

STRUKTURÄNDERUNGEN
AROMATISCHER MOLEKÜLE
BEI ELEKTRONISCHER ANREGUNG

I n a u g u r a l - D i s s e r t a t i o n

zur

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

vorgelegt von

Christian Ratzer

aus Grevenbroich

Düsseldorf, 2004

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Dezember 2001 bis Juni 2004 am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie I der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf unter Anleitung von Priv. Doz. Dr. Michael Schmitt angefertigt.

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

Referent: Priv. Doz. Dr. Michael Schmitt

Koreferent: Prof. Dr. Karl Kleinermanns

Tag der mündlichen Prüfung: 21.07.2004

Für meine Eltern

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	15
2	Theorie	17
2.1	Trägheitsmomente und Trägheitstensor	17
2.2	Molekülrotation	19
2.2.1	Symmetrische Kreisel	19
2.2.2	Asymmetrische Kreisel	24
2.2.3	Auswahlregeln	28
2.2.4	Linienintensität	29
2.2.5	Kernspinstatistisches Gewicht	29
2.2.6	Zentrifugalverzerrung	30
2.2.7	Interne Rotation	33
2.3	Linienpektren	37
2.3.1	Natürliche Linienverbreiterung	38
2.3.2	Dopplerverbreiterung	39

2.3.3	Druckverbreiterung	39
2.3.4	Flugzeitverbreiterung	40
2.3.5	Sättigungsverbreiterung	41
2.3.6	Laserlinienverbreiterung	42
2.3.7	Bestimmung der Lebensdauer eines Molekülzustandes .	42
2.4	Strukturaufklärung	43
2.4.1	Die r_e -Struktur	44
2.4.2	Die r_0 -Struktur	44
2.4.3	Die r_s -Struktur	45
2.4.4	Die Kraitchman-Gleichungen	46
2.4.5	Die pseudo-Kraitchman-Struktur	47
2.4.6	Der Trägheitsdefekt	49
3	Auswertung der Spektren	50
3.1	Genetische Algorithmen	51
3.1.1	Anfangspopulation	52
3.1.2	Kostenfunktion	54
3.1.3	Selektion und Reproduktion	55
3.1.4	Mutation	56

4	Experimenteller Aufbau	58
4.1	Spektroskopische Methoden	58
4.2	Aufbau des Experimentes	60
4.3	Das Laserlabor	60
4.3.1	Der Ar ⁺ -Ionenlaser	62
4.3.2	Der Ringfarbstofflaser	63
4.3.3	Bestimmung der absoluten Frequenz	66
4.3.4	Bestimmung der relativen Frequenz	67
4.3.5	Der Frequenzverdoppler	68
4.3.6	Strahlenanpassungsoptik	71
4.4	Die Molekularstrahlapparatur	72
4.4.1	Molekularstrahlen	72
4.4.2	Aufbau der Molekularstrahlapparatur	73
4.5	Einkopplung der Mikrowelle	77
4.6	Datenerfassung und Steuerung	77
5	Ergebnisse	80
5.1	Phenol	80
5.1.1	Experimentelle Details	82
5.1.2	Ergebnisse	83
5.1.3	Zusammenfassung	106

5.2	Phenol-Stickstoff	108
5.2.1	Experimentelle Details	109
5.2.2	Ergebnisse	109
5.2.3	Zusammenfassung	117
5.3	[7-D]-Phenol-Argon	121
5.3.1	Experimentelle Details	121
5.3.2	Ergebnisse	121
5.3.3	Bestimmung der Argonposition	123
5.3.4	Zusammenfassung	124
5.4	4-Fluorphenol	126
5.4.1	Experimentelle Details	127
5.4.2	Ergebnisse	127
5.4.3	Zusammenfassung	132
5.5	7-Azaindol	136
5.5.1	Experimentelle Details	138
5.5.2	Ergebnisse	139
5.5.3	Strukturaufklärung	147
5.5.4	Zusammenfassung	150
5.6	Benzonitril	153
5.6.1	Experimentelle Details	153

5.6.2	Ergebnisse	153
5.7	Benzonitril-Argon	155
5.7.1	Experimentelle Details	155
5.7.2	Ergebnisse	155
5.7.3	Bestimmung der Argonposition	157
5.7.4	Zusammenfassung	158
5.8	Benzonitril-Neon	160
5.8.1	Experimentelle Details	160
5.8.2	Ergebnisse	160
5.8.3	Bestimmung der Neonposition	161
5.8.4	Zusammenfassung	164
5.9	4-Methylstyrol	166
5.9.1	Experimentelle Details	166
5.9.2	Ergebnisse	166
5.9.3	Zusammenfassung	169

6 Zusammenfassung und Ausblick **170**

Abbildungsverzeichnis

2.1	Definition der Eulerwinkel	21
2.2	Bezeichnung der Energieniveaus beim asymmetrischen Kreisel	28
3.1	Schematischer Ablauf der genetischen Algorithmen	53
3.2	Crossoverarten bei der Paarung zweier Chromosomen	56
4.1	Schematischer Aufbau des gesamten HRLIF-Experimentes . .	61
4.2	Schematischer Aufbau des Ringfarbstofflasers Coherent Ring- Dye 899	64
4.3	Leistungsprofil von Rhodamine 110 bei 6W Pumpleistung [108]	66
4.4	Filterelemente des Ringlasers	67
4.5	Schematischer Aufbau des Frequenzverdopplers [107]	69
4.6	Wirkungsweise eines Skimmers	74
4.7	Schematischer Aufbau der Molekularstrahlapparatur	75
4.8	Abbildungsoptik in der Molekularstrahlapparatur	76
4.9	Foto der Mikrowellen-Hornantenne [109]	78

5.1	Atomnummerierung im Phenol	83
5.2	HRLIF-Spektren von Phenol	86
5.3	HRLIF-Spektren von Phenol	87
5.4	HRLIF-Spektren von Phenol	88
5.5	Zentraler Teil des Spektrums von [¹⁸ O]-Phenol/[¹⁶ O]-Phenol	89
5.6	Pseudo- r_s -Struktur des Phenols im S_0 -Zustand	107
5.7	Pseudo- r_s -Struktur des Phenols im S_1 -Zustand	107
5.8	Atomnummerierung im Phenol-N ₂ und Definition der Strukturparameter	110
5.9	HRLIF-Spektrum von Phenol-N ₂ und dessen Simulation	111
5.10	HRLIF-Spektren von d ₁ -Phenol, d ₅ -Phenol, d ₆ -Phenol und deren Simulationen	114
5.11	Pseudo- r_s -Struktur des Phenols-N ₂ im S_0 -Zustand	120
5.12	Pseudo- r_s -Struktur des Phenols-N ₂ im S_1 -Zustand	120
5.13	HRLIF-Spektrum und Simulation von [7-D]Phenol-Argon	122
5.14	r_0 -Struktur von [7-D]Phenol-Argon im S_0 -Zustand	125
5.15	r_0 -Struktur von [7-D]Phenol-Argon im S_1 -Zustand	125
5.16	Atomnummerierung im 4-Fluorphenol	126
5.17	HRLIF-Spektrum von 4-Fluorphenol	128
5.18	HRLIF-Spektrum von 4-Fluor[7-D]phenol	130
5.19	4-Fluorphenol Strukturmodell für den Geometriefit	132

5.20	r_0 -Struktur von 4-Fluorphenol im S_0 -Zustand	135
5.21	r_0 -Struktur von 4-Fluorphenol im S_1 -Zustand	135
5.22	Atomnummerierung im 7-Azaindol	136
5.23	HRLIF-Spektrum von 7-Azaindol und dessen Simulation	141
5.24	HRLIF-Spektrum von 7-AI und 7AI[ND]	143
5.25	HRLIF Spektren von 7AI, 7AI[ND], 7AI[CD] und 7AI[ND][CD] mit den Simulationen	144
5.26	Winkel θ zwischen Übergangsdipolmoment und Trägheits- achse a	147
5.27	Strukturmodell des 7-Azaindols für den Strukturfit	148
5.28	Molekülorbitale, die am tiefsten $\pi\pi^*$ -Übergang beteiligt sind .	151
5.29	r_0 -Struktur von 7-Azaindol im S_0 -Zustand	152
5.30	r_0 -Struktur 7-Azaindol im S_1 -Zustand	152
5.31	HRLIF-Spektrum von Benzonitrils	154
5.32	HRLIF-Spektrum von Benzonitril-Argon und dessen Simulation	156
5.33	r_0 -Struktur von Benzonitril-Argon im S_0 -Zustand	159
5.34	r_0 -Struktur von Benzonitril-Argon im S_1 -Zustand	159
5.35	HRLIF-Spektrum von Benzonitril-Neon und dessen Simulation	162
5.36	r_0 -Struktur von Benzonitril-Neon im S_0 -Zustand	165
5.37	r_0 -Struktur von Benzonitril-Neon im S_1 -Zustand	165
5.38	HRLIF-Spektrum von 4-Methylstyrol und dessen Simulation .	167
5.39	Ausschnitt des Spektrums von 4-Methylstyrol und dessen Simulation	168

Tabellenverzeichnis

2.1	Die verschiedenen Kreiselarten	19
2.2	Auswahlregeln für den asymmetrischen Rotor	28
5.1	Molekulare Parameter der Isotopomere des Phenols	91
5.2	Molekulare Parameter der Isotopomere des Phenols	92
5.3	Molekulare Parameter der Isotopomere des Phenols	93
5.4	Änderungen der molekularen Parameter bei elektronischer Anregung	93
5.5	Strukturparameter des S_1 -Zustandes von Phenol	102
5.6	Strukturparameter des S_0 -Zustandes von Phenol	103
5.7	Substitutionskoordinaten (in Å) der funktionellen Gruppe . . .	104
5.8	Geometrie Parameter der COH-Gruppe für beide elektroni- schen Zustände	104
5.9	Vergleich der experimentellen Strukturänderungen bei elektro- nischer Anregung mit <i>ab-initio</i> -Rechnungen	105
5.10	Eingabeparameter und Grenzen für den GA-Fit des Phenol-N ₂	112
5.11	Vergleich des GA-Fits mit zugeordnetem Fit	112

5.12	Molekulare Parameter der Phenol-N ₂ -Isotopomere	115
5.13	Intensitätsbestimmende Parameter des Spektrums	115
5.14	Experimentell bestimmte und gefittete Rotationskonstanten für den Grundzustand	118
5.15	Strukturparameter vom Phenol-N ₂	118
5.16	Trägheitsparameter des [7-D]Phenol-Argon-Komplexes	123
5.17	Schwerpunktkoordinaten des Argon-Atoms im [7-D]Phenol- Argon	124
5.18	Molekulare Parameter von 4-Fluor[7-D]phenol und von 4- Fluorphenol	131
5.19	r_0 -Geometrie des 4-Fluorphenol	133
5.20	Substitutionskoordinaten im 4-Fluorphenol	133
5.21	Startparameter für den GA-Fit für das 7-Azaindol	139
5.22	Molekulare Parameter der Isotopomere des 7AI	142
5.23	Parameter für den Intensitätsfit des 7AI	146
5.24	Vergleich der experimentellen mit den gefitteten Rotations- konstanten des 7AI	149
5.25	Ergebnisse des GA-Fits für die Strukturparameter des 7AI . . .	149
5.26	Experimentelle und durch ab-initio-Rechnungen bestimmte Trägheitsparameter	150
5.27	Trägheitsparameter des Benzonitrils	153
5.28	Trägheitsparameter des Benzonitril-Argon-Komplexes	157

5.29	Schwerpunktkoordinaten des Argon-Atoms im Benzonitril-Argon	158
5.30	Trägheitsparameter des Benzonitril-Neon-Komplexes	161
5.31	Schwerpunktkoordinaten des Neon-Atoms im Benzonitril-Neon	163
5.32	Molekulare Parameter des 4-Methylstyrols	169

Verwendete Symbole und Abkürzungen

a, b, c	Hauptträgheitsachsen des rechtshändigen Molekülkoordinatensystems
A, B, C	Rotationskonstanten der Gesamttrotation bezüglich a, b, c
$A_{J''K''_aK''_c}J'K'_aK'_c$	Linienstärkefaktor
B_α	Rotationskonstante bezüglich Achse α
c	Lichtgeschwindigkeit im Vakuum
e	Eulersche Zahl
E	Energie
h	Plancksches Wirkungsquantum
\hbar	$h/2\pi$
\widehat{H}	Hamiltonoperator
i	$\sqrt{-1}$
I	Kernspin, Trägheitstensor
I_α	Trägheitsmoment bezüglich Achse α
J	Quantenzahl für den Betrag des Drehimpulses
J_α	Komponente des Drehimpulses bezüglich Achse α (klassisch)
\widehat{J}	gesamt Drehimpulsoperator
\widehat{J}_α	Drehimpulsoperator bezüglich Achse α
k	Boltzmannkonstante
K	Quantenzahl für die z-Komponente des Drehimpulses
L	Matrix der Eigenvektoren zu H_r
M	Quantenzahl für die Z-Komponente des Drehimpulses
m	Masse
P	Planarmoment
r_i	Koordinaten des Teilchen i
S	Linienstärkefaktor
T	absolute Temperatur
U_J	Wang-Matrix
V	Vierergruppe
x, y, z	ungeordnete Achsen des rechtshändigen Molekülkoordinatensystems
X, Y, Z	Achsen des raumfesten Koordinatensystems

ΔI	Trägheitsdefekt
θ	Eulerscher Winkel
κ	Asymmetrieparameter nach Ray
μ	Vektor des Übergangsdipolmoments
ν	Frequenz
τ	Lebensdauer
ϕ	Eulerscher Winkel
χ	Eulerscher Winkel
ψ	Wellenfunktion
ω	Winkelgeschwindigkeit
ν	Frequenz, Übergangsfrequenz
δ	Halbwertsbreite
μ	Übergangsdipolmoment

HRLIF	<i>High Resolution Laser Induces Fluorescence</i>
BBO	β -Bariumborat
amu	atomare Masseneinheit
CASSCF	<i>Complete Active Space Self-Consistent Field</i>
UV	Ultraviolettes Licht
PD	Photodiode
GA	genetische Algorithmen
PMT	Photomultiplier

Kapitel 1

Einleitung

Um die Reaktivität eines Moleküls zu verstehen, ist es notwendig, seine genaue Struktur zu kennen. Diese kann mit Hilfe von rotationsaufgelöster Spektroskopie ermittelt werden. Man kann mit Hilfe der Trägheitsmomente (bzw. den Rotationskonstanten), die die Massenverteilung in einem Molekül beschreiben, die Molekülgeometrien bestimmen, weil sich die Bindungslängen und -winkel eines Moleküls direkt in seinen Trägheitsmomenten widerspiegeln. Die Mikrowellenspektroskopie liefert die Rotationskonstanten für den Grundzustand S_0 , während die hochauflösende, laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie (HRLIF - *High Resolution Laser Induced Fluorescence*) in der Lage ist, die Rotationskonstanten sowohl für den Grundzustand, als auch für elektronisch angeregte Zustände zu bestimmen. Mit der elektronischen Anregung eines Moleküls ist auch immer eine Änderung seiner Geometrie verbunden. Daher gilt der Struktur im S_1 -Zustand besondere Aufmerksamkeit, weil aus ihr unter anderem Rückschlüsse auf die Ladungsverschiebung durch die Anregung gezogen werden können. Meistens handelt es sich bei dem tiefsten elektronischen Übergang in einem Aromaten um einen $\pi^* \leftarrow \pi$ -Übergang, woraus eine abgeschwächte Ringbindung und eine damit verbundene Aufweitung des Aromatenrings resultieren. Bei substituierten Aromaten hat die funktionelle Gruppe eine große Wirkung auf den elektronischen Übergang, da sie die Ladungsverteilung im S_0 - und S_1 -Zustand beeinflusst. Dadurch

wird die Reaktionsdynamik des Moleküls abhängig von den funktionellen Gruppen.

Durch Untersuchungen an mehreren Isotopomeren eines Moleküls bekommt man mehrere Sätze von Rotationskonstanten. Hiermit können nun verschiedene Arten von Strukturen des Muttermoleküls bestimmt werden. Entweder durch eine Kraitchman-Analyse die Substitutionskoordinaten des Isotopomers oder aber bei einer größeren Anzahl an Isotopomeren kann eine *pseudo-Kraitchman*-Struktur angepasst werden. Aber auch schon aus der Untersuchung eines Isotopomers kann man viele Informationen gewinnen. So kann man aus dem Trägheitsdefekt Aussagen über die Planarität des Moleküls machen. Wird nun eine Schwingungsbande untersucht, so kann man am Trägheitsdefekt des S_1 -Zustandes bestimmen ob es sich um eine *in-plane* oder *out-of-plane* Schwingung handelt. Aus dem Lorentzanteil des Linienprofils der einzelnen Banden kann man die Lebensdauer des angeregten Zustandes ableiten und aus eventuell vorhandenen Torsionssplittings die Torsionsbarrieren. Aus dem Intensitätsprofil des Gesamtspektrums kann ferner die relative Lage des Übergangsdipolmomentes bestimmt werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden mehrere Isotopomere des Phenols, des Phenol-Stickstoff-Clusters, des 4-Fluorphenols, des 7-Azaindols, Methylstyrol, Benzonitril, der Benzonitril-Argon-Cluster, der Benzonitril-Neon-Cluster und der [7-D]Phenol-Argon-Cluster untersucht.

Kapitel 2

Theorie

2.1 Trägheitsmomente und Trägheitstensor

Der Ursprung des Koordinatensystems liegt im Schwerpunkt eines Moleküls, wenn gilt:

$$\sum_i m_i r_i = 0 \quad (2.1)$$

wobei m_i die Masse des i -ten Atoms und r_i sein Abstand vom Massenschwerpunkt ist.

Für ein Molekül, das schwerpunktzentriert ist, läßt sich der symmetrische Trägheitstensor wie folgt aufstellen [14]:

$$I = \begin{pmatrix} I_{xx} & I_{xy} & I_{xz} \\ I_{yx} & I_{yy} & I_{yz} \\ I_{zx} & I_{zy} & I_{zz} \end{pmatrix} \quad (2.2)$$

wobei hier in der Diagonale die Trägheitsmomente stehen:

$$I_{xx} = \sum_i m_i (y_i^2 + z_i^2) \quad (2.3)$$

mit x, y, z zyklisch

und in den Nichtdiagonalelementen die Trägheitsprodukte stehen:

$$I_{xy} = I_{yx} = - \sum_i m_i x_i y_i \quad (2.4)$$

mit x, y, z zyklisch

Hier bedeutet m_i die Masse des i -ten Atoms und x_i, y_i und z_i dessen kartesische Koordinaten. Der Summationsindex i läuft über alle Atome des Moleküls.

Durch eine Ähnlichkeitstransformation mit einer 3×3 Rotationsmatrix kann der Trägheitstensor diagonalisiert werden. Es stehen dann in der Diagonalen des Trägheitstensors die sogenannten Hauptträgheitsmomente. Das dabei verwendete Koordinatensystem heisst Hauptträgheitssystem.

Die Hauptträgheitsmomente werden nun der Größe nach I_a, I_b und I_c genannt, wobei gilt:

$$I_a < I_b < I_c \quad (2.5)$$

Entsprechend spricht man von den drei Hauptträgheitsachsen a, b und c , die alle durch den Massenschwerpunkt des Moleküls laufen und senkrecht zueinander stehen.

Je nachdem, wie sich I_a, I_b und I_c zueinander verhalten, unterscheidet man die folgenden Fälle:

Die Trägheitsmomente sind die wichtigsten molekularen Größen, die in der Rotationsspektroskopie ermittelt werden.

Bezeichnung	Definition	Beispiel
linearer Kreisel	$I_a = 0, I_b = I_c$	H ₂
sphärischer Kreisel	$I_a = I_b = I_c$	SF ₆
prolater Kreisel	$I_a < I_b = I_c$	CH ₃ Br
oblater Kreisel	$I_a = I_b < I_c$	C ₆ H ₆
asymmetrischer Kreisel	$I_a < I_b < I_c$	H ₂ O

Tabelle 2.1: Die verschiedenen Kreiselarten

Aus ihnen leiten sich die Rotationskonstanten wie folgt ab:

$$A = \frac{h^2}{8\pi^2 I_a}, \quad B = \frac{h^2}{8\pi^2 I_b}, \quad C = \frac{h^2}{8\pi^2 I_c} \quad (2.6)$$

2.2 Molekülrotation

Das Modell des asymmetrischen Kreisels, welches auf dem symmetrischen Kreisel aufbaut, ist die Grundlage zur Interpretation von HRLIF-Spektren.

2.2.1 Symmetrische Kreisel

Der klassische Ausdruck für die Energieniveaus eines starren Kreisels lautet [5]:

$$E = \frac{J_a^2}{2I_A} + \frac{J_b^2}{2I_B} + \frac{J_c^2}{2I_C} \quad (2.7)$$

Daraus lassen sich die Energieniveaus für die Grenzfälle prolater und oblater Kreisel ableiten:

$$E = \frac{J_a^2}{2I_A} + \frac{1}{2I_B}(J_b^2 + J_c^2) \quad (2.8)$$

(prolater Kreisel ($I_a < I_b = I_c$, z.B. CH_3Br))

$$E = \frac{J_c^2}{2I_C} + \frac{1}{2I_B}(J_a^2 + J_b^2) \quad (2.9)$$

(oblater Kreisel ($I_a = I_b < I_c$, z.B. Benzol))

Das Beispiel wird nun für den prolaten Kreisel durchgeführt, aber die Ergebnisse können durch Austausch der Indizes a und c auf den oblatten Kreisel übertragen werden. Für den Gesamtdrehimpuls J gilt:

$$J_a^2 + J_b^2 + J_c^2 = J^2 \quad (2.10)$$

$$\Leftrightarrow J_b^2 + J_c^2 = J^2 - J_a^2$$

Daraus folgt:

$$E = \frac{1}{2I_B}J^2 + \left(\frac{1}{2I_a} - \frac{1}{2I_b}\right)J_a^2 \quad (2.11)$$

Der entsprechende quantenmechanische Hamiltonoperator hierzu lautet:

$$\hat{H} = \frac{1}{2I_B}\hat{J}^2 + \left(\frac{1}{2I_a} - \frac{1}{2I_b}\right)\hat{J}_a^2 \quad (2.12)$$

Zur Lösung der Schrödinger-Gleichung für den symmetrischen Kreisel ist es notwendig, die Beziehungen zwischen dem fixen Labor-Koordinatensystem (X, Y, Z) und dem Molekül-Koordinatensystem (x, y, z) zu beschreiben. Die Lage der beiden Koordinatensysteme zueinander wird durch die sogenannten Eulerwinkel θ , ϕ und χ beschrieben [6]. Die Winkel θ und ϕ entsprechen den gewöhnlichen Polarwinkeln der Molekül-Z-Achse, während χ die innere Orientierung des Moleküls bezüglich der Molekül-Z-Achse beschreibt.

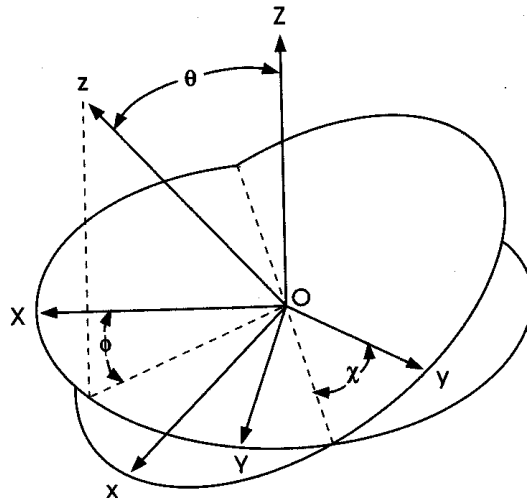


Abbildung 2.1: Definition der Eulerwinkel

Die Beziehung zwischen den beiden Koordinatensystemen wird durch die orthogonale Matrix ($S^{-1} = S^t$), die eine Rotationstransformation des Koordinatensystems darstellt, beschrieben:

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = S \begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} \cos \theta \cos \phi \cos \chi & \cos \theta \sin \phi \cos \chi & -\sin \theta \cos \chi \\ -\sin \phi \sin \chi & +\cos \phi \sin \chi & \\ -\cos \theta \cos \phi \sin \chi & -\cos \theta \sin \phi \sin \chi & \sin \theta \sin \chi \\ -\sin \phi \cos \chi & +\cos \theta \cos \chi & \\ \sin \theta \cos \phi & \sin \theta \sin \phi & \cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix} \quad (2.13)$$

Transformiert durch die Operatoren für \hat{J}_X , \hat{J}_Y und \hat{J}_Z mit der Matrix S, ergibt sich [6]:

$$\hat{J}_x = -i\hbar \left[\frac{-\cos\chi}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\phi} + \frac{\cos\chi \cos\theta}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\chi} + \sin\chi \frac{\partial}{\partial\theta} \right] \quad (2.14)$$

$$\hat{J}_y = -i\hbar \left[\frac{\sin\chi}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\phi} + \frac{\sin\chi \cos\theta}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\chi} + \cos\chi \frac{\partial}{\partial\theta} \right] \quad (2.15)$$

$$\hat{J}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial\chi} \quad (2.16)$$

für \hat{J}_x , \hat{J}_y und \hat{J}_z gelten die folgenden Vertauschungsrelationen:

$$[\hat{J}_x, \hat{J}_y] = -i\hbar \hat{J}_z \quad (2.17)$$

$$[J^2, \hat{J}_z] = [J_x^2 + J_y^2 + J_z^2, \hat{J}_z] = 0 \quad (2.18)$$

mit $\alpha = X, Y, Z$ und $i = x, y, z$

$$[\hat{J}_\alpha, \hat{J}_i] = 0 \quad (2.19)$$

Damit lassen sich die folgenden simultanen Eigenfunktionen finden:

$$\hat{H} |JKM\rangle = E |JKM\rangle \quad (2.20)$$

$$\hat{J}^2 |JKM\rangle = J(J+1)\hbar^2 |JKM\rangle \quad (2.21)$$

$$\hat{J}_Z |JKM\rangle = M_J \hbar |JKM\rangle \quad (2.22)$$

$$\hat{J}_z |JKM\rangle = K\hbar |JKM\rangle \quad (2.23)$$

wobei $K\hbar$ die Projektion von \hat{J} auf die Molekül-Z-Achse ist.

Nach [6] muss die Wellenfunktion die folgende Form haben:

$$|JKM\rangle = \left[\frac{2J+1}{8\pi^2} \right]^{\frac{1}{2}} e^{iM\phi} d_{MK}^{(J)}(\theta) e^{iK\chi} \quad (2.24)$$

Die Schrödingergleichung kann jetzt mit der Wellenfunktion gelöst werden:

$$\begin{aligned} \hat{H}\psi &= \left[\frac{\hat{J}}{2I_B} + \left(\frac{1}{2I_A} - \frac{1}{2I_B} \right) \hat{J}_a^2 \right] |JKM\rangle \\ &= \left[\frac{\hbar^2}{2I_B} J(J+1) + \left(\frac{\hbar^2}{2I_A} - \frac{\hbar^2}{2I_B} \right) K^2 \right] |JKM\rangle \end{aligned} \quad (2.25)$$

(prolater Kreisel)

$$\begin{aligned} \hat{H}\psi &= \left[\frac{\hat{J}}{2I_B} + \left(\frac{1}{2I_C} - \frac{1}{2I_B} \right) \hat{J}_c^2 \right] |JKM\rangle \\ &= \left[\frac{\hbar^2}{2I_B} J(J+1) + \left(\frac{\hbar^2}{2I_C} - \frac{\hbar^2}{2I_B} \right) K^2 \right] |JKM\rangle \end{aligned} \quad (2.26)$$

(oblater Kreisel)

Daraus folgt:

$$\begin{aligned} E_{JK} &= BJ(J+1) + (A-B)K^2 \quad (\textit{prolat}) \\ E_{JK} &= BJ(J+1) + (C-B)K^2 \quad (\textit{oblat}) \end{aligned} \quad (2.27)$$

wobei die Rotationskonstanten wie folgt definiert sind:

$$A = \frac{\hbar^2}{8\pi^2 I_A}, \quad B = \frac{\hbar^2}{8\pi^2 I_B}, \quad C = \frac{\hbar^2}{8\pi^2 I_C} \quad (2.28)$$

Als Auswahlregeln ergeben sich für parallel-Banden $\Delta J = 0, \pm 1$, $\Delta M = \pm 1$ und $\Delta K = 0$.

Daraus ergeben sich für die Übergangsfrequenzen des symmetrischen starren Kreisels:

$$\nu_{J+1, K \leftarrow J, K} = 2B(J + 1) \quad (2.29)$$

2.2.2 Asymmetrische Kreisel

Der klassische Energieausdruck für den asymmetrischen Kreisel ($I_a \neq I_b \neq I_c$) ist [5]:

$$E = \frac{J_a^2}{2I_A} + \frac{J_b^2}{2I_B} + \frac{J_c^2}{2I_C} \quad (2.30)$$

Der entsprechende quantenmechanische Hamiltonoperator hierzu lautet:

$$\widehat{H} = \frac{\widehat{J}_a^2}{2I_A} + \frac{\widehat{J}_b^2}{2I_B} + \frac{\widehat{J}_c^2}{2I_C} \quad (2.31)$$

Beim asymmetrischen Kreisel lässt sich \widehat{H}_r nicht mehr einfach durch P^2 und eine Komponente von P darstellen [7]. Daher ist die Hamiltonmatrix nicht diagonal in K . M jedoch bleibt eine gute Quantenzahl, weil nach den Kommutatorregeln \widehat{H}_r und P_Z tauschen. Die Hamiltonmatrix ist also blockdiagonal in J und M . Weil zu gegebenem J die M -Blöcke identisch sind, resultiert eine $(2J + 1)$ -fache Entartung der Energieniveaus in M . Jeder

J -Block enthält $2J + 1$ energetisch verschiedene Niveaus, die nicht mehr durch eine gute Quantenzahl ausgedrückt werden können. Für sie wird die Notation $J_{K_a K_c}$ eingeführt, die die Energieniveaus mit den Grenzfällen des prolates und oblates symmetrischen Kreisels verbindet.

Zum Aufstellen der Hamiltonmatrix muss man den Hauptträgheitsachsen, die Achsen des Molekül-Koordinatensystems zuordnen. Hierzu gibt es $3! = 6$ verschiedene Möglichkeiten. Phenol ist ein eher prolates Molekül, deshalb wählen wir die Zuordnung $J_a \rightarrow J_z$, $J_b \rightarrow J_x$ und $J_c \rightarrow P_y$. Diese ist mit weniger Rechenaufwand verbunden. Durch diese Zuordnung und das Einsetzen von Matrixelementen erhält man:

$$\langle JK | H_r | JK \rangle = \frac{1}{2}(B + C) [J(J + 1) - K^2] + AK^2 \quad (2.32)$$

$$\begin{aligned} & \langle JK | H_r | JK \pm 2 \rangle \\ &= \frac{1}{4}(B - C) [J(J + 1) - K(K \pm 1)]^{\frac{1}{2}} \times [J(J + 1) - (K \pm 1)(K \pm 2)]^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (2.33)$$

Der Hamiltonoperator des asymmetrischen Rotators gehört der Vierergruppe V an. Das bedeutet, es gibt nur vier Operationen, die ihn nicht verändern: Die Identität, sowie drei zweizählige Drehachsen um die Hauptträgheitsachsen.

Zur Berechnung der Energien des asymmetrischen Rotators geht man von der Wellenfunktion des symmetrischen Kreisels aus [8]. Um Funktionen zu erhalten, die den Eigenschaften der Vierergruppe gerecht werden, definiert man:

$$|JKM\gamma\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|JKM\rangle + (-1)^\gamma |J - KM\rangle) \quad (2.34)$$

$$|J0M0\rangle = |J0M\rangle \quad (2.35)$$

wobei $\gamma = 0$ oder 1 (gerade oder ungerade) ist. Für $K = 0$ ist nur $\gamma = 0$ erlaubt. Jede Wellenfunktion des asymmetrischen Rotators wird als Linearkombination dieser Basisfunktionen dargestellt[9]:

$$|J\tau M\rangle = \sum_{K\gamma} a_{K\gamma\tau}^{JM} |JKM\gamma\rangle \quad (2.36)$$

Die Wang-Transformation [11] überführt den Hamiltonoperator nun in eine Darstellung, die auf den Basisfunktionen $|JKM\gamma\rangle$ beruht. Die dadurch erhaltene Blockdiagonalmatrix, die in vier Submatrixen zerfällt, entspricht den vier Rassen von V :

$$H_r^w = U_J^{-1} H_r U_J = E^+ + E^- + O^+ + O^- \quad (2.37)$$

$$U_J = U_J^{-1} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \dots & & & & & \dots \\ & -1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ & 0 & -1 & 0 & 1 & 0 \\ & 0 & 0 & \sqrt{2} & 0 & 0 \\ & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ \dots & & & & & \dots \end{pmatrix} \quad (2.38)$$

Die Wang-Matrix U_J ist von der Ordnung $(2J + 1) \times (2J + 1)$. E und O bezeichnen die Parität (gerade/ungerade) der K -Werte in den Elementen der Submatrix und $+$ und $-$ stehen für die Parität von γ (symmetrische/antisymmetrische Linearkombination).

Nach ihrer Diagonalisierung werden die Eigenfunktionen wieder in die Basis der $|JKM\rangle$ zurücktransformiert:

$$|J\tau M\rangle = \sum_{K=-J}^{+J} a_{K\gamma\tau}^{JM} |JKM\rangle \quad (2.39)$$

Trotzdem beschleunigt die Wang-Transformation das Auffinden der Eigenwerte und Eigenvektoren, weil sie einige der Nichtdiagonalelemente in H_r kleiner werden oder ganz verschwinden lässt [7].

Weil die Hamiltonmatrix reell und symmetrisch ist, besitzt sie reelle Eigenwerte, die durch die folgende Transformation erhalten werden können:

$$L^T H_r L = E \quad (2.40)$$

Hierbei steht dann der Eigenwert $E_{J\tau}$ an der Position (τ, τ) der Diagonalmatrix $E^{(J)}$. Nach Ray [12] werden die Variablen A , B und C der Energie auf einen einzigen Asymmetrieparameter reduziert:

$$\kappa = \frac{2B - A - C}{A - C} \quad (2.41)$$

κ liegt zwischen -1 (prolater Kreisel $B = C$) und 1 (oblater Kreisel $B = A$). Damit erhält man als Ausdruck für die Energieeigenwerte :

$$E_{J\tau} = \frac{1}{2}(A + C)J(J + 1) + \frac{1}{2}(A - C)E_{J\tau}(\kappa) \quad (2.42)$$

mit $E_{J\tau}(\kappa) = \langle J\tau | H_r(\kappa) | J\tau \rangle$

Die Bezeichnung der Energieniveaus geschieht wie in Abbildung (2.2) dargestellt. Den Energiewerten werden als Indizes die Quantenzahlen K_a und K_c des angrenzenden prolaten und oblaten Kreisels zugeordnet. J ist hier immer noch eine gute Quantenzahl, während K_a und K_c nur zur Bezeichnung verwendet werden. Es gilt für K_a und K_c , $K_a + K_c = J$ oder $K_a + K_c = J + 1$.

Beim HRLIF-Experiment hat man allerdings rovibronische Übergänge. Deshalb müssen die Rotationsenergieniveaus sowohl für den elektronischen Grundzustand, als auch für den ersten angeregten elektronischen Zustand berechnet werden, um die Frequenzen der rovibronischen Übergänge zu erhalten.

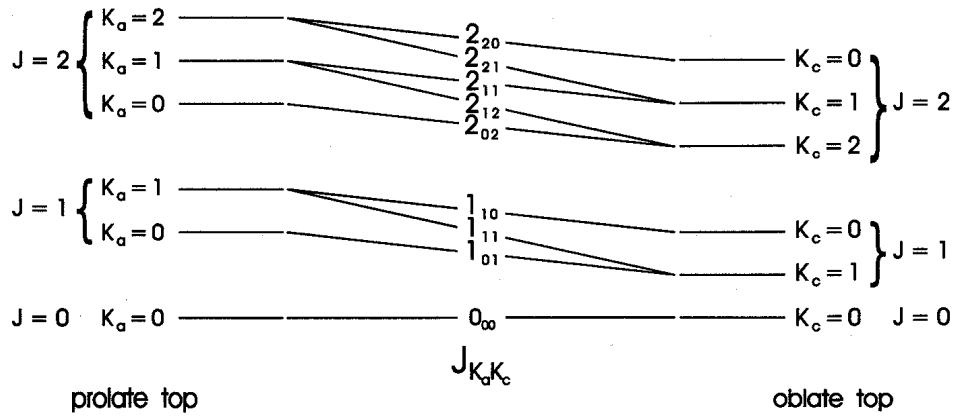


Abbildung 2.2: Bezeichnung der Energieniveaus beim asymmetrischen Kreisel

2.2.3 Auswahlregeln

Für die Übergänge zwischen zwei Energieniveaus des asymmetrischen Rotors gilt [13]:

$$\Delta J = -1, 0, +1, \quad (2.43)$$

Entsprechend werden die Übergänge als P-, Q- und R-Zweig-Übergang bezeichnet. Für die Subskripte K_a und K_c gelten die in der folgenden Tabelle angegebenen Auswahlregeln:

Typ des Übergangs	Dipol	Parität	Symmetrie	$\Delta K_a \Delta K_c$
a	$\mu_a \neq 0$	$ee \leftrightarrow eo$	$A \leftrightarrow B_a$	$\Delta K_a = 0, \pm 2, \dots$
		$oe \leftrightarrow oo$	$B_c \leftrightarrow B_b$	$\Delta K_c = \pm 1, \pm 3, \dots$
b	$\mu_b \neq 0$	$ee \leftrightarrow oo$	$A \leftrightarrow B_b$	$\Delta K_a = \pm 1, \pm 3, \dots$
		$oe \leftrightarrow eo$	$B_c \leftrightarrow B_a$	$\Delta K_c = \pm 1, \pm 3, \dots$
c	$\mu_c \neq 0$	$ee \leftrightarrow oe$	$A \leftrightarrow B_c$	$\Delta K_a = \pm 1, \pm 3, \dots$
		$oo \leftrightarrow eo$	$B_b \leftrightarrow B_a$	$\Delta K_c = 0, \pm 2, \dots$

Tabelle 2.2: Auswahlregeln für den asymmetrischen Rotor

2.2.4 Linienintensität

Die Intensität der einzelnen Übergänge im Fluoreszenzanregungsspektrum ist wie folgt gegeben [21]:

$$I = I_0 g_n (2J'' + 1) A_{J''K''_a K''_c J'K'_a K'_c} e^{-\frac{E_{J''K''_a K''_c}}{kT_r}} \quad (2.44)$$

Wobei I_0 eine Konstante ist. g_n ist das kernspinstatistische Gewicht, welches dann von Eins verschieden ist, wenn es im Molekül identische Kerne mit von Null verschiedenen Kernspins gibt, die durch Symmetrioperationen ineinander überführt werden können.

Die Linienstärke $A_{J''K''_a K''_c J'K'_a K'_c}$ ist proportional zu dem entsprechenden Matrixelement des elektronischen Übergangsdipolmoments. Dazu kommt noch ein aus der Boltzmann-Statistik abgeleiteter Faktor, der die Besetzung des Ausgangszustandes einbezieht.

2.2.5 Kernspinstatistisches Gewicht

Können in einem Molekül äquivalente Kerne mit einem Spin $I > 0$ durch eine Drehoperation der D_2 -Gruppe ineinander überführt werden, so werden die vier Rassen von Rotationszuständen unterschiedlich gewichtet. Das Molekül muß dafür mindestens C_2 -Symmetrie besitzen. Die Kernspinfunktionen ψ_{nsp} haben nun bezüglich der Vertauschungsoperation ein unterschiedliches Symmetrieverhalten.

Die Gesamtwellenfunktion

$$\psi = \psi_{elek} \cdot \psi_{vib} \cdot \psi_{rot} \cdot \psi_{nsp} \quad (2.45)$$

muß gemäß dem Pauli-Prinzip antisymmetrisch in Bezug auf die Vertauschung einer ungeraden Anzahl von Paaren identischer Fermionen sein. Bei

einer Vertauschung einer ungeraden Anzahl von Paaren identischer Bosonen muß ψ symmetrisch sein. Für ein Molekül, das p Paare ununterscheidbarer Kerne mit den Spins I_i enthält kann die Anzahl n der symmetrischen (antisymmetrischen) Kernspinfunktionen wie folgend bestimmt werden:

$$n_{symm} = \frac{1}{2} \left[\prod_{i=1}^P (2I_i + 1) \right] \left[\prod_{i=1}^P (2I_i + 1) + 1 \right] \quad (2.46)$$

$$n_{antisymm} = \frac{1}{2} \left[\prod_{i=1}^P (2I_i + 1) \right] \left[\prod_{i=1}^P (2I_i + 1) - 1 \right] \quad (2.47)$$

In [41] wird ein anschaulicheres Verfahren zur Bestimmung der Anzahl der Kernspinfunktionen beschrieben. Es werden alle Kombinationen von Kernspinfunktionen aufgestellt und für jede Operation der Rotationsuntergruppe des Moleküls der Charakter bestimmt. Anschließend wird diese Darstellung ausreduziert.

