \hat{\mathbf{H}}}{\partial \lambda} \Psi d\tau = \left\langle \left(\frac{\partial \hat{\mathbf{H}}}{\partial \lambda} \right) \right\rangle.} \quad (3.12)$$

Demzufolge ist die Ableitung der Energie E nach einem Parameter λ gleich dem Erwartungswert des nach λ differenzierten Hamiltonoperators.

Angewendet auf das Problem des asymmetrischen Kreisel, dessen Eigenfunktionen als Linearkombinationen aus den Wellenfunktionen des symmetrischen Kreisel angesetzt werden,

$$\Psi_{\text{rot}} = \sum_{k=-J}^J c_k \Psi_k, \quad (3.13)$$

ergibt sich für die gesuchten partiellen Ableitungen⁹:

$$\begin{aligned} \frac{\partial v_{\text{rot}}}{\partial R} &= \int \left(\sum_{m=-J}^J c_m \Psi_m \right)^* \left(\frac{\partial \hat{\mathbf{H}}_{\text{rot}}}{\partial R} \right) \left(\sum_{n=-J}^J c_n \Psi_n \right) d\tau \\ &= \sum_{m=-J}^J \sum_{n=-J}^J c_m^* c_n \left\langle m \left| \left(\frac{\partial \hat{\mathbf{H}}_{\text{rot}}}{\partial R} \right) \right| n \right\rangle. \end{aligned} \quad (3.14)$$

Die Eigenfunktionen Ψ_{rot} können komplex sein, wenn Trägheitsachsenorientierung (Abschnitt 2.2.7) oder interne Rotation (Abschnitt 2.4) involviert sind. In diesem Fall setzen sich die Koeffizienten der Basisfunktionen gemäß $c = a + bi$ (analog $c^* = a - bi$) aus einem Realteil a und einem Imaginärteil b zusammen. Damit erweitert sich (3.14) zu

$$\begin{aligned} \frac{\partial v_{\text{rot}}}{\partial R} &= \sum_m \sum_n (a_m - b_m i)(a_n + b_n i) \left\langle m \left| (\partial \hat{\mathbf{H}}_{\text{rot}}/\partial R) \right| n \right\rangle \\ &= \sum_m \sum_n (a_m a_n + b_m b_n + i(a_m b_n - a_n b_m)) \left\langle m \left| (\partial \hat{\mathbf{H}}_{\text{rot}}/\partial R) \right| n \right\rangle. \end{aligned} \quad (3.15)$$

⁹Hamiltonoperator $\hat{\mathbf{H}}_{\text{rot}}$, Eigenwerte v_{rot} und Rotationsparameter R sind in Frequenzeinheiten ausgedrückt.

Die Koeffizienten c (a und b) resultieren aus der Diagonalisierung des reellen (komplexen) Hamiltonoperators. Wie unschwer zu erkennen, ist bei einem komplexen Hamiltonoperator auch die Berechnung der Ableitungen mit einem größeren Rechenaufwand verbunden. Man beachte, daß die Koeffizienten a und b selbst komplizierte Funktionen der Rotationskonstanten sind, da sich jede Änderung in $\hat{\mathbf{H}}$ auf das Ergebnis der Diagonalisierung auswirkt. $\hat{\mathbf{H}}_{\text{rot}}$ stellt im Rahmen der hier diskutierten Rotations{-Torsions}-Modelle stets eine Summe von P Produkten aus je einem Rotationsparameter R und einem Operator $\hat{\Omega}$ dar,

$$\hat{\mathbf{H}}_{\text{rot}} = \sum_{k=1}^P R_k \hat{\Omega}_k, \quad (3.16)$$

$$\Rightarrow \frac{\partial \hat{\mathbf{H}}_{\text{rot}}}{\partial R_k} = \hat{\Omega}_k. \quad (3.17)$$

$(\partial \hat{\mathbf{H}}_{\text{rot}} / \partial R_k)$ entspricht somit gerade dem Drehimpulsoperator $\hat{\Omega}$, der zum Rotationsparameter R_k gehört, also beispielsweise

$$\frac{\partial \hat{\mathbf{H}}_{\text{rot}}}{\partial A} = \hat{\mathbf{p}}_a^2, \quad \frac{\partial \hat{\mathbf{H}}_{\text{rot}}}{\partial D_b} = \hat{\mathbf{p}}_b, \quad \frac{\partial \hat{\mathbf{H}}_{\text{rot}}}{\partial \Delta_{JK}} = -\hat{\mathbf{p}}^2 \hat{\mathbf{p}}_z^2.$$

Die Matrixelemente dieser Operatoren sind in einer Übersicht in Anhang A.1 bis A.3 zusammengefaßt.

Die mit den individuellen Veränderungen dR_k einhergehende Änderung der Rotationsenergie wird durch das totale Differential

$$d\mathbf{v}_{\text{rot}} = \sum_{k=1}^P \left(\frac{\partial \mathbf{v}_{\text{rot}}}{\partial R_k} \right) dR_k \quad (3.18)$$

beschrieben. Integration dieses Ausdrucks liefert

$$\mathbf{v}_{\text{rot}} = \sum_{k=1}^P \left(\frac{\partial \mathbf{v}_{\text{rot}}}{\partial R_k} \right) R_k \quad (3.19)$$

unter der Voraussetzung, daß im Integrationsbereich

$$\frac{\partial \mathbf{v}_{\text{rot}}}{\partial R_k} \stackrel{(!)}{=} \text{const.} \quad (3.20)$$

ist. Wie bereits im Anschluß an Gleichung (3.15) erläutert, ist (3.20) allerdings nur für $R_k = \text{const.}$ erfüllt. Für kleine Änderungen δR_k kann man diese Bedingung noch näherungsweise als gültig betrachten; man bezeichnet sie auch als die „Näherung der Ableitungen“ (*derivative approximation*). Durch Diagonalisierung gewonnene Eigenwerte $\mathbf{v}_{\text{rot}}$ lassen sich nach (3.19) in Kombination mit (3.15) aus den zugehörigen Eigenvektoren exakt reproduzieren¹⁰.

¹⁰Der Vergleich von „direkt“ und „indirekt“ berechneten Eigenwerten hat sich bei der Implementation der Diagonalisierungsroutinen in KRot - arnirot als hilfreiche Kontrolle erwiesen.

Wenn P die für einen einzelnen vibronischen Zustand (maximal) verwendete Zahl an Rotationsparametern bedeutet, dann ist $N = 2P + 1$ die Gesamtzahl der Modellparameter zur Simulation eines rovibronischen Spektrums¹¹. λ_j kennzeichnet einen beliebigen Modellparameter aus $\{v_0, \mathbf{R}', \mathbf{R}''\}$. Damit erhält man für den rovibronischen Übergang (der Index _{rovibron.} ist weggelassen) insgesamt:

$$\Delta v = \sum_{j=1}^N \frac{\partial \Delta v}{\partial \lambda_j} \cdot \lambda_j \quad (3.21)$$

$$= v_0 + \sum_{l=1}^P \frac{\partial v'_{\text{rot}}}{\partial R'_l} R'_l - \sum_{k=1}^P \frac{\partial v''_{\text{rot}}}{\partial R''_k} R''_k \quad (3.22)$$

$$= v_0 + \sum_{l=1}^P \frac{\partial v'_{\text{rot}}}{\partial R'_l} (R''_l + \Delta R_l) - \sum_{k=1}^P \frac{\partial v''_{\text{rot}}}{\partial R''_k} R''_k$$

$$= v_0 + \sum_{l=1}^P \frac{\partial v'_{\text{rot}}}{\partial R'_l} \Delta R_l + \sum_{k=1}^P \left(\frac{\partial v'_{\text{rot}}}{\partial R'_k} - \frac{\partial v''_{\text{rot}}}{\partial R''_k} \right) R''_k. \quad (3.23)$$

Die Umformung zu Gleichung (3.23) zeigt, auf welche Weise die Ableitungen zu berücksichtigen sind, wenn man für den angeregten Zustand an Stelle absoluter Rotationskonstanten R' deren Differenzen zu den Grundzustandswerten $\Delta R = R' - R''$ („Delta-Werte“) anpassen möchte. Diese Variante wird von `KRot-arnirot` ebenfalls ermöglicht und ist insbesondere dann sinnvoll, wenn reine Mikrowellenspektren vorgegeben sind. In diesem Fall dürfen die absoluten R'_l weder festgehalten noch beliebig verändert werden; vielmehr müssen sie stets mit R'_l übereinstimmen, also $\Delta R_l = 0$ für alle l , da nur ein vibronischer Zustand betrachtet wird.

Für jeden simulierten Übergang¹² $J'_{K'_a K'_c} \leftarrow J''_{K''_a K''_c}$ berechnet `KRot-arnirot` den zugehörigen Satz an partiellen Ableitungen $\partial v'_{\text{rot}}(J'_{K'_a K'_c}) / \partial R'_l$ und $\partial v''_{\text{rot}}(J''_{K''_a K''_c}) / \partial R''_k$ mit $k, l = 1, \dots, P$. Die experimentell identifizierten Übergänge werden in dem Format eingelesen, das in Tabelle 3.1 unter Zeile 31ff. angegeben ist. M bedeutet nun die Anzahl der Übergänge, die sowohl in der Rechnung als auch in der Liste der Zuordnungen erfaßt sind¹³, die mit i indiziert werden. Für die beobachteten Frequenzen gilt mit Gleichung (3.19):

$$\Delta v_{\text{exp},i} = \sum_{j=1}^N \left(\underbrace{\frac{\partial \Delta v_{(\text{sim}),i}}{\partial \lambda_j}}_{\text{unbekannt}} \cdot \underbrace{\lambda_j}_{\text{unbek.}} \right) + \varepsilon_i, \quad i = 1, \dots, M. \quad (3.24)$$

Die im Sinne einer Kleinstquadratabschätzung besten Werte der Parameter λ_j sind nicht bekannt und sollen das Ergebnis der Anpassungsprozedur sein. Allerdings hängen auch die partiellen Ableitungen ($\partial \Delta v_i / \partial \lambda_j$) auf nicht analytisch beschreibbare Weise von den λ_j ab. Folglich

¹¹Der einzige Parameter, der nicht zu den Rotationsparametern zählt, ist der Bandenursprung v_0 . In Abschnitt 3.2.4 wird ein Fit besprochen, bei dem noch ein weiterer Parameter zur Korrektur der gemessenen Frequenzen einbezogen wird.

¹²bei ausreichender Intensität, vgl. Tabelle 3.1, Zeile 28

¹³Anstatt jeweils sechs Quantenzahlen, die einen Rotationsübergang auszeichnen, zu vergleichen, wandelt `KRot-arnirot` den kompletten Satz in eine einzige, eindeutige Fließkommazahl um.

ist das Fitmodell (3.24) nicht-linear in seinen Parametern λ . Hier greift die Näherung der Ableitungen (3.20): die $(\partial\Delta v_i/\partial\lambda_j)$ werden nach (3.15) berechnet und als konstant betrachtet. Damit ist (3.24) auf ein *pseudolineares* Modell zurückgeführt. Die Pseudolinearität hat zur Folge, daß die in Absatz 3.2.3.2.1 beschriebene Lösungsroutine in einem Schritt ein Ergebnis liefert, welches nur im Rahmen der Ableitungsnäherung „optimal“ ist. Um diesen systematischen Fehler auszuschalten, muß man den linearen Fit in einen iterativen Prozeß einbinden (siehe Seite 73).

In manchen Fällen sollen gar nicht alle aktuell verwendeten Parameter angepaßt werden. Beispielsweise sind die Rotationskonstanten im Schwingungsgrundzustand des S_0 oft schon aus Mikrowellenmessungen sehr genau bekannt. Dann zerlegt man den Summenterm der Gleichung (3.24) in einen variablen und einen fixen Anteil gemäß

$$\Delta v_{\text{exp},i} = \sum_{j=1}^{N^{\text{var}}} \left(\frac{\partial\Delta v_i}{\partial\lambda_j^{\text{var}}} \cdot \lambda_j^{\text{var}} \right) + \sum_{k=1}^{N^{\text{fix}}} \left(\frac{\partial\Delta v_i}{\partial\lambda_k^{\text{fix}}} \cdot \lambda_k^{\text{fix}} \right) + \varepsilon_i, \quad (3.25)$$

wobei die hochgestellten Symbole $^{\text{var}}$ und $^{\text{fix}}$ für die freigegebenen bzw. festgehaltenen Parameter stehen und $N^{\text{var}} + N^{\text{fix}} = N$ ist. Die konstanten Größen in (3.25) werden zu effektiven Frequenzen Δv_{eff} zusammengezogen, bezüglich derer die λ^{var} anzupassen sind:

$$\Delta v_{\text{exp},i} - \sum_{k=1}^{N^{\text{fix}}} \left(\frac{\partial\Delta v_i}{\partial\lambda_k^{\text{fix}}} \cdot \lambda_k^{\text{fix}} \right) = \sum_{j=1}^{N^{\text{var}}} \left(\frac{\partial\Delta v_i}{\partial\lambda_j^{\text{var}}} \cdot \lambda_j^{\text{var}} \right) + \varepsilon_i = \Delta v_{\text{eff},i}. \quad (3.26)$$

Durch Berücksichtigung der Meßunsicherheiten σ_i erhält man die der Gleichung (3.5) analoge Lösungsform¹⁴

$$\sum_{j=1}^{N^{\text{var}}} \underbrace{\left(\frac{1}{\sigma_i} \frac{\partial\Delta v_i}{\partial\lambda_j^{\text{var}}} \cdot \lambda_j^{\text{var}} \right)}_{A_{ij}} = \underbrace{\frac{\Delta v_{\text{eff},i} - \varepsilon_i}{\sigma_i}}_{b_i}, \quad i = 1, \dots, M. \quad (3.27)$$

3.2.3.2.1 Lösung durch Singulärwertzerlegung. Die Lösung dieses linearen Anpassungsproblems erfolgt durch Singulärwertzerlegung (*singular value decomposition*, SVD) [23, 131]. Das SVD-Theorem besagt: Jede $(M \times N)$ -Matrix $\mathbf{A}$, deren Zeilenzahl M größer als die oder gleich der Spaltenzahl N ist, kann als Produkt einer spalten-orthonormalen $(M \times N)$ -Matrix $\mathbf{U}$, einer $(N \times N)$ -Diagonalmatrix $\mathbf{W}$ mit ausschließlich nicht-negativen Elementen (den *Singulär-*

¹⁴KRot-arnirot macht nur von einer globalen Meßunsicherheit σ Gebrauch. Individuelle Abweichungen σ_i sind gerechtfertigt, wenn außer zweifelsfrei identifizierten Einzelübergängen auch solche zugeordnet werden, die sich neben anderen, vergleichbar starken Übergängen unter einem breiteren Linienprofil verbergen. Bei der beschriebenen Programmversion ist daher eine Zuweisung von Frequenzen zu vermeiden, die mit einer signifikant erhöhten Unsicherheit behaftet sind.

werten) und der Transponierten einer orthonormalen $(N \times N)$ -Matrix $\mathbf{V}$ geschrieben werden¹⁵:

$$\begin{pmatrix} \mathbf{A} \\ M \times N \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{U} \\ M \times N \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} w_1 & & & \\ & w_2 & & \\ & & \ddots & \\ & & & w_N \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{V}^T \\ N \times N \end{pmatrix}. \quad (3.28)$$

Bezüglich des Algorithmus der Singulärwertzerlegung sei auf [23] und die in [131] zitierte Literatur verwiesen.

Mit Hilfe von (3.28) kann man das Gleichungssystem (3.27) nach λ auflösen. Im allgemeinen ist die Koeffizientenmatrix $\mathbf{A}$ nicht quadratisch (d.h. $M \neq N$); sie besitzt dann keine Inverse. Multiplikation von links mit $\mathbf{A}^T$ erzeugt aber eine $(N \times N)$ -Matrix, deren Inverse $(\mathbf{A}^T \mathbf{A})^{-1}$ ist. Der Ausdruck $(\mathbf{A}^T \mathbf{A})^{-1} \mathbf{A}^T$ heißt auch *Pseudoinverse* oder *Moore-Penrose-Inverse* von $\mathbf{A}$ [151]. Damit erhält man

$$\begin{aligned} (\mathbf{A}^T \mathbf{A})^{-1} (\mathbf{A}^T \mathbf{A}) \lambda &= [(\mathbf{U} \mathbf{W} \mathbf{V}^T)^T \mathbf{U} \mathbf{W} \mathbf{V}^T]^{-1} (\mathbf{U} \mathbf{W} \mathbf{V}^T)^T \mathbf{b} \\ &= [(\mathbf{V}^T)^T \mathbf{W}^T \mathbf{U}^T \mathbf{U} \mathbf{W} \mathbf{V}^T]^{-1} (\mathbf{V}^T)^T \mathbf{W}^T \mathbf{U}^T \mathbf{b} \\ &= [\mathbf{V} \mathbf{W} \mathbf{W}^T]^{-1} \mathbf{V} \mathbf{W} \mathbf{U}^T \mathbf{b} \\ &= \mathbf{V}^{-T} \mathbf{W}^{-2} \mathbf{V}^{-1} \mathbf{V} \mathbf{W} \mathbf{U}^T \mathbf{b} \\ &= \mathbf{V} \mathbf{W}^{-1} \mathbf{U}^T \mathbf{b}. \end{aligned} \quad (3.29)$$

Bei der Umformung wird von den Rechenregeln $(\mathbf{CD})^T = \mathbf{D}^T \mathbf{C}^T$ und $(\mathbf{CD})^{-1} = \mathbf{D}^{-1} \mathbf{C}^{-1}$ für quadratische Matrizen $\mathbf{C}$, $\mathbf{D}$ sowie von den besonderen Eigenschaften der Matrizen $\mathbf{U}$, $\mathbf{V}$ und $\mathbf{W}$ ($\mathbf{U}^T \mathbf{U} = \mathbf{1}$, $\mathbf{V}^{-T} = \mathbf{V}$, $\mathbf{W}^T = \mathbf{W}$) Gebrauch gemacht. Das Matrixprodukt auf der linken Seite von (3.29) ist gleich der $(N \times N)$ -Einheitsmatrix, und so verbleibt als Lösungsvektor

$$\begin{matrix} \lambda & = & \mathbf{V} & \cdot & [\text{diag}(1/w_j)] & \cdot & \mathbf{U}^T & \cdot & \mathbf{b} \\ N \times 1 & & N \times N & & N \times N & & N \times M & & M \times 1 \end{matrix} \quad (3.30)$$

$[\text{diag}(1/w_j)]$ bedeutet eine Diagonalmatrix mit den Elementen $1/w_j$.

Für die weitere Diskussion sind einige Begriffsdefinitionen hilfreich [23]. Der *Spann* einer Menge von Vektoren $\mathbf{a}_1, \dots, \mathbf{a}_k$ ist der Vektorraum, der die Menge aller Linearkombinationen $\mathbf{u}$ dieser Vektoren ist,

$$\mathbf{u} = \sum_{j=1}^k \alpha_j \mathbf{a}_j. \quad (3.31)$$

¹⁵Spalten-Orthonormalität der Matrizen $\mathbf{U}$ und $\mathbf{V}$ bedeutet: $\sum_{i=1}^M U_{ik} U_{in} = \delta_{kn}$ und $\sum_{j=1}^N V_{jk} V_{jn} = \delta_{kn}$ für $1 \leq k \leq N$ und $1 \leq n \leq N$, oder einfach $\mathbf{U}^T \mathbf{U} = \mathbf{V}^T \mathbf{V} = \mathbf{1}$.

Der *Spaltenraum* einer $(M \times N)$ -Matrix $\mathbf{A}$ ist der Spann der N Spaltenvektoren von $\mathbf{A}$; in diesem Fall haben die M -Vektoren $\mathbf{u}$ die Form $\mathbf{u} = \mathbf{A}\mathbf{x}$ mit beliebigen N -Vektoren $\mathbf{x}$. Entsprechend ist der *Zeilenraum* von $\mathbf{A}$ der Spann der M Zeilenvektoren. Der *Nullraum* oder *Kern* von $\mathbf{A}$ besteht aus der Menge der Vektoren $\mathbf{x}$, die auf den Nullvektor abgebildet werden, $\mathbf{A}\mathbf{x} = \mathbf{0}$. Spalten- und Zeilenraum einer $(M \times N)$ -Matrix haben die gleiche Dimension. Sie heißt *Rang* der Matrix. Eine $(M \times N)$ -Matrix $\mathbf{A}$ hat den *vollen Rang*, falls $\text{Rang}(\mathbf{A}) = \min(M, N)$, andernfalls hat sie *verminderten Rang*. Eine $(N \times N)$ -Matrix $\mathbf{B}$ mit $\text{Rang}(\mathbf{B}) < N$, d.h. $\det \mathbf{B} = 0$, heißt *singulär*.

Es soll zunächst der Fall eines exakt bestimmten Gleichungssystems ($M = N$) betrachtet werden. $\mathbf{A}$, $\mathbf{U}$, $\mathbf{V}$ und $\mathbf{W}$ sind dann N -reihige quadratische Matrizen. Die Rücksubstitution (3.30) liefert ein eindeutiges Ergebnis, es sei denn, die Matrix $\mathbf{A}$ ist *singulär*¹⁶. Die Singularität der Matrix $\mathbf{A}$ kommt durch das Verschwinden eines oder mehrerer Singulärwert(e) w_j zum Ausdruck. Der (oder die) in (3.30) benötigte(n) Kehrwert(e) $1/w_j$ ist (sind) dann nicht definiert. Ein Maß für den singulären Charakter einer Matrix ist das Verhältnis des größten Singulärwertes $w_{\max}$ zum kleinsten. Ist dieses unendlich (genauer gesagt: nicht definiert), so ist die Matrix *singulär*; erreicht sein Reziprokes die Maschinengenauigkeit¹⁷, dann bezeichnet man die Matrix als „schlecht konditioniert“.

Bei einer singulären Matrix $\mathbf{A}$ hat das Gleichungssystem (3.27) entweder (i) mehrere exakte Lösungen oder (ii) keine Lösung, je nachdem, ob der rechtsseitige Vektor $\mathbf{b}$ im Spaltenraum von $\mathbf{A}$ liegt oder nicht [131]. Im Fall (i) enthält die Matrix $\mathbf{V}$ in allen Spalten $\mathbf{V}_{(j)}$, die verschwindenden Singulärwerten w_j entsprechen, Basisvektoren, die in Linearkombination miteinander und mit dem Vektor $\boldsymbol{\lambda}$ den Lösungsraum aufspannen. Den Lösungsvektor mit dem kleinsten Betrag bekommt man mit (3.30), indem man für (analytisch oder numerisch) verschwindende Singulärwerte die scheinbar drastische Ersetzung ihrer Kehrwerte $1/w_j$ durch die Zahl Null vornimmt [23, 131],

$$\bigwedge_{\substack{w_j \approx 0 \\ (w_j < w_{\text{Schwelle}})}} 1/w_j \stackrel{!}{=} 0. \quad (3.32)$$

Im Fall (ii) liefert dieses Verfahren einen Vektor $\tilde{\boldsymbol{\lambda}}$, der das Gleichungssystem $\mathbf{A}\tilde{\boldsymbol{\lambda}} = \mathbf{b}$ zwar nicht exakt löst, aber aus der Menge aller möglichen Vektoren $\boldsymbol{\lambda}$ das *Residuum* der Lösung $r \equiv |\mathbf{A}\boldsymbol{\lambda} - \mathbf{b}|$ minimiert. Und genau das ist im Sinne kleinster quadratischer Abweichungen gewünscht: eine Minimierung der Kostenfunktion

$$\chi^2 = |\mathbf{A}\boldsymbol{\lambda} - \mathbf{b}|^2 \quad (3.33)$$

$$= \sum_{i=1}^M \left(\sum_{j=1}^N \frac{1}{\sigma_i} \frac{\partial \Delta v_{\text{sim},i}}{\partial \lambda_j} \cdot \lambda_j - \frac{\Delta v_{\text{eff},i} - \varepsilon_i}{\sigma_i} \right)^2, \quad (3.34)$$

siehe auch (3.3), Seite 64 und (3.27), Seite 69. Die Singulärwertzerlegung (3.28) mit anschließender Rücksubstitution (3.30) ist einer alternativen Lösung der Normalgleichungen [131] über-

¹⁶Ein lineares Gleichungssystem $\mathbf{A}\boldsymbol{\lambda} = \mathbf{b}$ mit singulärer Koeffizientenmatrix $\mathbf{A}$ ist nicht eindeutig lösbar. Anschaulich bedeutet Singularität, daß die Zeilen oder Spalten von $\mathbf{A}$ nicht linear unabhängig voneinander sind.

¹⁷Die Maschinengenauigkeit ist definiert als die kleinste positive Zahl ε , für die $\varepsilon + 1 > 1$ gilt [151]. Siehe auch [5].

legen, da letztere Methode durch die vorhergehende Bildung der Matrix $\mathbf{A}^T \mathbf{A}$ die Kondition der Matrix verschlechtert. Die besondere Schwierigkeit in der Anwendung der Singulärwertzerlegung liegt darin, daß die Matrix $\mathbf{A}$ in der Regel nicht analytisch singulär, sondern lediglich schlecht konditioniert ist. Es gilt, einen Schwellenwert w_{Schwelle} für die Ersetzung (3.32) festzulegen. Dieser wird zweckmäßig durch einen Toleranzfaktor tol definiert, der die Relation zum größten Singulärwert w_{max} angibt,

$$w_{\text{Schwelle}} = \text{tol} \cdot w_{\text{max}}. \quad (3.35)$$

Nullsetzen eines Singulärwerts bedeutet Verwerfung einer Linearkombination aus der Menge der Gleichungen, die zu lösen sind. Eine solche Linearkombination *kann* aufgrund von Rundungsfehlern derartig verfälscht sein, daß sie den Lösungsvektor mit einem gewaltigen Betrag in die falsche Richtung steuert. Dies muß durch einen ausreichend hohen Schwellenwert verhindert werden. Wählt man w_{Schwelle} jedoch zu groß, wirft man wertvolle Information weg und verschlimmert dadurch ebenfalls das Ergebnis. Die Autoren der *Numerical Recipes* [131] verwenden in ihrer Routine `svdfit` einen Standardwert von $\text{tol} = 10^{-5}$ für Fließkommazahlen einfacher Genauigkeit und empfehlen, diesen Wert auf das N -fache der Maschinengenauigkeit ε zu setzen. Der in `KRot-arnirot` implementierte Wert ist gleich dem $10N$ -fachen der Maschinengenauigkeit, die mit Hilfe der LAPACK-Funktion `dlamch` [5] ermittelt wird.

Gleichungen (3.30) und (3.32) finden auch dann noch Anwendung, wenn man die Einschränkung $M = N$ aufhebt. Bei einem unterbestimmten Gleichungssystem ($M < N$) treten $N - M$ verschwindende und unter Umständen weitere vernachlässigbare Singulärwerte auf, eine eindeutige Lösung ist *a priori* nicht zu erwarten. Die zu den nullgesetzten w_j gehörenden Spalten der Matrix $\mathbf{V}$ enthalten Basisvektoren, deren Linearkombinationen, addiert zur speziellen Lösung λ , den Lösungsraum aufspannen (vgl. oben). Ein überbestimmtes Gleichungssystem ($M > N$) liefert im Normalfall eine eindeutige Kleinstquadratabschätzung. Gelegentlich kommen aber auch hier aufgrund numerischer Entartungen in $\mathbf{A}$ sehr kleine Singulärwerte vor, die dann verworfen werden (sollten). Eine solche Situation kann beispielsweise eintreten bei der Anpassung mehrerer Rotationskonstanten in Verbindung mit einer nur geringfügig höheren Zahl an Übergängen, von denen manche untereinander ähnlich sind, d.h. zu verwandten Subzweigen gehören. Es kann allerdings selbst bei einer deutlichen Überzahl von Daten ($M \gg N$) passieren, daß einige der Parameter stark korreliert sind (s.u.). Die Tatsache, daß Kleinstquadratprobleme gleichzeitig überbestimmt — die Anzahl der Daten M ist größer als die Anzahl der Parameter N — und unterbestimmt — es existieren mehrdeutige Parameter-Kombinationen — sein können, stellt eine gewisse „mathematische Ironie“ dar [131]. Der Lösungsvektor λ aus (3.30) ist dann trotz vermeintlicher Überbestimmtheit eine schlechte Abschätzung.

`KRot-arnirot` beschränkt sich auf die Angabe der einzigartigen Lösung des Vektors λ und ignoriert einen eventuell vorhandenen größeren Lösungsraum (in Form relevanter Spalten der Matrix $\mathbf{V}$)¹⁸. Erfahrungsgemäß ist das so erhaltene Fit-Ergebnis unbrauchbar, sobald auch nur ein Singulärwert null gesetzt wurde. Im Extremfall treten negative Schätzwerte für

¹⁸Ein echt unterbestimmtes Gleichungssystem — es sollen mehr Parameter angepaßt werden als Linienzuordnungen angegeben sind — wird sofort abgefangen; das Programm gibt eine Fehlermeldung aus und überspringt die Fit-Prozedur.

Rotationskonstanten auf, oder die Bedingung $A \geq B \geq C > 0$ wird anderweitig verletzt; das Programm bricht dann mit einer Fehlermeldung ab. Derartige Probleme mit dem Fit sind „von Hand“ zu beseitigen, zum Beispiel durch

- Reduktion der Zahl **aktiver** Parameter
- Erweiterung des experimentellen Datensatzes durch Hinzufügen von Übergängen
 - aus demselben Spektrum, oder
 - aus MW- oder IR-Spektren der untersuchten Spezies
- sorgfältige Wahl des Toleranzfaktors `tol`, Gleichung (3.35)¹⁹.

Zur Unterscheidung von einer exakten Lösung λ wird der Vektor, der die beste Parameterabschätzung im Sinne kleinster Abweichungsquadrate wiedergibt, mit einer Tilde versehen: $\tilde{\lambda}$. $\mathbf{U}_{(i)}$ und $\mathbf{V}_{(i)}$ ($i = 1, \dots, M$) kennzeichnen die Spalten der Matrizen $\mathbf{U}$ bzw. $\mathbf{V}$; es handelt sich dabei jeweils um Vektoren der Länge N bzw. M . Damit läßt sich die Lösung (3.30) des Kleinstquadratproblems (3.34) schreiben als

$$\tilde{\lambda} = \sum_{i=1}^M \left(\frac{\mathbf{U}_{(i)} \cdot \mathbf{b}}{w_i} \right) \mathbf{V}_{(i)}. \quad (3.36)$$

Gleichung (3.36) sagt aus: Der Vektor $\tilde{\lambda}$ der angepaßten Parameter ist eine Linearkombination der Spaltenvektoren $\mathbf{V}_{(i)}$ mit Koeffizienten, die aus Skalarprodukten der Spalten von $\mathbf{U}$ mit dem gewichteten Datenvektor $\mathbf{b}$ erhalten werden. Diese und alle folgenden Gleichungen, in denen Singulärwerte im Nenner stehen, setzen voraus, daß die Faktoren $1/w_i$, wenn angebracht, durch Null ersetzt worden sind.

Die beschriebene SVD-Prozedur liefert in nur einem Schritt die beste Abschätzung der Parameter λ_j , solange die Basisfunktionen $X_j(x)$ (3.6) **fix** sind. In unserem Fall aber sind diese Basisfunktionen — die Ableitungen der Übergangsfrequenzen Δv_i nach λ_j — selbst komplizierte Funktionen dieser Parameter. Die Näherung der Ableitungen (3.20) überbrückt diese Abhängigkeit, aber man kommt nicht umhin, mit den gewonnenen Parametern erneut die Hamiltonmatrixblöcke aufzustellen, zu diagonalisieren und aus den Eigenfunktionen die Ableitungen zu berechnen. Die aktualisierten Ableitungsfunktionen gehen dann wieder in die Fit-Routine ein und so weiter. Dieser iterative Prozeß benötigt meist nur wenige (etwa drei bis fünf) Schritte, um im Rahmen der durch die untenstehende Gleichung (3.40) beschriebenen Toleranz zur Konvergenz zu gelangen. Bei den größeren Parametersätzen eines nicht-starren Rotationsmodells kann die Lösung auch schon mal in kleinem Abstand um das Minimum kreisen.

¹⁹Der geeignete Wert wird vom Programm selbst ermittelt.

3.2.3.2.2 Fehlerrechnung, Fehlerfortpflanzung. Die Varianz des Schätzwertes eines Parameters λ_j ist gegeben durch²⁰

$$s^2(\lambda_j) = \sum_{i=1}^M \frac{1}{w_i^2} [\mathbf{V}_{(i)}]_j^2 = \sum_{i=1}^M \left(\frac{V_{ji}}{w_i} \right)^2, \quad (3.37)$$

und die Kovarianz zweier Parameter λ_j und λ_k beträgt

$$s(\lambda_j, \lambda_k) = \sum_{i=1}^M \left(\frac{V_{ji} V_{ki}}{w_i^2} \right). \quad (3.38)$$

Die $N \times N$ Kovarianzen eines Parametervektors $\boldsymbol{\lambda}$ der Länge N bilden die Elemente der symmetrischen *Kovarianzmatrix* $\mathbf{s}(\boldsymbol{\lambda})$.

Die *Standardabweichung* (salopp „der Fehler“) $s(\lambda_j)$ des Parameters λ_j ist gleich der Wurzel aus seiner Varianz. Standardabweichungen und Kovarianzen erlauben die Bestimmung der *Korrelationskoeffizienten*

$$r(\lambda_j, \lambda_k) = \frac{s(\lambda_j, \lambda_k)}{s(\lambda_j) s(\lambda_k)}, \quad -1 \leq r(\lambda_j, \lambda_k) \leq +1, \quad (3.39)$$

welche die Stärke und die Richtung der linearen Abhängigkeit von λ_j und λ_k messen [154]. Sind λ_j und λ_k unkorreliert, so ist $r(\lambda_j, \lambda_k) = 0$; $r(\lambda_j, \lambda_k) = \pm 1$ bedeutet, die beiden Parameter sind linear abhängig.

Eine Größe, die bei der Angabe von Schätzwerten und ihren Fehlern eine wichtige Rolle spielt, ist die *Empfindlichkeit*

$$\tau(\lambda_k) = \frac{\sqrt{M} \cdot f}{N \cdot \sqrt{\alpha_{kk}}}. \quad (3.40)$$

Diese entspricht dem maximalen Rundungsfehler des Parameters λ_k , der die Frequenzdaten v_i innerhalb des Bruchteils f (typisch $f = 0.1$) einer berechneten Standardabweichung zu reproduzieren gestattet [170]. M und N bedeuten auch hier die Anzahl der Datenpunkte bzw. Parameter; α_{kk} sind die Diagonalelemente der *Krümmungsmatrix* $\boldsymbol{\alpha}$, die durch

$$\alpha_{kl} = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \chi^2}{\partial \lambda_k \partial \lambda_l} = (\mathbf{A}^T \mathbf{A})_{kl} = (\mathbf{V} \mathbf{W}^2 \mathbf{V}^T)_{kl} \quad (3.41)$$

²⁰Die aus endlichen Datenmengen gewonnenen *Schätzwerte* werden zur Unterscheidung von statistischen Größen, welche nur für den Grenzfall unendlich großer Populationen definiert sind, durch lateinische Buchstaben gekennzeichnet [151]:

Kenngröße	statistisch	Schätzwert
Mittelwert	$\mu(x)$	$\bar{x}$
Varianz	$\text{Var}(x)$ oder $\sigma^2(x)$	$s^2(x)$
Kovarianz	$\text{Cov}(x, y)$ oder $\sigma(x, y)$	$s(x, y)$
Korrelationskoeffizient	$\rho(x, y)$	$r(x, y)$
Standardabweichung	$\sigma(x)$	$s(x)$

definiert ist [23, 131].

Die Kovarianzmatrix $s(\lambda)$ liefert für eine aus den Parametern λ_i abgeleitete Größe $y = f(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_N)$ die Varianz [151]

$$s^2(y) = \left(\frac{\partial y}{\partial \lambda} \right)^T s(\lambda) \left(\frac{\partial y}{\partial \lambda} \right). \quad (3.42)$$

Die Varianzen der aus den Rotationskonstanten gebildeten Größen κ (Asymmetrieparameter, Seite 14) und ΔI (Trägheitsdefekt, Seite 48) betragen demzufolge

$$\begin{aligned} s^2(y) = & \left(\frac{\partial y}{\partial A} \right)^2 s^2(A) + \left(\frac{\partial y}{\partial B} \right)^2 s^2(B) + \left(\frac{\partial y}{\partial C} \right)^2 s^2(C) \\ & + 2 \frac{\partial y}{\partial A} \frac{\partial y}{\partial B} s(A, B) + 2 \frac{\partial y}{\partial A} \frac{\partial y}{\partial C} s(A, C) + 2 \frac{\partial y}{\partial B} \frac{\partial y}{\partial C} s(B, C) \end{aligned} \quad (3.43)$$

mit $y = f(A, B, C) = \kappa$ oder ΔI . In (3.43) sind für den Asymmetrieparameter

$$\kappa = \frac{2B - A - C}{A - C} \quad (2.43)$$

die partiellen Ableitungen

$$\frac{\partial \kappa}{\partial A} = \frac{2(C - B)}{(A - C)^2}, \quad \frac{\partial \kappa}{\partial B} = \frac{2}{A - C}, \quad \frac{\partial \kappa}{\partial C} = \frac{2(B - A)}{(A - C)^2}$$

einzusetzen, für den Trägheitsdefekt

$$\Delta I = I_c - I_a - I_b = \frac{h}{8\pi^2 c} \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{A} - \frac{1}{B} \right) \quad (2.166)$$

die Ableitungen

$$\frac{\partial \Delta I}{\partial A} = \frac{h}{8\pi^2 c} \frac{1}{A^2}, \quad \frac{\partial \Delta I}{\partial B} = \frac{h}{8\pi^2 c} \frac{1}{B^2}, \quad \frac{\partial \Delta I}{\partial C} = -\frac{h}{8\pi^2 c} \frac{1}{C^2}.$$

3.2.3.2.3 Kriterien für die Güte eines Fits. Die nach (3.34) berechnete Größe χ^2 gestattet im Prinzip nur einen Vergleich aufeinanderfolgender Iterationsschritte, nicht aber den Vergleich zweier Fitprobleme mit unterschiedlich umfangreichen Daten- und/oder Parametersätzen. Mit steigender Zahl der zugeordneten Übergänge wächst automatisch die Summe in (3.34), die nicht bezüglich M normiert ist. Umgekehrt kann man durch eine Ausweitung des Modells (Vergrößerung der Parameterzahl N) regelmäßig eine stärkere Annäherung an die beobachteten Linienfrequenzen erreichen. Eine Größe, die die Zahl der Freiheitsgrade in einem Fit berücksichtigt, ist die *reduzierte Standardabweichung* $S(y)$:

$$S(y) = \sqrt{\frac{\chi^2}{M - N}} \cdot \sigma. \quad (3.44)$$

Darin bedeutet σ den Eingabewert für die globale Meßunsicherheit der Linienfrequenzen. Die reduzierte Standardabweichung läßt erkennen, ob das Fitergebnis nach Ergänzung von Zuordnungen, Entfernung von Ausreißern oder Ausdehnung des Modells tatsächlich besser geworden ist oder nicht. $S(y)$ hängt, anders als χ^2 , **nicht** von σ ab, da die Meßunsicherheit bereits im Nenner von χ^2 enthalten ist (in (3.34) noch mit σ_i bezeichnet) und sich in (3.44) wegekürzt. Ein zu hoch (niedrig) eingeschätzter Fehler σ kompensiert ein zu kleines (großes) χ^2 . Die richtige Fehlerabschätzung der Parameter λ_j ergibt sich mit (3.37) und (3.44) zu

$$\sigma(\lambda_j)_{\text{kor}} = \sqrt{\frac{\chi^2}{M-N}} \cdot \sqrt{s^2(\lambda_j)}. \quad (3.45)$$

Ebenfalls von σ unabhängig ist die als Wurzel der mittleren quadratischen Abweichungen berechnete „Differenz“ $\varnothing(\text{exp.} - \text{ber.})$,

$$\varnothing(\text{exp.} - \text{ber.}) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^M (\Delta v_{\text{exp}} - \Delta v_{\text{sim}})^2}{M}}, \quad (3.46)$$

die ebenfalls ein einfaches und zuverlässiges Kriterium für die Güte eines Fits ist und einen direkten Vergleich beliebiger Ergebnisse zuläßt.

3.2.3.3 Intensitätsrelevante Parameter

Zu den Faktoren, die keinen Einfluß auf die Frequenzen der rovibronischen Übergänge nehmen, aber die Ordinaten der beobachteten Rotationskontur wesentlich bestimmen, gehören die Orientierung des elektronischen Übergangsmomentvektors (a -, b - und c -Anteile), die Rotationstemperatur(en) sowie die Halbwertsbreiten der Gauß- und Lorentzanteile der Linienprofilfunktion²¹. Spielt interne Rotation eine Rolle, zählen ferner die Vorzeichen der linearen Wechselwirkungsparameter D_g hierzu. Die Werte der Gemischttermparater $D_{gg'}$, die bei Trägheitsachsenorientierung oder interner Rotation von Null verschieden sein können und aus einem Frequenzfit nicht hervorgehen, werden indirekt durch die Eulerwinkel der Koordinatentransformation festgelegt.

Eine automatisierte Anpassung der genannten Parameter ist in **KRot-arnirot** bislang nicht vorgesehen. In den meisten Fällen (Hybridcharakter, Rotationstemperatur etc.) beschränkt man sich auf eine Variation „von Hand“ und anschließende Abschätzung per Augenmaß. Bei der Bestimmung der a -, b - und c -Anteile im Spektrum des Phenol–Methanol-Komplexes half die Annahme, daß sich die Lage des Übergangsdipolmomentvektors innerhalb des Phenylrings nicht ändert (Abschnitt 6.3.3.1, Seite 132).

Zur Bestimmung der Linienprofilfunktion — charakterisiert durch die Halbwertsbreiten Δv_G und Δv_L — wählt man solche Frequenzbereiche aus, die laut Simulation nur einen einzigen Übergang oder allenfalls eine geringe Anzahl von Linien vernachlässigbarer Intensität neben einem klar dominierenden Übergang enthalten.

²¹Kernspinstatistische Gewichte beeinflussen ebenfalls die Intensität, sind aber durch das untersuchte Molekül vorgegeben und keine anzupassenden Parameter.

Auch den Vorzeichen der D_g kann man sich nur durch Ausprobieren und Vergleichen nähern. Im Fall von Phenol–Methanol konnten aufgrund drastischer Unterschiede die relativen Vorzeichen leicht ausgemacht werden, nicht jedoch die absoluten.

Markante Diskrepanzen in den Intensitäten einzelner Übergänge, die nach einer sorgfältigen Anpassung aller genannten Parameter verbleiben, könnten auf eine Trägheitsachsenumorientierung schließen lassen. Die Winkel zur Transformation des Koordinatensystems müssen allerdings auch manuell optimiert werden.

3.2.4 Kontrolle der Frequenzkalibrierung

Neben den im normalen Simulations- und Fitbetrieb benötigten Parametern bietet KRot - ar - nirot die Möglichkeit, auch die Skalierung des Spektrums anzupassen. Diese Option wurde einzig zu dem Zweck implementiert, den für das Markeretalon ermittelten freien Spektralbereich (FSR) zu überprüfen, vgl. Abschnitt 4.5.1.1 auf Seite 104.

Der dazu in das Fitmodell (3.24) integrierte Parameter fsrcor

$$\text{fsrcor} \equiv \frac{\text{FSR}_{\text{exakt}}}{\text{FSR}_{\text{approx}}} \quad (3.47)$$

bedeutet den Korrekturfaktor, mit dem systematisch falsche Werte des freien Spektralbereichs $\text{FSR}_{\text{approx}}$ und der darauf basierenden relativen Linienfrequenzen Δv_{exp} zu multiplizieren sind, um die — bis auf statistische Meßfehler ε — korrekten Werte zu erhalten:

$$\text{fsrcor} \cdot \Delta v_{\text{exp},i} = \sum_{j=1}^N \left(\frac{\partial \Delta v_i}{\partial \lambda_j} \cdot \lambda_j \right), \quad i = 1, \dots, M. \quad (3.48)$$

Da alle Modellparameter auf einer Seite der Gleichung stehen sollen, schreiben wir

$$\Delta v_{\text{exp},i} = \underbrace{v_0 + \sum \frac{\partial v'_{\text{rot},i}}{\partial R'} R' - \sum \frac{\partial v''_{\text{rot},i}}{\partial R''} R''}_{y}. \quad (3.49)$$

Man erkennt sofort, daß das Fitmodell (3.49) nicht mehr linear in seinen Parametern ist. Die partiellen Ableitungen der Modellfunktion y sind nicht länger von dem jeweiligen Parameter allein abhängig wie in (3.9)ff.; statt dessen gilt nun

$$\frac{\partial y}{\partial v_0} = \frac{1}{\text{fsrcor}} \quad (3.50)$$

$$\frac{\partial y}{\partial R'_j} = \frac{1}{\text{fsrcor}} \frac{\partial v'_{\text{rot}}}{\partial R'_j} \quad (3.51)$$

$$\frac{\partial y}{\partial R''_j} = -\frac{1}{\text{fsrcor}} \frac{\partial v''_{\text{rot}}}{\partial R''_j} \quad (3.52)$$

$$\frac{\partial y}{\partial \text{fsrcor}} = -\frac{v_0 + v'_{\text{rot}}(\mathbf{R}') - v''_{\text{rot}}(\mathbf{R}'')}{\text{fsrcor}^2} = -\frac{y}{\text{fsrcor}}. \quad (3.53)$$

Zur Lösung eines solchen nichtlinearen Problems bietet sich das Levenberg-Marquardt-Verfahren an [131]. Die erforderlichen Routinen sind im Modul `mrqfit` vereint. Die Levenberg-Marquardt-Methode findet die besten Parameterschätzwerte iterativ. Um ihre Implementation zu vereinfachen, wird dabei nur `fsrcor` variiert, die übrigen Faktoren auf der rechten Seite der Gleichungen (3.51) bis (3.53) bleiben im Rahmen der Ableitungsnäherung fest. Auch dieses Vorgehen macht äußere Iterationsschritte erforderlich, bei denen eine vollständige Simulation durchgeführt wird, wie auf Seite 73 beschrieben.

Generell kann man die Rotationsparameter $\mathbf{R}''$ und $\mathbf{R}'$ auch mit einem linearen Fit (3.24) an ein um den Faktor a falsch skaliertes Spektrum anpassen — die resultierenden Kleinstquadratgeschätzwerte sind dann einfach a mal so groß wie die richtigen Schätzwerte. Deshalb macht die Einschaltung des Parameters `fsrcor` lediglich dann Sinn, wenn einige der Rotationsparameter bereits genau bekannt sind und festgehalten werden.

Zu dem anderen Extremfall eines linearen Modells gelangt man, wenn man **alle** Rotationsparameter **und** den Bandenursprung fest vorgibt. Dann wird der Zähler in (3.49) eine Konstante, und nur `fsrcor` ist anzupassen. Dies setzt freilich voraus, daß man Absolutfrequenzen zuweist, was aufgrund ihrer schlechten Genauigkeit nicht empfehlenswert ist. Der relativ große Fehler einer Absolutfrequenzbestimmung schlägt sich regelmäßig im Schätzwert des Bandenursprungs nieder. Mindestens dieser Parameter sollte daher freigegeben werden. Damit bleibt das Modell nichtlinear, erlaubt aber die Verwendung relativer Frequenzen.

In Abschnitt 4.5.1.1 wird die Anwendung dieser Methode unter Berücksichtigung von Rotationskonstanten aus Mikrowellenmessungen besprochen.

3.3 Weitere Verfahren der Spektreninterpretation

Der recht hohe manuelle Aufwand der in den vorangegangenen Abschnitten beschriebenen Prozedur zur Ermittlung von Schätzwerten für die Parameter eines rovibronischen Spektrums motiviert die Suche nach Alternativen [94]. Es gibt Ansätze, die die Zuordnung von Übergängen einschränken oder gänzlich umgehen. *Bandenkonturanalysen* vibronischer Spektren werden schon seit einigen Jahrzehnten durchgeführt, allerdings steht und fällt auch ihre Aussagekraft mit der Auflösung der Spektren und der damit verbundenen Fülle an Informationsdetails. Eine Auflösung von circa 100–150 MHz, die bei den untersuchten Systemen gerade nicht zur Identifizierung einzelner rovibronischer Übergänge ausreichte, veranlaßte die Arbeitsgruppe Neusser dazu, ein Verfahren zur automatisierten Spektrenauswertung einzusetzen, dessen Kostenfunktion die *Korrelation* von gemessenem und simuliertem Spektrum nutzt.

Eine ähnliche automatische Auswertung soll uns dabei unterstützen, eine gute Startposition für eine eigenhändige Linienzuordnung zu finden. Nach den bisherigen Erfahrungen ist die (korrekte) Zuweisung von Übergängen zu Frequenzen noch immer der beste Garant für zuverlässige Ergebnisse der Rotationsparameter. Im Rahmen ihrer Hausarbeit zum Staatsexamen Lehramt Chemie hat Christiane Schauerte [135] einige Ansätze auf Basis der Korrelation programmiert und verglichen. Korrelationsmethoden verdanken ihre zunehmende Bedeutung bei der Interpretation von Spektren der Verbreitung effektiver Algorithmen, die auf der *schnellen*

Fourier-Transformation (FFT) beruhen. Der folgende Abschnitt bietet daher eine kurze Einführung in das Thema Fourier-Transformation, bevor sich Abschnitt 3.3.2 der Korrelation zuwendet.

3.3.1 Fourier-Transformation

Die *Fourier-Transformation* [22, 25, 29] bildet Funktionen aus dem Frequenz- in den Zeitraum ab und umgekehrt. Sie ist definiert als

$$\mathfrak{F}[h(t)] = H(v) = \int_{-\infty}^{+\infty} h(t) e^{-2\pi i v t} dt \quad (3.54)$$

$$\mathfrak{F}^{-1}[H(v)] = h(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} H(v) e^{2\pi i v t} dv. \quad (3.55)$$

Die besonderen Symmetrieeigenschaften der Funktionenpaare $h(t)$ und $H(v)$ sind in der Literatur aufgeführt [22, 25, 131, 135, 154].

Bei den hier betrachteten Spektren handelt es sich allerdings nicht um analytische Funktionen. Sie besitzen nur eine diskrete Darstellung $h(k\Delta t)$ in Form vieler einzelner Meßwerte im Abstand Δt . Eine kontinuierliche Funktion $h(t)$ läßt sich genau dann eindeutig aus ihren Abtastwerten rekonstruieren, wenn die Fourier-Transformierte von h für alle Frequenzen $|v| > v_c$ verschwindet und die Abtastrate mindestens doppelt so hoch ist wie v_c , die *Nyquist-Frequenz*

$$v_c = \frac{1}{2\Delta t}. \quad (3.56)$$

Unter diesen Bedingungen ist $h(t)$ nach dem *Abtasttheorem* gegeben durch

$$h(t) = \Delta t \sum_{n=-\infty}^{+\infty} h(n\Delta t) \frac{\sin(2\pi v_c(t - n\Delta t))}{\pi(t - n\Delta t)}. \quad (3.57)$$

Zu der Funktion h kann man die *diskrete Fourier-Transformation* an den Stellen $v_m = m/(N\Delta t)$ mit $m = -N/2, -N/2 + 1, \dots, N/2$ für eine gerade Anzahl N unabhängiger Datenpunkte berechnen:

$$H_m = \sum_{k=0}^{N-1} h_k e^{-2\pi i k m / N}. \quad (3.58)$$

Die diskrete *inverse* Transformation, die die h_k 's aus den H_m 's zurückgewinnt, lautet

$$h_k = \frac{1}{N} \sum_{m=0}^{N-1} H_m e^{2\pi i k m / N}. \quad (3.59)$$

Um die diskrete Fourier-Transformation effizient zu berechnen, wendet man die *Schnelle Fourier-Transformation* an, so auch in dieser Arbeit zur Berechnung der Korrelation. Ausführliche Darstellungen dieser Methode sind in [25, 33, 40, 135] zu finden. Gute freie Implementierungen können z.B. bei netlib [121] oder FFTW [49] erhalten werden.

3.3.2 Korrelation

Die *Korrelation* [22, 29] mißt die Ähnlichkeit zweier Funktionen oder Signale f und g , indem sie diese aneinander „vorbeischiebt“, dabei punktweise multipliziert und über die Ergebnisse summiert bzw. integriert:

$$\text{Corr}(f, g)[x] = (f \star g)[x] = \int_{-\infty}^{\infty} f^*(x+t)g(t)dt. \quad (3.60)$$

f^* bedeutet die komplex-konjugierte von f . In dieser Arbeit treten nur reelle Signale und Funktionen auf, daher gilt $f^* = f$; in der untenstehenden Gleichung (3.62) ist der Stern weggelassen.

Sind die Funktionen f und g gleich, spricht man von einer *Autokorrelation*, sonst von einer *Kreuzkorrelation*. Die Verschiebungsvariable x wird auch *Lag* genannt. Mit der Korrelation nahe verwandt ist die *Faltung*,

$$(f * g)[x] = \int_{-\infty}^{\infty} f^*(x-t)g(t)dt, \quad (3.61)$$

durch die auch die effektive Linienprofilfunktion (2.190) definiert ist²².

Für zwei diskrete und äquidistante Datensätze der Länge N berechnet man die $2N - 1$ Punkte breite Korrelation mit Hilfe entsprechender Produktsummen (Indexbeginn der Datenvektoren f und g bei 1) [150]

$$(f \star g)_i = \begin{cases} \sum_{k=1}^{N-i} f_{k+i}g_k & i = 0, +1, \dots, +N-1 \\ \sum_{k=1-i}^N f_{k+i}g_k & i = -1, -2, \dots, -N+1. \end{cases} \quad (3.62)$$

Das *Korrelationstheorem*

$$\mathfrak{F}(f \star g) = \mathfrak{F}(f)[\mathfrak{F}(g)]^* \quad (3.63)$$

besagt, daß die Fouriertransformierte der Korrelation $\mathfrak{F}(f \star g)$ dem Produkt aus der Transformierten $\mathfrak{F}(f)$ und der komplex-konjugierten von $\mathfrak{F}(g)$ entspricht [22, 25]. Bei dem diskreten Äquivalent dieser Beziehung läßt sich der Algorithmus der schnellen Fourier-Transformation anwenden, der den Rechenaufwand von $O(N^2)$ Fließkommaoperationen für (3.62) auf $O(N \log N)$ besonders für große N drastisch reduziert [25].

Die Korrelationen endlicher, nicht-negativer Signale — z.B. der hier gemessenen Spektren — zeigen typischerweise einen dreiecksförmigen Untergrund [150]. Ursache dafür ist die mit wachsender Verschiebung $|i|$ in Gleichung (3.62) linear abnehmende Zahl der Summanden, die den durchschnittlichen Korrelationswert zu den Randgebieten hin kleiner werden läßt. Eine der Korrelation vorangehende Skalierung der Datensätze auf den Mittelwert minimiert diesen Untergrund:

$$\tilde{f}_i = \frac{f_i - \bar{f}}{\sigma_f}, \quad \tilde{g}_i = \frac{g_i - \bar{g}}{\sigma_g}, \quad \begin{array}{l} \bar{f}, \bar{g}: \text{arithmetische Mittelwerte} \\ \sigma_f, \sigma_g: \text{Populationsstandardabweichung.} \end{array} \quad (3.64)$$

²²Beachte den Unterschied zwischen den Symbolen $\star$ für die Korrelation und $*$ für die Faltung.

Die Populationsstandardabweichung σ_x eines Datenvektors $\mathbf{x}$ der Länge N ist gegeben zu [36]

$$\sigma_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N}}. \quad (3.65)$$

Diese Transformation ist in der Statistik weit verbreitet, sie wird als *z-Transformation* oder *autoscaling* bezeichnet [161]. Durch eine Verschiebung des mittleren Signalwertes auf Null heben sich im Durchschnitt nichtkorrelierte Terme heraus, so daß man ein nahezu ebenes Bild erhält, in dem man die eigentlichen Korrelationsmaxima besser erkennen kann. Bei den hier untersuchten Datensätzen führt diese Transformation zu deutlich kontrastreicherem Korrelogrammen, siehe [135, 150] und den folgenden Unterabschnitt.

3.3.2.1 Anwendungen von Autokorrelation und Kreuzkorrelation

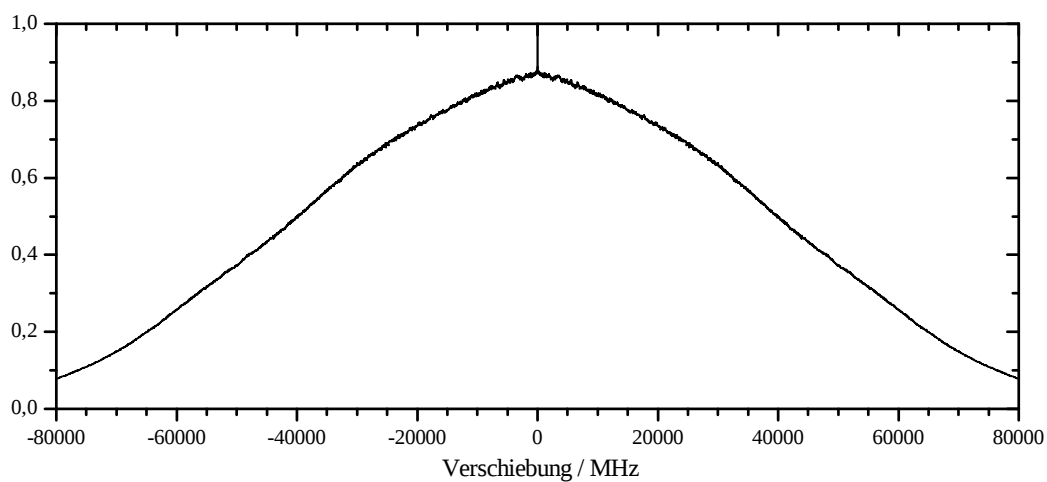
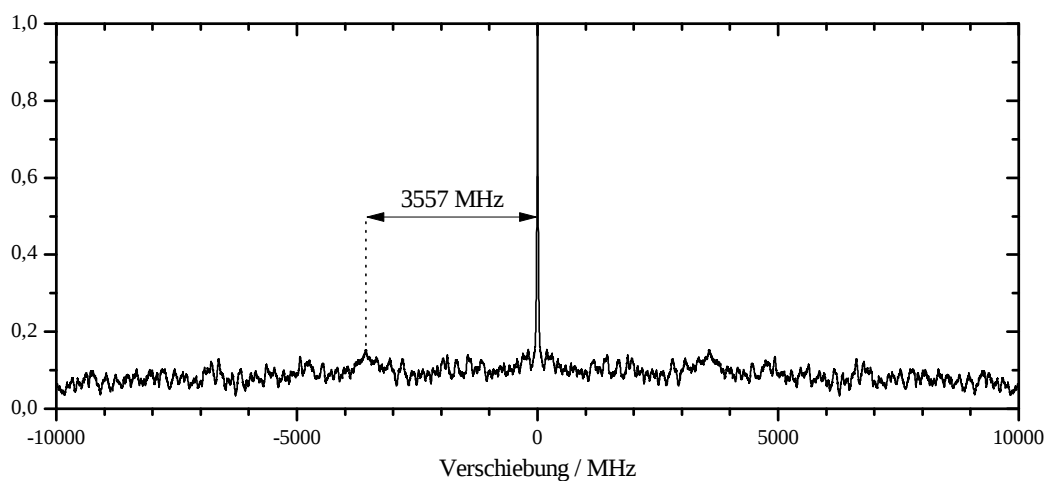
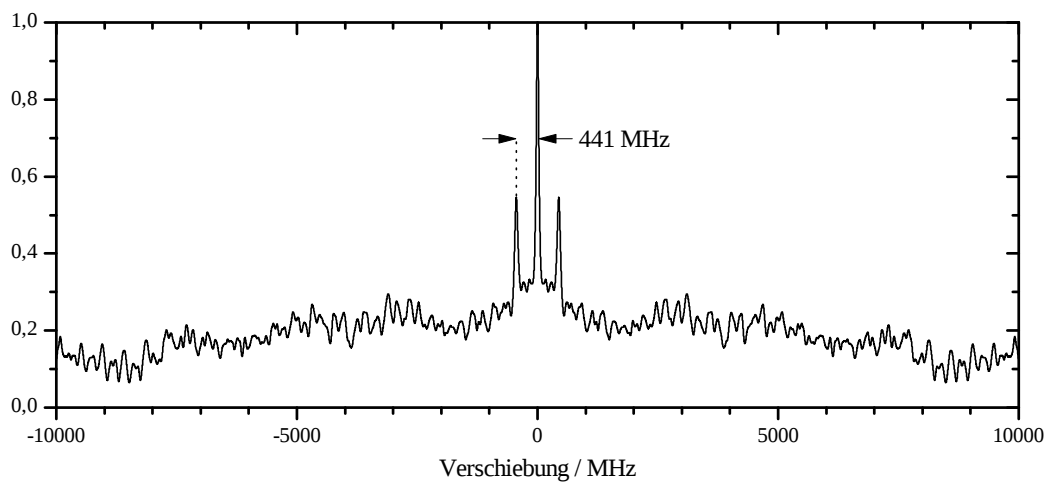
Viele Bereiche der Wissenschaft machen von der Korrelation Gebrauch [150]. Haynam et al. [65] haben vorgeschlagen, sie als Kostenfunktion bei Optimierungsproblemen einzusetzen, was von Neusser und Mitarbeitern für die routinemäßige Anwendung unter den Bezeichnungen CRIES (*C*Ross-*c*orrelation *I*onization *E*nergy *S*pectroscopy) [122, 146] oder CARF (*C*orrelation *A*utomated *R*otational *F*itting) [68, 69, 70] aufgegriffen wurde.

Gegenüber der Kostenfunktion χ^2 , Gleichungen (3.3) bzw. (3.33)f., bietet die Korrelationsfunktion den Vorteil, daß sie auch die strukturelle Ähnlichkeit zwischen zwei Datensätzen entschlüsselt. So ist man bereits durch eine einfache Berechnung der Autokorrelation eines gemessenen Signals in der Lage, darin regelmäßig wiederkehrende Muster aufzudecken. Dies können im Falle eines rotationsaufgelösten Spektrums einzelne Unterzweige innerhalb derselben vibronischen Bande, aber auch ganze Subbanden sein.

Wie man anhand von Gleichung (3.60) einsieht, ist das absolute Maximum der Autokorrelation einer nichtperiodischen Funktion immer bei $x = 0$, da an dieser Stelle nur über Produkte mit positivem Vorzeichen integriert wird. Sind zwei Funktionen f und g bis auf ihre Ursprünge $x_{0,f}$ und $x_{0,g}$ identisch, so hat ihre Kreuzkorrelation ein Maximum beim *Lag*-Wert $x = x_{0,f} - x_{0,g}$ (*Satz über den Korrelationsschwerpunkt*). Dieser Umstand wurde bei der Auswertung des Phenol–Methanol-Spektrums zur Aneinanderkettung derjenigen Datensätze ausgenutzt, die sich aufgrund der thermischen Drift des Etalonsignals nicht über eine Kongruenz der Markerpositionen mit den übrigen Spektrenteilchen verknüpfen ließen.

Schauerte [135] hat an den rotationsaufgelösten Spektren der $S_1 \leftarrow S_0$ 0_0^0 -Übergänge der beiden Cluster Indol(H_2O)₁ und Phenol(CH_3OH)₁ untersucht, inwieweit sich die Autokorrelation zur Aufspürung von Subbanden eignet, die von der internen Rotation des Solvensmoleküls herrühren. Während sich die Existenz zweier Teilbanden im Spektrum des Indol(H_2O)₁ anhand herausragender Korrelationspeaks bei ± 13 GHz auf den ersten Blick manifestiert [135, Abb. 4.2], zeichnet sich die Aufspaltung des Phenol(CH_3OH)₁-Spektrums in zwei um 3.6 GHz verschobene Subbanden selbst nach einem *autoscaling* (3.64) nur schwach ab (Abb. 3.3 (b)). Die Autokorrelation des unbehandelten Gesamtspektrums (Abb. 3.3 (a)) zeigt bei gleicher Skalierung²³ auf den Wertebereich $[0, 1]$ praktisch nur Untergrund. Die schwache Ausprägung der

²³Gemeint ist die Skalierung der Autokorrelation selbst, **nicht** die des zugrundeliegenden Signals.

(a) Phenol(CH₃OH)₁-Gesamtspektrum ohne Skalierung der Intensitäten(b) Phenol(CH₃OH)₁-Einzeldatensatz mit *autoscaling*(c) Phenol(CD₃OH)₁-Einzeldatensatz mit *autoscaling***Abb. 3.3:** Autokorrelogramme zu Spektren der Cluster Phenol(CH₃OH)₁ und Phenol(CD₃OH)₁

Nebenmaxima in Abbildung 3.3 (b) hängt damit zusammen, daß sich die beiden Torsionsbanden im Spektrum des Phenol(CH₃OH)₁-Clusters aufgrund beachtlicher Werte der Rotations-Torsions-Kopplungskonstanten D_g für die E -Bande grundlegend unterscheiden. Abbildung 3.3 (c) verrät dagegen ein deutlich geringeres Ausmaß der Störung für den Phenol(CD₃OH)₁-Komplex. Aus dem doppelt so hohen Trägheitsmoment des CD₃-Rotors kann man abschätzen, daß die D_g hier um etwa eine Größenordnung kleiner sind als beim Phenol(CH₃OH)₁ und daß sich daher die E -Bande fast wie das Spektrum eines starren Rotators verhält.

Ferner hat Schauerte die Kreuzkorrelation zum Vergleich gemessener und berechneter Spektren von Indol eingesetzt. Am Beispiel zweier Modellparameter, der Rotationstemperatur T_{rot} und der Rotationskonstante A' des 0⁰-Zustandes, wird die Anpassung von Simulationen praktiziert. Verschiedene Methoden zur Normierung von Spektren sowie Kriterien, mit denen man die Güte der Übereinstimmung von Rechnung und Messung abschätzen kann, werden diskutiert. Allgemein hat sich die Höhe des globalen Maximums als das zuverlässigste Kriterium erwiesen; das Verhältnis von Höhe zu Halbwertsbreite besitzt nur unter bestimmten Umständen in der Nähe des „besten“ Parameterwertes einen günstigeren Gradienten. Voraussetzung für eine sinnvolle Anwendung dieser Maßstäbe ist aber in jedem Fall eine geeignete Normierung der beiden miteinander verglichenen Funktionen. Während sich bei der Optimierung der Rotationskonstante A' eine Normierung der Spektren auf dieselbe Fläche (Eins) als prinzipiell ausreichend gezeigt hat, ist für die Rotationstemperatur eine Skalierung nach (3.64) erforderlich.

Rotationskonstanten wirken sich nicht so direkt auf die Intensitäten aus wie die Rotationstemperatur, ferner werden sie gewöhnlich nicht in einem so großen Bereich variiert. Daher ist bei der Anpassung des Parameters A' eine einfache Flächennormierung des Spektrums auskömmlich.

Eine Abschätzung durch Korrelationsmethoden ist generell schwierig für solche Parameter, deren Veränderung eine nahezu symmetrische Veränderung der Daten bewirkt, wie eben die Rotationstemperatur. Die Halbwertsbreiten $\Delta\nu_G$ und $\Delta\nu_L$ eines Linienprofils können auf diese Weise überhaupt nicht angepaßt werden, da sie eine absolut symmetrische Änderung der Daten zur Folge haben [151].

4

Experiment

4.1 Spektroskopie in Molekularstrahlen

Molekularstrahltechniken haben sich zur Erzeugung und spektroskopischen Untersuchung von kalten Clustern etabliert [7, 144, 171]; die Habilitation von Michael Schmitt widmet diesem Thema ein ausführliches Kapitel [139].

Jede Expansion von Atomen oder Molekülen durch eine Düse ins Vakuum wird unter dem Begriff *Düsenstrahl (jet)* zusammengefaßt. Man unterscheidet zwischen einem *Überschalldüsenstrahl (supersonic jet)* und einem *effusiven Strahl*. Letzterer entsteht, wenn der Lochdurchmesser d klein ist gegenüber der mittleren freien Weglänge λ_0 für Stöße zwischen den Teilchen. Die im Reservoir herrschende Maxwell-Boltzmann-Geschwindigkeitsverteilung bleibt dann auch im Bereich der Öffnung und dahinter erhalten. Bei genügend hohem *Stagnationsdruck* (einige bar) und einem Durchmesser d von typisch $100\text{ }\mu\text{m}$ kommt es hingegen zu zahlreichen Stößen in und unmittelbar hinter der Düse. Dadurch wird der Gasstrom zum einen sehr stark gerichtet, zum anderen wird auch die Geschwindigkeitsverteilung drastisch reduziert. Die Translationstemperatur T_{trans} sinkt üblicherweise auf unter 1 K. Ab einer bestimmten Entfernung von der Düse finden fast keine Stöße mehr statt, man spricht dann von einem *molekularen Gasfluß*. Die Bezeichnung *Überschalldüsenstrahl* rührt von einer sehr hohen Machzahl

$$M = \frac{u}{a} \quad (4.1)$$

her, die einen solchen Gasstrom charakterisiert. u bedeutet in (4.1) die Massenflußgeschwindigkeit und a die lokale Schallgeschwindigkeit,

$$a = \sqrt{\frac{\gamma k T_{\text{trans}}}{m}}, \quad (4.2)$$

wobei $\gamma = C_p/C_V = \frac{5}{3}$ für ein einatomiges bzw. $\frac{7}{3}$ für ein zweiatomiges Gas und m die Masse der Gasteilchen ist. Hohe Machzahlen ergeben sich in erster Linie aus den mit niedrigen Translationstemperaturen verbundenen kleinen Werten für a .

Im Hochdruckreservoir kann man das Trägergas, meistens Helium oder Argon, mit den zu untersuchenden Molekülen anreichern, die aufgrund der zahlreichen Stöße bei der Expansion

ebenfalls abgekühlt werden. Um diese Moleküle unter (nahezu) Doppler-freien Bedingungen zu untersuchen, läßt man den Düsenstrahl einen oder zwei *Skimmer* passieren. Ein Skimmer (Abschäler) ist ein dünnwandiger Metallkonus mit einem scharf berandeten Loch in der Spitze, siehe Abbildung 4.1. Er schneidet die äußeren Regionen des Strahls ab, ohne ihn durch reflektierte Teilchen zu zerstören. Der kollimierte Überschalldüsenstrahl wird auch *Molekularstrahl* genannt. In einem Molekularstrahl bewegen sich die Atome und Moleküle hochgradig parallel, die Beobachtung senkrecht zur Strahlrichtung erzeugt Spektren mit minimaler Dopplerverbreiterung.



Abb. 4.1: Skimmer [11]

Besonders wegen der extremen Abkühlung der Moleküle werden Überschalldüsenstrahlen in der Spektroskopie viel häufiger eingesetzt als effusive Strahlen. Die Translationstemperatur T_{trans} der Probenmoleküle entspricht derjenigen der Trägergasatome. Der Energietransfer durch Stöße wirkt sich aber auch auf die Populationen von Rotations- und Schwingungsniveaus aus. Aufgrund der größeren Abstände der Energieniveaus ist die Abkühlung der Rotations- und erst recht der Schwingungsfreiheitsgrade nicht so effektiv wie die der Translation. Typische Rotationstemperaturen T_{rot} betragen 1–10 K; es sind jedoch auch Fälle bekannt, in denen die Population der Rotationsniveaus nicht der Boltzmann-Verteilung gehorcht und daher die Zuweisung einer aussagekräftigen Rotationstemperatur nicht möglich ist (vgl. Seite 19). Dadurch, daß nur relativ wenige Rotationszustände merklich besetzt sind, verlieren die beobachteten Spektren an Dichte, die gesamte Intensität verteilt sich auf eine geringe Zahl an Übergängen, und die Spektreninterpretation vereinfacht sich enorm. Bei Rotationstemperaturen ab einigen 10 K würde selbst das gute Auflösungsvermögen aktueller UV-Spektrometer nicht ausreichen, in dem Spektrum eines Moleküls von der Größe des Phenol–Methanol-Clusters noch einzelne Linien erkennen zu lassen.

Schwingungstemperaturen T_{vib} liegen im Molekularstrahl bereits um etwa 100 K; für ein vielatomiges Molekül kann dieser Wert von einer Schwingung zur anderen variieren. Damit ist die Schwingungstemperatur aber noch hinreichend niedrig, um schwach gebundene Komplexe zu stabilisieren, die durch van-der-Waals-Kräfte oder Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten werden. Dies ist eine extrem wichtige Eigenschaft der Überschalldüsenstrahlen, die viele detaillierte spektroskopische Untersuchungen an solchen Spezies erst ermöglicht hat.

4.1.1 Reduktion der Dopplerbreite

Aus der Maxwell-Boltzmannschen Geschwindigkeitsverteilung von Atomen oder Molekülen der molaren Masse M ergibt sich bei einer Temperatur T und einer Eigenfrequenz ν_0 die Dopplerbreite [41] (vgl. auch (2.181) auf Seite 51)

$$\begin{aligned}\Delta\nu_D &= \frac{2\nu_0}{c} \sqrt{\frac{2RT \ln 2}{M}} \\ &= 7.1623 \cdot 10^{-7} \nu_0 \sqrt{\frac{T/\text{K}}{M/(\text{g mol}^{-1})}}.\end{aligned}\tag{4.3}$$

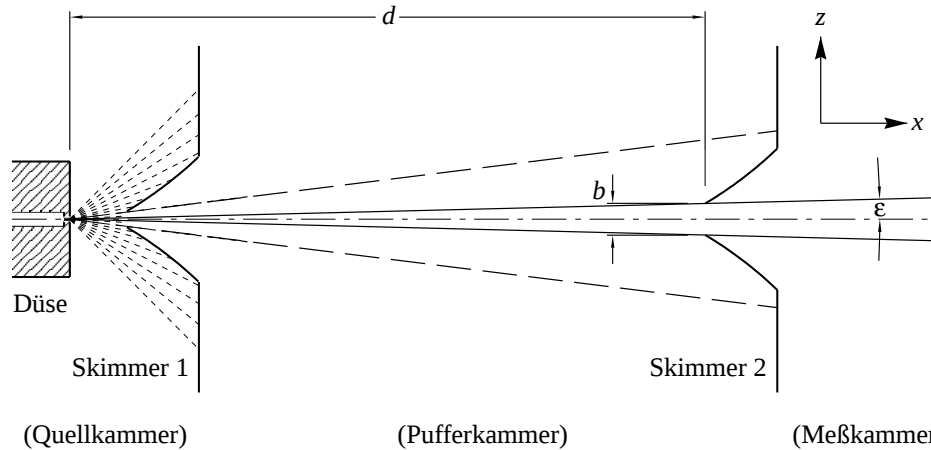


Abb. 4.2: Kollimationsverhältnis des Molekularstrahls. Die z-Richtung ist fünffach überhöht dargestellt.

Da Phenol einen kleinen Dampfdruck besitzt, ist eine Erwärmung des Reservoirs auf etwa 100°C nötig, um eine ausreichende Dichte im Molekularstrahl zu erreichen¹. Dies führt bei einer Wellenlänge von 280 nm ($\nu_0 = 1.07 \cdot 10^{15}\text{ Hz}$) und Verwendung von Argon ($M = 40\text{ g mol}^{-1}$) als Trägergas zu einer Dopplerbreite $\Delta\nu_D$ von 2.3 GHz . Diese wird durch die *Kollimation* des Molekularstrahls im Verhältnis

$$\sin \varepsilon = \frac{v_z}{v} \approx \frac{v_z}{v_x} = \frac{b}{2d} = \tan \varepsilon \quad (4.4)$$

reduziert, wie in Abbildung 4.2 gezeigt ist. Die Geometrie unserer Molekularstrahlapparatur gestattet ein minimales Kollimationsverhältnis von $2.3 \cdot 10^{-3}$ (Seite 99). Dieses verringert die Dopplerbreite in der Meßkammer auf den Wert

$$\Delta\nu_D^* = \Delta\nu_D \sin \varepsilon = 5.3\text{ MHz}.$$

Gleichung (4.3) erklärt, daß Argon im Vergleich zu Helium die Dopplerbreite um den Faktor $\sqrt{\frac{1}{4}}/\sqrt{\frac{1}{40}} = 3.16$ besser reduziert. Auch sind die Stöße mit den Probenmolekülen wegen der größeren Masse des Argons in Hinblick auf die Abkühlung des Molekularstrahls effizienter. Gegen eine Verwendung von Argon spricht in manchen Fällen seine deutlich stärkere Neigung zur Clusterbildung mit den Probenmolekülen, die auf seine höhere Polarisierbarkeit zurückgeht.

Darüberhinaus kann auch die Abbildungsoptik (Abschnitt 4.4.1, Seite 100) zu einer weiteren Senkung der effektiv beobachteten Dopplerbreite beitragen.

4.1.2 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 Darstellung von Molekülkomplexen meistens Dreikörperstöße,

¹Man beachte: Mit zunehmender Temperatur steigt zwar die Konzentration der Moleküle im Molekularstrahl, allerdings bewirkt die thermische Ausdehnung der Edelstahldüse eine Verjüngung ihrer Öffnung, was sich negativ auf die Signalausbeute auswirkt.

um die freiwerdende Bindungsenergie abzuführen. 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 zur Begünstigung der Clusterbildung der Stagnationsdruck p_r möglichst hoch zu wählen ist, die Reservoirtemperatur T_r hingegen niedrig gehalten werden muß. Das endliche Saugvermögen der Pumpe sowie ein geringer Dampfdruck der Probe zwingen hier gewöhnlich zu Kompromissen. Um allein die Abkühlung des Molekularstrahls zu fördern, bietet sich bei kleinem Stagnationsdruck eine Vergrößerung des Düsendurchmessers an.

Neben den Expansionsparametern beeinflusst auch die Form der Düse das Ausmaß der Komplexbildung. Als besonders wirksam bei der Erzeugung von Clustern haben sich konische Düsen erwiesen, die jedoch deutlich aufwendiger in der Herstellung und damit entsprechend teurer als zylindrische Düsen sind.

4.2 Gesamtaufbau

Das verwendete Spektrometer ist im Rahmen der Habilitation von Michael Schmitt [139], der Promotion von Jochen Küpper [94] und dieser Arbeit aufgebaut worden. Ähnliche Spektrometer existieren in den Arbeitsgruppen Meerts [113], Pratt [114], Castellucci [84], Hese [19, 24] und Neusser [69], allerdings unterscheiden sich alle diese Apparaturen in einigen Details. Insbesondere benutzt nur die Arbeitsgruppe Hese einen externen Frequenzverdoppler, wie er in Abschnitt 4.3.3.2 auf Seite 95 beschrieben wird.

Abbildung 4.3 zeigt eine Übersichtsskizze des auf zwei Laborräume verteilten Spektrometers. Die Gesamtapparatur läßt sich in drei Hauptbestandteile gliedern:

- Lasersystem (oben),
- Hochvakuum-Molekularstrahlapparatur (unten rechts) sowie
- Steuerung und Datenerfassung (unten links).

In den folgenden Abschnitten werden diese drei Teilbereiche erläutert.

4.3 Lasersystem

Die Anregung der im Molekularstrahl befindlichen Monomere oder Cluster erfordert eine Quelle schmalbandiger und durchstimmbarer UV-Strahlung. Diese wird durch eine Kombination dreier Geräte erzeugt: Ein Ar^+ -Ionenlaser pumpt einen Ringfarbstofflaser, an den ein weiterer Ringresonator zur Frequenzverdopplung aktiv gekoppelt ist. Zur Bestimmung der Frequenz dienen ein Monochromator, dessen Austrittsspalt durch eine CCD-Kamera ersetzt wurde, eine Iodzelle sowie ein konfokales Interferometer. Eine UV-Linse fokussiert den Output des Frequenzverdopplers in die Molekularstrahlapparatur.

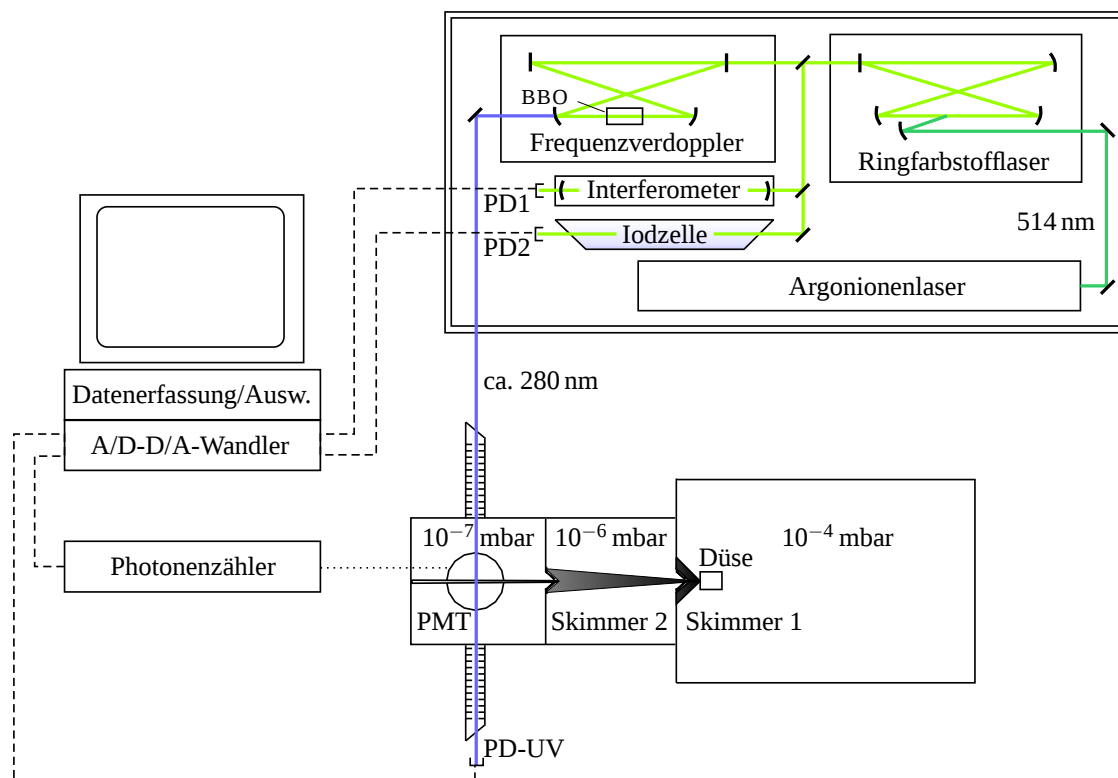


Abb. 4.3: Übersichtsskizze des gesamten Spektrometers. Molekularstrahlapparat und Terminal des Rechners stehen im ersten Raum, Lasersystem und Steuerungs-/Datenerfassungsrechner befinden sich im Nachbarraum.

4.3.1 Lasertisch

Die Laserkomponenten, insbesondere die beiden Ringresonatoren, reagieren empfindlich auf Erschütterungen. Potentiell nachteilig wirken sich die starken Vibrationen der mechanischen Pumpen sowie Gebäudeschwingungen aus. Um diese Störquellen abzuschwächen, ist das komplette Lasersystem in einem von der Molekularstrahlapparat separierten (aber daran angrenzenden) Laborraum untergebracht, und dort auf einem selbstgebauten optischen Tisch aufgestellt.

Dieser Tisch hat einen 1 m hohen Unterbau aus Styroporblöcken. Darauf liegt eine Holzwanne auf, gefüllt mit einer mehrere Zentimeter dicken Quarzsandschicht. In das Sandbad ist eine $2.4\text{ m} \times 1.1\text{ m} \times 0.1\text{ m}$ große und etwa 800 kg schwere Granitplatte eingebettet, auf der sämtliche Lasergeräte sowie optischen Baugruppen zur Frequenzkalibrierung montiert sind. An den Ecken des Holztroges sind — vom Styropor verdeckt — Tischbeine befestigt, die nicht ganz bis auf den Boden reichen. Sie sollen im Falle einer Zerstörung des Unterbaus (bes. durch Lösungsmittel) verhindern, daß der Tisch ins Kippen gerät und seine Aufbauten abrutschen. Der fehlende Bodenkontakt bewahrt vor einer unerwünschten Übertragung der Bodenschwingungen.

Der Styroporkörper dämpft niederfrequente Schwingungen (z.B. Gebäudeschwingungen),

während höherfrequente Schwingungen, unter anderem die Eigenschwingungen der Granitplatte, durch das Sandbad abgeschwächt werden. Die Granitplatte bewirkt aufgrund ihrer großen Masse und der damit verbundenen Trägheit eine zusätzliche Dämpfung. Sie bietet zugleich eine glatte Arbeitsfläche, auf die Aufbauten wie die Laser aufgeklebt werden können. Auf einem Teil ist ein 1.5 mm dickes Stahlblech 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 Markeretalon wichtig ist.

Damit der Laserbetrieb nicht durch aufwirbelnden Sand oder Staub beeinträchtigt wird, ist der Spalt zwischen dem Rand des Holztrogs und der Granitplatte mit Klebeband abgedichtet. Zudem wird der gesamte Aufbau von einer Haube gekapselt. Stahlstreben an den Stirnseiten des Lasertischs tragen einen Deckel aus Spanplatte, an dessen Rändern U-Profilschienen angeschraubt sind. Zehn Plexiglasscheiben, in diese Schienen eingehängt, schließen den Raum über dem Tisch fast nahtlos ab. Ein dreistufiger Kanalluftfilter (Vorfilter, Staubfilter „Varifil“ [Klasse EU-7], Feinstaubfilter „Absolut“ [Klasse EU-13]; Raasch Luftfilter, Solingen) auf dem Deckel der Haube wälzt das darunterliegende Luftvolumen um. Ein kleiner Teil dieser Luft entweicht durch Schlitze an den Unterseiten der Plexiglasfenster und wird durch Umgebungsluft, die über das Grobfilter angesaugt wird, ersetzt. Zwei zusätzliche Kanäle mit gereinigter Luft führen direkt unter die Abdeckungen des Farbstofflasers bzw. des Frequenzverdopplers. Auf diese Weise schafft man für das Lasersystem eine weitgehend staubfreie und von Schallwellen abgekoppelte Umgebung.

4.3.2 Laser

Ein Ringfarbstofflaser (Coherent 899-21), der mit einem Ar^+ -Ionenlaser (Coherent Innova 100) gepumpt wird, erzeugt durchstimmbare, kontinuierliche und schmalbandige Strahlung im sichtbaren Spektralbereich. Detaillierte Informationen zum Aufbau und zur Funktionsweise durchstimmbarer Farbstofflaser dieses Typs findet man in [82]. Als aktives Medium dient eine Lösung von etwa 1 g Laserfarbstoff in 1 l Ethylenglycol². Kollisionen in der Lösung verbreitern die Schwingungs- und Rotationsniveaus innerhalb der elektronischen Zustände der Farbstoffmoleküle derart, daß Absorptions- und Emissionsspektrum praktisch keine Struktur zeigen, wie dies für Flüssigphasenspektren häufig der Fall ist. Daher kann der Laser kontinuierlich über das gesamte Fluoreszenzprofil durchgestimmt werden. Die Profile der hier verwendeten Farbstoffe (Rhodamin 110³ und Rhodamin 6G⁴, siehe Abbildung 4.4) sind bis zu 1850 cm^{-1} (entsprechend etwa 60 nm) breit. Im Zusammenhang mit der dringend erforderlichen starken Fokussierung des Pumpstrahls haben sich Küvetten als ungeeignet erwiesen. Die Farbstofflösung kreuzt den Pumpstrahl daher als freier Jet mit einer Geschwindigkeit von etwa 10 m/s. Dazu wird sie unter einem Druck von 2–4 bar aus einer Schlitzdüse gespritzt, in einem Abflußschlauch aufgefangen und von einer Pumpvorrichtung mit integriertem Filter zirkuliert.

²Der Farbstoff wird zunächst mit Hilfe von Ultraschall in wenig Methanol gelöst, das später verdampft.

³alternativ: Rhodamin 560, o-(6-Amino-3-imino-3H-xanthen-9-yl)-benzoesäure-hydrochlorid

⁴alternativ: Rhodamin 590, o-(6-Ethylamino-3-ethylimino-2,7-dimethyl-3H-xanthen-9-yl)-benzoesäureethyl-ester-hydrochlorid

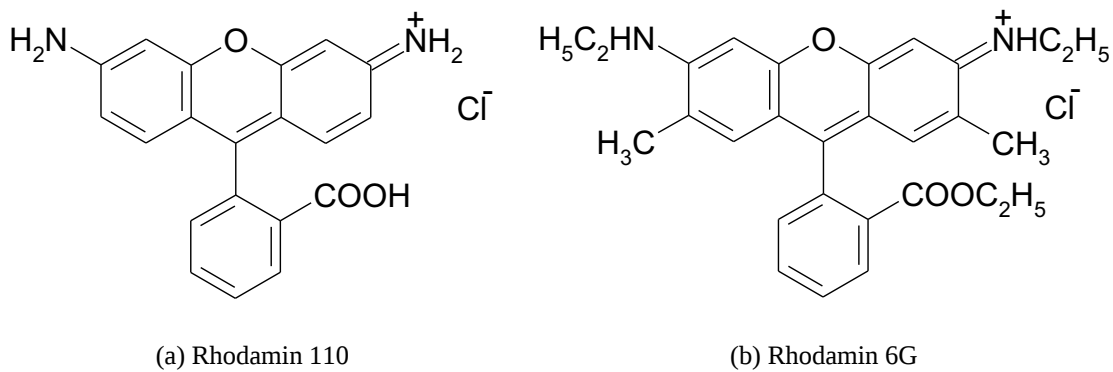


Abb. 4.4: Die verwendeten Laserfarbstoffe Rhodamin 110 und Rhodamin 6G

Der Laserresonator ist als Ring mit einer Doppel-Z-Anordnung (Spiegel M1, M3, M4, M5) ausgeführt. Abbildung 4.5 skizziert den Aufbau. Der Ringresonator bietet im Vergleich zu linearen Resonatoren den Vorteil, daß sich in ihm keine stehende, sondern eine umlaufende Lichtwelle ausbildet. Dies verhindert ein räumliches Lochbrennen, welches in Resonatoren mit stehender Welle zu Multimodenbetrieb und somit zu einer Verbreiterung des Laserlichts führt. Die Faltung des Rings zu einer „Acht“ erleichtert die Justage und hält den Resonator kompakt.

Durch eine *optische Diode* wird die unerwünschte Umlaufrichtung („Rückwärtswelle“) gegenüber der gewünschten („Vorwärtswelle“ $M4 \rightarrow M5 \rightarrow M1 \rightarrow M3 \rightarrow M4$) benachteiligt und effektiv diskriminiert. Die Funktionsweise der optischen Diode, Abbildung 4.6, beruht auf dem Zusammenspiel der *optischen Aktivität* eines Quarzplättchens und dem *magnetooptischen Faraday-Effekt* eines Glashombus in einem Magnetfeld. Die Polarisationssebene linear polarisierten Lichts wird bei Durchgang durch einen in einem Magnetfeld befindlichen Stoff gedreht (Faraday-Effekt [126]). Der Drehsinn der Faraday-Rotation hängt nur von der Magnetfeldrichtung ab und **nicht** — wie etwa bei der optischen Aktivität — von der Ausbreitungsrichtung des Lichtes. Während sich die durch das optisch aktive Plättchen und den Faraday-Rotator erzeugten Drehungen der Polarisationssebene für die Vorwärtswelle exakt kompensieren, erfährt die Rückwärtswelle eine additive Drehung und anschließende Reflexionsverluste an den Brewsterflächen der übrigen optischen Komponenten, vgl. Abbildung 4.6.

Die Wellenlänge der Laserstrahlung wird durch eine Reihe von Filtern selektiert, welche die konstruktive Interferenz zwischen einem Strahl und einem weiteren, der um ein ganzzahliges Vielfaches n der Wellenlänge verzögert wird, zur Erzeugung eines Transmissionspeaks ausnutzen. Jedes n kennzeichnet eine *Transmissionsordnung*; der Frequenzabstand zwischen den Peaks benachbarter Ordnung heißt *freier Spektralbereich* (*free spectral range*, FSR), und unter der *Bandbreite* eines Transmissionspeaks versteht man seine volle Halbwertsbreite (*full width at half maximum*, FWHM). Das Verhältnis von freiem Spektralbereich zu Halbwertsbreite nennt man *Finesse* F^* [41],

$$F^* = \frac{\text{FSR}}{\text{FWHM}}. \quad (4.5)$$

Die primäre Eingrenzung der Wellenlänge erfolgt natürlich noch vor diesem Filterstapel durch das Verstärkungsprofil des Farbstoffs selbst (s.o.), mit einer Breite von etwa $2 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$.

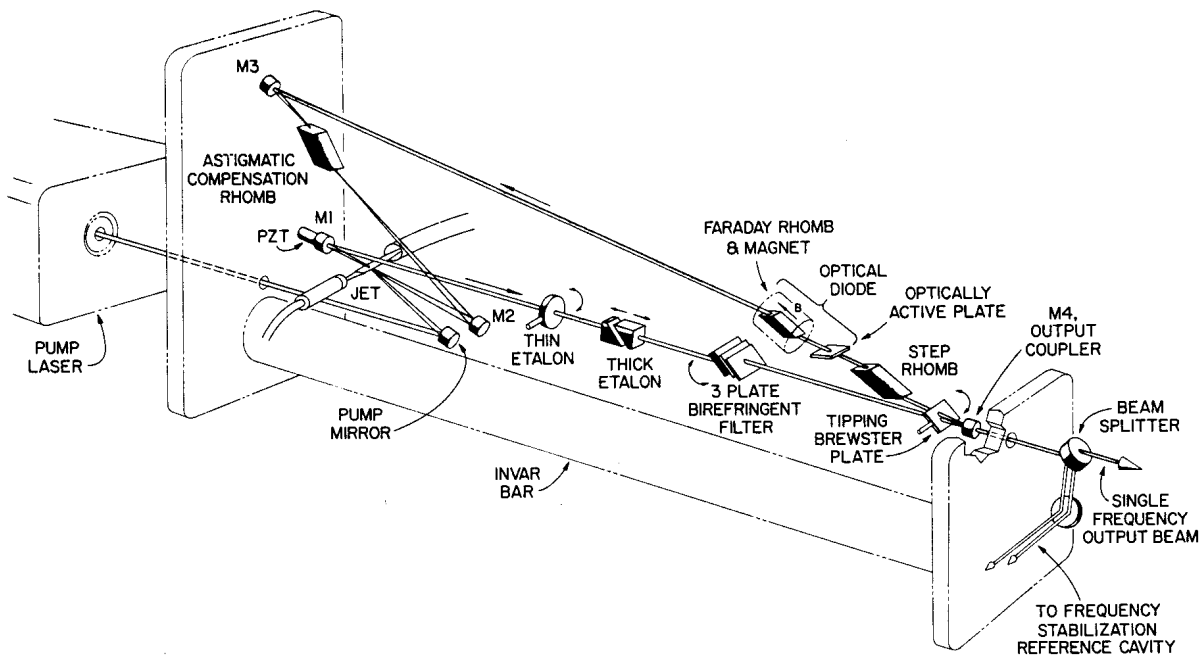


Abb. 4.5: Schematischer Aufbau des Farbstoffringlasers (nach [82])

Damit die resonatorinternen Verluste minimal bleiben, ist die Halbwertsbreite einer jeden Filterkomponente so eng gehalten, daß diese nur eine Ordnung des nächst feineren Elementes herausgreift. Eine beträchtliche Rolle spielt dabei das als *spektrale Verdichtung* bezeichnete Phänomen, daß sich die Bandbreite des Outputs auf einen winzigen Bruchteil reduzieren läßt, während die Ausgangsleistung auf gerade einmal 50–70 % des ursprünglichen Wertes sinkt. Die Filterkombination muß einen enormen Bereich überspannen und aus über dreihunderttausend(!) Moden eine einzige auswählen.

Das breitbandigste optische Element ist ein doppelbrechendes Filter (*birefringent filter*, BRF), das eine *intracavity*-Bandbreite von 56 cm^{-1} und einen FSR von $3 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ besitzt, so daß seine sechste Ordnung in den Bereich starker Laseremission fällt⁵. Eine Einheit aus zwei Etalons mit sehr niedrigem Reflexionsvermögen (*intracavity assembly*, ICA), zusammen-

⁵ $18\,000 \text{ cm}^{-1} \cong 556 \text{ nm}$

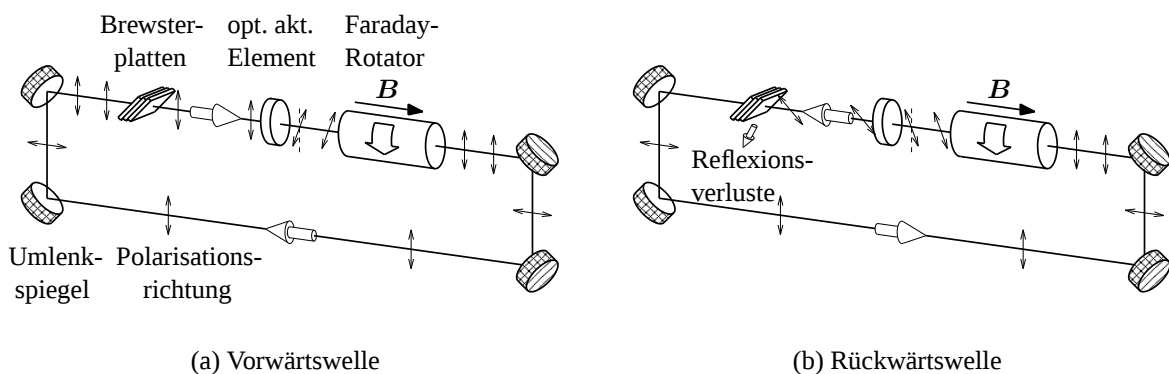


Abb. 4.6: Wirkungsweise der optischen Diode im Ringfarbstofflaser (nach [32])

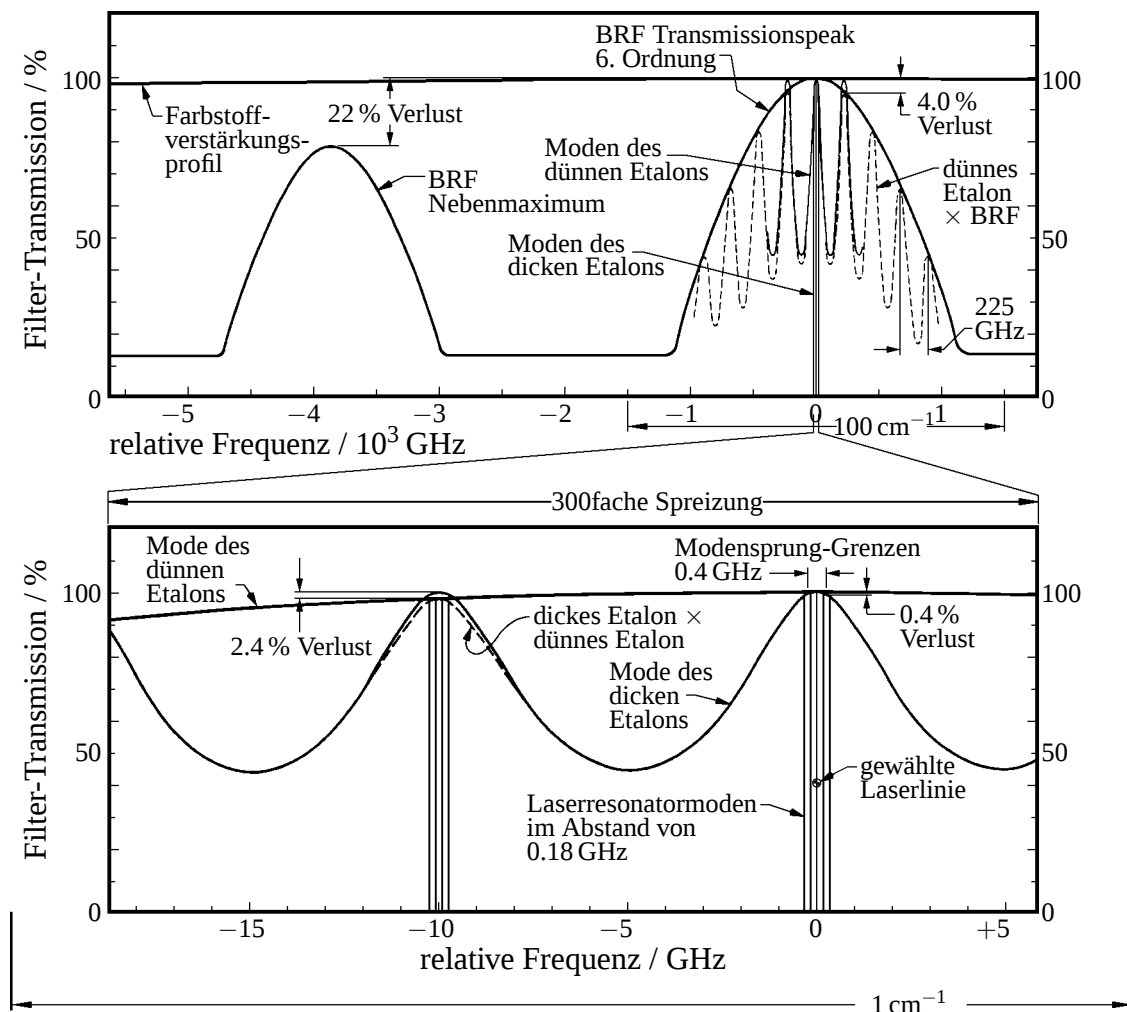


Abb. 4.7: Modenselektion im Ringfarbstofflaser: sukzessive Einengung durch verschiedene optische Bauelemente (nach [82])

gesetzt aus einem 0.5 mm „dünnen“ Etalon mit 7.5 cm^{-1} (225 GHz) FSR und einem 10 mm „dicken“ Etalon mit 0.33 cm^{-1} (10 GHz) FSR, engt den spektralen Bereich schließlich so weit ein, daß nur noch eine einzige longitudinale Resonatormode über die Laserschwelle gelangt (siehe Abbildung 4.7). Das dicke Etalon besteht in Wirklichkeit aus zwei Prismen mit parallelen Brewsterflächen, die durch eine dünne Luftschicht getrennt sind. Dadurch kann seine Dicke mittels piezoelektrischer Translation eines Prismas feinabgestimmt werden. Aufgrund geringerer Verluste ist die Kombination zweier Etalons niedriger Finesse einem einzelnen Etalon hoher Finesse vorzuziehen.

Nach Justierung der Filterkomponenten schwingt der Laser auf einer einzigen Mode. Benachbarte Resonatormoden befinden sich im Abstand von $180 \text{ MHz} = c/P$, entsprechend einem Ringumfang P von knapp 1.7 m . Durch Variation dieser Länge kann die Frequenz verändert werden. Dazu wird ein dünnes Plättchen (*galvo plate*), das unmittelbar vor dem Auskoppelspiegel M4 angebracht ist und von beiden Strahlen durchquert wird, um $\pm 2^\circ$ aus dem Brewsterwinkel heraus verkippt. Dies bringt bei nur geringen Reflexionsverlusten eine Längenänderung

von 120 μm , genug, um ohne Unterbrechung bis zu 30 GHz abzufahren. Das dünne Etalon muß dabei mit durchgestimmt werden. Das dicke Etalon wird über einen Regelkreis angepaßt.

Neben dem eigentlichen Laserresonator besitzt der 899-21 noch ein temperaturstabilisiertes lineares Interferometer (Referenzetalon). Geringfügige Anteile des durch M4 ausgekoppelten Laserlichts werden mit einem Strahlteiler durch dieses Etalon auf eine Photodiode (PD2) bzw. durch einen Abschwächer auf eine weitere Photodiode (PD1) gelenkt. Die Änderung der Intensitätsdifferenzen zwischen PD1 und PD2 werden als Fehlersignal verwendet, und die Länge des Laserresonators wird über die Galvoplatte und den Piezo-Kristall hinter M3 so angepaßt, daß dieses Fehlersignal wieder null wird.

Um den Laser in der Frequenz durchzustimmen, wird nun die optische Länge im Referenzetalon durch Drehung der dort angebrachten Galvoplatte 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 0.5–1.0 W Lichtleistung mit einer Frequenzbreite von circa 500 kHz erreicht.

4.3.3 Frequenzverdopplung

4.3.3.1 Allgemeines

Die *Frequenzverdopplung* (Erzeugung der zweiten Harmonischen, *second harmonic generation*, SHG) ist ein Phänomen der *nichtlinearen Optik* [41, 126]. Fällt eine elektromagnetische Welle $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos(\omega t - kz)$ mit der Kreisfrequenz $\omega = 2\pi\nu$ und dem Betrag k des Wellenvektors $\mathbf{k}$ in z -Richtung auf ein dielektrisches Medium, so induziert sie dort in den Atomen bzw. Molekülen durch Ladungsverschiebung elektrische Dipolmomente $\mathbf{p}(\mathbf{E})$, deren Vektorsumme pro Volumeneinheit als *dielektrische Polarisation* $\mathbf{P}(\mathbf{E})$ bezeichnet wird. Diese läßt sich in eine Potenzreihe der elektrischen Feldstärke $\mathbf{E}$ entwickeln:

$$\mathbf{P}(\mathbf{E}) = \epsilon_0 \left(\chi^{(1)} \mathbf{E} + \chi^{(2)} \mathbf{E}^2 + \chi^{(3)} \mathbf{E}^3 + \dots \right). \quad (4.6)$$

$\epsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$ ist die elektrische Feldkonstante des Vakuums, $\chi^{(i)}$ die *Suszeptibilität* i -ter Ordnung. Der zweite Summand in (4.6) beschreibt die quadratische Nichtlinearität

$$\mathbf{P}^{(2)} = \epsilon_0 \chi^{(2)} \mathbf{E}^2, \quad (4.7)$$

die für die Frequenzverdopplung in anisotropen Materialien, z.B. Kristallen ohne Punktsymmetrie, verantwortlich ist. Formuliert man das E -Feld der anregenden Lichtwelle als

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos \omega t \quad (4.8)$$

und setzt diesen Ausdruck in (4.7) ein, so erhält man unter Ausnutzung des Additionstheorems $\cos^2 x = \frac{1}{2}(1 + \cos 2x)$

$$\mathbf{P}^{(2)} = \frac{1}{2} \epsilon_0 \chi^{(2)} \mathbf{E}_0^2 + \frac{1}{2} \epsilon_0 \chi^{(2)} \mathbf{E}_0^2 \cos 2\omega t. \quad (4.9)$$

Die von der Primärwelle angeregten Dipole erzeugen auch elektromagnetische Strahlung der Frequenz $2\omega = 2\pi \cdot 2\nu$ (zweiter Summand in (4.9)). Diese tritt gemeinsam mit der (i.a. viel

stärkeren) Strahlung der Grundfrequenz ν , die von der linearen Wechselwirkung stammt, aus dem Medium aus.

Konstruktive Interferenz aller Teilwellen der Frequenz 2ω ist nur dann gegeben, wenn sich Grund- und Oberwelle in dem nichtlinearen Medium mit der gleichen Phasengeschwindigkeit ausbreiten, also $c_{2\omega} = c_{\omega}$. In einem doppelbrechenden Kristall hängt die Brechzahl n^{ao} des außerordentlichen Strahls von seiner Richtung relativ zur optischen Achse des Kristalls ab. *Phasenanpassung (phase matching)* erreicht man dann z.B. durch Drehung des Kristalls in eine Richtung, für die $c_{2\omega}^{ao} = c_{\omega}^o$ gilt. Da der Brechungsindex auch eine Funktion der Temperatur ist, muß diese sehr genau konstant gehalten werden; alternativ kann man die Phasenanpassungsbedingung aber auch gerade durch kontrolliertes Heizen des Kristalls erfüllen.

Da die Intensität der Oberwelle $I_{2\omega}$ dem Quadrat der Grundwellenintensität proportional ist⁶,

$$I_{2\omega} \propto I_{\omega}^2 = \left(\frac{P}{A} \right)^2, \quad (4.10)$$

läßt sich ein hoher Umwandlungsgrad $I_{2\omega}/I_{\omega}$ mittels Fokussierung des Laserstrahls auf eine kleine Fläche A sowie durch eine hohe Laserleistung P (vorzugsweise im gepulsten Betrieb) erzielen. Um mit Dauerstrichleistungen im mW-Bereich arbeiten zu können, wird die Intensität der erzeugenden Welle durch Resonanzüberhöhung in Stehwellen- oder Ringresonatoren angehoben, wie im folgenden geschildert.

4.3.3.2 Verdopplungsresonator

Das vom Farbstofflaser ausgesandte sichtbare Licht wird zur Frequenzverdopplung in einen weiteren Ringresonator (LAS Wavetrain) eingekoppelt, dessen Aufbau in Abbildung 4.8 gezeigt ist.

Als erstes passiert das Licht einen Polarisationsdreher, der die vertikale Polarisation des Lasers nahezu in die horizontale Vorzugspolarisationsrichtung des Verdopplerresonators überführt. Eine geringfügige Abweichung von der Horizontalen ist zur Erzeugung des Stabilisierungssignals (s.u.) erforderlich. Eine sphärische Linse paßt das Strahlprofil der Eingangsstrahlung an das vom Resonator reproduzierbare Profil an (*mode matching*). Zwei Umlenkspiegel gewährleisten eine variable Positionierbarkeit der gesamten Verdopplereinheit. Außerdem kann durch sie die eingekoppelte Strahlrichtung empfindlich eingestellt werden, so daß die Anregung höherer transversaler Moden unterdrückt wird.

Die Spiegel M1 bis M4 bilden einen Ringresonator in waagerechter Doppel-Z-Anordnung. Der ebene Einkoppelspiegel M4 hat die Aufgabe, Licht in den Resonator zu transmittieren, aber umlaufendes Licht im Resonator zu reflektieren. Dazu besitzt er auf der Innen(d.h. Resonator)seite eine hochreflektierende dielektrische Schicht, während die Außenseite antireflexbeschichtet ist. Zunächst reflektiert er fast alles eingestrahlte Licht. Wenn dieses jedoch mit der im Resonator umlaufenden Welle in Resonanz ist, wird der Einkoppelspiegel für die eingestrahlte Welle transparent. Der sphärische *Tweeterspiegel* M1 ist auf einem Piezokristall montiert.

⁶Allgemein gilt $I \propto E^2$

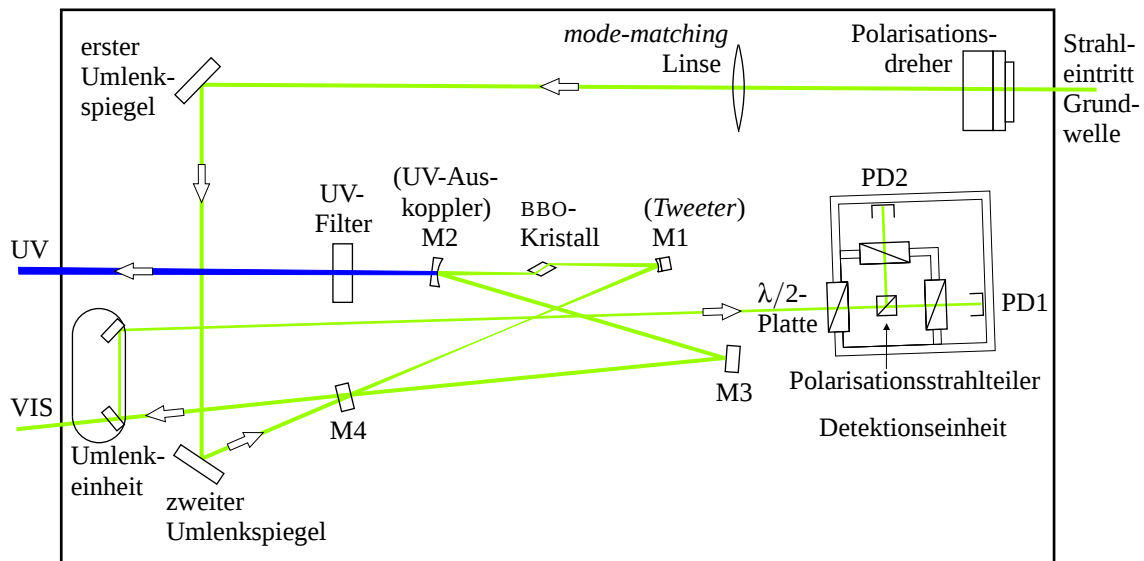


Abb. 4.8: Schematischer Aufbau des Resonators zur Frequenzverdopplung (nach [100])

Dieser ermöglicht eine kontrollierte Translation des Spiegels im nm-Bereich und bildet damit das Stellelement im Regelkreis zur Stabilisierung und Nachführung der Resonatorlänge. Der UV-Auskoppler M2, ebenfalls ein sphärischer Spiegel, hat eine dielektrische Beschichtung, die hochreflektierend für die Grundwelle, aber hochdurchlässig für die Oberwelle ist. Der Planspiegel M3 schließt den Resonatorring.

Zentraler Baustein der Frequenzverdopplung ist ein Kristall aus Beta-Bariumborat (β -Ba[BO₂]₂, BBO 1), der in *einem* Fokus des Resonators — zwischen M1 und M2 — angebracht ist. Er kann in Strahlrichtung und senrecht dazu verschoben werden, um Strahltille und Kristallmitte in Deckung zu bringen. Die exakte Einstellung des Phasenanpassungswinkels erfolgt durch Drehung um die zur Strahlrichtung im Kristall senkrechte Achse. Der BBO-Kristall ist im Brewsterwinkel für die Grundwelle geschnitten. Innerhalb eines durchstimmbaren Frequenzintervalls des Farbstofflasers von 30 GHz Breite (60 GHz im UV) braucht der Phasenanpassungswinkel nicht verändert zu werden. Das erzeugte UV-Licht wird durch Spiegel M2 ausgekoppelt. Dieser Spiegel vermag die Transmission von Grundwellenstrahlung aufgrund der hohen im Resonator umlaufenden Leistung nicht vollständig zu unterdrücken. Die Abtrennung der Grundwelle wird daher durch eine hinter dem UV-Auskoppler aufgestellte Platte mit der gleichen dielektrischen Beschichtung bewerkstelligt.

Für einen effizienten Betrieb der Verdopplungseinheit muß ihre Resonatorlänge kontinuierlich auf ein Vielfaches der vom Laser durchgefahrenen Wellenlänge stabilisiert werden. Das zur Verstellung des Tweeterspiegels M1 benötigte Fehlersignal wird nach der Methode von Hänsch und Couillaud [62] gewonnen. Am Einkoppelspiegel M4 überlagert sich die Reflexion der eingekoppelten Welle mit dem aus dem Resonator austretenden Licht der Fundamentallwellenlänge. Die Brewsterflächen des BBO-Kristalls legen die Horizontale als verlustärmste

Polarisationsrichtung im Resonator fest. Die $\vec{E}$ -Feldrichtung der eingestrahlten Welle wird mit Hilfe des Polarisationsdrehers (s.o.) leicht gegenüber dieser Vorzugsrichtung geneigt, so daß sie auch eine parallel zu den Brewsterflächen schwingende Komponente erhält. Letztere erleidet im Ring einen größeren Verlust als die senkrecht dazu polarisierte. Im Ergebnis ist die Polarisationsrichtung des von M4 nach außen transmittierten Strahls gegenüber der der reflektierten Einkoppelwelle leicht verdreht. Der Phasenunterschied der beiden Wellen ist ein Maß für die erforderliche Längenkorrektur des Rings. Die überlagerte Welle ist — je nach Phasendifferenz links- oder rechtsdrehend — elliptisch polarisiert.