2.2.6 Zentrifugalverzerrung

Die durch Rotation und Schwingungen bedingten Änderungen der Molekülgeometrie wurden bisher vernachlässigt. Da es durch Rotationen allerdings zu Molekülverzerrungen kommt, hat der Drehimpuls einen Einfluß auf die Rotationskonstanten, was sich vor allem bei Anregungen in höhere Rotationszustände bemerkbar macht. Dies muß bei der Auswertung von rotationsaufgelösten Spektren berücksichtigt werden.

Nach Watson [36] wird der Hamiltonoperator in seiner Standardform in einer allgemeinen Potenzreihe der Drehimpulskomponenten dargestellt:

$$\widehat{H}_{rot} = \sum_{pqr} h_{pqr} \left(\widehat{J}_x^p \widehat{J}_y^q \widehat{J}_z^r + \widehat{J}_z^r \widehat{J}_y^q \widehat{J}_x^p \right) \quad (2.48)$$

\widehat{H}_{rot} ist hier bezüglich der hermetischen Konjugation und der Zeitumkehr invariant. Dies bedeutet, daß die Koeffizienten h_{pqr} reel, und die Summe aus p , q und r gerade sein muß [37][38][39]. Alle Terme mit $p + q + r > 2$ sind die Zentrifugalverzerrungsterme. Im allgemeinen Fall sind dies 6 Terme zweiter Ordnung, 15 Terme vierter Ordnung und 28 Terme sechster Ordnung. Durch Ähnlichkeitstransformation kann die Anzahl der Terme noch weiter reduziert werden, z.B. mit einer Achsrotation die für die quadratischen Terme den Trägheitstensor diagonalisiert. Dadurch fallen die Trägheitsprodukte weg.

Alle asymmetrischen Kreisel haben als Punktgruppe eine Untergruppe von D_{2h} , wodurch sich die folgenden Darstellungen der symmetrischen geraden Potenzen von \widehat{J} ergeben:

$$\left[\Gamma \left(\widehat{J} \right)^2 \right]_{sym} = 3A_g + B_{1g} + B_{2g} + B_{3g} \quad (2.49)$$

$$\left[\Gamma \left(\widehat{J} \right)^4 \right]_{sym} = 6A_g + 3B_{1g} + 3B_{2g} + 3B_{3g} \quad (2.50)$$

$$\left[\Gamma \left(\widehat{J} \right)^6 \right]_{sym} = 10A_g + 6B_{1g} + 6B_{2g} + 6B_{3g} \quad (2.51)$$

Da nur die totalsymmetrischen Darstellungen verwendet werden, hat ein Molekül mit D_{2h} -Symmetrie drei Rotationskonstanten, sechs quartische Zentrifugalverzerrungskonstanten und 10 sechstische Zentrifugalverzerrungskonstanten. Nur Terme, in denen p , q und r alle gerade sind, sind jetzt noch erlaubt.

Für alle orthorombischen Punktgruppen (C_{2v} , D_2 , D_{2h}) gilt diese Termreduktion, da hier alle drei Komponenten von \widehat{J} nicht totalsymmetrisch sind. Nimmt die Symmetrie ab, so werden einige Terme wieder erlaubt. Bei Molekülen der Punktgruppensymmetrie C_i oder C_1 sind schließlich wieder alle Terme erlaubt. Durch eine unitäre Transformation des Hamiltonoperators

auf orthorombische Form können diese aber eliminiert werden. Hierbei erhält man den folgenden Hamiltonoperator bis zu quartischen Termen:

$$\widehat{H}_{rot} = \sum_{\alpha} B_{\alpha} \widehat{J}_{\alpha}^2 + \sum_{\alpha} T_{\alpha\beta} \widehat{J}_{\alpha}^2 \widehat{J}_{\beta}^2 \quad (2.52)$$

Alle Koeffizienten sind reell und $T_{\alpha\beta}$ ist gleich $T_{\beta\alpha}$.

Durch sequentielle Ausführung von Kontakttransformationen können die sechs quartischen Zentrifugalverzerrungsterme auf fünf Terme reduziert werden [36]. In Abhängigkeit von den Parametern $T_{\alpha\beta}$ lauten diese fünf Terme in Watson A-Reduktion:

$$\Delta_J = -\frac{1}{2} (T_{xx} + T_{yy}) \quad (2.53)$$

$$\Delta_{JK} = -\frac{3}{2} (T_{xx} + T_{yy}) - (T_{yz} + T_{xz} + T_{xy}) \quad (2.54)$$

$$\Delta_K = -(T_{xx} + T_{yy} + T_{zz}) - (T_{yz} + T_{xz} + T_{xy}) \quad (2.55)$$

$$\delta_J = -\frac{1}{4} (T_{xx} - T_{yy}) \quad (2.56)$$

$$\delta_K = -\frac{1}{2} (T_{xz} - T_{yz}) + \frac{1}{4} (T_{xx} - T_{yy}) - \frac{(2B_z - B_x - B_y)}{4(B_x - B_y)} (T_{xx} + T_{yy} - 2T_{xy}) \quad (2.57)$$

Dadurch ergibt sich bis zu den quartischen Termen der folgende reduzierte Hamiltonoperator :

$$\widehat{H}_{rot}^{(A)} = \widehat{H}_{rot} + \widehat{H}_{zent}^{(4)} \quad (2.58)$$

$$\widehat{H}_{rot} = B_x^{(A)} \widehat{J}_x^2 + B_y^{(A)} \widehat{J}_y^2 + B_z^{(A)} \widehat{J}_z^2 \quad (2.59)$$

$$\begin{aligned} \widehat{H}_{zent}^{(4)} = & \Delta_J \widehat{J}^4 - \Delta_{JK} \widehat{J}^2 \widehat{J}_z^2 - \Delta_K \widehat{J}_z^4 - \Delta_K \widehat{J}_z^4 - 2\delta_J \widehat{J}^2 (\widehat{J}_x^2 - \widehat{J}_y^2) \\ & - \delta_K [\widehat{J}_z^2 (\widehat{J}_x^2 - \widehat{J}_y^2) + (\widehat{J}_x^2 - \widehat{J}_y^2) \widehat{J}_z^2] \end{aligned} \quad (2.60)$$

Die zur Aufstellung der Hamiltonmatrix benötigten Matrixelemente sind in [14] tabelliert.

2.2.7 Interne Rotation

Bei Molekülen die interne Bewegungen mit großen Amplituden haben, koppeln diese internen Bewegungen stark mit der Gesamttrotation des Moleküls. Diese internen Rotationen haben daher einen nicht zu vernachlässigen Einfluß auf das rovibronische Spektrum [14]. Hier soll nun der Fall für ein Molekül ohne Punktgruppensymmetrie (C_1) mit einem internen dreizähligen Kreisel beschrieben werden, wie z.B. der Phenol-Methanol-Komplex. Dieser gehört zur molekularen Symmetriegruppe G_3 , die sich aus der Identität (E) und den beiden Permutationen (123) und (132) zusammensetzt. Die Permutationen entsprechen der Drehung der Methylgruppe im Methanol um 120° .

Für alle Transformationen muß die Gesamtwellenfunktion totalsymmetrisch sein:

$$\Gamma(\Psi_{tot}) = \Gamma(\Psi_{el}) \otimes \Gamma(\Psi_{vib}) \otimes \Gamma(\Psi_{tor}) \otimes \Gamma(\Psi_{rot}) \otimes \Gamma(\Psi_{ns}) \supseteq \{A\} \quad (2.61)$$

Da im Experiment nur der elektronische Grundzustand und der Schwingungsgrundzustand besetzt sind, transformieren Ψ_{el} und Ψ_{vib} wie A . Die Rotati-

onswellenfunktion Ψ_{rot} transformiert wie A und die Kernspinwellenfunktion Ψ_{ns} transformiert wie $4A + 2E$. Die Torsionswellenfunktion Ψ_{tor} transformiert sich für den energetisch niedrigsten Zustand wie A , für den energetisch nächsten Zustand wie E [99]. Deren Wellenfunktionen werden in der Basis der Wellenfunktionen des freien Rotors ausgedrückt:

$$\Psi_{tor} = |v, \sigma\rangle = \sum_{k=-\infty}^{\infty} A_{3k+\sigma}^{(v)} e^{i(3k+\sigma)\alpha} \quad (2.62)$$

Hierbei ist v der Schwingungsindex des Torsionszustandes.

Für den A -Zustand ist $\sigma = 0$ und für den E -Zustand ist $\sigma = \pm 1$. Da für einen internen symmetrischen Rotor das Übergangsdipolmoment unabhängig vom Drehwinkel α ist, ist die Auswahlregel für Torsionsübergänge $\Delta\sigma = 0$.

Die Kopplung der internen Rotation mit der Gesamtrotation des Moleküls wird mit Hilfe der Hauptträgheitsachsenmethode (PAM) beschrieben. Daraus ergibt sich der Hamiltonoperator für die Gesamtrotation:

$$\widehat{H} = \widehat{H}_{rot}^{(A)} + \widehat{H}_{tor} + \widehat{H}_{rt} \quad (2.63)$$

wobei $\widehat{H}_{rot}^{(A)}$ der Hamiltonoperator eines verzerrten Rotors in Watson A -Reduktion ist und \widehat{H}_{tor} der Torsionshamiltonoperator ist:

$$\widehat{H}_{tor} = Fp^2 + \sum_{n=1}^6 V_n (1 - \cos(n\alpha)) \quad (2.64)$$

Die Torsion kann von der Gesamtrotation separiert werden, da sie nur vom Torsionswinkel α abhängig ist.

Für die Torsion wird die Torsionskonstante F definiert:

$$F = \frac{h}{8\pi^2 r I_\alpha} \quad (2.65)$$

mit

$$r = 1 - \sum_{g=a,b,c} \frac{\lambda_g^2 I_\alpha}{I_g} \quad (2.66)$$

Hierbei sind die λ_g die Richtungskosinusse zwischen der entsprechenden Hauptträgheitsachse ($g = a, b, c$) und der Torsionsachse α . I_g sind die entsprechenden Hauptträgheitsachsen des Moleküls und I_α ist das Trägheitsmoment des internen Rotors bezüglich seiner Rotationsachse. Für die Kopplung \widehat{H}_{rt} zwischen den internen Rotation und der Gesamtrotation ergibt die Störungstheorie zweiter Ordnung den folgenden Hamiltonoperator:

$$\widehat{H}_{rt} = FW_{v\sigma}^{(1)}(\rho_a P_a + \rho_b P_b + \rho_c P_c) + FW_{v\sigma}^{(2)}(\rho_a P_a + \rho_b P_b + \rho_c P_c)^2 \quad (2.67)$$

mit

$$\rho_g = \lambda_g \frac{I_\alpha}{I_g} \quad (2.68)$$

Für die A -Zustände verschwinden die Störterme $W_{v\sigma}^{(1)}$, während $W_{v\sigma}^{(2)}$ für alle Zustände von Null verschieden ist. Die Störterme n -ter Ordnung sind wie folgt definiert:

$$W_{v\sigma}^{(0)} = \frac{E_{v\sigma}}{F} \quad (2.69)$$

$$W_{v\sigma}^{(1)} = -2 \langle v, \sigma | p | v, \sigma \rangle \quad (2.70)$$

$$W_{v\sigma}^{(2)} = 1 + 4F \sum_{v'} \frac{|\langle v, \sigma | p | v', \sigma \rangle|^2}{E_{v\sigma} - E_{v'\sigma}} \quad (2.71)$$

$E_{v\sigma}$ sind die Eigenwerte und $|v, \sigma\rangle$ die Eigenfunktionen zu \widehat{H}_{tor} . Da die Kopplungsterme zwischen den Drehmomenten (z.B. $\rho_a P_a$), die im zweiten Term von 2.67 stehen, bezüglich der Hauptträgheitsachsen in der Regel klein sind, können sie vernachlässigt werden.

Für die effektiven Rotationskonstanten ergibt sich somit

$$A_{v\sigma} = A + FW_{v\sigma}^{(2)} \rho_a^2 \quad (2.72)$$

$$B_{v\sigma} = B + FW_{v\sigma}^{(2)} \rho_b^2 \quad (2.73)$$

$$C_{v\sigma} = C + FW_{v\sigma}^{(2)} \rho_c^2 \quad (2.74)$$

Für die A -Torsionsteilbande kann mit den effektiven Rotationskonstanten demnach der Hamiltonoperator nach 2.58 zum Auswerten benutzt werden.

Für die E -Torsionsteilbande ergibt sich der folgende Hamiltonoperator

$$\begin{aligned} \widehat{H} &= A_{v\sigma} P_a^2 + B_{v\sigma} P_b^2 + C_{v\sigma} P_c^2 \\ &+ \Delta_J P^4 - \Delta_{JK} P^2 P_a^2 - \Delta_K P_a^4 - 2\delta_J P^2 (P_b^2 - P_c^2) \\ &- \delta_K [P_a^2 (P_b^2 - P_c^2) + (P_b^2 - P_c^2) P_a^2] \\ &+ D_a P_a + D_b P_b + D_c P_c \end{aligned} \quad (2.75)$$

mit der Kopplungskonstante

$$D_g = FW_{v1}^{(1)} \rho_g \quad (2.76)$$

für die Kopplung zwischen Torsion und Gesamtrotation. Somit kann die Höhe der Barriere aus dem Experiment bestimmt werden.

Die Höhe der Barriere der internen Rotation kann auch aus der Differenz der Rotationskonstanten der *A*- und *E*-Torsionsteilbanden bestimmt werden, welche auf den Störtermen 2. Ordnung basieren:

$$\Delta A = A_{v0} - A_{v1} = F\rho_a^2 [W_{v0}^{(2)} - W_{v1}^{(2)}] \quad (2.77)$$

$$\Delta B = B_{v0} - B_{v1} = F\rho_b^2 [W_{v0}^{(2)} - W_{v1}^{(2)}] \quad (2.78)$$

$$\Delta C = C_{v0} - C_{v1} = F\rho_c^2 [W_{v0}^{(2)} - W_{v1}^{(2)}] \quad (2.79)$$

Meistens sind diese Differenzen aber sehr klein, was die Bestimmung der Barriere sehr ungenau macht.

2.3 Linienspektren

Ein experimentell beobachteter Übergang im rovibronischen Spektrum wird im allgemeinen als "Linie" bezeichnet. Dabei haben alle Linien von experimentellen Spektren eine endliche Breite. Hierfür gibt es verschiedene Ursachen, die jeweils ihren Beitrag zu Linienform und Linienbreite haben. Die Breite einer Linie auf der Hälfte ihrer maximalen Intensität nennt man die Halbwertsbreite $\delta\nu_L$.

2.3.1 Natürliche Linienverbreiterung

Ein angeregtes Molekül M^* im energetischen Zustand n wird solange in den energieärmeren Zustand m übergehen, bis sich ein der Boltzmann-Statistik entsprechendes Verhältnis der beiden Populationen eingestellt hat. Dieser Übergang gehorcht einem Zeitgesetz 1. Ordnung [15]:

$$-\frac{dN_n}{dt} = kN_n \quad (2.80)$$

mit $\frac{1}{k} = \tau$ (τ =Lebensdauer des Zustandes n)

Die Heisenbergsche Unschärferelation verknüpft in der folgenden Form die Lebensdauer des Zustandes n mit der Unschärfe seiner Energie:

$$\tau \Delta E \geq \hbar \quad (2.81)$$

Weil die Lebensdauer des Zustands n nicht unendlich ist, ist sein Energieniveau auch nicht unendlich scharf bestimmbar, sondern zu einem gewissen Grad auf der Energieskala verteilt. Daraus resultiert im Spektrum eine Linienverbreiterung des Übergangs.

Die resultierende Linienform hat das Profil einer Lorentzfunktion:

$$L(\nu) = \frac{2}{\pi} \frac{\delta \nu_L}{4(\nu - \nu_0)^2 + \delta \nu_L^2} \quad (2.82)$$

Die Abhängigkeit der Halbwertsbreite $\delta \nu_L$ von der Lebensdauer τ des angeregten Zustandes wird durch die folgende Beziehung beschrieben:

$$\delta \nu_L = \frac{1}{2\pi\tau} \quad (2.83)$$

2.3.2 Dopplerverbreiterung

Durch die relative Geschwindigkeit der Moleküle zur Laserquelle und zum Detektor verschiebt sich die Frequenz der absorbierten und emittierten Strahlung ν_a relativ zu der ursprünglichen Frequenz ν . Dies wird durch den Doppler-Effekt beschrieben:

$$\nu_a = \nu \left(1 - \frac{v_a}{c}\right)^{-1} \quad (2.84)$$

Es resultiert eine Gauß-Kurve als Linienform:

$$G(\nu) = \frac{2}{\delta\nu_G} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \exp\left(-4 \ln 2 \left(\frac{\nu - \nu_0}{\delta\nu_G}\right)^2\right) \quad (2.85)$$

Weil die Geschwindigkeitsverteilung einer Maxwell-Verteilung entspricht, hat die charakteristische Linienverbreiterung folgende Form:

$$\Delta\nu = \frac{\nu}{c} \left(\frac{2kT \ln 2}{m}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.86)$$

2.3.3 Druckverbreiterung

Zwischen den Molekülen in der Gasphase finden ständig Stöße statt. Deshalb gibt es einen Energieaustausch zwischen den Stoßpartnern, welcher zu einer Verbreiterung der Energieniveaus führt.

Das resultierende Profil der Druckverbreiterung entspricht, wie bei der natürlichen Linienverbreiterung, einer Lorentz-Kurve.

Mit τ als die mittlere Zeit zwischen zwei Stößen gilt für die Linienverbreiterung:

$$\Delta\nu = (2\pi\tau)^{-1} \quad (2.87)$$

Das Gesamtspektrum erhält man durch Faltung des theoretischen Strichspektrums mit den Profilen der einzelnen Faktoren, die zur Linienverbreiterung beitragen.

2.3.4 Flugzeitverbreiterung

Für die Flugzeitverbreiterung ist die Geschwindigkeitskomponente v_x des Molekularstrahls in Ausbreitungsrichtung verantwortlich. Diese ist im Gegensatz zur Dopplerverbreiterung senkrecht zum einfallenden Laserstrahl. Aufgrund der Geschwindigkeitsverteilung im Molekularstrahl kann v_x als homogen angenommen werden. Moleküle, die mit der Geschwindigkeit v_x einen Laserstrahl vom Durchmesser d durchqueren, haben eine begrenzte Verweildauer im elektrischen Feld von:

$$\tau = \frac{d}{v_x} \quad (2.88)$$

Aus dieser endlichen Wechselwirkungszeit ergibt sich eine Verbreiterung der Frequenzverteilung für die rovibronischen Übergänge.

Die Feldstärke E eines Einmoden-Laserstrahls ist abhängig vom Abstand r von der Strahlenachse und entspricht einer Gaußverteilung [40]:

$$E = E_0 e^{-\left(\frac{2r}{d}\right)^2} \cos(2\pi\nu t) \quad (2.89)$$

Der Laserstrahldurchmesser d ist hierbei der Abstand von der Strahlenachse, bei der die Feldstärke auf den $\frac{1}{e}$ -Anteil der Maximalfeldstärke abfällt. Durch eine Fourier-Transformation von 2.89 ergibt sich das Linienprofil:

$$g_F(v - v_0) = \frac{2}{\Delta v_F} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} e^{-4 \ln 2 \left(\frac{v - v_0}{\Delta v_F} \right)^2} \quad (2.90)$$

mit einer Halbwertsbreite von:

$$\Delta v_F = \frac{\sqrt{8 \ln 2} \bar{v}_x}{\pi} \frac{1}{d} \approx 0,75 \frac{\bar{v}_x}{d} \quad (2.91)$$

Im Experiment ergeben sich als typische Parameter $d \approx 10^{-3} m$ und $\bar{v}_x \approx 10^3 m s^{-1}$. Die resultierende Halbwertsbreite Δv_F beträgt etwa 750 kHz und kann somit vernachlässigt werden. Bei Fokussierung auf $100 \mu m$ ist $\Delta v_F = 7,5$ MHz.

2.3.5 Sättigungsverbreiterung

Durch die Anwendung elektromagnetischer Strahlung hoher Intensität, wie sie z.B. durch Laser erreicht wird, werden Spektrallinien breiter und können sogar aufgespalten werden. Die exakte Berechnung der Linienform ist kompliziert. Sie kann aber aus der Heisenbergschen Unschärferelation abgeschätzt werden.

Die bei hohen Intensitäten auftretende Rabi-Oszillation hat folgende Frequenz:

$$\nu_R = \frac{\mu E}{\hbar} \quad (2.92)$$

$$\Delta t = \frac{1}{\nu_R} = \frac{\hbar}{\mu E} \quad (2.93)$$

mit

$$\Delta E \Delta t \geq \hbar \quad (2.94)$$

ergibt sich für die Linienbreite

$$\Delta\nu = \frac{\Delta E}{h} \simeq \frac{\hbar\mu E}{h^2} = \frac{\mu E}{2\pi h} = \frac{\nu_R}{2\pi} \quad (2.95)$$

2.3.6 Laserlinienverbreiterung

Da der Anregungslaser nicht exakt monochromatisch ist, liefert er auch einen geringfügigen Beitrag zur Linienverbreiterung. Da es durch Schwingungen und thermische Ausdehnung zu Schwankungen der Resonatorlänge kommt, resultiert eine endliche Frequenzbreite des Einmodenlasers. Die Laserlinienverbreiterung wird annähernd durch folgende Gaußfunktion mit der Halbwertsbreite $\Delta\nu_l$ wiedergegeben:

$$G_l(\nu - \nu_0) = \frac{2}{\Delta\nu_l} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} e^{-4\ln 2 \left(\frac{\nu - \nu_0}{\Delta\nu_l}\right)^2} \quad (2.96)$$

2.3.7 Bestimmung der Lebensdauer eines Molekülzustandes

Um experimentell möglichst scharfe Linien zu erhalten, müssen die einzelnen Beiträge der Linienverbreiterung möglichst klein gehalten werden. Auf die natürliche Linienverbreiterung, die allerdings den kleinsten Betrag zusteuert, hat man keinen Einfluss, weil sie nur von der Lebensdauer des angeregten Zustands abhängig ist.

Die Dopplerverbreiterung wird minimiert, indem man den senkrechten Geschwindigkeitsanteil des Molekularstrahls bezüglich des eingestrahnten Lasers und des Detektors möglichst klein hält. Dies wird mit Hilfe von Skimmern in der Molekularstrahlapparatur erreicht, die nur einen kleinen Teil des Molekularstrahls mit fast gleicher senkrechter Geschwindigkeitsverteilung hindurchlässt.

Sind die für eine Apparatur typischen Werte für die Doppler- und die Druckverbreiterung bekannt, kann man aus der experimentellen Linienbreite die Lebensdauer des angeregten Zustandes berechnen.

Die Dopplerverbreiterung beträgt für die hier verwendete Apparatur typischerweise 15 MHz.

Die Druckverbreiterung ist in einem Molekularstrahl nicht vorhanden.

Die Linienbreite des Single-Mode-Lasers beträgt 750 kHz und somit die Linienbreite des UV-Lichtes ca. 1,5 MHz.

2.4 Strukturaufklärung

In der Literatur werden eine Vielzahl von verschiedenen Strukturdefinitionen beschrieben. Dies liegt daran, daß ein Molekül selbst bei einer Temperatur von nahezu $0K$ ein nicht verschwindendes Minimum an Energie, die sogenannte Nullpunktsenergie, besitzt. Ein Molekül befindet sich also niemals in vollständiger Ruhe, selbst am absoluten Nullpunkt nicht. Bei sehr tiefen Temperaturen (wenige K) ist nur der sogenannte Schwingungsgrundzustand besetzt. Bei höheren Temperaturen verteilt sich die Energie aber auch auf andere Schwingungsmoden. Die meisten spektroskopischen Methoden, so auch die HRLIF, sind nicht in der Lage, die Kernbewegungen zeitlich aufzulösen. Deshalb erhält man nur den Erwartungswert der Messgröße über die Wellenfunktion des Schwingungszustandes.

Meistens ist mehr als ein Schwingungszustand populiert. Zur experimentellen Strukturbestimmung ist es daher wichtig, ob man nur einen oder mehrere Schwingungszustände experimentell erfasst. Mit Hilfe der HRLIF erhält man z.B. nur Strukturdaten für einen Schwingungszustand, in unserem Fall den Schwingungsgrundzustand (V_0).

2.4.1 Die r_e -Struktur

Die r_e -Struktur wird im allgemeinen als die Referenzstruktur angesehen, obwohl sie nur einer fiktiven Struktur entspricht. Sie beschreibt ein Molekül, welches sich am Minimum der Potentialhyperflächen befindet, und geht von einem schwingungsfreien Zustand aus. Weil sich das elektronische Minimum nicht mit der Masse der Isotope ändert, ist die r_e -Struktur für alle Isotopomere gleich. Sie sind experimentell nicht zugänglich und bisher fast nur für sehr kleine (meist zweiatomige Moleküle) bekannt, weil zu ihrer Berechnung eine genaue Kenntnis der Potentiale und der beteiligten Schwingungen notwendig ist. Man kann die Schwingungsabhängigkeit der Rotationskonstanten B_v von zweiatomigen Molekülen gut wie folgt beschreiben [15]:

$$B_v = B_e - \alpha\left(v + \frac{1}{2}\right) \quad (2.97)$$

Sind nun mindestens zwei Vibrationszustände bekannt, so kann man mit ihnen B_e und daraus r_e bestimmen.

2.4.2 Die r_0 -Struktur

Die r_0 -Struktur wird mit Hilfe der experimentell bestimmten Rotationskonstanten (z.B. Mikrowelle oder, wie hier, HRLIF) ermittelt. Sie ist ein Spezialfall der r_v -Struktur für den Schwingungsgrundzustand $v = 0$. Um sie zu ermitteln, passt man die Strukturparameter eines hypothetischen, nicht schwingenden und starren Moleküls an die Rotationskonstanten an, bis eine möglichst gute Übereinstimmung zwischen theoretischen und experimentellen Rotationskonstanten herrscht. Durch die Messung eines Isotopomers erhält man (im Falle eines asymmetrischen Kreisels) einen Satz von drei unabhängigen Rotationskonstanten. Allerdings ist die Anzahl der Strukturparameter - zumindest bei größeren Molekülen - wesentlich größer. Nun kann man entweder bestimmte Annahmen für die Struktur machen (z.B. den Innenwinkel im Benzol auf 120° festlegen), was dann zu nicht mehr voneinander

unabhängigen Strukturparametern führt, oder man gewinnt zusätzliche Rotationskonstanten aus den Messungen von verschiedenen Isotopomeren des Moleküls. Hierbei wird allerdings die Annahme gemacht, daß zwei Isotopomere eines Moleküls dieselbe Struktur besitzen. Dies ist allerdings nur für die r_e -Struktur richtig. Die Wellenfunktion eines realen schwingenden Moleküls ist jedoch sehr wohl von den Massen abhängig. Dies macht sich besonders drastisch bei der Substitution von ^1H -Wasserstoff durch ^2D -Wasserstoff bemerkbar, weil sich die Masse an dieser Position verdoppelt. Deshalb ist diese Näherung offensichtlich ungenau.

2.4.3 Die r_s -Struktur

Beschrieben wurde diese Struktur zum erstenmal von Costain [16], während die zur Bestimmung der r_s -Struktur notwendigen Gleichungen von Kraitchman [17] entwickelt wurden. Sie ermöglichen es, die Koordinaten des substituierten Atoms mit Hilfe der Rotationskonstanten bzw. der Hauptträgheitsmomente des unsubstituierten Referenzmoleküls und der Rotationskonstanten des Isotopomers zu berechnen. Durch das Einbeziehen aller nicht symmetrieäquivalenten Isotopomere erhält man die Beträge der Koordinaten aller dieser Atome im Referenzmolekül. Daraus lassen sich die Bindungsabstände und Bindungswinkel berechnen. Allerdings erhält man nicht die Struktur eines der gemessenen Moleküle, sondern die Mittelung aller r_0 -Strukturen der verschiedenen Isotopomere. Dabei heben sich die Schwingungsanteile der r_0 -Strukturen teilweise gegenseitig auf. Je nachdem welches Isotopomer man als Referenzmolekül auswählt, erhält man unterschiedliche Ergebnisse. Diese sind allerdings in der Regel um eine Größenordnung besser als die für die r_0 -Struktur bestimmten. Für zweiatomige Moleküle gilt nach Costain [16]:

$$r_s \cong \frac{r_e + r_0}{2} \quad (2.98)$$

Watson [19] zeigt, daß diese Beziehung auch für mehratomige Moleküle gilt. Man benutzt die r_s -Struktur vor allem deshalb, weil sie recht einfach zu

berechnen ist und sie auch auf einzelne Teilstrukturen (z.B. funktionelle Gruppen) anwendbar ist. Ihre Grenzen findet sie in der teils schweren präparativen Darstellung der einfach substituierten Isotopomere und der uneindeutigen Definition der r_s -Struktur. Außerdem liefert sie nur den Betrag der Koordinaten.

2.4.4 Die Kraitchman-Gleichungen

Die Beträge der Koordinaten der einzelnen isotopensubstituierten Atome in einem asymmetrischen, nicht planaren Kreisel bezüglich den Hauptträgheitsachsen, ergeben sich durch die folgenden Gleichungen (I_x, I_y und I_z sind die Trägheitsmomente des Referenzmoleküls) [7]:

$$|x| = \sqrt{\frac{\Delta P_x}{\mu} \left(1 + \frac{\Delta P_y}{I_x - I_y}\right) \left(1 + \frac{\Delta P_z}{I_x - I_z}\right)} \quad (2.99)$$

$$|y| = \sqrt{\frac{\Delta P_y}{\mu} \left(1 + \frac{\Delta P_z}{I_y - I_z}\right) \left(1 + \frac{\Delta P_x}{I_y - I_x}\right)} \quad (2.100)$$

$$|z| = \sqrt{\frac{\Delta P_z}{\mu} \left(1 + \frac{\Delta P_x}{I_z - I_x}\right) \left(1 + \frac{\Delta P_y}{I_z - I_y}\right)} \quad (2.101)$$

mit der reduzierten Masse:

$$\mu = \frac{M\Delta m}{M + \Delta m} \quad (2.102)$$

(M ist die Masse des Referenzmoleküls und Δm die Massendifferenz zwischen Referenzmolekül und Isotopomer. Δm kann negativ sein, wenn das Referenzmolekül schwerer ist.)

und den Planarmomentdifferenzen:

$$\Delta P_x = \frac{1}{2}(-\Delta I_x + \Delta I_y + \Delta I_z) \quad (2.103)$$

$$\Delta P_y = \frac{1}{2}(-\Delta I_y + \Delta I_z + \Delta I_x) \quad (2.104)$$

$$\Delta P_z = \frac{1}{2}(-\Delta I_z + \Delta I_x + \Delta I_y) \quad (2.105)$$

wobei $\Delta I_\alpha = I'_\alpha - I_\alpha$ ($\alpha = x, y, z$) ist. (Mit Trägheitsmomenten des Referenzmoleküls I_α und des Isotopomers I'_α .)

Für den Erwartungswert der Trägheitsmomente gilt [16]:

$$\langle I \rangle = \frac{1}{2} \sum_i m_i \langle r_i^2 \rangle \quad (2.106)$$

Weil der Erwartungswert $\langle r_i^2 \rangle \neq \langle r_i \rangle^2$ ist, sind das Durchschnittsträgheitsmoment und das Gleichgewichts-Trägheitsmoment verschieden. Deshalb unterscheiden sich die r_e - und die r_0 -Struktur, woraus folgt, daß die Kraitchman-Gleichungen nur eine Näherung sind.

2.4.5 Die pseudo-Kraitchman-Struktur

Ausgehend von einer Startgeometrie werden mittels eines nichtlinearen Fit-Algorithmus die Strukturparameter an die Differenzen der Trägheitsparameter zweier Isotope angepasst. Dabei sind die Grundzustandsträgheitsparameter Funktionen von drei Korrekturparametern ε_α , welche die harmonischen Schwingungsbeiträge enthalten:

$$I_{\alpha,0} = I_{\alpha,e} + c_\alpha \quad (2.107)$$

mit $\alpha = a, b, c$.

Man nennt dies einen *pseudo-Kraitchman-Fit* [18]. Zur Berechnung werden die partiellen Ableitungen der Differenzen zwischen den Trägheitsmomenten des ursprünglichen Moleküls und des isotop substituierten Moleküls, nach den Parametern des ursprünglichen Moleküls, in einer $m \times n$ Matrix abgelegt. Dann wird nach dem Vektor X der Dimension n gesucht, der die Korrekturen der ursprünglichen Parameter enthält und das folgende Gleichungssystem löst:

$$\|AX - B\| = \min \quad (2.108)$$

wobei B ein Vektor der Dimension m ist, der die Abweichung der gemessenen und berechneten Differenzen der Trägheitsmomente enthält. Lösungen für X erhält man aus dem Gleichungssystem:

$$CX = A^T B \quad (2.109)$$

mit $C = A^T A$, das genau eine stabile Lösung hat, wenn die Matrix C nicht singulär ist:

$$X = C^{-1} A^T B \quad (2.110)$$

Hierbei können auch die experimentellen Standardabweichungen mit berücksichtigt werden.

2.4.6 Der Trägheitsdefekt

Als Trägheitsdefekt eines Moleküls definiert man:

$$\Delta I = I_c - I_a - I_b \quad (2.111)$$

Hierbei werden die drei Gleichgewichtsträgheitsmomente verwendet, die mittels einer Simulation aus den Spektren berechnet wurden.

Im klassischen Bild sollte ein starrer, planarer Körper einen Trägheitsdefekt von $\Delta I = 0$ haben (I_{r_e}). Allerdings wird hierbei nicht beachtet [14], daß die einzelnen Atome auch im Schwingungsgrundzustand eine Nullpunktsschwingung durchführen (I_{r_v}).

Man beobachtet für kleine, ebene Moleküle oft einen positiven Trägheitsdefekt (z.B. $\Delta I = 0,0486 \text{ amu}\text{\AA}^2$ für H_2O). Diese Moleküle nennt man auch superplanar [19].

Größere planare Moleküle, wie z.B. Phenol, haben kleine negative Trägheitsdefekte [7]. Der Betrag dieser Trägheitsdefekte ist ein Maß für die Nichtplanarität der Moleküle, die auch durch die Nullpunktsschwingung von *out-of-plane* Schwingungen verursacht werden kann.

Der Trägheitsdefekt kann in Schwingungsbeiträge, elektronische Beiträge und Beiträge durch die Zentrifugalverzerrung separiert werden, wobei der Schwingungsbeitrag den größten Anteil liefert. Hierbei gilt, daß *out-of-plane* Schwingungen negative Beiträge, und *in-plane* Schwingungen positive Beiträge zum Trägheitsdefekt beisteuern [20].

Kapitel 3

Auswertung der Spektren

Die Auswertung der Spektren kann “manuell” mit Hilfe des Programms *Krot* geschehen. Hierbei wird ein simuliertes Spektrum mit einem gemessenen Spektrum verglichen, um so einzelne Banden im gemessenen Spektrum den jeweiligen rovibronischen Übergängen der Simulation zuzuordnen. Die Startparameter (Rotationskonstanten für den S_0 und S_1 , elektronischer Ursprung, Rotationstemperatur, evtl. Zentrifugalverzerrungskonstanten) für das simulierte Spektrum müssen hierbei schon sehr nahe an denen des realen Spektrums sein, damit eine solche Zuordnung überhaupt möglich ist. Mit Hilfe der MW-UV Doppelresonanzspektroskopie [42] können einzelnen Banden sofort ihre Quantenzahlen zugeordnet werden. Durch diese Zuordnung werden mit Hilfe eines Fits neue Parameter für das simulierte Spektrum erhalten, mit denen man iterativ die Prozedur wiederholt und weitere Zuordnungen trifft, bis die Übereinstimmung zwischen gemessenem und simuliertem Spektrum ausreicht. Ist die Lage der Banden bestimmt, so wird über die Rotationstemperatur und die Lage des Dipolmomentes die Gesamtintensität des simulierten Spektrums an das experimentelle Spektrum angepasst. Die Linienprofile des Spektrums werden anschließend an eindeutig zugeordneten Banden, die nur zu einem Übergang gehören, mit den Programmen *Answer42* oder *Origin* gefittet.

Die Startparameter für den S_0 -Zustand bekommt man z.B. aus reinen

Mikrowellen-Rotationsspektren oder aus *ab-initio*-Rechnungen. Startparameter für den S_1 -Zustand erhält man, falls vorhanden, z.B. aus CASSCF-Rechnungen. Oft liegen aber solche Daten nicht vor, so daß man mit chemischer Intuition eine Anfangsstruktur für beide Zustände erraten muß. Liegt man hier zu weit neben den realen Strukturen, so ist die Ähnlichkeit zwischen simuliertem Spektrum und experimentellen Spektrum gering und eine Auswertung des Spektrums ist nicht möglich. Desweiteren ist bei Spektren großer Moleküle oder Clustern (kleine Rotationskonstanten, hohe Bandendichte) eine manuelle Zuordnung der Banden meist nicht möglich, da die Banden oftmals eine Überlagerung mehrerer Übergänge sind. Liegen hierbei keine Mikrowellendaten für den Grundzustand vor, so ist auch keine MW-UV Doppelresonanz Messung möglich.

Aus diesen Gründen liegt eine Automatisierung der Auswertung und Zuordnung mit Hilfe eines Computers nahe. Hierbei ist der große Parameterraum für die bis zu 35 Parameter, die in einem solchen Spektrum gefittet werden können, zu beachten. Eine erschöpfende Suche des Parameterraums ist auf Grund der enormen benötigten Rechenzeit für dieses Problem nicht möglich.

3.1 Genetische Algorithmen

Bei der Suche nach geeigneten Algorithmen für die Optimierung fällt die Wahl auf genetische Algorithmen, da diese im Vergleich zu anderen Optimierungs-Algorithmen (Downhill-Algorithmen) die folgenden Vorteile in sich vereinen:

1. Optimiert diskrete und kontinuierliche Parameter
2. Ableitungen werden nicht benötigt
3. Kostenfläche wird weiträumig abgetastet
4. für große Parameterräume geeignet

5. kann lokale Minima verlassen und globales Minimum finden
6. Parallelisierung möglich

Genetische Algorithmen gehören zu den heuristischen Optimierungsverfahren. Die Grundidee ist dem Modell der biologischen Evolution von Charles Darwin entnommen, die er in seinem Buch “The Origin of Species” [100] beschreibt. Über viele Generationen entwickeln sich in der Natur, nach den Prinzipien der natürlichen Selektion und dem Überleben des besser Angepassten, Populationen, die an ihre Umwelt optimal angepasst sind.

Genetische Algorithmen erzeugen zunächst die sogenannte Anfangspopulation. Hieraus werden die “besten” Lösungen mit Hilfe einer Kostenfunktion bestimmt, welche dann durch Kreuzung miteinander die nächste Generation erzeugen. Hierbei kann es noch zu Mutationen kommen, die Lösungen erzeugen, die durch reine Kreuzung miteinander nicht entstehen können. Ist bei den “besten” Lösungen eine genügend hohe Konvergenz eingetreten oder ist eine vorgegebene Anzahl an Generationen erreicht, so wird der Algorithmus abgebrochen.

Eine detaillierte Beschreibung der genetischen Algorithmen und des Programms *GA* ist in [105] und [106] nachzulesen.