Diese Welle wird von einer Umlenkvorrichtung aus einer Glasplatte als Strahlteiler und einem Spiegel in die Detektionseinheit geführt. Eine $\lambda/4$ -Platte wandelt das elliptisch polarisierte Licht in linear polarisiertes Licht um, dessen Polarisationsrichtung von der Phasendifferenz abhängt. Mit einem Polarisations-Strahlteilerwürfel wird das Licht in zueinander senkrechte Komponenten zerlegt, deren Intensitäten von den Photodioden PD1 und PD2 gemessen werden. Individuelle Polarisatoren schwächen die beiden Teilstrahlen so ab, daß bei Resonanz von Farbstofflaser und Verdoppler die gemessenen Intensitäten gleich groß sind. Eine Differenzspannung zwischen PD1 und PD2 vermittelt dann die Information über die Phasenverschiebung und damit über die Verstimmung der Ringlänge. Die Regelelektronik generiert daraus das Hochspannungs-Korrektursignal für den Piezokristall, auf den der Tweeterspiegel M1 aufgeklebt ist.

Die für einen vollen Scan des Lasers notwendige Änderung der Doppler-Ringlänge ist größer als der Verstellweg des Piezokristalls an M1. Das elektronische Regelgerät reagiert mit einem Resetsignal, wenn die Hochspannung am Tweeter gewisse Werte über- oder unterschreitet. Anschließend wird die Ringlänge auf der benachbarten Resonatormode stabilisiert und nachgeführt. Der Modensprung ist an dem Umschalten der Hochspannungs-LED-Anzeige am Steuergerät erkennbar und fällt auch gelegentlich im Meßsignal auf.

Üblicherweise stellt sich eine Resonanzüberhöhung des Laserlichts im Verdopplerresonator von 40–80 ein. Auf diese Weise können bis zu 50 mW UV-Licht erzeugt werden. Das entspricht einer Konversionseffizienz von etwa 5 %. Die Linienbreite des UV-Lichts beträgt etwa 1 MHz.

Der austretende UV-Strahl ist sehr divergent und stark astigmatisch, 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 zur Strahltaille im BBO-Kristall des Frequenzverdopplungsresonators läßt sich das UV-Licht weich in die Molekularstrahlapparatur fokussieren.

4.4 Molekularstrahlapparatur

Die Apparatur zur Erzeugung und Kollimierung des Molekularstrahls ist in Abbildung 4.9 gezeigt. Sie besteht aus drei zylindrischen Kammern („Tonnen“) aus Edelstahl (Schiffer Metall- und Vakuumtechnik, Jülich-Koslar), die mit Klammerflanschen aneinander befestigt und innen jeweils nur durch einen Skimmer (Beam Dynamics, Eden Prairie, MN, USA; siehe auch Abbildung 4.1 auf Seite 86) miteinander verbunden sind. Eine spezielle Behandlung des Stahl-

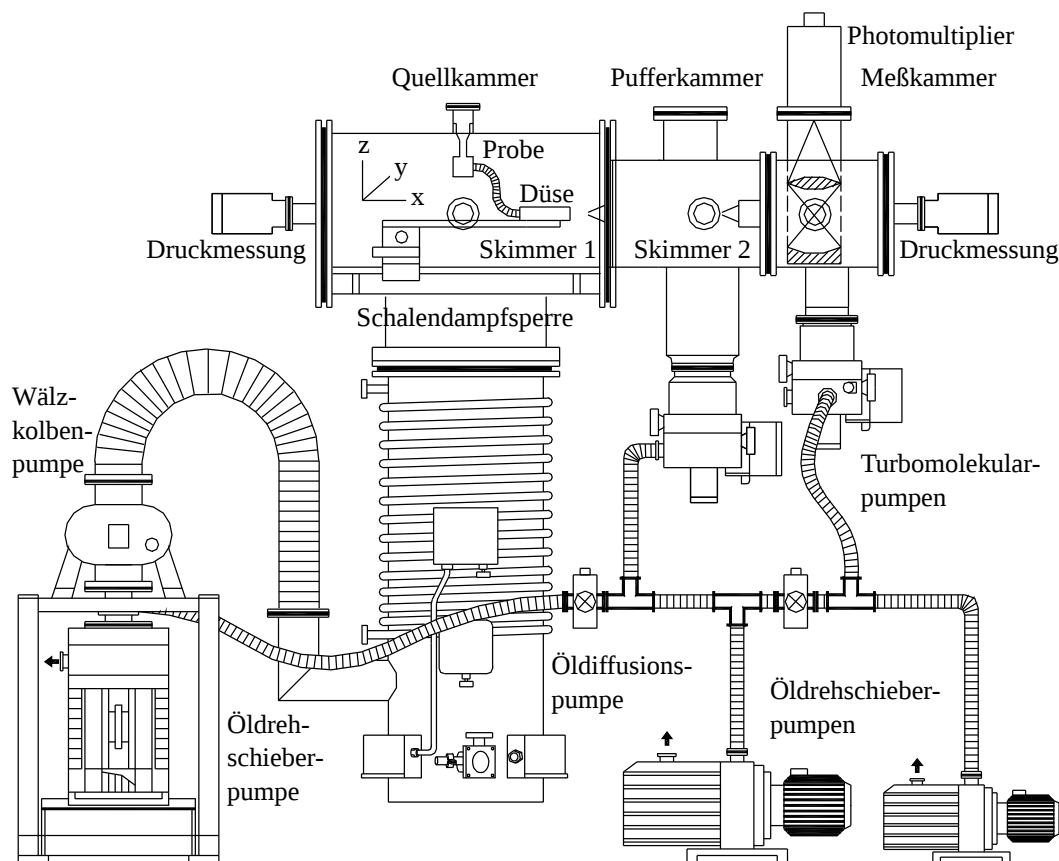


Abb. 4.9: Schematische Übersicht des Aufbaus der Molekularstrahlapparatur

blechs mit Glasperlen verringert seine Oberfläche und beschleunigt dadurch das Erreichen des Enddrucks. Die größte Kammer, die der Erzeugung des Molekularstrahls dient (*Quellkammer*, DN 400 ISO K), ist fest auf einem Winkelstahlgestell mit den Maßen ($L \times B \times H$) $2.2\text{ m} \times 0.9\text{ m} \times 1.4\text{ m}$ montiert. Die beiden kleineren Kammern (*Puffer-* bzw. *Meßkammer*, DN 250 ISO K) liegen auf rollbaren Unterbauten auf, mit denen sie nach Belüftung und Lösen der Flanschverbindungen in Längs-(d.h. Molekularstrahl-)richtung verschoben werden können. Dadurch sind sämtliche Innenräume bei Bedarf für Arbeiten an der geöffneten Apparatur leicht zugänglich. U-Proflschienen verhindern ein seitliches Abrutschen der Rollträger vom großen Gestell⁷.

In der Quellkammer befindet sich die Probenvorlage, die von oben durch die Stagnationsgaszuleitung befüllt werden kann, ohne daß man dazu die Kammer öffnen muß. Sie ist über einen Wellschlauch mit der Düse verbunden, durch die das Gas ins Vakuum expandiert wird. Probenvorlage, Düsenzuleitung und Düse können unabhängig voneinander mit Heizwiderständen bis auf 200°C geheizt werden, die jeweiligen Temperaturen werden über Thermoelemente gemessen und die Heizung entsprechend geregelt (Eigenbau Klaus Kelbert). Zur kontrollierten Zugabe von leichtflüchtigen Substanzen ist eine weitere Probenvorlage mit einem einfachen Mischsystem vorgeschaltet. Diese externe Vorlage kann mit einem geregelten Peltierelement

⁷Die Gestelle sind der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet.

auf bis zu -30°C gekühlt werden (ebenfalls Eigenbau).

Die eigentliche Molekularstrahldüse befindet sich in einem Edelstahlzylinder von je 20 mm Länge und Durchmesser (*Düsenkopf*), dessen Längsachse im Anschluß an eine mechanische Bohrung (2 mm) ein lasergebohrtes Düsenloch aufweist (RJ Lasertechnik, Übach-Palenberg). Dieser Düsenkopf wird in eine Halterung eingeschraubt und kann leicht gegen andere Düsen ausgetauscht werden. Zum Zeitpunkt der Messungen am Phenol(CH_3OH)₁-Cluster standen zylindrische Düsen mit Nenndurchmessern von 30, 50, 100 und 150 μm zur Verfügung. Eine Überprüfung durch ein Mikroskop mit geeichter Längenskala hat ergeben, daß die tatsächlichen Durchmesser durchweg 10 bis 20 μm größer sind. Später wurden auch Düsen mit größeren Durchmessern (200, 250 μm) sowie solche mit konischem Schacht angeschafft, um die Bedingungen für die Clusterbildung zu optimieren. Der Öffnungswinkel der konischen Düsen beträgt 30° . Die Düse kann über zwei Schrittmotoren (isel 473 020, 55 Ncm; isel automation, Eiterfeld) computergesteuert in x- und y-Richtung (vgl. Abb. 4.9) verschoben werden. Jeder Motor wird über eine Leistungskarte (isel UMS 2N) getrieben, diese sind in einem 19"-Rack zu einem CNC-Controller (isel C10) zusammengeschlossen. Diesem Controller werden die Einzelschritte der Motoren per TTL-Puls übermittelt (siehe [94], S. 86). Entlang der Molekularstrahlrichtung wird die Düse manuell bei geöffneter Kammer justiert.

Der weitaus größte Teil des expandierten Gases wird bereits etwa 2 cm hinter der Düse durch einen Skimmer mit einer Öffnung von 1 mm abgeschält. Aufgabe dieses ersten Skimmers ist es, den Molekularstrahl über eine längere Distanz aufrechtzuerhalten. Die zweite Kammer dient als reine Flugstrecke, an deren Ende der Molekularstrahl ein weiteres Mal geskimmt wird. Der zweite Skimmer sitzt auf der Stirnfläche eines Hohlzylinders mit durchgehendem Außengewinde, der einen variablen Abstand zum ersten Skimmer zwischen 11 und 18(20) cm gestattet. Bringt man den Skimmer vorne an, erzielt man eine höhere Transmission und damit mehr Fluoreszenzsignal, allerdings auf Kosten einer größeren Dopplerbreite. Schrauben des Skimmers nach hinten verringert umgekehrt nicht nur die Dopplerbreite, sondern auch Transmission und Signalintensität. In jedem Fall ist es bei den gegebenen Abmessungen der zweite Skimmer, der für ein niedriges Kollimationsverhältnis sorgt (siehe Gleichung (4.4) und Abbildung 4.2). Für den zweiten Skimmer stehen unterschiedliche Größen (1, 2 und 3 mm) bereit. Damit sind wir in der Lage, ein Kollimationsverhältnis zwischen $2.3 \cdot 10^{-3}$ und $11.5 \cdot 10^{-3}$ einzustellen, während der erste Skimmer nur eine Kollimation im Verhältnis $25 \cdot 10^{-3}$ bewirkt.

In der dritten Kammer wird der Molekularstrahl 33,5 cm hinter der Öffnung des ersten Skimmers (ca. 35–36 cm hinter der Expansionsdüse) in der dazu senkrechten Horizontalrichtung mit dem Laserlicht gekreuzt. Um Streulichteinflüsse von außerhalb der Apparatur zu vermeiden, sind auf beiden Seiten der Meßkammer 40 cm lange *Lichtbaffle* mit Brewsterfenstern angebracht, durch die der Laser in die Kammer eingestrahlt wird und auf der gegenüberliegenden Seite wieder austritt.

4.4.1 Abbildungsoptik

Senkrecht zu Molekularstrahl und Laserstrahl, d.h. in vertikaler Richtung, wird ein möglichst großer Anteil des Fluoreszenzlichts durch eine Kombination aus Spiegel und Linsen (Abbildung 4.10) auf das Eintrittsfenster eines *Photomultipliers* (Thorn EMI 9863QB) abgebildet. Die nach unten abgestrahlte Fluoreszenz wird von einem sphärischen Spiegel reflektiert, während das nach oben scheinende Licht — direkte Fluoreszenz und das vom Spiegel zurückgeworfene Licht — mit zwei Linsen auf den Photomultiplier (Sekundärelektronenvervielfacher, SEV) abgebildet wird. Ein Planfenster schließt den evakuierten Teil der Abbildungsoptik gegen den Außenbereich ab. Zwischen diesem Fenster und dem Eintrittsfenster des Photomultipliers liegt der Fokus der oberen (Plankonvex)Linse. Genau dort ist eine Irisblende angebracht, mit deren Hilfe man die Dopplerbreite nochmals reduzieren kann — wiederum auf Kosten der Lichtintensität.

Das Fenster und die beiden Linsen bestehen aus Suprasil I und sind beidseitig antireflexbeschichtet für $\lambda = 280 \text{ nm} / 0^\circ$. Auf diese Wellenlänge beziehen sich auch die in der Abbildung angegebenen Brennweiten f . Bei dem größtmöglichen Öffnungsverhältnis $D/f = 1$ — $D = 50 \text{ mm}$ ist der Linsendurchmesser — ergibt sich

$$\theta = \arctan\left(\frac{D}{2f}\right) = 26.6^\circ, \quad (4.11)$$

und der erfaßte Raumwinkelanteil ist gleich

$$\frac{\Omega}{4\pi} = \frac{1 - \cos \theta}{2} = 0.053. \quad (4.12)$$

Der tatsächliche Wert liegt noch niedriger, da die Linsenhalterungen die abbildenden Flächen beschneiden. Der Abdeckung eines größeren Raumwinkels Ω stehen folgende Hindernisse im Wege:

- Die Photokathode des SEV kann nicht beliebig nah an das Fluoreszenzvolumen herangeführt werden, daher muß über eine Spiegel-/Linsenkombination abgebildet werden.

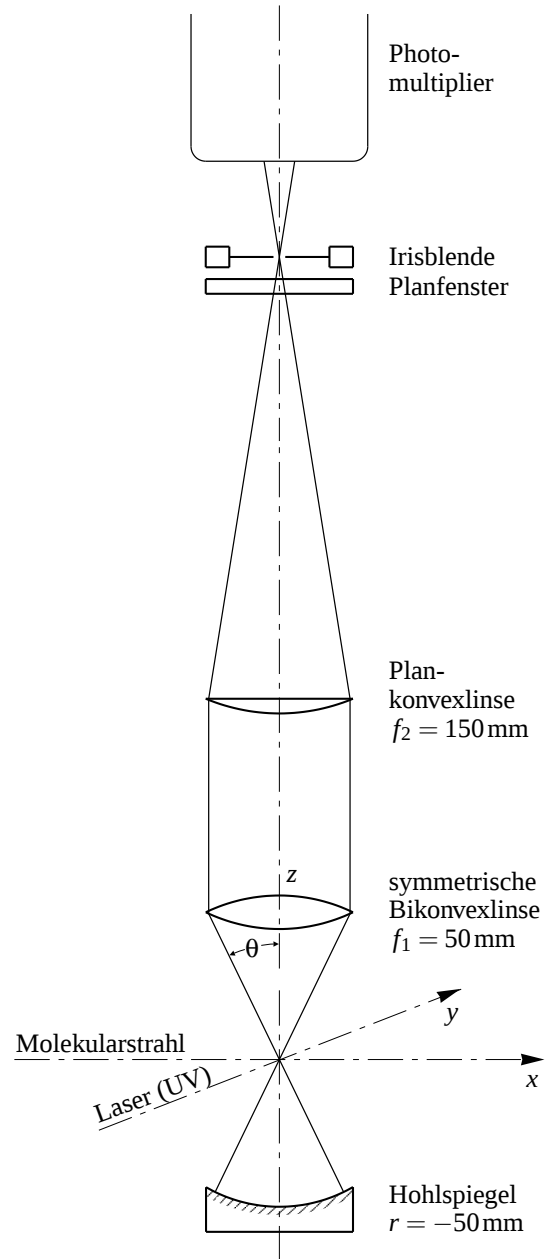


Abb. 4.10: Abbildungsoptik

- Ein größeres Öffnungsverhältnis als Eins ist dabei nicht realisierbar.
- Ferner müssen Molekularstrahl und Laserstrahl die Abbildungsoptik ungehindert passieren können, und auch die Volumina zwischen den Optiken müssen sich leicht abpumpen lassen.

Der Abbildungsmaßstab M beträgt

$$M = \frac{f_2}{f_1} = 3, \quad (4.13)$$

die Kathode des Photomultipliers hat eine Fläche von $2 \times 2 \text{ mm}^2$. Diese Daten unterstreichen die Notwendigkeit einer guten Fokussierung des UV-Strahls, will man nicht kostbare Fluoreszenzanteile verschenken. Einer zu starken Fokussierung widerspricht allerdings der damit verbundene Anstieg der Flugzeitverbreiterung. Die vergrößernde Abbildung wurde in Kauf genommen, um die zweite Linse dicht an die erste heranzuführen zu können und damit die Auswirkungen einer Fehljustierung der ersten Linse in Grenzen zu halten.

Die Halterungen des Spiegels und der beiden Linsen der Abbildungsoptik sind eingeschraubt in ein geschwärztes Metallrohr (schwarzvernickeltes Messing) mit Schlitten in Längsrichtung, die den Molekular- und den Laserstrahl passieren lassen sowie eine Evakuierung der Zwischenräume und nicht zuletzt eine exakte und stabile Positionierung der Optiken erlauben.

Die Betriebstemperatur des Photomultipliers beträgt -30°C . Die niedrige Temperatur, mittels Peltierkühlung erreicht, senkt die thermische Emission der Kathode/Dynoden. Das Eintrittsfenster wird dagegen auf etwa 30°C erwärmt, um die Kondensation von Luftfeuchtigkeit zu verhindern.

4.4.2 Vakuumpumpen

Die drei Kammern der Molekularstrahlapparatur werden differentiell evakuiert. Die Quellschleife, in der naturgemäß die größte Gasmenge anfällt, ist mit einer Öldiffusionspumpe mit 8000 l/s Saugvermögen⁸ (Leybold DI 8000) ausgestattet. Eine wassergekühlte Schalendampfsperre (*baffle*, Pfeiffer BFA 400 W) unterbindet bei vertretbarer Einbuße an Saugleistung weitgehend die Verschmutzung der Kammer durch aufsteigendes Öl. Das Vorvakuum wird von einer Wälzkolbenpumpe (Saskia/Ilmvac RPS 250, $S = 250 \text{ m}^3/\text{h}$) erzeugt, der zwei Öldrehschieberpumpen (Leybold Trivac D65B, $S = 65 \text{ m}^3/\text{h}$ sowie Alcatel 2063CP+, $S = 65 \text{ m}^3/\text{h}$) parallel vorgeschaltet sind.

Die Pufferkammer wird durch eine Turbomolekularpumpe (Leybold Turbovac 361, $S = 400 \text{ l/s}$ ⁹) evakuiert. Eine weitere Turbomolekularpumpe (Leybold Turbovac 360, $S = 345 \text{ l/s}$ ⁹) pumpt die Meßkammer und wird von einer mit flüssigem Stickstoff gefüllten Kugeltiefkühlfalle unterstützt. Die dazugehörigen Vorpumpen sind zweistufige Drehschieberpumpen (Leybold Trivac D16B [$S = 16.5 \text{ m}^3/\text{h}$] bzw. Leybold Trivac D4B [$S = 4.2 \text{ m}^3/\text{h}$]).

⁸Die angegebenen Saugvermögen S beziehen sich auf N_2 . Zur Umrechnung: $100 \text{ l/s} = 360 \text{ m}^3/\text{h}$, $100 \text{ m}^3/\text{h} = 27.8 \text{ l/s}$.

⁹Das Saugvermögen ist abhängig vom Anschlußflansch: 345 l/s bei DN 100 ISO K, 400 l/s bei DN 160 ISO K.

Um eine Deformation der dünnwandigen Skimmer bei Be- und Entlüftung der Apparatur zu vermeiden, sind die drei Kammervolumina zusätzlich im Bereich der Vorpumpen über Wellschläuche miteinander verbunden. Diese Leitungen können im Meßbetrieb durch Hähne abgesperrt werden.

Die erreichbaren Enddrücke in den Kammern 1 bis 3 betragen etwa $1 \cdot 10^{-4}$, $1 \cdot 10^{-6}$ und $1 \cdot 10^{-7}$ mbar bei einer Düsenöffnung von $100 \mu\text{m}$ und einem Stagnationsdruck von 1 bar Argon.

Das zu einem späteren Zeitpunkt angeschaffte Quadrupolmassenspektrometer (Hiden Analytical HAL 301) wird durch eine Turbomolekularpumpe (Leybold Turbovac 151, $S = 145 \text{ l/s}$) mit vorgeschalteter Drehschieberpumpe (Leybold D4B) evakuiert.

4.5 Meßgeräte und Steuerung

Das Ausgangssignal des Photomultipliers (Thorn EMI 9863QB) wird vorverstärkt, von einem Photonenzähler (Stanford Research Systems SR400) diskriminiert und detektiert und über eine serielle RS232C-Schnittstelle an den Datenerfassungsrechner weitergeleitet.

Das Photonenzählverfahren weist gegenüber einer analogen Messung des Photostroms eine Reihe von Vorteilen auf [41]:

- Schwankungen des Multiplier-Verstärkungsfaktors¹⁰ stören nicht, solange der vom Photomultiplier generierte Spannungspuls die Diskriminatorschwelle übersteigt.
- Rauschquellen, die Pulse stark abweichender Höhe verursachen, werden durch Fensterdiskriminatoren eliminiert. Höhenstrahlung oder Partikelemission radioaktiver Isotope im Kathodenmaterial lösen sehr viel mehr Photoelektronen aus als das „normale“ Photonen-signal, bei der thermischen Emission von den Dynoden verhält es sich umgekehrt. Bei geeigneter Wahl des Fensters fallen die von diesen Störquellen erzeugten Spannungspulse über die obere bzw. unter die untere Diskriminatorschwelle.
- Signale in Digitalform können direkt von einem Computer verarbeitet werden, was für die automatisierte Spektrenaufzeichnung wichtig ist.

Der SR400 verarbeitet Pulsfolgen bis 200 MHz. Abbildung 4.11 zeigt die Abhängigkeit der Photonenzählrate von der Beschleunigungsspannung bei Dunkelheit und bei einem Lichtsignal typischer Stärke. Die Beschleunigungsspannung wurde infolgedessen auf einen Wert eingestellt, bei dem die Zählrate nur wenig mit der Spannung variiert (1.8 kV).

Als Datenerfassungsrechner dient ein Standard-PC mit einem Pentium II-Prozessor (233 MHz), 64 MB Hauptspeicher und einer 4 GB EIDE-Festplatte. Neben der Kommunika-

¹⁰Der Verstärkungsfaktor G entspricht dem Vielfachen der Elementarladung e , das als Ladung Q der von einem einzelnen Photoelektron ausgelösten Elektronenlawine an der Anode ankommt,

$$Q = Ge. \quad (4.14)$$

Der Thorn EMI 9863QB hat einen Verstärkungsfaktor $G = 5 \cdot 10^6$.

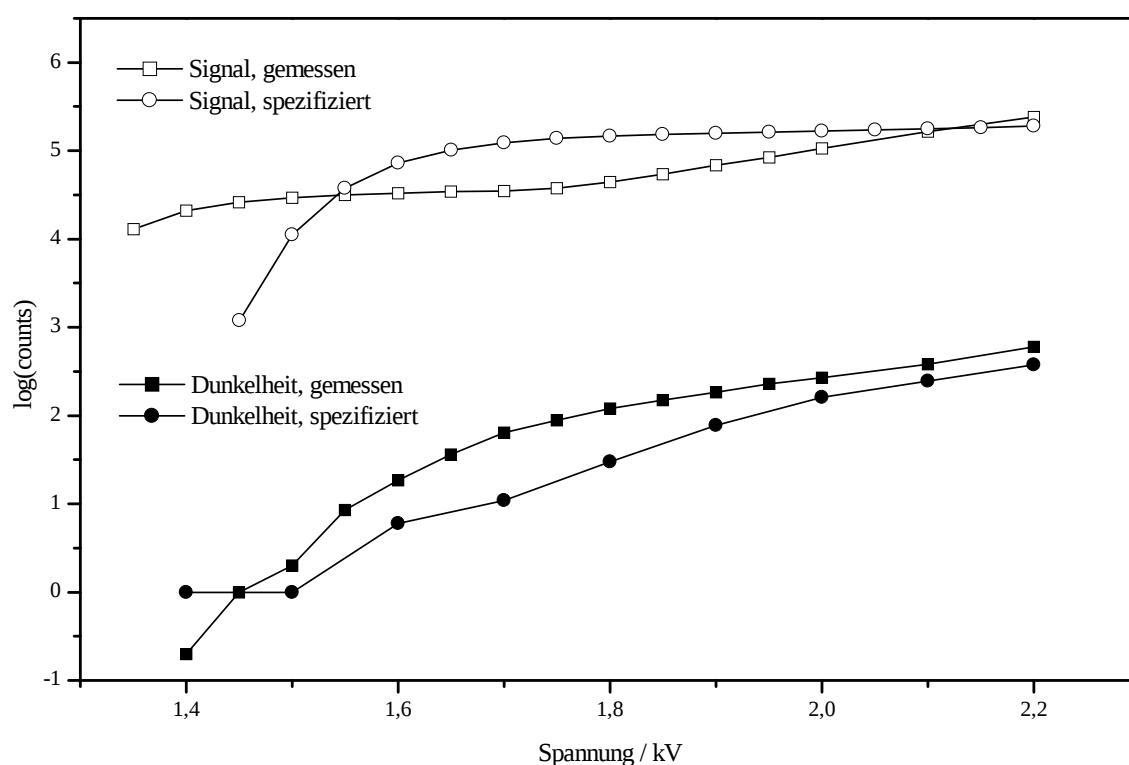


Abb. 4.11: Kennlinie des Photomultipliers

tion mit dem SR400 werden über eine 12 bit-Datenerfassungskarte (ComputerBoards¹¹ CIO-DAS08/Jr) die Signale dreier Photodioden zur Messung der Laserleistung, des Iodabsorptionsspektrums und der Transmission des Markeretalons aufgenommen. Eine selbstgebaute Schaltung (Klaus Kelbert) wandelt dazu die Photoströme dieser Dioden in eine der Lichtintensität proportionale Spannung um, verstärkt dieses Signal und speist es in die A/D-Wandlerkarte ein. Die digitalen Ausgangskanäle der Karte geben die Triggersignale für den Photonenzähler aus.

Nachträglich zu den Messungen an Phenol(CH₃OH)₁ wurde folgende Verbesserung vorgenommen: An einem analogen Ausgang einer 16 bit-Multifunktionskarte (ComputerBoards PCI-DAS1602/16) wird eine lineare Spannungsrampe erzeugt, über die der Laservorschub gesteuert wird. Hiermit können einzelne Scans mit einer Dauer von wenigen Sekunden bis zu 18 h durchgeführt werden.

Die gesamte Steuerungs- und Meßsoftware ist von Jochen Küpper entwickelt worden und in seiner Dissertation [94] beschrieben.

4.5.1 Frequenzkalibration

Eine Vielzahl von Instrumenten hilft dabei, die gewünschte Frequenz des Laseroutputs zunächst ungefähr, dann feiner einzustellen und später genau zu bestimmen. Die Grobselektion beginnt mit dem Verkippen des doppelbrechenden Filters (BRF) auf Grundlage einer Kennlinie, die die Abhängigkeit der Wellenlänge von der Position seiner Mikrometerschraube beschreibt. Ein Git-

¹¹vormals ComputerBoards, jetzt Measurement Computing, Middleboro, MA, USA

termonochromator (McPherson 218, $f = 0.3$ m), zu dem ein Bruchteil der Laserfundamentale abgezweigt wird, erlaubt die Überprüfung der so gewählten Wellenlänge. Sein Austrittsspalt wurde entfernt; statt dessen wird der Eintrittsspalt, auf den das durch einen Diffuser gesandte Licht trifft, auf den Chip einer CCD-Kamera abgebildet, die an einen Monitor angeschlossen ist. Anhand der 546.1 nm-Linie einer Quecksilberdampflampe wurde verifiziert, daß bei richtiger Einstellung der Wellenlänge am Monochromator das Bild des Eintrittsspalts in der Mitte des Bildschirms erscheint.

Die präziseste Absolutkalibration — mit einer Genauigkeit von circa 200 MHz — geschieht durch Aufnahme eines rotationsaufgelösten Iodabsorptionsspektrums und dessen Vergleich mit tabellierten Spektren [57]. Dazu wird ein Teil des Lichts mit Fundamentalwellenlänge, das aus dem Frequenzverdoppler austritt, durch eine evakuierte Iodzelle (10 mbar, 50 cm) geleitet und die Intensität mit einer Photodiode gemessen. Das Iodspektrum, das bei jeder Messung in der Molekularstrahlapparatur kontinuierlich neben dem LIF-Signal aufgezeichnet wird, wird während der Justage auf einem Oszilloskop verfolgt. Eine Feinabstimmung der Frequenz kann man durch den *Offset* des dünnen Etalons vornehmen.

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 (s.u., Abschnitt 4.5.1.1) und einer Finesse $F^* > 200$.

Um die Einflüsse von Temperatur- und Luftfeuchtigkeitsänderungen zu minimieren, sind die Spiegel des Interferometers auf die Enden eines 50 cm langen Zerodur I-Rohres aufgepreßt. Zerodur I hat einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von 0 ± 10^{-7} m/K und das Rohr somit nur eine extrem kleine thermische Längenänderung. Als die Phenol(CH₃OH)₁-Spektren gemessen wurden, befand sich das Interferometer unter Normaldruck in einem einfachen Plexiglastasten, der nur eine geringfügige Abschirmung gegen die Umgebung bot. Zu diesem Zeitpunkt konnte eine deutliche thermische Drift beobachtet werden, siehe Abschnitt 4.5.1.2. Später wurde das Interferometer in einer evakuierten Plexiglasröhre (Druck $< 10^{-2}$ mbar) untergebracht. 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.

Die exakte Bestimmung des freien Spektralbereichs des Interferometers ist im folgenden Abschnitt ausführlich beschrieben.

4.5.1.1 Bestimmung des Freien Spektralbereichs des Interferometers

Damit man das vorhandene Etalon als Fabry-Perot-Interferometer nutzen kann, ist eine präzise Ausrichtung des einfallenden Lichtstrahls entlang der optischen Achse erforderlich, die sich

ausgesprochen schwierig gestaltet und auch (nach einer erneuten Laserjustage) nicht leicht reproduzierbar ist. Deswegen wurde das Markeretalon als konfokales Interferometer betrieben. Der freie Spektralbereich FSR eines Etalons ist definiert als der Frequenzabstand benachbarter Transmissionsmaxima (Seite 91). Für unser konfokales Interferometer kann er aus der Länge $d = 50$ cm des Zerodur-Stabes nach der Formel [41]

$$\text{FSR} \approx \frac{c}{4d} \quad (4.15)$$

grob abgeschätzt werden zu $\text{FSR}_{\text{approx}} = 150$ MHz, bezogen auf den sichtbaren Frequenzbereich, d.h. die Fundamente des Farbstofflasers. Für eine sinnvolle Auswertung der aufgenommenen Spektren ist der genaue Wert $\text{FSR}_{\text{exakt}}$ erforderlich. Genäherter und exakter Wert hängen über einen Korrekturfaktor a miteinander zusammen,

$$\text{FSR}_{\text{approx}} = a \cdot \text{FSR}_{\text{exakt}}; \quad (4.16)$$

dabei entspricht a dem Reziproken des auf Seite 77 in Gleichung (3.47) eingeführten Parameters fsr_{cor} .

Linearisiert und skaliert man eine gemessene LIF-Spur mit dem ungenauen FSR-Wert, so gilt für die daraus bestimmten Relativfrequenzen der rovibronischen Übergänge, gesammelt in einem Vektor $\mathbf{y}$, dieselbe Proportionalität

$$\mathbf{y} = a \cdot \mathbf{x} \quad (4.17)$$

zu den korrespondierenden wahren Frequenzen $\mathbf{x}$.

4.5.1.1.1 Nichtlinearer Fit mit KRot-arnirot. Um den Korrekturfaktor a , der nahe bei Eins liegt, so genau wie möglich zu bestimmen, kann man eine in der Literatur ausgewertete vibronische Bande messen und die darin abgelesenen Linienpositionen mit den Übergangsfrequenzen einer Simulation vergleichen, die man aus den zitierten Rotationsparametern erhält. Den theoretischen Grundlagen dieser Prozedur widmet sich Abschnitt 3.2.4, eine praktische Anwendung ist im folgenden erläutert.

Ein Molekül, das sehr genau untersucht worden ist, in dem uns zugänglichen Spektralbereich fluoresziert und dessen Spektrum eine Vielzahl schmaler und gut aufgelöster Linien besitzt, ist Indol. Berden et al. [13] haben ein hochaufgelöstes LIF-Spektrum des $S_1(^1L_b) \leftarrow S_0$ Übergangs von Indol erhalten, das Linien mit einer Halbwertsbreite von 22 MHz zeigt. Mikrowellenspektren dieses Moleküls wurden von Suenram et al. [156] sowie Caminati et al. [30] veröffentlicht.

Wir haben in unserer Molekularstrahlapparatur die laserinduzierte Fluoreszenz von Indol während eines einzelnen Scans (knapp 60 GHz im UV) des Farbstofflasers im Bereich der 1L_b 0_0^0 -Bande bei 34471.69 cm^{-1} detektiert. Basierend auf dem synchron erfaßten Signal der Etalontransmission mit einem geschätzten freien Spektralbereich von 150 MHz (s.o.) wurde die LIF-Spur linearisiert. Weil der Scan nur zehn Minuten dauerte, wird eine thermische Drift als systematische Fehlerquelle außer Acht gelassen und der FSR in diesem Zeitraum als konstant betrachtet.

Der untersuchte Teil der Indol-Bande bestand aus einigen hundert Linien mit einer FWHM von etwa 25 MHz. Insgesamt konnten 111 rovibronische Übergänge in dem Spektrum eindeutig zugeordnet werden. Es wurden nur starke Übergänge ausgewählt, die gemäß einer Simulation keine intensiven Nachbarn im Bereich des beobachteten Linienprofils hatten, so daß man ihre Frequenz ohne aufwendige Entfaltung aus dem jeweiligen Peak ablesen konnte. Die Anpassung des Kehrwerts von a an ein Modell der Gleichung (3.49) mit fixierten Rotationsparametern $\mathbf{R}'' = (A'', B'', C'', \Delta_J'', \Delta_{JK}'', \Delta_K'', \delta_J'', \delta_K'')$ nach Caminati et al. [30] für den 0_0 -Zustand sowie den weiteren aktiven Parametern ν_0 und $\mathbf{R}' = (A', B', C')$ ergab

$$a = 1.000378 \pm 0.000367. \quad (4.18)$$

Daraus folgt für den gesuchten freien Spektralbereich der Wert

$$\text{FSR}_{\text{exakt}} = 149.9434(551) \text{ MHz}. \quad (4.19)$$

4.5.1.1.2 Linearer Fit mit Kombinationsdifferenzen. Ein eleganteres Verfahren, das die Berechnung eines vibronischen Spektrums mit noch immer sehr unsicheren Rotationskonstanten für den S_1 -Zustand umgeht, basiert auf der Methode der *Kombinationsdifferenzen*. Das Prinzip ist in Abbildung 4.12 skizziert.

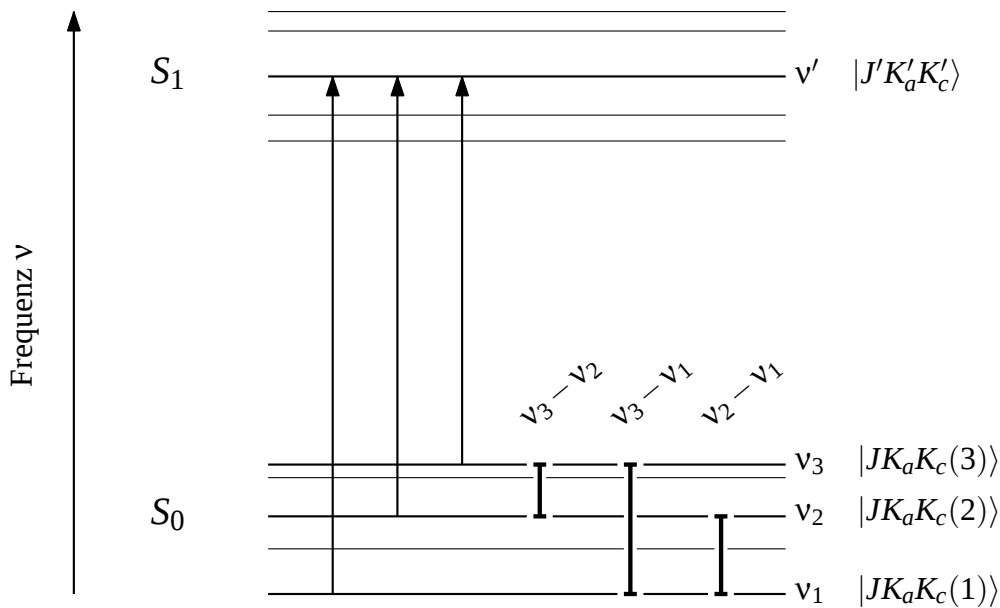


Abb. 4.12: Kombinationsdifferenzen in einem rovibronischen Spektrum

Rovibronische Übergänge, die in demselben angeregten Zustand $|J'K'_aK'_c\rangle$ enden, besitzen untereinander Energiedifferenzen (d.h. Abstände ihrer Linienfrequenzen), die mit Energiedifferenzen von Rotationszuständen im elektronischen Grundzustand übereinstimmen. Letztere können mit hoher Genauigkeit aus Mikrowellenmessungen gewonnen werden. Auch in diesem Fall ist eine Anpassung an ein Modell der Gleichung (4.17) erforderlich, wobei die Vektoren $\mathbf{y}$ und $\mathbf{x}$ mit einander entsprechenden Kombinationsdifferenzen aus UV- bzw. MW-Daten

belegt sind. Der Fehler der MW-Kombinationsdifferenzen $\mathbf{x}$ kann als vernachlässigbar klein gegenüber dem der UV-Werte $\mathbf{y}$ angesehen werden. Ein *orthogonaler* Fit, der Fehler in $\mathbf{y}$ und $\mathbf{x}$ berücksichtigt, ist daher nicht erforderlich. Sämtliche Wertepaare (x_i, y_i) sollten im Rahmen statistischer Abweichung auf einer Ursprungsgeraden liegen, deren Steigung a dem Verhältnis $\text{FSR}_{\text{approx}}/\text{FSR}_{\text{exakt}}$ entspricht.

Die in der von uns gemessenen Indol-Bande identifizierten Übergänge wurden nach den Quantenzahlen J', K'_a, K'_c ihres S_1 -Rotationszustandes sortiert. 94 der 111 Übergänge enthielten Endzustände $|J'K'_aK'_c\rangle$, die mehrfach (bis zu fünf mal) erreicht wurden. Sie erlaubten die Aufstellung von $N = 64$ linear unabhängigen Kombinationsdifferenzen. Ein Paar von Übergängen mit demselben Endzustand liefert eine einzige Differenz, eine Dreiergruppe drei, usw.. Von den allgemein $\frac{1}{2}n(n-1)$ Kombinationsdifferenzen, die sich aus n Übergängen in einen gemeinsamen Endzustand bilden lassen, sind allerdings nur $(n-1)$ linear unabhängig. Und auch linear unabhängige Differenzen sind *korreliert*, wenn sie gemeinsame Energieniveaus v enthalten.

Bezüglich der $\mathbf{x}$ -Werte der Kombinationsdifferenzen ist noch folgendes anzumerken: Die Auswahlregeln für ΔK_a und ΔK_c (Tabelle 2.7, Seite 20) zeigen, daß die Kombination zweier Übergänge desselben Typs einem verbotenen Übergang entspricht (keine Änderung der Parität in K_a und K_c). Die Kombination a -Typ + b -Typ oder umgekehrt ergibt einen Übergang vom Typ c . Sowohl das permanente Dipolmoment des Indols als auch das elektronische Übergangsmoment der 1L_b 0_0^0 -Bande weisen ab -Hybridcharakter auf [13, 156]. Keiner der aus der rovibronischen Bande kombinierbaren Übergänge ist daher im Mikrowellenspektrum zu sehen¹². Die zu den Kombinationsdifferenzen $\mathbf{y}$ aus der UV-Messung gehörenden Bezugswerte $\mathbf{x}$ können nur indirekt — allerdings sehr genau — aus den Rotationsparametern $\mathbf{R}''$ des MW-Fits berechnet werden.

Ziel einer Abschätzung des Parameters a nach der Methode der kleinsten Quadrate ist es, den Ausdruck

$$\chi^2 = (\mathbf{y} - a\mathbf{x})^T \cdot \mathbf{s}^{-1} \cdot (\mathbf{y} - a\mathbf{x}) \quad (4.20)$$

skalar
 $1 \times N$
 $N \times N$
 $N \times 1$

zu minimieren [10]. Hierbei ist $\mathbf{y}$ der Vektor, der die N (gemessenen) fehlerhaften Kombinationsdifferenzen enthält, $\mathbf{x}$ der Vektor der N (hypothetisch) fehlerfreien MW-Kombinationsdifferenzen und $\mathbf{s}$ die $(N \times N)$ Kovarianzmatrix. Wären alle Kombinationsdifferenzen y_i , $i = 1 \dots N$, unkorreliert, dann wäre die Kovarianzmatrix $\mathbf{s}$ diagonal, d.h. $s_{ij} = 2\sigma_i^2 \delta_{ij}$, $s_{ij}^{-1} = (1/2\sigma_i^2) \delta_{ij}$, wobei σ_i^2 die Varianz der Einzellinienfrequenzen ist. Hier aber sind die zu einem Block mit gleichem $|\Psi'\rangle$ gehörenden Kombinationsdifferenzen miteinander korreliert. Daher ist $\mathbf{s}$ nur *blockdiagonal*.

Zunächst betrachten wir die Bestimmung der Kovarianzen. Zwei Funktionen f_1 und f_2 aus einer Schar $f_k = f_k(v_1, v_2, \dots, v_n)$ haben eine Kovarianz von [10]

$$s(f_1, f_2) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial f_1}{\partial v_i} \right) \left(\frac{\partial f_2}{\partial v_j} \right) s(v_i, v_j). \quad (4.21)$$

¹²Gemeint sind hier nur paarweise Kombinationen von Übergängen.

Die n Argumente v_i der Funktionenschar sind die (stets in Frequenzen angegebenen) Eigenwerte ausgewählter Rotationszustände im vibronischen Grundzustand. Jede Funktion f_k verkörpert eine einfache Kombinationsdifferenz zweier Frequenzen v_i und $v_{j \neq i}$, basierend auf den fehlerbehafteten UV-Daten; die Werte der Funktionen aller Scharen bilden den Inhalt des Vektors y . Konkrete Ausdrücke sind z.B. im Falle eines Tripels von Übergängen (vgl. Abbildung 4.12)

$$\begin{aligned} f_1 &= v_2 - v_1 \\ f_2 &= v_3 - v_1. \end{aligned} \quad (4.22)$$

Die dritte mögliche Differenz $f_3 = v_3 - v_2 = f_2 - f_1$ ist linear abhängig von f_1 und f_2 und bleibt daher unberücksichtigt. f_1 und f_2 sind linear unabhängig voneinander, hängen aber gemeinsam von v_1 ab und sind daher korreliert.

Es wird nun angenommen, daß jedem Energiewert v_i eine endliche (und einheitliche) Varianz $s^2(v)$ anhaftet, verschiedene $v_i, v_{j \neq i}$ jedoch untereinander nicht korreliert sind; formell ausgedrückt also

$$s(v_i, v_j) = \delta_{ij} s^2(v). \quad (4.23)$$

Damit erhält man für das obige Beispiel (4.22)

$$\begin{aligned} s(f_1, f_2) &= \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \left(\frac{\partial f_1}{\partial v_i} \right) \left(\frac{\partial f_2}{\partial v_j} \right) s(v_i, v_j) \\ &= \sum_{i=1}^3 \left(\frac{\partial f_1}{\partial v_i} \right) \left(\frac{\partial f_2}{\partial v_i} \right) s(v_i, v_i) \\ &= \left(\frac{\partial f_1}{\partial v_3} \right) \left(\frac{\partial f_2}{\partial v_3} \right) s^2(v) \\ &= s^2(v). \end{aligned} \quad (4.24)$$

Da zwei beliebige Funktionen f_l und f_m aus einem Block **höchstens ein** v_i als gemeinsames Argument besitzen, gilt für das Kombinationsdifferenzen-Problem

$$s(f_l, f_m) = \begin{cases} 2s^2(v), & \text{wenn } f_l = f_m \\ +s^2(v), & \text{wenn } \left(\frac{\partial f_j}{\partial v_i} \right) = \left(\frac{\partial f_k}{\partial v_i} \right) = \pm 1 \\ -s^2(v), & \text{wenn } \left(\frac{\partial f_j}{\partial v_i} \right) = - \left(\frac{\partial f_k}{\partial v_i} \right) = \pm 1 \\ 0, & \text{wenn kein gemeinsames Argument } v_i \text{ vorhanden ist.} \end{cases} \quad (4.25)$$

Ausmultiplizieren der obigen Formel (4.20) für χ^2 liefert

$$\begin{aligned} \chi^2 &= (\mathbf{y}^T - \mathbf{a}\mathbf{x}^T)(\mathbf{s}^{-1}\mathbf{y} - \mathbf{s}^{-1}\mathbf{a}\mathbf{x}) \\ &= \mathbf{y}^T \mathbf{s}^{-1} \mathbf{y} - \mathbf{a}(\mathbf{x}^T \mathbf{s}^{-1} \mathbf{y} + \mathbf{y}^T \mathbf{s}^{-1} \mathbf{x}) + \mathbf{a}^2 \mathbf{x}^T \mathbf{s}^{-1} \mathbf{x}. \end{aligned} \quad (4.26)$$

Gesucht ist das Minimum von χ^2 . Dazu leitet man den letzten Ausdruck nach a ab und setzt das Ergebnis gleich Null¹³:

$$\begin{aligned}\frac{\partial \chi^2}{\partial a} &= -(\mathbf{x}^T \mathbf{s}^{-1} \mathbf{y} + \mathbf{y}^T \mathbf{s}^{-1} \mathbf{x}) + 2 \tilde{a} \mathbf{x}^T \mathbf{s}^{-1} \mathbf{x} = 0 \\ 2 \tilde{a} \mathbf{x}^T \mathbf{s}^{-1} \mathbf{x} &= \mathbf{x}^T \mathbf{s}^{-1} \mathbf{y} + \mathbf{y}^T \mathbf{s}^{-1} \mathbf{x} \\ &= 2 \mathbf{x}^T \mathbf{s}^{-1} \mathbf{y} \quad (\text{siehe Fußnote}) \\ \mathbf{x}^T \mathbf{s}^{-1} \mathbf{x} \tilde{a} &= \mathbf{x}^T \mathbf{s}^{-1} \mathbf{y}.\end{aligned}\tag{4.27}$$

(4.27) heißt Normalgleichung. $\tilde{a}$ ist der Kleinstquadrateschätzwert von a . $\mathbf{x}$ und $\mathbf{y}$ sind Spaltenvektoren (Matrizen der Dimension $(N \times 1)$), $\mathbf{s}$ ist eine quadratische $(N \times N)$ -Matrix. Der Faktor $\mathbf{x}^T$ besitzt aufgrund der Dimension $(1 \times N)$ kein Inverses und kann daher nicht weggekürzt werden. Also berechnet sich der Schätzwert von a mit kleinstem Fehlerquadrat zu

$$\tilde{a} = (\mathbf{x}^T \mathbf{s}^{-1} \mathbf{x})^{-1} \mathbf{x}^T \mathbf{s}^{-1} \mathbf{y}.\tag{4.28}$$

Die Varianz von $\tilde{a}$ ist gleich [10]

$$s^2(\tilde{a}) = [\mathbf{x}^T \mathbf{s}(\mathbf{y})^{-1} \mathbf{x}]^{-1}.\tag{4.29}$$

Die Rechnung mit Hilfe eines Numerikprogramms ergab mit

$$\tilde{a} = 1.000377572 \pm 0.000036827\tag{4.30}$$

das zu (4.19) zahlenmäßig identische, aber um eine Größenordnung genauere Ergebnis

$\text{FSR}_{\text{exakt}} = 149.9434(56) \text{ MHz.}$

(4.31)

Ein Vergleichsfit der UV-Differenzen $\mathbf{y}$ an ein allgemeines Geradenmodell der Form $\mathbf{y} = a_1 \mathbf{x} + a_2$ hat gezeigt, daß der Ordinatenabschnittsparameter a_2 keine signifikante Verbesserung des χ^2 -Wertes bringt und innerhalb der statistischen Genauigkeit ein überflüssiger Parameter ist.

4.5.1.2 Thermische Drift des Markeretalons

Zum Zeitpunkt der Messungen am Phenol(CH₃OH)₁-Cluster befand sich das Markeretalon in einem einfachen Plexiglasgehäuse und wies eine deutliche thermische Drift auf. Diese ist mittlerweile durch Kapselung des Etalons in einer evakuierten Plexiglasröhre praktisch vollkommen unterbunden, wie Abbildung 4.13 nach Messungen am Phenolmonomer belegt. Zwei Spektren wurden im Abstand von einer Stunde aufgezeichnet und mit Hilfe einer Kreuzkorrelation der LIF-Spur zur Deckung gebracht. Einander entsprechende Etalonpeaks (Marker) zeigen einen Versatz von weniger als 5 MHz.

¹³Es ist $\mathbf{x}^T \mathbf{s}^{-1} \mathbf{y} = \mathbf{y}^T \mathbf{s}^{-1} \mathbf{x}$, da (i) $(\mathbf{AB})^T = \mathbf{B}^T \mathbf{A}^T$, (ii) $(\mathbf{s}^{-1})^T = \mathbf{s}^{-1}$ und (iii) $\mathbf{x}^T \mathbf{s}^{-1} \mathbf{y}$ skalar ist.

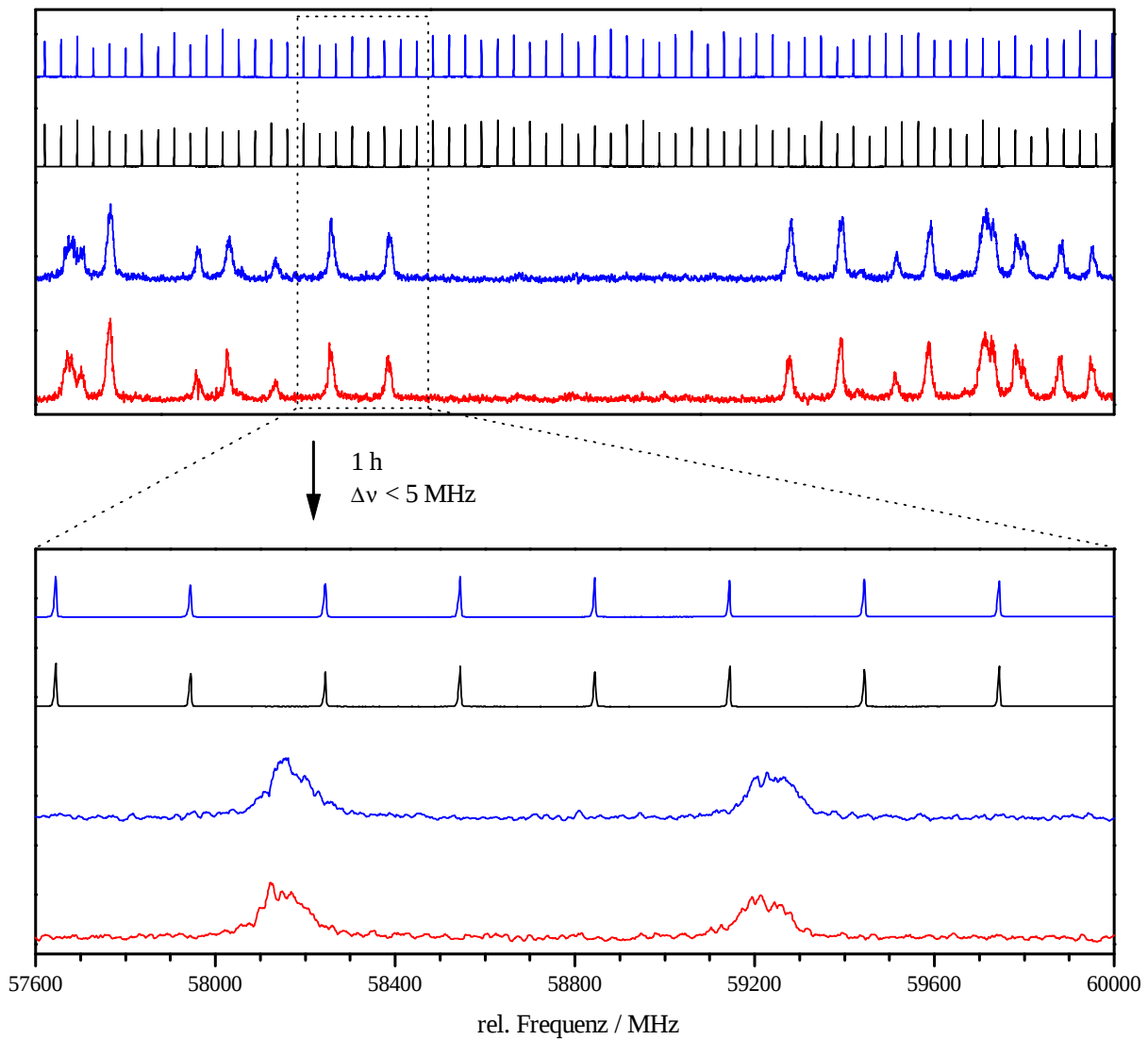


Abb. 4.13: Thermische Drift des Markeretalons

4.5.2 Druckmessung

Zur Druckmessung werden drei Thermovac-Transmitter (Leybold TTR 211 S) sowie drei Penning-Transmitter (Leybold PTR 225) eingesetzt.

Die Thermovacs messen die Vordrücke zwischen den Turbomolekularpumpen bzw. der Öldiffusionspumpe und den dazugehörigen Drehschieberölpumpen. Es handelt sich um Wärmeleitungsvakuummeter, die nach dem *Pirani*-Prinzip funktionieren [183]. Die Wärme(ab)leitung von einem geheizten Wolframdraht hängt vom Druck ab, und mit ihr die zur Aufrechterhaltung einer konstanten Drahttemperatur notwendige Heizleistung. Diese wird gemessen und in ein Spannungssignal umgewandelt, aus dem auf den herrschenden Druck zurückgerechnet werden kann:

$$\begin{aligned}
 U(p) &= 1.286 \text{ V} \cdot \log_{10}(p/\text{mbar}) + 6.143 \text{ V} \\
 \Rightarrow p(U) &= 1.672 \cdot 10^{-5} \text{ mbar} \cdot 10^{U/1.286 \text{ V}}.
 \end{aligned}
 \tag{4.32}$$

Zwei druckunabhängige Mechanismen der Wärmeabfuhr, die Wärmeleitung durch die Drahthalterung sowie die Wärmestrahlung, täuschen einen Nulldruck p_0 vor, der die untere Grenze des Meßbereichs bestimmt. Dieser liegt für den Thermovac-Transmitter zwischen $5 \cdot 10^{-4}$ mbar und $1 \cdot 10^3$ mbar (Atmosphärendruck). Oberhalb 30 mbar beträgt die Meßgenauigkeit nur noch $\pm 50\%$, darunter $\pm 20\%$.

Die Penning-Transmitter verfolgen den Druck in jeder einzelnen Vakuumkammer. Penningvacs sind Kaltkathoden-Ionisationsvakuummeter [183]. Sie basieren auf einer Gasentladung, die zwischen zwei parallel angeordneten Kathodenblechen und einer in der Mitte liegenden Ringanode durch Anlegen einer Gleichspannung von einigen kV gezündet wird. Ein Magnetfeld, dessen Feldlinien in Richtung der Anodenringachse von einer Kathode zur anderen verlaufen, sorgt dafür, daß der Weg der Elektronen von der Kathode zur Anode durch Ausbildung von Spiralbahnen wesentlich verlängert wird. Erst dadurch kann die Gasentladung (*Penning-Entladung*) auch bei Drücken $< 10^{-2}$ mbar brennen. Der Gasentladungsstrom ist druckabhängig und dient als primäre Meßgröße, die vom Transmitter wiederum in ein Spannungssignal umgesetzt wird. Der Meßbereich der von uns verwendeten Penning-Transmitter erstreckt sich von $1 \cdot 10^{-9}$ mbar bis $1 \cdot 10^{-2}$ mbar, und ihre Druck-Spannungs-Kennlinie lautet

$$\begin{aligned} U(p) &= 1.33 \text{ V} \cdot \log_{10}(p/\text{mbar}) + 12.66 \text{ V} \\ \Rightarrow p(U) &= 3.028 \cdot 10^{-10} \text{ mbar} \cdot 10^{U/1.33 \text{ V}}. \end{aligned} \quad (4.33)$$

Die Meßgenauigkeit von Penning-Vakuummetern ist, insbesondere bei höheren Drücken, nicht besonders groß (PTR 225: $\pm 30\%$ für $1 \cdot 10^{-8} \text{ mbar} < p < 1 \cdot 10^{-4} \text{ mbar}$). Im Gegensatz zu Glühkathoden-Ionisationsvakuummetern sind sie eher zur Druckkontrolle als zur genauen Messung geeignet.

Eine selbstgebaute Schaltung (K. Kelbert) steuert alle Transmitter an und verstärkt ihre Signale. Die Steuerung liefert den Geräten eine Versorgungsspannung von circa 24 V sowie den Penningvacs jeweils eine Steuerspannung. Zum Einschalten (Zünden) der Penningvacs wird die Steuerspannung auf Masse gelegt, ansonsten ist sie offen. Die Spannungspegel werden vom Laborcomputer mittels einer A/D-Wandlerkarte (ComputerBoards DAS08/Jr) ausgelesen und anhand der Gerätecharakteristiken in Druckwerte umgerechnet [94].

5

Phenol und Phenol–Wasser

Das Phenolmonomer und der wasserstoffbrückengebundene Cluster Phenol(H₂O)₁ waren bereits Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. Insbesondere existieren auch veröffentlichte HR-LIF-Spektren dieser beiden Spezies [14]. Nachdem der Aufbau der in Kapitel 4 beschriebenen Apparatur abgeschlossen war, wurden damit zunächst Spektren von Phenol und Phenol(H₂O)₁ gemessen, um Aufschluß über die Funktionstüchtigkeit und Qualität des „eigenen“ Spektrometers zu erlangen. Das Spektrum der Phenol-0₀-Bande diente unter anderem einer Abschätzung der thermischen Drift des Markeretalons, siehe Abschnitt 4.5.1.2 auf Seite 109.

Die Abschnitte 5.2 und 5.3 nennen einige wichtige Arbeiten über diese Moleküle und fassen die wesentlichen Ergebnisse für einen sinnvollen Vergleich mit dem Phenol–Methanol-Cluster zusammen.

5.1 Eigenschaften, Bedeutung und Verwendung von Phenol

Phenol, Abbildung 5.1(a), ist der einfachste Vertreter der Hydroxyaromaten. Über seine funktionelle Gruppe kann es dem Wasser analoge Wasserstoffbrückenbindungen eingehen. Daher rühren relativ hohe Schmelz- und Siedepunkte von 43 °C bzw. 181.7 °C [105]. Die Löslichkeit in Wasser ist mäßig, da das aromatische π -System die Ausbildung von Wasserstoffbrücken nicht begünstigt.

Phenol ist viel azider als aliphatische Alkohole, da seine konjugierte Base, das Phenolat-Anion, mesomeriestabilisiert ist. Im S₁-Zustand ist die Azidität nochmals erhöht.

Dem aromatischen π -System verdankt Phenol auch ein leicht zugängliches UV-Absorptionsspektrum. Dieses und die Fähigkeit zur Ausbildung von starken Wasserstoffbrückenbindungen machen Phenol zu einer idealen Sonde für die Untersuchung wasserstoffbrückengebundener Komplexe. Viele solcher Systeme wie Phenol–Wasser- [14, 79, 80, 81], Phenol–Alkohol- [96, 140, 149], Phenol–Ammoniak- [136, 141] oder Phenol–Carbonsäure-Komplexe [77, 78, 81] sind gründlich erforscht worden. Dabei diente häufig ein einzelnes Phenolmolekül als Sonde für einen größeren Lösungsmittelkomplex. Phenol ist auch der Chromophor der Aminosäure Tyrosin, Abb. 5.1(b).

Phenol besitzt proteindenaturierende Eigenschaften. Bereits im 19. Jahrhundert wurde es

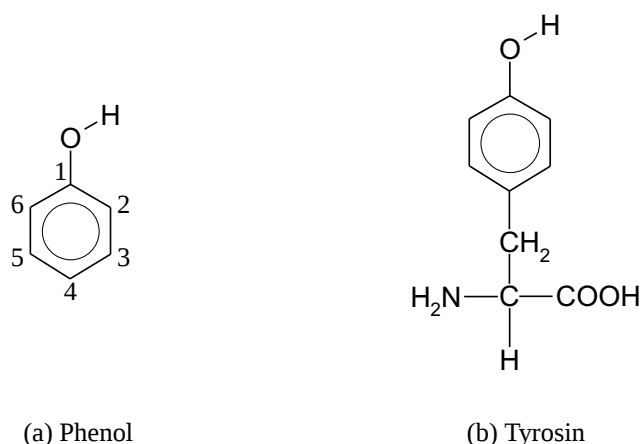


Abb. 5.1: Phenol und die Aminosäure Tyrosin

als Desinfektionsmittel verwendet. Aufgrund seiner hohen Toxizität und der leichten Hautresorption wurde es jedoch durch weniger toxische Derivate (z.B. Thymol) ersetzt. Zudem haben alkyl- oder aryl-substituierte Phenole einen nicht so 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 [9].

Technische Bedeutung hat Phenol für die Herstellung von Kunstharzen (z.B. „Phenoplaste“, „Bakelit“, „Novolak“ u.a.), ϵ -Caprolactam, Bisphenol-A, Adipinsäure, Anilin, Pikrinsäure, Weichmachern u.a.. Alkylphenole spielen eine Rolle als Antioxidantien sowie Ausgangsprodukte für nichtionische Tenside, Pharmaka und Pestizide. Verschiedene Alkyl-, Aryl- und Halogenphenole sind wirksame Desinfektionsmittel und Antimykotika [134].

5.2 Phenolmonomer

Die Grundzustands-Rotationskonstanten von Phenol und die zweizählige Barriere für die interne Rotation der Hydroxylgruppe sind mikrowellenspektroskopisch bestimmt worden [50, 89, 117]. Eine vollständige Substitutionsstruktur stammt von Larsen [99]. Bist et al. [16, 17, 18] haben Schwingungsanalysen an Phenol auf Grundlage von IR- und UV/VIS-Spektroskopie durchgeführt. Sie wandten dabei das Konzept der molekularen Symmetriegruppen nach Longuet-Higgins [111] auf das Phenolmolekül an und klassifizierten dessen intramolekularen Schwingungen innerhalb der molekularen Symmetriegruppe G_4 , die isomorph zur Punktgruppe C_{2v} ist. Ramanspektroskopische Messungen an Phenol wurden von Wilson et al. [179] veröffentlicht.

Die Schwingungsstruktur des elektronischen Grundzustands ist theoretisch auf den Hartree-Fock-Niveaus 4-31G und 6-31G** untersucht worden [142]. Kraftfeldrechnungen, basierend auf den Ergebnissen von Mehrphotonenionisations-Photoelektronenspektroskopie an Phenol, ergaben die Schwingungsfrequenzen des 2B_1 -Kations [6]. Die Schwingungsfrequenzen der angeregten Zustände S_1 und T_1 von Phenol sind auf CAS-MCSCF-Niveau unter Verwendung eines 6-31G-Basisatzes berechnet worden [91]. Kim und Jordan [85] haben Vielkörper-Störungsrechnungen und Rechnungen unter Berücksichtigung von quadratischer Konfigurati-

onswechselwirkung mit verschiedenen Basissätzen ausgeführt, um die Barriere der OH-Torsion abzuschätzen. Ihr bester Wert war $V_2'' = 1076 \text{ cm}^{-1}$.

Christoffersen et al. [31] erhielten aus einer Bandenkonturanalyse der Phenolbande bei 275 nm je einen Satz von Rotationskonstanten für elektronischen Grund- und angeregten Zustand.

Ein erstes vollständig rotationsaufgelöstes Phenol-UV-Spektrum wurde von Martinez et al. [116] veröffentlicht. Die Auflösung von 154 MHz ließ sie einzelne rovibronische Übergänge erkennen, nicht jedoch deren Torsionsaufspaltung. Mit ihren experimentellen Rotationskonstanten, die durchweg 1.3...1.7 % größer sind als diejenigen aus späteren, genaueren Messungen (s.u.), wagten die Autoren auf der Grundlage einiger vereinfachender Annahmen eine Bestimmung der Geometrie in S_0 und S_1 . Insbesondere postulierten sie einen merklich chinoiden Charakter für den elektronisch angeregten Zustand.

Berden, Meerts, Schmitt und Kleinermanns [14] haben den vibronischen Ursprung von Phenol bei $36348.71 \pm 0.01 \text{ cm}^{-1}$ mit einem Spektrometer gemessen, das eine Dopplerbreite von 14 MHz aufweist, und dabei 110 MHz breite, asymmetrische Linien beobachtet. Die große Linienbreite, die sich nicht allein mit der kurzen Lebensdauer des S_1 -Zustands von 2 ns [108] begründen ließ, sowie die Asymmetrie des Linienprofils konnten sie auf die interne Bewegung der Hydroxylgruppe zurückführen. Eine detaillierte Betrachtung der Symmetrien von Torsions-, Rotations- und Kernspinzuständen in der molekularen Symmetriegruppe G_4 lieferte die Erklärung für die Aufspaltung des vibronischen Ursprungs in zwei Teilbanden, ausgehend von den nicht-entarteten Torsionssubzuständen $|\nu\sigma\rangle = |00\rangle$ mit A_1 -Symmetrie und $|01\rangle$ mit B_2 -Symmetrie. Jede Linie besitzt zwei Torsionskomponenten im Abstand von $56 \pm 4 \text{ MHz}$. Das asymmetrische Profil rührt von unterschiedlichen kernspinstatistischen Gewichten her, welche die Rotations-Torsions-Übergänge als Ganzes betreffen: Übergänge aus Zuständen mit gerader Summe $K_a + \sigma$ haben ein statistisches Gewicht von 10, solche aus Zuständen mit ungerader Summe $K_a + \sigma$ eines von 6.

Mittels Analyse reiner Torsionsübergänge sowie der Torsionsaufspaltungen im MW-Spektrum und ihrem UV-Spektrum berechneten die Autoren die Barriere der internen Rotation zu $V_2'' = 1215 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ für den S_0 -Zustand bzw. $V_2' = 4710 \pm 30 \text{ cm}^{-1}$ für den S_1 -Zustand. Aus dem fast viermal so hohen Wert für V_2' schlossen sie auf eine Zunahme des Doppelbindungscharakters der C–O-Bindung bei elektronischer Anregung. Die S_1 -Rotationskonstanten ließen sich mit einer Verkürzung der C–O-Bindung von mehr als 0.1 Å sowie einer Zunahme der C–C-Bindungslänge um 0.049 Å für C_2C_3 und C_5C_6 bzw. 0.052 Å für die übrigen C–C-Bindungen in Einklang bringen. Dieses Ergebnis untermalte die Annahme einer partiell chinoiden S_1 -Struktur.

In jüngster Zeit ist es unserer Arbeitsgruppe nach Messungen an der hiesigen Apparatur gelungen, die Struktur von Phenol im S_1 -Zustand bis auf wenige Einschränkungen exakt zu berechnen [133]. Es wurden die Trägheitsparameter von zwölf Isotopomeren (h_6 -, [7-D]-, d_6 -, [^{18}O]-, [7-D][^{18}O]-, [7-D][^{13}C]-, [4-D]-, [4-D][7-D]-, [2-D][7-D]-, [6-D][7-D]-, [3-D][7-D]- und [5-D][7-D]-Phenol) herangezogen, um r_0 -, r_s -, $r_m^{(1)}$ - und $r_m^{(2)}$ -Strukturen daran anzupassen. Unabhängig vom Modell konnten infolge der elektronischen Anregung eine Verkürzung der C–O-Bindung, eine Verlängerung der O–H-Bindung und eine Aufweitung des aromatischen Rings festgestellt werden. Anders als die vorangegangenen Arbeiten deuten die Ergebnisse dieser Un-

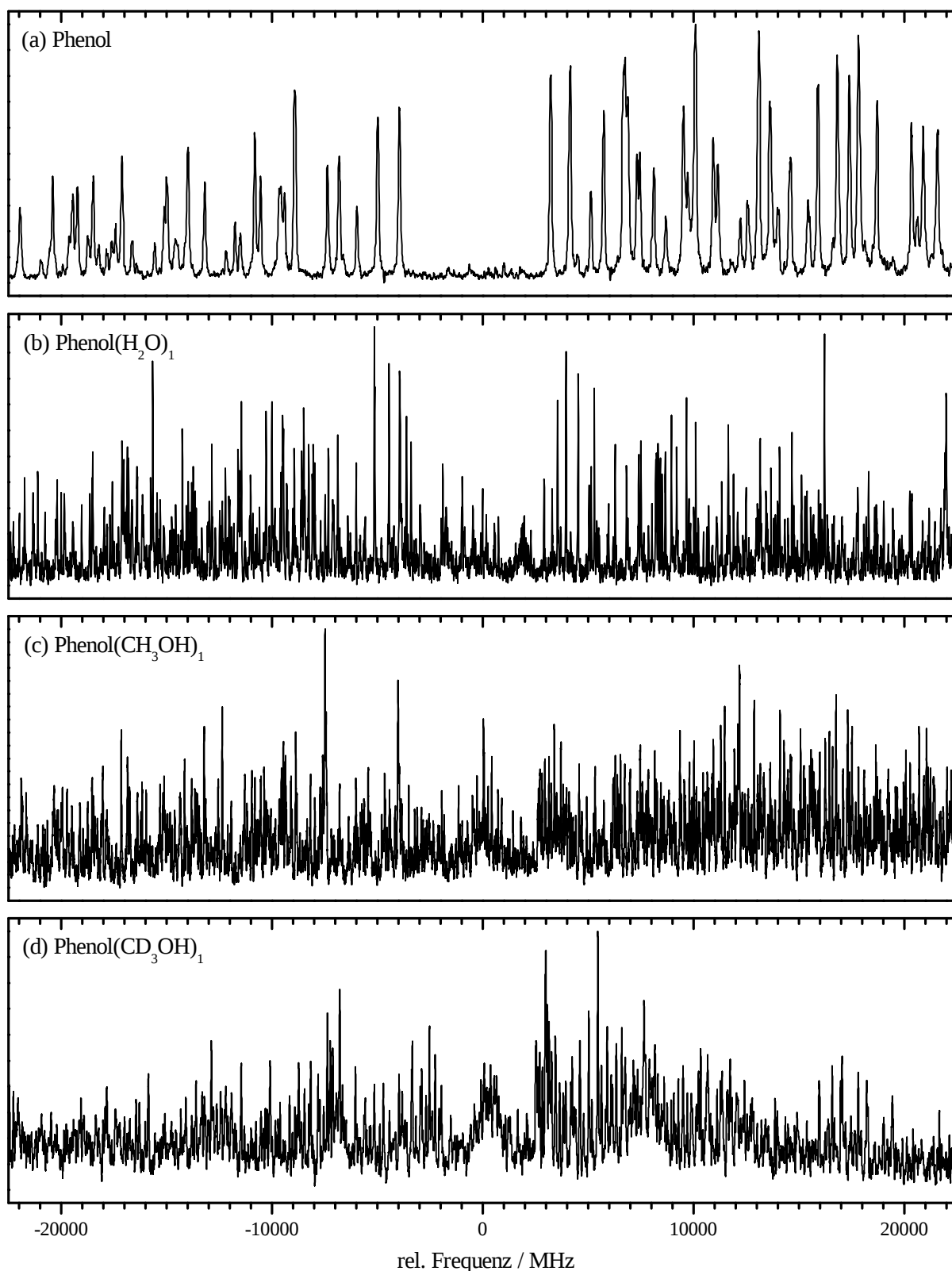


Abb. 5.2: Die zentralen Ausschnitte der 0_0^0 -Banden von Phenol, Phenol(H₂O)₁, Phenol(CH₃OH)₁ und Phenol(CD₃OH)₁. Die Marke 0 MHz steht für absolut (a) 36348.71 cm⁻¹, (b) 35996.47 cm⁻¹ [B-Bande], (c) 35932.85 cm⁻¹ [A-Bande] und (d) 35932.12 cm⁻¹ [A-Bande].

tersuchung aber darauf hin, daß die Geometrieänderung im Ring einer gleichmäßigen Ausdehnung wie bei einer Atmungsschwingung und **nicht** einer chinoiden Verzerrung entspricht. Die Kontraktion der C–O-Bindung beträgt nicht mehr als 0.04 Å. Als Ursache für die bekanntermaßen kurze Lebensdauer des Normalisotopomers h₆-Phenol konnte die schnelle interne Konversion der O–H-Streckschwingung ausgemacht werden, da sich die Spektren aller OD-Isotopomere durch deutlich geringere Linienbreiten — entsprechend Lebensdauern zwischen 12.5 und 38.8 ns — von denen der OH-Spezies mit $\tau_{1/2} = 2.1 \dots 2.4$ ns absetzen.

Rotationsaufgelöste Spektren von Phenol, Phenol(H₂O)₁, Phenol(CH₃OH)₁ und Phenol(CD₃OH)₁, die mit dem in dieser Arbeit beschriebenen Spektrometer gemessen wurden, sind in Abbildung 5.2 wiedergegeben.

5.3 Phenol–Wasser (Phenol(H₂O)₁)

Die S₀-Geometrie des wasserstoffbrückengebundenen Komplexes Phenol(H₂O)₁ wurde mit Hilfe der Fourier-Transformations-Mikrowellen(FTMW)-Spektroskopie im Molekularstrahl bestimmt [55]. Weitere Untersuchungen des elektronischen Grundzustands nutzten dispergierte Fluoreszenz(DF)-Spektroskopie [143], *stimulated emission ion-dip*(SEID)-Spektroskopie [46], *ionization-loss stimulated Raman*-Spektroskopie (ILSRS) [64] und IR-UV-Doppelresonanzspektroskopie [159]. Besonders die C–O-Streckschwingung im Phenol und die O–H-Streckschwingungen in Phenol und Wasser wurden unter Verwendung von ILSRS und IR-UV-Doppelresonanzspektroskopie erforscht.

Abe et al. [1, 124] haben laserinduzierte Fluoreszenzanregungsspektren des S₁ ← S₀-Übergangs im Phenol(H₂O)₁ aufgenommen. Sie wiesen eine Bande bei 156 cm^{−1} der O–H-Streckschwingung und eine Bande bei 121 cm^{−1} einer nicht näher spezifizierten intermolekularen S₁-Biegeschwingung zu. Andere spektrale Merkmale konnten nicht dem *n* = 1-Cluster zugeordnet werden, speziell weil es der Methode an Massenselektivität fehlt.

Über massenselektive Spektren von Phenol–Wasser-Komplexen unterschiedlicher Größe, die mittels resonanzverstärkter Mehrphotonenionisations(REMPI)-Spektroskopie erhalten wurden, haben Fuke et al. [53], Stanley et al. [153] und Lipert et al. [107] berichtet. Die starke Rotverschiebung des Phenol(H₂O)₁ von 353 cm^{−1} relativ zum Phenolmonomer kann einer Änderung des induktiven Effekts des phenolischen Sauerstoffatoms bei der $\pi^* \leftarrow \pi$ -Anregung zugesprochen werden, während das zweite Wassermolekül den induktiven Effekt des ersten, protonakzeptierenden Wassermoleküls verringert und eine relative Blauverschiebung bewirkt.

Die S₁-Lebensdauer von Phenol(H₂O)₁ wurde mittels zeitaufgelöster *pump-probe* Photoionisationsspektroskopie zu 18 ns [157] bzw. 15 ± 1 ns [108] bestimmt.

Eine sehr umfassende theoretische und experimentelle Untersuchung des Phenol(H₂O)₁-Clusters wurde von Schütz et al. [143] durchgeführt. Sie verglichen die Ergebnisse massenselektiver R2PI- und DF-Spektroskopie mit einer Schwingungsanalyse des Komplexes auf der Grundlage von *ab initio*-Rechnungen. Eine Bande bei 155 cm^{−1} im elektronischen Grundzustand entsprach der bei 156 cm^{−1} im elektronisch angeregten Zustand und wurde der intermolekularen Streckschwingung zugeordnet. Des weiteren wurde eine Bande bei 146 cm^{−1} im

S_0 (121 cm^{-1} im S_1) als totalsymmetrische *in-plane wagging*-Schwingung identifiziert. Einige Banden niedriger Frequenz wurden einer gehinderten internen Bewegung im Cluster zugesprochen, welche die beiden äquivalenten H-Atome des Wassermoleküls austauscht. Die Zuweisung der mit dieser internen Bewegung assoziierten Schwingungen ist wegen ihrer geringen Frank-Condon-Aktivität schwierig. Dies deutet darauf hin, daß bei Anregung des Komplexes keine große Konformationsänderung entlang dieser Koordinate stattfindet.

Berden et al. haben in ihrer Arbeit über das Phenolmonomer [14] auch den Cluster Phenol(H_2O)₁ gründlich erforscht. Durch Anhängen des Wassermoleküls wird die Torsion der Hydroxylgruppe ausgeschaltet. Statt dessen läßt hier die interne Bewegung der Wassereinheit mit ebenfalls zweizähliger Barriere den $S_1 \leftarrow S_0$ 0_0^0 -Übergang in zwei Teilbanden aufspalten. Der Ursprung der *B*-Bande, deren Gesamtintensität dreimal so hoch ist wie die der *A*-Bande, liegt bei $35996.47 \pm 0.01\text{ cm}^{-1}$, der der *A*-Bande um $25455 \pm 10\text{ MHz}$ rotverschoben. Zur Auswertung der internen Rotation wurde das Wassermolekül näherungsweise als symmetrischer Rotor betrachtet und die *principal axis method* (PAM) angewandt. *A*- und *B*-Bande konnten einzeln auf der Grundlage eines starren Rotormodells mit effektiven Rotationskonstanten nach Gleichung (2.141) simuliert werden, da die Störsummen erster Ordnung $W_{\nu\sigma}^{(1)}$ für nichtentartete Zustände verschwinden [71]. Die Beobachtung unterschiedlicher Bandenintensitäten aufgrund individueller statistischer Gewichte der Kernspinfunktionen impliziert eine Clustersymmetrie (für den S_0 -Zustand), in der die beiden H-Atome des Wassers äquivalent sind. Der berechnete Trägheitsdefekt bekräftigte die Annahme einer zur Aromatenebene senkrechten Ausrichtung des Wassermoleküls in der Gleichgewichtsstruktur. Aus dem Ausmaß der Störung der Rotationskonstanten konnte ferner geschlossen werden, daß die interne Rotorachse ($\hat{=}$ *b*-Achse in H_2O) in beiden elektronischen Zuständen nahezu parallel zur Hauptträgheitsachse *a* des Komplexes verläuft. Die Wasserstoffbrücke ist translinear. Die Struktur von Phenol(H_2O)₁ ist in Abbildung 5.3 gezeigt.

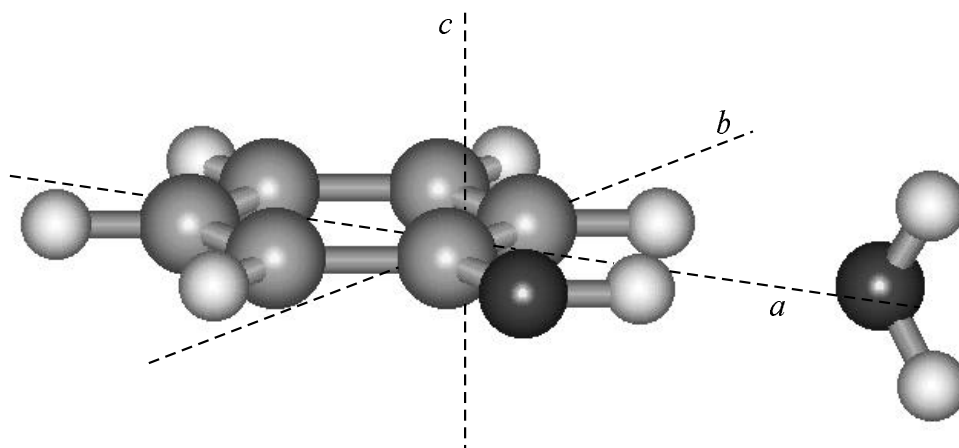


Abb. 5.3: Struktur des Clusters Phenol(H_2O)₁

Die auf experimentellem Wege erhaltenen Strukturen von Phenol(H_2O)₁ [14, 55, 69] stehen in gutem Einklang miteinander sowie mit der berechneten *ab initio*-Struktur [143]. Die relative Orientierung der Komplexpartner ist hauptsächlich durch die Stärke und die Richtung der

Wasserstoffbrückenbindung festgelegt. Daher liefern *ab initio*-Rechnungen bereits auf Hartree-Fock(HF)-Niveau eine Geometrie, die die experimentell gewonnene sehr gut wiedergibt.

6

Phenol–Methanol

6.1 Einleitung

Binäre wasserstoffbrückegebundene Cluster von Phenol mit diversen Lösungsmittelmolekülen dienen als Modellsysteme für Solvatationsprozesse polarer aromatischer Moleküle. Einige dieser Komplexe, unter anderem mit Wasser [1, 14, 44, 46, 55, 70, 107, 138, 143, 153, 157, 159, 165], Methanol [1, 2, 35, 54, 137, 181], Ethanol [1, 2, 34, 109] und Ammoniak [38, 73, 118, 136, 145, 148, 158] sind detailliert untersucht worden, sowohl experimentell als auch theoretisch. Die Azidität der Hydroxyaromaten, wie Phenol, wächst beim Übergang vom Grundzustand S_0 in den elektronisch angeregten Zustand S_1 . Die elektronische Anregung stärkt daher die Wasserstoffbrückenbindung in Komplexen, in denen Phenol als Protonendonator fungiert. Eines der Hauptaugenmerke dieser Untersuchungen liegt in der experimentellen Bestimmung der Struktur und dem Vergleich mit theoretischen Rechnungen auf unterschiedlich hohen Niveaus.

Das Fluoreszenzanregungsspektrum des Komplexes Phenol–Methanol ist gegenüber dem des Phenolmonomers um 416 cm^{-1} rotverschoben, wie von Abe et al. [1] beobachtet wurde. Diese Autoren wiesen eine vibronische Bande bei 27 cm^{-1} einer nicht näher spezifizierten Knickschwingung sowie eine Bande bei 175 cm^{-1} der intermolekularen Streckschwingung zu. Mittels DF-Spektroskopie wurden die Frequenzen dieser Schwingungen im elektronischen Grundzustand zu 22 cm^{-1} bzw. 162 cm^{-1} bestimmt [2]. Das Ionisierungspotential von Phenol(CH_3OH)₁ haben erstmalig Ito und Mitarbeiter [58] durch Zweifarbenzweiphotonenionisationsspektroskopie ermittelt. Der von ihnen angegebene Wert von $63\,350\text{ cm}^{-1}$ ist nicht um das elektrische Abzugsfeld korrigiert und deshalb zu hoch. Ein wesentlich genauerer Wert, $63\,204\text{ cm}^{-1}$, wurde von Wright et al. [181] unter Verwendung der *Zero Kinetic Energy Electron* (ZEKE)-Spektroskopie erhalten. Hartland et al. [64] haben *Ionization-Loss Stimulated Raman* Spektroskopie (ILSRS) im Bereich der intramolekularen C–C- und C–O-Streckschwingungen durchgeführt. Mit Hilfe des spektralen Lochbrennens (SHB) konnten Schmitt et al. [137] nachweisen, daß nur ein Konformer von Phenol(CH_3OH)₁ im betrachteten Spektralbereich absorbiert. In derselben Arbeit wurden die intermolekularen Schwingungen in beiden elektronischen Zuständen S_0 und S_1 zugeordnet. Kürzlich hat die Arbeitsgruppe von Stahl [60, 152] ein Fourier-

Transformations-Mikrowellen(FTMW)-Spektrum des Komplexes Phenol–Methanol gemessen, aus dem sie Rotations- und Zentrifugalverzerrungskonstanten für den vibronischen Grundzustand erhielt.

Eine theoretische Analyse der intermolekularen Schwingungen im elektronischen Grundzustand von Phenol–Methanol ist von Gerhards et al. [54] veröffentlicht worden. Die auf Hartree–Fock (HF)-Niveau vorausgesagte Geometrie entspricht einer Phenol–Wasser-Struktur, in der ein Wasserstoffatom durch eine Methylgruppe ersetzt ist. Für den Komplex Phenol(H₂O)₁ wurde durch Rechnungen [35, 143] und Messungen [14, 55, 69] eine translineare Geometrie mit einer senkrechten, spiegelsymmetrischen Anordnung des Wassermoleküls relativ zur Aromatenebene gefunden. Im Fall von Phenol–Methanol kann jedoch davon ausgegangen werden, daß die Methylgruppe mit dem aromatischen π -System in Wechselwirkung tritt. Die resultierende Struktur stellt ein Gleichgewicht dar zwischen der für die Wasserstoffbrückenbindung in erster Linie verantwortlichen Dipolwechselwirkung und der Dispersionswechselwirkung, die die anziehenden Kräfte zwischen der Methylgruppe und den π -Elektronen des Aromaten beschreibt. Eine jüngere Publikation von Courty et al. [35] präsentiert denn auch eine abweichende Struktur des Komplexes Phenol(CH₃OH)₁, basierend auf einem semi-empirischen Modellpotential. Leider haben die Autoren keine Rotationskonstanten angegeben, die einen direkten Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen dieser Arbeit gestatten würden. In der von ihnen vorgeschlagenen Struktur ist die Methylgruppe deutlich zum aromatischen Ring hin geneigt, und das Sauerstoffatom O_M des Methanols liegt nicht mehr exakt in der Phenol-Ebene, was eine Nichtlinearität der Wasserstoffbrücke zur Folge hat.

Anders als bei Phenol(H₂O)₁, das in seiner Gleichgewichtskonformation C_s-symmetrisch ist [14], kann man für den Komplex Phenol(CH₃OH)₁ a priori keine höhere Punktgruppensymmetrie als C₁ erwarten. In letzterem Fall werden daher alle sechs intermolekularen Parameter benötigt, um die Struktur der Wasserstoffbrückenbindung vollständig zu beschreiben. In Abschnitt 6.3 wird gezeigt, wie die zur Berechnung der Wasserstoffbrückengeometrie fehlenden Informationen — welche die Rotationskonstanten nicht liefern — weitgehend aus einer Analyse der Störung des elektronischen Spektrums durch die gehinderte interne Rotation der Methylgruppe gewonnen werden können. In Abschnitt 6.5 werden diese experimentellen Befunde mit den Ergebnissen von *ab initio*-Rechnungen verglichen.

Eine andere Möglichkeit, die Strukturen binärer Cluster zu ermitteln, bietet der Vergleich berechneter Schwingungsfrequenzen mit experimentellen Spektren. So kann man die Richtigkeit der berechneten Strukturen indirekt kontrollieren, wenn die Näherungen für die Kraftkonstanten gut sind. Allerdings senkt die Kompensation von Fehlern in den Kraftkonstanten die Zuverlässigkeit solcher Strukturen. Im vorliegenden Fall des Komplexes Phenol–Methanol stellt sich heraus, daß die Beurteilung von Schwingungsfrequenzen nicht ausreichend ist für eine zuverlässige Bestimmung der Struktur, sondern zu falschen Ergebnissen führt.

6.2 Experimentelle Details

Phenol (Riedel-de Haën, >99.5 %) und Methanol (Merck, >99.5 %) wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. Methanol wurde in der externen Probenvorlage auf 0 °C gekühlt, Phenol im internen Probenbehälter auf 125 °C erwärmt. Der Verbindungsschlauch wurde geringfügig höher geheizt, die Temperatur an der Düse lag bei 150 °C. In allen Experimenten wurde trockenes Argon (99.999 %) als Trägergas verwendet, das bei geschlossenem Beipañ über die Methanol- und anschließend über die Phenolprobe geleitet wurde. Der Stagnationsdruck betrug 1.2–1.6 bar, und das Gas wurde durch eine zylindrische Edelstahldüse mit 100 µm (Nenn) Durchmesser ins Vakuum expandiert.

Geringere Temperaturen der Phenolprobe sowie außerhalb des genannten Druckbereichs liegende Stagnationsdrücke lieferten Spektren mit durchweg schlechteren Signal/Rauschen-Verhältnissen.

Der Laser wurde mit Rhodamin 110 betrieben und die Fundamentale extern in BBO frequenzverdoppelt. Damit wurden 6–9 mW UV-Leistung erreicht (unmittelbar hinter dem Frequenzverdoppler gemessen). Abgetastet wurde der Spektralbereich 35931.34...35935.79 cm⁻¹. Die Datenerfassungsfrequenz betrug 40 Hz, die Diskriminator-schwelle am Photonen-zähler war auf -20 mV eingestellt.

Zur Auswertung wurden sechs Einzelmessungen herangezogen, die bei partieller Überlap-pung das Intervall [35931.34 cm⁻¹, 35934.62 cm⁻¹] abdecken. Diese sechs Datensätze wur-den unter Verwendung kubischer Splines linearisiert, mit dem verdoppelten freien Spektral-bereich von 299.8868 MHz skaliert und in einer Punktdichte von 1 MHz abgespeichert. An-schließend wurden die Spuren geglättet (*adjacent averaging*, 11 Punkte für das LIF-Signal, 100 Punkte bei Iod- und Leistungssignal). Mit Hilfe der Kreuzkorrelation wurden die entsprechen- den Spuren übereinandergelegt¹, und es wurden, soweit möglich, Mittelwerte gebildet, um das Signal/Rauschen-Verhältnis zu verbessern.

6.3 Ergebnisse der Messung und Diskussion

Aus einem UV–UV-Doppelresonanzspektrum konnte gefolgert werden, daß im Bereich der in-termolekularen Schwingungen von Phenol–Methanol nur *ein* Konformer Anlaß zu Absorptio-nen gibt [137]. Abbildungen 6.1 und 5.2 (c) zeigen einen Teil des rotationsaufgelösten LIF-Spektrums vom elektronischen Ursprung des Phenol(CH₃OH)₁-Clusters.

Anders als die Spektren der elektronischen Ursprünge von Phenol und Phenol–Wasser weist das des Phenol–Methanol-Komplexes keinen linienarmen Kernbereich auf. Im reinen *b*-Typ-Spektrum des Phenolmonomers ist die *Q*-Lücke stark ausgeprägt (Abb. 5.2 (a)) und auch in der dominanten *B*-Teilbande des Phenol(H₂O)₁ trotz des *a*-Anteils und der Überlagerung durch die *A*-Teilbande noch deutlich erkennbar (Abb. 5.2 (b)).

Aufgrund der größeren Masse des Solvensmoleküls Methanol kann man davon ausgehen,

¹Ein Zusammenfügen der Einzelmessungen anhand des Markersignals war infolge der offensichtlichen thermi-schen Drift (vgl. Abschn. 4.5.1.2) nicht möglich.

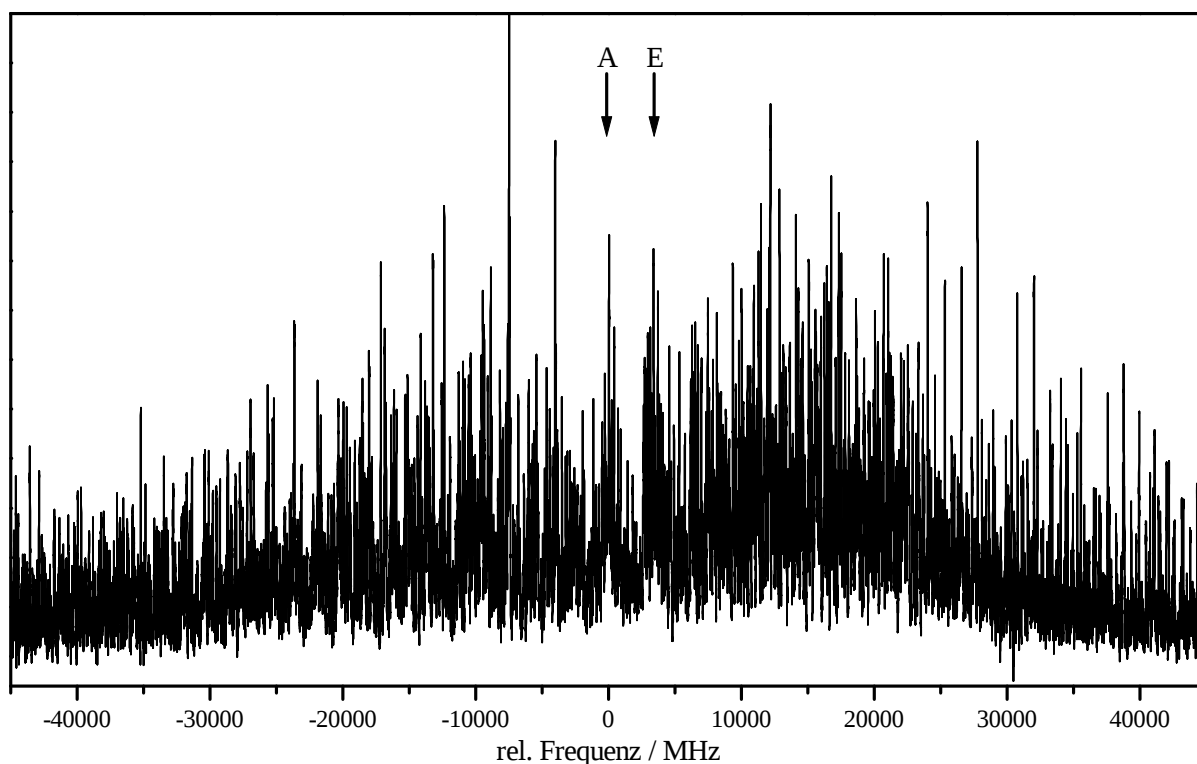


Abb. 6.1: HRLIF-Spektrum des vibronischen Ursprungs von Phenol(CH₃OH)₁. Die Ursprünge der A- und E-Teilbanden sind mit Pfeilen markiert. Der Abszissenursprung 0 MHz entspricht dem absoluten Wert 35932.85 cm⁻¹ (Tab. 6.1).

daß die Hauptträgheitsachsen im Phenol–Methanol-Cluster noch stärker von der Lage im Phenolmonomer abweichen als bei Phenol–Wasser. Nimmt man für alle Spezies die gleiche Orientierung des elektronischen Übergangsmomentvektors im Phenol an, so ist mit einem beachtlichen *a*-Charakter und vielleicht auch einer geringfügigen *c*-Komponente des Übergangsdipols zu rechnen.

Ferner ist auch beim Phenol(CH₃OH)₁ der 0₀⁰-Übergang infolge der internen Rotation der Methylgruppe in zwei Teilbanden — A ↔ A- und E ↔ E — aufgespalten, über deren Intensitätsverhältnis eine Betrachtung der Kernspinstatistik Aufschluß gibt.

Die Punktgruppe des Phenol–Methanol-Clusters ist C₁. Die interne Rotation der Methylgruppe kann als eine zyklische Permutation der Wasserstoffatome beschrieben werden. Die Identitätsoperation *E* und die Permutationen (123) und (132) bilden eine zur Punktgruppe C₃ (Tab. 2.9, S. 34) isomorphe Untergruppe der molekularen Symmetriegruppe G₆ [27].

Für die Torsion der Methylgruppe im Phenol(CH₃OH)₁-Cluster existieren 2³ = 8 Spinwellenfunktionen ψ_{insp}. Nur diejenigen mit identischer Einstellung des Spins an jedem Proton transformieren wie die totalsymmetrische Darstellung dieser Permutationsgruppe: ααα und βββ. Die reduzible Darstellung ist also Γ_{red} = 8χ(*E*) + 2χ((123)) + 2χ((132)). Ausreduktion ergibt die irreduzible Darstellung Γ_{irred} = 4A + 2E.

Die Gesamtwellenfunktion Ψ, Gleichung (2.161), muß gerade Parität unter beiden Permutationen aufweisen und transformiert daher wie A. Die elektronische Wellenfunktion ψ_{elek} und die Schwingungswellenfunktion ψ_{vib} transformieren wie A, weil unter den Bedingungen des

Überschalldüsenstrahls nur der vibronische Grundzustand populiert ist. Die Rotationswellenfunktionen transformieren wie A , unabhängig von der Parität von K_a und K_c .

Die Spinwellenfunktionen ψ_{nsf} transformieren wie $4A + 2E$. Aus der zweifachen Entartung der E -Darstellung resultiert damit ein relatives Gewicht der Torsionszustände $\sigma = 0 (A)$ und $\sigma = \pm 1 (E)$ von 1:1.

Aus den genannten Gründen überrascht das Fehlen einer Lücke im Phenol–Methanol-Spektrum nicht.

Über die relative Verschiebung von A - und E -Bande gibt vorab eine Autokorrelation des Gesamtspektrums Aufschluß, die in Abbildung 3.3 auf Seite 82 gezeigt ist. Während jedoch die Autokorrelation des Phenol–Wasser-Spektrums sofort ein markantes Nebenmaximum im Abstand von 25.5 GHz zutage fördert, zeichnet sich ein solches für Phenol–Methanol nur undeutlich bei 3.6 GHz ab. Wie sich aus dem späteren Fit der beiden Banden ergibt, sind ihre Ursprünge — in Abbildung 6.1 durch Pfeile markiert — 3557.621 MHz voneinander entfernt. Der Ursprung der E -Bande ist blauverschoben, was auf eine Absenkung der Torsionsbarriere im S_1 -Zustand hindeutet.

Erste Anhaltspunkte für eine Linienzuordnung bot ein Bandenkopf in der „blauen“ Flanke des Spektrums. Linien mit diesem Muster fallen auch im Spektrum des Phenol–Wasser-Komplexes auf und sind dort den quasi-entarteten Übergängen der Subzweige $^{b,r}R_{3,J-3}$ und $^{b,r}R_{3,J-2}$ zugeordnet. Zu höheren Frequenzen hin verlieren diese Linien aufgrund zunehmender Aufspaltung rasch an Intensität; dafür erscheinen benachbarte Subzweige mit vergleichbarem Linienmuster. Etwa 20 GHz unterhalb des vermeintlichen $^{b,r}R_{3,J-3}/^{b,r}R_{3,J-2}$ -Bandenkopfes liegen, im Abstand von 3.6 GHz voneinander, zwei sich ähnelnde Liniensequenzen, die als $^{b,r}Q_{0,J-0}$ -Subzweige der beiden Torsionsbanden identifiziert werden konnten. Die „rote“ der beiden Linienserien gehört wie die oben erwähnten Übergänge des R -Zweigs zur A -Teilbande, die sich in befriedigendem Maße mit einem starren Rotormodell reproduzieren ließ. Für die verbleibende Hälfte des Spektrums, die Linien der E -Torsionsbande, war dies — auch näherungsweise — nicht möglich.

Für alle Linienfrequenzen wurde eine einheitliche Meßunsicherheit von 4 MHz angenommen. 261 Übergänge der A -Bande wurden zur Anpassung eines Hamiltonoperators mit quartischen Zentrifugalverzerrungstermen in Watsons A -Reduktion (2.99) herangezogen. Alle Rechnungen basieren auf der Darstellung I' . Die erhaltenen effektiven Rotationskonstanten (2.141) und Zentrifugalverzerrungskonstanten sind für beide elektronischen Zustände in Tabelle 6.1 angegeben.

193 Übergänge der E -Bande dienten zur Anpassung des Torsions-Rotations-Hamiltonoperators (2.160). Die effektiven Rotationskonstanten, Zentrifugalverzerrungs- und Torsions-Rotations-Wechselwirkungskonstanten sind ebenfalls für beide elektronischen Zustände in Tabelle 6.1 aufgeführt. Die Abbildungen in Anhang D geben einen großen Teil des elektronischen Ursprungs von Phenol(CH₃OH)₁ wieder, zusammen mit einem Fit der beiden Torsions-Subspektren. Die Gesamtform des elektronischen Ursprungs konnte mit einem $a : b : c$ -Hybridverhältnis von 26 : 70 : 4 sowie einer Rotationstemperatur von 5 K simuliert werden.

Aufgrund der vergleichsweise hohen Temperatur von 5 K, der geringen Torsionsaufspaltung von etwa 0.12 cm^{-1} und der kleinen Rotationskonstanten ist das LIF-Spektrum sehr linien-

reich. Die meisten Linien entpuppen sich als eine Ansammlung mehrerer Übergänge mit nicht vernachlässigbaren Intensitätsbeiträgen. Nur wenige Linien konnten als einzelne rovibronische Übergänge identifiziert und für eine Anpassung der Linienform an ein Voigt-Profil herangezogen werden. Daraus resultiert eine große Unsicherheit in der Bestimmung des Lorentz-Beitrags. Der beste Fit ergab eine Lorentz-Linienbreite von 20 ± 5 MHz mit einem Gauß(Doppler)-Anteil von 9 ± 5 MHz, was einer Fluoreszenz-Lebensdauer von 7.9 ± 2.5 ns entspricht.

6.3.1 Störungstheoretische Behandlung der internen Rotation

Wie in Abschnitt 2.4.2.3 auf Seite 41 erläutert, kann man aus den Rotations-Torsions-Wechselwirkungskoeffizienten D_g und den Trägheitsmomenten I_g ($g = a, b, c$) die Richtungskosinus der Winkel zwischen der internen Rotorachse und den Hauptträgheitsachsen des Komplexes berechnen. Gemäß Gleichung (2.156) gilt

$$\lambda_a = \pm \frac{D_a I_a}{\sqrt{D_a^2 I_a^2 + D_b^2 I_b^2 + D_c^2 I_c^2}} \quad (6.1a)$$

$$\lambda_b = \pm \frac{D_b I_b}{\sqrt{D_a^2 I_a^2 + D_b^2 I_b^2 + D_c^2 I_c^2}} \quad (6.1b)$$

$$\lambda_c = \pm \frac{D_c I_c}{\sqrt{D_a^2 I_a^2 + D_b^2 I_b^2 + D_c^2 I_c^2}}. \quad (6.1c)$$

Die Vorzeichen sind unbestimmt, aber — darauf weisen Intensitätsbetrachtungen an Simulationen mit unterschiedlichen Vorzeichen hin — für jedes der λ_g in beiden elektronischen Zuständen S_0 und S_1 gleich. Die Richtungskosinus werden für die Ermittlung der Clustergeometrie in Abschnitt 6.3.3 verwendet.

Plusquellic und Pratt haben eine Möglichkeit aufgezeigt, die Vorzeichen der D_g aus einer Analyse der Linienintensitäten zu gewinnen [130]. Für den Komplex Phenol–Methanol war dies jedoch nicht möglich. Die Beträge der Parameter D_g sind hier zu gering, als daß eine Vorzeichenveränderung (an *einem* der D_g in *beiden* elektronischen Zuständen) auswertbare Intensitätsunterschiede hervorrufen würde.

Die Trägheitsmomente I_g , die in (6.1) einzusetzen sind, folgen durch Umformen der Gleichungen (2.149) auf Seite 40 mit

$$I_a = \frac{h}{8\pi^2 \left(\frac{1}{3} A_{vA} + \frac{2}{3} A_{vE} \right)}, \quad (6.2a)$$

$$I_b = \frac{h}{8\pi^2 \left(\frac{1}{3} B_{vA} + \frac{2}{3} B_{vE} \right)}, \quad (6.2b)$$

$$I_c = \frac{h}{8\pi^2 \left(\frac{1}{3} C_{vA} + \frac{2}{3} C_{vE} \right)} \quad (6.2c)$$

aus den effektiven Rotationskonstanten der A- und E-Subspektren. Mit Hilfe von Gleichung (2.155) auf Seite 41 können schließlich auch die Störsummen erster Ordnung, $W_{vE}^{(1)}$, berechnet werden. Das dazu benötigte Trägheitsmoment I_ϕ der Methylgruppe wird auf den Wert in freiem

		A ($\sigma = 0$)	E ($\sigma = \pm 1$)
S_0	$A''_{v\sigma}$ / 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)
	$ D''_a $ / MHz	—	32.83(34)
	$ D''_b $ / MHz	—	14.3(78)
	$ D''_c $ / MHz	—	40.312(183)
	Δ''_J / kHz	0.313(246)	0.963(241)
	Δ''_{JK} / kHz	−5.17(113)	−5.51(245)
	Δ''_K / kHz	23.92(210)	18.26(503)
	δ''_J / kHz	0.002(146)	0.1106(1343)
	δ''_K / kHz	−17.2(144)	41.2(150)
S_1	$A'_{v\sigma}$ / MHz	3311.333(105)	3310.151(156)
	$B'_{v\sigma}$ / MHz	775.896(73)	775.8760(868)
	$C'_{v\sigma}$ / MHz	664.3170(661)	664.2267(619)
	$ D'_a $ / MHz	—	78.90(32)
	$ D'_b $ / MHz	—	38.2(34)
	$ D'_c $ / MHz	—	52.134(188)
	Δ'_J / kHz	0.207(228)	0.113(268)
	Δ'_{JK} / kHz	−3.82(108)	−0.17(180)
	Δ'_K / kHz	12.91(181)	5.57(306)
	δ'_J / kHz	0.096(132)	−0.0652(1397)
	δ'_K / kHz	−5.0(138)	−5.0(114)
0_0^0	$\tilde{\nu}_0$ / cm^{-1}	35932.85(2)	35932.97(2)
	$\Delta\nu_0^a$ / MHz	3557.621(1723)	
	Zuordnungen	261	193
	$\emptyset(\text{exp.} - \text{ber.})^b$ / MHz	3.742	3.382
	χ^2 ^c	228.443	137.985
	$S(y)$ ^d	0.967595	0.900929

^a $\Delta\nu_0 = \nu_0(E) - \nu_0(A)$ ^bGl. (3.46), S. 76 ^cGl. (3.33)f., S. 71 ^dGl. (3.44), S. 75

Tab. 6.1: Effektive Rotationskonstanten, Zentrifugalverzerrungskonstanten und Rotations-Torsions-Kopplungskonstanten für die A- und E-Teilbanden des elektronischen Ursprungs von Phenol(CH₃OH)₁. Die zu den Parameterwerten notierte Anzahl von Stellen richtet sich nach dem Schema von Watson [170] unter der Vorgabe, eine Reproduzierbarkeit der Standardabweichung des Fits innerhalb von 10% zu gewährleisten.

Methanol ($3.2122 \text{ amu}\text{\AA}^2$) festgesetzt².

Tabelle 6.2 listet die Werte der Richtungskosinus und der dazugehörigen Winkel zwischen der internen Rotorachse ϕ und den Hauptträgheitsachsen a, b, c des Clusters in beiden elektronischen Zuständen auf. Die Rotationskonstante F der internen Rotation wird gemäß Definition (2.109) zu 158.1 GHz (5.27 cm^{-1}) für den elektronischen Grundzustand und zu 158.2 GHz (5.28 cm^{-1}) für den angeregten Zustand berechnet.

		S_0	S_1
A	/ MHz	3290.8(1)	3310.5(1)
B	/ MHz	792.19(7)	775.89(6)
C	/ MHz	685.62(5)	664.25(5)
$ \lambda_a $		0.1601(75)	0.2492(60)
$ \lambda_b $		0.290(150)	0.5144(340)
$ \lambda_c $		0.944(43)	0.8205(195)
$\angle(a, \phi) / ^\circ$	^a	80.79 / 99.21(44)	75.57 / 104.43(35)
$\angle(b, \phi) / ^\circ$		73.15 / 106.85(870)	59.04 / 120.96(230)
$\angle(c, \phi) / ^\circ$		19.34 / 160.66(750)	34.86 / 145.14(200)
V_3/F		32.16(49)	27.65(24)
F	/ MHz	158094(4)	158192(4)
F	/ cm^{-1}	5.2734(2)	5.2767(2)
V_3	/ GHz	5084.6	4374.5
V_3	/ cm^{-1}	170(3)	146(1)

^aDer jeweils erstgenannte Wert $\angle(g, \phi)$ stammt von $+\lambda_g$, der zweite ($= 180^\circ - \angle(g, \phi)$) von $-\lambda_g$.

Tab. 6.2: Parameter zur Geometrie und internen Rotation von Phenol(CH_3OH)₁ in S_0 - und S_1 -Zustand: Geometrische Rotationskonstanten, Richtungskosinus und Winkel zwischen Torsionsachse und Hauptträgheitsachsen, (reduzierte) Torsionsbarrieren und Torsionskonstanten.

Aus den Störsummen erster Ordnung kann man mit Hilfe der bei Herschbach [71] tabellierten Störungskoeffizienten die reduzierte Barrierenhöhe V_n/F abschätzen. Die Werte von V_3/F für beide elektronischen Zustände sind ebenfalls in Tabelle 6.2 angegeben. In Verbindung mit den Ergebnissen für F resultieren daraus Barrieren V_3 von 5084.6 GHz (170 cm^{-1}) und 4374.5 GHz (146 cm^{-1}) für S_0 bzw. S_1 . Aus Herschbachs Tabellen können nun umgekehrt die Störsummen nullter Ordnung und zweiter Ordnung für die Zustände $\sigma = 0$ und $\sigma = 1$ interpoliert werden. Die $W_{\sigma\sigma}^{(0)}$ entsprechen laut Gleichung (2.134) den reduzierten, das heißt durch F

²Dieser Wert resultiert aus dem in [102] angegebenen Trägheitsmoment $3.21321 \text{ amu}\text{\AA}^2$ unter Berücksichtigung des Umrechnungsfaktors $505379 \text{ MHz}\cdot\text{amu}\text{\AA}^2$ (vgl. [172], Gleichung (3.17)) auf Grundlage aktueller CODATA-Konstanten [120].

dividierten, Energien der Torsionszustände. Die Differenz

$$\Delta\Delta E_{v\sigma} = \Delta E_{vE} - \Delta E_{vA} = F' \left(W_{vE}^{(0)'} - W_{vA}^{(0)'} \right) - F'' \left(W_{vE}^{(0)''} - W_{vA}^{(0)''} \right) \quad (6.3)$$

liefert eine E – A -Torsionsaufspaltung des vibronischen Ursprungs von 3995 ± 650 MHz. Der Vergleich mit dem auf direktem Weg bestimmten Wert 3557.621 MHz unterstreicht die Richtigkeit der angestellten Überlegungen.

Die Störsummen zweiter Ordnung $W_{v\sigma}^{(2)}$ gehen in die Berechnung der geometrischen Rotationskonstanten nach Gleichungen (2.141) auf Seite 38 ein. Letztere sind zu Beginn der Tabelle 6.2 genannt und werden in Abschnitt 6.3.3 zur Strukturbestimmung verwendet.

6.3.2 Diskussion der Torsionsbarriere

Unter der Annahme einer eindimensionalen Methylrotation beträgt die interne Rotationskonstante F 158.1 GHz (S_0) bzw. 158.2 GHz (S_1). Dies bedeutet Torsionsbarrieren V_3 von 170 cm^{-1} im Grundzustand und 146 cm^{-1} im elektronisch angeregten Zustand, Werte, die um einiges unterhalb der Barriere im Grundzustand des freien Methanols (376.8 cm^{-1} [56]) liegen. Ein solcher scheinbarer Rückgang der Barrierenhöhe ist von vielen Komplexen des Methanols bekannt. Im Methanoldimer wurde die Torsionsbarriere für das Akzeptormolekül zu 120 cm^{-1} bestimmt [112], im Komplex Anilin–Methanol zu 215 cm^{-1} [61]. Fraser et al. [51] haben darauf hingewiesen, daß diese scheinbare Verringerung ein Artefakt ist, welches von der Kopplung zweier interner Bewegungen herrührt. Es sind dies die interne Rotation der Methylgruppe um ihre Symmetrieachse sowie die Librationsschwingung des gesamten Methanolmoleküls um seine Trägheitsachse a ; diese zwei Achsen liegen fast parallel zueinander. Die beiden Bewegungen sind in Abbildung 6.2 anhand ihrer Auslenkungsvektoren veranschaulicht. Abbildung 6.3 zeigt ein Konturdiagramm der Potentialhyperfläche entlang dieser beiden Koordinaten, die auf MP2/6-31G(d,p)-Niveau unter Fixierung aller übrigen internen Koordinaten auf ihre Gleichgewichtswerte berechnet wurde [129]. Offensichtlich sind beide Bewegungen durch anharmonische Terme stark gekoppelt.

Je stärker das Methanolmolekül an den Komplexpartner gebunden ist, desto größer wird das Hinderungspotential der Librationsbewegung und desto mehr nähert sich der Wert von F dem Beitrag der reinen Methylrotation (5.25 cm^{-1}).

Eine schwächere Bindung des Dimers impliziert andererseits, daß F in Richtung des Grenzwertes 27.6 cm^{-1} tendiert, der sich aus der relativen Bewegung von Hydroxyl- und Methylgruppe in freiem Methanol ergibt³, weil das Methanolmolekül in dem flachen intermolekularen Potential eine Bewegung mit großer Amplitude vollziehen kann. Die A – E -Aufspaltung ist eine Funktion der reduzierten Barrierenhöhe, also des Verhältnisses von V_3 zu F . Durch einen zu kleinen Wert von F würde eine niedrige Barriere V_3 nur vorgetäuscht. Anstatt den bei Vernachlässigung der Kopplung mit der Librationsmode erhaltenen unteren Grenzwert von F zu verwenden, kann man ebenso annehmen, daß sich die „wahre“ Barriere der Methylrotation bei

³ $F = h/(8\pi^2 c I_r)$ und $I_r = I_{\text{OH}} I_{\text{CH}_3} / (I_{\text{OH}} + I_{\text{CH}_3})$, worin I_{OH} und I_{CH_3} für die Trägheitsmomente der Hydroxyl- bzw. der Methylgruppe bezüglich der C–O-Bindung stehen und damit ungefähr den in [56], Tabelle 8, mit I_{a1} und I_{a2} bezeichneten Größen entsprechen.