3.1.1 Anfangspopulation

Es wird eine Anzahl von zufälligen Lösungskandidaten für das Problem erzeugt, die die Anfangspopulation bilden. Hierbei können bis zu 34 Parameter für ein Spektrum berücksichtigt werden:

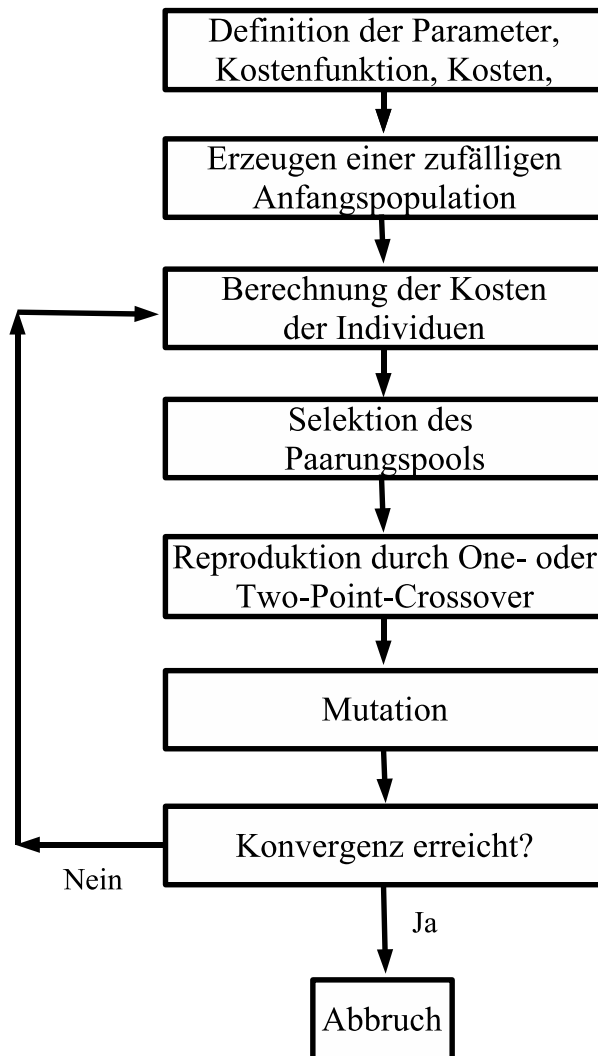


Abbildung 3.1: Schematischer Ablauf der genetischen Algorithmen

3 Rotationskonstanten pro elektronischem Zustand	6
5 Zentrifugalverzerrungskonstanten pro elektronischem Zustand	10
3 lineare Störterme pro elektronischem Zustand	6
1 Zentralfrequenz	1
2 Polarwinkel für den Bandentyp	2
3 Achsenorientierungswinkel	3
2 Temperaturen	2
1 Temperaturwichtungsfaktor	1
1 Gaussbreite 1 Lorentzbreite	2
1 Hintergrund-Offset	1
<hr/>	
Maximale Anzahl der Parameter pro Spektrum	34

Hierbei werden die einzelnen Parameter binär in sogenannten “Genen” verschlüsselt. Die Gene eines Lösungskandidaten werden als Vektor zu einem sogenannten “Chromosom” zusammengefasst. Die Menge aller erzeugten Chromosome bilden die “Population”, die sich reproduzieren kann. Die Anfangspopulation wird meist größer als die nachfolgenden Populationen gewählt, um den Parameterraum anfangs besser abzudecken.

Es besteht auch die Möglichkeit, die Parameter mehrerer sich überlappender Spektren gleichzeitig anzupassen, z.B. bei Isotopomeren mit geringem ZPE-Unterschied, Clustern mit eng benachbarten Absorptionen oder bei Banden, die durch large-amplitude-motion aufgespalten sind.

3.1.2 Kostenfunktion

Die Güte eines Lösungskandidaten (Chromosom) wird durch eine an das Optimierungsproblem angepasste Kostenfunktion bestimmt. Jedes Chromosom bildet zusammen mit seiner Kostenfunktion ein Individuum. Das Inverse der Kostenfunktion nennt man “Fitneß”. Als Kostenfunktion wird hier die Kreuzkorrelation zwischen experimentellem und simuliertem Spektrum gewählt:

$$F_{fg} = \frac{\sum_{i,j}^N f_i W_{ij} g_j}{\sqrt{\sum_{i,j}^N f_i W_{ij} f_j} \times \sqrt{\sum_{i,j}^N g_i W_{ij} g_j}} \quad (3.1)$$

mit

$$W_{ij} = w(j - i) = 1 - \frac{|j - i|}{l} \quad (3.2)$$

f_i : experimentelles Spektrum

g_j : berechnetes Spektrum

Die mit der Dreiecksfunktion W_{ij} gewichtete, normierte Kreuzkorrelation ist eine ideale Kostenfunktion. In Abhängigkeit der Breite von W_{ij} wird die Hyperfläche des Parameterraums geglättet, so daß sehr steil abfallende Minima nicht “übersehen” werden.

3.1.3 Selektion und Reproduktion

Mit Hilfe der Kostenfunktion wird nun in der gesamten Population die Menge der besten Individuen bestimmt. Diese bilden den sogenannten Paarungspool, eine Untereinheit der Population, die zur Paarung ausgewählt ist. Aus diesem Paarungspool werden jetzt Sätze von jeweils zwei Chromosomen zur Paarung ausgewählt. Die übrigen Chromosomen werden zur nächsten Generation hin verworfen.

Für die Auswahl der Paarungen innerhalb des Paarungspools gibt es nun verschiedene Modelle:

-Top to Bottom: Es wird jeweils das Beste mit dem Zweitbesten (1,2), das Drittbeste mit dem Viertbesten (3,4), u.s.w. (5,6)... gepaart.

-Zufallspaarung: Die Paarung innerhalb des Paarungspools geschieht zufällig: (1,4); (2,6); (3,5).

-Gewichtete Zufallspaarung: Gute Chromosomen haben bessere Chancen, sich mit anderen guten Chromosomen zu paaren.

-Normalisierte, gewichtete Zufallspaarung: Das beste Chromosom wird stark gewichtet, wenn die Kosten stark differenzieren; bei ähnlichen Kosten werden die Chromosomen gleich gewichtet.

-Tournament selection: Die Population wird in Untermengen aufgeteilt, aus denen jeweils die Besten zur Paarung ausgewählt werden.

Die eigentliche Paarung geschieht nun durch den sogenannten "Crossover". Hierbei gibt es drei verschiedene Möglichkeiten zwischen zwei Chromosomen die unterschiedlichen Gene zu kombinieren:

Crossover	Vorteil	Nachteil
One-Point	schnell, einfach	nicht alle Kombinationen möglich
Two-point	alle Kombinationen möglich	langsamer als One-Point crossover
Uniform	sehr flexibel, deckt alle Kombinationen ab	sehr langsam

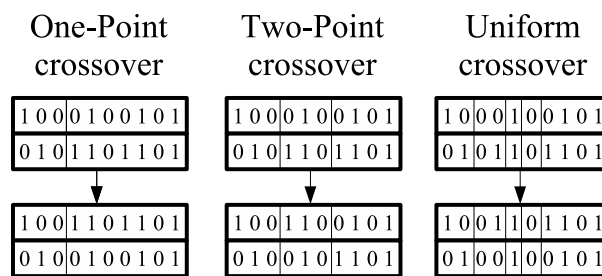


Abbildung 3.2: Crossoverarten bei der Paarung zweier Chromosomen

3.1.4 Mutation

Damit der Algorithmus beim Durchsuchen des Parameterraums nicht an einem lokalen Minimum bleibt, gibt es zusätzlich die Möglichkeit der "Mutation". Bei der Mutation wird ein Bitwert eines Chromosoms zufällig gewechselt.

Das so erhaltene Chromosom konnte vorher nicht durch einfache Kreuzung von zwei Elternchromosomen erhalten werden. Die besten Chromosomen einer Population werden in der Regel von der Mutation ausgeschlossen (Elitismus), die Chromosomen für die Mutation werden per Zufall ausgewählt. Da die Mutation meist zu Chromosomen mit schlechterer Fitness führt, ist die Mutationsrate klein gehalten. Typischerweise liegt sie zwischen 1 - 5 %. Die Mutation kann als Exploration der Kostenfläche, die Paarung als Exploitation angesehen werden.

Kapitel 4

Experimenteller Aufbau

4.1 Spektroskopische Methoden

Die Untersuchungen an den aromatischen Molekülen wurden mit Hilfe von hochauflösender laserinduzierter Fluoreszenzspektroskopie (HRLIF) durchgeführt. Hierbei werden rotationsaufgelöste elektronische Übergänge vom S_0 - in den S_1 -Zustand im Molekül durch die Detektion der spektral integrierten Fluoreszenz nachgewiesen. Durch die Auswertung der Spektren können die Rotationskonstanten und Zentrifugalverzerrungskonstanten beider elektronischer Zustände erhalten werden. Die Rotationskonstanten geben die Möglichkeit, Geometrievorschläge für beide Zustände zu machen. Ein Satz von Rotationskonstanten reicht noch nicht aus, um eine Struktur vollständig aufzuklären, aber es ist zumindest möglich, sich für den ein oder anderen Strukturvorschlag zu entscheiden. Werden nun von einem Molekül die Rotationskonstanten mehrerer Isotopomere bestimmt, so können zum einen mit Hilfe der Kraitchmangleichungen die genauen Koordinaten des isotopomer substituierten Atoms bestimmt werden und so zum Beispiel die genaue Geometrie einer funktionellen Gruppe ermittelt werden. Zum anderen kann nun die Struktur des Muttermoleküls mit Hilfe der zur Verfügung stehenden Sätze von Rotationskonstanten unter gewissen Modellannahmen relativ gut

bestimmt werden. Hierfür wird eine Z-Matrix für alle Isotopomere an den jeweiligen Satz von experimentellen Rotationskonstanten angepasst.

Liegt eine Störung der rovibronischen Spektren durch eine gehinderte Rotation vor, so kann man aus der Analyse der Störung die Achsenlage der einzelnen rotierenden Molekülteile ermitteln. Aus der Intensitätsverteilung des rotationsaufgelösten Fluoreszenzspektrums kann die Lage des Übergangsdipolmomentes relativ zum Trägheitsachsensystem des Moleküls bestimmt werden. Die Linienbreite einzelner rovibronischer Übergänge kann zur sehr genauen Bestimmung der Lebensdauer des angeregten Zustandes herangezogen werden.

Bei sehr dichten Fluoreszenzanregungsspektren sind Fits, die auf einer Zuordnung der Quantenzahlen zu den einzelnen Banden basieren, sehr schwierig auszuwerten, da man schnell die Übersicht verliert. Auch die Auswertung mit Hilfe genetischer Algorithmen gelingt hierbei nicht immer. Ein Ausweg ist die MW-UV Doppelresonanzspektroskopie. Sie ermöglicht exakte Zuordnung von Übergängen zu den zugehörigen Quantenzahlen, unabhängig von der Dichte des Spektrums.

Hierzu wird eine Mikrowellenquelle auf einen bestimmten Rotationsübergang eingestellt und vor der Detektion des Fluoreszenzsignals in den Molekularstrahl eingekoppelt. Dadurch wird im Molekularstrahl das untere Rotationsniveau dieses Rotationsübergangs künstlich depopuliert, das obere Niveau künstlich populiert. Bei dem nun aufgenommenen Fluoreszenzanregungsspektrum ist bei Banden, die vom depopulierten Rotationszustand ausgehen, eine Abnahme des Fluoreszenzsignals zu beobachten. Bei rovibronischen Übergängen, die vom populierten Rotationszustand ausgehen, ist eine Zunahme des Fluoreszenzsignals zu beobachten. Mit Hilfe der Kenntnis der Quantenzahlen des reinen "gepumpten" Rotationsüberganges und der Auswahlregeln ist nun eine genaue Bestimmung der Quantenzahlen, dieser durch die MW-UV Doppelresonanz erkennbar gemachten Übergänge möglich. Dies ermöglicht eine Auswertung des Fluoreszenzanregungsspektrums durch quantenzahlenzugeordnete Fits.

4.2 Aufbau des Experimentes

Die rovibronischen Übergänge liegen bei Aromaten im ultravioletten Spektralbereich ($\lambda_{Phenol} \approx 275\text{nm}$). Der Spektralbereich des für die Anregung verwendeten Lasersystems muss daher über einen weiten Bereich lückenlos variierbar sein. Des weiteren muss er in einem begrenzten Frequenzintervall manuell oder automatisch durchstimmbaar sein und einzelne, stabile Frequenzen mit sehr schmaler Bandbreite aufweisen. In diesem durchstimmbaren Bereich sollte eine möglichst konstant hohe Leistung zur anschliessenden Frequenzverdopplung zur Verfügung stehen. All diese Anforderungen erfüllt das hier verwendete Lasersystem, bestehend aus einem Ar^+ -Laser-gepumpten Farbstoffringlaser mit anschliessender externer Frequenzverdopplung.

Um die Probenmoleküle bei sehr tiefen Translations-, Rotations- und Schwingungstemperaturen (wenige K) und unter nahezu stossfreien Bedingungen zu untersuchen (Vermeidung der Stossverbreiterung der Signale), wird zur Untersuchung eine Molekularstrahlapparatur, die einen kollimierten Überschalldüsenstrahl erzeugt, verwendet.

4.3 Das Laserlabor

Das gesamte Lasersystem ist auf einem schwingungsgedämpften Tisch aufgebaut, um störende Vibrationen (z.B. Gebäudeschwingungen oder Vibrationen durch Vakuumpumpenmotoren) zu dämpfen. Diese würden den Monomodenbetrieb des Lasersystems empfindlich stören oder den Resonator derart beeinträchtigen, daß er auf eine benachbarte Lasermode springen könnte. Durch dieses "mode-hopping" wäre ein lückenloses "Durchscannen" des gewünschten Frequenzbereiches nicht möglich. Der optische Tisch, auf dem das Lasersystem aufgebaut ist, besteht aus einer 900 kg schweren Granitplatte, die in einer mit Sand gefüllten Holzwanne liegt. Die Holzwanne wiederum steht auf Styroporklötzen. Das gesamte Laserlabor ist vollklimatisiert, um eine gleichbleibende Raumtemperatur und Luftfeuchtigkeit zu garantieren.

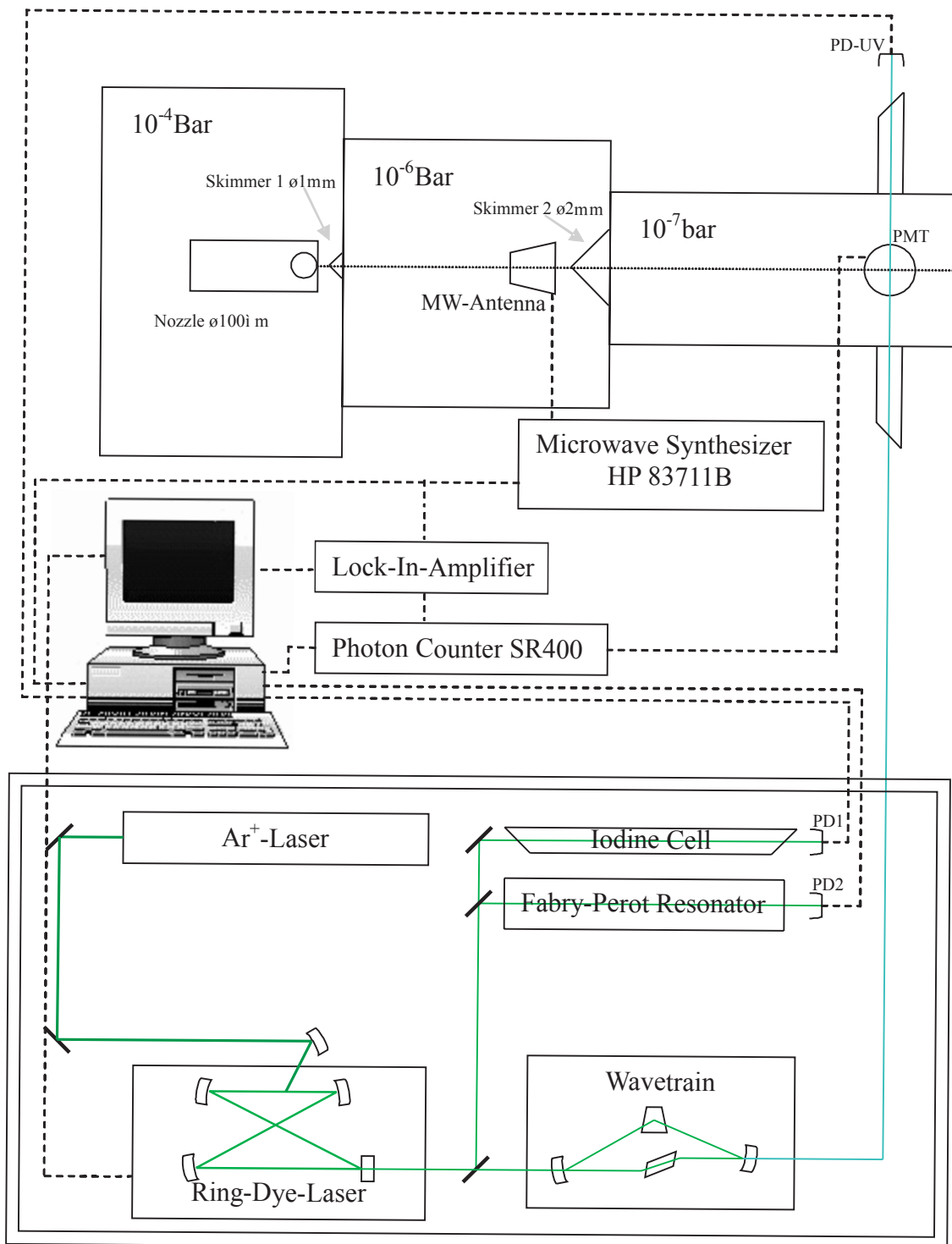


Abbildung 4.1: Schematischer Aufbau des gesamten HRLIF-Experimentes

Der optische Tisch selbst ist nochmals unter einer Plexiglashaube aufgebaut, in die gefilterte Luft geblasen wird, um die Optiken möglichst staubfrei zu halten.

Um das benötigte Licht im UV-Bereich ($\lambda \approx 275\text{nm}$) zu erhalten, wird ein Ringfarbstofflaser der Firma Coherent (Coherent Ring-Dye 899-21) mit dem Farbstoff Rhodamin 110 verwendet, dessen Leistungsmaximum bei einer Frequenz von ca. 550nm liegt. Dieser wird durch einen Argonionenlaser ($\lambda \approx 514,5\text{nm}$) der Firma Coherent (Coherent Innova 100) gepumpt .

Der aus dem Ringfarbstofflaser austretende Laserstrahl wird in einem externen Frequenzverdoppler der Firma LAS (LAS Wavetrain) frequenzverdoppelt und gelangt dann über Umlenkspiegel in die Molekularstrahlapparatur. Ein Teil des aus dem Ringlaser austretenden VIS-Laserlichts wird in einen Monochromator zur groben, absoluten Frequenzbestimmung umgelenkt.

Ein weiterer Teil geht in ein quasiplanares-konfokales Fabry-Perot-Interferometer, welches zur genauen relativen Frequenzbestimmung und der anschliessenden Linearisierung des aufgenommenen Spektrums dient. Mit Hilfe der Fundamentalen des Ringfarbstofflasers wird vor dem Frequenzverdopplers ein Iodabsorptionsspektrum aufgenommen. So ist später eine sehr genaue absolute Frequenzbestimmung möglich. Dies ist notwendig, weil der Ringlaser nicht ohne weiteres genau auf eine vorgegebene Frequenz eingestellt werden kann und die Regelelektronik den gewünschten Frequenzbereich nicht gleichmässig und zeitlich linear durchscannen kann.

4.3.1 Der Ar^+ -Ionenlaser

Bei dem Ar^+ -Ionenlaser handelt es sich um ein Vier-Niveau-Lasersystem, in dem Argon-Ionen durch elektrische Entladungen gebildet werden. Die Laserwirkung wird durch den Übergang vom $4p$ auf das $4s$ Niveau hervorgerufen. Die hierzu erforderliche Energie ist hoch, weil die Argonatome zuerst ionisiert und dann aus ihrem Grundzustand mit der Hauptquantenzahl 3 auf verschiedene $4p$ -Niveaus angeregt werden müssen.

Der Ar⁺-Ionenlaser erzeugt hauptsächlich zwei Laserlinien ($\lambda \approx 488$ nm und $\lambda \approx 514,5$ nm), von denen mit Hilfe eines Prismas im Laserresonator die zum optischen Pumpen des Farbstoffes Rhodamin 110 benötigte Wellenlänge bei ($\lambda \approx 514,5$ nm) selektiert wird.

4.3.2 Der Ringfarbstofflaser

Der Ringfarbstofflaser ist im Gegensatz zum Ar⁺-Ionenlaser kein linearer Resonator, sondern ein Ringresonator, der eine Doppel-Z-Anordnung besitzt. In einem Fokus (bis auf den Auskoppelspiegel sind alle Resonatorspiegel konkav) dieses Ringresonators kreuzt der Ar⁺-Ionenlaser-Pumpstrahl das Lasermedium, einen laminar fließenden Farbstoffstrahl, bei dem es sich um eine Lösung von Rhodamin 110 in Ethylenglykol handelt. Die relative hohe Viskosität des Lösungsmittels garantiert eine laminare Strömung auch bei hohen Fließgeschwindigkeiten. Durch die hohen Fließgeschwindigkeiten des Strahls verweilen die angeregten Farbstoffmoleküle kürzer im Resonatorbereich, als die Lebensdauer der Triplettzustände der Farbstoffmoleküle beträgt, wodurch das unerwünschte Triplettquenching unterdrückt wird. Durch die Stöße der Farbstoffmoleküle mit den Lösungsmittelmolekülen kommt es zu einer starken Verbreiterung des Fluoreszenzspektrums, so daß ein ausreichend großer Frequenzbereich für die Spektroskopie zur Verfügung steht.

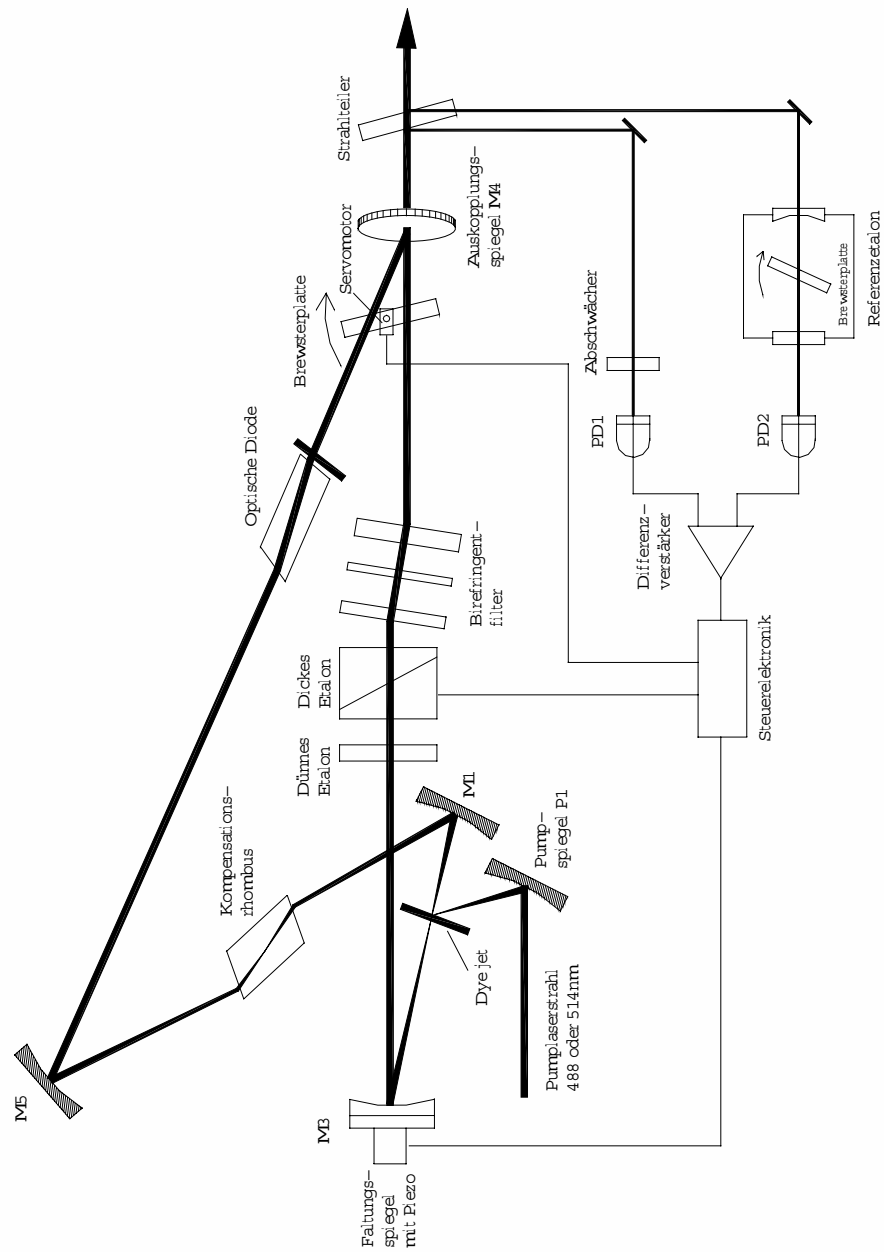


Abbildung 4.2: Schematischer Aufbau des Ringfarbstofflasers Coherent Ring-Dye 899

Das Fluoreszenzlicht läuft entlang der Doppel-Z-Anordnung im Resonator und durchtritt wieder den Farbstoffstrahl. Hierbei kommt es jetzt zu induzierter Fluoreszenz, die gleichphasige, kohärente Photonen gleicher Wellenlänge erzeugt. Es kommt zur Lichtverstärkung und der Laserbetrieb setzt ein. Ein Teil dieses umlaufenden Laserstrahls wird an einem teildurchlässigen Spiegel, dem "Auskoppelspiegel", aus dem Resonator ausgekoppelt.

Ein Vorteil eines Ringresonators ist, daß er keine stehende Welle, sondern eine "wandernde" Umlaufwelle des Fluoreszenzstrahls erzeugt. Dadurch wird das Lasermedium räumlich überall gleich depopuliert und das räumliche Lochbrennen des Lasermediums verhindert, was für den Monomodenbetrieb sehr wichtig ist, weil sich sonst zwischen den depopulierten "Löchern" weitere Moden stabilisieren. Damit die umlaufenden Lasermoden nicht in beide Richtungen des Ringresonators umlaufen, wodurch es zu destruktiven Interferenzen kommt, wird mit Hilfe einer optischen Diode eine Umlaufrichtung selektiert. Diese besteht aus einem Faradayrotator und einem optisch aktiven Quarzplättchen.

Weil der Farbstoff ein breites Emissionsspektrum hat, wird durch eine Reihe von Frequenzfiltern im Ringresonator mit zunehmend engeren Bandbreiten und überlagerten Zentralfrequenzen dieses Emissionsspektrum zum gewünschten Wellenlängenintervall eingeschränkt. Das erste Element dieses Filtersystems ist das Verstärkungsprofil des Laserfarbstoffes selbst. Die grobe Selektion der Wellenlänge geschieht mit Hilfe des Birefringent-Filters. Dieser hat die kleinste Finesse und den grössten freien Spektralbereich der verwendeten optischen Filter. Es handelt sich hierbei um einen Lyot-Filter, dessen Filterprinzip auf der Interferenz von polarisiertem Licht, welches durch einen doppeltbrechenden Kristall geschickt wird, beruht. Als weitere Filterelemente kommen ein "dünnes" Etalon und ein piezoabstimmbares "dickes" Etalon hinzu. Dies sind Fabry-Perot-Interferometer, deren Filterwirkung auf der Vielstrahlinterferenz an planparallelen Schichten beruht. Durch die Kombination dieser optischen Elemente kann man die spektrale Linienbreite der Resonatormode auf unter 500 kHz reduzieren. Weil man nur eine Resonatormode herausfiltern möchte, spricht man hier von einem "single-mode"-Betrieb des

Lasers. Hierbei handelt es sich um die TEM_{00} -Mode.

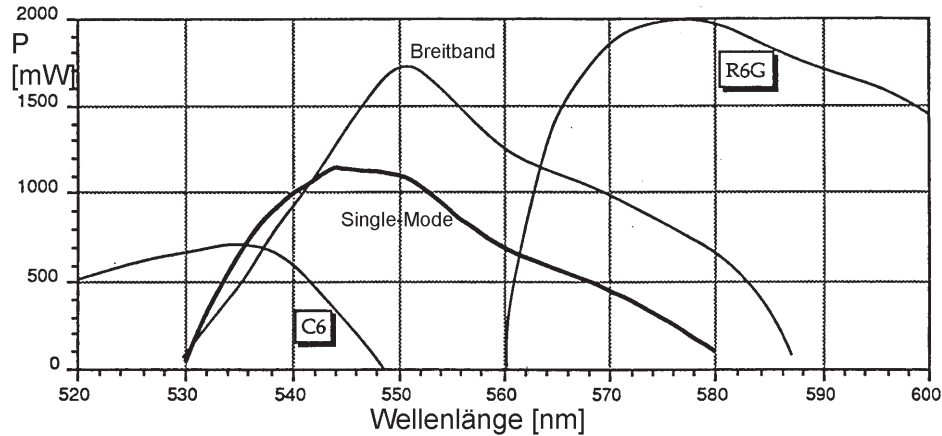


Abbildung 4.3: Leistungsprofil von Rhodamine 110 bei 6W Pumpleistung [108]

Durch das Drehen eines im Resonator angebrachten Kristalls wird die Resonatorlänge verändert. Dadurch ist es möglich, den Laser auf einer Mode über einen Spektralbereich von 30 GHz bei der Fundamentalwellenlänge durchzustimmen. Ein Teil des ausgekoppelten Laserlichtes wird durch ein temperaturstabilisiertes lineares Interferometer auf eine Photodiode, ein weiterer Teil auf eine andere Photodiode direkt abgelenkt. Aus der Änderung der Intensitätsdifferenzen der beiden Photodioden wird ein Fehlersignal erzeugt, durch welches im Ringresonator die Drehung der Galvoplate und der Piezokristall vom Spiegel M3 angepasst wird. Dadurch wird die Resonatorlänge konstant gehalten und der Laser läuft stabil auf einer Mode.

4.3.3 Bestimmung der absoluten Frequenz

Die absolute Frequenz des Lasers wird auf zwei Arten bestimmt. Zum einen wird ein Teil des Laserstrahls in einen Monochromator geleitet, mit dessen Hilfe die Frequenz auf ca. 10 Wellenzahlen genau bestimmt wird. Parallel dazu wird ein Iodabsorptionsspektrum aufgenommen, welches mit einem Referenzspektrum aus dem Iodatlas verglichen wird. Hierzu wird ein weiterer

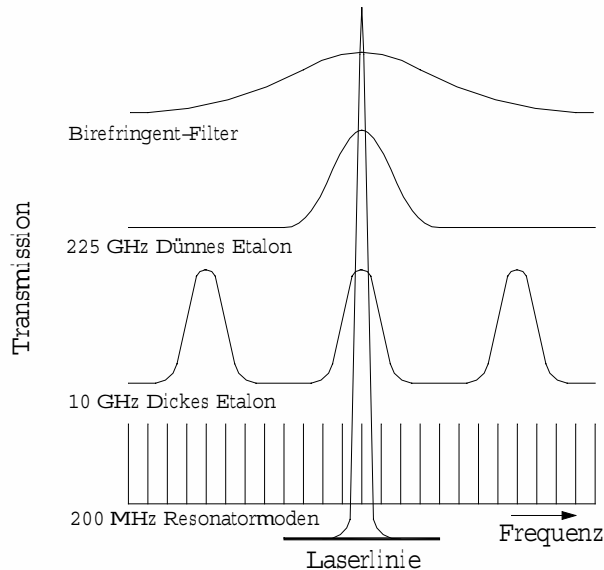


Abbildung 4.4: Filterelemente des Ringlasers

Teil des Lasers ausgekoppelt, durch eine evakuierte Ioddampfzelle geleitet und das transmittierte Licht mit einer Photodiode detektiert. Damit ist der zu scannende Bereich jetzt bis auf $0,1\text{cm}^{-1}$ genau bekannt.

4.3.4 Bestimmung der relativen Frequenz

Weil es zur Bestimmung der Rotationskonstanten notwendig ist, die genaue Lage der rovibronischen Übergänge zueinander zu kennen, wird parallel zum LIF-Spektrum noch ein Transmissionsspektrum eines quasioptischen Fabry-Perot Resonators aufgenommen. Dies ist notwendig, weil der zu scannende Frequenzbereich nicht zeitlich linear durchlaufen wird. Der Fabry-Perot Resonator ist nur für ganzzahlige Vielfache einer charakteristischen Wellenlänge durchlässig, so daß nur bei gewissen Wellenzahlen ein Transmissionspeak entsteht. Anhand dieser Marker kann anschliessend mit Hilfe der Software *KRot* das eigentliche LIF-Spektrum absolut linearisiert

werden.

4.3.5 Der Frequenzverdoppler

Das aus dem Ringfarbstofflaser austretende Licht wird in einen externen Frequenzverdoppler für Einzelfrequenz-CW-Laser eingekoppelt. Hierbei handelt es sich um das Modell "Wavetrain" der Firma Spectra Physics, welcher ein nach dem "DeltaConcept" aufgebauter Ringresonator ist. Der Aufbau ist in Abbildung 4.5 schematisch dargestellt. Zunächst wird durch eine Fresnel-Rhomb (FR) die Polarisationssebene des einfallenden Laserstrahls um 90° parallel zur Tischebene gedreht. Danach durchläuft er die Phasenmodulatoreinheit (PMA) welche aus 2 elektro-optischen KD*P-Kristallen besteht, die durch einen frequenzgebenden Quarzkristall und eine Steuerelektronik angesteuert werden. Eine schnelle Photodiode detektiert die Phasenmodulation und gibt das Signal an die Stabilisierungselektronik weiter. Anschließend gelangt der modulierte Laserstrahl über die beiden Spiegel BM1 und BM2 in den deltaförmigen-Ringresonator, welcher aus Staubschutzgründen abgekapselt ist. Mit Hilfe der beiden Linsen L1 und L2 wird der Fokus des Laserstrahls genau in den Verdopplungskristall X gelegt. Der deltaförmige-Ringresonator besteht aus 2 Spiegeln und einem piezogelagertem Prisma, dessen Oberfläche genau im Brewsterwinkel zum ein- und ausfallenden Laserstrahl steht. Zwischen den 2 Spiegeln (Ein- und Auskoppelspiegel) liegt der Verdopplungskristall im Strahlengang. Hierbei handelt es sich um einen BBO-Kristall, der beidseitig im Brewsterwinkel für den Frequenzbereich geschnitten ist. Dies hat im Vergleich zu einem Doppel-Z-Resonator den Vorteil, daß es wesentlich weniger Verluste im Resonator gibt, da alle optischen Elemente im Brewsterwinkel zum Strahlengang stehen. Die Resonatorlänge kann nun über das piezogelagerte Prisma variiert werden. Eine aktive Resonatorstabilisierung ermöglicht nun die Frequenzverdopplung der eingekoppelten Mode.

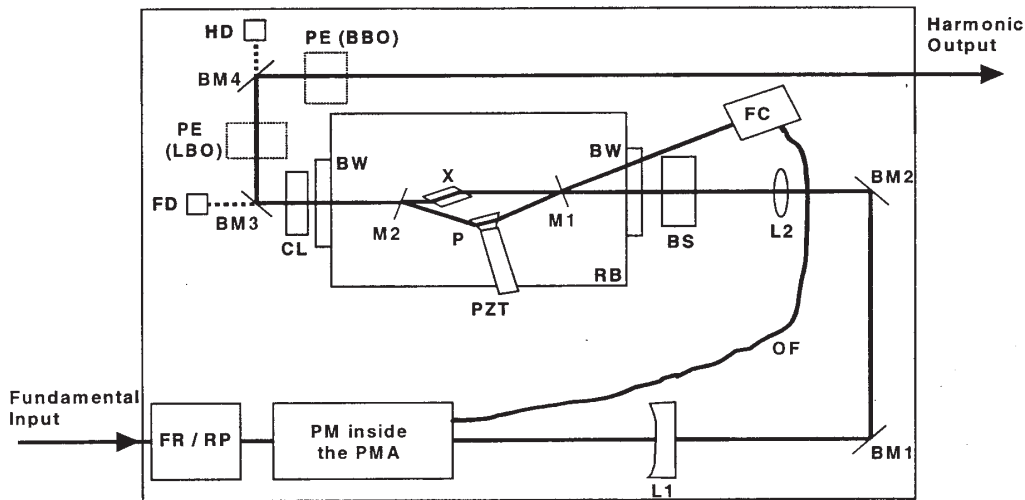


Abbildung 4.5: Schematischer Aufbau des Frequenzverdopplers [107]

4.3.5.1 Aktive Resonator Stabilisierung

Es gibt zwei favorisierende Methoden, das Korrektursignal für den Piezovortrieb des Prismas zu generieren. Zum einen die Stabilisierung nach der Hänsch-Couillaud Methode [34] und die vom Wavetrain verwendete Pound-Drever Methode [35], welche besser geeignet ist, wenn ein Laser in einem weiten Spektralbereich verdoppelt werden soll.

Bevor der Fundamental-Laserstrahl in den Ringresonator tritt, passt er einen elektro-optischen Phasenmodulator, der dafür sorgt, daß Seitenbanden mit einer Frequenz von 80 MHz auf das Spektrum des Fundamental-Lasers überlagert werden. Der Teil des Fundamental-Laserstrahls, der vom Resonator-Einkoppelspiegel M1 reflektiert wird, und die aus dem Resonator durch den Einkoppelspiegel M1 austretende Welle interferieren miteinander. Die Überlagerung beider Wellen, welche mit einer phasensensitiven Photodiode detektiert wird, trägt ein Regelsignal für das piezogelagerte Prisma. Da der Ringresonator wie ein High-Finesse-Interferometerfilter fungiert, dessen Linienbreite wesentlich schmäler ist als die Frequenzverschiebung der Seitenbanden, ist der Laserstrahl, der den Ringresonator verläßt, frei von den aufmodulierten Seitenbanden.

4.3.5.2 Frequenzverdopplung

Bei der Frequenzverdopplung handelt es sich um ein Phänomen der nichtlinearen Optik. Eine elektromagnetische Welle

$$E = E_0 \cdot \cos(\omega t) \quad (4.1)$$

die auf ein dielektrisches Medium trifft, induziert in den Atomen des Mediums durch Ladungsverschiebung elektrische Dipolmomente $p(E)$. Die dielektrische Polarisation $P(E)$ ist deren Vektorsumme pro Volumeneinheit, welche sich als Potenzreihe der elektrischen Feldstärke E entwickeln lässt, mit $\chi^{(i)}$ als Suszeptibilität i -ter Ordnung:

$$P(E) = \epsilon_0 (\chi^{(1)} E + \chi^{(2)} E^2 + \chi^{(3)} E^3 + \dots) \quad (4.2)$$

Für die Frequenzverdopplung in anisotropen Medien ist der zweite Summand der die quadratische Nichtlinearität beschreibt, zuständig:

$$P^{(2)} = \epsilon_0 \chi^{(2)} E^2 \quad (4.3)$$

Durch Einsetzen von 4.1 in 4.3 ergibt sich mit dem Additionstheorem $\cos^2 x = \frac{1}{2}(1 + \cos 2x)$ die folgende Gleichung:

$$P^{(2)} = \frac{1}{2} \epsilon_0 \chi^{(2)} E_0^2 + \frac{1}{2} \epsilon_0 \chi^{(2)} E_0^2 \cos 2\omega t \quad (4.4)$$

Durch die von der Primärwelle angeregten Dipole wird also neben der Grundfrequenz auch eine elektromagnetische Strahlung der Frequenz $2\omega = 2\pi \cdot 2\nu$ erzeugt, die allerdings viel schwächer ist als die Strahlung mit der Grundfrequenz.

Damit es zu einer konstruktiven Interferenz aller Teilwellen mit der Frequenz 2ω kommt, müssen die Grund- und Oberwelle im nichtlinearen Medium dieselbe Phasengeschwindigkeit haben. In einem anisotropen Medium ist die Phasengeschwindigkeit abhängig von der Richtung relativ zur optischen Achse des Kristalls. Durch Drehen oder Aufheizen des Kristalls kann nun eine Phasenanpassung von Grund- und Oberwelle erreicht werden.

Die Intensität der Oberwelle $I_{2\omega}$ ist proportional zum Quadrat der Intensität der Grundwelle:

$$I_{2\omega} \propto I_{\omega}^2 = \left(\frac{P}{A}\right)^2 \quad (4.5)$$

Durch hohe Eingangsleistung P der Grundwelle und durch Fokussieren des Lasers auf eine möglichst kleine Fläche A läßt sich also die Ausgangsleistung des Frequenzverdopplers steigern.