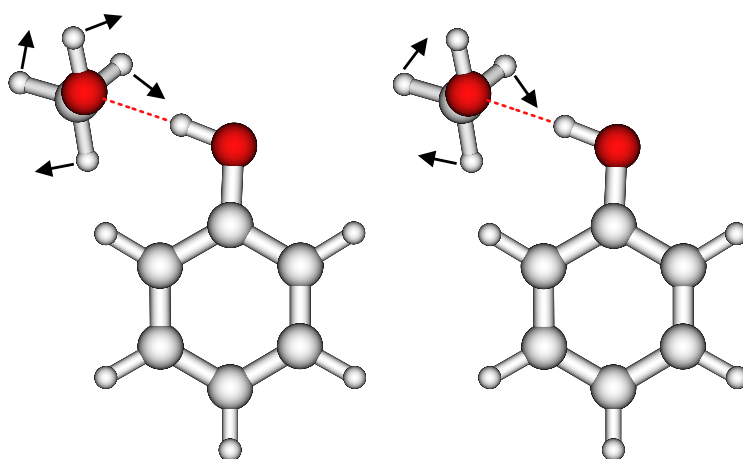


Abb. 6.2: Schematische Auslenkungsvektoren der Librationsmode β_2 und der Methyl-Torsionsmode τ , gemäß einer Normalkoordinatenanalyse auf MP2/6-31G(d,p)-Niveau [129].

der Clusterbildung nicht (wesentlich) gegenüber den 376.8 cm^{-1} im Monomer ändert. Dann erhält man einen Wert von $F = 11.7\text{ cm}^{-1}$ für den elektronischen Grundzustand.

6.3.3 Bestimmung der Komplexstruktur

In Tabelle 6.2 auf Seite 128 sind die geometrischen Rotationskonstanten sowie die Winkel zwischen den Hauptträgheitsachsen des Komplexes und der Achse der internen Rotation aufgeführt. Daraus wird nun die Struktur von Phenol–Methanol abgeleitet.

Für jeden der beiden elektronischen Zustände konnten drei Rotationskonstanten A , B , C sowie drei Beträge der λ_g gewonnen werden. Jeder Richtungskosinusbetrag verkörpert ein Paar aus einem Winkel und dem dazugehörigen Gegenwinkel, vgl. (2.157) auf Seite 42. Mit eindeutigen Werten für alle drei Richtungswinkel stünde auch die Lage der internen Rotationsachse fest; aufgrund der Unbestimmtheit ergeben sich jedoch bereits aus zwei Winkelpaaren vier unabhängige Orientierungen, die durch das dritte Winkelpaar nicht weiter eingeschränkt werden, wie Abbildung 6.4 veranschaulicht⁴.

Für die Monomereinheiten des Clusters werden dieselben Geometrien wie in den unkomplexierten Molekülen angenommen. Sowohl von Phenol als auch von Methanol sind die vollständigen Substitutionsstrukturen im Grundzustand bekannt [99, 56]. Wenn man also die von der Clusterbildung hervorgerufene Geometrieänderung der Monomerbestandteile vernachlässigt, verbleiben zwölf unbekannte Parameter. Es sind dies

- drei Koordinaten für die Verschiebung des Schwerpunkts $S_P^{\text{PM}} = (x_{S_P^{\text{PM}}}, y_{S_P^{\text{PM}}}, z_{S_P^{\text{PM}}})$ von Phenol (P) im Hauptträgheitsachsensystem des Komplexes (PM),
- drei Eulerwinkel $(\theta_P, \phi_P, \chi_P)$ zur Rotation des Phenol-Koordinatensystems, und analog
- drei Translationskoordinaten für den Schwerpunkt $S_M^{\text{PM}} = (x_{S_M^{\text{PM}}}, y_{S_M^{\text{PM}}}, z_{S_M^{\text{PM}}})$ von Methanol (M) im Koordinatensystem des Clusters (PM) sowie die

⁴Diese Redundanz folgt unmittelbar aus der Bedingung $\sum \lambda_g^2 = 1$.

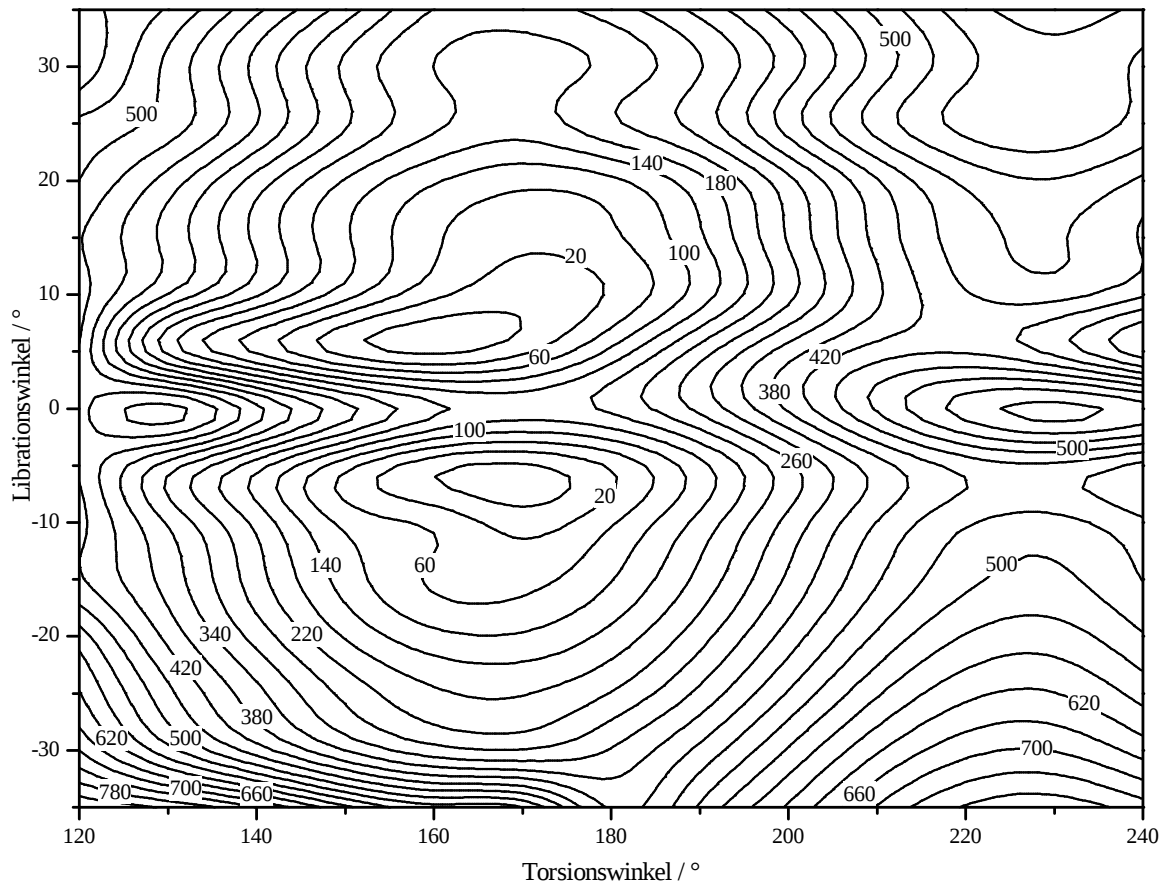


Abb. 6.3: Kopplung der Torsion und Libration des Methanolkörpers im Phenol–Methanol-Cluster.

- drei Eulerwinkel (θ_M , ϕ_M , χ_M), die das Achsensystem des Methanols verkippen.

Diesen zwölf Unbekannten stehen elf unabhängige Bedingungen gegenüber, nämlich die

- sechs Elemente des Trägheitstensors des Komplexes, der im gewählten Hauptträgheitsachsensystem diagonal ist,

$$\begin{aligned}
 I_{xx} &= \sum_i m_i (y_i^2 + z_i^2) = I_x & I_{xy} &= I_{yx} = - \sum_i m_i x_i y_i = 0 \\
 I_{yy} &= \sum_i m_i (x_i^2 + z_i^2) = I_y & I_{xz} &= I_{zx} = - \sum_i m_i x_i z_i = 0 \\
 I_{zz} &= \sum_i m_i (x_i^2 + y_i^2) = I_z & I_{yz} &= I_{zy} = - \sum_i m_i y_i z_i = 0,
 \end{aligned} \tag{6.4}$$

und in dem die Trägheitsmomente aus den experimentellen Rotationskonstanten (Tabelle 6.2) umgerechnet werden;

- drei Bedingungen, die die relative Position der Schwerpunkte S_P^{PM} und S_M^{PM} angeben.

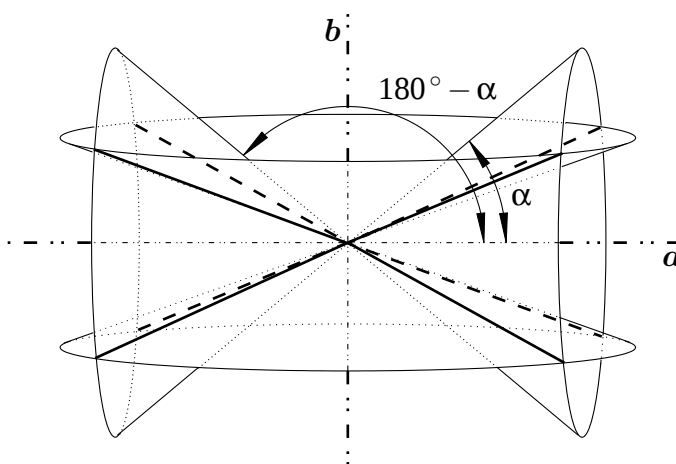


Abb. 6.4: Zur Unbestimmbarkeit der Orientierung der internen Rotorachse aufgrund der Mehrdeutigkeit der Richtungskosinusbeträge. Winkel α und Supplementwinkel $180^\circ - \alpha$ erzeugen einen Doppelkegel, auf dessen Mantel die gesuchte Achse liegt. Zwei Kegelpaare schneiden sich in exakt vier Geraden. Diese Menge wird durch das dritte Kegelpaar (nicht eingezeichnet) **nicht** weiter eingeschränkt.

Betrachtet man Phenol und Methanol als Punktmassen M_P und M_M , so folgt

$$\mathbf{S}_M^{\text{PM}} = \begin{pmatrix} x_{S_M^{\text{PM}}} \\ y_{S_M^{\text{PM}}} \\ z_{S_M^{\text{PM}}} \end{pmatrix} = -\frac{M_P}{M_M} \begin{pmatrix} x_{S_P^{\text{PM}}} \\ y_{S_P^{\text{PM}}} \\ z_{S_P^{\text{PM}}} \end{pmatrix} = -\frac{M_P}{M_M} \mathbf{S}_P^{\text{PM}}. \quad (6.5)$$

Schließlich bleiben die aus dem Experiment erhaltenen

- zwei Winkel(paare), die die interne Rotorachse ϕ relativ zu den Trägheitsachsen des Clusters ausrichten.

Die Transformation der Atomkoordinaten $\mathbf{r}_i^P$ des Phenolmonomers (P) in die entsprechenden Koordinaten $\mathbf{r}_i^{\text{PM}}$ innerhalb des Komplexes (PM) kann ausgedrückt werden durch

$$\mathbf{r}_i^{\text{PM}} = \tilde{\Phi}(\theta_P, \phi_P, \chi_P) \mathbf{r}_i^P + \mathbf{S}_P^{\text{PM}}, \quad (6.6)$$

wobei θ_P , ϕ_P und χ_P die Eulerwinkel und $\tilde{\Phi}$ die Richtungskosinusmatrix (2.15) auf Seite 10 sind.

6.3.3.1 Hantelmodell

Die Orientierung der internen Rotorachse bestimmt die Lage des Methanolmoleküls nicht vollständig. Um zu einem eindeutigen Strukturvorschlag zu gelangen, wird ein vereinfachtes Clustermodell eingeführt. Darin betrachten wir das Methanolmolekül als eine Hantel, bestehend aus den beiden Punktmassen M_{OH} und M_{CH_3} der Hydroxyl- bzw. Methylgruppe, die in den jeweiligen Schwerpunkten S_{OH}^M und $S_{\text{CH}_3}^M$ der Fragmente innerhalb des Methanol(M)-Koordinatensystems lagern. Eine genaue Untersuchung der von Gerry et al. [56] angegebenen Methanolstruktur zeigt, daß die Symmetrieachse des Methylkreisels um weniger als 1° von der

durch S_{OH}^{M} und $S_{\text{CH}_3}^{\text{M}}$ verlaufenden Hantelachse abweicht. Im Gegensatz dazu beträgt der Winkel zwischen Rotorachse und C–O-Bindung 3.2° . Daher kann man die Hantelachse in guter Näherung mit der Achse der internen Rotation gleichsetzen. Als Konsequenz daraus liegt der Methanolschwerpunkt $S_{\text{M}} \equiv S_{\text{Hantel}}$ auf dieser Achse. Die Positionen der beiden Punktmassen im Koordinatensystem des Phenol–Methanol (PM)-Komplexes sind

$$\mathbf{r}_{\text{OH}}^{\text{PM}} = \mathbf{S}_{\text{M}}^{\text{PM}} + \frac{M_{\text{CH}_3}}{M_{\text{M}}} d(S_{\text{OH}}-S_{\text{CH}_3}) \begin{pmatrix} \pm|\lambda_a| \\ \pm|\lambda_b| \\ +|\lambda_c| \end{pmatrix}, \quad (6.7a)$$

$$\mathbf{r}_{\text{CH}_3}^{\text{PM}} = \mathbf{S}_{\text{M}}^{\text{PM}} - \frac{M_{\text{OH}}}{M_{\text{M}}} d(S_{\text{OH}}-S_{\text{CH}_3}) \begin{pmatrix} \pm|\lambda_a| \\ \pm|\lambda_b| \\ +|\lambda_c| \end{pmatrix}. \quad (6.7b)$$

S_{M}^{PM} resultiert aus Gleichung (6.5). Der Abstand $d(S_{\text{OH}}-S_{\text{CH}_3})$ der beiden Massenpunkte wurde aus der r_s -Struktur [56] zu $1.517 \text{ \AA}$ abgeleitet.

Oben wurde bereits erwähnt, daß selbst die Orientierung der internen Rotorachse nicht eindeutig festgelegt werden kann, da die Vorzeichen der Richtungskosinus λ_g gemäß Gleichung (6.1) und Tabelle 6.2 nicht bekannt sind. Wie in den Gleichungen (6.7) angedeutet, gibt es vier linear unabhängige Richtungsvektoren und dementsprechend vier verschiedene Lösungen⁵. Nachdem jeweils eine Position der Hantel durch Einsetzen in (6.7) vorgegeben war, wurden die sechs Gleichungen (6.4) des Trägheitstensors unter den weiteren Bedingungen (6.5) und (6.6) nach den verbleibenden Parametern $x_{\text{Sp}}^{\text{PM}}, y_{\text{Sp}}^{\text{PM}}, z_{\text{Sp}}^{\text{PM}}, \theta_{\text{P}}, \phi_{\text{P}}$ und χ_{P} numerisch gelöst.

Die dabei gewonnenen kartesischen Koordinaten wurden in interne Koordinaten umgewandelt, um einen Vergleich mit den theoretischen Strukturen aus Abschnitt 6.5 sowie aus [35] zu ermöglichen. Tabelle 6.3 und Abbildung 6.5 zeigen die Definitionen und Werte der internen Koordinaten im elektronischen Grundzustand.

Die vier Strukturen sind mit $1_0 \dots 4_0$ bezeichnet, der Index steht für den S_0 -Zustand. Die erste Zeile der Tabelle 6.3 markiert die vier denkbaren Orientierungen der Hantelachse. Diese sind in Abbildung 6.6(a) gezeigt. Aus den angegebenen Vorzeichen der Richtungskosinus kann man auf die relativen Vorzeichen der Rotations-Torsions-Kopplungskonstanten D_g schließen. Die in der unteren Hälfte der Tabelle 6.3 aufgeführten Winkel des Übergangsdipolmomentvektors mit den Hauptträgheitsachsen und der daraus mittels Gleichung (2.60) auf Seite 21 berechnete Hybridcharakter des Spektrums basieren auf der Annahme, daß sich die Lage des Übergangsdipolmoments bezüglich des Phenylrings gegenüber der im Phenolmonomer nicht ändert.

Da die interne Rotationsachse mit der Hauptträgheitsachse c des Komplexes einen Winkel von weniger als 20° einschließt, unterscheiden sich die vier Strukturen nicht wesentlich voneinander. Das Übergangsdipolmoment liegt daher in allen Fällen sehr ähnlich, und der Vergleich mit dem experimentell abgeschätzten Hybridverhältnis erlaubt noch keine Favorisierung einer einzelnen Lösung.

⁵Für die Anordnung der Hantel sind acht Möglichkeiten denkbar, von denen vier aufgrund chemischen Sachverstandes ausscheiden: diejenigen, bei denen die Methylgruppe — das „falsche“ Hantelende — der OH-Gruppe des Phenols zugewandt ist.

	1 ₀	2 ₀	3 ₀	4 ₀
Vorzeichen ($\lambda_a, \lambda_b, \lambda_c$)	$\mp, \mp, \pm$	$\pm, \mp, \pm$	$\mp, \pm, \pm$	$\pm, \pm, \pm$
$d(\text{O}_7\text{--S}_{\text{OH}}) / \text{\AA}$	2.909	3.095	3.119	3.293
$\sphericalangle(\text{H}_8\text{--O}_7\text{--S}_{\text{OH}}) / ^\circ$	14.0	14.6	14.4	14.1
$\sphericalangle(\text{S}_{\text{OH}}\text{--O}_7\text{--C}_1\text{--C}_2) / ^\circ$	14.8	15.2	14.3	14.7
$\sphericalangle(\text{O}_7\text{--S}_{\text{OH}}\text{--S}_{\text{CH}_3}) / ^\circ$	103.7	88.2	86.3	72.6
$\sphericalangle(\text{S}_{\text{CH}_3}\text{--S}_{\text{OH}}\text{--O}_7\text{--C}_1) / ^\circ$	76.2	66.2	100.2	89.6
$\sphericalangle(\boldsymbol{\mu}, a) / ^\circ$	58.9	58.9	59.0	58.7
$\sphericalangle(\boldsymbol{\mu}, b) / ^\circ$	35.9	35.7	33.6	33.8
$\sphericalangle(\boldsymbol{\mu}, c) / ^\circ$	73.9	74.2	78.2	78.5
Linienstärke <i>a</i> -Typ / %	26.7	26.7	26.4	26.9
Linienstärke <i>b</i> -Typ / %	65.6	65.9	69.4	69.1
Linienstärke <i>c</i> -Typ / %	7.7	7.4	4.2	4.0

Tab. 6.3: Die vier möglichen Strukturen von Phenol(CH₃OH)₁ im S₀-Zustand, die sich aus den alternativen Kombinationen der Vorzeichen der λ_g ergeben. Die Bezeichnung der Atome (Massenpunkte) entspricht der Definition in Abbildung 6.5 (a). $\sphericalangle(\text{A--B--C--D})$ bedeutet den Diederwinkel zwischen den Ebenen A–B–C und B–C–D. Der Übergangsdipolmomentvektor $\boldsymbol{\mu}$ wird als parallel zur Kernverbindungsline C₂–C₆ angenommen, welche relativ genau die Richtung des Übergangsmoments im Phenolmonomer wiedergibt. Die Umrechnung in die prozentualen Linienstärke-Anteile geschieht nach Gleichung (2.60).

Der Winkel $\sphericalangle(\text{H}_8\text{--O}_7\text{--S}_{\text{OH}})$ kann in guter Näherung mit dem Winkel $\sphericalangle(\text{H}_8\text{--O}_7\text{--O}_\text{M})$ (in [35] mit ϕ bezeichnet) gleichgesetzt werden. Er beschreibt die Abweichung der Wasserstoffbrückenbindung von der Linearität. Sein mit $\geq 14^\circ$ ziemlich großer Betrag ist ein klares Anzeichen für eine starke Dispersionswechselwirkung zwischen der Methylgruppe und dem aromatischen Ring. Diese Wechselwirkung zieht das Sauerstoffatom O_M des Methanols aus der Phenolebene heraus, ein Effekt, der auch durch Rechnungen bestätigt wird (Abschnitt 6.5 und [35]).

Der augenfälligste Unterschied zwischen den Strukturen 1₀ bis 4₀ betrifft die Länge der Wasserstoffbrückenbindung. In Tabelle 6.3 ist diese mit dem Abstand $d(\text{O}_7\text{--S}_{\text{OH}})$ symbolisiert. Der tatsächliche O–O-Abstand $d(\text{O}_7\text{--O}_\text{M})$ kann davon geringfügig abweichen, höchstens um die Distanz zwischen O_M und S_{OH}. Letztere beträgt 0.057 Å bei einer O–H-Bindungslänge von 0.963 Å [56]. Ein Wert $d(\text{O}_7\text{--O}_\text{M}) > d(\text{O}_7\text{--S}_{\text{OH}})$ würde bedeuten, daß O_M weiter vom Phenol entfernt ist als das an O_M gebundene Wasserstoffatom. Da dies für ein Methanolmolekül in der Rolle des Protonenakzeptors sehr unwahrscheinlich ist, gelten die für $d(\text{O}_7\text{--S}_{\text{OH}})$ angegebenen Werte als obere Grenze für den O–O-Abstand. Ein Vergleich mit der Länge der Wasserstoffbrücke in Phenol–Wasser ($d(\text{O--O}) = 2.93 \text{ \AA}$ [14]) legt 1₀ als die wahrscheinlichste intermolekulare Geometrie nahe. Die Alternativen 2₀ und 3₀ erscheinen bereits weniger geeignet angesichts der zunehmenden Brückenbindungslänge. Gegenüber der Struktur 1₀ verringert

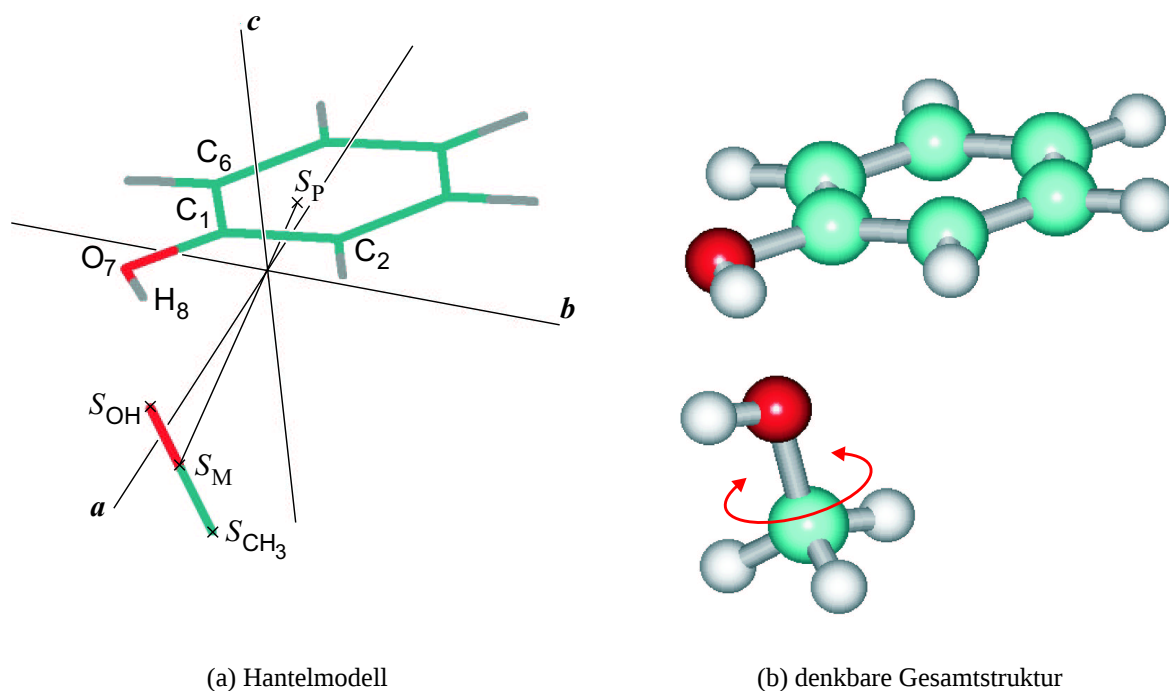


Abb. 6.5: Parameter und mögliche Vervollständigung der Komplexstruktur von Phenol–Methanol.

sich in 2_0 der Abstand der Methylgruppe zum π -System. Bei Struktur 3_0 ist auch dieser Abstand größer als in 1_0 . Struktur 4_0 verkörpert eine Wasserstoffbrückenbindung von mehr als 3.2 Å Länge und scheidet deswegen praktisch aus.

Abbildung 6.5 (a) zeigt die Hantel in der wahrscheinlichsten Anordnung 1_0 . Daneben ist eine plausible Gesamtstruktur zu sehen. Bei dieser ist das Wasserstoffatom der methanolischen Hydroxylgruppe so in *trans*-Stellung zu $C_1-O_7-H_8$ ausgerichtet, daß eines der freien Elektronenpaare (bei sp^3 -Hybridisierung) an O_M in Richtung H_8 weist. Ferner stehen die H-Atome der Methylgruppe gestaffelt zum erstgenannten H-Atom. Es sei noch einmal betont, daß das Hantelmodell über die Orientierung der C–O–H-Ebene des Methanolmoleküls keine Aussage zuläßt. Dem — nicht vorhandenen — Freiheitsgrad der Rotation um die Hantelverbindungsachse entspricht die in Abb. 6.5 angedeutete Rotation des Methanolmoleküls. Die gezeigte Struktur befindet sich aber in Einklang mit den *ab initio*-Rechnungen (siehe unten).

Für den S_1 -Zustand wurde die beschriebene Prozedur mit den entsprechenden Rotationskonstanten und Winkeln der internen Rotorachse wiederholt. Des weiteren haben wir angenommen, daß die Strukturänderung bei elektronischer Anregung hauptsächlich im aromatischen Chromophor stattfindet, und haben die Geometrie des Methanols beibehalten. Als S_1 -Struktur der Phenoleinheit wurde die von Berden et al. [14] für das Monomer vorgeschlagene Geometrie verwendet, die aus der Substitutionsstruktur von Larsen [99] durch Verlängern der C–C-Bindungen um 0.049...0.052 Å und Verkürzen der C–O-Bindung um 0.118 Å hervorgeht. Die Ergebnisse der Berechnungen sind in Tabelle 6.4 zusammengefaßt.

Die vier möglichen Strukturen $1_1 \dots 4_1$ setzen sich aufgrund des größer gewordenen Winkels $\angle(c, \phi)$ deutlich stärker voneinander ab als die S_0 -Strukturen. Sie sind in Abbildung 6.6(b)

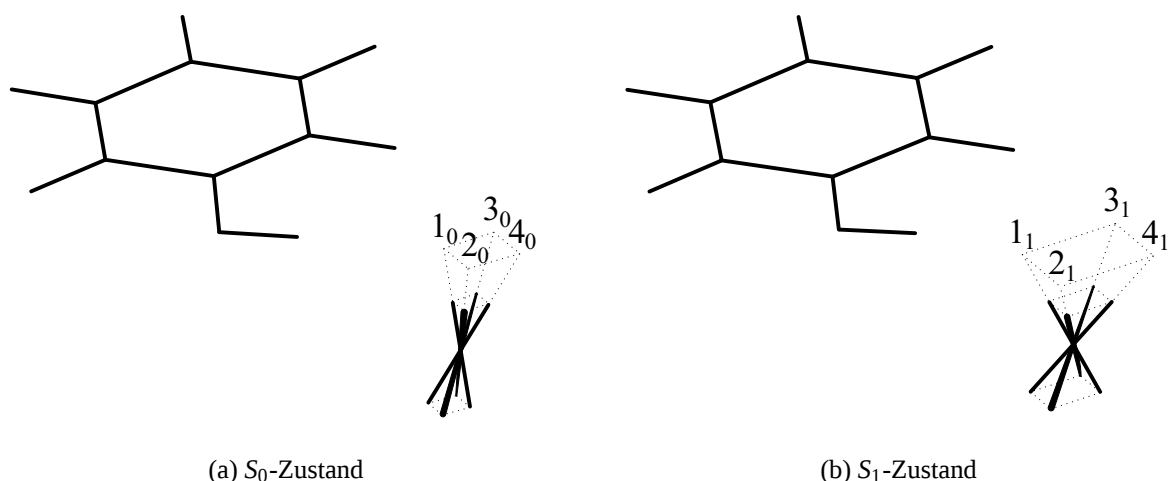


Abb. 6.6: Mögliche Orientierungen der „Hydroxyl–Methyl“-Hantel in Phenol(CH₃OH)₁ im S_0 -Zustand (a) und S_1 -Zustand (b).

dargestellt. Die für die Wasserstoffbrücke erhaltenen Abstände $d(\text{O}–\text{S}_{\text{OH}})$ liegen zwischen 2.8 Å und 3.4 Å. Auch hier ist die Struktur mit der kleinsten Bindungslänge die wahrscheinlichste, zumal da aufgrund der erhöhten Säurestärke von Phenol im S_1 -Zustand von einem Schrumpfen der Wasserstoffbrückenbindung auszugehen ist. Bei dem Paar $2_0, 2_1$ ist nur noch ein leichter Rückgang der Bindungslänge zu beobachten, bei den beiden übrigen Kombinationen $3_0, 3_1$ und $4_0, 4_1$ nimmt $d(\text{O}–\text{O})$ beim Übergang von S_0 nach S_1 sogar zu. Überdies steigt die Polarisierbarkeit des Komplexes im S_1 -Zustand, die mit einer stärkeren Dispersionswechselwirkung zwischen der Methylgruppe und dem aromatischen π -System verbunden ist. Auch dieser Effekt trägt zu einer Verkürzung des O–O-Abstands im S_1 -Zustand bei.

	1_1	2_1	3_1	4_1
Vorzeichen ($\lambda_a, \lambda_b, \lambda_c$)	$\mp, \mp, \pm$	$\pm, \mp, \pm$	$\mp, \pm, \pm$	$\pm, \pm, \pm$
$d(\text{O}_7–\text{S}_{\text{OH}}) / \text{Å}$	2.777	3.082	3.146	3.419
$\angle(\text{H}_8–\text{O}_7–\text{S}_{\text{OH}}) / ^\circ$	14.6	16.6	12.5	12.5
$\angle(\text{S}_{\text{OH}}–\text{O}_7–\text{C}_1–\text{C}_2) / ^\circ$	121.4	130.3	76.3	93.3
$\angle(\text{O}_7–\text{S}_{\text{OH}}–\text{S}_{\text{CH}_3}) / ^\circ$	114.6	88.1	83.0	61.3
$\angle(\text{S}_{\text{CH}_3}–\text{S}_{\text{OH}}–\text{O}_7–\text{C}_1) / ^\circ$	–128.7	–107.1	138.3	170.4

Tab. 6.4: Die vier möglichen Strukturen von Phenol(CH₃OH)₁ im S_1 -Zustand, die sich aus den alternativen Kombinationen der Vorzeichen der λ_g ergeben. Die Bezeichnung der Atome (Massenpunkte) entspricht der Definition in Abbildung 6.5 (a).

6.4 *ab initio*-Rechnungen

In diesem Abschnitt werden der experimentell gewonnenen Struktur von Phenol–Methanol *ab initio*-berechnete Geometrien gegenübergestellt. Es werden Ergebnisse von Rechnungen auf unterschiedlichen Theorieniveaus miteinander verglichen, um die Eignung der benutzten Verfahren für komplexe Systeme besser beurteilen zu können.

6.4.1 Rechenmethoden

Alle *ab initio*-Rechnungen wurden mit Gaussian 98 [52] durchgeführt. Das SCF-Konvergenzkriterium war eine Energieänderung von weniger als 10^{-8} Hartree, für die Gradientenoptimierung der Molekülgeometrie wurde das Konvergenzkriterium mit $\partial E / \partial r < 1.5 \cdot 10^{-5}$ Hartree/Bohr und $\partial E / \partial \phi < 1.5 \cdot 10^{-5}$ Hartree/° angesetzt. Die Strukturoptimierung des elektronischen Grundzustands wurde auf Hartree-Fock (HF)- und Møller-Plesset (MP2- und MP4(SDQ))-Niveau sowie mit verschiedenen Dichtefunktionalmethoden durchgeführt. Während MP2 und MP4 dynamische Elektronenkorrelation einbeziehen, berücksichtigen DFT-Rechnungen diese nur zum Teil und HF überhaupt nicht. Die verwendeten Dichtefunktionale sind die lokale Spindichtenäherung (LSDA) [147, 163], das BLYP-Funktional [12, 101], welches keine Hartree-Fock-Austauschwechselwirkung beinhaltet, und das gradientenkorrigierte B3LYP-Funktional [12, 101, 163], das die HF-Austauschwechselwirkung teilweise berücksichtigt. Bei den DFT- und MP2-Rechnungen fanden die Popleschen Basissätze 6-31G(d,p), 6-311G(d,p) und 6-31++G(d,p) sowie der Dunningssche aug-cc-pVDZ-Basissatz Anwendung.

Zur Strukturoptimierung des Phenol–Methanol-Komplexes wurden verschiedene Startgeometrien ausprobiert. Eine Struktur, in der das Methanol an den aromatischen Ring π -gebunden ist und eine zweite, bei der das Methanol als Protonendonator zum Phenolsauerstoff fungiert, sind auf HF- und MP2-Niveau nicht konvergiert. Alle optimierten Strukturen besitzen eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen den Komplexpartnern, in der Phenol Protonendonator ist. Für einige der optimierten Geometrien wurde eine Normalkoordinatenanalyse auf Grundlage der analytischen zweiten Ableitungen der Potentialhyperfläche nach den Koordinaten angeschlossen. Die Normalkoordinatenanalysen bestätigen zum einen, daß es sich wirklich um ein Minimum auf der jeweiligen Fläche handelt, zum anderen liefern sie die intermolekularen Schwingungsfrequenzen in der harmonischen Näherung.

Geometrie und Schwingungsfrequenzen des ersten angeregten Singulettzustands von Phenol–Methanol wurden auf CIS-Niveau mit dem Basissatz 6-31G(d,p) berechnet. Da die Beschreibung des Komplexes im elektronischen Grundzustand eine Einbeziehung der dynamischen Elektronenkorrelation erforderlich machte, sind verlässliche Ergebnisse für elektronisch angeregte Zustände nur bei Verwendung korrelierter Methoden wie CASPT2 zu erwarten. Um die Korrelationswechselwirkung richtig wiedergeben zu können, müssen die sechs π -Elektronen des aromatischen Rings, die freien Elektronenpaare an den Sauerstoffatomen von Phenol und Methanol sowie die σ -Elektronen oder die entsprechenden Gruppenorbitale der Methylgruppe in Betracht gezogen werden. Die Größe des benötigten aktiven Raums verbietet uns momentan noch, diese Rechnungen auszuführen.

Der ungefähre CPU-Zeitbedarf für eine kombinierte Einzelpunkt-Energie- und Frequenzberechnung mit dem Basissatz 6-31G(d,p) auf einer Maschine vom Typ SGI Origin 2000 beträgt 2.5 h für HF, 4 h für CIS, 9 h für B3LYP und 23 h für MP2. Eine Einzelpunkt-Energieberechnung auf MP4-Niveau dauert 26 h; Frequenzen wurden auf dieser Ebene nicht berechnet. Im Vergleich der Basissätze nehmen Einzelpunkt-Energie- und Frequenzrechnungen auf MP2-Niveau mit 6-31G(d,p) 23 h, mit 6-31++G(d,p) 91 h und mit 6-311G(d,p) 101 h in Anspruch.

Zur Untersuchung der internen Rotation der Methylgruppe wurden zwei unterschiedliche Strategien eingeschlagen. Beide betreffen die Frage, wie eine Torsionskoordinate im Phenol–Methanol-System zu definieren ist. Eine einfache Rotation um die Torsionsachse des Methanolmoleküls ist sicherlich unzureichend, weil sich die Wechselwirkung zwischen Methylgruppe und Aromat mit dem Drehwinkel ändert. Wir haben daher als Torsionswinkel den Diederwinkel $\angle(\text{H}_1\text{--C--O--H})$ festgelegt, der von den Ebenen $\text{H}_1\text{--C--O}$ und C--O--H eingeschlossen wird. H_1 ist dasjenige Wasserstoffatom der Methylgruppe, das in der Minimumgeometrie zum Phenol weist. Alle anderen intermolekularen Parameter einschließlich denen der Methylgruppe wurden relaxiert. Dieses Verfahren mündet in einer komplizierten mehrdimensionalen Bewegung, hat aber den Vorteil, daß die Trajektorie entlang dieses Pfads eine untere Schranke für den Wert der Barriere zwischen benachbarten Minima liefert. Die Geometrie am Potentialmaximum ist einer Schwingungsanalyse unterzogen worden, um sie als einen Sattelpunkt erster Ordnung zu bestätigen. Die Schwingungsbewegung mit negativer Frequenz stellt den Torsionspfad dar. Xu et al. [184] haben für das Methanolmonomer gezeigt, daß eine sehr genaue Torsionsbarriere erhalten werden kann, wenn man auf einem hohen Niveau rechnet und die Nullpunktsenergien der $3N - 7$ Normalschwingungen mit kleinen Auslenkungen berücksichtigt. Diese Korrektur kann für den Phenol–Methanol-Komplex jedoch nicht vorgenommen werden, denn die niedrigen Frequenzen der intermolekularen Schwingungen erlauben keine Abtrennung einer einzelnen Torsionsschwingung mit großer Amplitude von anderen „hochfrequenten“ Schwingungen. Vielmehr mischen alle niederfrequenten intermolekularen Schwingungen in beachtlichem Maße mit der Torsionsbewegung, so daß man die Überschreitung des Sattelpunkts nicht einer Normalschwingung allein zuordnen kann.

Die Struktur des Übergangszustands der Torsion von Phenol–Methanol wurde ferner mit der in Gaussian 98 [52] implementierten synchronen „übergangsgesteuerten“ Quasi-Newton-Methode (STQN) [127, 128] optimiert und mit der zuvor erhaltenen Geometrie verglichen.

6.5 Ergebnisse der Rechnungen und Diskussion

Die experimentelle Bestimmung der Geometrieparameter von Phenol–Methanol ist in Abschnitt 6.3 detailliert geschildert worden. Im folgenden wird die aus der hochaufgelösten LIF-Messung gewonnene Struktur mit den für den Komplex berechneten Strukturen verglichen. Daran schließt sich eine Interpretation des Schwingungsspektrums von Phenol–Methanol an, das bereits früher veröffentlicht worden ist [137].

6.5.1 Geometrien und Energien

Wie in Abschnitt 6.3.3.1 erläutert, gestatten die aus dem Experiment erhaltenen Informationen, die Lage des Methanolküls im Phenol–Methanol-Komplex auf vier unabhängige Koordinatensätze für die Schwerpunkte der Hydroxyl- und der Methylgruppe einzuschränken. Eine fundierte Aussage über die Position des an O_M gebundenen Wasserstoffatoms sowie über die Konformation der CH_3 -Gruppe ist damit nicht möglich. Allerdings kann man mit wenigen Annahmen, die auf chemischer Intuition oder dem Vergleich mit ähnlichen wasserstoffbrückegebundenen Systemen beruhen, eine vollständige Struktur des Clusters herleiten. Das Verhältnis der Säurestärken der beiden Komplexpartner legt für Phenol die Rolle des Protonendonors nahe, in der es auch in den Komplexen Phenol–Wasser und Phenol–Ammoniak auftritt. Der Protonenakzeptor Methanol ist wahrscheinlich so angeordnet, daß eines seiner freien Elektronenpaare am Sauerstoff in Richtung der Hydroxylgruppe des Phenols weist. Ferner darf angenommen werden, daß sich die Geometrie des Methanolküls nur geringfügig mit der Clusterbildung ändert. Die Gleichgewichtskonformation der Methylgruppe bleibt daher wie im Monomer gestaffelt zur OH-Gruppe.

Mit diesen zusätzlichen Annahmen ergeben sich für S_0 - und S_1 -Zustand je vier denkbare Komplexstrukturen, deren relevante Parameter in den Tabellen 6.7 bzw. 6.8 auf Seite 143 für einen Vergleich mit den *ab initio* berechneten Geometrien notiert sind. Die in Abbildung 6.5 auf Seite 135 gezeigte Struktur entspricht der Struktur 1₀ aus Tabelle 6.7.

Tabelle 6.5 stellt die aus den *ab initio*-Rechnungen auf unterschiedlichen Niveaus der Theorie hervorgehenden Rotationskonstanten den experimentellen Werten für den S_0 -Zustand gegenüber. Die HF-Methode schätzt die Rotationskonstante A um 15 % zu hoch ein, während sie die Konstanten B und C um 13 % bzw. 12 % unterbewertet. Das bedeutet, die berechnete Struktur ist zu stark entlang der Trägheitsachse a gedehnt. In der Tat kann für die in Abbildung 6.7(b) gezeigte HF-Struktur eine translineare Wasserstoffbrücke ausgemacht werden. Die Struktur entspricht damit genau derjenigen von Phenol–Wasser, in der ein Wasserstoffatom durch die Methylgruppe ersetzt ist.

Die Rotationskonstanten aus der MP2/6-31G(d,p)-Rechnung decken sich besser mit den experimentellen Daten. Für die Konstante A resultiert ein um 2 % zu geringer Wert, B und C dagegen sind 7 % zu groß. Der signifikante Unterschied zum HF-Ergebnis besteht in einem merklichen „Zusammenklappen“ des Komplexes (Abb. 6.7(d)). Die Wasserstoffbrückenbindung ist nicht länger (quasi-)linear — dies wird durch den Winkel $\angle(H_8-O_7-O_M)$ in Tabelle 6.7 zum Ausdruck gebracht —, das methanolische Sauerstoffatom O_M liegt nicht mehr in der Ebene des Aromaten (Diederwinkel $\angle(O_M-O_7-C_1-C_2)$, Tabelle 6.7) und der Winkel zwischen der O–O-Verbindungsline und der C–O-Achse des Methanols, $\angle(O_7-O_M-C_M)$, schrumpft. Eine Ausweitung des Basissatzes auf 6-311G(d,p) oder die Einbeziehung diffuser Basisfunktionen durch 6-31++G(d,p) verbessern das Ergebnis nicht. Auch die Verwendung eines aug-cc-pVDZ-Basissatzes führte auf den ersten Blick zu keiner spürbar besseren Übereinstimmung mit dem Experiment.

Hinsichtlich der Bewertung der vorliegenden Ergebnisse ist aber zu beachten, daß man bei der Gegenüberstellung von Experiment und Theorie zwei prinzipiell unterschiedliche Arten

Experi- ment	6-31G(d,p)				6-311G(d,p)				6-31++G(d,p)				aug-cc-pVDZ	
	HF	B3LYP	SVWN	MP2	MP4	B3LYP	MP2	MP2	B3LYP	MP2	B3LYP	MP2	B3LYP	MP2 ^a
A / MHz	3290.8	3786	3717	3250	3220	3268	3701	3209	3795	3049	3864	3061		
B / MHz	792.19	691	718	935	845	823	721	852	690	859	679	872		
C / MHz	685.62	606	627	798	734	714	629	737	605	743	596	755		

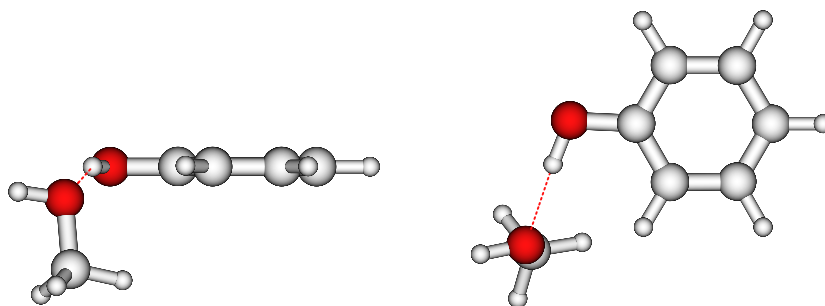
^aEs wurde nur das Konvergenzkriterium für die Energieänderung erreicht.

Tab. 6.5: Experimentelle und theoretische Rotationskonstanten von Phenol(CH₃OH)₁ im S₀-Zustand

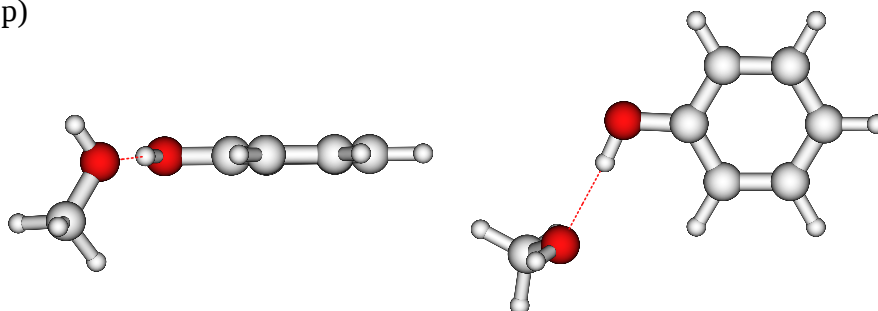
Experiment			CIS/6-31G(d,p)
A / MHz	3310.5(1)		3299
B / MHz	775.89(6)		779
C / MHz	664.25(5)		671

Tab. 6.6: Experimentelle und theoretische Rotationskonstanten von Phenol(CH₃OH)₁ im S₁-Zustand

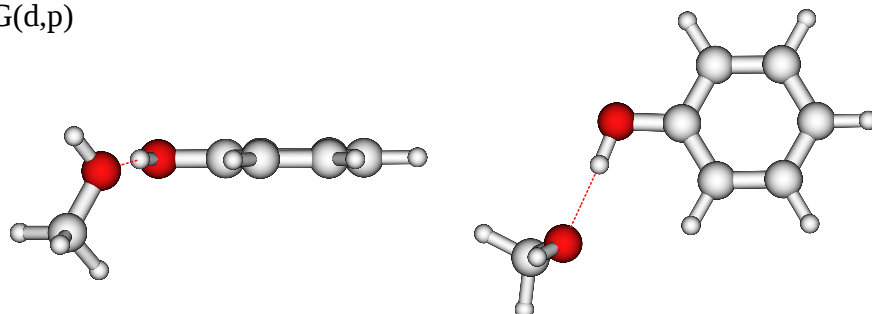
(a) Experiment



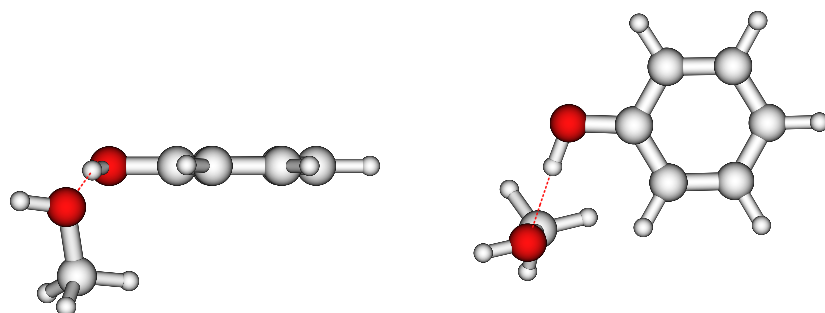
(b) HF/6-31G(d,p)



(c) B3LYP/6-31G(d,p)



(d) MP2/6-31G(d,p)



(e) SVWN/6-31G(d,p)

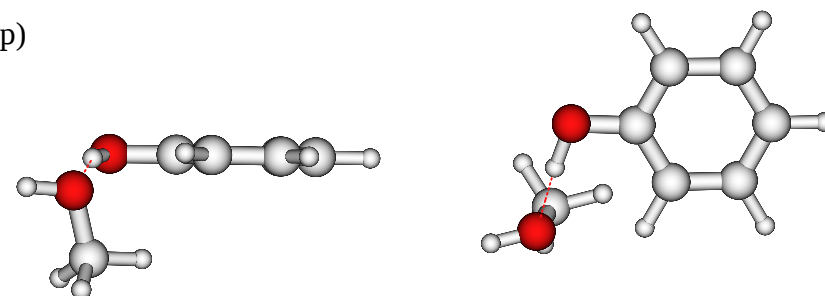


Abb. 6.7: Experimentelle und berechnete Strukturen von Phenol-Methanol.

von Strukturen miteinander vergleicht: die experimentell bestimmte Struktur stellt eine über die Nullpunktsschwingungen gemittelte, d.h. eine r_0 -Struktur, dar, wohingegen die *ab initio*-Rechnungen r_e -Strukturen liefern, welche die Geometrie im Potentialminimum widerspiegeln (vgl. Tabelle 2.10 auf Seite 45). Eine Geometrieoptimierung auf MP4(SDQ)/6-31G(d,p)-Niveau ergibt eine A-Konstante, die um weniger als 1 % von dem experimentellen Wert abweicht, sowie B- und C-Konstanten, die 4 % größer als die Vergleichswerte aus der Messung sind. Auch die bei dieser Rechnung erhaltenen intermolekularen Strukturparameter passen sehr gut mit den Daten des Experiments zusammen, wie in Tabelle 6.7 zu erkennen ist. Gerade diese Rechnung leidet aber unter dem sehr kleinen Basissatz, der von der begrenzten Rechenkapazität aufgezwungen wurde.

Das gradientenkorrigierte Hybridfunktional B3LYP, welches die Elektronenkorrelation in begrenztem Umfang berücksichtigt [66], ist im Rahmen der durchgeführten Rechnungen dem HF-Verfahren nur geringfügig überlegen. Mit dem Basissatz 6-31G(d,p) liegt die Rotationskonstante A 13 % über, die beiden anderen Konstanten 9 % unter den experimentellen Werten. Die zugehörige Struktur ist in Abbildung 6.7 (c) zu sehen.

LSDA-Rechnungen neigen dazu, die Korrelationsenergie zu hoch und die Austauschenergie zu niedrig einzustufen, also van-der-Waals-Bindungen neben Wasserstoffbrückenbindungen überzubewerten. Dieser Trend mündet bei der Rechnung mit dem SVWN-Funktional in einer Struktur mit einem um 15 % zu hoch gegriffenen Wert für C, was auf eine übertriebene Faltung des Komplexes — Stauchung entlang der a -Achse — hindeutet (Abbildung 6.7 (e)).

Ein Vergleich der theoretischen Werte für die intermolekularen Geometrieparameter mit den vier nach dem Experiment möglichen Grundzustandsstrukturen $1_0 \dots 4_0$ bekräftigt die Annahme, daß Struktur 1_0 am wahrscheinlichsten der Komplexgeometrie von Phenol–Methanol entspricht. Für den S_1 -Zustand wurde eine CIS/6-31G(d,p)-Rechnung durchgeführt. Dabei kamen Rotationskonstanten heraus, die durchweg um weniger als 1 % von den experimentellen Daten abweichen. In Anbetracht der Resultate des S_0 -Zustands muß diese Übereinstimmung allerdings einem glücklichen Fall von Fehlerkompensation zugeschrieben werden. Um an fundierte Ergebnisse für den elektronisch angeregten Zustand zu gelangen, müßten Korrelationswechselwirkungen angeregter Konfigurationen berücksichtigt werden, z.B. durch CASPT2. Es wurde bereits gesagt, daß das System Phenol–Methanol einen aktiven Raum braucht, dessen Größe die Grenzen des derzeit rechentechnisch Machbaren übersteigt. Jedenfalls ähnelt die berechnete S_1 -Geometrie der Struktur 1_1 und bietet somit einen weiteren guten Anhaltspunkt für Struktur 1, zumal da die Befunde des Experiments eine Kombination paarweise entsprechender Strukturen für die beiden elektronischen Zustände (X_0, Y_1 , $X \equiv Y = 1, 2, 3$ oder 4) vorschreiben, vgl. Seite 126.

Die MP2-Rechnungen geben die experimentell ermittelte Komplexgeometrie ganz klar besser wieder als die Dichtefunktionalrechnungen mit dem B3LYP-Funktional. Was die Schwingungsfrequenzen angeht — diese werden zur Nullpunktsenergiekorrektur benötigt —, liegen umgekehrt die Resultate von B3LYP im Vergleich mit den Messungen vorn (siehe nächsten Abschnitt). Mit beiden Methoden wurde die Bindungsenergie berechnet und nach dem *counterpoise*-Verfahren von Boys und Bernardi [21] um den Basissatz-Überlagerungsfehler (BSSE) korrigiert. Tabelle 6.9 gibt die Tiefe des Potentialminimums D_e des Komplexes relativ zu den

	Experiment				Theorie			
	1 ₀	2 ₀	3 ₀	4 ₀	HF	B3LYP	MP2	MP4
$d(\text{O}_7\text{-O}_\text{M})/\text{\AA}$	2.824	3.006	3.027	3.199	2.891	2.784	2.775	2.809
$\angle(\text{H}_8\text{-O}_7\text{-O}_\text{M})/^\circ$	13.74	13.98	14.28	13.70	3.5	4.97	12.10	11.32
$\angle(\text{O}_\text{M}\text{-O}_7\text{-C}_1\text{-C}_2)/^\circ$	14.52	14.47	14.17	14.26	2.5	4.86	18.09	15.98
$\angle(\text{O}_7\text{-O}_\text{M}\text{-C}_\text{M})/^\circ$	105.73	89.89	88.16	74.17	116.1	108.87	93.94	95.82
$\angle(\text{C}_\text{M}\text{-O}_\text{M}\text{-O}_7\text{-C}_1)/^\circ$	79.10	68.86	102.83	92.22	112.0	66.87	80.18	83.43

Tab. 6.7: Strukturparameter von Phenol(CH₃OH)₁ im S₀-Zustand. Vergleich der vier möglichen experimentellen Geometrien mit den Ergebnissen von *ab initio*-Rechnungen mit dem Basissatz 6-31G(d,p). Die Kennzeichnung der Atome geht aus Abb. 6.5 hervor.

	Experiment				Theorie	
	1 ₁	2 ₁	3 ₁	4 ₁	CIS	
$d(\text{O}_7\text{-O}_\text{M})/\text{\AA}$	2.701	2.999	3.056	3.327	2.831	
$\angle(\text{H}_8\text{-O}_7\text{-O}_\text{M})/^\circ$	13.79	15.50	12.05	11.69	7.66	
$\angle(\text{O}_\text{M}\text{-O}_7\text{-C}_1\text{-C}_2)/^\circ$	12.79	12.56	12.15	12.36	13.25	
$\angle(\text{O}_7\text{-O}_\text{M}\text{-C}_\text{M})/^\circ$	116.25	89.27	84.63	62.56	110.09	
$\angle(\text{C}_\text{M}\text{-O}_\text{M}\text{-O}_7\text{-C}_1)/^\circ$	68.53	54.82	117.08	101.55	73.10	

Tab. 6.8: Strukturparameter von Phenol(CH₃OH)₁ im S₁-Zustand. Vergleich der vier möglichen experimentellen Geometrien mit den Ergebnissen der CIS/6-31G(d,p)-Rechnung.

	Experiment [35]	B3LYP	MP2
$D_e / \text{kcal mol}^{-1}$	—	6.857	6.887
$D_0 / \text{kcal mol}^{-1}$	6.11 ± 0.18	5.475	5.206

Tab. 6.9: Experimentelle und theoretische Bindungsenergie des Komplexes Phenol(CH₃OH)₁ im S₀-Zustand. Die theoretischen Werte sind mit dem 6-31G(d,p)-Basissatz berechnet worden und BSSE-korrigiert [21].

Monomeren an. Darunter ist die Dissoziationsenergie D_0 neben den von Courty et al. [35] beobachteten experimentellen Wert gestellt. Die drei Werte befinden sich in guter Übereinstimmung. Die B3LYP-Energie kommt dem experimentellen Ergebnis näher als die MP2-Energie, was auf die schlechteren MP2-Schwingungsfrequenzen zurückzuführen ist. Verwendet man zur Berechnung der Bindungsenergie skalierte Frequenzen, wird der MP2-Wert besser.

6.5.2 Intermolekulare Schwingungen

Tabelle 6.10 enthält die in einer früheren Arbeit [137] gemessenen sechs niedrigsten Schwingungsfrequenzen sowie die dazu berechneten harmonischen Frequenzen des elektronischen Grundzustands von Phenol–Methanol. Die Benennung der Schwingungen folgt der Nomenklatur von Schütz et al. [143] für den Komplex Phenol–Wasser. Die drei Schwingungen niedrigster Frequenz entstammen den mit der Komplexbildung verlorengegangenen Rotationsfreiheitsgraden des Methanolkörpers, während sich die drei höherfrequenten Schwingungen von den ursprünglichen Translationsfreiheitsgraden ableiten.

Angesichts des großen Unterschieds zwischen der HF-optimierten Geometrie und der experimentellen Struktur muß die Ähnlichkeit von HF/6-31G(d,p)- und beobachteten Frequenzen als rein zufällig eingestuft werden. Besonders im Fall der β_2 -Schwingung, die eine kleine reduzierte Masse und eine kleine Kraftkonstante aufweist (Tabelle 6.11), ist die Anharmonizität zu bedenken [54]. Die B3LYP-Schwingungsfrequenzen decken sich ebenfalls gut mit den gemessenen Werten. Hier erzielen vor allem die mit dem aug-cc-pVDZ-Basissatz erhaltenen Frequenzen bei sämtlichen intermolekularen Schwingungen eine hervorragende Übereinstimmung.

Enttäuschend schneiden dagegen die auf MP2-Niveau berechneten Frequenzen ab. Sie sind alle deutlich zu hoch, insbesondere die Streckschwingung zeigt eine starke Abweichung vom experimentellen Wert. Bei vergleichbaren Komplexsystemen erwies sich die Streckschwingung stets als sehr harmonisch, und ihre Frequenz wurde auf diesem Theorieniveau passend vorausgesagt [142, 143]. Daß dies im Fall Phenol–Methanol nicht zutrifft, hat dieselbe Ursache wie die mäßige Reproduktion der gesamten Struktur: Die Korrelationswechselwirkung zwischen Methanol und Phenol wird überschätzt, was sich in einer zu großen Kraftkonstante für die Streckschwingung niederschlägt (siehe Tabelle 6.11). Die intermolekularen Normalschwingungen besitzen auf MP2-Niveau ausnahmslos größere Kraftkonstanten als bei den HF- und B3LYP-Rechnungen. Dieser Zuwachs wird nur teilweise durch größere reduzierte Massen kompensiert, so daß im Endeffekt merklich höhere Schwingungsfrequenzen verbleiben. Alle be-

Experi- ment	Zuord- nung ^a	harmonische Frequenzen / cm ⁻¹ S ₀							
		HF				B3LYP			
		MP2				B3LYP			
[137]		6-31G(d,p)	6-31G(d,p)	6-31G(d,p)	6-31G(d,p)	aug-cc-pVDZ	6-31++G(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

^aDie Zuordnungen beruhen auf [137], mit Ausnahme der ρ₁-Schwingung, die dort einer Bande bei 65 cm⁻¹ zugewiesen war.

Tab. 6.10: Gemessene und berechnete Frequenzen (unkaliert, in cm⁻¹) der intermolekularen Schwingungen von Phenol(CH₃OH)₁ im S₀-Zustand.

Zuord- nung		HF				B3LYP			
		MP2				B3LYP			
		μ / amu	k / Nm ⁻¹	ν̃ / cm ⁻¹	ν̃ / cm ⁻¹	μ / amu	k / Nm ⁻¹	ν̃ / cm ⁻¹	k / Nm ⁻¹
ρ ₂	17.3	3.1655	0.06	13.5	3.0825	0.03	38.0	3.7166	0.32
τ	30.2	3.1023	0.17	31.4	3.1735	0.18	60.3	3.0840	0.66
β ₂	54.6	1.3220	0.23	59.7	1.5509	0.33	80.7	1.9705	0.76
ρ ₁	70.3	4.6350	1.35	77.3	4.5533	1.60	102.7	2.7472	1.71
β ₁	90.4	2.2783	1.10	102.8	1.8125	1.13	140.6	1.7182	2.00
σ	158.1	4.9843	7.34	188.2	5.0084	10.45	199.1	4.7240	11.03

Tab. 6.11: Frequenzen (Wellenzahlen ν̃), reduzierte Massen μ und Kraftkonstanten k der intermolekularen Schwingungen von Phenol(CH₃OH)₁ im S₀-Zustand, berechnet mit dem Basissatz 6-31G(d,p).

Experiment		Zuordnung ^a	harmonische Frequenzen CIS/6-31G(d,p)
[137]	[129] ^b		
27	27.4	ρ_2	38.8
31	31.5	τ	44.7
45	45.6 / 48.5	β_2	74.3
70	53.7 / 54.1	ρ_1	93.4
96	70.0 / 70.8	β_1	124.0
176	176.6	σ	177.6

^abasierend auf [137]

^bDie Angabe zweier Werte bedeutet eine Beobachtung der Torsionsaufspaltung in *A*- (erster Wert) und *E*-Bande (zweiter Wert).

Tab. 6.12: Wellenzahlen (cm^{-1}) der intermolekularen Schwingungen von Phenol(CH_3OH)₁ im S_1 -Zustand

rechneten Frequenzen in Tabelle 6.10 sind unskaliert. Die trotz der schlechten Qualität der zugrundeliegenden Geometrie gute Übereinstimmung der harmonischen intermolekularen HF/6-31G(d,p)-Frequenzen unterstreicht, daß die Vorhersage der Komplexstruktur aufgrund einer *ab initio*-Potentialfläche diffizil ist und leicht zu falschen Ergebnissen führen kann.

Die Frequenzen der intermolekularen Schwingungen im elektronisch angeregten Zustand, die auf CIS/6-31G(d,p)-Niveau berechnet wurden, sind in Tabelle 6.12 angegeben. Die Übereinstimmung mit dem Experiment ist zufriedenstellend, im Hinblick auf das einfache Niveau allerdings ebenso als Zufall anzusehen.

Rotationskonstanten aus *ab initio*-Rechnungen verkörpern die Geometrie im Minimum der Potentialhyperfläche, während die experimentellen Rotationskonstanten schwingungsgemittelt sind, vgl. Seite 142. Die Normalkoordinaten Q können dazu dienen, diese Unterschiede herauszurechnen. Zur Korrektur der Rotationskonstanten bedarf es der mittleren quadratischen Auslenkungen $\langle Q \rangle$ und $\langle Q^2 \rangle$ sowie der Coriolis-Wechselwirkungskonstanten für energetisch benachbarte Schwingungszustände. Die $\langle Q^2 \rangle$ sind in der harmonischen Näherung enthalten, der Einfluß der Coriolis-Wechselwirkung ist im asymmetrischen Phenol–Methanol-Komplex gering. Die $\langle Q \rangle$ -Auslenkung verlangt jedoch die Auswertung des gesamten anharmonischen Kraftfeldes.

6.5.3 Barriere der internen Rotation

Ergänzend zur experimentellen Bestimmung der Torsionsbarriere in Abschnitt 6.3.1 auf Seite 126 wurde das Hinderungspotential der Methylrotation in Phenol–Methanol und — zu Vergleichszwecken — in freiem Methanol auf HF-, B3LYP- und MP2-Niveau mit dem Basissatz 6-31G(d,p) berechnet. Als Torsionswinkel gilt, wie bereits auf Seite 138 geschildert, der Diederwinkel $\angle \text{H}_1\text{—C—O—H}$. Diesen Winkel haben wir in 5° -Schritten variiert und alle anderen

Methode	Torsionsbarriere / cm^{-1}		
	Methanol	Phenol–Methanol	
	relaxierte PES	relaxierte PES	STQN
HF	453	426	—
B3LYP	473	365	366
MP2	500	493	483
Experiment	376.8 ^a	170 ^b	

^aaus [56]^bunter Annahme einer Torsionskonstante $F = 5.2 \text{ cm}^{-1}$ **Tab. 6.13:** Torsionsbarrieren von Methanol und Phenol–Methanol

Koordinaten relaxiert. Die so ermittelte Bewegung ist zwar keine eindimensionale Rotation mehr, aber sie beschreibt einen Pfad der Mindestenergie entlang aller internen Koordinaten von einem Minimum zum nächsten. Sie bietet daher eine untere Schranke für den berechneten Wert der Torsionsbarriere, vgl. Tabelle 6.13.

Abbildung 6.8 zeigt die Torsionspotentiale für Methanol und den Phenol–Methanol-Cluster. Die berechneten Torsionsbarrieren des Methanolmonomers übersteigen mit $453 \dots 500 \text{ cm}^{-1}$ (ohne Korrektur der Nullpunktsenergie) den experimentell gefundenen Wert von 376.8 cm^{-1} . Unter Verwendung größerer Basissätze und Einbeziehung von Störungstheorie höherer Ordnung konnte eine spürbar bessere Übereinstimmung mit dem Ergebnis eines globalen Fits an experimentelle Werte erzielt werden [184]. Um die relative Änderung der Barrierenhöhe nach der Komplexbildung an Phenol sinnvoll bewerten zu können, mußten wir uns auch für Methanol auf das genannte Niveau beschränken.

Die aus den Rechnungen für den Komplex erhaltenen Barrieren sind alle etwas kleiner als die Vergleichswerte des reinen Methanols, bis auf den B3LYP-Wert aber von sehr ähnlicher Größe, siehe Tabelle 6.13. Der relative Rückgang der Barrierenhöhe im Zusammenhang mit der Clusterbildung beläuft sich auf 6 % für die HF-, 19 % für die B3LYP- und 2 % für die MP2-Berechnung der relaxierten Potentialkurve. Dem steht eine experimentell beobachtete Abnahme von 55 % gegenüber. Diese Ergebnisse lassen darauf schließen, daß der Anstieg der reduzierten Barriere V_3/F von 13.64 auf 32.16 nach der Bindung an das Phenol eher auf ein Absinken der internen Rotationskonstante F zurückzuführen ist als auf eine Änderung der Torsionsbarriere V_3 .

Die aus den Berechnungen der relaxierten Potentialkurve stammenden Barrieren werden in Tabelle 6.13 gegen eine Barriere geprüft, die mittels STQN [127, 128] für den Übergangszustand der internen Rotation berechnet wurde. Mit der letztgenannten Methode ergab sich auf MP2-Niveau ein Übergangszustand in einer Höhe von 483 cm^{-1} über dem Minimum des Potentials. Dieser Wert liegt nur geringfügig unterhalb der durch die Potentialabtastung gewonnenen Barriere, was der ziemlich großen Schrittweite bei der Optimierung der Potentialfläche zuge-

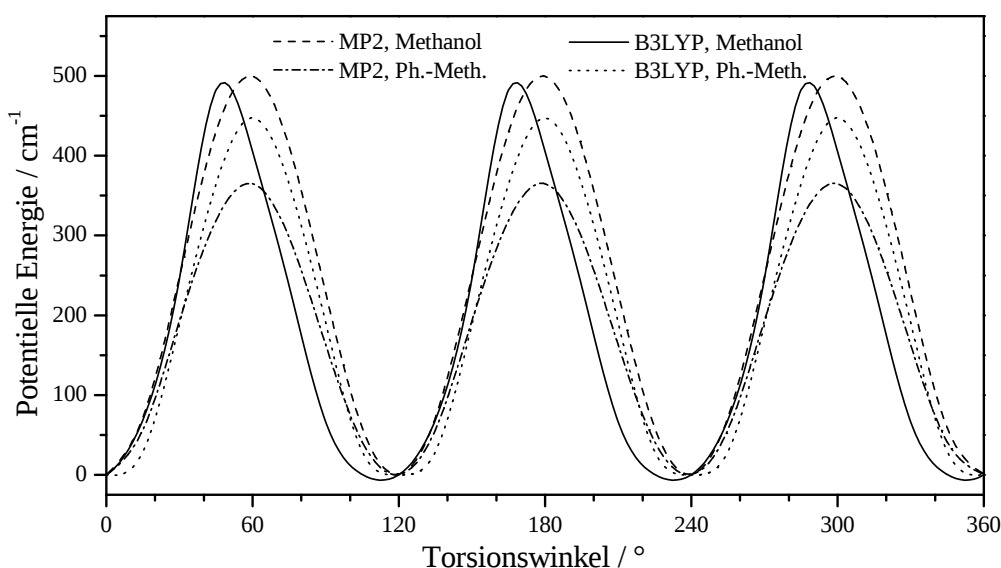


Abb. 6.8: Berechnete Potentialkurven für die interne Rotation der Methylgruppe in Methanol und Phenol–Methanol. Die vier Spuren zeigen die auf das jeweilige Minimum bezogenen MP2- und B3LYP-Energien, die mit dem Basissatz 6-31G(d,p) für Methanol und Phenol–Methanol berechnet wurden. Der Torsionswinkel ist im Text definiert.

schrieben werden kann.

In Abbildung 6.9 sind das Potential der MP2/6-31G(d,p)-Geometrien und das an denselben Geometrien berechnete HF-Potential aufgetragen. Der Vergleich der Energien fördert den interessanten Befund zutage, daß der HF-Beitrag zur MP2-Barriere nur 340 cm^{-1} von 426 cm^{-1} ausmacht. Dies verdeutlicht noch einmal den großen Einfluß der Elektronenkorrelation auf die intermolekularen Kräfte, der sich sowohl auf die Torsionsbarriere als auch auf die Struktur auswirkt. Abbildung 6.9 zeigt, daß der Unterschied zwischen HF- und MP2-Energie bei 0° und 120° verschwindet, während er bei 45° und 90° maximal ist.

Das berechnete MP2/6-31G(d,p)-Potential kann gut durch einen einzigen (V_3 -)Term der Fourierreihe

$$E_{\text{tor}} = \frac{1}{2} \sum_n V_n (1 - \cos n\phi) \quad (6.8)$$

angenähert werden mit $V_3 = 483\text{ cm}^{-1}$. Das Minimum dieses Potentials ist um 1.5° gegenüber dem Potentialminimum für reines Methanol (bei 120°) verschoben. Um festzustellen, ob diese Verschiebung auf numerische Ungenauigkeiten der Rechnung zurückzuführen ist, wurde der Drehsinn der Rotation umgekehrt und die Schrittweite auf 1° verringert, woraus allerdings dieselbe Verschiebung resultierte. Dieser kleine Versatz der Potentialkurve kann mit der zusätzlichen Dispersionswechselwirkung erklärt werden, die eine geringfügig veränderte Gleichgewichtsgeometrie begünstigt. Die Variation zweier molekularer Parameter, nämlich des Winkels der C–O-Achse zur Aromatenebene sowie des Abstands der Atome C_M und C_1 , mit der Änderung des Torsionswinkels wurde ausgewertet. Winkel und Abstand sind minimal, wenn eines der H-Atome der Methylgruppe direkt auf den aromatischen Ring weist, und maximal, wenn zwei H-Atome in einer gestaffelten Position stehen. Diese Beobachtung steht in Einklang mit

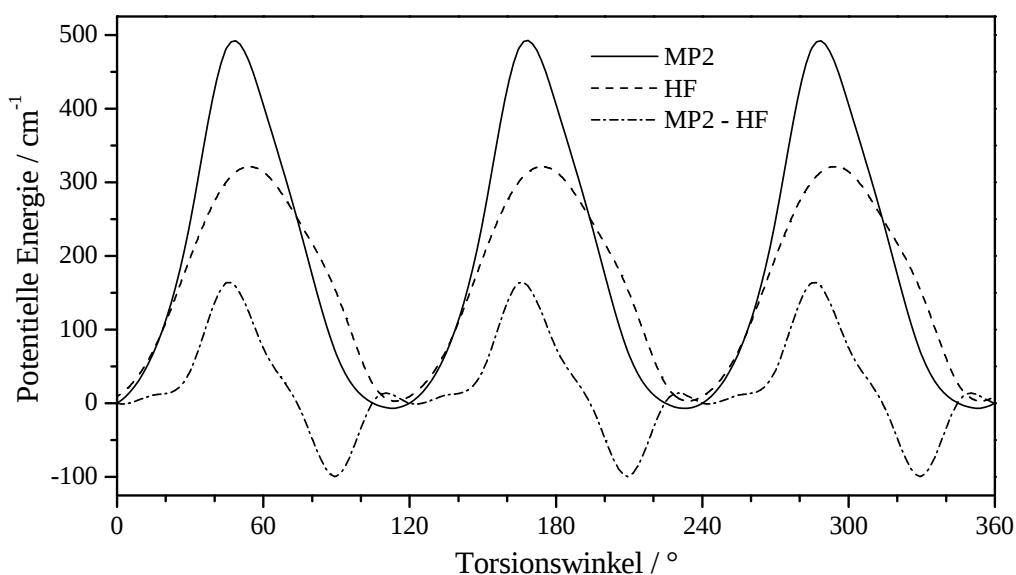


Abb. 6.9: Vergleich der auf HF- und MP2-Niveau mit dem Basissatz 6-31G(d,p) berechneten Energien für MP2-optimierte Geometrien.

der Vorstellung einer bindenden dispersiven Wechselwirkung zwischen der Methylgruppe und dem π -System. Da die Maxima und Minima dieser Dispersionswechselwirkung nicht mit den Extremstellen der Potentialbarriere zusammenfallen, ergibt sich im Vergleich zum Methanolmonomer die leichte Phasenverschiebung.

Die Lockerung aller Freiheitsgrade beim Abtasten der Torsionspotentialkurve verändert insbesondere die restlichen intermolekularen Koordinaten. Vor allem die Kopplung mit der β_2 - und der ρ_2 -Schwingung ist beachtlich. Die erste verkörpert eine Librationsbewegung mit der Trägheitsachse a des Methanols als Drehachse, während die zweite als eine Pendelschwingung des Methanols relativ zum Phenol beschrieben werden kann. Die wahre Torsionsbewegung ist also nicht einfach die gehinderte Rotation der Methylgruppe, sondern eine komplexe Bewegung, die mit mindestens zwei Normalmoden des Clusters stark koppelt. Der Wert der internen Rotationskonstante F bleibt entlang dieses Pfades nicht erhalten, d.h. F ist eine Funktion des Torsionswinkels und vermutlich größer, als man es für eine reine Torsion der Methylgruppe erwartet.

6.6 Zusammenfassung

Die Geometrie des binären Komplexes Phenol–Methanol konnte mit Hilfe rotationsaufgelöster LIF-Spektroskopie bestimmt werden. Wir haben vier verschiedene Strukturen erhalten, die gleichermaßen zu den Rotationskonstanten und Winkeln zwischen der internen Rotorachse und den Hauptträgheitsachsen passen. Keine dieser Strukturen kann aus den experimentell ermittelten Parametern vollständig ausgeschlossen werden, jedoch sind drei von ihnen wegen einer sehr langen Wasserstoffbrückenbindung als wenig wahrscheinlich einzustufen.

Die am geeignetsten erscheinende Struktur besitzt einen O–O-Abstand von 2.91 ± 0.06 Å im Grundzustand und 2.78 ± 0.06 Å im elektronisch angeregten Zustand. Die Wasserstoffbrücke

ist damit um $0.02 \text{ \AA}$ (S_0) bzw. $0.11 \text{ \AA}$ (S_1) kürzer als in Phenol–Wasser [14]. In beiden Zuständen schließt die O–O-Verbindungsgerade mit der phenolischen O–H-Bindung einen Winkel von etwa 14° ein, der zu einem großen Anteil aus der Aromatenebene herausweist. Die C–O-Bindung des Methanols steht ungefähr senkrecht zu dieser Ebene. Dies bedeutet eine klar erkennbare Abweichung von einer planaren Wasserstoffbrückeengeometrie $\text{C–O–H}\cdots\text{O}$, wie sie für Phenol–Wasser gefunden wurde.

Die geringe Länge und die Nichtlinearität der Wasserstoffbrückenbindung werden auf attraktive Dispersionswechselwirkungen zwischen der Methylgruppe und dem aromatischen π -System sowie auf die Tatsache zurückgeführt, daß Methanol eine stärkere Base ist als Wasser. Die stärkere Verkürzung der Wasserstoffbrücke bei der elektronischen Anregung läßt sich ebenfalls mit der erhöhten Basizität des Methanols im Vergleich zu Wasser und mit der größeren Polarisierbarkeit des Komplexes im S_1 -Zustand erklären. Offensichtlich kompensieren die dispersiven Kräfte zwischen der Methylgruppe und dem aromatischen π -System die reduzierte Stabilität der nichtlinearen Wasserstoffbrückenbindung.

Die durchgeführten *ab initio*-Rechnungen deuten darauf hin, daß die relative Orientierung der beiden Komplexpartner Phenol und Methanol nur mit einer sensiblen Wichtung von Dipol–Dipol-Wechselwirkungen einerseits und Dispersionswechselwirkungen andererseits richtig beschrieben werden kann. Zu diesem Zweck ist eine Berücksichtigung der Elektronenkorrelation unbedingt erforderlich, erkennbar am Scheitern des Hartree-Fock-Verfahrens und der Dichtefunktionalmethoden, welche die Elektronenkorrelation überhaupt nicht bzw. nur partiell beinhalten. Auf MP2/6-31G(d,p)-Niveau wird die aus dem Experiment ermittelte Struktur dagegen gut reproduziert.

Die Dissoziationsenergie D_0 des Komplexes, mit MP2 und B3LYP unter Verwendung des relativ kleinen Basissatzes 6-31G(d,p) berechnet, zeigt gute Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert [35]. Die Frequenzen der intermolekularen Schwingungen hängen jedoch empfindlich von der Methode und dem Basissatz ab, so daß sie in diesem Fall nicht zuverlässig zu einer Aufklärung der Struktur beitragen können.

Für die gehinderte interne Rotation der Methylgruppe wurden experimentell Barrieren von 170 cm^{-1} im S_0 -Zustand und 146 cm^{-1} im S_1 -Zustand bestimmt. Als Ursache für den Rückgang der Barriere kommt die erhöhte Azidität von Phenol im elektronisch angeregten Zustand in Frage. Der generell niedrige Betrag — verglichen mit dem Wert von 377 cm^{-1} in freiem Methanol — darf hingegen als ein Artefakt der eindimensionalen Beschreibung dieser großamplitudigen Bewegung angesehen werden, die eine Kopplung mit anderen intermolekularen Schwingungen außer acht läßt. Die für das Methanolmonomer und den Phenol–Methanol-Komplex berechneten Torsionsbarrieren spiegeln eine solch drastische Abnahme der Barriere bei der Komplexierung nicht wider. Insbesondere wird deutlich, daß die Torsionsbewegung eine komplexe vieldimensionale Schwingung ist, deren Torsionskonstante sich entlang des Pfades ändert. Die Dispersionswechselwirkung mit dem aromatischen Ring verschiebt die Phase der Barriere geringfügig gegenüber der Torsion in freiem Methanol.

Alles in allem machen die interne Rotation sowie die durch die Methylgruppe verursachte Konkurrenz der intermolekularen Kräfte den Komplex Phenol–Methanol zu einem interessanten Modellsystem.

Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit untersucht die Struktur des Lösungsmittelkomplexes Phenol–Methanol im elektronischen Grundzustand und ersten angeregten Zustand.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Apparatur zur hochauflösenden laserinduzierten Fluoreszenz (HRLIF)-Spektroskopie in Molekularstrahlen aufgebaut (Kapitel 4). Das Spektrometer erreicht ein Auflösungsvermögen von mehr als 10^9 . Zur Überprüfung seiner Funktionstüchtigkeit dienten veröffentlichte Spektren des Phenolmonomers sowie des Clusters Phenol(H₂O)₁.

Mit dem neuen Spektrometer wurde der $S_1 \leftarrow S_0$ 0_0^0 -Übergang von Phenol(CH₃OH)₁ rotationsaufgelöst gemessen. Eine zur Auswertung rovibronischer Spektren geeignete Software wurde entwickelt (Kapitel 3), und es wurden damit Rotationskonstanten, Rotations-Torsions-Kopplungskonstanten und Zentrifugalverzerrungskonstanten für die Zustände S_0 und S_1 an die aufgenommene Bande angepaßt. Die Kopplung der internen Rotation der Methylgruppe mit der Gesamtrotation lieferte Informationen zur Lage der internen Rotorachse im Hauptträgheitsachsensystem des Komplexes. Die gewonnenen Parameter erlaubten eine bis auf geringfügige Einschränkungen exakte Bestimmung der intermolekularen Geometrie in beiden elektronischen Zuständen. Unter Annahme unveränderter Monomerstrukturen konnte damit die vollständige Clustergeometrie angegeben werden. Als maßgeblicher Einflußfaktor für die ermittelte Struktur wurde die Konkurrenz zweier schwacher Wechselwirkungen eingestuft, der Wasserstoffbrückenbindung zwischen der Hydroxylgruppe von Phenol (Protonendonor) und dem Sauerstoffatom des Methanols einerseits sowie der dispersiven Anziehung der Methylgruppe durch den aromatischen Ring andererseits.

Die experimentellen Ergebnisse wurden mit *ab initio*-Rechnungen auf hohem Niveau verglichen. Dabei zeigten sich die Grenzen der heute möglichen Rechnungen, die die genannten Wechselwirkungen nicht in ausgewogenem Maße zu berücksichtigen vermochten. Genauere Rechnungen scheitern momentan noch am enormen Ressourcenbedarf.

HRLIF-Spektroskopie gestattet die Diskriminierung unterschiedlicher Komplexe, da ihre Banden meist sehr viel schmäler sind als die Abstände zu den Banden anderer Spezies, die von wenigen Wellenzahlen bei Isotopensubstitution bis zu einigen hundert Wellenzahlen bei Austausch des Lösungsmittelmoleküls oder Hinzufügen eines weiteren Komplexierungspartners reichen. Sofern die Zugehörigkeit von Absorptionsfrequenzen zu einzelnen Clusterspezi-

es aus REMPI-Messungen bekannt ist, können diese molekularen Systeme selektiv untersucht werden. Die Anwesenheit eines Chromophors bedeutet einen grundlegenden Vorteil gegenüber anderen rotationsaufgelösten Spektroskopietechniken, wie der Mikrowellen- oder der hochauflösenden Infrarotspektroskopie.

Diese Arbeit demonstriert, daß mit dem neu aufgebauten Spektrometer die Rotationsstruktur selbst größerer Moleküle und Molekülkomplexe aufgelöst werden kann. Diese hohe Auflösung erlaubt eine detaillierte Analyse dynamischer Prozesse und eine exakte Bestimmung der Molekülstruktur in verschiedenen elektronischen Zuständen. Die damit erreichten Aussagen tragen wesentlich zum Verständnis von Funktionalität und Reaktivität bei.

In nächster Zeit sollen die über den Phenol–Methanol-Cluster gewonnenen Erkenntnisse durch Untersuchung des Isotopomers Phenol(CD_3OH)₁ vertieft werden. Zukünftig ist eine Ausdehnung der Studien auf Biomoleküle geplant, um das Verständnis der mikro- und makroskopischen Eigenschaften biologischer Systeme zu erweitern.

Anhang A

Matrixelemente der Drehimpulsoperatoren und der Rotations-Hamiltonoperatoren

Die Eigenwerte und -funktionen der Rotationszustände werden durch numerische Diagonalisierung der Hamiltonmatrizen ermittelt. Die Matrixelemente der Drehimpulsoperatoren sind für die Berechnung der Ableitungen zur Anpassung der Rotationsparameter (vgl. Abschnitt 3.2.3) erforderlich.

Es wird die Phasenkonvention von Zare [185] verwendet, das heißt $\hat{\mathbf{P}}_x$ ist reell und $\hat{\mathbf{P}}_y$ imaginär. Bezüglich der Einheit des Drehimpulses, $\hbar$, siehe die Anmerkung in der Fußnote 4 auf Seite 11.

A.1 Starrer Rotator

Drehimpulsoperatoren

$$\frac{\partial \hat{\mathbf{H}}_{\text{rr}}}{\partial B_x} = \hat{\mathbf{P}}_x^2 / \hbar^2 : \quad \langle JK | \hat{\mathbf{P}}_x^2 / \hbar^2 | JK \rangle = \frac{1}{2} [J(J+1) - K^2] \quad (\text{A.1})$$

$$\begin{aligned} \langle JK | \hat{\mathbf{P}}_x^2 / \hbar^2 | JK \pm 2 \rangle &= \frac{1}{4} \sqrt{J(J+1) - K(K \pm 1)} \\ &\quad \cdot \sqrt{J(J+1) - (K \pm 1)(K \pm 2)} \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

$$\frac{\partial \hat{\mathbf{H}}_{\text{rr}}}{\partial B_y} = \hat{\mathbf{P}}_y^2 / \hbar^2 : \quad \langle JK | \hat{\mathbf{P}}_y^2 / \hbar^2 | JK \rangle = \langle JK | \hat{\mathbf{P}}_x^2 / \hbar^2 | JK \rangle \quad (\text{A.3})$$

$$\langle JK | \hat{\mathbf{P}}_y^2 / \hbar^2 | JK \pm 2 \rangle = -\langle JK | \hat{\mathbf{P}}_x^2 / \hbar^2 | JK \pm 2 \rangle \quad (\text{A.4})$$

$$\frac{\partial \hat{\mathbf{H}}_{\text{rr}}}{\partial B_z} = \hat{\mathbf{P}}_z^2 / \hbar^2 : \quad \langle JK | \hat{\mathbf{P}}_z^2 / \hbar^2 | JK \rangle = K^2 \quad (\text{A.5})$$

Hamiltonoperator

$$\langle JK | \hat{\mathbf{H}}_{\text{rr}} | JK \rangle = \frac{1}{2} (B_x + B_y) [J(J+1) - K^2] + B_z K^2 \quad (\text{A.6})$$

$$\begin{aligned} \langle JK | \hat{\mathbf{H}}_{\text{rr}} | JK \pm 2 \rangle &= \frac{1}{4} (B_x - B_y) \sqrt{J(J+1) - K(K \pm 1)} \\ &\quad \cdot \sqrt{J(J+1) - (K \pm 1)(K \pm 2)} \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

A.2 Zentrifugalverzerrung

A.2.1 A-Reduktion

Drehimpulsoperatoren

$$\begin{aligned} \frac{\partial \hat{\mathbf{H}}_{\text{rot}}^{(\text{A})}}{\partial \Delta_J} &= -\hat{\mathbf{P}}^4 / \hbar^4 : \quad \langle JK | -\hat{\mathbf{P}}^4 / \hbar^4 | JK \rangle = -J^2(J+1)^2 \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \hat{\mathbf{H}}_{\text{rot}}^{(\text{A})}}{\partial \Delta_{JK}} &= -\hat{\mathbf{P}}^2 \hat{\mathbf{P}}_z^2 / \hbar^4 : \quad \langle JK | -\hat{\mathbf{P}}^2 \hat{\mathbf{P}}_z^2 / \hbar^4 | JK \rangle = -J(J+1)K^2 \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \hat{\mathbf{H}}_{\text{rot}}^{(\text{A})}}{\partial \Delta_K} &= -\hat{\mathbf{P}}_z^4 / \hbar^4 : \quad \langle JK | -\hat{\mathbf{P}}_z^4 / \hbar^4 | JK \rangle = -K^4 \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \hat{\mathbf{H}}_{\text{rot}}^{(\text{A})}}{\partial \delta_J} &= -\hat{\mathbf{P}}^2 \left((\hat{\mathbf{P}}^+)^2 + (\hat{\mathbf{P}}^-)^2 \right) / \hbar^4 : \\ \langle JK | -\hat{\mathbf{P}}^2 ((\hat{\mathbf{P}}^+)^2 + (\hat{\mathbf{P}}^-)^2) / \hbar^4 | JK \pm 2 \rangle &= -J(J+1) \\ &\quad \cdot \sqrt{J(J+1) - K(K \pm 1)} \\ &\quad \cdot \sqrt{J(J+1) - (K \pm 1)(K \pm 2)} \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \hat{\mathbf{H}}_{\text{rot}}^{(\text{A})}}{\partial \delta_K} &= -\frac{1}{2} \left[\hat{\mathbf{P}}_z^2 \left((\hat{\mathbf{P}}^+)^2 + (\hat{\mathbf{P}}^-)^2 \right) + \left((\hat{\mathbf{P}}^+)^2 + (\hat{\mathbf{P}}^-)^2 \right) \hat{\mathbf{P}}_z^2 \right] / \hbar^4 : \\ \langle JK | (\partial \hat{\mathbf{H}}_{\text{rot}}^{(\text{A})} / \partial \delta_K) | JK \pm 2 \rangle &= -\frac{1}{2} [(K \pm 2)^2 + K^2] \\ &\quad \cdot \sqrt{J(J+1) - K(K \pm 1)} \\ &\quad \cdot \sqrt{J(J+1) - (K \pm 1)(K \pm 2)} \end{aligned} \quad (\text{A.12})$$

Hamiltonoperator

$$\begin{aligned} \langle JK | \hat{\mathbf{H}}_{\text{rot}}^{(\text{A})} | JK \rangle &= \frac{1}{2} \left(B_x^{(\text{A})} + B_y^{(\text{A})} \right) J(J+1) + \left[B_z^{(\text{A})} - \frac{1}{2} \left(B_x^{(\text{A})} + B_y^{(\text{A})} \right) \right] K^2 \\ &\quad - \Delta_J J^2(J+1)^2 - \Delta_{JK} J(J+1)K^2 - \Delta_K K^4 \end{aligned} \quad (\text{A.13})$$

$$\begin{aligned} \langle JK | \hat{\mathbf{H}}_{\text{rot}}^{(A)} | JK \pm 2 \rangle &= \left\{ \frac{1}{4} \left(B_x^{(A)} - B_y^{(A)} \right) - \delta_J J(J+1) - \frac{1}{2} \delta_K \left[(K \pm 2)^2 + K^2 \right] \right\} \\ &\quad \cdot \sqrt{J(J+1) - K(K \pm 1)} \sqrt{J(J+1) - (K \pm 1)(K \pm 2)} \end{aligned} \quad (\text{A.14})$$

A.2.2 S-Reduktion

Drehimpulsoperatoren

Die Ableitungen von $\hat{\mathbf{H}}_{\text{rot}}^{(S)}$ nach D_J , D_{JK} und D_K sind mit denen von $\hat{\mathbf{H}}_{\text{rot}}^{(A)}$ nach Δ_J , Δ_{JK} bzw. Δ_K identisch (Gleichungen (A.8) bis (A.10)). $(\partial \hat{\mathbf{H}}_{\text{rot}}^{(S)} / \partial d_1)$ stimmt bis auf das Vorzeichen mit $(\partial \hat{\mathbf{H}}_{\text{rot}}^{(A)} / \partial \delta_J)$ (A.11) überein:

$$\frac{\partial \hat{\mathbf{H}}_{\text{rot}}^{(S)}}{\partial D_J} = -\hat{\mathbf{P}}^4 / \hbar^4 : \quad \langle JK | -\hat{\mathbf{P}}^4 / \hbar^4 | JK \rangle = -J^2(J+1)^2 \quad (\text{A.15})$$

$$\frac{\partial \hat{\mathbf{H}}_{\text{rot}}^{(S)}}{\partial D_{JK}} = -\hat{\mathbf{P}}^2 \hat{\mathbf{P}}_z^2 / \hbar^4 : \quad \langle JK | -\hat{\mathbf{P}}^2 \hat{\mathbf{P}}_z^2 / \hbar^4 | JK \rangle = -J(J+1)K^2 \quad (\text{A.16})$$

$$\frac{\partial \hat{\mathbf{H}}_{\text{rot}}^{(S)}}{\partial D_K} = -\hat{\mathbf{P}}_z^4 / \hbar^4 : \quad \langle JK | -\hat{\mathbf{P}}_z^4 / \hbar^4 | JK \rangle = -K^4 \quad (\text{A.17})$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \hat{\mathbf{H}}_{\text{rot}}^{(S)}}{\partial d_1} &= \hat{\mathbf{P}}^2 \left((\hat{\mathbf{P}}^+)^2 + (\hat{\mathbf{P}}^-)^2 \right) / \hbar^4 : \\ \langle JK | \hat{\mathbf{P}}^2 ((\hat{\mathbf{P}}^+)^2 + (\hat{\mathbf{P}}^-)^2) / \hbar^4 | JK \pm 2 \rangle &= J(J+1) \\ &\quad \cdot \prod_{n=0}^1 \sqrt{J(J+1) - (K \pm n)(K \pm (n+1))} \end{aligned} \quad (\text{A.18})$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \hat{\mathbf{H}}_{\text{rot}}^{(S)}}{\partial d_2} &= ((\hat{\mathbf{P}}^+)^4 + (\hat{\mathbf{P}}^-)^4) / \hbar^4 : \\ \langle JK | ((\hat{\mathbf{P}}^+)^4 + (\hat{\mathbf{P}}^-)^4) / \hbar^4 | JK \pm 4 \rangle &= \prod_{n=0}^3 \sqrt{J(J+1) - (K \pm n)(K \pm (n+1))} \end{aligned} \quad (\text{A.19})$$

Hamiltonoperator

$$\begin{aligned} \langle JK | \hat{\mathbf{H}}_{\text{rot}}^{(S)} | JK \rangle &= \frac{1}{2} \left(B_x^{(S)} + B_y^{(S)} \right) J(J+1) + \left[B_z^{(S)} - \frac{1}{2} \left(B_x^{(S)} + B_y^{(S)} \right) \right] K^2 \\ &\quad - D_J J^2(J+1)^2 - D_{JK} J(J+1)K^2 - D_K K^4 \end{aligned} \quad (\text{A.20})$$

$$\begin{aligned} \langle JK | \hat{\mathbf{H}}_{\text{rot}}^{(S)} | JK \pm 2 \rangle &= \left[\frac{1}{4} \left(B_x^{(S)} - B_y^{(S)} \right) + d_1 J(J+1) \right] \\ &\quad \cdot \sqrt{J(J+1) - K(K \pm 1)} \sqrt{J(J+1) - (K \pm 1)(K \pm 2)} \end{aligned} \quad (\text{A.21})$$

$$\langle JK | \hat{\mathbf{H}}_{\text{rot}}^{(S)} | JK \pm 4 \rangle = d_2 \cdot \prod_{n=0}^3 \sqrt{J(J+1) - (K \pm n)(K \pm (n+1))} \quad (\text{A.22})$$

A.3 Interne Rotation

Die störungstheoretische Behandlung der internen Rotation ergänzt den Hamiltonoperator des starren Rotators oder des halbstarren Rotators in A- oder S-Reduktion um neue nichtverschwindende Matricelemente ($\langle K | K \pm 1 \rangle$, Abschnitt A.3.1) sowie um additive Beiträge zu bereits von Null verschiedenen Elementen ($\langle K | K \pm 2 \rangle$, Abschnitt A.3.2). Die Ausdrücke der Gleichungen (A.23) bis (A.28) werden also, multipliziert mit dem jeweiligen Rotationsparameter, zu den Matricelementen des gewählten „Basis“-Hamiltonoperators hinzugefügt.

A.3.1 Störungsbeiträge erster Ordnung

Drehimpulsoperatoren

$$\frac{\partial \hat{\mathbf{H}}_{\text{rot}}}{\partial D_x} = \hat{\mathbf{P}}_x / \hbar : \quad \langle JK | \hat{\mathbf{P}}_x / \hbar | JK \pm 1 \rangle = \frac{1}{2} \sqrt{J(J+1) - K(K \pm 1)} \quad (\text{A.23})$$

$$\frac{\partial \hat{\mathbf{H}}_{\text{rot}}}{\partial D_y} = \hat{\mathbf{P}}_y / \hbar : \quad \langle JK | \hat{\mathbf{P}}_y / \hbar | JK \pm 1 \rangle = \mp \frac{i}{2} \sqrt{J(J+1) - K(K \pm 1)} \quad (\text{A.24})$$

$$\frac{\partial \hat{\mathbf{H}}_{\text{rot}}}{\partial D_z} = \hat{\mathbf{P}}_z / \hbar : \quad \langle JK | \hat{\mathbf{P}}_z / \hbar | JK \rangle = K \quad (\text{A.25})$$

A.3.2 Störungsbeiträge zweiter Ordnung

Drehimpulsoperatoren

$$\begin{aligned} \frac{\partial \hat{\mathbf{H}}_{\text{rot}}}{\partial D_{xy}} &= (\hat{\mathbf{P}}_x \hat{\mathbf{P}}_y + \hat{\mathbf{P}}_y \hat{\mathbf{P}}_x) / \hbar^2 : \\ \langle JK | (\hat{\mathbf{P}}_x \hat{\mathbf{P}}_y + \hat{\mathbf{P}}_y \hat{\mathbf{P}}_x) / \hbar^2 | JK \pm 2 \rangle &= \mp \frac{i}{2} \sqrt{J(J+1) - K(K \pm 1)} \\ &\quad \cdot \sqrt{J(J+1) - (K \pm 1)(K \pm 2)} \end{aligned} \quad (\text{A.26})$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \hat{\mathbf{H}}_{\text{rot}}}{\partial D_{xz}} &= (\hat{\mathbf{P}}_x \hat{\mathbf{P}}_z + \hat{\mathbf{P}}_z \hat{\mathbf{P}}_x) / \hbar^2 : \\ \langle JK | (\hat{\mathbf{P}}_x \hat{\mathbf{P}}_z + \hat{\mathbf{P}}_z \hat{\mathbf{P}}_x) / \hbar^2 | JK \pm 1 \rangle &= \frac{1}{2} (2K \pm 1) \sqrt{J(J+1) - K(K \pm 1)} \end{aligned} \quad (\text{A.27})$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \hat{\mathbf{H}}_{\text{rot}}}{\partial D_{yz}} &= (\hat{\mathbf{P}}_y \hat{\mathbf{P}}_z + \hat{\mathbf{P}}_z \hat{\mathbf{P}}_y) / \hbar^2 : \\ \langle JK | (\hat{\mathbf{P}}_y \hat{\mathbf{P}}_z + \hat{\mathbf{P}}_z \hat{\mathbf{P}}_y) / \hbar^2 | JK \pm 1 \rangle &= \mp \frac{i}{2} (2K \pm 1) \sqrt{J(J+1) - K(K \pm 1)} \end{aligned} \quad (\text{A.28})$$

A.4 Trägheitsachsenorientierung

Die Matrixelemente, die eine Trägheitsachsenorientierung beisteuert, sind identisch zu den Störtermen zweiter Ordnung der internen Rotation, Abschnitt A.3.2.

A.5 Herleitung

Nicht alle Matrixelemente der vorherigen Abschnitte sind auf einen Blick nachvollziehbar. Ihre Herleitung soll hier stellvertretend an den Beispielen je eines reellen Operators — $(\partial \hat{\mathbf{H}}_{\text{rot}}^{(A)} / \partial \delta_K)$, (A.12) — sowie eines imaginären Operators — $(\partial \hat{\mathbf{H}}_{\text{rot}} / \partial D_{xy})$, (A.26) — Schritt für Schritt vorgeführt werden. Dabei finden insbesondere die Ergebnisse der Gleichungen (2.27) und (2.33) bis (2.35) auf Seite 13 Anwendung.

Aufgrund der Orthonormierung der Wellenfunktionen $|JK\rangle$ gilt

$$\langle m|n\rangle = \delta_{mn}, \quad (\text{A.29})$$

wobei m und n für zwei Sätze von Quantenzahlen J, K stehen. Ferner sind die betrachteten Operatoren hermitesch, d.h.

$$\langle m|\hat{\Omega}|n\rangle = \langle n|\hat{\Omega}|m\rangle^*. \quad (\text{A.30})$$

In den folgenden Gleichungen ist $\hbar$ aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen worden. Wir wählen für $(\partial \hat{\mathbf{H}}_{\text{rot}}^{(A)} / \partial \delta_K)$ die Abkürzung

$$\hat{\Omega} \equiv \left[\hat{\mathbf{P}}_z^2 \left((\hat{\mathbf{P}}^+)^2 + (\hat{\mathbf{P}}^-)^2 \right) + \left((\hat{\mathbf{P}}^+)^2 + (\hat{\mathbf{P}}^-)^2 \right) \hat{\mathbf{P}}_z^2 \right] \quad (\text{A.31})$$

und wenden diesen Operator auf die Wellenfunktion $|JK\rangle$ an:

$$\begin{aligned} \hat{\Omega}|JK\rangle &= \hat{\mathbf{P}}_z^2 (\hat{\mathbf{P}}^+)^2 |JK\rangle + \hat{\mathbf{P}}_z^2 (\hat{\mathbf{P}}^-)^2 |JK\rangle + (\hat{\mathbf{P}}^+)^2 \hat{\mathbf{P}}_z^2 |JK\rangle + (\hat{\mathbf{P}}^-)^2 \hat{\mathbf{P}}_z^2 |JK\rangle \\ &= \hat{\mathbf{P}}_z^2 \hat{\mathbf{P}}^+ \sqrt{J(J+1) - K(K-1)} |JK-1\rangle + \hat{\mathbf{P}}_z^2 \hat{\mathbf{P}}^- \sqrt{J(J+1) - K(K+1)} |JK+1\rangle \\ &\quad + (\hat{\mathbf{P}}^+)^2 \hat{\mathbf{P}}_z K |JK\rangle + (\hat{\mathbf{P}}^-)^2 \hat{\mathbf{P}}_z K |JK\rangle \\ &= \hat{\mathbf{P}}_z^2 \sqrt{J(J+1) - (K-1)(K-2)} \sqrt{J(J+1) - K(K-1)} |JK-2\rangle \\ &\quad + \hat{\mathbf{P}}_z^2 \sqrt{J(J+1) - (K+1)(K+2)} \sqrt{J(J+1) - K(K+1)} |JK+2\rangle \\ &\quad + (\hat{\mathbf{P}}^+)^2 K^2 |JK\rangle + (\hat{\mathbf{P}}^-)^2 K^2 |JK\rangle \\ &= \hat{\mathbf{P}}_z (K-2) \sqrt{J(J+1) - (K-1)(K-2)} \sqrt{J(J+1) - K(K-1)} |JK-2\rangle \\ &\quad + \hat{\mathbf{P}}_z (K+2) \sqrt{J(J+1) - (K+1)(K+2)} \sqrt{J(J+1) - K(K+1)} |JK+2\rangle \\ &\quad + \hat{\mathbf{P}}^+ \sqrt{J(J+1) - K(K-1)} K^2 |JK-1\rangle + \hat{\mathbf{P}}^- \sqrt{J(J+1) - K(K+1)} K^2 |JK+1\rangle \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= (K-2)^2 \sqrt{J(J+1) - (K-1)(K-2)} \sqrt{J(J+1) - K(K-1)} |JK-2\rangle \\
&\quad + (K+2)^2 \sqrt{J(J+1) - (K+1)(K+2)} \sqrt{J(J+1) - K(K+1)} |JK+2\rangle \\
&\quad + K^2 \sqrt{J(J+1) - (K-1)(K-2)} \sqrt{J(J+1) - K(K-1)} |JK-2\rangle \\
&\quad + K^2 \sqrt{J(J+1) - (K+1)(K+2)} \sqrt{J(J+1) - K(K+1)} |JK+2\rangle \\
&= [(K-2)^2 + K^2] \sqrt{J(J+1) - K(K-1)} \sqrt{J(J+1) - (K-1)(K-2)} |JK-2\rangle \\
&\quad + [(K+2)^2 + K^2] \sqrt{J(J+1) - K(K+1)} \sqrt{J(J+1) - (K+1)(K+2)} |JK+2\rangle.
\end{aligned}$$

Nichtverschwindende Matricelemente (Integrale) gibt es gemäß (A.29) nur in Kombination mit den Funktionen $\langle JK \pm 2 |$ ($= |JK \pm 2\rangle^*$):

$$\begin{aligned}
\langle JK \pm 2 | -\frac{1}{2} \hat{\Omega} | JK \rangle &= \langle JK | -\frac{1}{2} \hat{\Omega} | JK \pm 2 \rangle \quad (\text{da } \hat{\Omega} \text{ reell}) \\
&= -\frac{1}{2} [(K \pm 2)^2 + K^2] \sqrt{J(J+1) - K(K \pm 1)} \sqrt{J(J+1) - (K \pm 1)(K \pm 2)}. \quad (\text{A.32})
\end{aligned}$$

Das zweite Beispiel behandelt den Operator $\hat{\mathbf{P}}_x \hat{\mathbf{P}}_y + \hat{\mathbf{P}}_y \hat{\mathbf{P}}_x$, der bei Trägheitsachsenorientierung oder/und interner Rotation eine Rolle spielt und rein imaginäre Matricelemente besitzt. Zur Untersuchung seiner Wirkung auf die Funktion $|JK\rangle$ drückt man $\hat{\mathbf{P}}_x$ und $\hat{\mathbf{P}}_y$ zunächst durch die Leiteroperatoren aus:

$$\begin{aligned}
(\hat{\mathbf{P}}_x \hat{\mathbf{P}}_y + \hat{\mathbf{P}}_y \hat{\mathbf{P}}_x) |JK\rangle &= \left[\frac{1}{2} (\hat{\mathbf{P}}^+ + \hat{\mathbf{P}}^-) \frac{1}{2i} (\hat{\mathbf{P}}^+ - \hat{\mathbf{P}}^-) + \frac{1}{2i} (\hat{\mathbf{P}}^+ - \hat{\mathbf{P}}^-) \frac{1}{2} (\hat{\mathbf{P}}^+ + \hat{\mathbf{P}}^-) \right] |JK\rangle \\
&= \frac{1}{4i} \left((\hat{\mathbf{P}}^+)^2 - \hat{\mathbf{P}}^+ \hat{\mathbf{P}}^- + \hat{\mathbf{P}}^- \hat{\mathbf{P}}^+ - (\hat{\mathbf{P}}^-)^2 \right. \\
&\quad \left. + (\hat{\mathbf{P}}^+)^2 + \hat{\mathbf{P}}^+ \hat{\mathbf{P}}^- - \hat{\mathbf{P}}^- \hat{\mathbf{P}}^+ - (\hat{\mathbf{P}}^-)^2 \right) |JK\rangle \\
&= \frac{1}{2i} (\hat{\mathbf{P}}^+)^2 |JK\rangle - \frac{1}{2i} (\hat{\mathbf{P}}^-)^2 |JK\rangle \\
&= -\frac{i}{2} \sqrt{J(J+1) - K(K-1)} \sqrt{J(J+1) - (K-1)(K-2)} |JK-2\rangle \\
&\quad + \frac{i}{2} \sqrt{J(J+1) - K(K+1)} \sqrt{J(J+1) - (K+1)(K+2)} |JK+2\rangle
\end{aligned}$$

Multiplikation von links mit $\langle JK \pm 2 |$ und Integration liefern

$$\begin{aligned}
\langle JK \pm 2 | (\hat{\mathbf{P}}_x \hat{\mathbf{P}}_y + \hat{\mathbf{P}}_y \hat{\mathbf{P}}_x) | JK \rangle \\
= \pm \frac{i}{2} \sqrt{J(J+1) - K(K \pm 1)} \sqrt{J(J+1) - (K \pm 1)(K \pm 2)}. \quad (\text{A.33})
\end{aligned}$$

In (A.26) sind die dazu konjugiert komplexen Matricelemente angegeben:

$$\begin{aligned}
\langle JK | (\hat{\mathbf{P}}_x \hat{\mathbf{P}}_y + \hat{\mathbf{P}}_y \hat{\mathbf{P}}_x) | JK \pm 2 \rangle &= \langle JK \pm 2 | (\hat{\mathbf{P}}_x \hat{\mathbf{P}}_y + \hat{\mathbf{P}}_y \hat{\mathbf{P}}_x) | JK \rangle^* \\
&= \mp \frac{i}{2} \sqrt{J(J+1) - K(K \pm 1)} \sqrt{J(J+1) - (K \pm 1)(K \pm 2)}. \quad (\text{A.34})
\end{aligned}$$

Anhang B

Module von KRot - arnirot

Tab. B.1: Module und Routinen/Funktionen von KRot - arnirot 0.9.0

Modul	Programm (P) Routine (R) Funktion (F)	Inhalt / Aufgabe
arni	arot (P)	Steuerung von Eingabe (input), Rechnung (arni- cal) und Ausgabe (output)
arnical	arnical (F) lsqsum (R) match (R) wri2 (R)	komplette Rechnung, d.h. Simulation (arnisim) und optionaler Kleinstquadrat-Fit (arnifit) Ausgabe des Fit-Ergebnisses Zuordnung experimenteller Frequenzen zu simulier- ten Übergängen Ausgabe eines Parameter-Wertes und seines Fehlers unter Berücksichtigung der Empfindlichkeit (3.40)
arnifit	arnifit (F)	Anpassung von Parametern an ein experimentelles Spektrum
arnisim	arnisim (F) singleVibron State (R)	reine Simulation eines rovibronischen Spektrums Berechnung der Rotationszustände (Eigenwerte und -funktionen) für einen einzelnen vibron. Zustand
derivatives	rrde (R) nrr1de (R) nrr2de (R) jz2 (R) jy2 (R)	Berechnung der partiellen Ableitungen Ableitungen aus den Operatoren $\hat{\mathbf{P}}_x^2$, $\hat{\mathbf{P}}_y^2$, $\hat{\mathbf{P}}_z^2$ des star- ren Rotors Ableitungen aus den diagonalen Operatoren $-\hat{\mathbf{P}}^4$, $-\hat{\mathbf{P}}^2\hat{\mathbf{P}}_z^2$ und $-\hat{\mathbf{P}}_z^4$ (A- oder S-Reduktion) des nicht- starrten Rotors Ableitungen aus den nicht-diagonalen Operatoren des nicht-starrten Rotors Definition der $\hat{\mathbf{P}}_z^2$ -Matrix Definition der $\hat{\mathbf{P}}_y^2$ -Matrix

Tab. B.1: (Fortsetzung)

	jx2 (R) jzjxde (R) jzjyde (R) jyjxde (R) jxde (R) jyde (R) jzde (R) j4 (R) j2jz2 (R) jz4 (R) djd1de (R) dkd2de (R) decalc (R) decalr (R)	Definition der $\hat{\mathbf{P}}_x^2$ -Matrix Definition der $(\hat{\mathbf{P}}_z\hat{\mathbf{P}}_x + \hat{\mathbf{P}}_x\hat{\mathbf{P}}_z)$ -Matrix Definition der $(\hat{\mathbf{P}}_z\hat{\mathbf{P}}_y + \hat{\mathbf{P}}_y\hat{\mathbf{P}}_z)$ -Matrix Definition der $(\hat{\mathbf{P}}_y\hat{\mathbf{P}}_x + \hat{\mathbf{P}}_x\hat{\mathbf{P}}_y)$ -Matrix Definition der $\hat{\mathbf{P}}_x$ -Matrix Definition der $\hat{\mathbf{P}}_y$ -Matrix Definition der $\hat{\mathbf{P}}_z$ -Matrix Definition der $-\hat{\mathbf{P}}^4$ -Matrix Definition der $-\hat{\mathbf{P}}^2\hat{\mathbf{P}}_z^2$ -Matrix Definition der $-\hat{\mathbf{P}}_z^4$ -Matrix Definition der Matrix $(\partial\hat{\mathbf{H}}_{\text{rot}}^{(A)}/\partial\delta_J)$ bzw. $(\partial\hat{\mathbf{H}}_{\text{rot}}^{(S)}/\partial d_1)$ Definition der Matrix $(\partial\hat{\mathbf{H}}_{\text{rot}}^{(A)}/\partial\delta_K)$ bzw. $(\partial\hat{\mathbf{H}}_{\text{rot}}^{(S)}/\partial d_2)$ Berechnung der Ableitungen für komplexe Hamiltonoperatoren nach (3.15) Berechnung der Ableitungen für reelle Hamiltonoperatoren nach (3.14)
diagonalize	diagonalize _cplx (R) _real (R) _wang (R)	Diagonalisierungs-Routinen Diagonalisierung komplexer Hamiltonmatrizen Diagonalisierung reeller Hamiltonmatrizen Diagonalisierung reeller Hamiltonmatrizen mit D_2 -Symmetrie
hamiltonian	watson (R) rrfax (R) jyjx (R) jzjx (R) jzjy (R) jx (R) jy (R) jz (R)	Aufstellung der Hamiltonmatrizen Definition der Hamiltonmatrix des nicht-starren Rotors in Watsons A- oder S-Reduktion (schließt den Fall des starren Rotors ein) Definition der Hamiltonmatrix des starren Rotors bei Trägheitsachsenumorientierung Ergänzung der $(\hat{\mathbf{P}}_y\hat{\mathbf{P}}_x + \hat{\mathbf{P}}_x\hat{\mathbf{P}}_y)$ -Matrizelemente Ergänzung der $(\hat{\mathbf{P}}_z\hat{\mathbf{P}}_x + \hat{\mathbf{P}}_x\hat{\mathbf{P}}_z)$ -Matrizelemente Ergänzung der $(\hat{\mathbf{P}}_z\hat{\mathbf{P}}_y + \hat{\mathbf{P}}_y\hat{\mathbf{P}}_z)$ -Matrizelemente Ergänzung der $\hat{\mathbf{P}}_x$ -Matrizelemente Ergänzung der $\hat{\mathbf{P}}_y$ -Matrizelemente Ergänzung der $\hat{\mathbf{P}}_z$ -Matrizelemente
inputOutput	input (F) output (F)	Einlesen der Parameter für die Simulation aus STDIN Ausgabe der Parameterwerte nach STDOUT sowie der Übergänge in eine Datei
mrqfit	 mrqmin (R)	Lösung des nichtlinearen Fitproblems (3.49) mittels Levenberg-Marquardt-Algorithmus [131] Levenberg-Marquardt-Methode

Tab. B.1: (Fortsetzung)

	mrqcof (R) gaussj (R)	Hilfsroutine Gauß-Jordan-Elimination
no-opt	matsum (F)	Summe aller Elemente einer Matrix
outputLines	linout (R) lqn2set (R)	Ausgabe berechneter Übergänge mit Quantenzahlen und Frequenzen Speichern zusätzlicher Informationen zu den berechneten Übergängen
parameterIO	paraIO (F) transf (F) rwlin1 (R) rwlin (R) rwflag (R) rwint (R) rwreal (R) rwchar (R)	Transfer der Parameter (transf), Initialisierung von Konstanten (setup) Ein- und/oder Ausgabe der programm-relevanten Parameter (von STDIN bzw. nach STDOUT) Einlesen/Ausgeben der ersten Zeile der Eingabedatei (bestimmt das Format, siehe Abschnitt 3.2.2) Einlesen/Ausgeben von Kommentarzeilen Einlesen/Ausgeben eines binären Schalters (0 oder 1) Einlesen/Ausgeben einer Ganzzahl Einlesen/Ausgeben einer Fließkommazahl Einlesen/Ausgeben einer Zeichenkette
pqrBranch	pqr (R) pqr2 (R) cmat0 (R) cmout (R) imout (R)	Berechnung aller erlaubten Übergänge (Frequenzen und Intensitäten) für $0 \leq J \leq J_{\max}$ und $-1 \leq \Delta J \leq +1$ Berechnung der Übergänge für gegebenes J und ΔJ Nullsetzung der Richtungskosinusmatrix für gegebenes J und ΔJ Ausgabe der Richtungskosinusmatrix für J'' und J' nach STDERR Ausgabe der Linienstärkefaktoren oder Intensitäten für J'' und J' in Matrixform nach STDERR
read Assigned	expth2 (R) inexp2 (R) sort (R)	Einlesen zugeordneter Übergänge mit Frequenzen Einlesen der Zuordnungen aus einer Datei oder von STDIN Sortierung der zugeordneten Übergänge nach Quantenzahlen
rotate Hamiltonian	rotham (R) cosdeg (F) sindeg (F) fgmat (R)	Transformation der Rotationskonstantenmatrix bei Trägheitsachsenumorientierung Kosinusfunktion für Argumente in Grad (°) Sinusfunktion für Argumente in Grad (°) Definition der Matrix $\tilde{\Phi}_{Fg}$ ($= \tilde{\Phi}_{gF}^{-1}$, vgl. (2.15))

Tab. B.1: (Fortsetzung)

setup	setup (R)	Definition von für die Ausgabe benötigten Zeichenkettenkonstanten
sort	linord (R) sort2d (R) sort2a (R) rvcpy (R) rvcpyo (R) rmcpy (R) rmcpyo (R) imcpy (R) imcpyo (R)	Sortieren der Übergänge nach Quantenzahlen Sortieren und Indizieren eines Fließkommaarrays in absteigender Ordnung, nach [131] Sortieren und Indizieren eines Fließkommaarrays in aufsteigender Ordnung, nach [131] Kopieren eines Vektors aus Fließkommazahlen Erzeugen einer sortierten Kopie eines Vektors aus Fließkommazahlen Kopieren einer Matrix aus Fließkommazahlen Erzeugen einer spalten-sortierten Kopie einer Matrix aus Fließkommazahlen Kopieren einer Matrix aus Ganzzahlen Erzeugen einer spalten-sortierten Kopie einer Matrix aus Ganzzahlen
svdfit	svdfit (R) svbksb (R) svdvar (R)	Linearer Kleinstquadrat-Fit mittels Singulärwertzerlegung. Die reine Singulärwertzerlegung (3.28) wird durch die LAPACK-Routine dgesvd [5] erledigt. Rücksubstitution der Singulärwerte (3.30) bzw. (3.36) Berechnung der Kovarianzmatrix (3.38) sowie der Diagonalelemente der Krümmungsmatrix (3.41)
utility	delder (R) derapp (R) derout (R) eigval (R) error (R) funcls1 (R) i2l (F) idef (R) ideferr (R)	kleine Routinen für diverse Zwecke Ersetzung der $\frac{\partial v''_{\text{rot}}}{\partial R''_k}$ aus (3.22) durch $\frac{\partial v'_{\text{rot}}}{\partial R'_k} - \frac{\partial v''_{\text{rot}}}{\partial R''_k}$ in (3.23) bei Anpassung der „Delta-Konstanten“ ΔR_l anstelle absoluter Rotationsparameter R'_l (Kontroll)Berechnung der Eigenwerte von $\hat{\mathbf{H}}_{\text{rot}}$ gemäß (3.19) und Ausgabe Ausgabe der partiellen Ableitungen $\frac{\partial v_{\text{rot}}}{\partial R_k}$ aller Subzustände eines gegebenen J'' oder J' Ausgabe der Eigenwerte Ausgabe einer Fehlermeldung nach STDOUT Zuweisung der partiellen Ableitungen (3.10) und (3.11) für die zugeordneten Übergänge Umwandlung einer Ganzzahl in einen boolschen Wert ($0 \rightarrow \text{falsch}, \neq 0 \rightarrow \text{wahr}$) Berechnung des Trägheitsdefekts ΔI (2.166) Aufruf von <code>idef</code> und <code>kap</code> sowie anschließende Fehlerrechnung <code>properr</code>

Tab. B.1: (Fortsetzung)

	ivecpt (R)	Definition eines Vektors aus Indizes, die auf die Eigenvektorkoeffizienten zu einem gegebenen J zeigen
	kap (R)	Berechnung des Asymmetrieparameters κ (2.43)
	kets (R)	Definition einer Matrix, welche die drei Quantenzahlen J, K_a, K_c aller Rotationszustände mit $0 \leq J \leq J_{\max}$ enthält
	l2i (F)	Umwandlung eines booleschen Werts in eine Ganzzahl (wahr $\rightarrow$ 1, falsch $\rightarrow$ 0)
	murot (R)	Rotation des Übergangsdipolmomentvektors μ , optional bei Trägheitsachsenumorientierung
	properr (R)	Fehlerfortpflanzungsrechnung für κ oder ΔI (siehe Abschnitt 3.2.3.2.2)
	qnpack (R)	Umwandlung eines Quantenzahlen-Satzes in eine eindeutige Fließkommazahl
	reps (R)	Erzeugung der eindeutigen Abbildung der Koordinatensysteme $x, y, z \rightarrow a, b, c$ gemäß der gewählten Darstellung, vgl. Tabelle 2.2
	rotder (R)	Rücktransformation der partiellen Ableitungen aus dem umorientierten Achsensystem in den Ausgangsrahmen
	vecsto (R)	Ablegen der für ein einzelnes J aus der Diagonalisierungsroutine erhaltenen Eigenvektorkoeffizienten in einem Vektor, der die Eigenvektoren aller J sammelt
	wang (R)	Definition der Wang-Transformationsmatrix (2.48)
	trwang (R)	Wang-Transformation (2.47)
writeMatrix	wriham (R)	Ausgabe der Hamiltonblockmatrix für gegebenes J ($J \leq 10$)
	wrivec (R)	Ausgabe der Eigenvektoren eines J -Blocks ($J \leq 10$)

Anhang C

Hellmann-Feynman-Theorem

Ausgangspunkt ist ein System mit einem zeitunabhängigen Hamiltonoperator $\hat{H}$, der u.a. von einem Parameter λ abhängt und dessen stationäre Zustände die Eigenwerte E besitzen. Multipliziert man die Schrödingergleichung

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (\text{C.1})$$

von links mit ψ^* und integriert über den ganzen Raum, so erhält man aufgrund der Normierungsbedingung $\int \psi^* \psi d\tau = 1$

$$E = \int \psi^* \hat{H} \psi d\tau, \quad (\text{C.2})$$

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda} = \frac{\partial}{\partial \lambda} \int \psi^* \hat{H} \psi d\tau. \quad (\text{C.3})$$

Man kann die Reihenfolge von Differentiation und Integration tauschen und die Produktregel anwenden:

$$\begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial \lambda} &= \int \frac{\partial}{\partial \lambda} (\psi^* \hat{H} \psi) d\tau \\ &= \int \frac{\partial \psi^*}{\partial \lambda} \hat{H} \psi d\tau + \int \psi^* \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} \psi d\tau + \int \psi^* \hat{H} \frac{\partial \psi}{\partial \lambda} d\tau \end{aligned} \quad (\text{C.4})$$

Das erste und das dritte Integral in (C.4) werden unter Berücksichtigung der Schrödingergleichung (C.1) und der Hermitezität von $\hat{H}$ umgewandelt in

$$\int \frac{\partial \psi^*}{\partial \lambda} \hat{H} \psi d\tau = E \int \frac{\partial \psi^*}{\partial \lambda} \psi d\tau \quad (\text{C.5})$$

$$\int \psi^* \hat{H} \frac{\partial \psi}{\partial \lambda} d\tau = \int \frac{\partial \psi}{\partial \lambda} (\hat{H} \psi)^* d\tau = E \int \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial \lambda} d\tau, \quad (\text{C.6})$$

und ihre Summe ist

$$E \int \frac{\partial \psi^*}{\partial \lambda} \psi d\tau + E \int \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial \lambda} d\tau = E \int \left(\frac{\partial \psi^*}{\partial \lambda} \psi + \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial \lambda} \right) d\tau = E \underbrace{\frac{\partial}{\partial \lambda} \int \psi^* \psi d\tau}_1 = 0 \quad (\text{C.7})$$

Somit verbleibt für (C.4):

$$\boxed{\frac{\partial E}{\partial \lambda} = \int \psi^* \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} \psi d\tau = \left\langle \left(\frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} \right) \right\rangle} \quad (3.12)$$

Gleichung (3.12) heißt Hellmann-Feynman-Theorem. Dieses besagt, daß die Ableitung der Energie E nach einem Parameter λ gleich dem Erwartungswert des nach λ abgeleiteten Hamiltonoperators ist [103].