4.3.6 Strahlenanpassungsoptik

Das UV-Licht besitzt nach dem Austritt aus dem Frequenzverdoppler eine große horizontale und vertikale Divergenz. Diese wird mit Hilfe einer Sammellinse ausgeglichen. Die Sammellinse wird so im Strahlengang plaziert, daß der Fokus des frequenzverdoppelten Lichtes in der Molekularstrahlapparatur liegt.

4.4 Die Molekularstrahlapparatur

Die Molekularstrahlapparatur ist in einem gesonderten Raum aufgebaut, damit die Vibrationen der Vakuumpumpen nicht die Aufbauten im Laserlabor beeinträchtigen. Die Vibrationen könnten sonst die eingestellten Resonatorlängen im Ringfarbstofflaser und im Frequenzverdoppler empfindlich stören, wenn die Regeltechnik sich nicht schnell genug darauf einstellen kann. Somit kommt es zu einer Unterbrechung des Laserbetriebs oder zu “mode-hops”.

4.4.1 Molekularstrahlen

Die Verwendung eines Molekularstrahls im Vergleich zu anderen Probedzufuhren hat den Vorteil, daß man die Probemoleküle bei sehr niedrigen Translations-, Rotations- und Schwingungstemperaturen untersuchen kann. Es herrschen nahezu stossfreie Bedingungen und es kommt kaum zu unerwünschten Wechselwirkungen mit anderen, nicht zur Probe gehörenden Molekülen. Des weiteren besteht die Möglichkeit, Addukte mit geringen Bindungsenergien, die bei Raumtemperatur nicht stabil sind, zu untersuchen (z.B. schwach gebundene Cluster).

Eine Expansion in ein Vakuum wird im allgemeinen als Düsenstrahl (engl.: free jet) bezeichnet. Je nach dessen Geschwindigkeit relativ zur lokalen Schallgeschwindigkeit, spricht man von Überschalldüsenstrahlen (engl.: supersonic jet). Ein Überschalldüsenstrahl bildet sich aus, wenn man ein Gas durch eine kleine Öffnung in ein Vakuum expandiert. Dabei muss die Druckdifferenz so hoch sein, daß die mittlere freie Weglänge der Molekel in der Expansionsöffnung sehr viel kleiner als der Durchmesser dieser Öffnung ist. Dadurch kommt es zu vielen Stößen zwischen schnelleren und langsameren Molekülen im Strahl, und die schnelleren Moleküle geben einen Teil ihrer kinetischen Energie an die langsameren Moleküle ab. Dies führt zu einer starken Einingung der Geschwindigkeitsverteilung im Überschalldüsenjet, im Vergleich zu einem effusiven Molekularstrahl (dessen Ausbreitungsgeschwindigkeit unter

der lokalen Schallgeschwindigkeit liegt). Für die Geschwindigkeitsverteilung der Molekel im Molekularstrahl ergibt sich das folgende Gesetz [23]:

$$N(v) = N_r \frac{mv^2}{2kT} \exp\left(-\frac{m(v_z - u)^2}{2kT_2}\right) \quad (4.6)$$

Die Einengung der Geschwindigkeitsverteilung wird durch die Temperaturdifferenz $T_2 \gg T_1$ der isentropischen Expansion hervorgerufen, weil hierbei die innere Energie der Moleküle in kinetische Energie nur in Vorwärtsrichtung umgewandelt wird.

4.4.2 Aufbau der Molekularstrahlapparatur

Die Molekularstrahlapparatur ist eine Vakuumapparatur, die in die drei Bereiche Quellkammer, Pufferkammer und Messkammer aufgeteilt werden kann. Diese Kammern sind jeweils durch Skimmer miteinander verbunden. Die Quellkammer dient der Probenzufuhr. Hier wird die Probe mit dem Trägergas über ein beheizbares Probengefäß durch eine Düse in die Apparatur expandiert. Die Probe kann gesondert, ohne die Kammer zu öffnen, von außen im Gasgegenstrom befüllt werden. Das Probengefäß, der weitere Weg zur Düse und die Düse selbst sind mittels einer Widerstandheizung jeweils getrennt beheizbar (bis 200°C an der Düse). Es muss ein positiver Temperaturgradient zur Düse hin eingehalten werden, um ein Auskondensieren der untersuchten Substanzen an der Düse zu verhindern. Die Quellkammer selbst wird mit einer 8000 l/s Öldiffusionspumpe (Leybold DI 8000), welche von einer 250 m³/h Wälzkolbenpumpe vorevakuiert wird, bis zu einem Vakuum von ca. 10⁻⁴hPa evakuiert. Der Molekularstrahl, der mit Überschallgeschwindigkeit durch die Düse in das Vakuum expandiert, kühlt sich hierbei auf Grund des adiabatischen Effektes stark ab, wodurch eine absolute Probentemperatur von wenigen Kelvin (ca. 3 K) resultiert. In der Quellkammer trifft der Molekularstrahl beim Durchtritt in die Pufferkammer auf einen Skimmer, der den zentralen Teil des Molekularstrahls herausschneidet. Dies bewirkt, daß

die Probenmoleküle am Messort eine möglichst geringe Querkomponente der Geschwindigkeit (parallel zum einfallenden Laserstrahl) haben. Dadurch soll die Dopplerverbreiterung der Fluoreszenzsignale vermieden werden.

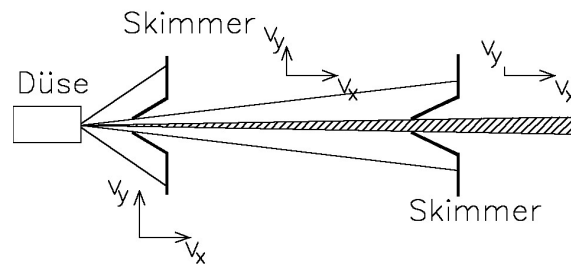


Abbildung 4.6: Wirkungsweise eines Skimmers

Der Druck in der Pufferkammer beträgt ca. 10^{-6} hPa. Diese wird mittels einer 400 l/s Turbomolekularpumpe (Leybold Turbovac 361) evakuiert. In der Pufferkammer wird der Molekularstrahl durch einen weiteren Skimmer geleitet, um die besagte Querkomponente der Molekularstrahlgeschwindigkeit weiter zu verringern.

Die Messkammer wird mit einer 400 l/s Turbomolekularpumpe und einer mit flüssigem Stickstoff beschickten Kugeltiefkühlfalle auf einen Druck von ca. 10^{-7} hPa gebracht. In ihr kreuzt der Molekularstrahl nun senkrecht den Laserstrahl. An diesem Kreuzpunkt hat der Molekularstrahl einen Durchmesser von etwa 2,5 mm. Die Strahlenanpassungsoptik des Laserlabors muss so justiert werden, daß der Laserstrahl den Molekularstrahl mit einem möglichst großen Querschnitt trifft.

Hinter der Messkammer ist noch ein Quadrupolmassenspektrometer installiert, welches zum einen der Justage des Molekularstrahls und zum Anderen zur Bestimmung der Teilchen-/Clustergröße der Molekel im Molekularstrahl dient.

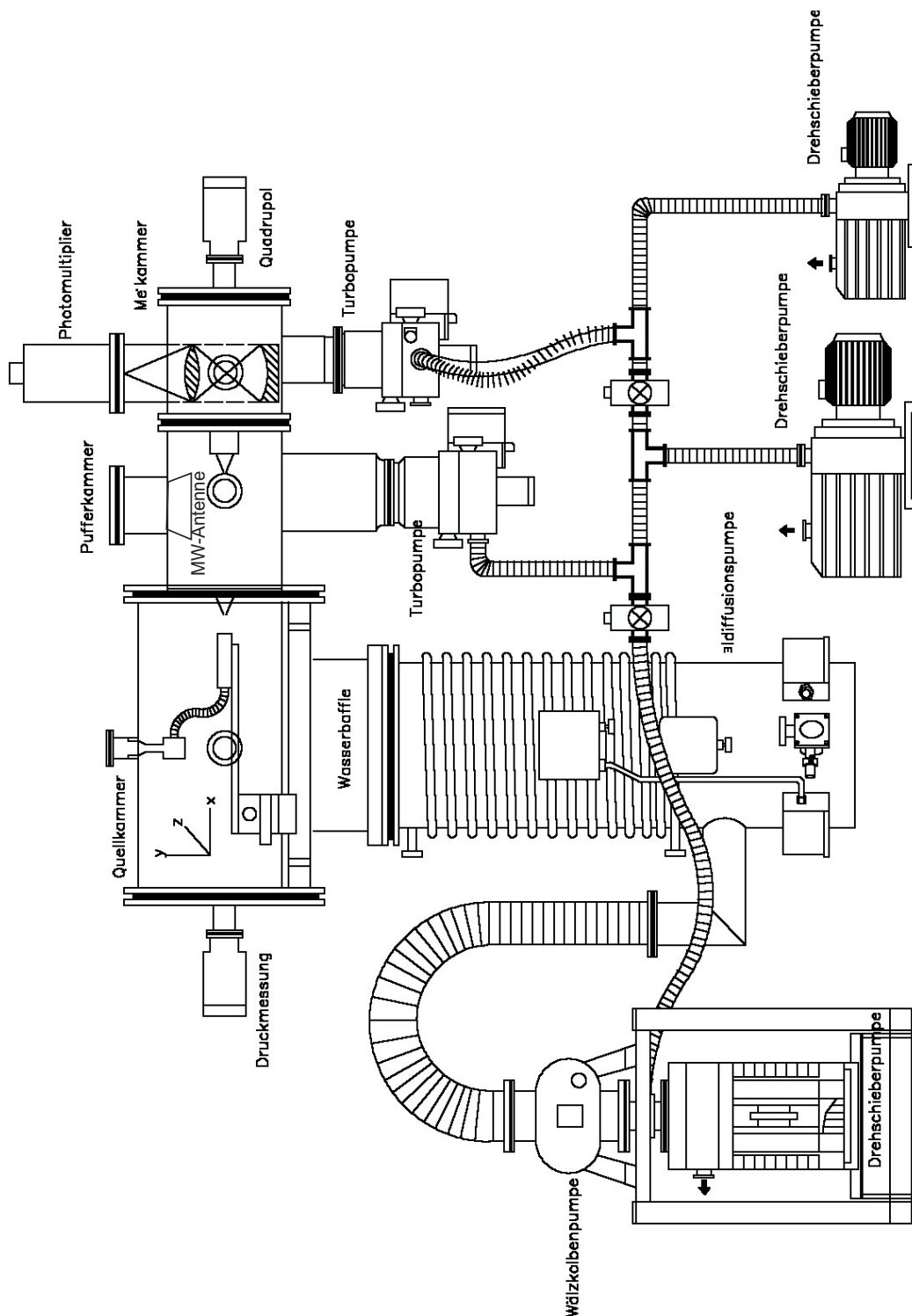


Abbildung 4.7: Schematischer Aufbau der Molekularstrahlapparatur

Das Vorvakuum wird durch 3 parallel geschaltete Drehschieberpumpen (Alcatel 2063CP+, Leybold D65B, Leybold D40B) erzeugt.

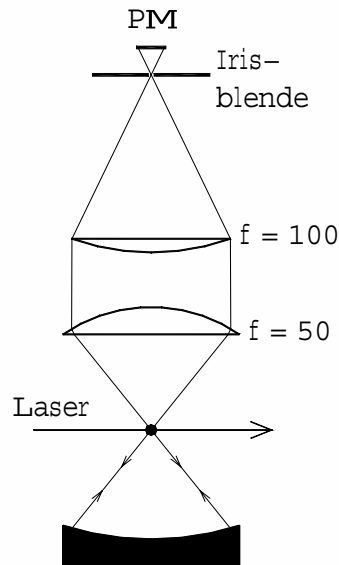


Abbildung 4.8: Abbildungsoptik in der Molekularstrahlapparatur

Senkrecht zur Ebene Laser/Molekularstrahl wird das Fluoreszenzlicht mit einem UV-empfindlichen Photomultiplier nachgewiesen. Um das Fluoreszenzlicht möglichst effektiv zu sammeln, steht der Kreuzpunkt im Fokus eines konkaven Spiegels und im Fokus einer auf der gegenüberliegenden Seite befindlichen Sammellinse. Das parallele Fluoreszenzlicht wird mit einer weiteren Sammellinse auf eine Irisblende fokussiert, hinter der sich der Photomultiplier befindet. Durch das Verkleinern der Blendenöffnung lassen sich die Randbereiche der Fluoreszenz ausblenden, was zu einer weiteren Verringerung der Dopplerbreite führt. Der Photomultiplier wird mit einem Peltierelement auf -30°C gekühlt, um das Dunkelrauschen zu minimieren.

Die Datenerfassung geschieht mit Hilfe des Programms *KHiDaq* von Jochen Küpper [13] und Marcel Böhm [42], welches in der Lage ist, das Fluoreszenzspektrum, das Iodabsorptionsspektrum, das Etalon-Signal und ein weiteres Signal für die Leistung der ultravioletten Laserstrahlung simultan aufzunehmen. Gleichzeitig ist über das Programm die Kontrolle

der verschiedenen Drücke in der Molekularstrahlapparatur möglich.

4.5 Einkopplung der Mikrowelle

Die für MW-UV Doppelresonanz notwendige Mikrowellenstrahlung wird in der zweiten Kammer der Molekularstrahlapparatur (Pufferkammer) eingekoppelt. Das Hochfrequenzsignal wird mit Hilfe eines CW-Frequenzgenerators (Hewlett Packard 83711B) erzeugt. Dieser ist über einen Bereich von 1-20 GHz durchstimmbar und kann frequenzmoduliert werden. Von hier wird das Hochfrequenzsignal über Sucoflexkabel in einen PIN-Dioden-Schalter (General Microwave Switch M862a) geleitet. Dieser ermöglicht eine Abschwächung des HF-Signals um -90 dBm. Er kann mit einer Frequenz von bis zu 1000 Hz angesprochen werden und ermöglicht so die Amplituden-Modulation des HF-Signals, welches von hier durch eine Vakuumdurchführung der Firma Caburn in das Innere der Molekularstrahlapparatur geleitet wird. Hier wird das HF-Signal in eine MW-Horn-Antenne der Firma Q-Par Angus eingekoppelt, welche die entsprechende Mikrowellenstrahlung in Richtung Molekularstrahl sendet. Die Horn-Antenne hat den Vorteil, die Mikrowellenstrahlung gerichtet zu entsenden und verfügt trotz ihrer geringen Größe über den breiten Frequenzbereich von 1,5-18 GHz einen hohen Gain von 3-12 dBi. Die hierbei eingekoppelte MW-Leistung beträgt etwa 10 mW und führt zu einer vollständigen Sättigung des oberen Zustandes des angeregten Rotationsübergangs.

4.6 Datenerfassung und Steuerung

Die Fluoreszenz wird mit Hilfe eines UV-empfindlichen Photomultiplier (Modell Thorn EMI FACTEBC2), der mit Hilfe eines Peltierelementes auf -30° gekühlt wird, nachgewiesen. Sein analoges Ausgangssignal wird verstärkt und von einem Photonenzähler aufgenommen (Modell Stanford Research

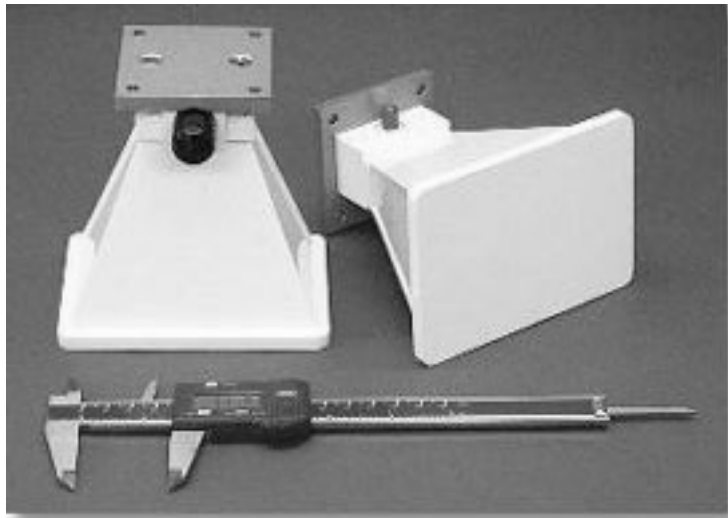


Abbildung 4.9: Foto der Mikrowellen-Hornantenne [109]

Systems SR400). Ein Meßrechnersystem (AMD-Athlon-XP 2400 Prozessor, 512 MB DDR-RAM, PCI-DAS1602/16-Datenerfassungskarte, GPIB-300K-Datenerfassungskarte) ist für die zentrale Steuerung des Experiments zuständig. Er wird mit dem Linux-Echtzeitbetriebssystem RTAI betrieben, wobei das Programm *KHiDaq* die Meßdatensammlung und Ansteuerung der einzelnen Geräte übernimmt [13][42]. Über die serielle Schnittstelle (RS-232C) wird der Photonen-zähler angesprochen und ausgelesen. Die UV-Leistung, das Iodabsorptionsspektrum und die Etalonmarker werden von Photodioden aufgenommen und nach einer Strom-Spannungs-Konversion an die PCI-DAS1602/16-Datenerfassungskarte weitergegeben. Diese Karte gibt das analoge Triggersignal für den Ring-Dye-Laser an dessen Steuereinheit weiter, wenn ein Scan mit externem Frequenzvorschub gemacht wird. Über die GPIB-300 werden die Steuersignale (Frequenz, Abschwächung) an den Hewlett Packard 83711B CW-Frequenzgenerator weitergeleitet. Sie gibt auch für den Fall einer MW-UV-Doppelresonanzmessung die Regelsignale (Steuerfrequenz) für den Pin-Dioden-Schalter und den Lock-In-Verstärker vor. Hierbei wird das analoge Signal des Photomultipliers zusätzlich zum Photonen-zähler auch in den Lock-In-Verstärker geleitet. Treten nun Signale auf, die mit derselben Frequenz moduliert sind, wie der Pin-Dioden-Schalter

angesteuert wird, so werden diese Signale vom Lock-In-Verstärker verstärkt und nach einer Strom-Spannungs-Konversion an die PCI-DAS1602/16-Datenerfassungskarte weitergegeben.

Kapitel 5

Ergebnisse

5.1 Phenol

Elektronische Anregung eines aromatischen Moleküls geht immer mit einer Änderung der Geometrie einher, was die Veränderung der elektronischen Umgebung widerspiegelt. In den meisten Fällen ist der am tiefsten liegende elektronische Übergang ein $\pi^* \leftarrow \pi$ -Übergang. Dies bewirkt eine Lockerung der Bindungsanordnung im angeregten aromatischen System und somit eine Expansion des aromatischen Rings im angeregten Zustand. Im Fall eines substituierten Aromaten muß der elektronische Einfluß des Substituenten bedacht werden. Da die Substituenten einen großen Einfluß auf die Reaktivität des Aromaten haben, ist die Aufklärung der Struktur im elektronisch angeregten Aromaten ein guter Zugang zu seinem dynamischen Verhalten.

In den letzten Jahren haben wasserstoffbrückengebundene Cluster des Phenols mit verschiedenen Lösungsmitteln (Wasser, Alkohole, Amine) ein zunehmendes Interesse gefunden. Die Aufklärung der Struktur eines solchen Aggregats aus den Rotationskonstanten setzt eine sehr gute Kenntnis der Struktur des Monomers voraus. Cvitas et al. haben die Strukturänderung bei elektronischer Anregung von mono- und disubstituierten Benzolen durch

die Rotationsbandenkontur elektronischer Spektren bestimmt [74][75][76][77]. Für Phenol haben Christoffersen et al. eine Verkürzung der C-O-Bindung um 4,4 pm und ein Öffnen des Winkels $C_6C_1C_2$ um $3,7^\circ$ berechnet [78]. Humphrey und Pratt haben die Strukturänderung bei elektronischer Anregung von Hydrochinon mit Hilfe von rotationsaufgelöster LIF-Spektroskopie von drei Isotopomeren bestimmt und eine chinoide Struktur für den S_1 -Zustand vorgeschlagen.

Für eine Vielzahl von isolierten Molekülen wurde die Struktur für den elektronischen Grundzustand (meist die r_s -Struktur) durch Untersuchungen mit MW-Spektroskopie an isotopisch substituierten Spezies bestimmt. Aufgrund der hohen Auflösung der MW-Spektroskopie kann die in der Natur vorkommende Isotopenverteilung mit ausgenutzt werden und es müssen nur wenige rein isotopisch substituierte Spezies untersucht werden. Leider bietet die hochauflösende UV-Spektroskopie nicht eine solche Auflösung, daher müssen teure isotopisch substituierte Spezies gekauft oder sehr aufwendig im Labor synthetisiert werden. Daher gibt es bisher nur wenige Untersuchungen an elektronisch angeregten Aromaten.

Die komplette r_s -Struktur des Phenols für den elektronischen Grundzustand wurde mit Hilfe der Kraitchman-Gleichungen und der Rotationskonstanten aus MW-Spektren [27] bestimmt. Die Rotationskonstanten für den S_1 -Zustand vom h_6 -Phenol wurden von Berden et al. [81], die fürs [7-D]Phenol von Helm und Neusser bestimmt [80].

In dieser Arbeit wurde die Struktur für den S_1 -Zustand des Phenols mit Hilfe der durch HRLIF bestimmten Rotationskonstanten für vierzehn Isotopomere des Phenols bestimmt. Dabei wurden verschiedene Modelle für den Zusammenhang zwischen den beobachteten Rotationskonstanten und denen des theoretischen Gleichgewichtszustandes verwendet. Die bisher untersuchten zwei Isotopomere wurden neu untersucht, um unabhängig von verschiedenen, bei der Auswertung benutzten Hamilton-Operatoren zu sein.

5.1.1 Experimentelle Details

Das h_6 -Phenol (99,5%) wurde bei Riedel de Haen gekauft und ohne weitere Reinigung verwendet. Das [7-D]Phenol wurde aus h_6 -Phenol durch dreimaliges Rückflußkochen mit D_2O (Merck, isotopische Reinheit $> 98,8\%$) mit jeweiligem anschließendem Trocknen hergestellt. Die hiermit erreichte isotopische Reinheit war über 95%. Das d_6 -Phenol (isotopische Reinheit $> 99\%$) wurde bei Chemotrade gekauft und ohne weitere Reinigung verwendet. Das [^{18}O]Phenol wurde nach der Vorschrift von Winkel et al. [25] von A. Westphal hergestellt. Dazu wurde 4-Nitro-Phenol mit $H_2^{18}O$ in Gegenwart von *t*-Butanol zum markierten 4-Nitro-[^{18}O]Phenol umgesetzt. Dieses wurde zu Amino-Phenol reduziert, diazotiert und anschließend die Diazogruppe mit hypophosphoriger Säure durch Wasserstoff ersetzt. Die Isotopenreinheit betrug nur ca. 60%. Dies führt im HRLIF-Experiment zu einer Überlagerung mit dem Spektrum von [^{16}O]Phenol. [7-D][^{18}O]Phenol wurde aus [^{18}O]Phenol durch einmaliges Rückflußkochen mit D_2O hergestellt. [$1-^{13}C$]Phenol (isotopische Reinheit $> 99\%$) wurde bei Isotec gekauft und ohne weitere Aufarbeitung verwendet. [$1-^{13}C$][7-D]Phenol wurde aus [$1-^{13}C$]Phenol durch einmaliges Rückflußkochen mit D_2O und anschließendem Trocknen hergestellt. Das [2-D][7-D]Phenol, [3-D][7-D]Phenol und [4-D][7-D]Phenol wurden nach der Vorschrift von Pederson und Larsen [26] hergestellt. Hierzu wird das entsprechende Brom-Phenol mit *n*-Butyl-Lithium in THF bei $-78^\circ C$ umgesetzt und anschließend mit D_2O hydrolysiert. Das [4-D]Phenol wurde durch Rückflußkochen mit H_2O aus [7-D][4-D]Phenol hergestellt. Das [2-D]Phenol wurde durch Rückflußkochen mit H_2O aus [2-D][7-D]Phenol hergestellt. Die Isotopomere wurden auf $120^\circ C$ in der Probenkammer erhitzt und mit einem Druck von 600 mbar ins Vakuum expandiert. Als Trägergas wurde Argon genommen.

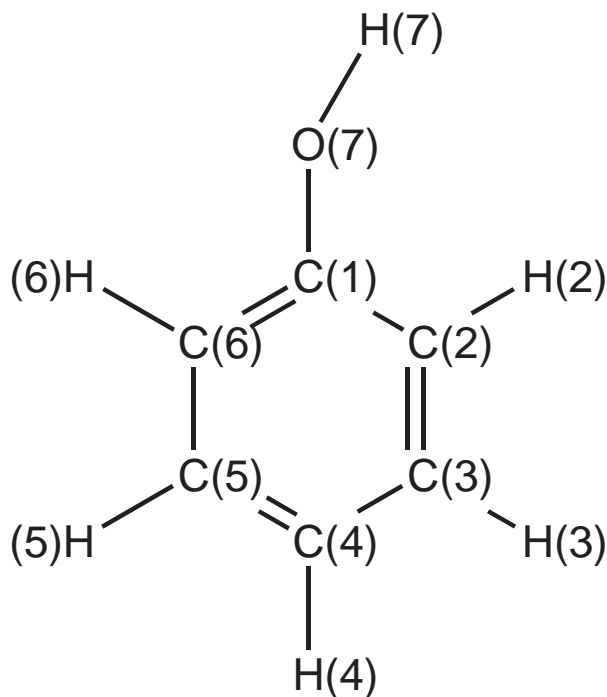


Abbildung 5.1: Atomnummerierung im Phenol

5.1.2 Ergebnisse

Die interne Rotation der Hydroxyl-Gruppe bewirkt, daß die (2-3)- und die (5-6)- Seite des Moleküls nicht zu unterscheiden sind. Deshalb kann Phenol als Molekül der molekularen Symmetriegruppe G_4 beschrieben werden. Dies gilt auch für alle Isotopomere, die in den Positionen 1 oder 4, oder die symmetrisch ringsubstituiert sind (2 und 6, 3 und 5, oder die Kombination davon). Die einfach ringdeutერიerten Isotopomere, mit Ausnahme vom [4-D]Phenol, existieren in zwei unterschiedlichen Konformeren mit unterschiedlichen Energien und können mit *cis* und *trans*, hinsichtlich der Orientierung der Hydroxyl-Gruppe in Bezug auf die substituierte Position, bezeichnet werden. Sie werden zur molekularen Symmetriegruppe G_2 zugeordnet.

Die rovibronischen Spektren der elektronischen Ursprünge ($\tilde{A}^1B_2 \leftarrow \tilde{X}^1A_1$ für G_4 und $\tilde{A}^1A' \leftarrow \tilde{X}^1A'$ für G_2) aller 14 isotopomer substituierten Phenole, die in dieser Arbeit untersucht wurden, sind in den Abbildungen 5.2, 5.3

und 5.4 zu sehen. Alle rovibronischen Spektren zeigen eine ausgeprägte Q-Lücke und können als b-Typ Banden eingestuft werden. Die rovibronischen Spektren aller 14 Isotopomere sind zueinander verschoben. Beim ersten Blick auf die Spektren können sie bezüglich ihrer Linienbreite einzelner rovibronischer Linien grob in zwei Klassen eingeteilt werden. Die Linien aller [7-H] Spezies sind beträchtlich breiter als die der [7-D] Spezies. Dies kann der kürzeren Lebensdauer und dem nur teilweise aufgelösten Torsionssplitting der [7-H] Isotopomere zugeschrieben werden. Beides wird später noch angesprochen.

Drei der rovibronischen Spektren aus den Abbildungen 5.2 und 5.3 sind zusammengesetzt aus überlappenden Banden, die auf den unterschiedlichen Isotopomeren $[^{18}\text{O}]\text{Phenol}$ / $[^{16}\text{O}]\text{Phenol}$, $[^{18}\text{O}][7\text{-D}]\text{Phenol}$ / $[^{16}\text{O}][7\text{-D}]\text{Phenol}$ und $[3\text{-D}][7\text{-D}]\text{Phenol}$ / $[5\text{-D}][7\text{-D}]\text{Phenol}$ beruhen. Im Fall von $[^{18}\text{O}]\text{Phenol}$ ergab die chemische Synthese eine Mischung aus $[^{18}\text{O}]\text{Phenol}$ und $[^{16}\text{O}]\text{Phenol}$ mit einer isotopischen Reinheit von nur 60% für das $[^{18}\text{O}]$ Isotopomer. Da die elektronischen Ursprünge von $[^{18}\text{O}]\text{Phenol}$ und $[^{16}\text{O}]\text{Phenol}$ nur um $0,1\text{cm}^{-1}$ verschoben sind, überlappen ihre rovibronischen Banden. Die Frequenz-Achse im Spektrum von $[^{18}\text{O}]\text{Phenol}$ und $[^{16}\text{O}]\text{Phenol}$ bezieht sich auf das $[^{18}\text{O}]\text{Phenol}$. Der komplette Überlap des vibronischen Ursprungs und die breiten Spektrallinien, die durch die kurze Lebensdauer und das un-aufgelöste Torsionssplitting resultieren, machen die Identifikation einzelner rovibronischen Linien schwierig. In Abbildung 5.5 kann man den zentralen Teil des Spektrums in der Region der Q-Lücke der b-Typ Spektren mit dem Beitrag beider Isotopomere zusammen mit einem Fit für beide Spektren sehen. Der Vergleich des Summenspektrums mit den Spektren der individuellen Fits zeigt, daß einige Linien komplett überlappen. Daher ist die Anzahl der Linien die für den Fit des $[^{18}\text{O}]\text{Phenol}$ verwendet werden konnte wesentlich kleiner als bei den anderen Isotopomeren. Die relativ große Unsicherheit der fürs $[^{18}\text{O}]\text{Phenol}$ erhaltenen Rotationskonstanten beeinflusst die Genauigkeit bei der Bestimmung der Gesamtstruktur nicht, da hier auch die Kovarianzmatrizen der Einzelfits mit einbezogen werden. Dadurch haben Rotationskonstanten mit einer geringeren Genauigkeit eine kleinere Wichtung im Fit

für die Gesamtstruktur.

Die überlappenden rovibronischen Spektren von $[^{16}\text{O}][7\text{-D}]\text{Phenol}$ und $[^{18}\text{O}][7\text{-D}]\text{Phenol}$ haben sogar eine noch kleinere Spektralverschiebung der Ursprünge als die undeuterten Spezies. Die relative Frequenzachse in ihrem Spektrum bezieht sich auf das $[^{18}\text{O}][7\text{-D}]\text{Phenol}$ -Isotopomer. Aufgrund der geringeren Linienbreite der OD-Isotopomere war es trotzdem möglich mehr einzelne Linien zuzuordnen als beim $[^{18}\text{O}]\text{Phenol}$. Daher ist die Genauigkeit der Rotationskonstanten in diesem Fall besser als beim $[^{18}\text{O}]\text{Phenol}$.

Das dritte Spektrum, welches zwei überlappende Ursprünge zeigt, ist das von $[3\text{-D}][7\text{-D}]\text{Phenol}$ und $[5\text{-D}][7\text{-D}]\text{Phenol}$. Der Unterschied zwischen den beiden Ursprüngen beträgt gerade einmal $0,5\text{ cm}^{-1}$. Daher ist hier auch auf den ersten Blick keine Q-Lücke zu sehen. Unter den experimentellen Bedingungen der Synthese tauschen sich diese beiden Isotopomere ständig aus, so daß sie nicht isoliert werden können. Trotzdem konnte das Spektrum direkt ausgewertet werden, indem man mit dem überlappenden Spektrum eine Autokorrelation macht. Das Autokorrelationsspektrum enthält zwei große Peaks, deren Abstand direkt die Spektralverschiebung der beiden Ursprünge von $[3\text{-D}][7\text{-D}]\text{Phenol}$ und $[5\text{-D}][7\text{-D}]\text{Phenol}$ ergibt. Mit dieser zusätzlichen Information konnten die Spektren separiert und leicht zugeordnet werden.

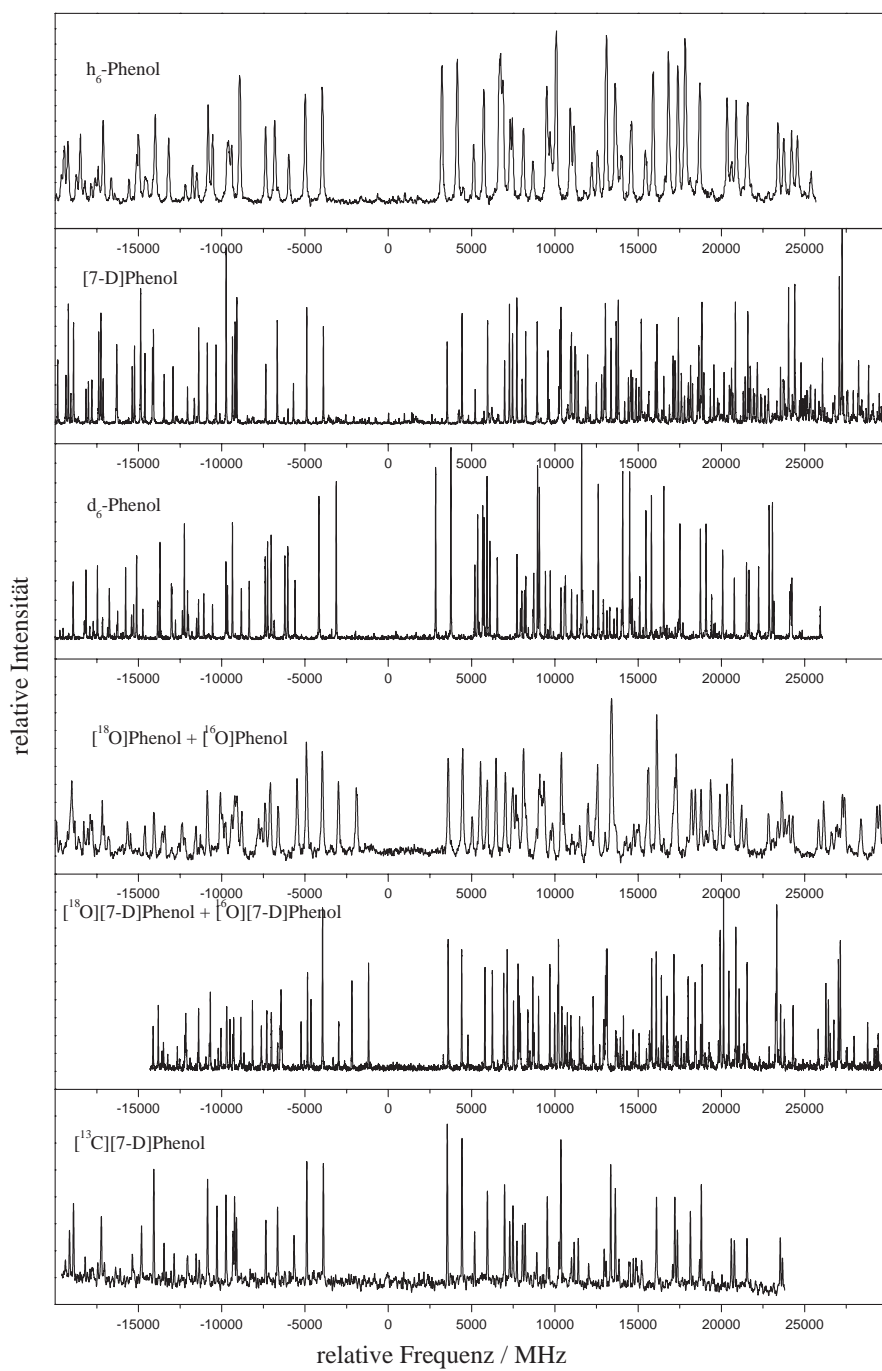


Abbildung 5.2: HRLIF-Spektren von Phenol

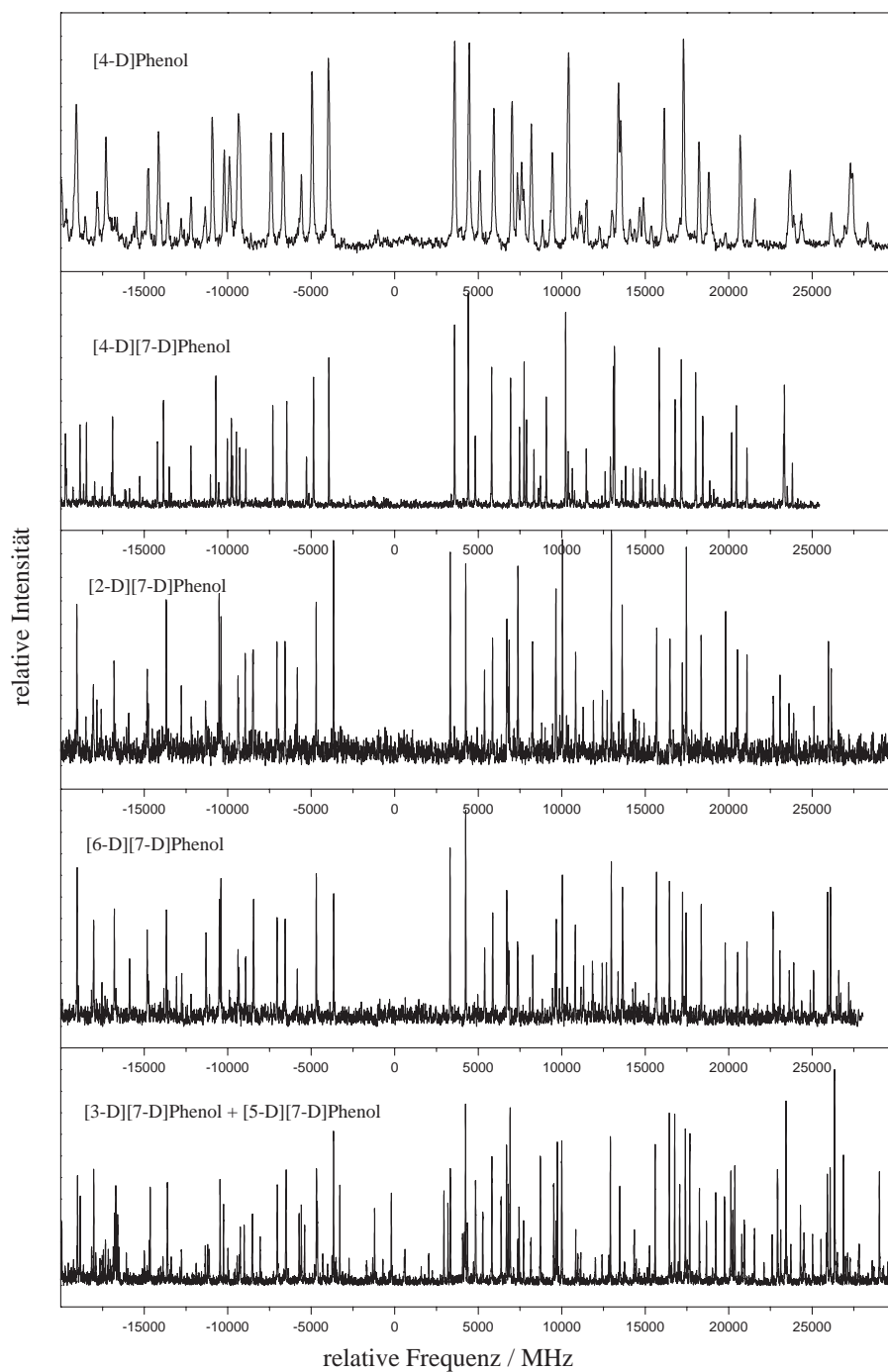


Abbildung 5.3: HRLIF-Spektren von Phenol

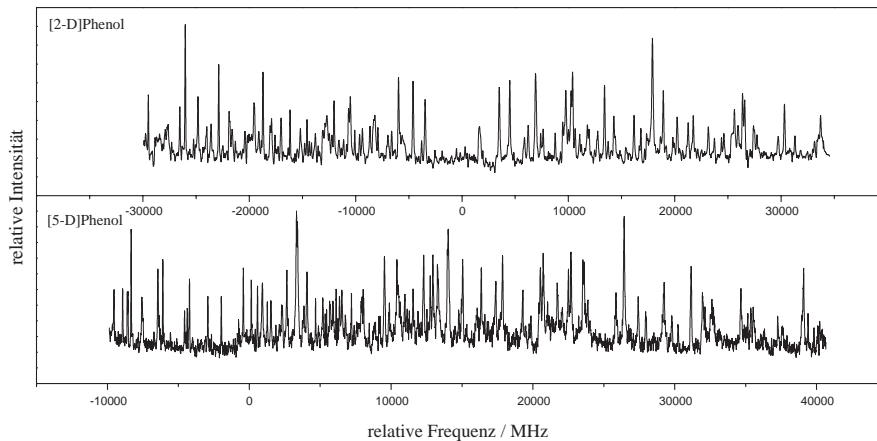


Abbildung 5.4: HRLIF-Spektren von Phenol

5.1.2.1 Vibronische Ursprünge

Der Unterschied der Frequenzen der vibronischen Ursprünge kommt nur aufgrund der unterschiedlichen Nullpunktsschwingungsenergien der Grund- und der angeregten Zustände zustande. Die Frequenzen der vibronischen Ursprünge aller Isotopomere sind in den Tabellen 5.1, 5.2 und 5.3 angegeben. Die Frequenzverschiebung relativ zum h_6 -Phenol werden in Tabelle 5.3 angegeben.