Anhang D

Die 0_0^0 -Bande des Phenol–Methanol-Clusters in Rotationsauflösung

Die nachfolgenden Abbildungen [D.1](#) bis [D.11](#) zeigen den Kernbereich des Spektrums des vibronischen Ursprungs von Phenol(CH₃OH)₁, unterteilt in zusammenhängende Portionen von je 5000 MHz Breite. Der insgesamt abgebildete Ausschnitt überspannt gerade einmal 1.84 cm⁻¹!

An der Abszisse ist die Frequenz in MHz relativ zum Ursprung der A-Teilbande ($\nu_0(A)$ = 0 MHz, Abb. [D.5](#)) aufgetragen, der Ursprung der E-Teilbande $\nu_0(E)$ liegt bei +3558 MHz (Abb. [D.6](#)). Die sechs Spuren zeigen, von oben nach unten,

1. das gemessene Spektrum (Exp.),
2. das simulierte Spektrum (Sim.),
3. die Simulation der Teilbande A (Sim. A),
4. das Strichspektrum der A-Bande, nach Subzweigen gegliedert,
5. die Simulation der Teilbande E (Sim. E),
6. das Strichspektrum der E-Bande, nach Subzweigen gegliedert.

Die zu *einem* Subzweig gehörenden Übergänge sind durch eine gepunktete Linie miteinander verbunden. An dem Übergang mit der höchsten Intensität ist die Kennzeichnung (“Hausnummer“) des Subzweigs in der Notation nach [\(2.59\)](#), Seite [20](#), vermerkt, an direkt benachbarten und/oder zugeordneten Übergängen nur (J'').

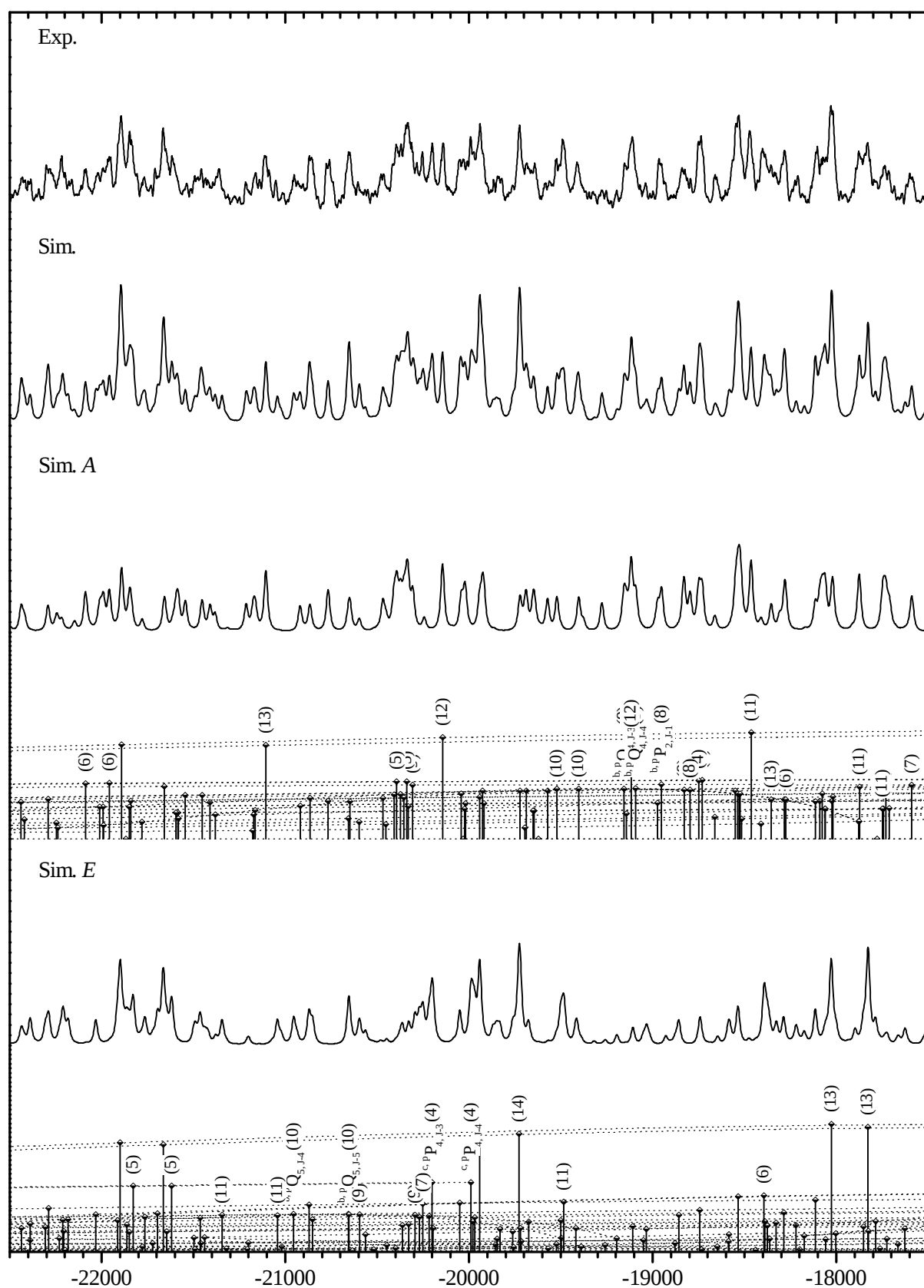


Abb. D.1: 0_0^0 -Bande von Phenol(CH₃OH)₁, Ausschnitt 35932.12... 35932.29 cm⁻¹

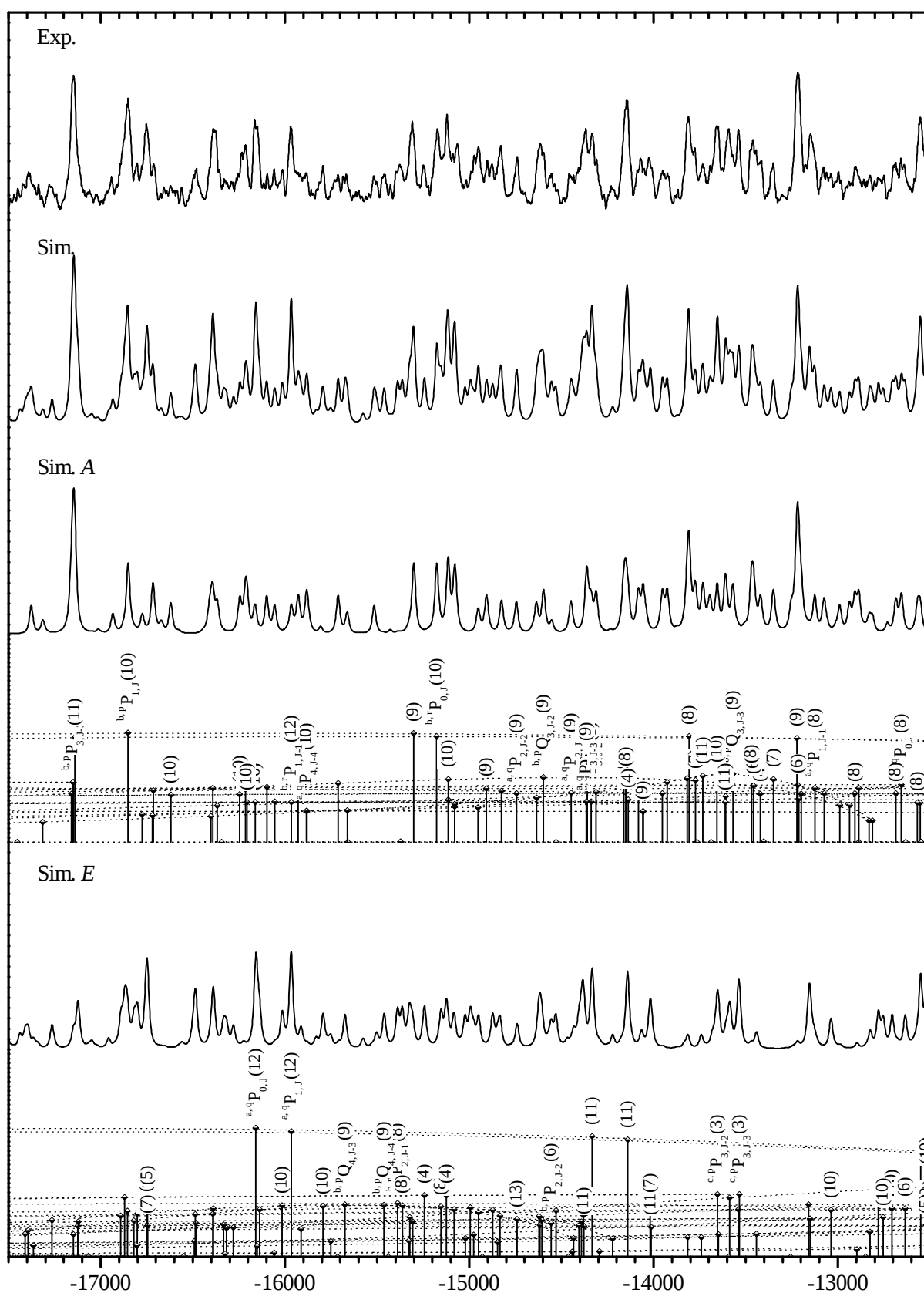


Abb. D.2: 0_0^0 -Bande von Phenol(CH₃OH)₁, Ausschnitt 35932.29...35932.46 cm⁻¹

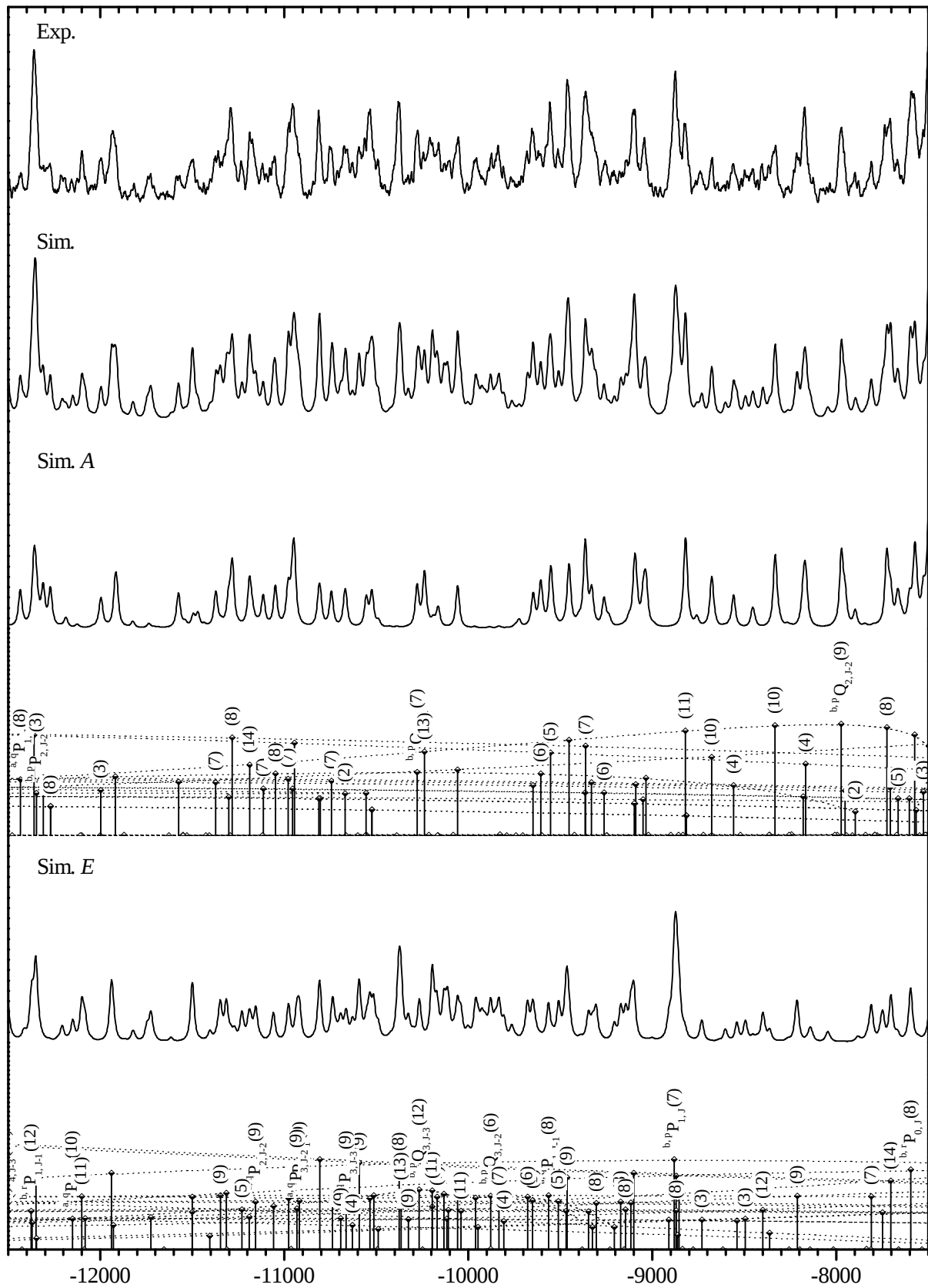


Abb. D.3: 0_0^0 -Bande von Phenol(CH₃OH)₁, Ausschnitt 35932.46...35932.62 cm⁻¹

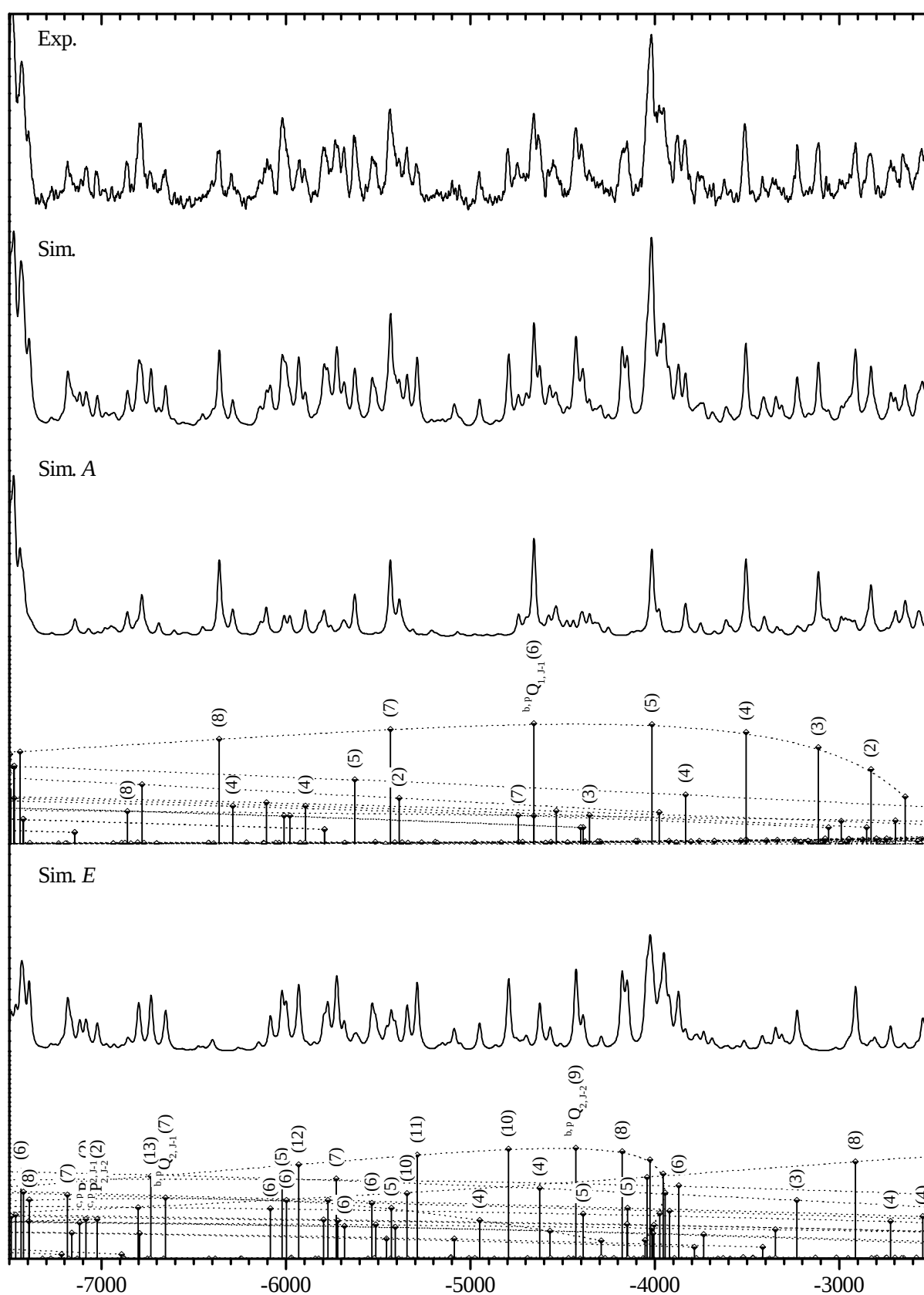


Abb. D.4: 0_0^0 -Bande von Phenol(CH₃OH)₁, Ausschnitt 35932.62...35932.79 cm⁻¹

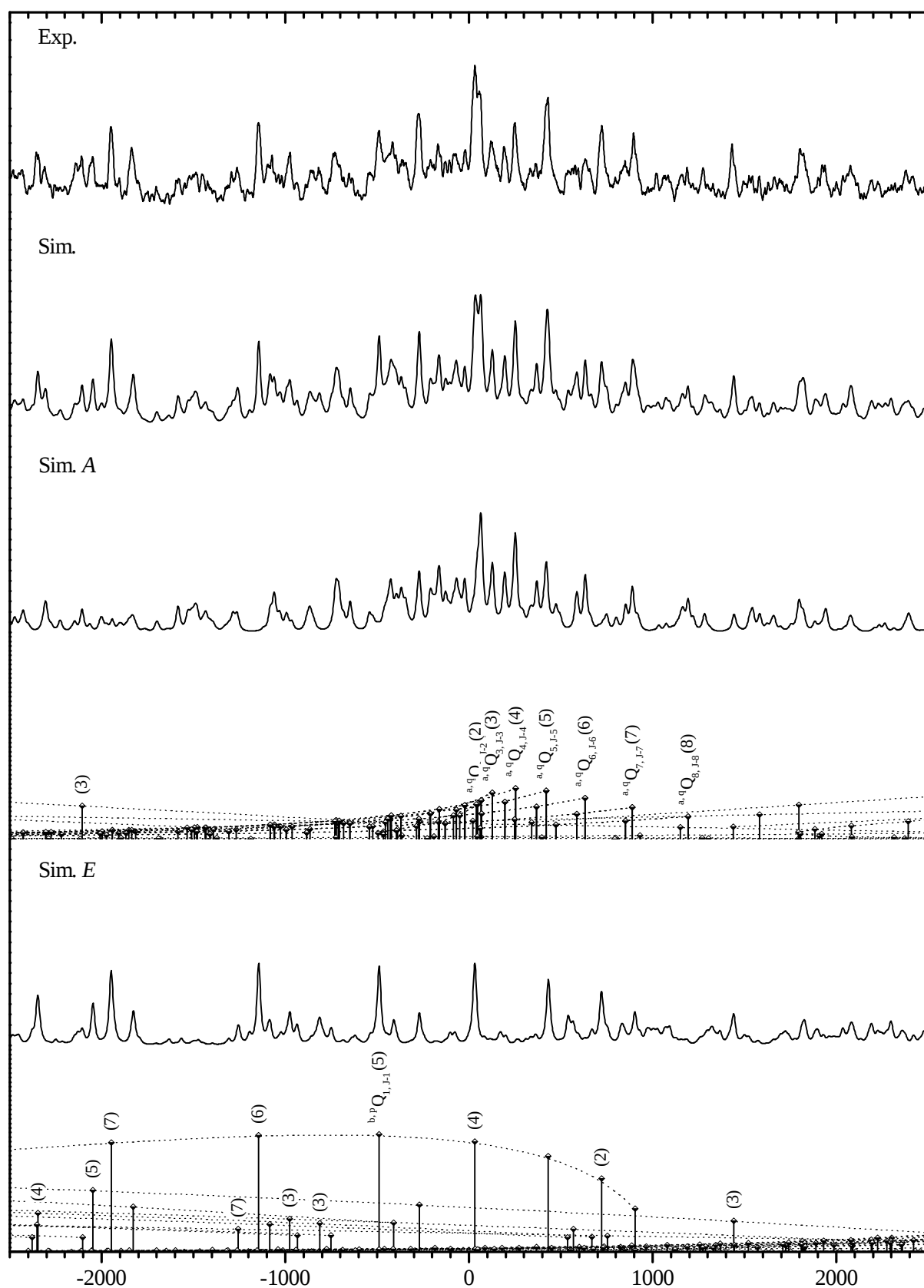


Abb. D.5: 0_0^0 -Bande von Phenol(CH₃OH)₁, Ausschnitt 35932.79...35932.96 cm^{-1}

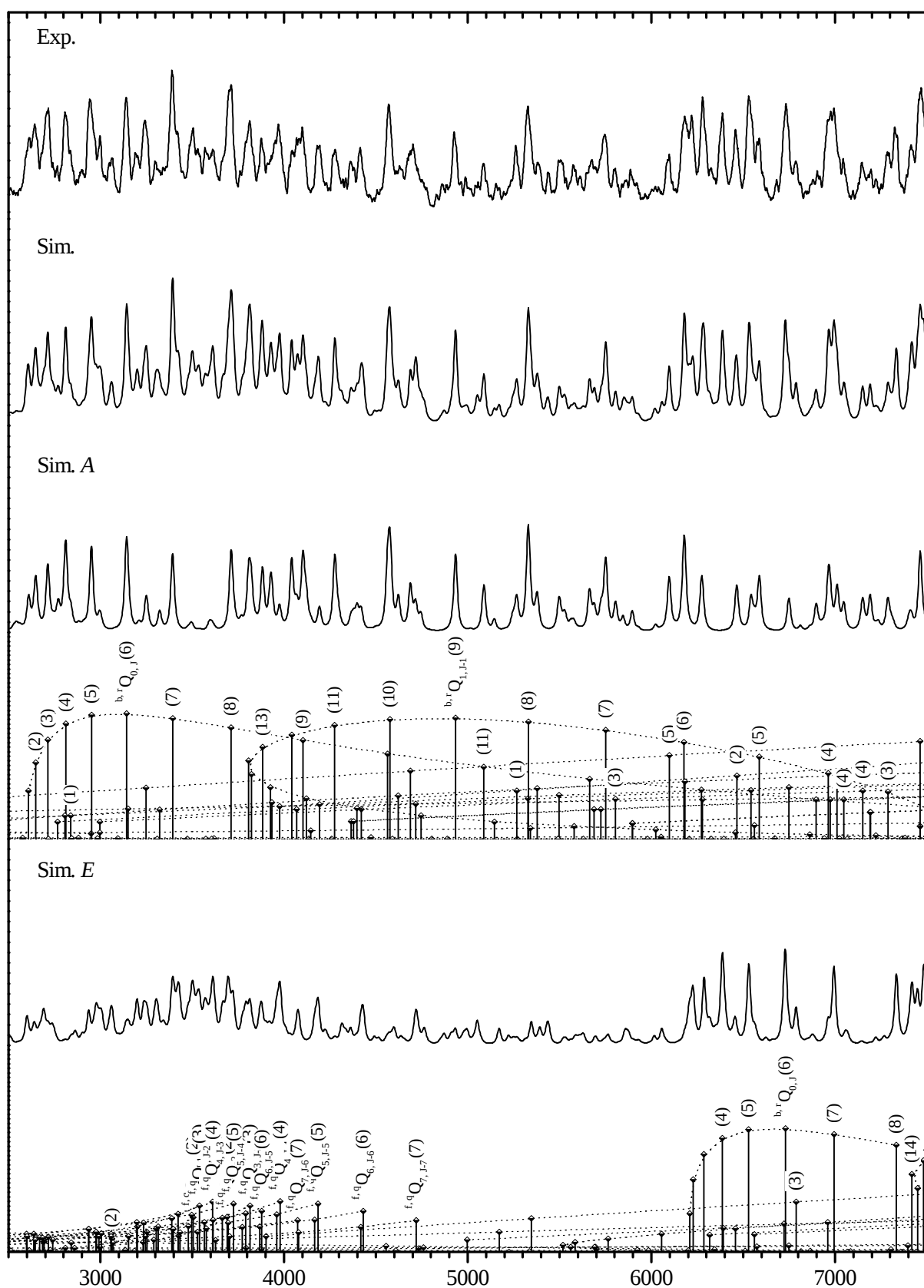


Abb. D.6: 0_0^0 -Bande von Phenol(CH₃OH)₁, Ausschnitt 35932.96...35933.12 cm⁻¹

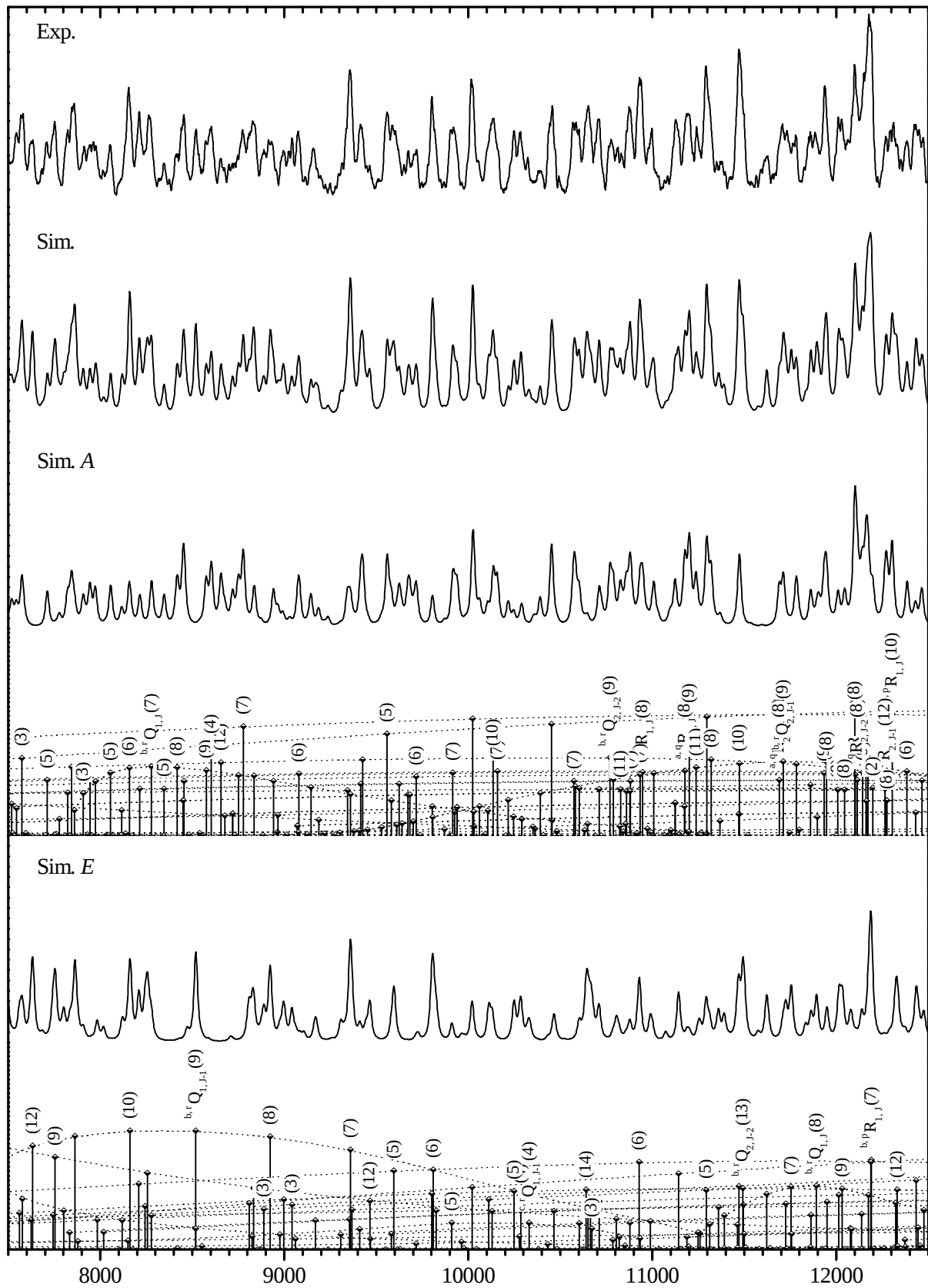
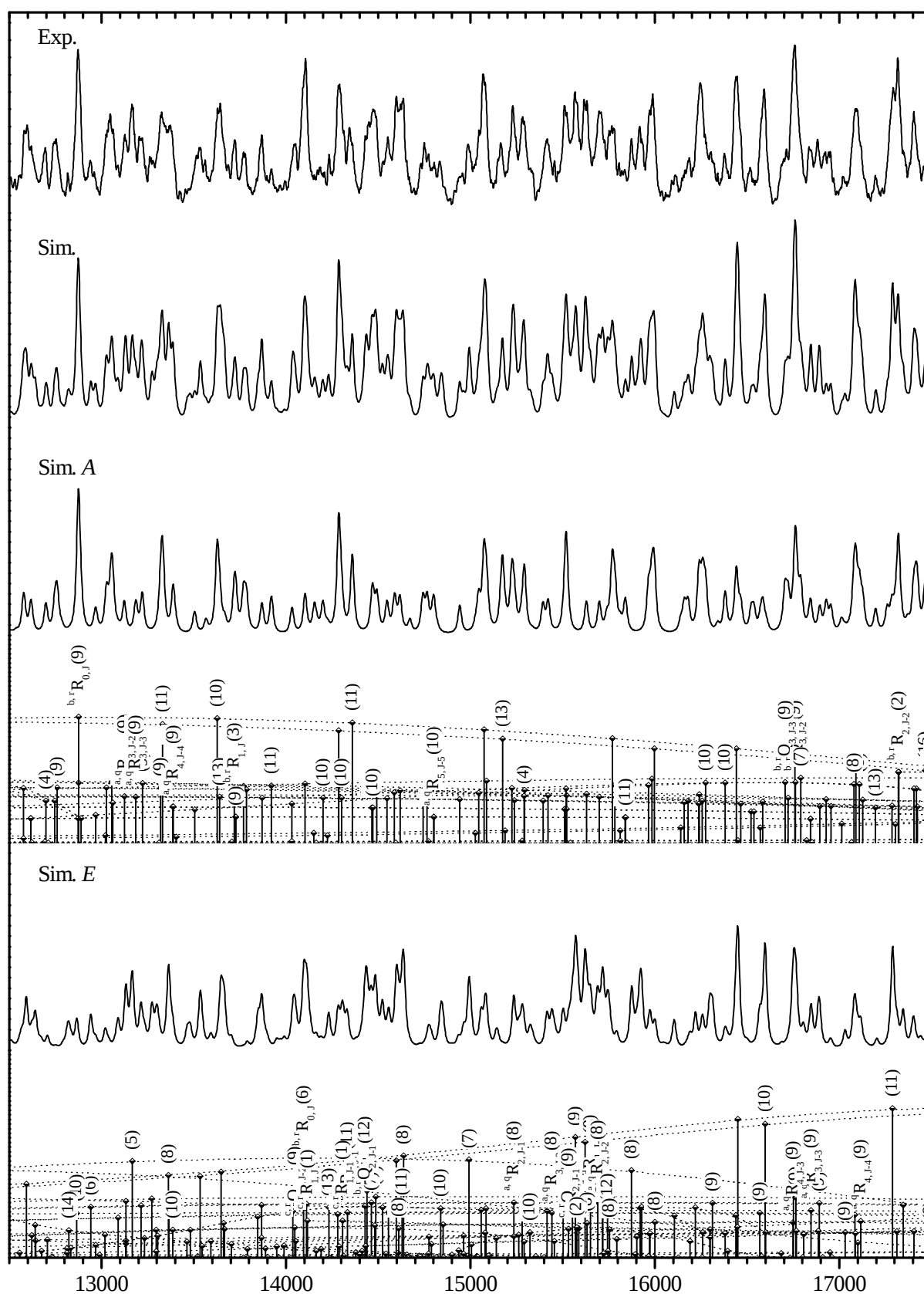
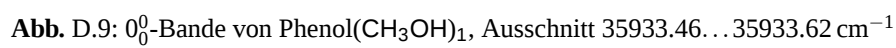


Abb. D.7: 0_0^0 -Bande von Phenol(CH₃OH)₁, Ausschnitt 35933.12...35933.29 cm⁻¹





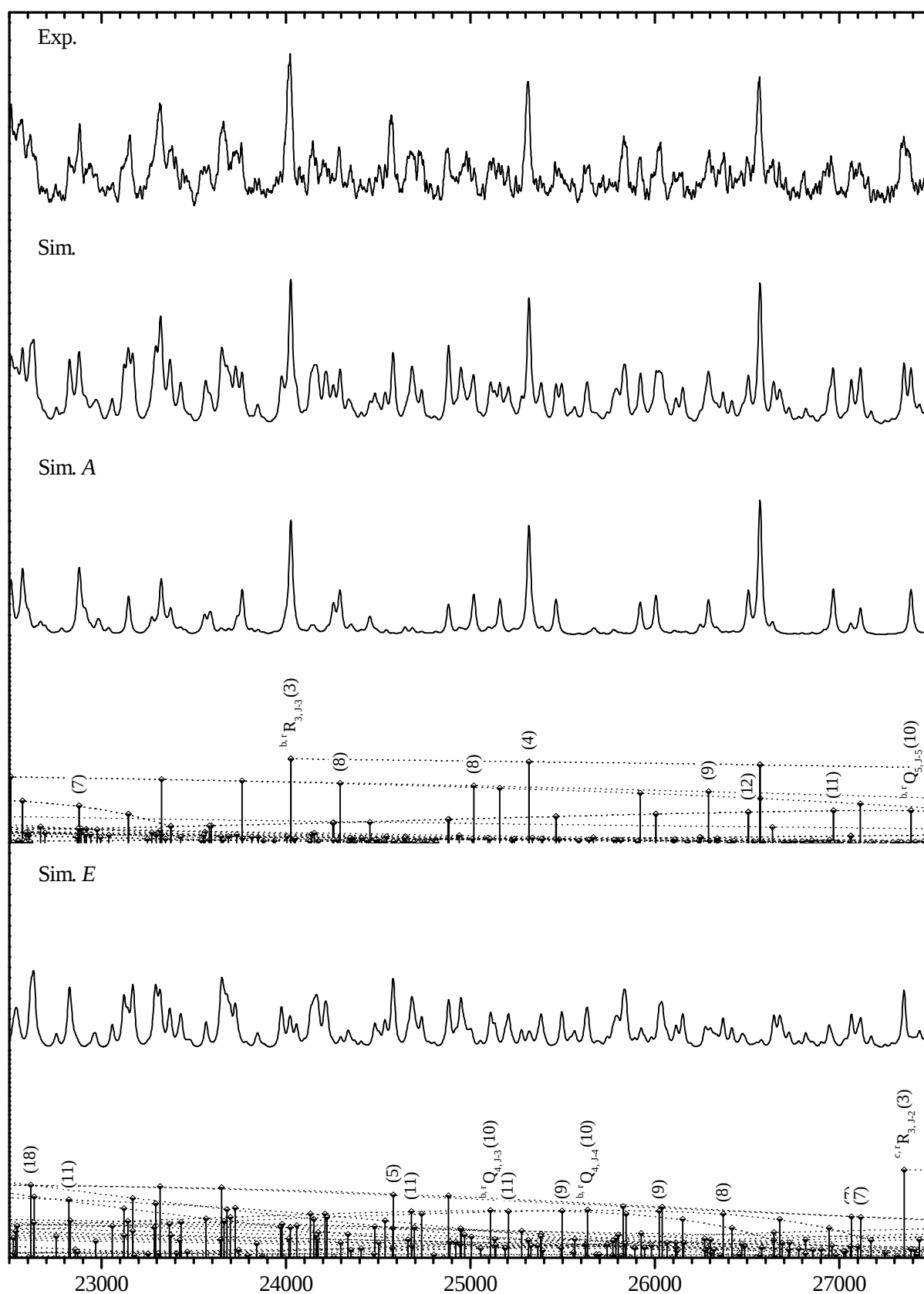


Abb. D.10: 0_0^0 -Bande von Phenol(CH₃OH)₁, Ausschnitt 35933.62...35933.79 cm⁻¹

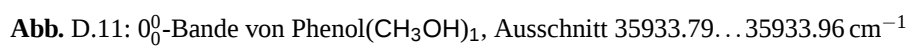


Abb. D.11: 0_0^0 -Bande von Phenol(CH_3OH)₁, Ausschnitt 35933.79...35933.96 cm^{-1}

Anhang E

Eigene Veröffentlichungen

1. Wolfgang Roth, Christoph Jacoby, Arnim Westphal, Michael Schmitt, A study of 2*H*- and 2*D*-benzotriazole in their lowest electronic states by UV-laser double resonance spectroscopy, *J. Phys. Chem. A* **102** (1998), 3048
2. Wolfgang Roth, Daniel Spangenberg, Christoph Janzen, Arnim Westphal, Michael Schmitt, The relative stabilities of benzotriazole tautomers determined by a rotational band contour analysis of the N–H stretching vibration, *Chem. Phys.* **248** (1999), 17
3. Michael Schmitt, Jochen Küpper, Daniel Spangenberg, Arnim Westphal, Determination of the structures and barriers to internal rotation of the phenol–methanol cluster in the *S*₀ and *S*₁ states, *Chem. Phys.* **254** (2000), 349
4. Jochen Küpper, Arnim Westphal, Michael Schmitt, The structure of the binary phenol–methanol cluster: A comparison of experiment and ab initio theory, *Chem. Phys.* **263** (2001), 41
5. Arnim Westphal, Christoph Jacoby, Christian Ratzer, Arno Reichelt, Michael Schmitt, Determination of the intermolecular geometry of the phenol–methanol cluster, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, zur Veröffentlichung eingereicht

Anhang F

Danksagung

Ich danke Herrn Prof. Karl Kleinermanns für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis und dafür, daß er mir die Möglichkeit gegeben hat, bei einem neuen und äußerst spannenden Experiment von Anfang an mitzuwirken. Er war stets am Fortgang der Arbeiten interessiert und hat sich auch persönlich für ihr Weiterkommen eingesetzt.

Ganz besonders danke ich Priv. Doz. Michael Schmitt, der diese Arbeit in vorbildlicher Weise betreut hat. Ungezählte Hilfestellungen, Anregungen und Diskussionen von bzw. mit ihm haben diese Arbeit entscheidend vorangebracht. Zu tiefem Dank bin ich Michael auch verpflichtet für die Sorgfalt, mit der er die Arbeit Korrektur gelesen hat, und die Geduld, die er dabei mit mir hatte.

Dr. Jochen Küpper hat durch seinen Beitrag zum Aufbau der HRLIF-Apparatur und den regen Austausch zu allen Fragen rund um das *HiRes*-Experiment Anteil am Erfolg dieser Arbeit gehabt. Jochen war mir auch beim Einstieg in Linux und in die C++-Programmierung von KROt behilflich. Seine Dissertation hat meiner Begeisterung für L^AT_EX entscheidende Impulse gegeben.

Dr. Daniel Spangenberg war für mich stets *der* Ansprechpartner in Statistik- und Numerikfragen. Ohne sein Wissen und unermüdliches Engagement hätte ich einige der etwas stärker mathematisch angehauchten Passagen dieser Arbeit besser weggelassen. In wiederholten Korrekturen hat er dafür gesorgt, daß vor allem die Ausführungen der Abschnitte 3.2.3ff. und 4.5.1 „Hand und Fuß“ erhalten haben. Sein Programm Answer42 hat so manche Auswertung erleichtert.

Christian Ratzer und Arno Reichelt danke ich für die Messung des Phenol(CD₃OH)₁-Clusters.

Prof. Wolfgang Stahl hat uns freundlicherweise die unveröffentlichten Ergebnisse der Mikrowellenmessungen an Phenol–Methanol zur Verfügung gestellt.

Mit den Kollegen Dr. Uwe Henrichs („*Huey Champ*“), Dr. Rüdiger Schott („*Big Red One*“), Dr. Elmar Uherek und Dr. Christoph Janzen habe ich gerne das Büro geteilt und dabei immer eine freundschaftliche Atmosphäre genossen, verbunden mit einer gesunden Portion Humor. Allen voran war es Dr. Holger Möltgen, der in *jeder* Situation ein offenes Ohr, aufbauende Worte und

die richtigen MP3-Daten für mich hatte. Holgis Kompetenz in Computerangelegenheiten ist mir sehr oft und in großzügiger Weise zugute gekommen.

Klaus Kelbert hat zu allen Problemen der Steuerung, Regelung und Meßwertumwandlung eine passende Elektronik gezaubert. Wenn man mit der von ihm gebauten Regelung der Düsenheizung Teflon zum Schmelzen bringt, weil man den Temperaturfühler nicht ausreichend fixiert hat, ist das natürlich nicht seine Schuld, aber es spricht für die solide Reserve, die in seinen Schaltungen steckt. Klaus-Peter Werner danke ich für die detailreichen Zeichnungen sowie für wertvolle Tips zu elektro-technischen Fragen des Alltags.

Die Mitarbeiter von Schlosserei, Schreinerei, Glasbläserei und Feinmechanik-Werkstatt haben zahlreiche Gegenstände angefertigt, die sich als kleinere oder größere Details an oder in der HiRes-Apparatur wiederfinden und für ihren Betrieb unverzichtbar sind. Insbesondere das Team um Gerhard Büttgenbach hat dabei so manchen dringenden Sonderwunsch rasch erfüllt und scheinbar Unmögliches („Dat könne mer nit einspanne!“) doch noch möglich gemacht. Ihnen allen gilt mein herzlicher Dank.

Allen beteiligten Institutsangehörigen danke ich für die Anregung, Organisation und tatkräftige Unterstützung von zahlreichen — meist sportlichen — Aktivitäten außerhalb des Instituts, die zu einem guten Mannschaftsklima beigetragen haben. *Naturalmente non ho neanche dimenticato il divertimento che* dott.ssa Petra Imhof, Christian Plützer, Holger (Olghi ;-) *ed io abbiamo avuto frequentando un corso d'italiano.*

Meine Eltern und meine Schwester Anja haben mir während des gesamten Studiums in vielfältiger Weise geholfen. Meine Mutter hat auch dafür gesorgt, daß der Text, soweit menschenmöglich, den Regeln der guten alten Rechtschreibung genügt.