Die Verschiebung vom [2-D][7-D]Phenol, [3-D][7-D]Phenol, [4-D][7-D]Phenol, [5-D][7-D]Phenol und [6-D][7-D]Phenol relativ zum [7-D]Phenol sind $42,2\text{cm}^{-1}$, $29,4\text{cm}^{-1}$, $24,7\text{cm}^{-1}$, $29,9\text{cm}^{-1}$ und $33,7\text{cm}^{-1}$. Die Gesamtsumme dieser beträgt $159,9\text{cm}^{-1}$. Die Verschiebung des Ursprungs des komplett ringdeuterierten d_6 -Phenols beträgt $169,9\text{cm}^{-1}$. Die annähernde Additivität der ZPE-Verschiebung durch den $\text{CH} \leftrightarrow \text{CD}$ Austausch, deutet auf einen beträchtlich lokalen Charakter der CH-Steckschwingungen im Phenol hin. Die hohe Barriere der internen Rotation der OH-Gruppe ($V = 1215\text{cm}^{-1}$ im Grundzustand und $V = 4710\text{cm}^{-1}$ im angeregten Zustand) sorgt dafür, daß die unsymmetrisch deuterierten 2/6 und 3/5 Isotopomere nicht gleich sind.

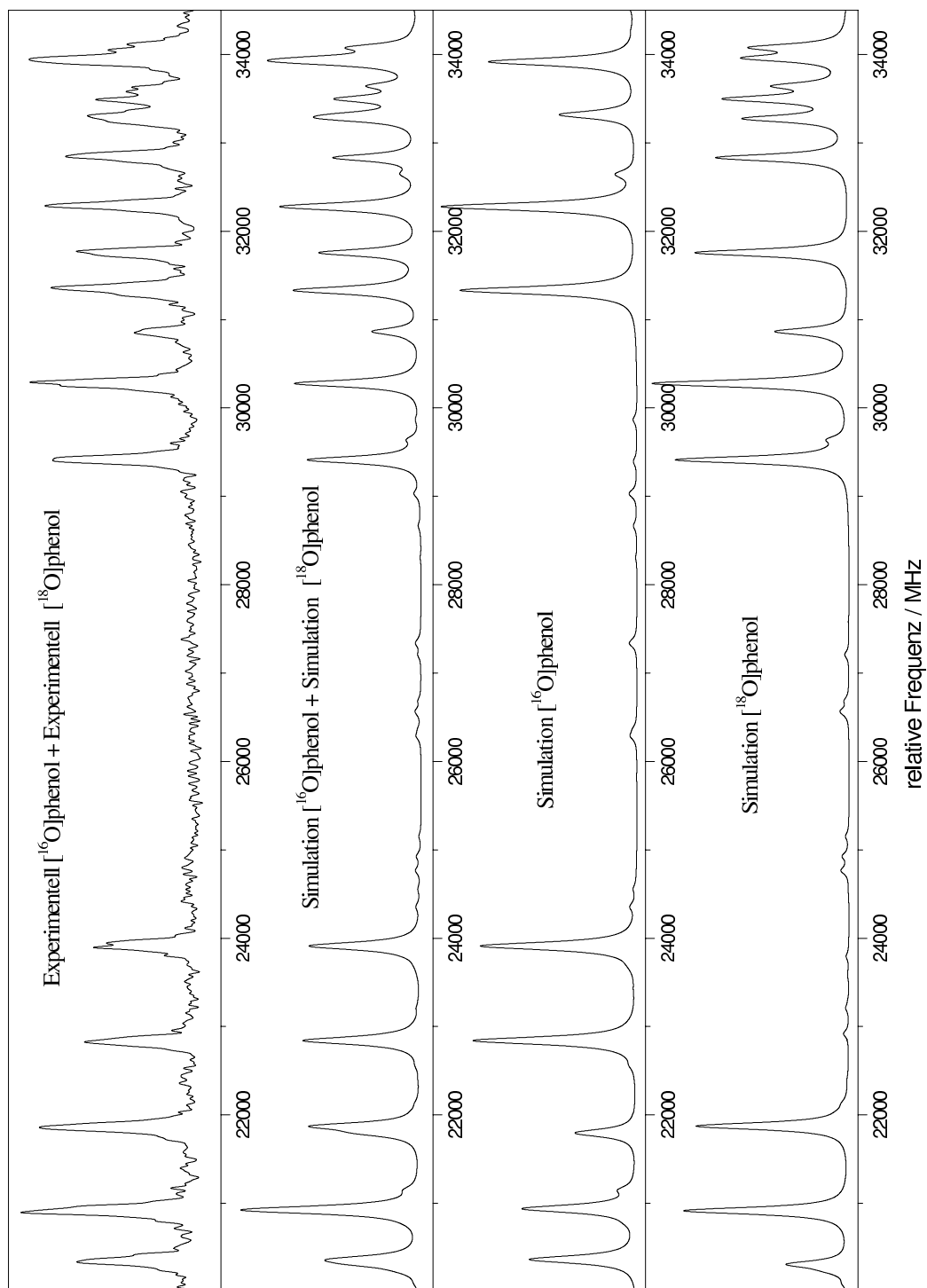


Abbildung 5.5: Zentraler Teil des Spektrums von $[^{18}\text{O}]$ -Phenol/ $[^{16}\text{O}]$ -Phenol

Die unterschiedliche ZPE dieser Isotopomere in beiden elektronischen Zuständen wird in ihrer beträchtlichen Verschiebung der vibronischen Ursprünge widergespiegelt. Dadurch war es möglich all diese Isotopomere einzeln zu untersuchen, auch wenn sie chemisch nicht zu trennen sind. Die Entscheidung welcher der elektronischen Ursprünge jeweils zum entsprechenden Isotopomer gehört, wurde mit Hilfe eines Fits der Geometrie an die Rotationskonstanten gemacht, der später noch beschrieben wird.

5.1.2.2 Trägheitsparameter

Alle Spektren beinhalten reine b-Typ-Übergänge welche an das Modell eines starren Rotors gefittet wurden. Die Rotationskonstanten der Grundzustände vom h_6 -Phenol [43], [4-D]Phenol, [7-D]Phenol [44], d_6 -Phenol und [^{18}O]Phenol [45] wurden durch Fits von publizierten Mikrowellen-Übergängen dieser Isotopomere an einen starren Rotor erhalten. Dies wurde durchgeführt, um die Trägheitsparameter für beide elektronischen Zustände mit ein und demselben Hamiltonian zu berechnen. Beim Fit der angeregten Zustände dieser Isotopomere wurde der Grundzustand dann unverändert gelassen. Für alle anderen Isotopomere waren keine Mikrowellenspektren für den Grundzustand verfügbar, so daß alle Trägheitsparameter (Grund- und angeregter Zustand) gleichzeitig gefittet wurden. Die Rotationskonstanten, die durch einen Fit an ein Mikrowellenspektrum erhalten wurden, sind um zwei Größenordnungen besser als die Rotationskonstanten, die durch einen Fit an ein HRLIF-Spektrum erhalten wurden. Die Anzahl der Stellen, die für einen Parameter vergeben werden, ist gemäß einem System, welches von Watson [46] vorgeschlagen wurde. Mit Hilfe der Anzahl der Stellen können die Frequenzen der Linien innerhalb von 10% ihrer Standardabweichung reproduziert werden. Die Unsicherheit der Rotationskonstanten werden in der Kovarianzmatrix mit bedacht. Die Standardabweichungen sind die Quadratwurzeln der Diagonalelemente dieser Matrix. Die resultierenden Molekülparameter für beide elektronische Zustände werden in den Tabelle 5.1, 5.2 und 5.3 aufgelistet. Die Trägheitsparameter werden nachher noch für die Ableitung der

Strukturänderung bei elektronischer Anregung benutzt. Tabelle 5.4 zeigt die Änderung der Rotationskonstanten bei elektronischer Anregung, die durch Fits aller Spektren der Isotopomere erhalten wurden.

	h ₆ -Phenol	[7-D]Phenol	d ₆ -Phenol
A'' / MHz	5650,440(55)	5609,321(15)	4654,384(40)
B'' / MHz	2619,205(49)	2528,464(10)	2342,108(31)
C'' / MHz	1789,845(34)	1743,159(9)	1558,383(25)
$\Delta I''$ / uÅ ²	-0,033(4)	-0,050(1)	-0,064(3)
A' / MHz	5313,844(229)	5276,429(47)	4404,560(120)
B' / MHz	2620,315(238)	2531,007(22)	2340,250(41)
C' / MHz	1755,943(126)	1711,598(14)	1529,322(26)
$\Delta I'$ / uÅ ²	-0,165(29)	-0,188(3)	-0,231(7)
$\tilde{\nu}$ / cm ⁻¹	36348,71(1)	36346,90(5)	36518,61(5)
$t_{\frac{1}{2}}$ / ns	2,4±0,3	13,3±1,6	12,5±1,5
Δv_{sub} / MHz	56±4	-	-
lines	27	100	83
$S(y)$ / MHz	7,5	1,8	1,9

	[7-D][¹⁸ -O]Phenol	[7-D][1- ¹³ C] Phenol	[4-D]Phenol
A'' / MHz	5607,182(217)	5608,389(149)	5650,235(3)
B'' / MHz	2407,924(66)	2518,169(66)	2506,187(2)
C'' / MHz	1684,810(71)	1738,162(66)	1736,367(2)
$\Delta I''$ / uÅ ²	-0,050(10)	-0,049(9)	-0,0410(2)
A' / MHz	5274,407(110)	5275,921(126)	5316,580(364)
B' / MHz	2411,944(75)	2520,726(70)	2506,624(129)
C' / MHz	1656,038(54)	1706,814(56)	1705,539(77)
$\Delta I'$ / uÅ ²	-0,175(8)	-0,184(7)	-0,358(18)
$\tilde{\nu}$ / cm ⁻¹	36346,80(5)	36347,90(5)	36374,96(5)
$t_{\frac{1}{2}}$ / ns	16,7±1,3	12,5±0,7	2,1±0,4
Δv_{sub} / MHz	-	-	59±4
lines	59	64	44
$S(y)$ / MHz	1,8	2,0	11,1

Tabelle 5.1: Molekularen Parameter der Isotopomere des Phenols

	[2-D][7-D]Phenol	[6-D][7-D]Phenol	[3-D][7-D]Phenol
A'' / MHz	5643,102(229)	5335,403(194)	5338,161(166)
B'' / MHz	2519,703(115)	2521,039(128)	2490,353(134)
C'' / MHz	1712,662(101)	1712,387(71)	1698,567(65)
$\Delta I''$ / uÅ ²	-0,072(14)	-0,055(14)	-0,075(13)
A' / MHz	5035,634(174)	5026,951(209)	5028,744(131)
B' / MHz	2520,613(126)	2522,985(123)	2492,041(121)
C' / MHz	1681,138(75)	1681,028(64)	1667,541(78)
$\Delta I'$ / uÅ ²	-0,240(12)	-0,2142(13)	-0,227(14)
$\tilde{\nu}$ / cm ⁻¹	36390,91(5)	36382,37(5)	36378,13(5)
$t_{\frac{1}{2}}$ / ns	32,5±3,1	12,7±1,7	38,8±7,0
Δv_{sub} / MHz	-	-	-
lines	59	56	62
$S(y)$ / MHz	2,9	2,4	2,9

	[5-D][7-D]Phenol	[¹⁸ O]Phenol	[4-D][7-D]Phenol
A'' / MHz	5349,789(175)	5650,087(6)	5608,051(118)
B'' / MHz	2487,484(121)	2487,333(4)	2420,633(63)
C'' / MHz	1698,088(76)	1727,230(4)	1691,043(42)
$\Delta I''$ / uÅ ²	-0,019(13)	-0,032(1)	-0,040(7)
A' / MHz	5042,982(193)	5313,194(205)	5275,258(130)
B' / MHz	2487,567(116)	2491,973(234)	2423,183(62)
C' / MHz	1666,963(71)	1696,145(128)	1661,563(45)
$\Delta I'$ / uÅ ²	-0,203(13)	-0,037(33)	-0,203(7)
$\tilde{\nu}$ / cm ⁻¹	36378,57(5)	36348,64(5)	36373,38(5)
$t_{\frac{1}{2}}$ / ns	15,6±2,2	2,2±0,4	12,6±0,7
Δv_{sub} / MHz	-	55±5	-
lines	61	33	64
$S(y)$ / MHz	1,7	10,0	2,5

Tabelle 5.2: Molekularen Parameter der Isotopomere des Phenols

	[5-D]Phenol	[2-D]Phenol
A'' / MHz	5379,8786(77)	5375,8033(72)
B'' / MHz	2610,4504(62)	2610,9297(52)
C'' / MHz	1757,8255(58)	1757,6113(48)
$\Delta I''$ / uÅ ²	-0,0347(4)	-0,03539(4)
A' / MHz	5067,247(464)	5069,102(526)
B' / MHz	2611,125(314)	2610,933(355)
C' / MHz	1724,206(136)	1724,657(163)
$\Delta I'$ / uÅ ²	-0,1746(363)	-0,229(41)
$\tilde{\nu}$ / cm ⁻¹	36384,72(1)	36393,52(1)
lines	39	42
$S(y)$ / MHz	9,1	11,05

Tabelle 5.3: Molekularen Parameter der Isotopomere des Phenols

	h ₆	[7-D]	d ₆	[¹⁸ O]	[7-D][¹⁸ O]
Δv /cm ⁻¹	0	-1,8	+169,9	-0,1	-1,9
ΔA /MHz	-336,60	-332,89	-249,82	-336,89	-332,77
ΔB /MHz	+1,11	+2,54	-1,86	+4,64	+4,02
ΔC /MHz	-33,90	-31,56	-29,06	-31,08	-28,77
$\Delta\Delta I$ /uÅ ²	-0,13	-0,14	-0,17	+0,07	-0,13

	[2-D][7-D]	[3-D][7-D]	[4-D][7-D]	[5-D][7-D]	[6-D][7-D]
Δv /cm ⁻¹	+42,2	+29,4	+24,7	+29,9	+33,7
ΔA /MHz	-307,47	-309,42	-332,79	-306,81	-308,81
ΔB /MHz	+0,93	+1,69	+2,55	+0,08	+1,95
ΔC /MHz	-31,52	-31,03	-29,48	-31,13	-31,36
$\Delta\Delta I$ /uÅ ²	-0,17	-0,15	-0,16	-0,18	-0,16

	[7-D][¹³ C]	[4-D]	[5-D]	[2-D]
Δv /cm ⁻¹	-0,8	+26,2	+36,01	+44,81
ΔA /MHz	-332,47	-333,66	-312,63	-306,7
ΔB /MHz	+2,56	+0,44	+0,68	+0,003
ΔC /MHz	-31,35	-30,83	-33,61	-32,95
$\Delta\Delta I$ /uÅ ²	-0,14	-0,32	-0,14	-0,19

Tabelle 5.4: Änderungen der molekularen Parameter bei elektronischer Anregung

5.1.2.3 Lebensdauer des angeregten Zustandes

Die S_1 -Lebensdauern der verschiedenen Isotopomere wurden auf Grund der Lorentz-Beiträge zur Linienbreite von einzelnen rovibronischen Übergängen berechnet. Sie variieren von $2,1ns$ fürs [4-D]Phenol und $38,8ns$ fürs [3-D][7-D]Phenol. Die Isotopomere können grob in zwei Gruppen bezüglich ihrer Lebensdauer aufgeteilt werden. Isotopomere mit einer OH-Gruppe haben üblicherweise eine wesentlich kürzere Lebensdauer (um $2ns$) als die OD-Isotopomere (zwischen $10ns$ und $15ns$), wohingegen der Austausch aller CH-Gruppen durch eine CD-Gruppe wie im d_6 -Phenol die Lebensdauern im Vergleich zum [7-D]Phenol nicht gerade beträchtlich ändert. Dies ist ein weiterer Hinweis dafür, daß die akzeptierende Schwingung für eine schnelle interne Konversion, die OH-Streck-Schwingung ist, wie bereits von Sur und Johnson [47] und Lipert und Colson [48] diskutiert wurde. Der Einfluß der CH-Streck-Schwingung ist demgegenüber vernachlässigbar. Überraschender Weise ist die Lebensdauer von [2-D][7-D]Phenol ($32,5ns$) und von [3-D][7-D]Phenol ($38,8ns$) ungefähr $20ns$ länger als die der anderen ringdeuterierten [7-D]Isotopomere, wohingegen sich die Lebensdauern vom [5-D][7-D]Phenol ($15,6ns$) und von [6-D][7-D]Phenol ($12,7ns$) im Bereich der anderen [7-D]Isotopomere befinden. Offensichtlich ist die Lebensdauer abhängig von der *cis/trans* Position des C-D in bezug zur Hydroxyl-Gruppe. Domcke und Sobolewski [70] schlagen zur Erklärung der kurzen S_1 -Lebensdauer des Phenols eine alternative Erklärung vor. Nach CASSCF-Rechnungen am Phenolmonomer tritt zwischen dem direkt angeregten ${}^1\pi\pi^*$ -Zustand und dem energetisch folgenden ${}^1\pi\sigma^*$ -Zustand entlang der OH-Streckkoordinate eine konische Durchdringung auf. Von der ${}^1\pi\sigma^*$ -Fläche gibt es eine weitere Durchdringung zum Grundzustand. Die Barriere zwischen ${}^1\pi\pi^*$ und ${}^1\pi\sigma^*$ ist niedrig, so daß Tunneln zu einer kurzen Lebensdauer führt. Bei Deuterierung an der Hydroxyl-Gruppe nimmt die Nullpunktsschwingungsenergie ab, so daß der Tunnelprozeß langsamer wird und somit die S_1 -Lebensdauer größer.

5.1.2.4 Torsionssplitting und Kernspinstatistik

Wegen des unaufgelösten Torsionssplittings ist das Linienprofil der rovibronischen Linien aller [7H]Isotopomere unsymmetrisch. Dies wurde bereits für den Fall des [^{16}O]Phenols gefunden [49]. Für das [^{18}O]Phenol wurden 15 einzelne Linien an zwei Voigt-Profilen gefittet, wobei der Doppleranteil mit 25 MHz konstant gelassen wurde. Dies entspricht der instrumentellen Linienweite für diese Apparatur. Die Fits ergaben eine Lorentzbreite von 70 ± 10 MHz und ein Torsionssplitting von 55 ± 5 MHz. Das Intensitätsverhältnis wurde während des Fits freigegeben. Die Kernspinstatistik ergibt für das Verhältnis der Intensitäten von $K_{\text{even}} : K_{\text{odd}}$ von 10 : 6 für $\sigma = 0$ und 6 : 10 für $\sigma = 1$. Das Verhältnis der Intensitäten für $\sigma = 0$ welches aus den Fits erhalten wurde ist 1.7 was dem theoretischen Wert von $1, \bar{6}$ (10 : 6) sehr nahe kommt. Die $\sigma = 0$ Torsionsunterbande ist die Komponente mit einer höheren Frequenz, daher ist der Übergang $211 \leftarrow 202$ aufgesplittet in eine schwächere Bande mit niedrigerer Frequenz und eine stärkere Bande mit höherer Frequenz. Wie im Fall vom [^{18}O]- und [^{16}O]Phenols zeigen die rovibronischen Linien beim [4-D]Phenol eine beträchtliche Verbreiterung aufgrund ihrer kurzen Lebensdauer und aufgrund des unaufgelösten Torsionssplittings. Ein Linienprofil-Fit ergab einen Lorentz-Anteil zur Gesamtbreite der Linien von 76 ± 5 MHz und ein Splitting der Linien der beiden Voigtkomponenten einer Linie von 59 ± 4 MHz, mit der selben kernspinstatistischen Gewichtung wie beim [^{18}O] und [^{16}O]Phenol. Also sind Lebenszeiten und Torsionssplittings, innerhalb ihrer Ungenauigkeiten, für das [^{18}O]Phenol, das [^{16}O]Phenol und das [4-D]Phenol alle gleich. Dies konnte man auch erwarten, da der Effekt des Austausches von [^{18}O] \leftrightarrow [^{16}O] und von [4-H] \leftrightarrow [4-D] auf die Frequenz der OH-Streck-Schwingung, die für die schnelle interne Konversion zuständig ist, sehr klein ist. Das beobachtete Torsionssplitting wird hauptsächlich durch das Torsionssplitting im elektronischen Grundzustand bestimmt, welches sich durch einen isotopischen Austausch des O-Atoms nur geringfügig ändert. Dies wurde bereits von Forest und Dailey [45] gezeigt. Dies liegt wohl daran, daß das O-Atom sehr nahe an der Drehachse liegt und somit nur einen sehr kleinen Effekt auf die Torsionskonstante hat.

Die unsymmetrisch ringdeutერიerten Isotopomere, die zur molekularen Symmetriegruppe G_2 gehören, zeigen keine Kernspinstatistik. Für alle [7-D]substituierten Phenole konnte das Torsionssplitting nicht aufgelöst werden. Das Torsionssplitting für das [7-D]Phenol konnte experimentell in einem Mikrowellenspektrum zu 0,44 MHz bestimmt werden [44]. Also ist das Splitting zwischen beiden Torsionszuständen im Grundzustand nur 0,22 MHz ($\Delta\sigma = \pm 1$) im Vergleich zu 56 MHz für [7-D]Phenol. Dies ist eine Konsequenz der reduzierten Torsionskonstante F , welche für [7-H]Phenol 690 GHz und für [7-D]Phenol 345 GHz beträgt. Da das Splitting im elektronisch angeregten Zustand, aufgrund der höheren Barriere, wesentlich geringer ist, und wir nur die Differenz des Splittings beobachten können, ist das obere Limit für das Torsionssplitting in unserem Experiment 0,22 MHz. In Anbetracht unserer instrumentell limitierten Dopplerbreite von 25 MHz ist es unmöglich ein so kleines Splitting aufzulösen.

5.1.2.5 Strukturaufklärung

Die im folgenden berechneten Strukturen sind Strukturen für den elektronischen Grundzustand im Schwingungsgrundzustand. Die Übergänge beziehen sich auf eine schwingungslose Anregung vom S_0 - in den S_1 -Zustand. Es gibt verschiedene Modelle um aus Rotationskonstanten für den Grundzustand Strukturparameter zu bekommen. Alle beruhen auf einer unterschiedlichen Näherung für funktionelle Beziehung zwischen den beobachtbaren Rotationskonstanten B_g^0 und den Rotationskonstanten B_g^e , einer hypothetischen Gleichgewichtsstruktur. Der tiefgestellte Index g bezeichnet die internen Achsen a , b und c und der obere Index 0 und e bezeichnet die gemittelte Nullpunktschwingungskonstante und die Gleichgewichtskonstante. Alle Fits können mit Rotationskonstanten oder mit Trägheitsmomenten durchgeführt werden, die wie folgt zusammen hängen:

$$I_g^0 = \frac{h^2}{8\pi^2 c B_g^0} \quad (5.1)$$

$$I_g^e = \frac{h^2}{8\pi^2 c B_g^e} \quad (5.2)$$

Der einfachste Ansatz um an die Molekülstruktur zu kommen, ist ein globaler Fit der Strukturparameter des Moleküls an die Trägheitsparameter. Dies vernachlässigt die Schwingungseffekte komplett und beinhaltet die Näherung:

$$I_g^0 = I_g^e(r_0) \quad (5.3)$$

Die resultierende Struktur, die aus schwingungsgemittelten Trägheitsparametern abgeleitet wird, nennt man r_0 -Struktur. Sie beruht hauptsächlich auf Untersuchungen an Isotopomeren wie durch Costain gezeigt [16].

Die zweite Näherung ist das Verwenden der Kraitchman-Gleichungen für individuelle Koordinaten um die r_s -Struktur der Moleküle zu bekommen. Costain hat gezeigt, daß beim Verwenden dieser Methode die Auswirkungen der Schwingungen der einzelnen Isotopomere größtenteils annulliert werden[16]. Die resultierende r_s -Struktur ist nur in sehr geringem Ausmaß von den für die Untersuchungen ausgewählten Isotopomeren abhängig. Die Kraitchman-Costain-Methode geht von gleichen Schwingungsbeiträgen aller Isotopomere aus:

$$I_g^0 = I_g^e(r_s) + \frac{1}{2}\epsilon_{0g} \quad (5.4)$$

Das ϵ_{0g} beinhaltet den durchschnittlichen Schwingungsanteil in Bezug auf die Trägheitsachse g . Ein Problem hierbei ist, daß man generell alle einzeln isotopisch substituierten Spezies des Muttermoleküls benötigt, was diese Methode für größere Systeme praktisch ausschließt. Mehrfachsubstitutionen und isomerische Substitutionen an derselben Position können nur im Falle hoher Symmetrie mit einbezogen werden[50].

Die dritte Näherung wird von Rudolph beschrieben und ergibt eine sogenannte Pseudo-Kraitchman-Struktur (Pseudo- r_s -Struktur). Diese beinhaltet die

Informationen von allen Isotopomeren gleichzeitig in einem nichtlinearen Fit an die Trägheitsparameter. Hierbei kann man auch mehrfach substituierte Isotopomere für den Fit mitverwenden. Die ersten Pseudo-Kraitchman-Fits an größeren Molekülen wurden von Nösberger et al. [18] am Fluorethan und am Furan durchgeführt.

Ein Konzept für eine massenabhängige Struktur wurde von Watson [51][52][53][54] vorgeschlagen, woraus die $r_m^{(1)}$ - und die $r_m^{(2)}$ -Struktur hervorgeht. Man erhält sie durch einen Fit der Struktur an die folgenden Trägheitsmomente:

$$I_g^0 = I_g^e \left(r_m^{(1)} \right) + c_g \sqrt{I_g^e \left(r_m^{(1)} \right)} \quad (5.5)$$

für die $r_m^{(1)}$ -Struktur und

$$I_g^0 = I_g^e \left(r_m^{(2)} \right) + c_g \sqrt{I_g^e \left(r_m^{(2)} \right)} + d_g \left(\frac{m_1 m_2 \dots m_N}{M} \right)^{\frac{1}{(2N-2)}} \quad (5.6)$$

für die $r_m^{(2)}$ -Struktur.

Für den Fall der $r_m^{(1)}$ -Struktur müssen keine weiteren Parameter mitgefittet werden (die drei ϵ_{0g} wurden im Fit durch die drei c_g ersetzt), wohingegen für die $r_m^{(2)}$ -Struktur die drei zusätzliche Parameter d_g mitgefittet werden müssen.

Das Programm *pK rFit*, welches von Daniel Spangenberg entwickelt wurde, ist in der Lage einen nichtlinearen Fit der Strukturparameter, in internen Koordinaten, an die Trägheitskonstanten gemäß der vier oben beschriebenen Modelle durchzuführen. Die Fitprozedur soll im folgenden beschrieben werden.

Die Voraussetzung für einen geometrischen Fit basierend auf den Rotationskonstanten für ein gegebenes Molekül, ist eine mathematische Beziehung zwischen den $n = 3k$ beobachteten Rotationskonstanten $B_{g,i}^0$ ($g = a, b, c$; $i = 1, \dots, k$) der k Isotomere und den berechneten Trägheitsmomente $I_{g,i}^e$ der

Gleichgewichtsstruktur gemäß einem der vier oben beschriebenen Modelle. Die berechneten Trägheitsmomente beruhen auf einem Satz von $j = 1, \dots, m$ unabhängigen internen Koordinaten b_j , durch die die Gleichgewichtsstruktur beschrieben wird. Somit haben wir den Zusammenhang der beobachteten Rotationskonstanten $B_{g,i}^0$ und der internen Koordinaten b_j für jedes der i Isotopomere beschrieben durch eine Funktion f (s steht für das jeweils verwendete Modell):

$$B_{g,i}^0 = f_i^{[s]}(b_1, \dots, b_m) \quad (5.7)$$

Die Koordinaten können als kartesische Koordinaten oder als interne Koordinaten vorgegeben werden. Im Vergleich zu kartesischen Koordinaten sind die internen Koordinaten untereinander abhängig. Beim Ändern einer internen Koordinate ändern sich die anderen internen Koordinaten mit, wenn die Struktur des Moleküls ansonsten gleich bleiben soll. Kartesische Koordinaten können auch einzeln geändert werden. Diese Abhängigkeit kann durch vorsichtige Wahl des Strukturmodells für die internen Koordinaten minimiert werden. Der Hauptvorteil beim Verwenden der internen Koordinaten ist, daß man mit ihnen relativ leicht interne strukturelle Zusammenhänge festlegen kann, wie das Zusammenlegen zweier Bindungslängen oder das Festlegen der Innenwinkel in einem aromatischen Ring. Für den Fall, daß die Anzahl der experimentell erhaltenen Rotationskonstanten n kleiner als die Anzahl der unabhängigen Strukturparameter m ist, müssen für die Struktur solche vereinfachende Beziehungen gemacht werden. Oft reduziert sich auch die Anzahl der für den Fit verwendbaren Rotationskonstanten durch lineare Abhängigkeiten, z.B. bei bekannter Planarität des Moleküls. Das Ziel des Fits ist es, den Satz von internen Koordinaten $\widehat{b}_1, \dots, \widehat{b}_m$ zu finden, der die beste Übereinstimmung zwischen den gemessenen Rotationskonstanten und den berechneten Rotationskonstanten $B_{g,i}^0$ ergibt. Hier ist es zweckmäßig den Vektor y einzuführen, der alle n Rotationskonstanten beinhaltet. Die Transponierte dieses Vektors lautet:

$$y^T = (B_{a,1}^0, B_{b,1}^0, B_{c,1}^0, \dots, B_{q,k}^0, B_{b,k}^0, B_{c,k}^0) \quad (5.8)$$

Die Übereinstimmung zwischen dem Vektor für n experimentelle und berechnete Rotationskonstanten, y_{exp} und y_{calc} wird wie folgt beschrieben:

$$\chi^2 = (y_{exp} - y_{calc})^T W (y_{exp} - y_{calc}) \quad (5.9)$$

Wobei die n -mal- n positiv definierte Gewichtungsmatrix W das Inverse der Kovarianzmatrix der n experimentell bestimmten Rotationskonstanten ist [55][56]. Die Kovarianzmatrix spiegelt die statistischen Fehler wieder, die bei der Bestimmung der Rotationskonstanten durch die Fits aus rovibronischen Spektren erhalten wurden. Daher ist W eine Blockmatrix, die aus k 3-mal-3 inversen Kovarianzmatrizen der bestimmten Rotationskonstanten besteht.

Wegen der nichtlinearen Beziehung zwischen der internen Koordinaten und der Rotationskonstanten, die durch eines der oben erläuterten Modelle beschrieben wird, ist es notwendig, einen nichtlinearen Fit durchzuführen. Dies bedeutet, daß man Startwerte für die Parameter b_i braucht und eine iterative Prozedur angewendet werden muß. Dies kann zu verschiedenen lokalen Minima von χ^2 , in Abhängigkeit von den Startparametern führen. Deshalb wurden immer mehrere Startgeometrien ausprobiert, die alle in dasselbe Minimum konvergierten. Das Programm *pKrFit* verwendet einen lokalen Minimierer, der nach dem Modell von Levenberg-Marquadt arbeitet [57][58].

5.1.2.6 Strukturänderung bei elektronischer Anregung

Da die Anzahl der isotopisch-substituierten Phenole nicht ausreicht um die Gesamtstruktur mit voneinander unabhängigen internen Koordinaten zu bestimmen, mußten einige Beschränkungen für das Strukturmodell des Phenols gemacht werden. Da Phenol in beiden elektronischen Zuständen als planar angesehen werden kann, reduziert sich die Anzahl der internen Koordinaten, die durch den Fit bestimmt werden, auf $2n - 3$. Dies bedeutet, daß wir die immer noch große Anzahl von 21 Parametern für die Struktur des Phenols mit Hilfe des Experimentes fitten können. Also muß die Anzahl der Strukturparameter im Phenol durch gewisse Annahmen verringert werden.

Die Nummerierung der Atome ist in Abbildung 5.1 wiedergegeben. Hierbei wurde die Bindungslänge C_1-C_2 gleichgesetzt mit der Bindungslänge C_6-C_1 . Genauso wurden C_2-C_3 / C_5-C_6 und C_3-C_4 / C_4-C_5 jeweils miteinander gleichgesetzt. Dies reduziert die Anzahl der zu fittenden Winkel. $C_1C_2C_3$ ist gleich groß wie $C_5C_6C_1$ und $C_2C_3C_4$ ist gleich groß wie $C_4C_5C_6$. Alle C-H-Abstände wurden gleich gesetzt und alle CCH-Winkel wurden auf einen fixen Wert von $(360^\circ - CCC) / 2$ gesetzt, was der Winkelhalbierenden des CCC-Winkels entspricht. Desweiteren wurde die Summe der Innenwinkel im aromatischen Ring auf 720° festgesetzt, was für jedes Sechseck stimmt. Daraus ergeben sich sechs neue Grenzbedingungen für den nichtlinearen Fit. Die C_1-O - und $O-H$ -Abstände und die C_1OH - und C_2C_1O -Winkel wurden frei gelassen. Somit wurde die Anzahl der zu fittenden Strukturparameter auf 11 reduziert. Die Fits wurden wie oben beschrieben durchgeführt. Die resultierenden geometrischen Strukturen wurden als r_0 -, *Pseudo* - r_s - und $r_m^{(1)}$ -Struktur benannt. Um das Computerprogramm zu testen wurde die vorher bekannte r_s -Struktur des elektronischen Grundzustandes des Phenols [27] mit einem *pseudo* - *Kraitchman*-Fit mit Trägheitsmomenten aus MW-Messungen verglichen, wobei sich eine sehr gute Übereinstimmung ergab. Um die Änderung der Struktur bei elektronischer Anregung zu bekommen, mußte der Grundzustand jeweils mit demselben Modell wie der angeregte elektronische Zustand gefittet werden. Für das Paar [2-D][7-D]Phenol/[6-D][7-D]Phenol war die

Entscheidung, welche Trägheitsparameter zu welchem Isotopomer gehören nicht eindeutig. Die Zuordnung wurde aber durch die Güte des Strukturfits entschieden. Dasselbe gilt für das Paar [3-D][7-D]Phenol/[5-D][7-D]Phenol und [2-D]Phenol/[5-D]Phenol. Mit der Zuordnung der Isotopomere zu den Trägheitsparametern in Tabelle 5.1, 5.2 und 5.3 konnten stabile Fits erreicht werden, die leicht abhängig von den Startparametern waren. Die resultierenden Strukturparameter für unser Model sind in den Tabellen 5.5 und 5.6 wiedergegeben.

Keine der Geometrien für den elektronisch angeregten Zustand unterstützt die Hypothese einer chinoiden Verzerrung des aromatischen Ringes im S_1 -Zustand [59]. Die vorliegenden Ergebnisse sprechen für einen benzoiden angeregten Zustand und nicht für einen chinoiden. Durch weitere Untersuchungen an anderen Ring-substituierten Spezies könnten die Koordinaten der Ring-C-Atome noch genauer bestimmt werden.

	r_0	<i>Pseudo</i> - r_s	$r_m^{(1)}$
C ₁ -C ₂ /Å	1,4418(251)	1,4471(140)	1,4368(242)
C ₂ -C ₃ /Å	1,4525(94)	1,4532(58)	1,4672(154)
C ₃ -C ₄ /Å	1,4218(49)	1,4225(19)	1,4113(211)
C ₁ -O/Å	1,3264(170)	1,3246(89)	1,3271(101)
O-H/Å	0,99221(522)	0,9897(293)	0,9882(320)
C-H/Å	1,071(3)	1,072 ^a	1,0727(58)
C ₁ -O-H/ ^o	107,51(313)	109,77(191)	109,25(205)
C ₁ -C ₂ -O/ ^o	119,788(1,451)	119,84(80)	119,76(86)
C ₁ -C ₂ -C ₃ / ^o	118,283(359)	118,57(22)	119,76(86)
C ₂ -C ₃ -C ₄ / ^o	117,988(378)	118,31(23)	118,31(26)
C ₁ -C ₂ -H ₂ / ^o	123,728(710)	123,12(44)	123,14(49)
ϵ_A/c_A	-	0,7745(3620)	0,1735(2600)
ϵ_B/c_B	-	-3,1377(12930)	-0,1773(2039)
ϵ_C/c_C	-	-2,7768(12661)	-0,0596(2945)

^aauf Grund numerischer Instabilität nicht gefittet, sondern manuell variiert

Tabelle 5.5: Strukturparameter des S_1 -Zustandes von Phenol

	r_0	<i>Pseudo</i> - r_s	$r_m^{(1)}$
C ₁ -C ₂ /Å	1,3827(745)	1,4187(139)	1,4298(142)
C ₂ -C ₃ /Å	1,4021(192)	1,3912(34)	1,4075(50)
C ₃ -C ₄ /Å	1,3991(172)	1,3931(24)	1,3957(70)
C ₁ -O/Å	1,3686(332)	1,3562(55)	1,3482(50)
O-H/Å	0,9619(257)	0,9483(45)	0,9458(43)
C-H/Å	1,0792(57)	1,085 ^a	1,0796(21)
C ₁ -O-H/ ^o	107,84(417)	110,087(780)	110,62(70)
C ₁ -C ₂ -O/ ^o	123,26(444)	121,49(75)	121,10(66)
C ₁ -C ₂ -C ₃ / ^o	120,23(123)	120,27(19)	120,25(16)
C ₂ -C ₃ -C ₄ / ^o	119,70(159)	119,86(27)	119,87(23)
C ₁ -C ₂ -H ₂ / ^o	120,07(134)	119,86(28)	119,88(23)
ϵ_A/c_A	-	1,4072(2082)	0,0476(712)
ϵ_B/c_B	-	0,0782(650)	-0,1258(824)
ϵ_C/c_C	-	1,4057(611)	-0,0810(1041)

^a auf Grund Numerischen Instabilitäten nicht gefittet, sondern von Larsen übernommen [27]

Tabelle 5.6: Strukturparameter des S_0 -Zustandes von Phenol

5.1.2.7 Geometrieänderung der funktionellen Gruppe

Die r_s -Geometrie der COH-Gruppe im elektronisch angeregten Zustand wurde unabhängig von dem bisherigen Gesamtfit mit der Kraitchman-Costain-Methode bestimmt [14][17]. Hierfür wurden die in den Tabellen 5.1 und 5.2 aufgelisteten Rotationskonstanten für das [7-D]Phenol, das [¹⁸O][7-D]Phenol, das [¹³C][7-D]Phenol und das [¹⁸O]Phenol verwendet um die Substitutions-Koordinaten zu berechnen. Besondere Aufmerksamkeit muß hierbei dem O-Atom zukommen, da die Kraitchman-Gleichungen nur Absolutwerte der Koordinaten berechnen. Da der Schwerpunkt der OH-Gruppe auf der Hauptträgheitsachse a liegt, muß die b-Koordinate des O-Atoms negativ sein. Weil das C₁-Atom sehr nahe an der Hauptträgheitsachse a liegt, kann seine b-Koordinate nicht mit großer Genauigkeit bestimmt werden. Für die Bestimmung der Bindungsparameter wurde sie deshalb auf Null gesetzt. Mit den in Tabelle 5.7 gegebenen Substitutions-Koordinaten ergibt sich für die OH-Bindung, bei elektronischer Anregung, eine Verlängerung von 1,9 pm und für die CO-Bindung eine Verkürzung um 1,5 pm. Der COH-Winkel vergrößert

sich um 1° .

	S_0		S_1	
	a	b	a	b
C	0,907(1)	0,123(9)	0,905(3)	0,096(11)
O	2,2114(6)	-0,124(6)	2,1949(7)	-0,128(4)
H	2,586(1)	0,853(2)	2,591(2)	0,864(3)

Tabelle 5.7: Substitutionskoordinaten (in Å) der funktionellen Gruppe

	S_0	S_1	Δ
C-O-Abstand /Å	1,304(3)	1,289(4)	-0,015
O-H-Abstand /Å	0,931(6)	0,950(4)	+0,019
C-O-H-Winkel / $^\circ$	113,7(6)	114,6(7)	+0,9

Tabelle 5.8: Geometrie Parameter der COH-Gruppe für beide elektronischen Zustände

5.1.2.8 Vergleich der Ergebnisse mit *ab-initio*-Rechnungen

Die hier aus experimentellen Daten ermittelten strukturellen Änderungen werden mit Ergebnissen von bereits veröffentlichten CASSCF-Rechnung (CAS(8,9)CC-pVDZ) verglichen [3]. Die bedeutendste Strukturänderung die durch die *ab-initio*-Rechnungen gefunden wurde, ist die Vergrößerung der C-C-Bindungslänge im Ring, was einer Expansion des Rings entspricht. Der C₁-C₂-Abstand erhöht sich um 3,9 pm, der C₂-C₃-Abstand erhöht sich um 3,2 pm, der C₃-C₄-Abstand erhöht sich um 4,1 pm, der C₄-C₅-Abstand erhöht sich um 3,3 pm, der C₅-C₆-Abstand erhöht sich um 4,3 pm und der C₆-C₁-Abstand erhöht sich um 2,9 pm. Der C-H-Abstand verkürzt sich minimal um 0,3 pm für alle C-H-Bindungen. Die C-O-Bindung wird um 1,9 pm kürzer, wohingegen sich der O-H-Abstand bei elektronischer Anregung nicht ändert. Im Experiment konnte jedoch je nach verwendetem Modell eine Verlängerung der O-H-Bindung zwischen 1,5 pm und 4,2 pm festgestellt werden. In Tabelle 5.9 werden die *ab-initio*-Werte für die Längen- und Winkel-Änderungen mit den aus den Tabelle 5.5 und 5.6 experimentell bestimmten verglichen.

	r_e	r_s	r_0	$Pseudo - r_s$	$r_m^{(1)}$
$\Delta C_1-C_2/\text{pm}$	+3,9	-	+5,9	+2,8	+0,7
$\Delta C_2-C_3/\text{pm}$	+3,2	-	+5,0	+6,1	+0,4
$\Delta C_3-C_4/\text{pm}$	+4,1	-	+2,3	+2,9	+1,6
$\Delta C_1-O/\text{pm}$	-1,9	-1,5	-0,5	-3,2	-2,1
$\Delta O-H/\text{pm}$	0	+1,9	+3,0	+4,1	+4,2
$\Delta C-H/\text{pm}$	-0,33	-	-0,8	-	-0,7
$\Delta C_1-O-H/^\circ$	+0,2	+0,9	+0,3	-0,3	-1,3
$\Delta C_1-C_2-O/^\circ$	-1,2	-	-3,5	-1,6	-1,3

Tabelle 5.9: Vergleich der experimentellen Strukturänderungen bei elektronischer Anregung mit *ab-initio*-Rechnungen

5.1.3 Zusammenfassung

Die geometrische Struktur des elektronisch angeregten Zustandes von Phenol wurde mit Hilfe der Trägheitsparameter von 12 Isotopomeren (Tabelle 5.1 und 5.2) bestimmt. Für zwei chemisch nicht zu trennende Paare von Isotopomeren, [2/6-D][7-D]Phenol und [3/5-D][7-D]Phenol, war die Zuordnung zu ihren elektronischen Ursprüngen nicht offensichtlich, konnten aber nach dem Gesamtstrukturfit bestätigt werden. Zudem wurde für die beiden cis-Isotopomere [2-D][7-D]Phenol und [3-D][7-D]Phenol eine signifikant längere Lebensdauer im Vergleich zu allen anderen Isotopomeren gefunden; hierzu sollten zukünftig noch weitere Lebensdaueruntersuchungen gemacht werden. Es wurden verschiedene Modelle zur Strukturaufklärung angewandt, die alle zu dem Ergebnis kamen, daß die C-O-Bindung kürzer und die O-H-Bindung länger wird. Die Verlängerung war zu erwarten, da bei Phenol im S_1 -Zustand auch eine Zunahme der Säurestärke zu beobachten ist [32]. Die CASSCF-Rechnungen kommen nicht zu diesem Ergebnis, während die Verkürzung der C-O-Bindung schon zum Vorschein kommt. Das Ausmaß, in welchem sich die einzelnen Bindungen ändern, ist abhängig vom verwendeten Modell. Im Prinzip liefert das $r_m^{(1)}$ -Modell die zuverlässigsten Geometrieparameter, weil hier Schwingungseffekte in 3 weiteren Parametern mit berücksichtigt werden. Trotzdem sind für dieses Modell 3 Freiheitsgrade mehr im Fit, im Vergleich zu dem einfachen r_0 -Modell. Das geeignetste Modell ist wohl das der *pseudo*-Kraitchman-Struktur. Es übertreibt wohl die Verkürzung der C-O-Bindung etwas, was es durch die leichte Überschätzung der C₂-C₃-Bindungslänge wieder kompensiert. Daher ist eine eindeutige Abschätzung der Verzerrung des aromatischen Rings bei elektronischer Anregung wohl erst möglich, wenn noch weitere [¹³C]-ringdeuterierte Spezies untersucht werden. Trotzdem scheint es, daß sich der Ring wie eine "Ringatmung" aufweitet und nicht chinoidal verzerrt. Außerdem stimmt das Ergebnis gut mit der beobachteten Zunahme der Säurestärke überein.

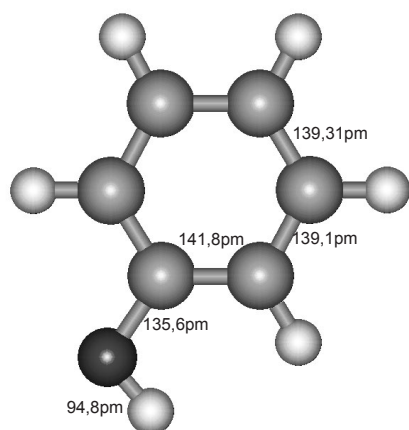


Abbildung 5.6: Pseudo- r_s -Struktur des Phenols im S_0 -Zustand

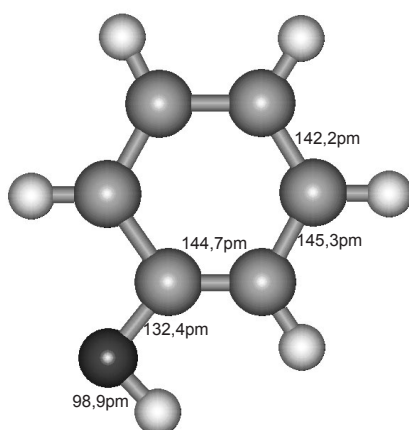


Abbildung 5.7: Pseudo- r_s -Struktur des Phenols im S_1 -Zustand

5.2 Phenol-Stickstoff

Van-der-Waals-Cluster zwischen aromatischen Molekülen und Edelgasen wurden in der Vergangenheit schon ausgiebig untersucht. In allen Fällen wurde das Edelgas über dem aromatischen Ring angeordnet gefunden (π -gebunden). Der Abstand betrug dabei typischerweise etwa 350 pm beim Argon und 340 pm beim Neon. Für die Stickstoff-Cluster der drei Monohalogenbenzole (F, Cl, Br) wurde eine van-der-Waals gebundene Anordnung über dem aromatischen Ring gefunden [60]. Dasselbe wurde auch für das System Anilin-Stickstoff gefunden, welches mit Hilfe von rotationsaufgelöster LIF-Spektroskopie untersucht wurde. Hier betrug der Abstand zur aromatischen Ebene 343,3 pm [61]. Für den Phenol-Stickstoff-Cluster sollte man also auch einen van-der-Waals-gebundenen Cluster mit einer Anordnung des Stickstoffs über der aromatischen Ebene erwarten. Jedoch wurde von der Gruppe von Müller-Dethlefs gezeigt, daß die Struktur von Phenol-Stickstoff im elektronischen Grundzustand, im angeregten Zustand und als Kation hauptsächlich durch Dipol-Quadrupol-Wechselwirkungen bestimmt wird. Dies führt eher zu einer Wasserstoffbrücken ähnlichen Bindung als zu einer van-der-Waals-Geometrie [62][63][64]. Die Struktur wurde hier durch eine Bandenformanalyse eines REMPI-Spektrums des elektronischen Ursprunges des Clusters bestimmt. Durch IR-UV-Spektroskopie wurde von Fuji et al. der Grundzustand untersucht [65]. Es wurde eine Rotverschiebung um -5 cm^{-1} der intramolekularen OH-Streckschwingung im Vergleich zum Wert des Monomers gefunden. Im D_0 -Zustand wurde eine Rotverschiebung von -159 cm^{-1} gefunden. Die Rotverschiebung der OH-Streck-Schwingung ist beträchtlich kleiner als in einem "echten" wasserstoffbrückengebundenen System, wie z.B. dem Phenol-Wasser mit -133 cm^{-1} [66][67]. Von Watkins et al. wurden CASSCF-Rechnungen veröffentlicht, die ein Voraussage für die Struktur im S_0 - und S_1 -Zustand des Phenol-Stickstoff-Komplex machen [68]. Solca und Dopfer haben das Phenol-Stickstoff-Kation mit Hilfe von IR-Spektroskopie untersucht und eine Protonenbindung gefunden [69]. Mit dieser Arbeit wurde zum ersten Mal eine hochauflösende Untersuchung des elektronischen Ursprunges von vier Isotopomeren des Phenol-Stickstoff-Clusters gemacht: Phenol- N_2 , d_1 -Phenol-

N_2 , d_5 -Phenol- N_2 und d_6 -Phenol- N_2 . Diese Daten erlauben eine einmalige Strukturbestimmung des Clusters, die mit den Ergebnissen von *ab-initio*-Rechnungen verglichen wird. Außerdem konnte für alle Isotopomere die Lebensdauer des S_1 -Zustandes bestimmt werden.

5.2.1 Experimentelle Details

h_6 -Phenol (99,5%) wurde bei Riedel de Haen gekauft und ohne weitere Reinigung verwendet. d_1 -Phenol wurde aus h_6 -Phenol durch dreimaliges Rückflußkochen mit D_2O (Merck, isotopische Reinheit $> 98,8\%$) mit jeweiligem anschließendem Trocknen hergestellt. Die hiermit erreichte isotopische Reinheit war über 95%. d_6 -Phenol (isotopische Reinheit $> 99\%$) wurde bei Chemotrade gekauft und ohne weitere Reinigung verwendet. d_5 -Phenol wurde aus d_6 -Phenol durch einmaliges Rückflußkochen mit H_2O und anschließendem Trocknen hergestellt. Die Phenole wurden auf $120^\circ C$ in der Probenkammer erhitzt und mit einem Druck von 400 mbar durch eine $70 \mu m$ Düse ins Vakuum expandiert. Als Trägergas wurde eine 80:20 Mischung aus Argon und Stickstoff genommen.

5.2.2 Ergebnisse

Es wurden vier verschiedene Isotopomere untersucht, die sich wie im folgendem definieren: Im d_1 -Phenol- N_2 wurde das Wasserstoffatom der Hydroxyl-Gruppe durch ein Deuterium-Atom ersetzt (Position 8 in Abbildung 5.8). d_5 -Phenol- N_2 bedeutet, daß der komplette Ring deuteriert wurde (Position 9-13 in Abbildung 5.8). d_6 -Phenol- N_2 bedeutet, daß der komplette Ring und die Hydroxyl-Gruppe deuteriert wurde (Position 8-13 in Abbildung 5.8). Das HRLIF-Spektrum von Phenol- N_2 ist in Spur a von Abbildung 5.9 zu sehen. Es zeigt ein a/b-Typ-Hybrid-Spektrum, da es im Vergleich zum Monomer zu einer Umorientierung der Trägheitsachsen im Cluster kommt. Im Monomer liegt das Übergangsdipolmoment entlang der b-Trägheitsachse. Das

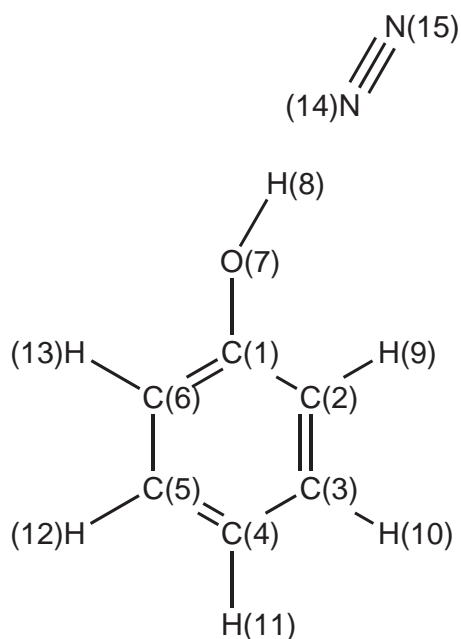


Abbildung 5.8: Atomnummerierung im Phenol-N₂ und Definition der Strukturparameter

Spektrum besteht aus einer Anhäufung von über 400 Linien, wobei nur wenige einzelne rovibronische Linien auftreten. Spur c in Abbildung 5.9 zeigt einen vergrößerten Ausschnitt des Spektrums. Spur e zeigt das dazugehörige Strichspektrum der Simulation. Diese gewaltigen Überlappungen kommen durch die relativ kleinen Rotationskonstanten eines Clusters zustande. Aus diesem Grund ist ein Fit des Spektrums, der auf einer Zuordnung der Quantenzahlen basiert, sehr schwierig. In diesem Fall kann ein Fit mit Hilfe genetischer Algorithmen sehr hilfreich sein. Hierbei wird nur die Kontur und Form des Spektrums gefittet und nicht einzelne rovibronische Linien. Der für den Fit anfänglich benötigte Suchbereich wurde durch vorhergehende ab-initio-Rechnungen eingeschränkt. Diese Rechnungen basierten auf eine Wasserstoffbrücken ähnlichen Struktur, wie von Ford vorgeschlagen [64].

Mit den in Tabelle 5.10 angegebenen Grenzen für die Parameter konvergierte der Fit sehr schnell und zeigte eine perfekte Übereinstimmung mit dem experimentellen Spektrum. Die molekularen Parameter, die der GA-Fit ergab, sind in Tabelle 5.11 Spalte 2 im Vergleich zu einem manuellen Fit in Spalte 1.

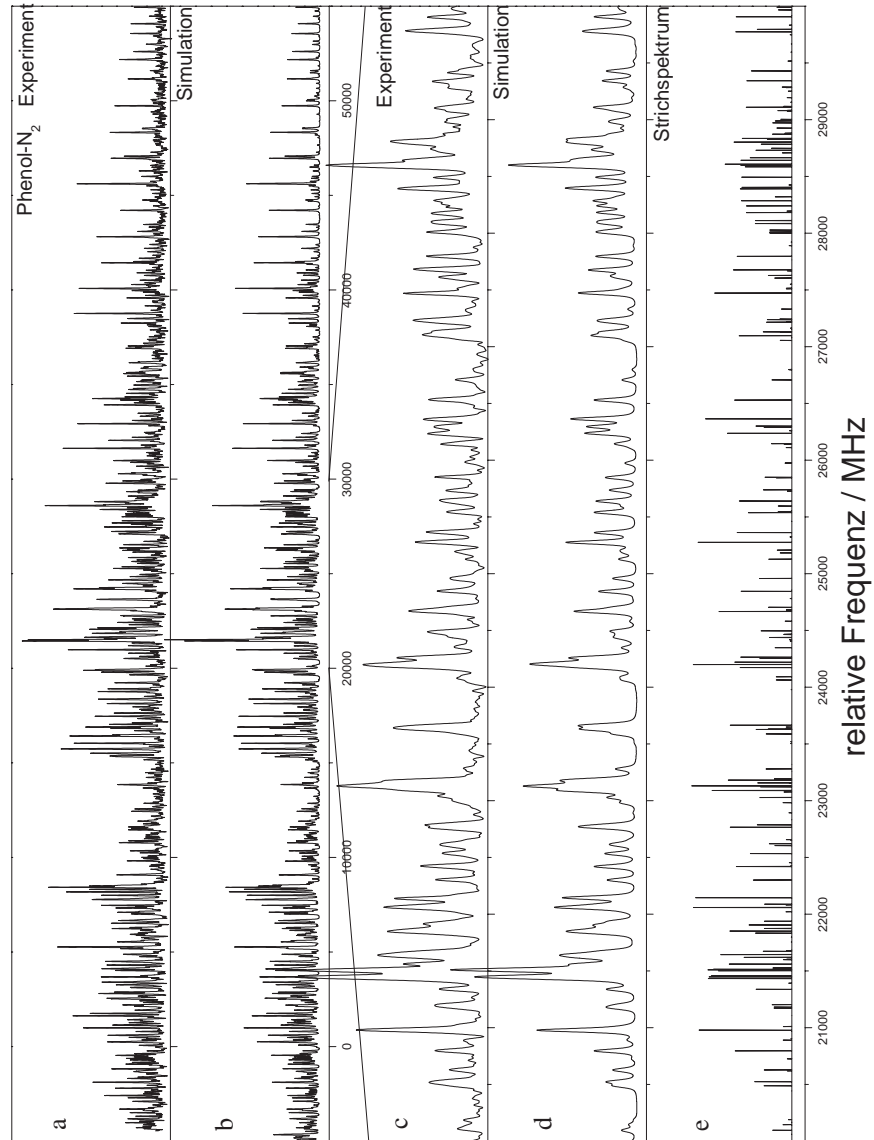


Abbildung 5.9: HRLIF-Spektrum von Phenol-N₂ und dessen Simulation

Die Unsicherheiten ergeben sich aus der Statistik von 10 unabhängigen GA-Fits mit jeweils unterschiedlicher Anfangspopulation. Mit den Ergebnissen des GA-Fits war es anschließend einfach einen manuellen Fit durchzuführen, bei dem eine Zurordnung der Quantenzahlen zu einzelnen Banden gemacht wird. Dies wurde anschließend für jedes Isotopomer durchgeführt. Die meisten Parameter stimmen hierbei innerhalb ihrer Unsicherheit mit denen des GA-Fits überein.

	Unter Grenze	Obere Grenze	Schätzung
A''/MHz	4000	4100	4034
B''/MHz	600	650	635
C''/MHz	520	570	548
ν_0/MHz	13500	15500	14500
T/K	1	5	3
$\theta/^\circ$	50	70	60
$\Delta A/\text{MHz}$	-150	-50	-100
$\Delta B/\text{MHz}$	0	20	11
$\Delta C/\text{MHz}$	0	20	6
Gauss/MHz			25
Lorentz/MHz	10	40	18

Tabelle 5.10: Eingabeparameter und Grenzen für den GA-Fit des Phenol-N₂

	Zugeordnet	GA-Fit
A''/MHz	4072,18(25)	4071,06(13)
B''/MHz	648,01(4)	647,89(2)
C''/MHz	559,26(4)	559,13(2)
$\Delta I'' / \text{u}\text{\AA}^2$	-0,354(43)	-0,369
$\Delta A/\text{MHz}$	-141,560(91)	-140,99(6)
$\Delta B/\text{MHz}$	15,708(13)	15,71(1)
$\Delta C/\text{MHz}$	8,671(9)	8,70(1)
$\Delta I' / \text{u}\text{\AA}^2$	-0,162(50)	-0,188
ν_0/MHz	14594,0(7)	14593,23(45)
Anzahl der Linien	118	1990
S/MHz	3,72	

Tabelle 5.11: Vergleich des GA-Fits mit zugeordnetem Fit

Die Spektren der anderen drei Isotopomere (d₁-Phenol-N₂, d₅-Phenol-N₂ und d₆-Phenol-N₂), die in Abbildung 5.10 gezeigt werden, wurden auf die gleiche

Weise ausgewertet. Eine Übersicht der Ergebnisse ist in Tabelle 5.12 gegeben. Alle Isotopomere sind nahezu prolata asymmetrische Rotoren, mit einem kleinen negativen Trägheitsdefekt in beiden elektronischen Zuständen, was für die Planarität des Komplexes im S_0 - und S_1 -Zustand spricht. Die Verschiebung des elektronischen Ursprungs aller Isotopomere ist auch in Tabelle 5.12 gegeben, was ungefähr der jeweiligen Verschiebung des Isotopen-Monomers entspricht. Da der GA einen Linienprofil-Fit übers gesamte Spektrum macht, sind die Informationen über die Linienbreiten wesentlich besser, als bei einem Linienprofil-Fit einiger weniger individueller Linien. Um die Parameter, die die Intensitäten des Spektrums bestimmen, besser zu bekommen, wurde ein weiterer GA-Fit mit weit eingeschränktem Suchraum für die Trägheitsparameter gemacht. Die Gaussbreite wurde auf den experimentellen Wert von 25 MHz festgesetzt. Die Temperaturabhängigkeit der Intensität wurde durch ein gewichtetes Zwei-Temperatur-Modell beschrieben (w ist der Wichtungsfaktor, T_1 und T_2 die beiden Temperaturen).

$$n(T_1, T_2, w) = e^{-\frac{E}{kT_1}} + we^{-\frac{E}{kT_2}} \quad (5.10)$$

Hiermit ergaben sich verbesserte Werte für die Lorentzbreite und den Winkel θ ($\cos \theta = \mu_a/\mu_b$). Die Temperaturen und der Wichtungsfaktor sind auch in Tabelle 5.13 angegeben.

5.2.2.1 Lebensdauer des angeregten Zustandes

Der Lorentzanteil der Linienbreite, und somit die Lebensdauer des S_1 -Zustandes, zeigen ein charakteristisches Schema, welches hauptsächlich nur von der Deuterierung der Hydroxyl-Gruppe anhängig ist. Dies entspricht dem, was schon für das Phenol-Monomer gefunden wurde. Eine isotopische Substituierung des H-Atoms der phenolischen Hydroxyl-Gruppe mit einem D-Atom führt zu einer Reduzierung der Lorentzbreite und demnach zu einer längeren Lebensdauer des S_1 -Zustandes. Während eine Komplexierung des Phenols mit Wasser zu einer Verlängerung der Lebensdauer von 2 ns auf 15 ns

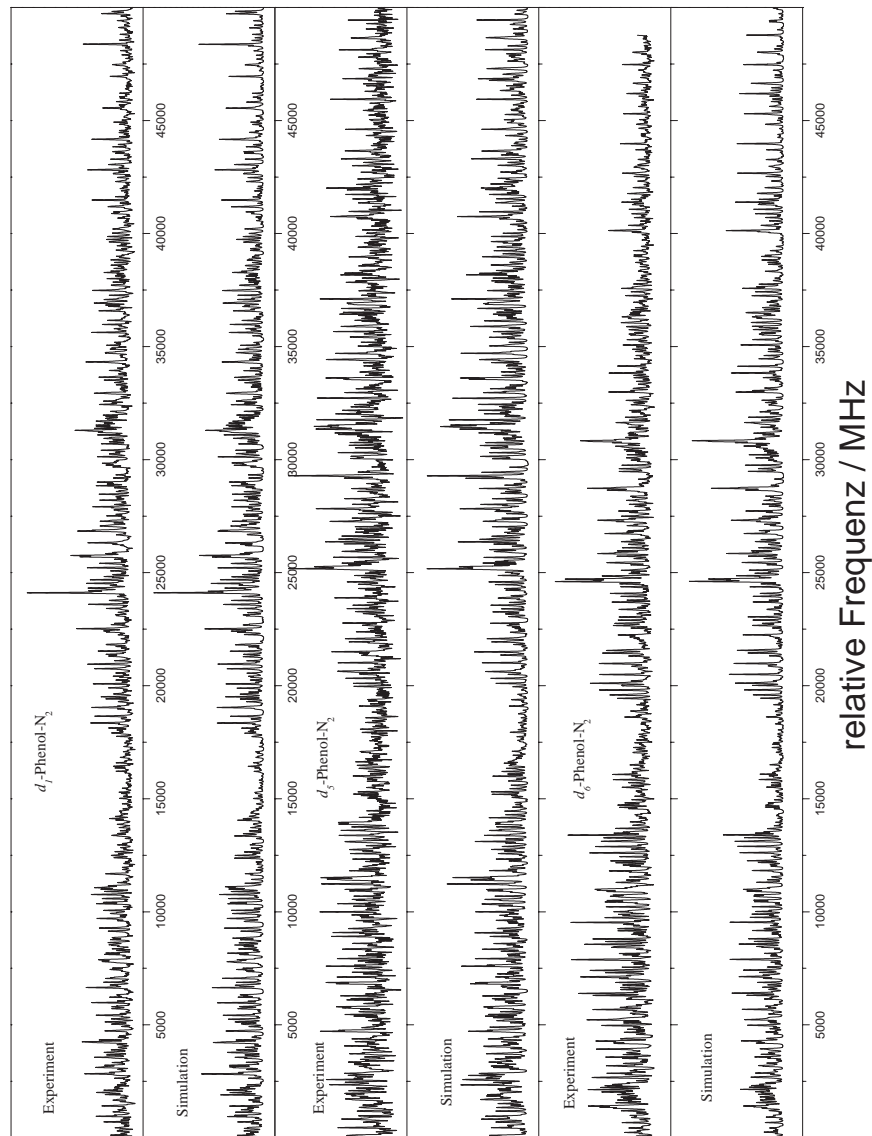


Abbildung 5.10: HRLIF-Spektren von d_1 -Phenol, d_5 -Phenol, d_6 -Phenol und deren Simulationen

	Phenol-N ₂	d ₁ -Phenol-N ₂	d ₅ -Phenol-N ₂	d ₆ -Phenol-N ₂
A''/MHz	4072,18(25)	4050,44(24)	3567,71(19)	3548,50(32)
B''/MHz	648,01(4)	647,88(4)	622,41(3)	621,79(6)
C''/MHz	559,26(4)	558,71(3)	530,229(23)	529,28(5)
$\Delta I'' / \text{u}\text{\AA}^2$	-0,354(43)	-0,269(49)	-0,492(36)	-0,362(59)
$\Delta A/\text{MHz}$	-141,560(91)	-140,41(10)	-116,64(7)	-116,31(12)
$\Delta B/\text{MHz}$	15,708(13)	15,42(2)	14,51(1)	14,27(2)
$\Delta C/\text{MHz}$	8,671(9)	8,51(1)	7,653(6)	7,42(1)
$\Delta I' / \text{u}\text{\AA}^2$	-0,162(50)	-0,183(80)	-0,342(55)	-0,152(104)
ν_0/MHz	36249,16	36246,62	36419,62	36416,98
$\Delta\nu_0/\text{MHz}$	0	-2,54	170,46	167,82
Linien	118	119	139	83
S/MHz	3,72	3,90	4,48	4,78

Tabelle 5.12: Molekulare Parameter der Phenol-N₂-Isotopomere

	Phenol-N ₂	d ₁ -Phenol-N ₂	d ₅ -Phenol-N ₂	d ₆ -Phenol-N ₂
T ₁ /K	4,03(26)	1,63(22)	3,13(41)	3,59(18)
T ₂ /K	1,54(43)	2,23(33)	3,87(50)	0,47(21)
w	0,42(8)	0,68(4)	0,42(14)	0,78(9)
$\theta/^\circ$	59,87(4)	62,53(7)	59,14(7)	60,05(1)
$\Delta_{\text{Lorenz}}/\text{MHz}$	39,4(2)	18,7(1)	39,8(6)	23,2(3)
τ/ns	8,1(1)	17,0(1)	8,0(2)	13,7(2)

Tabelle 5.13: Intensitätsbestimmende Parameter des Spektrums

führt, beträgt die Lebensdauer des Phenol-Stickstoff-Clusters 8 ns. Phenol-H₂O und d₁-Phenol-H₂O haben die gleiche Lebensdauer. Sobolwski und Domcke diskutierten eine konische Durchdringung zwischen der abstoßenden ¹πσ* -Potentialfläche und der ursprünglich angeregten ¹ππ*-Potentialfläche und einer folgenden Kreuzung mit der Grundzustands-Potentialfläche, um die kurze Lebensdauer des Phenols zu erklären. Die längere Lebensdauer für die deuterierten Phenole und den Phenol-H₂O-Cluster werden verschiedenen Mechanismen zugeordnet. Bei deuterierten Phenolen ist die Wahrscheinlichkeit für ein Tunneln durch die Barriere von der ¹πσ* -Potentialfläche zur ¹ππ*-Potentialfläche auf Grund der geringeren Nullpunktsenergie des deuterierten Phenols reduziert. Beim Phenol-H₂O-Cluster ist die Form der elektronischen Potentialfunktion verändert. Dadurch gibt es keine Durchdringung der ¹πσ* -Potentialfläche mit der Grundzustands-Potentialfläche, was die Lebensdauer des Phenol-H₂O-Clusters erhöht. Eine andere Erklärung für die Verlängerung der Lebensdauer bei beiden Fällen liefert Lipert et al.[71]. Eine schnelle interne Konversion (IC) mit der OH-Streckschwingung als fördernde Schwingung sorgt für die kurze Lebensdauer des Phenols[71][72]. Beim Phenol-H₂O-Cluster wurde eine Verschiebung der Frequenz dieser Schwingung um -133cm^{-1} nach rot gefunden. Allerdings wurde fürs Phenol-N₂ experimentell nur eine Verschiebung der Frequenz um -5cm^{-1} gefunden, was eine so große Änderung der Lebensdauer wohl kaum erklärt.

5.2.2.2 Strukturaufklärung

Die Struktur des Phenol-N₂-Clusters im *S*₀- und *S*₁-Zustand wurde mit Hilfe des Programms *pKrFit*, wie in Abschnitt 5.1.2.5 beschrieben, bestimmt. Abbildung 5.8 zeigt die Nummerierung der Atome und zeigt eine der gewählten Anfangsstrukturen. Da der Levenberg-Marquardt-Algorithmus ein lokaler Minimierer ist, wurden verschiedene Anfangsstrukturen ausprobiert. Sie liefen entweder zum selben Minimum, wie bei der Anfangsstruktur von Abbildung 5.8, oder konvergierten mit einer höheren Kostenfunktion. Die Rotationskonstanten der vier Isotopomere wurden für den Fit benutzt. Als

Monomergeometrie von Phenol wurde für den S_0 -Zustand die aus Mikrowellenmessungen bestimmte Geometrie von Larsen [27] genommen, für den S_1 -Zustand die in dieser Arbeit ermittelte Struktur. Beide wurden für den Fit konstant gesetzt. Als N-N-Abstand wurde der feste Wert von 109,77 pm genommen, der von Berndtsen mit Hilfe von Raman-Spektroskopie bestimmt wurde[73]. Da die Trägheitsdefekte für beide elektronischen Zustände kleine negative Werte hatten, konnte man von einem planaren Komplex ausgehen. Die Diederwinkel zum N_2 -Molekül wurden also auch gleich null gesetzt, so daß nur drei Geometrieparameter übrigblieben, die an die vier Sätze von Rotationskonstanten gefittet wurden. Es wurden die r_0 -Struktur und die *Pseudo* – r_s -Struktur gefittet. Die resultierenden Strukturparameter sind in Tabelle 5.15 zusammengefaßt. Der r_0 -Abstand zwischen dem Wasserstoffatom der Hydroxyl-Gruppe und dem nächsten Stickstoffatom beträgt im Grundzustand 233,1(3) pm. Im elektronisch angeregten Zustand verkürzt er sich auf 220,8(21) pm. Bei der *Pseudo* – r_s -Struktur sind diese Werte 225,5(13) pm und 211,0(6) pm. Für beide Geometrien wurde also eine sehr ähnliche Verkürzung des Abstands gefunden. Gleichzeitig wird im S_1 -Zustand der N-N \cdots H -Winkel stumpfer (fast linear). Tabelle 5.14 stellt die Differenzen zwischen den experimentellen und den berechneten Rotationskonstanten für den Grundzustand dar.

5.2.3 Zusammenfassung

Als Struktur für den Phenol- N_2 -Cluster konnte für beide elektronischen Zustände eine planare “Wasserstoffbrücken-Bindung” gefunden werden. Mit Hilfe der genetischen Algorithmen war es möglich alle vier rovibronischen Spektren der untersuchten Isotopomere zuzuordnen, da diese Fits nicht auf einer Zuordnung einzelner Banden zu den dazugehörigen Quantenzahlen beruhen. Diese Zuordnung wäre bei diesen sehr dichten Spektren sehr schwierig geworden. Die Lebensdauer des Phenol- N_2 und des d_5 -Phenol- N_2 beträgt 8 ns, was beträchtlich über der Lebensdauer des “nackten” Phenols (2 ns) liegt. Die Deuterierung der phenolischen Hydroxyl-Gruppe (d_1 -Phenol-

	Experiment	<i>Pseudo</i> – r_s		r_0	
		Berechnet	Differenz	Berechnet	Differenz
Phenol-N ₂					
A'' /MHz	4072,180	4068,056	4,124	4068,402	3,778
B'' /MHz	648,010	648,963	-0,953	649,355	-1,325
C'' /MHz	559,260	559,912	-0,652	559,963	-0,703
Phenol-N ₂					
A'' /MHz	4050,445	4050,789	-0,344	4050,621	-0,176
B'' /MHz	647,885	647,144	0,741	647,563	0,322
C'' /MHz	558,710	558,231	0,479	558,307	0,403
Phenol-N ₂					
A'' /MHz	3567,704	3568,402	-0,698	3568,929	-1,225
B'' /MHz	622,410	622,615	-0,205	622,714	-0,304
C'' /MHz	530,229	530,330	-0,099	530,203	0,026
Phenol-N ₂					
A'' /MHz	3548,500	3554,580	-6,080	3554,697	-6,197
B'' /MHz	621,796	620,752	1,043	620,896	0,900
C'' /MHz	529,286	528,673	0,613	528,571	0,715

Tabelle 5.14: Experimentell bestimmte und gefittete Rotationskonstanten für den Grundzustand

		r_0	<i>Pseudo</i> – r_s
S_0	R/pm	233,1(3)	225,5(13)
	$d_1/^\circ$	158,2(58)	158,6(28)
	$d_2/^\circ$	208,5(195)	208,0(51)
	χ^2	2426	2171
	σ	16,4	17,6
S_1	R/pm	220,8(21)	211,0(6)
	$d_1/^\circ$	157,9(60)	162,3(57)
	$d_2/^\circ$	200,8(195)	195,4(182)
	χ^2	2083	1530
	σ	15,2	13,0
$\Delta R/\text{pm}$		-12,3	-14,5

Tabelle 5.15: Strukturparameter vom Phenol-N₂

N_2 und d_6 -Phenol- N_2) erhöht die Lebensdauer des Clusters auf 17 ns und 14 ns. Dies ist nahe bei dem Wert für das "nackte" d_1 -Phenol (15 ns). Der Abstand für $OH \cdots NN$ wurde für die *Pseudo- r_s* -Struktur mit 225,5 pm und für die r_0 -Struktur mit 233,1 pm bestimmt.

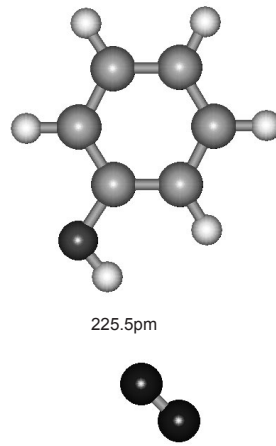


Abbildung 5.11: Pseudo- r_s -Struktur des Phenols-N₂ im S_0 - Zustand

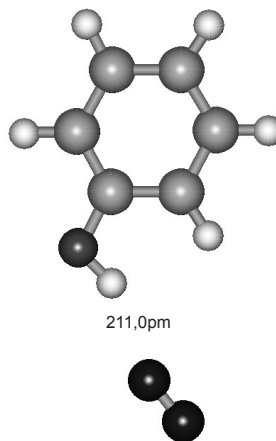


Abbildung 5.12: Pseudo- r_s -Struktur des Phenols-N₂ im S_1 - Zustand

5.3 [7-D]-Phenol-Argon

5.3.1 Experimentelle Details

h_6 -Phenol (99,5%) wurde bei Riedel de Haen gekauft. [7-D]Phenol wurde durch dreimaliges Rückflußkochen von h_6 -Phenol mit D_2O (Merck, isotopische Reinheit $> 98,8\%$) mit jeweiligem anschließendem Trocknen hergestellt. Die hiermit erreichte isotopische Reinheit war über 95%. Es wurde in der Probenkammer auf $120^\circ C$ erhitzt und mit Argon 5.0 als Trägergas durch eine $150 \mu m$ Düse ins Vakuum expandiert. Der Expansionsdruck wurde zwischen $100 mbar$ und $1000 mbar$ variiert. Bei einem Druck von $850 mbar$ war die Intensität der Fluoreszenzsignals des 1:1 Clusters von [7-D]Phenol-Argon am höchsten, was auf die günstigsten Bedingungen für die Bildung des 1:1 Clusters schließen läßt.

5.3.2 Ergebnisse

In Abbildung 5.13 ist das hochaufgelöste rovibronische Spektrum des elektronischen Ursprungs des 1:1 Clusters von [7-D]Phenol-Argon zu sehen. Der vibronische Ursprung des Clusters ist im Vergleich zum [7-D]Phenol-Monomer um $23,92 \text{ cm}^{-1}$ rotverschoben. Während das reine [7-D]Phenol-Spektrum starke P- und R-Zweige zeigt und eine Q-Lücke aufweist, zeigt das Spektrum des [7-D]Phenol-Argon-Clusters einen starken Q-Zweig und weniger starke P- und R-Zweige. Dies zeigt, daß sich durch die Komplexierung des [7-D]Phenol die Lage der Hauptträgheitsachsen und somit ihr Winkel zum Übergangsdipolmoment ändert. Das Spektrum wurde mit Hilfe der GA an das Modell eines starren asymmetrischen Rotors gefittet. Hierbei wurden sowohl die Trägheitsparameter als auch die Lage des Übergangsdipolmomentes gefittet. Der Fit ergab einen AC-Hybrid-Typ. Die Intensitäten des experimentellen Spektrums ließen sich am besten mit 32% A-Typ und 68% C-Typ wiedergeben. Die Trägheitsparameter sind in Tabelle 5.16 angegeben.

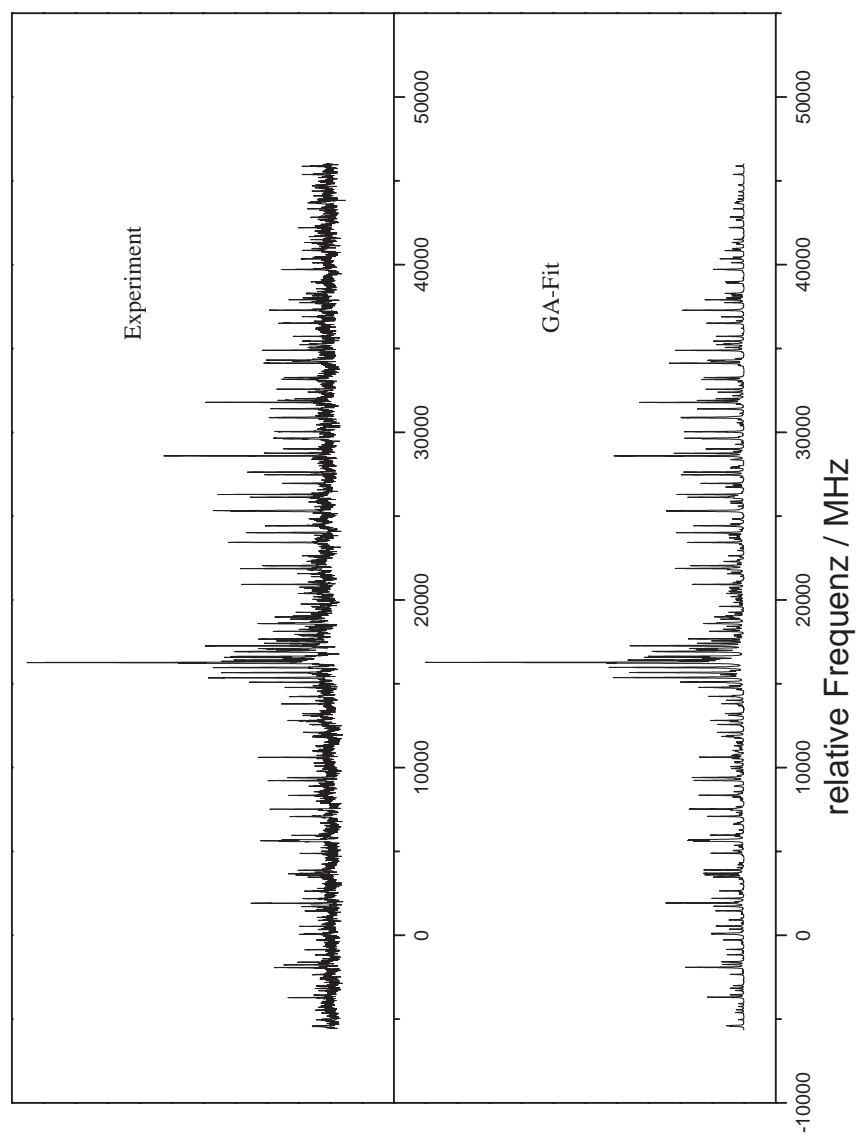


Abbildung 5.13: HRLIF-Spektrum und Simulation von [7-D]Phenol-Argon

[7-D]Phenol-Argon	
A'' /MHz	1779,06
B'' /MHz	1119,37
C'' /MHz	904,74
κ''	-0,50903
$\Delta I''$ /uÅ ²	-391,18
A' /MHz	1735,66
B' /MHz	1144,54
C' /MHz	927,98
κ'	-0,46374
$\Delta I'$ /uÅ ²	-394,22
$\tilde{\nu}$ / cm ⁻¹	36322,98

Tabelle 5.16: Trägheitsparameter des [7-D]Phenol-Argon-Komplexes

5.3.3 Bestimmung der Argonposition

Mit den bisher ermittelten Daten läßt sich die Position des Argonatoms bestimmen. Hierzu werden die Kraitchman-Gleichungen benutzt, die mit Hilfe der Rotationskonstanten zweier Isotopomere die Substitutionskoordinaten des isotopomer ersetzten Atoms bestimmen. Da hier nicht zwei Isotopomere vermessen wurden, nimmt man das [7-D]Phenol als hypothetisches masseloses ⁰Ar-Isotopomer des [7-D]-Argon-Komplexes zur Hilfe. Die Schwerpunktkoordinaten des Argon-Atoms im Hauptträgheitssystem des [7-D]Phenols sind in Tabelle 5.17 angegeben. Es handelt sich um einen Van-der-Waals-gebundenen Cluster, bei dem das Argon-Atom sich über dem aromatischen Ring befindet. Die Kraitchman-Analyse ergab bei elektronischer Anregung eine Verkürzung des Abstands vom Schwerpunkt des [7-D]Phenols zum Argon-Atom um 7 pm. Ein r_0 -Struktur-Fit mit dem Programm *pKrfit* (Abstand, Winkel und Diederwinkel Argon / C1 / C2 / C3 variabel, der Rest konstant), ergab für den Abstand des Argon-Atoms zum C1-Atom eine Verkürzung um 12,3 pm, der Diederwinkel wurde um 1,7° kleiner. Hierbei wurden die bereits ermittelten Strukturen des Phenols für das [7-D]Phenol verwendet und angenommen, daß sich das [7-D]Phenol durch Clusterbildung nicht verformt.