Meiner Frau Petra danke ich für die liebevolle Mischung aus Engelsgeduld und Eselstreiberei, mit der sie mich bei der Fertigstellung dieser Arbeit begleitet und mich dazu bewogen hat, es nicht bei einem Erwerb des Dokortitels durch Heirat zu belassen ;-)

Literaturverzeichnis

- [1] H. Abe, N. Mikami, M. Ito, Fluorescence excitation spectra of hydrogen-bonded phenols in a supersonic free jet, *J. Phys. Chem.* **86** (1982), 1768
- [2] H. Abe, N. Mikami, M. Ito, Y. Udagawa, Dispersed fluorescence spectra of hydrogen-bonded phenols in a supersonic free jet, *J. Phys. Chem.* **86** (1982), 2567
- [3] M. Abramowitz, I. A. Stegun, *Handbook of Mathematical Functions*, 9. Aufl., Dover Publications, New York, 1970
- [4] H. C. Allen, P. C. Cross, *Molecular Vib-Rotors*, John Wiley & Sons, New York · London, 1963
- [5] E. Anderson, Z. Bai, C. Bischof, S. Blackford, J. Demmel, J. Dongarra, J. Du Croz, A. Greenbaum, S. Hammarling, A. McKenney, D. Sorensen, *LAPACK Users' Guide*, 3. Aufl., Society for Industrial and Applied Mathematics, Philadelphia, 1999
- [6] S. L. Anderson, L. Goodman, K. Krogh-Jespersen, A. G. Ozkabak, R. N. Zare, C. Zheng, Multiphoton ionization photoelectron spectroscopy of phenol: Vibrational frequencies and harmonic force field for the 2B_1 cation, *J. Chem. Phys.* **82** (1985), 5329
- [7] H. Ashkenas, F. S. Sherman, *Rarefied Gas Dynamics, 4th Symposium Vol. II*, Academic Press, 1966
- [8] P. W. Atkins, *Molecular Quantum Mechanics*, 2. Aufl., Oxford University Press, New York, 1983
- [9] H. Auterhoff, J. Knabe, H. D. Höltje, *Lehrbuch der Pharmazeutischen Chemie*, 13. Aufl., Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart, 1994
- [10] R. J. Barlow, *Statistics: A Guide to the Use of Statistical Methods in the Physical Sciences*, John Wiley & Sons, Chichester · New York · Brisbane · Toronto · Singapore 1989
- [11] Beam Dynamics, Inc., <http://www.beamdynamicsinc.com>, 2002
- [12] A. D. Becke, Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, *Phys. Rev. A* **38** (1988), 3098

- [13] G. Berden, W. L. Meerts, E. Jalviste, Rotationally resolved ultraviolet spectroscopy of indole, indazole, and benzimidazole: Inertial axis reorientation in the $S_1(^1L_b) \leftarrow S_0$ transitions, *J. Chem. Phys.* **103** (1995), 9596
- [14] G. Berden, W. L. Meerts, M. Schmitt, K. Kleinermanns, High resolution UV spectroscopy of phenol and the hydrogen bonded phenol-water cluster, *J. Chem. Phys.* **104** (1996), 972
- [15] P. F. Bernath, *Spectra of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York · Oxford 1995
- [16] H. D. Bist, J. C. D. Brand, D. R. Williams, The 2750-Å electronic band system of phenol, Part I. The in-plane vibrational spectrum, *J. Mol. Spectrosc.* **21** (1966), 76
- [17] H. D. Bist, J. C. D. Brand, D. R. Williams, The vibrational spectrum and torsion of phenol, *J. Mol. Spectrosc.* **24** (1967), 402
- [18] H. D. Bist, J. C. D. Brand, D. R. Williams, The 2750-Å band system of phenol, Part II. Extended vibrational assignments and band contour analysis, *J. Mol. Spectrosc.* **24** (1967), 413
- [19] D. Böhm, F. v. Moers, J. Kändler, A. Hese, Angle-Tuned Second-Harmonic Generation in LiIO_3 with Low Losses due to Index Matching, *Appl. Phys. B* **44** (1987), 189
- [20] M. Born, R. Oppenheimer, *Ann. Physik* **84** (1927), 457
- [21] S. F. Boys, F. Bernardi, The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors, *Mol. Phys.* **19** (1970), 553
- [22] R. N. Bracewell, *The Fourier Transform and its Applications*, 2. Aufl., McGraw-Hill, New York, 1986
- [23] S. Brandt, *Datenanalyse*, 4. Aufl., Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg · Berlin, 1999
- [24] M. Brieger, H. Büsener, A. Hese, F. v. Moers, A. Renn, Enhancement of single frequency SHG in a passive ring resonator, *Optics Comm.* **38** (1981), 423
- [25] E. O. Brigham, *Schnelle Fourier-Transformation*, Oldenbourg, München, 1982
- [26] P. M. Brodersen, R. D. Gordon, A precessing rotor model for structural flexing during torsional motion: is there evidence from the internal rotation kinetic energy coefficient $F?$, *J. Mol. Struct.* **522** (2000), 279
- [27] P. R. Bunker, P. Jensen, *Molecular Symmetry and Spectroscopy*, 2. Aufl., NRC Research Press, Ottawa, 1998

- [28] D. G. Burkhard and J. C. Irvin, Solution of the wave equation for internal rotation of two completely asymmetric molecules, *J. Chem. Phys.* **23** (1955), 1405
- [29] T. Butz, *Fouriertransformation für Fußgänger*, Teubner, Stuttgart, 1998
- [30] W. Caminati, S. di Bernardo, Microwave Spectrum and Amino Hydrogen Location in Indole, *J. Mol. Struct.* **240** (1990), 253
- [31] J. Christoffersen, J. M. Hollas, G. H. Kirby, Rotational band contours in electronic spectra of large asymmetric top molecules: the 2750-Å system of phenol, *Proc. R. Soc. A* **307** (1968), 97
- [32] CoherentTM Continuous Wave Tunable Lasers: 899 Series Laser Systems, Training Course Lecture, Coherent, Inc., Santa Clara, CA, USA, 1997
- [33] J. W. Cooley, J. W. Tukey, An algorithm for the machine calculation of complex Fourier series, *Mathematics of Computation* **19** (1965), 297
- [34] E. Cordes, O. Dopfer, T. G. Wright, K. Müller-Dethlefs, Vibrational spectroscopy of the phenol-ethanol cation, *J. Phys. Chem.* **97** (1993), 7471
- [35] A. Courty, M. Mons, I. Dimicoli, F. Piuze, V. Brenner, P. Millié, Ionization, energetics, and geometry of the phenol-S complexes (S = H₂O, CH₃OH, and CH₃OCH₃), *J. Phys. Chem. A* **102** (1998), 4890
- [36] G. Cowan, *Statistical Data Analysis*, Oxford University Press, Oxford u.a., 1998
- [37] B. L. Crawford, Jr., The partition functions and energy levels of molecules with internal torsional motions, *J. Chem. Phys.* **8** (1940), 273
- [38] C. Crépin, A. Tramer, Electronic spectra and proton transfer in the phenol/(NH₃)_n clusters in argon matrices, *Chem. Phys.* **156** (1991), 281
- [39] P. C. Cross, R. M. Hainer, G. W. King, The asymmetric rotor, II. Calculation of dipole intensities and line classification, *J. Chem. Phys.* **12** (1944), 210
- [40] G. C. Danielson, C. Lanczos, Some improvements in practical Fourier analysis and their application to X-ray scattering from liquids, *J. Franklin Inst.* **233** (1942), 365
- [41] W. Demtröder, *Laserspektroskopie*, 3. Aufl., Springer, Berlin · Heidelberg · New York, 1993
- [42] D. G. Burkhard, D. M. Dennison, The molecular structure of methyl alcohol, *Phys. Rev.* **84** (1951), 408; J. S. Kohler, D. M. Dennison, Hindered rotation in methyl alcohol, *Phys. Rev.* **57** (1940), 1006; E. V. Ivash, D. M. Dennison, The methyl alcohol molecule and its microwave spectrum, *J. Chem. Phys.* **21** (1953), 1804; K. T. Hecht, D. M. Dennison, Hindered rotation in molecules with relatively high potential barriers, *J. Chem. Phys.* **26** (1957), 31

- [43] S. N. Dobryakov, Y. S. Lebedev, Analysis of spectral lines whose profile is described by a composition of Gaussian and Lorentz profiles, *Sov. Phys. Doklady* **13** (1969), 873
- [44] O. Dopfer, K. Müller-Dethlefs, S_1 excitation and zero kinetic energy spectra of partly deuterated 1:1 phenol–water complexes, *J. Chem. Phys.* **101** (1994), 8508
- [45] H. Dreizler, Mikrowellenspektroskopische Bestimmung von Rotationsbarrieren freier Moleküle, *Fortschr. chem. Forsch.* **10** (1968), 59
- [46] T. Ebata, M. Furukawa, T. Suzuki, M. Ito, Stimulated-emission ion-dip spectra of phenol– H_2O hydrogen-bonded complex: estimation of intramolecular vibrational redistribution rates of ground-state vibrational levels, *J. Opt. Soc. Am. B* **7** (1990), 1890
- [47] C. Eckart, Some studies concerning rotating axes and polyatomic molecules, *Phys. Rev.* **47** (1935), 552
- [48] B. P. van Eijck, Reformulation of quartic centrifugal distortion hamiltonian, *J. Mol. Spectrosc.* **53** (1974), 246
- [49] Fastest Fourier Transform in the West, <http://www.fftw.org>, 2000
- [50] H. Forest, B. P. Dailey, Microwave Spectra of Some Isotopically Substituted Phenols, *J. Chem. Phys.* **45** (1966), 1736
- [51] G. T. Fraser, F. J. Lovas, R. D. Suenram, On the apparent methyl internal-rotation barrier decrease in weakly bound methanol complexes, *J. Mol. Spectrosc.* **167** (1994), 231
- [52] 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, J. A. Pople, *Gaussian 98, Revision A.7*, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1998
- [53] K. Fuke, K. Kaya, Electronic absorption spectra of phenol- $(H_2O)_n$ and $(phenol)_n$ as studied by the MS MPI method, *Chem. Phys. Lett.* **94** (1983), 97
- [54] M. Gerhards, K. Beckmann, K. Kleinermanns, Vibrational analysis of phenol/(methanol)₁, *Z. Phys. D* **29** (1994), 223
- [55] M. Gerhards, M. Schmitt, K. Kleinermanns, W. Stahl, The structure of phenol(H_2O) obtained by microwave spectroscopy, *J. Chem. Phys.* **104** (1996), 967

- [56] M. C. L. Gerry, R. M. Lees, G. Winnewisser, The torsion–rotation microwave spectrum of $^{12}\text{CH}_3^{18}\text{OH}$ and the structure of methanol, *J. Mol. Spectrosc.* **61** (1976), 231
- [57] S. Gerstenkorn, P. Luc, *Atlas du spectre d'absorption de la molécule d'iode 14800–20000 cm^{-1}* , CNRS, Paris, 1986
- [58] N. Gonohe, H. Abe, N. Mikami, M. Ito, Two-color photoionization of van der Waals complexes of fluorobenzene and hydrogen-bonded complexes of phenol in supersonic jets, *J. Phys. Chem.* **89** (1985), 3642
- [59] W. Gordy, R. L. Cook, *Microwave Molecular Spectra*, 3. Aufl., John Wiley & Sons, New York · Chichester · Brisbane · Toronto · Singapore, 1984
- [60] U. Gudladt, *Mikrowellenspektroskopische Untersuchungen des Komplexes Phenol–Methanol*, Diplomarbeit, Christian–Albrechts–Universität Kiel, 1996
- [61] M. Haeckel, W. Stahl, The microwave spectrum and molecular structure of the hydrogen-bonded aniline–methanol complex, *J. Mol. Spectrosc.* **198** (1999), 263
- [62] T. W. Hänsch, B. Couillaud, Laser frequency stabilization by polarization spectroscopy of a reflecting reference cavity, *Optics Comm.* **35** (1980), 441
- [63] R. M. Hainer, P. C. Cross, G. W. King, The asymmetric rotor, VII. Extension of the calculation of energy levels, *J. Chem. Phys.* **17** (1949), 826
- [64] G. V. Hartland, B. F. Henson, V. A. Venturo, P. M. Felker, Ionization-loss stimulated Raman spectroscopy of jet-cooled hydrogen-bonded complexes containing phenols, *J. Phys. Chem.* **96** (1992), 1164
- [65] C. A. Haynam, D. V. Brumbaugh, D. H. Levy, The spectroscopy, photophysics, and photochemistry of the dimer of dimethyl tetrazine, *J. Chem. Phys.* **81** (1984), 2282
- [66] Y. He, J. Gräfenstein, E. Kraka, D. Cremer, What correlation effects are covered by density functional theory?, *Mol. Phys.* **98** (2000), 1639
- [67] A. Held, B. B. Champagne, D. W. Pratt, Inertial axis reorientation in the $S_1 \leftarrow S_0$ electronic transition of 2-pyridone. A rotational Duschinsky effect. Structural and dynamical consequences, *J. Chem. Phys.* **95** (1991), 8732
- [68] R. M. Helm, H.-P. Vogel, H. J. Neusser, Highly resolved UV spectroscopy: structure of S_1 benzonitrile and benzonitrile-argon by correlation automated rotational fitting, *Chem. Phys. Lett.* **270** (1997), 285
- [69] R. M. Helm, H. J. Neusser, Highly resolved UV spectroscopy of clusters: isotope substitution studies of hydrogen–bonded phenol–water, *Chem. Phys.* **239** (1998), 33

- [70] R. M. Helm, H.-P. Vogel, H. J. Neusser, Rotational analysis and tunnel splittings of the intermolecular vibrations of the phenol–water complex by high resolution UV spectroscopy, *J. Chem. Phys.* **108** (1998), 4496
- [71] D. R. Herschbach, Calculation of energy levels for internal torsion and over-all rotation. III., *J. Chem. Phys.* **31** (1959), 91
- [72] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure, II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, 12. Aufl., Van Nostrand, New York · London · Toronto, 1966
- [73] M. F. Hineman, D. F. Kelley, E. R. Bernstein, Proton transfer dynamics and cluster ion fragmentation in phenol/ammonia clusters, *J. Chem. Phys.* **99** (1993), 4533
- [74] J. M. Hollas, *High Resolution Spectroscopy*, 2. Aufl., John Wiley & Sons, Chichester · New York · Weinheim · Brisbane · Singapore · Toronto, 1998
- [75] J. T. Hougen, J. K. G. Watson, Anomalous rotational line intensities in electronic transitions of polyatomic molecules: axis-switching, *Can. J. Phys.* **43** (1965), 298
- [76] S. J. Humphrey, D. W. Pratt, High resolution $S_1 \leftarrow S_0$ fluorescence excitation spectra of hydroquinone. Distinguishing the *cis* and *trans* rotamers by their nuclear spin statistical weights, *J. Chem. Phys.* **99** (1993), 5078; Erratum: *J. Chem. Phys.* **104** (1996), 2752
- [77] P. Imhof, W. Roth, C. Janzen, D. Spangenberg, K. Kleinermanns, Hydrogen-bonded phenol-acid clusters studied by vibrational resolved laser spectroscopy and ab initio calculations - I. Formic acid, *Chem. Phys.* **242** (1999), 141
- [78] P. Imhof, W. Roth, C. Janzen, D. Spangenberg, K. Kleinermanns, Hydrogen-bonded phenol-acid clusters studied by vibrational resolved laser spectroscopy and ab initio calculations - II. Acetic acid, *Chem. Phys.* **242** (1999), 153
- [79] C. Jacoby, W. Roth, M. Schmitt, C. Janzen, D. Spangenberg, K. Kleinermanns, Intermolecular vibrations of phenol(H_2O)_{2–5} and phenol(D_2O)_{2–5}- d_1 studied by UV double-resonance spectroscopy and ab initio theory, *J. Phys. Chem. A* **102** (1998), 4471
- [80] C. Janzen, D. Spangenberg, W. Roth, K. Kleinermanns, Structure and vibrations of phenol(H_2O)_{7,8} studied by infrared-ultraviolet and ultraviolet-ultraviolet double-resonance spectroscopy and *ab initio* theory, *J. Chem. Phys.* **110** (1999), 9898
- [81] C. Janzen, *Spektroskopische Strukturaufklärung der wasserstoffbrückengebundenen Cluster von Phenol mit Wasser, Ameisensäure und Essigsäure*, Dissertation, Heinrich–Heine–Universität Düsseldorf, 2000
- [82] T. F. Johnston, Jr., Tunable Dye Lasers, in: *Encyclopedia of Physical Science and Technology*, Vol. 14, Robert A. Meyers, ed., Academic Press, Orlando 1987

- [83] K Desktop Environment, <http://www.kde.org>, 2000
- [84] E. R. Th. Kerstel, M. Becucci, G. Pietraperzia, E. Castellucci, High-resolution absorption, excitation, and microwave-UV double resonance spectroscopy on a molecular beam: S_1 aniline, *Chem. Phys.* **199** (1995), 263
- [85] K. Kim, K. D. Jordan, Theoretical calculation of the height of the barrier for OH rotation in phenol, *Chem. Phys. Lett.* **218** (1994), 261
- [86] G. W. King, R. M. Hainer, P. C. Cross, The asymmetric rotor, I. Calculation and symmetry classification of energy levels, *J. Chem. Phys.* **11** (1943), 27
- [87] D. Kivelson, E. B. Wilson, Jr., Approximate treatment of the effect of centrifugal distortion on the rotational energy levels of asymmetric-rotor molecules, *J. Chem. Phys.* **20** (1952), 1575
- [88] F. K. Kneubühl, M. W. Sigrist, *Laser*, 3. Aufl., Teubner, Stuttgart, 1991
- [89] T. Kojima, Potential Barrier of Phenol from its Microwave Spectrum, *J. Phys. Soc. Jpn.* **15** (1960), 284
- [90] J. Kraitchman, Determination of molecular structure from microwave spectroscopic data, *Am. J. Phys.* **21** (1953), 17
- [91] M. Krauss, J. O. Jensen, H. F. Hamerka, Electronic structure of the excited states and phenol fluorescence, *J. Phys. Chem.* **98** (1994), 9955
- [92] H. W. Kroto, *Molecular Rotation Spectra*, Dover Publications, New York, 1992
- [93] J. Küpper, *Rotationsaufgelöste Laserspektroskopie von Schwingungsbanden des Indols*, Diplomarbeit, Heinrich–Heine–Universität Düsseldorf, 1996
- [94] J. Küpper, *Rotationsauflösende Laserspektroskopie – Beziehung zwischen Struktur und interner Dynamik von Molekülen*, Dissertation, Heinrich–Heine–Universität Düsseldorf, 2000
- [95] J. Küpper, *persönliche Mitteilung*
- [96] J. Küpper, A. Westphal, M. Schmitt, The structure of the binary phenol-methanol cluster. A comparison of experiment and ab initio theory, *Chem. Phys.* **263** (2001), 41
- [97] L. D. Landau, E. M. Lifshitz, *Quantum Mechanics – Non-Relativistic Theory*, 2. Aufl., Pergamon Press, Oxford, 1965
- [98] LAPACK (Linear Algebra PACKage), <http://www.netlib.org/lapack/>
- [99] N. W. Larsen, Microwave spectra of the six mono- ^{13}C -substituted phenols and of some monodeuterated species of phenol. Complete substitution structure and absolute dipole moment, *J. Mol. Struct.* **51** (1979), 175

- [100] LAS Wavetrain Benutzerhandbuch, Laser Analytical Systems GmbH, Stahnsdorf (Berlin), 1995
- [101] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Phys. Rev. B* **37** (1988), 785
- [102] R. M. Lees, J. G. Baker, Torsion-vibration-rotation interactions in methanol. I. Millimeter wave spectrum, *J. Chem. Phys.* **48** (1968), 5299
- [103] I. N. Levine, *Quantum Chemistry*, 4. Aufl., Prentice-Hall International, London, 1991
- [104] J. D. Lewis, T. B. Malloy, Jr., T. H. Chao and J. Laane, Periodic potential functions for pseudorotation and internal rotation, *J. Mol. Struct.* **12** (1972), 427
- [105] D. R. Lide, ed., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 72. Aufl., CRC Press, Boca Raton · Ann Arbor · Boston, 1991–1992
- [106] C. C. Lin and J. D. Swalen, Internal rotation and microwave spectroscopy, *Rev. Mod. Phys.* **31** (1959), 841
- [107] R. J. Lipert, S. D. Colson, Study of phenol–water complexes using frequency- and time-resolved pump–probe photoionization, *J. Chem. Phys.* **89** (1988), 4579
- [108] R. J. Lipert, G. Bermudez, S. D. Colson, Pathways of S_1 decay in phenol, indoles, and water complexes of phenol and indole in a free jet expansion, *J. Phys. Chem.* **92** (1988), 3801
- [109] R. J. Lipert, S. D. Colson, Persistent spectral hole burning of molecular clusters in a supersonic jet, *J. Phys. Chem.* **93** (1989), 3894
- [110] D. G. Lister, J. N. MacDonald and N. L. Owen, *Internal Rotation and Inversion*, Academic Press, London · New York · San Francisco, 1978
- [111] H. C. Longuet-Higgins, The symmetry groups of non-rigid molecules, *Mol. Phys.* **6** (1963), 445
- [112] F. J. Lovas, S. P. Belov, M. Y. Tretyakov, W. Stahl, R. D. Suenram, The a -type $K = 0$ microwave spectrum of the methanol dimer, *J. Mol. Spectrosc.* **170** (1995), 478
- [113] W. Majewski, W. Leo Meerts, Near-UV spectra with fully resolved rotational structure of naphthalene and perdeuterated naphthalene, *J. Mol. Spectrosc.* **104** (1984), 271
- [114] W. A. Majewski, D. F. Plusquellic, D. W. Pratt, The rotationally resolved fluorescence excitation spectrum of 1-fluoronaphthalene, *J. Chem. Phys.* **90** (1989), 1362
- [115] W. A. Majewski, J. F. Pfanstiel, D. F. Plusquellic, and D. W. Pratt, High Resolution optical spectroscopy in the ultraviolet, in: A. B. Myers and T. R. Rizzo (eds.), *Techniques of Chemistry Series*, Vol. XXIII, John Wiley & Sons, New York, 1995

- [116] S. J. Martinez III, J. C. Alfano, D. H. Levy, Rotationally resolved fluorescence excitation spectra of phenol and 4-ethylphenol in a supersonic jet, *J. Mol. Spectrosc.* **152** (1992), 80
- [117] E. Mathier, D. Welti, A. Bauder, H. H. Günthard, Analysis of microwave and infrared transitions of Phenol by rotation-internal rotation theory, *J. Mol. Spectrosc.* **37** (1971), 63
- [118] N. Mikami, A. Okabe, I. Suzuki, Photodissociation of the hydrogen-bonded heterodimer ion $[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}-\text{NH}_3]^+$, *J. Phys. Chem.* **92** (1988), 1858
- [119] P. W. Milonni, J. H. Eberly, *Lasers*, John Wiley & Sons, New York · Chichester · Brisbane · Toronto · Singapore 1988
- [120] P. J. Mohr, B. N. Taylor, CODATA recommended values of the fundamental physical constants: 1998, *Rev. Mod. Phys.* **72** (2000), 351
- [121] Elektronisches Softwarearchiv NetLib, <http://www.netlib.org>, 2000
- [122] R. G. Neuhauser, K. Siglow, H. J. Neusser, High n Rydberg spectroscopy of benzene: Dynamics, ionization energy and rotational constants of the cation, *J. Chem. Phys.* **106** (1997), 896
- [123] H. H. Nielsen, The torsion oscillator-rotator in the quantum mechanics, *Phys. Rev.* **40** (1932), 445
- [124] A. Oikawa, H. Abe, N. Mikami, M. Ito, Solvated phenol studied by supersonic jet spectroscopy, *J. Phys. Chem.* **87** (1983), 5083
- [125] T. Oka, Y. Morino, Calculation of inertia defect, *J. Mol. Spectrosc.* **6** (1961), 472
- [126] F. Pedrotti, L. Pedrotti, W. Bausch, H. Schmidt, *Optik: eine Einführung*, Prentice Hall, München · London · Mexiko · New York · Singapur · Sydney · Toronto, 1996
- [127] C. Peng, P. Y. Ayala, H. B. Schlegel, M. J. Frisch, Using redundant internal coordinates to optimize equilibrium geometries and transition states, *J. Comp. Chem.* **17** (1996), 49
- [128] C. Peng, H. B. Schlegel, Combining synchronous transit and quasi-newton methods to find transition states, *Israel J. Chem.* **33** (1993), 449
- [129] C. Plützer, C. Jacoby, M. Schmitt, Internal rotation and intermolecular vibrations of the phenol-methanol cluster: A comparison of spectroscopic results and ab initio theory, *J. Phys. Chem. A* **106** (2002), 3998
- [130] D. F. Plusquellic, D. W. Pratt, Exploiting quantum interference effects for the determination of the absolute orientation of an electronic transition moment vector in an isolated molecule, *J. Chem. Phys.* **97** (1992), 8970

- [131] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, B. P. Flannery, *Numerical Recipes in C - The Art of Scientific Computing*, 2. Aufl., Cambridge University Press, Cambridge · New York · Melbourne, 1992;
gleiche Autoren, *Numerical Recipes in FORTRAN*, 2. Aufl., Cambridge University Press, Cambridge · New York · Melbourne 1992
- [132] B. S. Ray, Über die Eigenwerte des asymmetrischen Kreisels, *Z. Phys.* **78** (1932), 74
- [133] C. Ratzer, J. Küpper, D. Spangenberg, M. Schmitt, The structure of phenol in the S_1 -state determined by high resolution UV-spectroscopy, *Chem. Phys.* (2002), angenommen zur Veröffentlichung
- [134] Römpp Chemie-Lexikon, Hrsg. J. Falbe, M. Regitz, 10. Aufl., Thieme, Stuttgart · New York, 1998
- [135] C. Schauerte, *Korrelationsgestützte Verfahren zur automatisierten Auswertung von Spektren*, Examensarbeit der Ersten Staatsprüfung für das Lehramt Sekundarstufe II, Heinrich–Heine–Universität Düsseldorf, 1999
- [136] A. Schiefke, C. Deusen, C. Jacoby, M. Gerhards, M. Schmitt, K. Kleinermanns, P. Hering, Structure and vibrations of the phenol-ammonia cluster, *J. Chem. Phys.* **102** (1995), 9197
- [137] M. Schmitt, H. Müller, U. Henrichs, M. Gerhards, W. Perl, C. Deusen, K. Kleinermanns, Structure and vibrations of phenol·CH₃OH (CH₃OD) in the electronic ground and excited state, revealed by spectral hole burning and dispersed fluorescence spectroscopy, *J. Chem. Phys.* **103** (1995), 584
- [138] M. Schmitt, C. Jacoby, K. Kleinermanns, Torsional splitting of the intermolecular vibrations of phenol(H₂O)₁ and its deuterated isotopomers, *J. Chem. Phys.* **108** (1998), 4486
- [139] M. Schmitt, *Spektroskopische Untersuchungen an Wasserstoffbrückenbindungen*, Habilitation, Heinrich–Heine–Universität Düsseldorf, 2000
- [140] M. Schmitt, J. Küpper, D. Spangenberg, A. 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
- [141] M. Schmitt, C. Jacoby, M. Gerhards, C. Unterberg, W. Roth, K. Kleinermanns, Structures and vibrations of phenol(NH₃)_{2–4} clusters, *J. Chem. Phys.* **113** (2000), 2995
- [142] M. Schütz, T. Bürgi, S. Leutwyler, Structures and vibrations of phenol·H₂O and d-phenol·D₂O based on ab initio calculations, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **276** (1992), 117
- [143] M. Schütz, T. Bürgi, S. Leutwyler, T. Fischer, Intermolecular bonding and vibrations of phenol·H₂O (D₂O), *J. Chem. Phys.* **98** (1993), 3763

- [144] G. Scoles, ed., *Atomic and Molecular Beam Methods*, Band 1, Oxford University Press, New York · Oxford, 1988
- [145] W. Siebrand, M. Z. Zgierski, Z. K. Smedarchina, M. Vener, J. Kaneti, The structure of phenol–ammonia clusters before and after proton transfer. A theoretical investigation, *Chem. Phys. Lett.* **266** (1997), 47
- [146] K. Siglow, R. Neuhauser, H. J. Neusser, Resolved high Rydberg spectroscopy of benzene–rare gas van der Waals clusters: Enhancement of spin-orbit coupling in the radical cation by an external heavy atom, *J. Chem. Phys.* **110** (1999), 5589
- [147] J. C. Slater, *Quantum Theory of Molecular and Solids, The Self-Consistent Field for Molecular and Solids*, Vol. 4, McGraw-Hill, New York 1974
- [148] D. Solgadi, C. Jouvet, A. Tramer, Resonance-enhanced multiphoton ionization spectra and ionization thresholds of phenol–(NH₃)_n clusters, *J. Phys. Chem.* **92** (1988), 3313
- [149] D. Spangenberg, P. Imhof, W. Roth, C. Janzen, K. Kleineremanns, Phenol(ethanol)₁ isomers studied by double-resonance spectroscopy and ab initio calculations, *J. Phys. Chem. A* **103** (1999), 5918
- [150] D. Spangenberg, *Strukturelle und kinetische Untersuchungen an H-brückengebundenen ionischen Clustern des Phenols*, Dissertation, Heinrich–Heine–Universität Düsseldorf, 2000
- [151] D. Spangenberg, *persönliche Mitteilung*
- [152] W. Stahl, *persönliche Mitteilung*
- [153] R. J. Stanley, A. W. Castleman Jr., Cluster ion dip spectroscopy of hydrogen bonded phenol(H₂O)_n clusters, *n* = 0–4, *J. Chem. Phys.* **94** (1991), 7744
- [154] H. Stöcker, *Taschenbuch mathematischer Formeln und moderner Verfahren*, 3. Aufl., Harri Deutsch, Thun und Frankfurt am Main, 1995
- [155] W. S. Struve, *Fundamentals of Molecular Spectroscopy*, John Wiley & Sons, New York · Chichester · Brisbane · Toronto · Singapore, 1989
- [156] R. D. Suenram, F. J. Lovas, G. T. Fraser, Microwave spectrum and ¹⁴N quadrupole coupling constants of indole, *J. Mol. Spectrosc.* **127** (1988), 472
- [157] A. Sur, P. M. Johnson, Radiationless transitions in gas phase phenol and the effects of hydrogen bonding, *J. Chem. Phys.* **84** (1986), 1206
- [158] J. A. Syage, Chemical dynamics in clusters, in: J. Manz, L. Wöste (Hrsg.), *Femtosecond Chemistry*, Verlag Chemie, Weinheim · New York · Basel · Cambridge · Tokio, 1995

- [159] S. Tanabe, T. Ebata, M. Fujii, N. Mikami, OH stretching vibrations of phenol-(H₂O)_n ($n = 1-3$) complexes observed by IR-UV double-resonance spectroscopy, *Chem. Phys. Lett.* **215** (1993), 347
- [160] C. H. Townes, A. L. Schawlow, *Microwave Spectroscopy*, Dover Publications, New York, 1975
- [161] B. G. M. Vandeginste, D. L. Massart, L. M. C. Buydens, S. de Jong, P. J. Lewi, J. Smeyers-Verbeke, *Handbook of Chemometrics and Qualimetrics: Part B*, Vol. 20B, Data Handling in Science and Technology, ed. B. G. M. Vandeginste and S. C. Rutan, Elsevier, 1997
- [162] W. Voigt, Über das Gesetz der Intensitätsverteilung innerhalb der Linien eines Gasspektrums, *Sitzungsber. Math. Naturwiss. Kl. bayer. Akad. Wiss.* (1912), 603
- [163] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis, *Can. J. Phys.* **58** (1980), 1200
- [164] S. C. Wang, On the asymmetrical top in quantum mechanics, *Phys. Rev.* **34** (1929), 243
- [165] T. Watanabe, T. Ebata, S. Tanabe, N. Mikami, Size-selected vibrational spectra of phenol-(H₂O)_n ($n = 1-4$) clusters observed by IR-UV double resonance and stimulated Raman-UV double resonance spectroscopies, *J. Chem. Phys.* **105** (1996), 408
- [166] J. K. G. Watson, Determination of centrifugal distortion coefficients of asymmetric-top molecules, *J. Chem. Phys.* **46** (1967), 1935
- [167] J. K. G. Watson, Determination of centrifugal distortion coefficients of asymmetric-top molecules, III. Sextic coefficients, *J. Chem. Phys.* **48** (1968), 4517
- [168] J. K. G. Watson, The numbers of structural parameters and potential constants of molecules, *J. Mol. Spectrosc.* **41** (1972), 229
- [169] J. K. G. Watson, Aspects of quartic and sextic centrifugal effects on rotational energy levels, in: *Vibrational Spectra and Structure*, Vol. 6, J. R. Durig, ed., Marcel Dekker, New York, 1977
- [170] J. K. G. Watson, Rounding errors in the reporting of least-squares parameters, *J. Mol. Spectrosc.* **66** (1977), 500
- [171] P. W. Wegener, ed., *Molecular Beams and Low Density Gasdynamics*, Band 4 von *Gasdynamics: A Series of Monographs*, Dekker, New York, 1974
- [172] A. Westphal, *Berechnung der Rotationsstruktur von Elektronenübergängen asymmetrischer Kreisel*, Diplomarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 1994

- [173] E. E. Whiting, An empirical approximation to the Voigt profile, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **8** (1968), 1379
- [174] E. Wigner, *Gruppentheorie und ihre Anwendung auf die Quantenmechanik der Atom-spektren*, Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig, 1931
- [175] E. B. Wilson, Jr., The statistical weights of the rotational levels of polyatomic molecules, including methane, ammonia, benzene, cyclopropane and ethylene, *J. Chem. Phys.* **3** (1935), 276
- [176] E. B. Wilson, Jr., The present status of the statistical method of calculating thermodynamic functions, *Chem. Rev.* **27** (1940), 17
- [177] E. B. Wilson, Jr., J. C. Decius, P. C. Cross, *Molecular Vibrations: The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra*, Dover Publications, Inc., New York, 1980
- [178] E. B. Wilson, Jr., C. C. Lin, and D. R. Lide, Jr., Calculation of energy levels for internal torsion and overall rotation. I. CH₃BF₂ type molecules, *J. Chem. Phys.* **23** (1955), 136
- [179] H. W. Wilson, R. W. MacNamee, J. R. Durig, Raman spectra of gases: 24-Phenol, *J. Raman Spectrosc.* **11** (1981), 252
- [180] G. Winnewisser, Millimeter wave rotational spectrum of HSSH and DSSD. II. Anomalous *K* doubling caused by centrifugal distortion in DSSD, *J. Chem. Phys.* **56** (1972), 2944
- [181] T. G. Wright, E. Cordes, O. Dopfer, K. Müller-Dethlefs, Zero-kinetic-energy (ZEKE) photoelectron spectroscopy of the hydrogen-bonded phenol-methanol complex, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **89** (1993), 1609
- [182] Y. R. Wu, D. H. Levy, Determination of the geometry of deuterated tryptamine by rotationally resolved electronic spectroscopy, *J. Chem. Phys.* **91** (1989), 5278
- [183] M. Wutz, H. Adam, W. Walcher, *Handbuch Vakuumtechnik: Theorie und Praxis*, 6. Aufl., Vieweg, Braunschweig · Wiesbaden, 1997
- [184] L.-H. Xu, R. M. Lees, J. T. Hougen, On the physical interpretation of torsion-rotation parameters in methanol and acetaldehyde: Comparison of global fit and *ab initio* results, *J. Chem. Phys.* **110** (1999), 3835
- [185] R. N. Zare, *Angular Momentum*, Wiley-Interscience, New York · Chichester · Brisbane · Toronto · Singapore, 1988

Index

A

A-Reduktion, *siehe* Reduktion
A/D-D/A-Wandler, 89
ab initio-Rechnungen, 46, 122, 137–149, 151
Abbildungsoptik, 87, 100–101
Abe, H., 117, 121
Ableitung, 58, 61
 Näherung, 67, 69, 73, 78
 partielle, 66–68, 73, 75, 77
Absolutfrequenz, 78
Abtasttheorem, 79
Ähnlichkeitstransformation, 23
Anharmonizität, 45
Argonionenlaser, *siehe* Lasersystem
Asymmetrieparameter, 14
 κ , 14, 15, 75, 163
 σ , 29, 43
Auflösung, ~svermögen, 1, 78, 86, 115, 151
Auslenkungsordinate, 6, 24
Auswahlregeln, 18, 20, 22, 24, 107
Autokorrelation, *siehe* Korrelation
autoscaling, *siehe* z-Transformation

B

Bandenkonturanalyse, 78, 115
Bandenursprung, 38, 64, 65, 68, 78, 118
Barriere, der internen Rotation, 33
 CH₃-Torsion
 Anilin–Methanol, 129
 Methanol, 129, 138, 146
 Methanoldimer, 129
 Phenol–Methanol, 125, 129, 146–149
 H₂O-Torsion in Phenol–Wasser, 31
 OH-Torsion in Phenol, 31, 114, 115
 reduzierte, 35, 41, 128, 129, 147
Basisfunktion, 34, 65, 66, 73
 asymmetrischer Kreisel, 15
 freier Rotor, 33
 symmetrischer Kreisel, 15
 Wang-, 17, 18, 30
Basissatz
 -Überlagerungsfehler, BSSE, 142, 144
 4-31G, 114

6-31++G(d,p), 137–140, 145
6-311G(d,p), 137–140, 145
6-31G, 114
6-31G(d,p), 130, 137–146, 148, 149
6-31G**, 114
aug-cc-pVDZ, 137, 139, 140, 144, 145
BBO, 89, 96, 97, 123
Berden, G., 105, 115, 118, 135
Bernardi, F., 142
Bernath, P. F., 5
Bist, H. D., 114
BLZYROT, *siehe* Programme
Bohrsche Frequenz, 50
Boltzmann-Verteilung, 19, 86
Born-Oppenheimer-Näherung, 5
Bosonen, 22, 44
Boys, S. F., 142
BRF, *birefringent filter*, *siehe* doppelbrechendes Filter
Bunker, P. R., 44

C

Caminati, W., 105
CASPT2, 137, 142
Castellucci, E., 88
CCD-Kamera, 88
Champagne, B. B., 23, 61
Charaktertafel, 15, 27, 34
Christoffersen, J., 115
CIS, 137, 138, 140, 142, 143, 146
Cluster, 1, 32, 85, 88
 -bildung, 3, 87–88, 99, 130, 139, 147
Cook, R. L., 5, 24
Coriolis, *siehe* Wechselwirkung
Couillaud, B., 96
Courty, A., 122, 144
Cross, P. C., 8, 15

D

D_g , *siehe* Wechselwirkung, Rotations-Torsions-
 $D_{gg'}$, *siehe* Trägheitsachsenorientierung; Wechsel-
 wirkung, Rotations-Torsions-
Datenerfassungsfrequenz, 123
Decius, J. C., 8

- derivative approximation*, *siehe* Ableitung
 Desoxyribonucleinsäure, 2
 Diagonalisierung, einer Matrix, 8, 18, 23, 30, 67, 73
 Diagonalisierungsroutinen, 18, 67
 Dichteanomalie, des Wassers, 2
 Dichtefunktionalmethoden, DFT, 137, 150
 B3LYP, 137, 140–148
 BLYP, 137
 SVWN, 140–142
 lokale Spindichtenäherung, LSDA, 137, 142
 dielektrische Polarisierung, 94
 Dipolmoment, 107
 direktes Produkt, 19
 Dobryakov, S. N., 54
 doppelbrechendes Filter, 92, 93
 Doppler(ver)breite(rung), *siehe* Linienverbreiterung
 Drehimpuls, 7, 10, 11, 24, 25, 36
 Betrag, 12
 Einheit, 153
 Operator, 10, 12, 26, 37, 38, 63, 64, 67
 interne Rotation, 33
 Matrizelemente, 13, 153–158
 Matrizelemente, Herleitung, 157
 z-Komponente, 13
 Z-Komponente, 13
 Dreizler, H., 39
 Druckverbreiterung, *siehe* Linienverbreiterung
 Düsenstrahl, 85, 86
- E**
- Eckart-Bedingungen, 6
 effusiver Strahl, 85, 86
 Eigenfunktion, 12, 14, 18, 23, 33, 73
 komplexe, 66
 Eigenvektor, 18, 67
 Eigenwert, 11, 14, 18, 23, 28, 33–35, 42, 67, 108, 162
 Eijck, B. P. van, 29
 Einsteinkoeffizient, 50
 Elektronenkorrelation, 142, 148, 150
 dynamische, 137
 Empfindlichkeit, 74, 159
 Energie, *siehe auch* Eigenwert, Hamiltonoperator
 Austausch-, 142
 Bindungs-, 88
 Dissoziations-, 2, 144, 150
 kinetische, 5, 7, 10, 25
 mit internem Rotor, 36
 Korrelations-, 142
 Nullpunkts-, 138, 142, 147
 potentielle, 25, 33
 Rotations-, 7, 11, 24, 25
 analytische Berechnung, 14
 asymmetrischer Kreisel, 28
 symmetrischer Kreisel, 14
 Schwingungs-, 25
 Torsions-, 33–35, 38
 reduzierte, 129
 Zentrifugalverzerrungs-, 26
 Entartung, 14, 19, 34, 125
 numerische, 18, 72
 Erwartungswert, 45, 66, 166
 Etalon, *siehe* Interferometer, Markeretalon, Referenz-
 etalon
 -einheit (ICA), 92
 Euklidische Norm, 65
 Eulerwinkel, 8, 23, 39, 63, 76, 130–132
- F**
- Faltung, 53, 80
 Faraday-Effekt, 91
 Farbstofflaser, 1, 57
 Fehler, 41, 42, 47, 74, 76, 78
 -funktion, für komplexe Argumente, 54
 -kompensation, 122, 142
 -rechnung, 63, 73–75, 162
 -signal, 94, 97
 systematischer, 69
 zufälliger, 64
 Fermi-Resonanz, 47
 Fermionen, 22, 44
 Figurenachse, 14, 15, 35, 46
 Finesse, 91, 104
 Fitmodell
 lineares, 78
 nichtlineares, 69, 77, 106
 pseudolineares, 69
 flexible Moleküle, 31
 Flugzeitverbreiterung, *siehe* Linienverbreiterung
 Fourier-Transformation, 50, 79
 diskrete, 79
 Fouriertransformierte, 80
 inverse, 79
 schnelle, 79, 80
 Fourierreihe, 33, 148
frame, 31
 Franck-Condon-Faktor, 18
 Fraser, G. T., 129
 freier Spektralbereich, FSR, 58, 61, 91, 92, 93, 104, 123
 des Markeretalons, Kalibrierung, 77–78, 104–109
 Freiheitsgrade, 75, 149
 der Molekülbewegung, 6, 135
 Rotations-, 144

- Schwingungs-, 86
Translations-, 144
Frequenzverdoppler, *siehe* Lasersystem
Frequenzverdopplung, 1, 88, 94–97
FSR, *free spectral range*, *siehe* freier Spektralbereich
FTMW, *siehe* Spektroskopie
Fuke, K., 117
FWHM, *full width at half maximum*, *siehe* Halbwertsbreite
- G**
Gasfluß, molekularer, 85
Gauß-Jordan-Elimination, 161
Gauß-Profil, *siehe* Linienprofil
Gauß-Verteilung, 52, 64
Gerhards, M., 122
Gerry, M. C. L., 132
Gesamtintensität, 118
Gesamtrotation, 33, 36
Gesamtwellenfunktion, *siehe* Wellenfunktion
Geschwindigkeitsverteilung, 1
 Maxwell-Boltzmann-, 51, 52, 85, 86
Gleichgewichtsgeometrie, -struktur, *siehe* Struktur
Gordy, W., 5, 24
- H**
Hänsch, T. W., 96
Hainer, R. M., 15
Halbwertsbreite, 49, 50–53, 55, 76, 83, 91, 105
 effektive, Voigt-Profil, 54
 Einzel-, 53
 Gesamt-, 53
Hamiltonoperator, 10–15, 23, 24, 27–29, 31, 33, 37–40, 44
 A-Reduktion, 29
 Blockmatrix, 14, 23, 37
 effektiver, 37
 Faktorisierung, in Submatrizen, 17, 18, 23, 30
 für halbstarre Moleküle, 26
 komplexer, 23, 67, 160
 Matrizelemente, 14, 153–158
 A-Reduktion, 154
 S-Reduktion, 155
 starrer Rotator, 153
 reduzierter, 28
 reeller, 160
 S-Reduktion, 30
 Standardform, 26
 Symmetrie, 23
 Torsions-, 33
 Torsions-Rotations-, 125
 Trägheitsachsenumorientierung, 23
 Wang-, 17
Hantelmodell, *siehe* Methanol
harmonischer Oszillator, 33
Hartland, G. V., 121
Hartree-Fock-Verfahren, HF, 114, 119, 122, 137–150
Hauptträgheitsachse, 3, 11, 15, 21–23, 36, 40, 41, 48, 118, 124, 126, 128, 130, 133, 149
 ~nsystem, 8, 10, 26, 28, 39, 41, 42, 46, 130, 131
 „Pseudo“-, 43
Hauptträgheitsmoment, 8
Haynam, C. A., 81
Held, A., 23
Hellmann-Feynman-Theorem, 66, 165–166
hermitesch, Hermitezität, 11, 23, 27, 28, 157, 165
 hermitesche Konjugation, 26
Herschbach, D. R., 42, 43, 128
Herzberg, G., 20
Hese, A., 88
heteroskedastisch, 64
high barrier case, 35
Hollas, J. M., 5, 23
homoskedastisch, 64
Hougen, J. T., 23
Humphrey, S. J., 22
Hybridcharakter, einer Bande, 63, 76, 107, 125, 133
Hydrochinon, 1, 22
- I**
 I^r, I^l etc., *siehe* Repräsentation
IAM, *internal axis method*, 35, 39
ICA, *intracavity assembly*, *siehe* Etaloneinheit
Identität, 15, 43, 44, 124
ILSRS, *siehe* Spektroskopie
Impuls, 25
Indol, 1, 23, 83, 105
 MW-Spektrum, 105
Indol-Wasser, 81
Intensität, 18, 23, 24, 63, 68
 anomale, 22
 Gesamt-, 18
Interferenz, 91, 95
 Effekt bei Trägheitsachsenumorientierung, 24
Interferometer
 Fabry-Perot-, 104
 konfokales, 88, 89, 104, 105
 lineares, 94
intermediate barrier case, 35
interne Konversion, 117
interne Rotation, 31–44, 66, 76, 81, 158, *siehe auch* Barriere, Wechselwirkung

- H₂O-Molekül, 118
 Methylgruppe, *siehe* Phenol–Methanol
 OH-Gruppe, 115
 Störsumme, -term, *siehe* dort
 störungstheoretische Behandlung, 156
 und Trägheitsachsenorientierung, 42
 und Zentrifugalverzerrung, 43
 Interpolation
 kubische Splines, 58, 61
 linear, 61
intersystem crossing, 50
 Inversion, 31, 44
 Iodzelle, 57, 88, 89, 104
 Isotopensubstitution, 3, 45
 Ito, M., 121
J
J, *siehe* Quantenzahl
 Jacoby, C., 179
 Janzen, C., 179
 Jordan, K. D., 114
K
K, *siehe* Quantenzahl
K₋₁, *K*₁, 15
*K*_a, *K*_c, 15, 125
 Kelbert, K., 98, 103, 111
 Kern, einer Matrix, 71
 kernspinstatistisches Gewicht, 18, 21–22, 44, 63, 76, 115, 118
 Kim, K., 114
 kinetische Energie, *siehe* Energie
 King, G. W., 15, 16, 20
 Kivelson, D., 28
 Kleinerhmanns, K., 115
 Kleinstquadrate
 -abschätzung, 68, 72, 107
 -problem, 72, 73
 -schätzwert, 78, 109
 Kollimation, 87
 ~sverhältnis, 87, 99
 Kombinationsdifferenzen, 106, 107
 Kommutator, 12, 14, 37
 Kontakttransformation, 28
 Koordinatensystem, 23
 Labor-, 8
 molekülfestes, 8, 11, 22, 23, 35, 36
 raumfestes, 6, 8
 Schwerpunkts-, 8, 9
 Kopplung, *siehe* Wechselwirkung
 Korrelation, 78, 80–83
 Auto-, 80, 81, 125
 Kreuz-, 80, 81, 83, 109, 123
 Korrelationskoeffizient, 74
 Korrelationsschwerpunkt, Satz über den, 81
 Korrelationstheorem, 80
 Kostenfunktion, 63, 64, 71, 78, 81
 Kovarianz, 74, 107
 -matrix, 74, 107, 162
 Kraftkonstante, 25, 122, 144, 145
 ~matrix, 25
 Kraitichman, J., 3, 46
 Kreisel, 8, 10
 asymmetrischer, 8, 14, 21, 26, 43, 47
 linearer, 8
 sphärischer, 8
 symmetrischer, 14, 30, 35
 oblater, 8, 14, 15
 prolater, 8, 14, 15
 Typen, 8
 Kreuzkorrelation, *siehe* Korrelation
 KRot, KRot-arnirot, *siehe* Programme
 Kroto, H. W., 5
 Krümmungsmatrix, 74, 162
 Küpper, J., 18, 23, 57, 88, 103, 179
L
lag, *siehe* Verschiebungsvariable
 LAPACK, 61, 72, 162
 Larsen, N. W., 114, 135
 Laserfarbstoff, 90
 Rhodamin 110, 90, 91, 123
 Rhodamin 6G, 90, 91
 Laserlinienverbreiterung, *siehe* Linienverbreiterung
 Lasersystem, 88–97
 Argonionenlaser, Coherent Innova 100, 88–90
 Frequenzverdoppler, LAS Wavetrain, 88–90, 95–97, 104, 123
 Lasertisch, 89–90
 Ringfarbstofflaser, Coherent 899-21, 88, 89, 90–94
 Lebedev, Y. S., 54
 Lebensdauer, 49, 50, 55, 115, 117, 126
 -verbreiterung, *siehe* Linienverbreiterung
 Leiteroperator, *siehe* Operator
 Levenberg-Marquardt-Verfahren, 78, 160
 Librationsschwingung, 129, 149
 Linearisierung, gemessener Spektren, 57
 Linienintensität, 126
 Linienprofil, -funktion, 49, 69, 76, 80, 83
 Gauß-, 51–53, 55
 Lorentz-, 50, 53, 55
 Voigt-, 53, 54, 55, 126

- Linienstärke, 13, 20, 21, 134
-faktor, 19, 23, 161
- Linienverbreiterung
Dopplerbreite, 1, 51, 53, 86, 87, 99, 100, 115, 126
Dopplerverbreiterung, 49, 86
Druckverbreiterung, 49
Flugzeitverbreiterung, 49, 52, 101
homogene, 49, 50, 53
inhomogene, 49, 53
Laserlinienverbreiterung, 49
Lorentzbreite, 126
natürliche Lebensdauerbreiterung, 49
Sättigungsverbreiterung, 49
- Lipert, R. J., 117
- Lösungsvektor, 65, 70–72
- Longuet-Higgins, H. C., 44, 114
- Lorentz-Profil, *siehe* Linienprofil
- low barrier case, 35
- Lücke, 123, 125
- M**
- M*, *siehe* Quantenzahl
- Machzahl, 85
- Marker, 58, 59, 61
- Markeretalon, 57, 58, 77, 90, 103, 105, 113, *siehe auch*
freier Spektralbereich, thermische Drift
- Martinez, S. J., 115
- Maschinengenauigkeit, 71, 72
- Massenflußgeschwindigkeit, 85
- Massenselektivität, 117
- Mathieu-Funktion, -Gleichung, 35
- Matrix
Diagonalisierung, 160
orthogonale, 9
schlecht konditionierte, 71
singuläre, 71
Transformations-, 9, 10, 17
- Maxwell-Boltzmann, *siehe* Geschwindigkeitsverteilung
- Meßkammer, 87, 98
- Meßunsicherheit, 24, 63, 111, 125
globale, 69, 76
- Meerts, W. L., 88, 115
- Methanol, 35, 137
Dimer, 129
Hantelmodell, 132–136
- mittlere freie Weglänge, 85
- Møller-Plesset-Störungstheorie, MP2, MP4, 129, 130,
137–150
- molekulare Symmetriegruppe, 44, 114
 G_4 , 114, 115
 G_6 , 124
- Molekularstrahl, 1, 52, 86, 88, 98–100, 117
-apparatur, 87–89, 97–102, 104, 105
- Monochromator, 88
- Moore-Penrose-Inverse, 70
- Mulliken, R. S., 20
- N**
- Neusser, H. J., 78, 81, 88
- Normalgleichung, 71, 109
- Normalkoordinate, 8, 146
~nanalyse, 130, 137
- Normalschwingung, 138
- Notation
ee, oo, eo, oe, für Symmetrierassen, 15
 $JK_a K_c$, für Rotationszustände, 15
 ${}^{\text{Typ}, \Delta K_a} \Delta J_{K_a'', K_c''}(J'')$, für Subzweige u. Einzelüber-
gänge, 20, 125, 168–178
- Nucleobasenpaare, 2
- Nullpunktsschwingung, 47, 48, 142
- Nullraum, 71
- Nyquist-Frequenz, 79
- O**
- Öldiffusionspumpe, 98, 101, 110
- Öldrehschieberpumpe, 98, 101
- Operator
Impuls-, 11
Leiter-, 13, 158
lowering-Operator, 13
raising-Operator, 13
Orts-, 11
Übergangsdipolmoment-, 19
unitärer, 28
- optische Aktivität, 91
- optische Diode, 91
- orthogonal, *siehe* Matrix, Transformation
- Ortsvektor, 6
- P**
- PAM, *principal axis method*, 35, 36–41, 118
- Parität, 16, 17, 107, 124, 125
even, odd, 16
- Penning-Transmitter, 110, 111
- Permutation, 44, 124
- Phasenanpassung, 95
~swinkel, 96
- Phasenkonvention, 13, 23, 153
- Phenol, 1, 8, 35, 44, 48, 113–115, 123, 137
Azidität, 113, 121, 136, 150
interne Rotation, der Hydroxylgruppe, 31
- Phenol-Ammoniak, 139

- Phenol–Methanol, 5, 24, 35, 41, 44, 76, 81, 86, **121–150**
 0_0^0 -Bande, **167–178**
intermolekulare Schwingungen, 121–123, 138, **144–146**, 150
interne Rotation, der Methylgruppe, 32, 122, 124
Barriere, **146–149**
Übergangszustand, 138, 147
Phenol–Wasser, 44, 113, **117–119**, 123, 139, 144, 150
interne Rotation, der Wassereinheit, 31
Wasserstoffbrücke in, 134, 150
Photomultiplier, 89, 98, 100–102
Photonenzähler, 57, 89, 102, 123
Photonenzählverfahren, 102
Pirani-Prinzip, 110
Plusquellic, D. F., 126
Polarisierbarkeit, 87, 136, 150
Polarwinkel, 9
Population, 18, 86
Populationsstandardabweichung, 80, 81
Potentialhyperfläche, 45, 129, 137, 146, 147
Pratt, D. W., 22, 23, 88, 126
Programme
BLZYROT, 61
Gaussian 98, 137, 138
KRot, 57
KRot-arnirot, 5, 12, 17, 21, 23, 61, 105
Aufbau, 61, **159–163**
Eingabedatei, 61
Protonenakzeptor, 2, 134, 139
Protonendon(at)or, 2, 121, 137, 139
Pseudoinverse, 70
Pseudorotation, 31
Pufferkammer, 87, 98, 101
Punktgruppe, 44
 C_1 , 27, 122, 124
 C_2 , 114
 C_{2v} , 27
 C_3 , 34, 124
 C_i , 27
 C_s , 122
 D_2 , 15, 27
 D_{2h} , 27
orthorhombische, 27
2-Pyridon, 23
- Q**
Q-Lücke, *siehe* Lücke
Quantenzahl, 15
 J , Rotationsquantenzahl, **12**, 20
 K , für z-Projektion, **12**, 15
 M , für Z-Projektion, **12**, 14
 v , Schwingungsquantenzahl, 33, 37
Quellkammer, 87, 98, 101
- R**
Rabi-Oszillationen, 52
Rang, 71
Ratzer, C., 179
Ray, B. S., 14
Reduktion, 28, 29
A-Reduktion, **29–30**, 43, 63, 125
Hamiltonmatrix,-elemente, *siehe* Hamiltonoperator
S-Reduktion, 29, **30**, 63
Hamiltonmatrix,-elemente, *siehe* Hamiltonoperator
Reduktionsfaktor, **36**
Referenzetalon, 94
Reichelt, A., 179
Repräsentation, 14, 23, 30, 163
 I^l , 11
 I^r , 11, 62, 125
 II^l , 11
 II^r , 11, 62
 III^l , 11
 III^r , 11, 62
Residuum, 71
Resonanzfrequenz, 50, 66
Rhodamin, *siehe* Laserfarbstoff
Richtungskosinus, 21, 36, 40, 41, 126, 128, 133
-matrix, 9, 19, 132, 161
rigid rotor, *siehe* Rotator, starrer
Ringfarbstofflaser, *siehe* Lasersystem
Rot(at)or, *siehe auch* Kreisel
freier, 34
starrer, 7–24, 125
Rotationskonstante, 3, **11**, 18, 24, 26, 28–30, 40, 46, 63, 75, 83, 115, 122, 142, 149
aus *ab initio*-Rechnung, 139, 142, 146
aus Fit, 43, 107
Delta-Wert, 68
effektive, 27, 38–40, 47, 118, 125–127
experimentelle, 146
geometrische, 31, 128–130
Gleichgewichts-, 47
interne, *siehe* Torsionskonstante
negative, 73
strukturelevante, 40
Rotationskontur, 76
Rotationsparameter, 3, **64**, 65, 67, 68, 78, 106, 153, 156, 162
Rotationsquantenzahl, *siehe* Quantenzahl

- Rotationstemperatur, 1, 19, 63, 76, 83, 86, 125
 Zwei-Temperaturen-Modell, 19, 63
 Rotationsuntergruppe, 22, 34
 Roth, W., 179
 Rotor, *siehe* Rot(at)or, Rumpf
 Rotorachse, interne, 36, 41, 118, 126, 128, 132, 133, 135, 149
 Rumpf, 31–33, 35, 36

S
 S-Reduktion, *siehe* Reduktion
 Sättigungsverbreiterung, *siehe* Linienverbreiterung
 Sattelpunkt, 138
 Saugvermögen, 88
 Schalendampfsperre, 98, 101
 Schallgeschwindigkeit, 85
 Schauerte, C., 57, 78, 81
 Schawlow, A. L., 5
 Schmitt, M., 85, 88, 115, 121, 179
 Schrödingergleichung, 10, 35, 165
 Schütz, M., 117, 144
 Schwerpunkt, 6, 46, 48, 130, 132
 ~skordinatensystem, *siehe* Koordinatensystem
 Schwingungsquantenzahl, *siehe* Quantenzahl
 Schwingungstemperatur, 86
 SHG, *second harmonic generation*, *siehe* Frequenzverdopplung
 Simulation, 3, 5, 57, 63, 68, 83, 105, 118, 126, 159, 160
 Singulärwert, 70, 71–73, 162
 -zerlegung, SVD, 69–73, 162
 Rücksubstitution, 71
 Theorem, 69
 Skimmer, 86, 87, 89, 97–99, 102
 Spaltenraum, 71
 Spangenberg, D., 179
 Spann, 70
 spektrale Verdichtung, 92
 Spektrenauswertung, 5, 57, 159
 automatisierte, 78
 von Mikrowellenspektren, 68
 Spektrometer, 3
 in dieser Arbeit verwendetes, 88, 113, 115
 Spektroskopie
 DF-, 117, 121
 FTMW-, 122
 HRLIF-, 3, 149
 ILSRS, 117, 121
 in Molekularstrahlen, 85–88
 Infrarot-, IR-, 3, 114
 IR-UV-Doppelresonanz-, 117
 Laserionisations-, 1
 Mikrowellen-, MW-, 3, 5, 24, 26, 50, 105, 106
 Raman-, 114
 REMPI, 117
 SEID-, 117
 SHB, 121
 UV/VIS-, 50, 114
 ZEKE, 121
 Stagnationsdruck, 85, 88, 102, 123
 Stahl, W., 121
 Standardabweichung, 64, 74, 127
 reduzierte, 75
 Standardform, 26, 28
 Stanley, R. J., 117
 Stoßverbreiterung, *siehe* Linienverbreiterung
 Störsumme, $W_{\text{vsg}}^{(n)}$, 39, 40, 128
 0. Ordnung, 38, 128
 1. Ordnung, 38, 41, 118, 126, 128
 2. Ordnung, 38, 128, 129
 Störterm, $FW_{\text{vsg}}^{(n)} \hat{\mathfrak{P}}^n$
 0. Ordnung, 38
 1. Ordnung, 40, 42
 2. Ordnung, 38, 40, 42
 3. Ordnung, 43
 4. Ordnung, 43
 ungerader Ordnung, 39
 Struktur
 -bestimmung, 1, 3, 41, 45–48, 122
 effektive (schwingungsgemittelte), r_0 -, 45, 47, 142
 Gleichgewichts-, r_e -, 5, 6, 8, 24, 45, 47, 142, 148
 Substitutions-, r_s -, 3, 114
 von Methanol, 130
 von Phenol, 115, 130, 135
 Suenram, R. D., 105
 Suszeptibilität, 94
 Symmetrie, *siehe* molekulare Symmetriegruppe, Punktgruppe

T
 Teilbände, 44, 115, 118, 124
 thermische Drift, des Markeretalonsignals, 58, 81, 104, 105, 109, 110, 113, 123
 Thermovac-Transmitter, 110
top, 31
 Torsion, 31, *siehe auch* interne Rotation
 Torsionsachse, 40, 128, 138
 Torsionsaufspaltung, 115, 125, 129, 146
 Torsionsbarriere, *siehe* Barriere
 Torsionskonstante, 33, 128, 129, 147, 149, 150
 Torsionskoordinate, 138
 Torsionswinkel, 31–35, 138, 146, 148, 149
 Townes, C. H., 5

- Trägheitsachse, 23, 149, *siehe auch* Hauptträgheitsachse
 Trägheitsachsenumorientierung, 21, 22–24, 63, 66, 157, 158, 160, 161, 163
 Gemischterparameter, $D_{gg'}$, 23, 76
 Trägheitsdefekt, 48, 75, 118, 162
 Trägheitsmoment, 1, 7, 14, 24, 36, 43, 45, 46, 48, 126
 abhängig vom Torsionswinkel, 32, 35
 effektives, 47, 48
 reduziertes, 33, 36
 Trägheitsprodukt, 7, 10, 43, 45, 46
 Trägheitstensor, 7, 43, 131, 133
 inverser, 25
 nicht-diagonaler, 23
 Transformation, 19
 orthogonale, 8, 18
 unitäre, 27
 Translationstemperatur, 85, 86
 Tunnelwahrscheinlichkeit, 34
 Turbomolekularpumpe, 98, 101, 110
 Tyrosin, 113
- U**
 Übergang
 a-Typ, 20, 21, 24, 107
 b-Typ, 20, 21, 24, 107
 c-Typ, 20, 21, 24, 107
 f-Typ, verbotener, 21, 24, 107
 Berechnung, 161
 Übergangsdipolmoment, 19, 21, 53, 107, 133
 -vektor, 63, 76, 124, 163
 Überschalldüsenstrahl, 1, 85, 86, 125
 Unschärferelation, Heisenbergsche, 50, 52
- V**
v, *siehe* Quantenzahl
 van-der-Waals
 -Bindung, 1, 2, 86, 142
 -Radius, 2
 van-Vleck-Transformation, 37
 Varianz, 74, 107
 Verschiebungsvariable, 80, 81
 Viergruppe, 15, 16
 Voigt-Profil, *siehe* Linienprofil
- W**
 $W_{\text{VO}}^{(n)}$, *siehe* Störsumme
 Wälzkolbenpumpe, 98, 101
 Wang
 -Funktion, *siehe* Basisfunktion
 -Hamiltonmatrix,-operator, *siehe* Hamiltonoperator
- Transformation, 17, 33, 163
 Wasserstoffbrückenbindung, 1, 2, 86, 113, 121, 122, 134–137, 142, 149
 lineare, 2
 nichtlineare, 2, 122, 139, 150
 translineare, 118, 139
 Watson, J. K. G., 23, 24, 26, 29, 125, 127
 Wechselwirkung, 8, 47, 52
 Coriolis-, Rotations-Schwingungs-, 7, 24, 47, 146
 Dipol-, 122, 150
 Dispersions-, 2, 122, 134, 136, 148, 150
 elektrisches Feld, 52
 elektrostatische, 2
 Induktions-, 2
 Korrelations-, 137, 142, 144
 Rotations-Torsions-, 5, 21, 35–42, 63
 Kopplungskonstante, D_g , 39, 41, 42, 63, 76, 125–127, 133
 Kopplungskonstante, $D_{gg'}$, 39, 76
 Wellenfunktion, 12, 15, 20, 33, 34
 elektronische, 124
 Gesamt-, 10, 22, 44, 124
 Kernspin-, 124, 125
 Orthonormierung, 157
 Produkt-, 10
 Rotations-, 44, 125
 Schwingungs-, 124
 symmetrischer Kreisel, 16
 Torsions-, 33, 37, 44
 Westphal, A., 179
 Wilson, E. B., Jr., 8, 22, 28
 Wilson, H. W., 114
 Winkelgeschwindigkeit, 7, 10, 36
 Winnewisser, G., 29
 Wright, T. G., 121
- X**
 Xu, L.-H., 138
- Z**
 z-Transformation, 81
 Zare, R. N., 5, 153
 Zeilenraum, 71
 Zeitumkehr, 26
 ZEKE, *siehe* Spektroskopie
 Zentrifugalverzerrung, 5, 24–31, 154
 ~skonstante, 28–30, 43, 63, 64, 122, 125, 127
 Zerodur, 104, 105
 Zwei-Temperaturen-Modell, *siehe* Rotationstemperatur
 Zweig, 20
 Subzweig, 20, 21, 72, 125