Koordinate	
$ a ''$ (pm)	35,4
$ b ''$ (pm)	40,6
$ c ''$ (pm)	352,2
$ r ''$ (pm)	356,3
$ a '$ (pm)	25,7
$ b '$ (pm)	38,5
$ c '$ (pm)	346,2
$ r '$ (pm)	349,3

Tabelle 5.17: Schwerpunktkoordinaten des Argon-Atoms im [7-D]Phenol-Argon

Die Koordinaten beziehen sich auf das Hauptträgheitssystem des [7-D]Phenols

5.3.4 Zusammenfassung

Das hochauflösende Rotationsspektrum des 1:1 Clusters von [7-D]Phenol-Argon konnte gemessen und mit Hilfe der genetischen Algorithmen ausgewertet werden. Mit Hilfe der Kraitchman-Gleichungen und der Trägheitsparameter des [7-D]Phenol-Monomers konnte die Position des Argonatoms bestimmt werden. Bei elektronischer Anregung verkürzt sich der Abstand vom Argon-Atom zur Ebene des [7-D]Phenols um 7 pm. Dies ist auf eine Zunahme der Van-der-Waals-Bindungsstärke im S_1 -Zustand zurückzuführen, die die größere Elektronendichte im aromatischen Ring nach der elektronischen Anregung widerspiegelt. Beim Phenol-Ar-Kation wurde im Gegensatz zum neutralen S_0 - und S_1 - Cluster eine lineare OH \cdots Ar-Anordnung als stabilste Form gefunden [69].

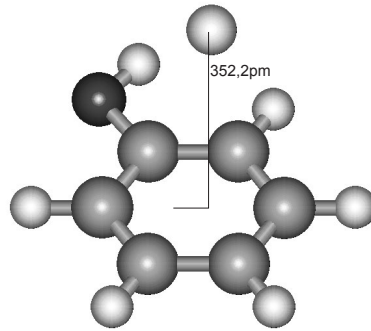


Abbildung 5.14: r_0 -Struktur von [7-D]Phenol-Argon im S_0 -Zustand

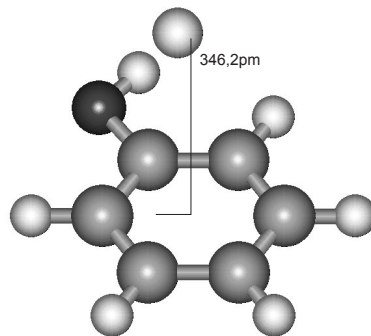


Abbildung 5.15: r_0 -Struktur von [7-D]Phenol-Argon im S_1 -Zustand

5.4 4-Fluorphenol

Der Vergleich mikroskopischer Daten wie z.B. die Barriere der internen Rotation mit makroskopischen Moleküleigenschaften, wie z.B. den pK_a -Werten von substituierten Aromaten, kann verwendet werden um einfache Relationen für die Vorhersage von pK_a -Werten in verschiedenen elektronischen Zuständen zu finden. Die interne Rotation des Phenols wurde in dieser Arbeit bereits untersucht. Es soll nun der Einfluß verschiedener Substituenten am Aromaten mit unterschiedlichen induzierenden Effekten untersucht werden. Als Substanz mit einem -I- und einem -M-Effekt wurde das 4-Cyanophenol untersucht [82]. Das hier untersuchte 4-Fluorphenol hat einen elektronenziehenden -I-Effekt, aber im Gegensatz zum 4-Cyanophenol einen +M-Effekt. Der Einfluß dieser Effekte auf die Torsionsbarriere in beiden elektronischen Zuständen ist von großem Interesse. Die Torsionsbarriere vom 4-Fluorphenol im elektronischen Grundzustand wurde von Larsen mit Hilfe von MW- und Fern-IR-Spektroskopie zu 1006 cm^{-1} bestimmt [83]. Für den angeregten Zustand gab es bisher keinen experimentellen Wert. Christoffersen et al. haben die Rotationskonstanten für das 4-Fluoranilin und für das 4-Fluorphenol auf Grund einer Bandenformanalyse eines elektronischen Spektrums bestimmt.

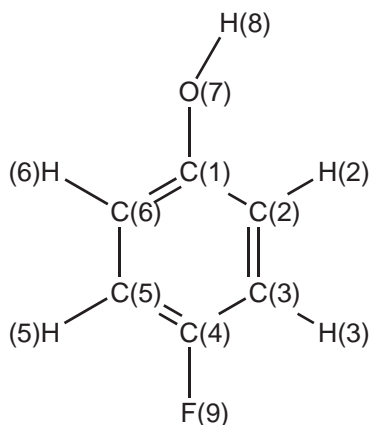


Abbildung 5.16: Atomnummerierung im 4-Fluorphenol

5.4.1 Experimentelle Details

Das 4-Fluorphenol wurde bei Fluka gekauft und ohne weitere Aufarbeitung verwendet. 4-Fluor[7-D]phenol wurde durch Rückflußkochen von 4-Fluorphenol mit D₂O und anschließendem Entfernen des Lösungsmittels hergestellt. Dieser Vorgang wurde dreimal wiederholt. Die resultierende Isotopenreinheit betrug hierbei >95%. Die Fluorphenole wurden auf 160°C in der Probenkammer erhitzt und mit einem Druck von 600 mbar durch eine 150 μm Düse ins Vakuum expandiert. Als Trägergas wurde Argon genommen.

5.4.2 Ergebnisse

In Abbildung 5.17 ist das rotationsaufgelöste LIF-Spektrum des elektronischen Ursprungs $\tilde{A}^1B_2 \leftarrow \tilde{X}^1A_1$ von 4-Fluorphenol bei 35116,30 cm⁻¹ zu sehen. Das Spektrum beinhaltet zwei Unterbanden, die beide reine b-Typ-Banden sind und um ca. 170 MHz zueinander verschoben sind. Diese Aufspaltung kann auf die gehinderte interne Rotation der Hydroxyl-Gruppe zurückgeführt werden. Es wird später noch genauer diskutiert. 4-Fluorphenol ist ein nahezu prolater asymmetrischer Rotor, was man an den κ -Werten von -0,844 im S_0 -Zustand und -0,85 im S_1 -Zustand erkennt. Die Rotationstemperatur des Spektrums wurde unter Einbeziehen der Kernspinstatistik zu 1,3 K bestimmt. Die Lebensdauer des angeregten Zustandes von 4-Fluorphenol wurde aus dem Lorentz-Anteil des Voigt-Linienprofils einzelner Banden zu 1,8 ± 0,1 ns bestimmt. Dies ist nahe an der Lebensdauer, die für Phenol bestimmt wurde (2,4 ± 0,3 ns).

In Abbildung 5.18 ist das rotationsaufgelöste LIF-Spektrum des elektronischen Ursprungs von 4-Fluor[7-D]phenol bei 35108,87 cm⁻¹ zu sehen. Der Ursprung der deuterierten Spezies ist um 7,4 cm⁻¹ rotverschoben, was wesentlich größer als der Wert für Phenol / [7-D]Phenol ist (1,8 cm⁻¹). Die aus einer Lorentzbreite von 49,7 MHz bestimmte Lebensdauer beträgt 3,2 ± 0,1 ns, was wesentlich kürzer als die Lebensdauer der anderen [7-D]-deuterierten

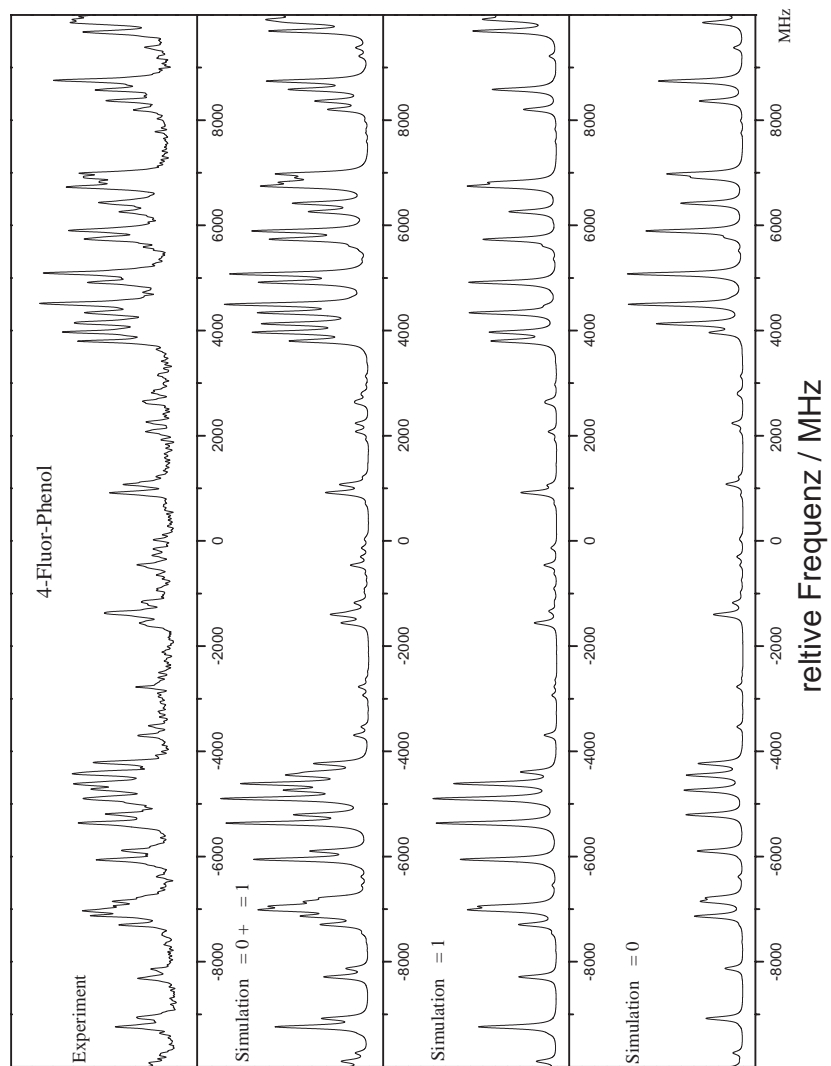


Abbildung 5.17: HRLIF-Spektrum von 4-Fluorphenol

Phenole ist. Das Torsionssplitting konnte für das deuterierte Isotopomer nicht aufgelöst werden. Für den Grundzustand wurde es mit Hilfe der MW-Spektroskopie zu 1,16 MHz bestimmt, was man bei einer Gaussbreite von 20 MHz und einer Lorentzbreite von 50 MHz der einzelnen Banden wohl nicht mehr sehen kann.

5.4.2.1 Trägheitsparameter

Die Trägheitsparameter von 4-Fluorphenol und 4-Fluor[7-D]phenol wurden durch einen Fit der rovibronischen Übergänge an einen starren Rotor bestimmt. Der maximale J-Wert, der im Molekularstrahl abgekühlten Spektrum zu sehen war, ist $J=10$. Daher hat ein Einbeziehen der Zentrifugalverzerrungskonstanten keine Verbesserung der Fit-Ergebnisse gebracht. Die Rotationskonstanten der Grundzustände wurden durch einen Fit von experimentellen Mikrowellenübergängen an dasselbe Hamilton-Modell für den starren Rotor bestimmt. Die Daten stammen von Larsen [84] und wurden uns zugänglich gemacht. Beim Fit für den rovibronischen Übergang wurde der Grundzustand konstant gelassen. Das Verwenden desselben Hamilton-Operators für beide elektronische Zustände ist für eine genaue Strukturaufklärung unabdingbar. Hierbei wurden auch nur Mikrowellenübergänge bis $J_{Max}=10$ genommen. Die Abweichung unserer Fits für den Grundzustand im Vergleich zu den von Larsen, der die Zentrifugalverzerrung mit berücksichtigt hatte, war kleiner als 0,02 MHz. Dieser Wert ist beträchtlich kleiner als die Unsicherheit unserer Rotationskonstanten für den angeregten Zustand. Die A-Rotationskonstante verringert sich bei elektronischer Anregung um 357,6 MHz, die B-Rotationskonstante erhöht sich um 18,9 MHz und die C-Rotationskonstante verringert sich um 3,5 MHz. Dies ist nahe an den Werten die Christoffersen et al. aus seiner Rotationsbandenform-Analyse (-374,7 MHz, +21,9 MHz, -3,3 MHz) ermittelt hat. Für das 4-Fluor[7-D]phenol ist die Änderung der Rotationskonstanten -352,8 MHz, +19,0 MHz und -3,0 MHz). In Tabelle 5.18 sind alle Trägheitsparameter dargestellt.

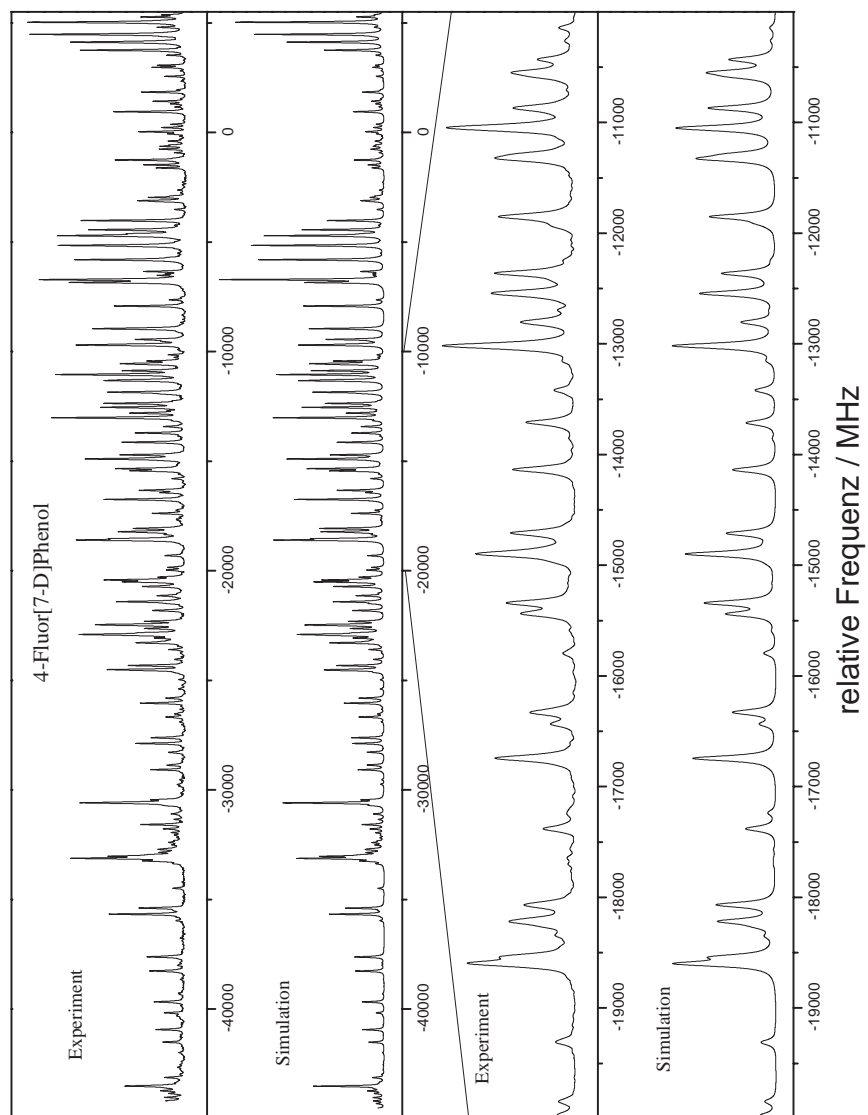


Abbildung 5.18: HRLIF-Spektrum von 4-Fluor[7-D]phenol

	4-Fluorphenol	4-Fluor[7-D]phenol
A''/MHz	5625,594(8)	5584,315(7)
B''/MHz	1454,6877(45)	1414,340(3)
C''/MHz	1156,0073(39)	1128,758(3)
$\Delta I''/\text{u}\text{\AA}^2$	-0,0734(22)	-0,0947
κ	-0,86634(3)	-0,87181
A'/MHz	5268,0(1)	5231,546(42)
B'/MHz	1473,65(8)	1433,3650(74)
C'/MHz	1152,54(4)	1125,7998(47)
$\Delta I'/\text{u}\text{\AA}^2$	-0,528(22)	-0,277(2)
κ	-0,844	-0,85
v_0/MHz	35116,30(1)	35108,87(1)
$\tau_{1/2}/\text{ns}$	1,8(1)	3,2(1)
$\Delta v_{sub}/\text{MHz}$	174,1(5)	-
S/MHz	4,0	2,5

Tabelle 5.18: Molekulare Parameter von 4-Fluor[7-D]phenol und von 4-Fluorphenol

5.4.2.2 Strukturaufklärung

Die Struktur für 4-Fluorphenol wurde mit dem Programm *pKrfit* unter Zuhilfenahme der Rotationskonstanten des 4-Fluorphenol und des 4-Fluor[7-D]phenol bestimmt. In Abbildung 5.16 ist die Nummerierung der Atome des hierbei verwendeten Modells zu sehen. Das Modell wird in Abbildung 5.19 dargestellt. Vom Molekül wird in beiden elektronischen Zuständen eine Planarität erwartet. Da paradisubstituierte Aromaten bei elektronischer Anregung eine chinoidale Verzerrung zeigen, wurde ein Modell benutzt, bei dem sich die C_1C_2 -Bindungslänge von der C_2C_3 -Bindungslänge unterscheiden kann. Außerdem wurde die C_4F -Bindungslänge gefittet. Alle CCC- und CCH-Winkel im Aromaten wurden auf 120° , die CH-Bindungslänge auf die Benzol-Werte und die CO- und OH-Bindungslänge auf die Phenol-Werte gesetzt. Die Ergebnisse des Fits für die r_0 -Geometrie sind in Tabelle 5.19 zu sehen.

Im S_0 -Zustand ist die Geometrie des Aromaten benzoid, mit gleichlangen C_1C_2 -/ C_2C_3 -Bindungslängen. Die C_4F -Bindungslänge wurde zu 133,5 pm bestimmt. Im S_1 -Zustand sind die C_1C_2 -/ C_2C_3 -Bindungslängen un-

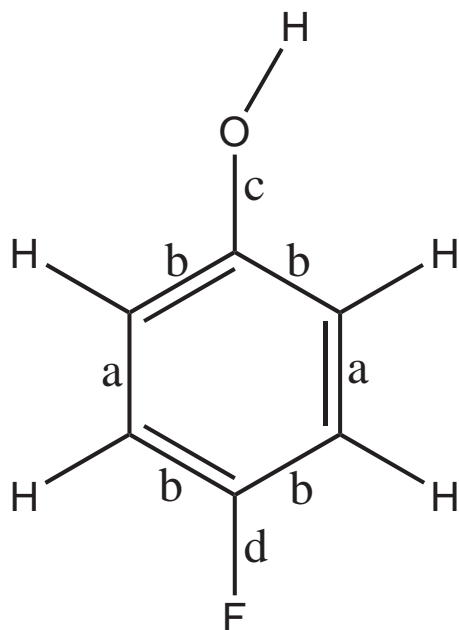


Abbildung 5.19: 4-Fluorphenol Strukturmodell für den Geometriefit

terschiedlich lang. Hieraus resultiert eine chinoidale Struktur. Die C_4 -F-Bindungslänge verkürzt sich um 6 pm. Zusätzlich wurde mit Hilfe der Kraitchman-Gleichungen die Position des Wasserstoffatoms der Hydroxyl-Gruppe bestimmt (siehe Tabelle 5.20). Die a-Koordinate des H-Atom der Hydroxyl-Gruppe verkleinert sich um 4,3 pm und die b-Koordinate erhöht sich leicht um 0,2 pm bei elektronischer Anregung. Fürs Phenol wurde für die a- und die b-Koordinate eine Erhöhung um 0,5 pm und 1,1 pm festgestellt.

5.4.3 Zusammenfassung

Die Strukturänderung bei elektronischer Anregung von 4-Fluorphenol konnte mit Hilfe der hochauflösenden LIF-Spektroskopie von zwei Isotopomeren aufgeklärt werden. Das Experiment zeigt eine benzoide Struktur für den S_0 -Zustand und eine chinoide Struktur für den S_1 -Zustand. Die CF-Bindung und die CO-Bindung verkürzen sich bei elektronischer Anregung. Die Barriere der internen Rotation der Hydroxyl-Gruppe des 4-Fluorphenols erhöht sich

	S_0	S_1
b/pm	139,89(9)	145,18(3)
a/pm	139,89(7)	139,5(50)
d/pm	133,56(13)	127,6(90)
c/pm	133,15	128,15
OH/pm	96,6	96,6
$C_{ar}H$ /pm	108,1	107,1
CCC/ $^\circ$	120	120
CCH/ $^\circ$	120	120
C ₃ C ₄ F/ $^\circ$	120	120
C ₂ C ₁ O/ $^\circ$	120	120
C ₁ OH/ $^\circ$	110	110
(obs-calc)/Mhz	0,26	0,47

Tabelle 5.19: r_0 -Geometrie des 4-Fluorphenol

	S_0		S_1	
	a	b	a	b
4-Fluorphenol	312,84(9)	79,38(12)	308,51(10)	79,60(12)
Phenol	258,6(1)	85,3(2)	259,1(2)	86,4(3)

Tabelle 5.20: Substitutionskoordinaten im 4-Fluorphenol

von 1006 cm^{-1} im Grundzustand auf 1819 cm^{-1} im ersten elektronisch angeregten Zustand. Beim Phenol erhöht sie sich von 1215 cm^{-1} auf 4710 cm^{-1} und beim 4-Cyanophenol von 1420 cm^{-1} auf über 5000 cm^{-1} . Die Erhöhung der Barriere kann einer Verschiebung der Elektronendichte von der Hydroxyl-Gruppe in den aromatischen Ring bei elektronischer Anregung zugeschrieben werden. Dies spiegelt sich in der Verkürzung der OH-Bindung und der Expansion des Rings im S_1 -Zustand wieder. Dasselbe gilt auch für Phenol und für 4-Cyanophenol. Allerdings kann beim 4-Fluorphenol die negative Partialladung aufgrund des +M-Effektes des Fluor-Atoms nicht so gut wie beim 4-Cyanophenol delokalisiert werden. Daher ist die resultierende Barrierehöhe beim 4-Fluorphenol am geringsten.

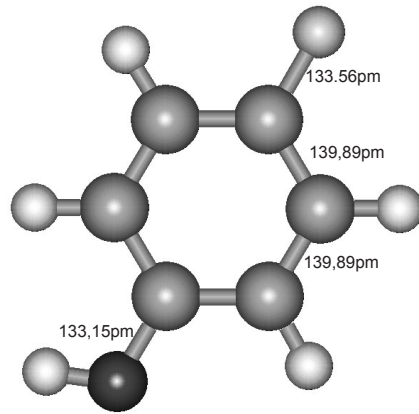


Abbildung 5.20: r_0 -Struktur von 4-Fluorphenol im S_0 -Zustand

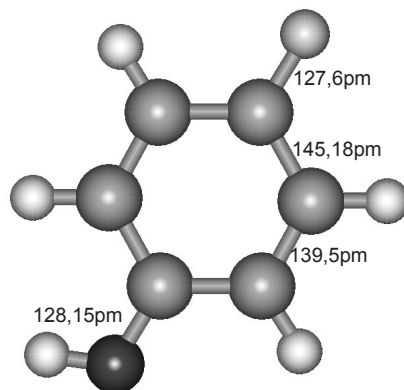


Abbildung 5.21: r_0 -Struktur von 4-Fluorphenol im S_1 -Zustand

5.5 7-Azaindol

7-Azaindol ist Gegenstand vieler experimenteller und theoretischer Studien, hauptsächlich weil das 7-Azaindol-Dimer als Modell für den Tautomerie-Prozeß in den DNA-Basenpaaren dient [85]. Außerdem ist 7-Azaindol das Chromophore im Aminosäureanalogon 7-Azatriptophan, womit man Tryptophan in Proteinen ersetzen kann. Absorption und Emission vom 7-Azaindol sind, im Vergleich zum Tryptophan, rotverschoben und zeigen ein einfaches exponentielles Abklingen, was 7-Azaindol zu einer guten Wahl beim Erforschen von Proteinen macht [86]. 7-Azaindol (Nummerierung der Atome siehe Abbildung 5.22) existiert in zwei tautomeren Formen: 1H-Pyrrolo(2,3-b)pyridin, bei dem das Wasserstoffatom mit dem Stickstoffatom in der Pyrrol-Hälfte verbunden ist und 7H-Pyrrolo(2,3-b)pyridin, bei dem das Wasserstoffatom mit dem Stickstoffatom auf der Pyridin-Seite verbunden ist. Während im elektronischen Grundzustand die Barriere, die die beiden Tautomere trennt, sehr hoch ist, fällt sie für den angeregten Zustand um einen Faktor von zehn [87], was zu einer Zunahme des intramolekularen Exited-State Proton-Transfer (ESPT) führt. Die Geometrie der Tautomere und des dazwischenliegenden Übergangszustandes wurde für verschiedene elektronische Zustände ausführlich theoretisch untersucht [88][89][90][91].

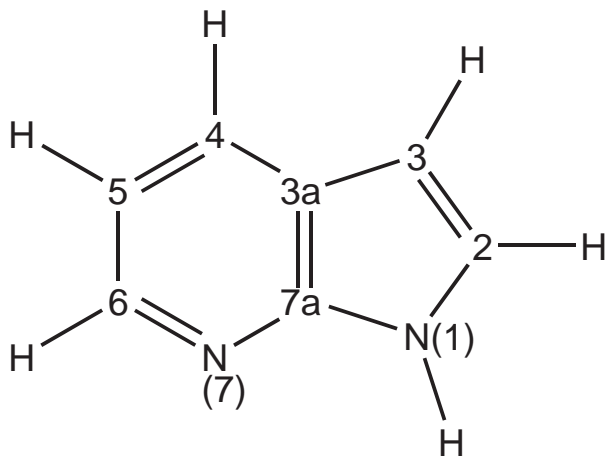


Abbildung 5.22: Atomnummerierung im 7-Azaindol

Aus experimenteller und theoretischer Sicht, geht man davon aus, daß

der tiefste elektronisch angeregte Singulett-Zustand $\pi\pi^*$ -Charakter hat und sich eventuell leicht mit dem $n\pi^*$ -Zustand mischt. Die Reihenfolge der elektronisch angeregten Zustände wird aber kontrovers diskutiert. Gemäß der CIS-Rechnungen von Shukla und Mishra [88] folgt dem tiefsten $\pi\pi^*$ -Zustand ein $n\pi^*$ -Zustand. Ilitch [87] schlug dieselbe energetische Reihenfolge für die angeregten Zustände aufgrund von UV/Vis-Untersuchungen in einer Argon-Matrix und deren Vergleich mit INDO/S₁-Rechnungen vor. Auf der Basis von CASSCF-Rechnungen schlugen Borin und Serrano-Andres [91] dieselbe energetische Reihenfolge für die angeregten Zustände des 7-Azaindols wie im Indol vor. Der tiefste Singulett-Zustand S_1 nach Platts Nomenklatur ist der 1L_b , der nächst folgende der 1L_a .

Die Struktur von 7-Azaindol im elektronischen Grundzustand wurde von Caminati et al. mit Hilfe von Mikrowellenspektroskopie untersucht [92]. Sie ermittelten die Rotationskonstanten für das normale Isotopomer und die N-D-deutერიerten Spezies. Durch Messung des Stark-Effekts erhielten sie für das Dipolmoment einen Wert von $\mu_a = 1,49D$ und $\mu_b = 0,77D$. Von Hassan und Hollas wurde dem $S_1 - S_0$ -System bei $298nm$ der $\tilde{A}^1A'(\pi\pi^*) \leftarrow \tilde{X}^1A'$ Übergang zugeordnet [93]. Sie ermittelten mit Hilfe einer Rotationsbandenformanalyse die Rotationskonstanten beider elektronischer Zustände und das Übergangsdipolmoment. Aufgrund der Rotationskonstanten wurde eine Aufweitung des Pyridin-Rings bei elektronischer Anregung diskutiert. Des weiteren wurde der elektronische Ursprung des Systems von Nakajima et al [94] mit Hilfe der HRLIF-Spektroskopie untersucht. Dabei wurden die Rotationskonstanten des Monomers und einiger wasserstoffbrückengebundener Cluster bestimmt. Von Huang et al. wurde eine Fluoreszenz-Lebensdauer von $5,7ns$ nach Anregung des elektronischen Ursprungs des tiefsten $\pi\pi^*$ - Zustandes angegeben[95].

Die Orientierung des Übergangsdipolmomentes des tiefsten $\pi\pi^*$ -Zustandes wurde auch schon theoretisch und experimentell bestimmt. Catalan und Perez erhielten mit der CNDO/S-Methode einen Wert von $+7,5^\circ$ [96]. Ilitch berichtet von einem Winkel von $+0,8^\circ$ basierend auf seinen INDO/S₁-Rechnungen [87]. Die CASSCF-Rechnungen von Borine und Serrano erga-

ben einen Winkel von $+27^\circ$ für den 1L_b -Zustand [91]. Hassan und Hollas erhielten aus ihrer Rotationsbandenformanalyse einen Wert von $\pm 15^\circ$ (93% a-Typ und 7% b-Typ) und Nakajima et al. erhielten einen Wert von $\pm 21^\circ$ aus den rotationsaufgelösten LIF-Spektren [94]. In diesen experimentellen Untersuchungen war es nur möglich das Quadrat des Übergangsdipolmomentes zu bestimmen, daher bleiben Vorzeichen und somit die Richtung des Übergangsdipolmomentes unbestimmt.

In dieser Arbeit wurde die Geometrie des elektronischen Grund- und angeregten Zustandes des 7-Azaindol mit Hilfe der HRLIF-Spektroskopie von vier unterschiedlichen Isotopomeren untersucht. Diese Isotopomere waren das normale 1H-Pyrrolo(2,3-b)pyridin (7AI). Als Zweites das 1H-Pyrrolo(2,3-b)pyridin-1-d₁ welches an der pyrrolischen NH-Gruppe deuteriert ist (7AI[ND]). Des weiteren das 1H-Pyrrolo(2,3-b)pyridin-3-d₁, welches an der C₃H-Position deuteriert ist (7AI[CD]). Die Nummerierung der Atome ist in Abbildung 5.22 wiedergegeben. Eine Deuterierung an der NH-Gruppe und an der C₃H-Position führen zu einem doppelt deuterierten 1H-Pyrrolo(2,3-b)pyridin-1,3-d₂(7AI[ND][CD]). Da alle vier Spektren stark miteinander überlappen, konnten ihre molekularen Parameter nur mit Hilfe des GA-Fits basierend auf genetischen Algorithmen bestimmt werden. Aus den Trägheitsparametern wurden die Geometrien des elektronischen Grund- und angeregten Zustandes sowie die Richtung des Übergangsdipolmomentes bestimmt. Eine Franck-Condon-Analyse desselben Systems, durchgeführt von Brause et al., ist diesen Untersuchungen vorrausgegangen [97].

5.5.1 Experimentelle Details

Das 7-Azaindol wurde bei Fluka gekauft und ohne weiteres Aufarbeiten verwendet. Das 7AI[ND] wurde hergestellt, indem das Trägergas Argon vorher durch D₂O und dann über das feste 7AI geleitet wurde. Das 7AI[CD] und das 7AI[ND][CD] wurden durch Rückflußkochen von 7AI mit einer Lösung von DCl in D₂O (38%) und anschließendem Entfernen des Lösungsmittels hergestellt. Dieser Vorgang wurde dreimal wiederholt. Hieraus resultierte eine

50:50 Mischung des mono- und des bideuterierten 7AI. Der Deuterierungsgrad wurde mit Hilfe eines Time-of-Flight-Massenspektrometers bestimmt, wobei keine höher deuterierte Spezies als d_2 gefunden wurde. Die elektronischen Ursprünge aller vier Isotopomere sind nur leicht zueinander verschoben (ca. $0,5\text{cm}^{-1}$). Die energetische Reihenfolge lautet: 7AI, 7AI[ND], 7AI[CD] und 7AI[ND][CD]. Die Isotopomere wurden auf 140°C in der Probenkammer erhitzt und mit einem Druck von 600 mbar durch eine $150\mu\text{m}$ Düse ins Vakuum expandiert. Als Trägergas wurde Argon verwendet.

5.5.2 Ergebnisse

In Abbildung 5.23 ist das hochaufgelöste LIF-Spektrum des elektronischen Ursprungs von 7-Azaindol bei $34630,74\text{cm}^{-1}$ zu sehen. Das Spektrum wurde automatisch mit Hilfe der genetischen Algorithmen zugeordnet. Die Werte, die hierbei gefittet wurden, sind die drei Rotationskonstanten für jeweils beide elektronische Zustände, der elektronische Ursprung ν_0 , die Rotationstemperatur, Orientierung des Übergangsdipolmomentes und die Parameter für das Linienprofil. Die Rotationskonstanten sind in Tabelle 5.22 angegeben. Für den elektronischen Grundzustand des 7AI wurden die genaueren Werte aus Mikrowellen-Messungen von Caminati genommen [92].

	untere Grenze	obere Grenze	Schätzwert
A'' /MHz	3900	4100	4000
B'' /MHz	1650	1750	1700
C'' /MHz	1150	1250	1200
ν_0 /MHz	25000	27000	26000
T /K	1	4	2
$\theta/^\circ$	0	60	20
$\Delta A'$ /MHz	-200	200	-150
$\Delta B'$ /MHz	-100	100	0
$\Delta C'$ /MHz	-100	100	-20

Tabelle 5.21: Startparameter für den GA-Fit für das 7-Azaindol

Die “weiche” Deuterierung, durch Sättigen des Argon-Trägergasstroms mit D_2O ergab das Spektrum, welches in Abbildung 5.24 zu sehen ist. Hier

tritt offenbar eine zweite Bande auf, welche dem 7AI[ND]-Isotopomer zugeordnet werden konnte. Beide Banden wurden zusammen mit Hilfe der GA gefittet. Die molekularen Parameter des ersten Spektrums (7AI), wie Rotationskonstanten, Ursprung und Lorentzanteil der Linienbreite, wurden fest gehalten, während die globalen Parameter für den Kompletfit, wie Temperatur, Gewichtung, Basislinie, relative Intensität beider Spektren, etc. variiert wurden. Wie beim 7AI wurden für den Grundzustand beim 7AI[ND] auch an den Werten der Mikrowellen-Messungen von Caminati et al. [92] festgehalten. Die anderen Parameter wurden für 7AI[ND] freigegeben. Die resultierenden Rotationskonstanten beider elektronischer Zustände sind in Tabelle 5.22 nachzulesen. Die Frequenz des elektronischen Ursprungs des 7AI[ND] wurde als relative Differenz zum Ursprung des AI angegeben, da sich dies genauer bestimmen läßt als die absolute Frequenz.

Höhere Deuterierungsgrade wurden wie oben beschrieben erhalten. Abbildung 5.25 zeigt das resultierende hochaufgelöste Spektrum. Blauverschoben zu den beiden bereits untersuchten Isotopomeren erscheinen zwei neue Banden. Aus den Massenspektren wissen wir, daß der höchste Deuterierungsgrad d_2 ist. Also gehört eine der neuen Banden dem d_2 -Isotopomer, die andere dem d_1 -Isotopomer 7AI[ND]. Das Gesamtspektrum wurde nun mit Hilfe der GA gefittet, wobei die Parameter für die ersten beiden Banden, die bereits bestimmt wurden, fix gelassen wurden, und die Parameter für die beiden neuen Banden variiert wurden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.22 angegeben. Ein Vergleich mit den vorhergesagten Rotationskonstanten, die mit Hilfe der ab-initio-Struktur aller möglichen mono- und bideuterierten Isotopomere berechnet wurden, zeigt, daß nur das 1H-Pyrrolo(2,3-b)pyridin-3- d_1 (7AI[CD]) und das 1H-Pyrrolo(2,3-b)pyridin-1,3- d_2 (7AI[ND][CD]) zu den beiden letzteren experimentell bestimmten Banden passen. Die isotopische Verschiebung der vier Spektren ist relativ klein im Vergleich zu Spektren anderer aromatischer Moleküle. Er beträgt je 27553,67 MHz ($0,92 \text{ cm}^{-1}$), 51934,78 MHz ($1,73 \text{ cm}^{-1}$) und 80640,38 MHz ($2,69 \text{ cm}^{-1}$) bezüglich des 7AI Ursprungs. Da die Verschiebung des Ursprungs nur von unterschiedlichen Nullpunktenergien abhängt, kann man wohl für die NH- und die CH-Streckschwingung

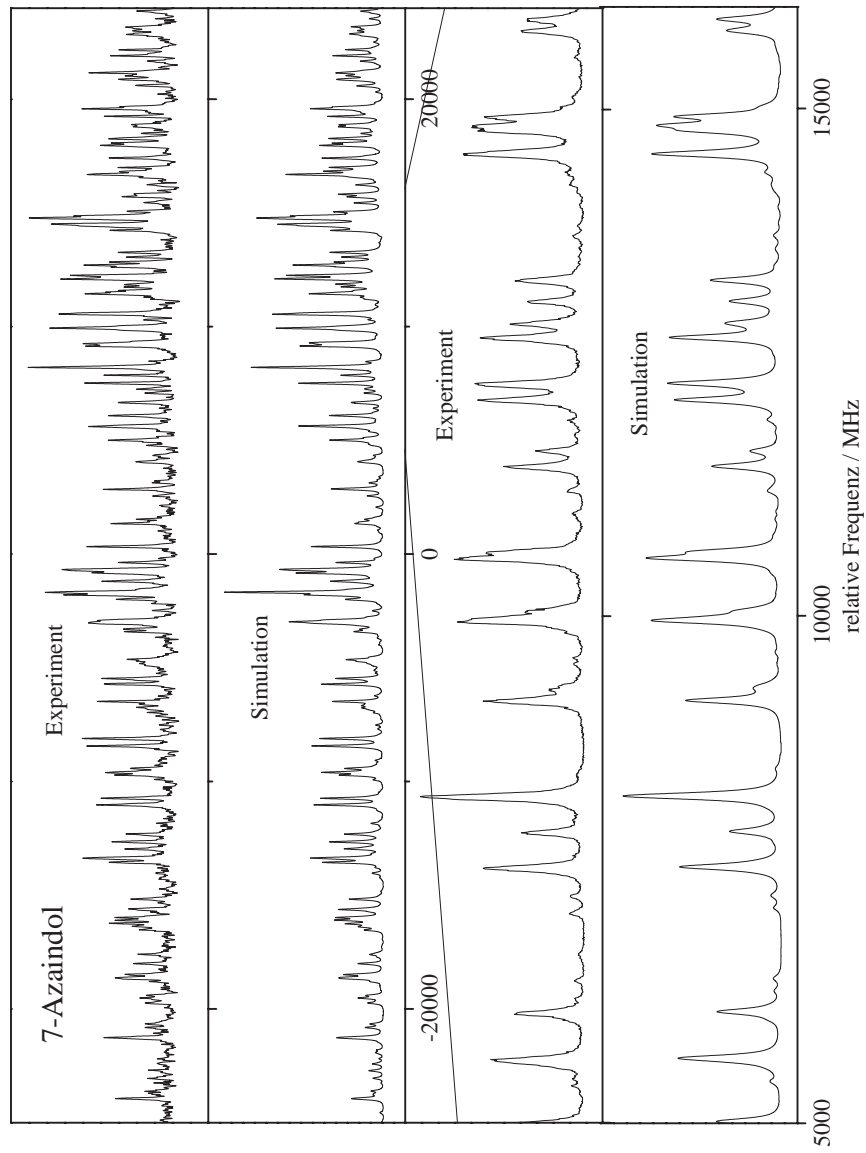


Abbildung 5.23: HRLIF-Spektrum von 7-Azaindol und dessen Simulation

ziemlich gleiche Schwingungsfrequenzen für beide elektronische Zustände erwarten.

	7-AI	7-AI[ND]	7-AI[CD]	7-AI[ND][CD]
A'' /MHz	3928,93(2)	3807,60(3)	3794,95(60)	3674,46(24)
B'' /MHz	1702,629(3)	1684,722(2)	1678,73(16)	1662,45(15)
C'' /MHz	1188,128(5)	1168,241(2)	1164,10(8)	1144,89(5)
Δv_0 /MHz	0	27554,67(12)	51934,78(98)	80640,38(39)
$\Delta A'$ /MHz	-183,47(11)	-173,77(6)	-172,11(10)	-162,50(8)
$\Delta B'$ /MHz	1,24(5)	-0,48(3)	-0,62(4)	-0,07(5)
$\Delta C'$ /MHz	-16,62(3)	-16,95(2)	-16,89(7)	-16,21(1)

Tabelle 5.22: Molekulare Parameter der Isotopomere des 7AI

5.5.2.1 Orientierung des Übergangsdipolmomentes und Lebensdauer des angeregten Zustandes

Da die genetischen Algorithmen ein Linienprofil-Fit über das gesamte Spektrum machen, kann man so wesentlich bessere Informationen für die Linienbreite sammeln als bei einem Linienprofil-Fit an einigen einzelnen individuellen Linien. Um die relevanten Werte, die die Intensität der Spektren bestimmen, genauer zu bekommen, wurde ein zweiter GA-Fit gemacht, bei dem die Überlappungsfunktionsweite $\Delta w = 0$ gesetzt wurde. Damit resultieren bessere Werte für die Winkel θ und ϕ , durch die sich die Komponenten des Übergangsdipolmomentes ausdrücken lassen:

$$\mu_a = \mu \sin \phi \cos \theta \quad (5.11)$$

$$\mu_b = \mu \sin \phi \sin \theta \quad (5.12)$$

$$\mu_c = \mu \cos \phi \quad (5.13)$$

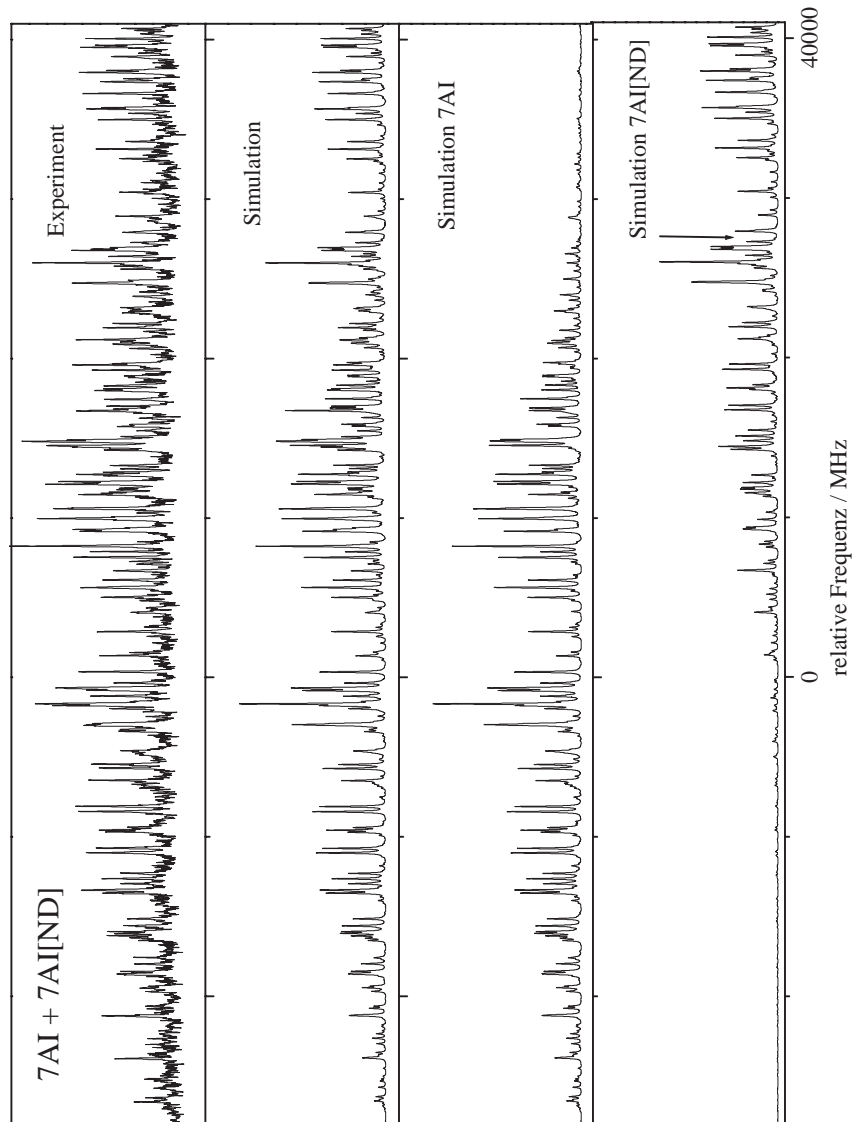


Abbildung 5.24: HRLIF-Spektrum von 7-AI und 7AI[ND]

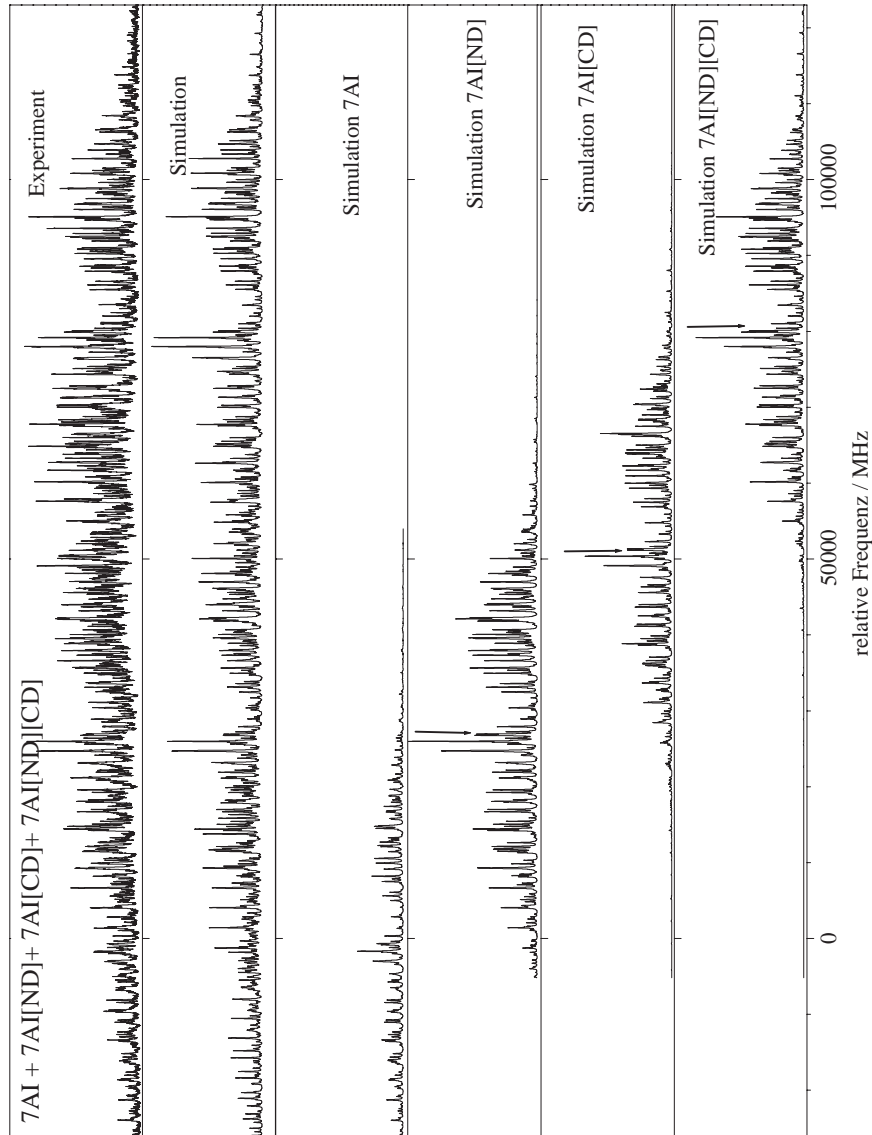


Abbildung 5.25: HRLIF Spektren von 7AI, 7AI[ND], 7AI[CD] und 7AI[ND][CD] mit den Simulationen

Die Bestimmung des Lorentzanteils der Linienbreite kann durch einen GA-Fit, der alle vorliegenden Intensitäten berücksichtigt, verbessert werden. Dabei wird der Gaussanteil an der Linienbreite konstant an den experimentell bestimmten Wert von 25 MHz festgelegt. Die Temperaturabhängigkeit der Intensität wird durch das Zwei-Temperatur-Modell beschrieben[98]. Die resultierenden Werte für die Temperaturen und die Gewichtung sind in Tabelle 5.23 zu sehen. T_1 , T_2 und w korrelieren stark und werden deshalb ohne Unsicherheiten angegeben. Das Zwei-Temperatur-Modell wurde nur benutzt, da es den Intensitäts-Fit für tiefe und hohe J-Zustände gleichzeitig ermöglicht.

Das Übergangsdipolmoment für den Übergang zum $\pi\pi^*$ -Zustand in einem planaren Molekül liegt in der Molekularebene. Für μ_c ergaben sich bei allen Isotopomeren Werte kleiner als 1% c-Anteil. Daher wurde für die nachfolgenden Fits der Übergang als ab-Hybrid-Typ festgelegt (kein c-Anteil). Für diesen Fall wird nur noch ein Winkel θ benötigt, der den Winkel zwischen dem Übergangsdipolmoment und der Trägheitsachse a beschreibt. Der Wert von θ für die verschiedenen Isotopomere kann verwendet werden, um das Vorzeichen und somit die Richtung des Übergangsdipolmomentes zu bestimmen. Eine isotopische Substitution, die neben einer Hauptträgheitsachse stattfindet, führt zu einer Drehung der Trägheitsachsen. Die Orientierung des Übergangsdipolmomentes bleibt aber gleich. Wenn das Vorzeichen des Übergangsdipolmomentes positiv ist, wie in den theoretischen Untersuchungen angenommen wird, sollte sich der Winkel fürs ND-Isotopomer erhöhen und fürs CD-Isotopomer verkleinern (vgl. Abbildung 5.26). Die Änderung des Winkels θ für die vier Isotopomere wurde grob abgeschätzt, indem die Drehung des Trägheitssystems, basierend auf der ab-initio-Struktur, berechnet wurde. Hierbei ergaben sich Werte zwischen $1,5^\circ$ und $2,5^\circ$ für die Rotationen der a-Achse. Eine Rotation um 2° ändert die relativen Intensitäten der a- und der b-Linien nur um 2,5%. Dies zeigt die Notwendigkeit über die Intensitäten aller im Spektrum zur Verfügung stehenden Linien zu fitten. Da dies der GA macht, sind solche kleinen Änderungen zu ermitteln. Ein Fit der überlappenden Spektren von 7AI und 7AI[ND], mit den Parametern

vom 7AI konstant bei den vorher bestimmten Werten gehalten, ergab einen Wert für den Winkel θ von $\pm 21,2(9)^\circ$ beim 7AI und einen Wert für θ von $\pm 17,3(9)^\circ$ fürs 7AI[ND]. Die Verkleinerung des Winkels θ deutet an, daß der absolute Wert für θ beim 7AI -21° sein sollte; im Gegensatz zu den meisten theoretischen Untersuchungen, die einen positiven Winkel vorhersagen.

Bedauerlicherweise konnte der Hybrid-Typ im Spektrum der vier Isotopomere nicht mit ausreichender Genauigkeit bestimmt werden, da das Spektrum, vor allem im Bereich des dritten Ursprungs, aufgrund der drei überlappenden Banden sehr dicht wird. Weil die Unsicherheit des Winkels θ hier größer als der vorhergesagte Effekt durch die Rotation der Trägheitsachsen des CD-Isotopomers ist, läßt er sich bei diesem Isotopomer nicht für die Vorhersage des Vorzeichens des Übergangdipolmomentes verwenden.

	7-AI	7-AI[ND]
T_1/K	1,62	1,54
T_2/K	13,1	19,8
w	0,05	0,10
$\theta/^\circ$	21,17(6)	17,29(1)
μ_a^2	0,8910	0,9116
μ_b^2	0,1090	0,0884
$\Delta_{\text{Lorentz}}/\text{MHz}$	62,52(30)	67,96(22)
τ/ns	2,55(3)	2,34(2)

Tabelle 5.23: Parameter für den Intensitätsfit des 7AI

Mit dem konstant gesetzten Gaussanteil von 25 MHz am Linienprofil ergab sich aus der GA-Analyse ein Lorentz-Anteil von 64 ± 1 MHz fürs 7AI. Daraus resultiert für den S_1 -Zustand eine Lebensdauer von $2,55 \pm 0,03$ ns. Dies ist weniger als die Hälfte der von Huang et al. bestimmten 5,7 ns [95]. Hierbei wurde auch überprüft, daß bei unseren experimentellen Bedingungen keine Sättigungsverbreiterung der Linien auftrat. Die Lebensdauer des 7AI[ND] wurde aus dem Spektrum mit den zwei Isotopomeren (Abbildung 5.24) zu 2,34(2) ns bestimmt, was nur wenig kürzer als die Lebensdauer des 7AI ist. Die Lebensdauer der anderen beiden Isotopomere konnte nicht mit ausreichender Genauigkeit bestimmt werden, da die Spektren hier zu dicht waren.

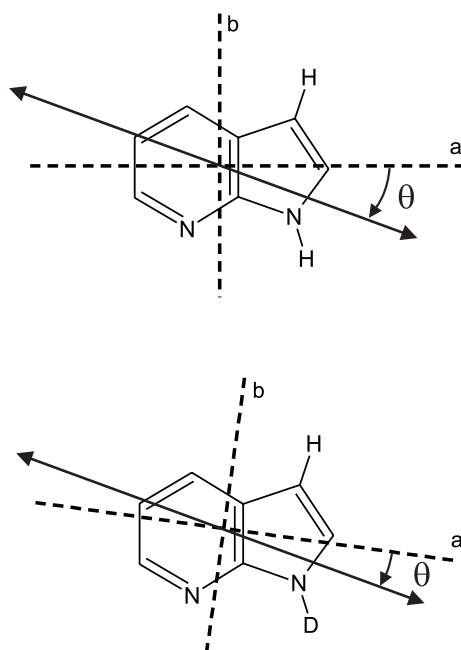


Abbildung 5.26: Winkel θ zwischen Übergangsdipolmoment und Trägheitsachse a

5.5.3 Strukturaufklärung

Um die Struktur von 7-Azaindol im S_0 - und S_1 -Zustand aufzuklären wurde das Programm *pKrfit* benutzt. Dabei können von den zwölf ermittelten Rotationskonstanten der vier Isotopomere nur acht für den Fit der Struktur verwendet werden, da die restlichen vier linear abhängig sind. Daher konnten nur acht Geometrieparameter gefittet werden und es wurde ein eingeschränkter Fit an die r_0 -Struktur vorgenommen. Aufgrund der begrenzten Anzahl an Rotationskonstanten müssen für das Geometriemodell einige Festlegungen gemacht werden. Das Modell ist in Abbildung 5.27 dargestellt. Die C-C-Bindungslängen zwischen den Atomen C7a-C3a und C5-C6 (b_1) und die C-C-Bindungslängen zwischen C3a-C4 und C4-C5 (b_2) wurden gleichlang gesetzt und gefittet. Die C6-N7-Bindungslänge (b_3) in der Pyridin-Hälfte, die C-C-Bindungslängen C3a-C3 (b_4) und C3-C2 (b_5) und die C2-N1-Bindungslänge (b_6) in der Pyrrol-Hälfte wurden unabhängig voneinander gefittet. Die Winkel C7a-C3a-C4, C3a-C4-C5 und C4-C5-C6 wurden gleich gesetzt (α_1) und

gefittet. Der letzte Parameter der gefittet wurde ist der Winkel C5-C6-N7 (α_2). Alle C-H-Bindungslängen wurden auf 108 pm für den elektronischen Grundzustand und auf 107 pm für den angeregten Zustand gesetzt. Die N-H-Bindungslänge im Pyrrol-Ring wurde für beide elektronischen Zustände auf 99 pm gesetzt. Tabelle 5.24 zeigt die Abweichung zwischen den experimentellen und den berechneten Rotationskonstanten des Strukturfits aller vier Isotopomere für beide elektronischen Zustände. Die gefitteten Geometrieparameter sind in Tabelle 5.25 angegeben. Die angegebenen Unsicherheiten wurden aus den Varianzen der experimentellen Trägheitsparameter bestimmt und beinhalten nicht die systematischen Fehler, die durch das Geometriemodell gemacht werden. Diese Unsicherheiten werden wohl eine Größenordnung größer sein. Dies beeinflusst die Aussagekraft unserer Ergebnisse über die Geometrieänderung bei elektronischer Anregung allerdings nicht.

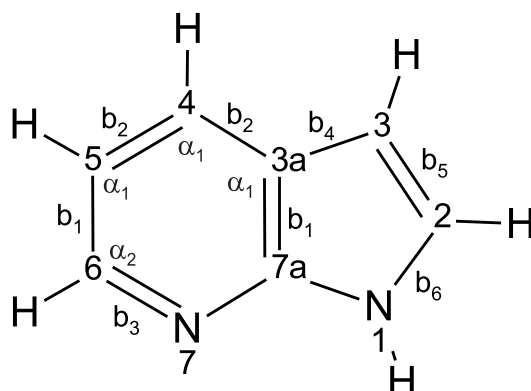


Abbildung 5.27: Strukturmodell des 7-Azaindols für den Strukturfit

Wie man sieht werden alle Bindungslängen im Pyridin-Ring bei elektronischer Anregung größer, wohingegen die Änderung im Pyrrol-Ring komplizierter sind. Die Bindungslänge C3_a-C3 (b_4) bleibt nahezu gleich lang. Die Bindungslänge C3-C2 (b_5) verkürzt sich und die Bindungslänge C6-N7 (b_6) wird größer. Insgesamt beobachtet man eine Ausdehnung des Pyridin-Rings und eine leicht asymmetrische Verzerrung des Pyrrol-Rings bei elektronischer Anregung. Dieses Ergebnis steht in guter Übereinstimmung zu den Ergebnissen der Franck-Condon-Analyse am 7-Azaindol und zu den Ergebnissen einer CASSCF(12/10)-Rechnung [97]. Trotzdem sollte man bedenken, daß nur acht

der insgesamt 27 Parameter eines planaren Moleküls mit 15 Atomen gefittet werden konnten.

	Exp. S_0	Fit	Diff.	Exp. S_1	Fit	Diff.
7AI						
A''	3928,93	3929,25	-0,32	3745,46	3745,66	-0,20
B''	1702,629	1702,667	-0,038	1703,87	1704,02	-0,15
C''	1188,128	1187,909	0,218	1171,51	1171,20	0,30
7AI[ND]						
A''	3807,60	3809,52	-1,92	3633,83	3633,99	-0,16
B''	1684,722	1684,766	-0,044	1684,24	1684,47	-0,23
C''	1168,241	1168,150	0,091	1151,29	1150,96	0,32
7AI[CD]						
A''	3794,95	3793,71	1,24	3622,84	3623,92	-1,08
B''	1678,73	1678,93	-0,20	1678,11	1679,62	-1,51
C''	1164,10	1163,86	0,24	1147,21	1147,68	-0,47
7AI[ND][CD]						
A''	3674,46	3674,98	-0,52	3511,96	3512,39	-0,43
B''	1662,45	1662,86	-0,41	1662,38	1662,08	0,29
C''	1144,89	1144,84	0,04	1128,68	1128,21	0,47

Tabelle 5.24: Vergleich der experimentellen mit den gefitteten Rotationskonstanten des 7AI

	S_0	S_1	Δ
b_1	142,5(2)	145,3(5)	+2,8
b_2	139,3(1)	140,4(2)	+1,1
b_3	134,5(3)	134,5(4)	0
b_4	144,2(2)	141,9(4)	-2,3
b_5	137,4(2)	133,6(4)	-3,8
b_6	140,6(2)	142,6(4)	+2,0
α_1	118(1)	118(2)	0
α_2	124(1)	127(2)	+3

Tabelle 5.25: Ergebnisse des GA-Fits für die Strukturparameter des 7AI

5.5.4 Zusammenfassung

Die rovibronischen Spektren von vier Isotopomeren des 7-Azaindols wurden interpretiert und mit Hilfe der genetischen Algorithmen automatisch zugeordnet. Eine manuelle Zuordnung der Quantenzahlen und ein daraus folgender Fit wäre aufgrund der starken Überlappung der vier Spektren unmöglich gewesen. Mit Hilfe der Trägheitsparameter konnte die r_0 -Struktur des 7-Azaindols für den S_0 - und den $S_1(^1L_b)$ -Zustand bestimmt werden. Das besondere Merkmal bei der Geometrieänderung bei elektronischer Anregung ist die Ausdehnung der Pyridin-Hälfte und die Verzerrung des Pyrrol-Rings.

	Exp.	MP2	HF	CIS	CIS-HF	CAS(12/10)
A''	3928,93	3918	4022	-	-	3973
B''	1702,629	1703	1722	-	-	1708
C''	1188,128	1187	1206	-	-	1195
A'	3745,56	-	-	3909	-	3782
B'	1703,87	-	-	1712	-	1695
C'	1171,51	-	-	1190	-	1170
ΔA	-183,47	-	-	-	-113	-191
ΔB	1,24	-	-	-	-10	-13
ΔC	-16,62	-	-	-	-16	-25

Tabelle 5.26: Experimentelle und durch ab-initio-Rechnungen bestimmte Trägheitsparameter

Zur Untersuchung der Anregung wurde eine CIS/6-31G(d,p)-Rechnung [97], mit Optimierung des tiefsten angeregten Zustandes auf π -Symmetrie, durchgeführt. Der Unterschied dieser CIS-Rotationskonstanten mit den optimierten Rotationskonstanten einer HF/6-31G(d,p)-Rechnung beträgt $\Delta A = 113$ MHz, $\Delta B = -8$ MHz und $\Delta C = -16$ MHz. Es ist bekannt, daß die Auslöschung der Fehler zwischen den zwei unkorrelierten SCF-Methoden HF und CIS, die Änderung der Rotationskonstanten bei elektronischer Anregung gut wiedergibt (vgl. Tabelle 5.26). Die Grundzustands-Rotationskonstanten werden durch MP2-Rechnungen ziemlich gut wiedergegeben. CASSCF(12/10)-Rechnungen reproduzieren sowohl die absoluten Rotationskonstanten als auch deren Änderung bei elektronischer Anregung für beide elektronischen

Zustände sehr gut. Abbildung 5.28 zeigt die Molekülorbitale der CASSCF-Rechnung, die hauptsächlich an diesem Übergang beteiligt sind. Dies sind die zwei Hauptbestandteile der Anregung: einer von $HOMO - 1 \rightarrow LUMO + 1$ mit einem Koeffizienten von 0,19 und einer von $HOMO \rightarrow LUMO$ mit 0,66. Diese Orbitale sind hauptsächlich im Pyridin-Ring lokalisiert, was qualitativ die beobachtete dominante Geometrieänderung im Sechsring des 7-Azaindols erklärt. Die Oszillatorstärke des tiefsten $\pi\pi^*$ -Übergangs wurde zu 0,377 berechnet.

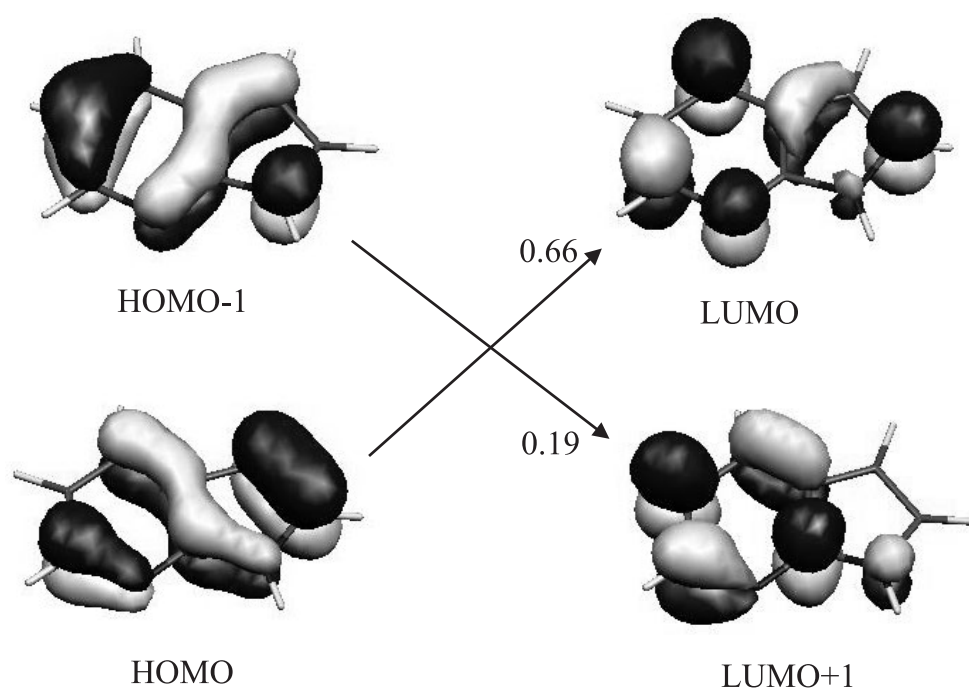


Abbildung 5.28: Molekülorbitale, die am tiefsten $\pi\pi^*$ -Übergang beteiligt sind

Die Fits, basierend auf den genetischen Algorithmen, haben auch die Genauigkeit der Bestimmung von intensitätsbeeinflussenden Parametern, wie z.B. die Orientierung des Übergangsdipolmomentes, verbessert. Aus der relativen Orientierung des Übergangsdipolmomentes von zwei verschiedenen Isotopomeren konnten wir die Richtung des Übergangsdipolmomentes beim 7-Azaindol bestimmen. Dieser Wert beträgt -21° . Die CIS-Rechnungen für diesen Übergang ergaben einen Wert von -19° . Wie in Abbildung 5.26 zu sehen ist bedeutet ein negativer Winkel θ , daß das Übergangsdipolmoment

in Richtung der pyrrolischen NH-Gruppe zeigt.

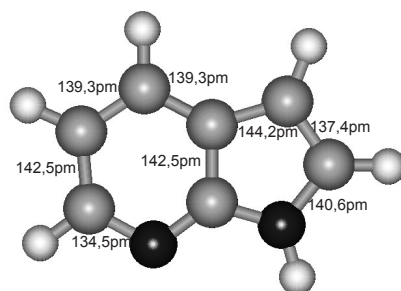


Abbildung 5.29: r_0 -Struktur von 7-Azaindol im S_0 -Zustand

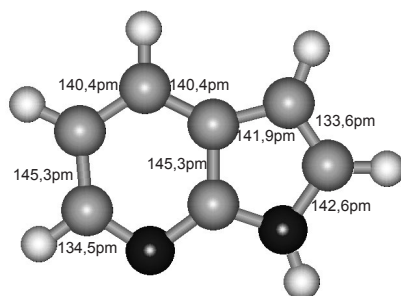


Abbildung 5.30: r_0 -Struktur 7-Azaindol im S_1 -Zustand

5.6 Benzonitril

5.6.1 Experimentelle Details

Benzonitril wurde bei Merck-Suchard gekauft und ohne weitere Aufarbeitung verwendet. Es wurde in der Probenkammer auf 80°C erhitzt und mit Argon 5.0 als Trägergas durch eine $150\ \mu\text{m}$ Düse mit einem Expansionsdruck von 600 mbar ins Vakuum expandiert.

5.6.2 Ergebnisse

In Abbildung 5.31 ist das rovibronische Spektrum des elektronischen Ursprungs von Benzonitril zu sehen. Es zeigt ein reines b-Typ-Spektrum. Die Rotationskonstanten für den Grundzustand wurden bestimmt, in dem Mikrowellenübergänge aus [102] an den von uns verwendeten Hamiltonoperator für das Modell eines starren Rotors gefittet wurden. Die Rotationskonstanten für den angeregten Zustand wurden durch einen quantenzahlen-zugeordneten Fit an das Spektrum, bei dem der S_0 -Zustand fest gehalten wurde, bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.27 dargestellt.

Benzonitril	
A''/MHz	5654,87
B''/MHz	1546,87
C''/MHz	1214,40
A'/MHz	5471,36
B'/MHz	1509,71
C'/MHz	1183,39
ν_0/cm^{-1}	36512,74

Tabelle 5.27: Trägheitsparameter des Benzonitrils

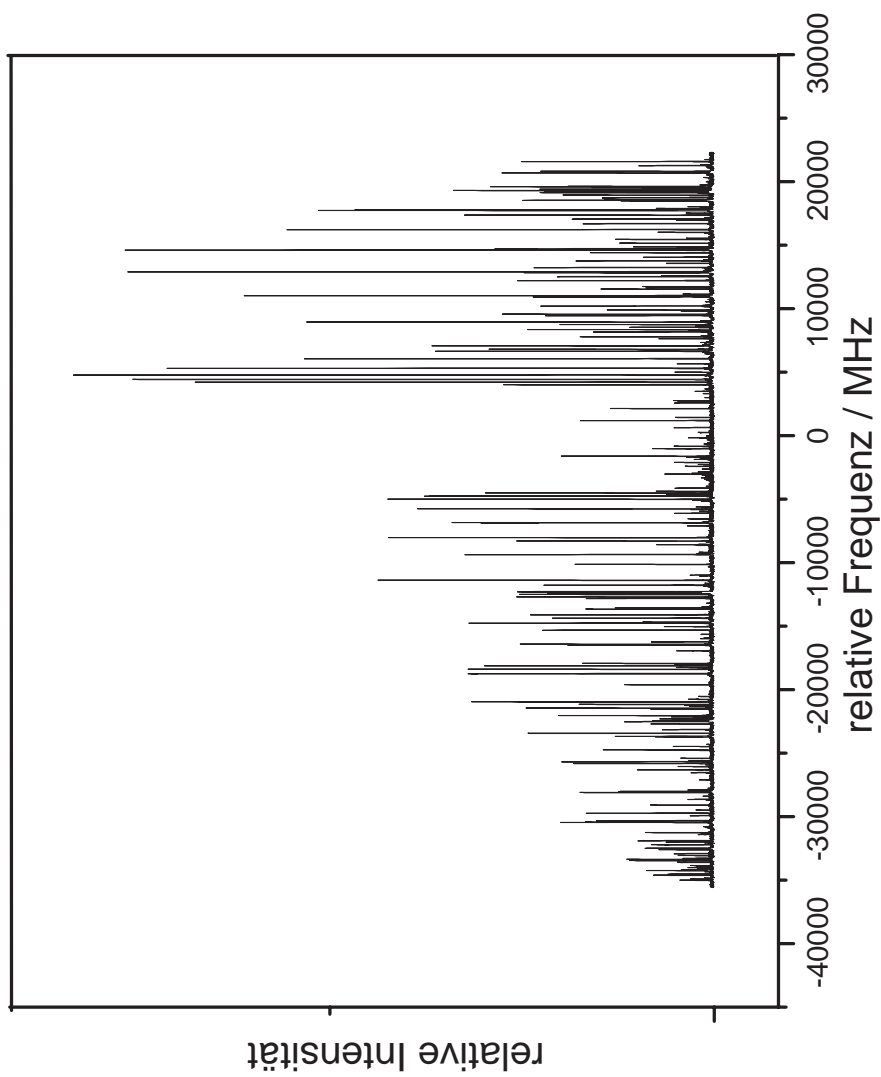


Abbildung 5.31: HRLIF-Spektrum von Benzonitrils

5.7 Benzonitril-Argon

5.7.1 Experimentelle Details

Benzonitril wurde bei Merck-Suchard gekauft und ohne weitere Aufarbeitung verwendet. Es wurde in der Probenkammer auf 80°C erhitzt und mit Argon 5.0 als Trägergas durch eine $150\ \mu\text{m}$ Düse ins Vakuum expandiert. Der Expansionsdruck wurde zwischen 100 mbar und 1000 mbar variiert. Bei einem Druck von 800 mbar war die Intensität der Fluoreszenzsignals des 1:1 Clusters von Benzonitril-Argon am höchsten, was auf die günstigsten Bedingungen für die Bildung des 1:1 Clusters schließen läßt.

5.7.2 Ergebnisse

In Abbildung 5.32 ist das hochaufgelöste rovibronische Spektrum des elektronischen Ursprungs des 1:1 Clusters von Benzonitril-Argon zu sehen. Der vibronische Ursprung des Clusters ist im Vergleich zum Benzonitril-Monomer um $23,64\ \text{cm}^{-1}$ rotverschoben. Während das reine Benzonitrilspektrum starke P- und R-Zweige zeigt und eine Q-Lücke aufweist, zeigt das Spektrum des Benzonitril-Argon-Clusters einen starken Q-Zweig und weniger starke P- und R-Zweige. Dies zeigt, daß sich durch die Komplexierung des Benzonitrils die Lage der Hauptträgheitsachsen relativ zum Übergangsdipolmoment ändert. Das Spektrum wurde mit Hilfe der GA an das Modell eines starren asymmetrischen Rotors gefittet. Hierbei wurden sowohl die Trägheitsparameter als auch die Lage des Übergangsdipolmomentes gefittet. Der Fit ergab einen AC-Hybrid-Typ. Die Intensitäten des experimentellen Spektrums ließen sich am besten mit 7% A-Typ und 93% C-Typ wiedergeben. Die Trägheitsparameter sind in Tabelle 5.28 angegeben.

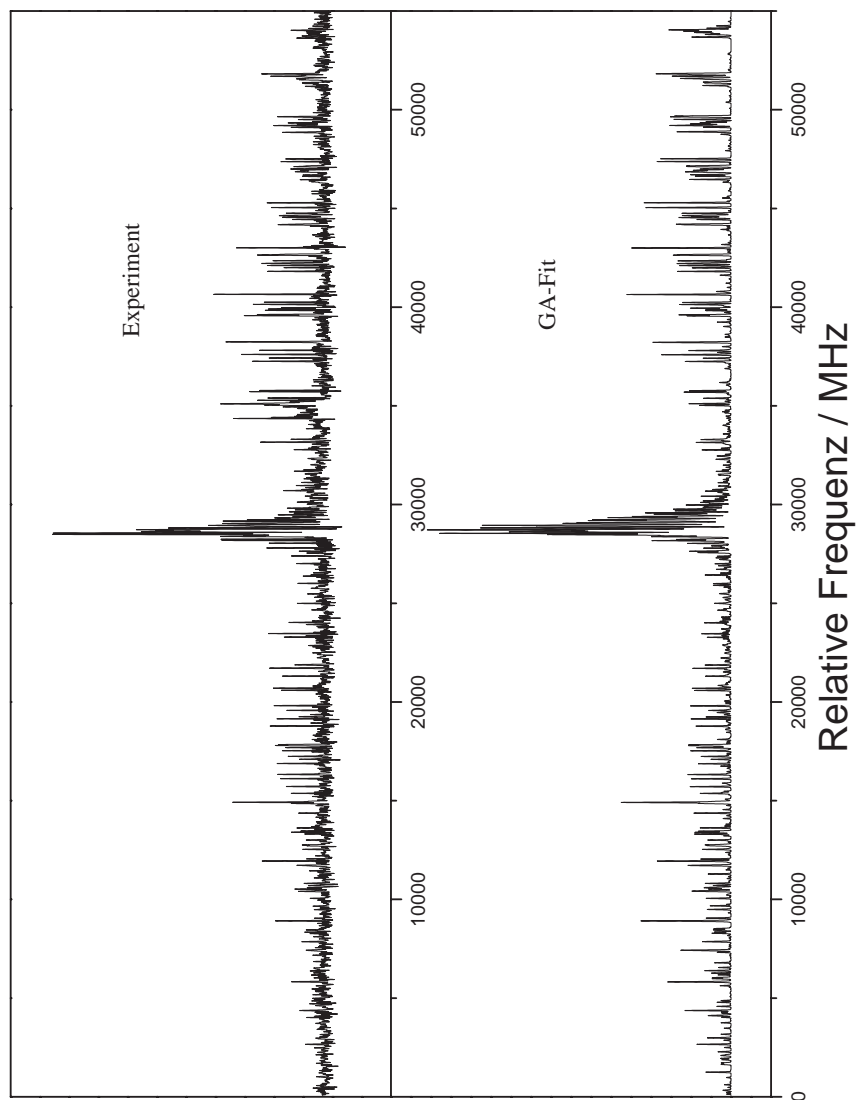


Abbildung 5.32: HRLIF-Spektrum von Benzotrifluorid-Argon und dessen Simulation

Benzonitril-Argon	
A'' /MHz	1347,32
B'' /MHz	1004,36
C'' /MHz	718,91
κ''	-0,08965
$\Delta I''$ /uÅ ²	-575,13
A' /MHz	1314,71
B' /MHz	1026,16
C' /MHz	725,65
κ'	0,01983
$\Delta I'$ /uÅ ²	-588,22
$\tilde{\nu}$ / cm ⁻¹	36489,1

Tabelle 5.28: Trägheitsparameter des Benzonitril-Argon-Komplexes

5.7.3 Bestimmung der Argonposition

Mit den bisher ermittelten Daten läßt sich die Position des Argonatoms bestimmen. Hierzu werden die Kraitchman-Gleichungen benutzt, die mit Hilfe der Rotationskonstanten zweier Isotopomere die Substitutionskoordinaten des isotopomer ersetzten Atoms bestimmen. Da hier nicht zwei Isotopomere vermessen wurden, nimmt man das Benzonitril als hypothetisches masseloses ⁰Ar-Isotopomer des Benzonitril-Argon-Komplexes zur Hilfe. Die Schwerpunktkoordinaten des Argon-Atoms im Hauptträgheitssystem des Benzonitrils sind in Tabelle 5.29 angegeben. Es handelt sich um einen Van-der-Waals-gebundenen Cluster, bei dem sich das Argon-Atom über dem aromatischen Ring befindet. Die Kraitchman-Analyse ergab bei elektronischer Anregung eine Verkürzung des Abstands vom Schwerpunkt des Benzonitrils zum Argon-Atom um 7,1 pm. Ein r_0 -Struktur-Fit mit dem Programm *pK rFit* (Abstand, Winkel und Diederwinkel Argon / C1 / C2 / C3 variabel, der Rest konstant), ergab für den Abstand des Argon-Atoms zur Benzonitrilebene einen Wert von 352,7 pm im S_0 - und von 350 pm im S_1 -Zustand. Der Abstand des Argon-Atoms zum C1-Atom verkürzt sich um 5,8 pm. Das heißt, das Argon-Atom nähert sich sowohl der aromatischen Ebene als auch der Nitril-Gruppe bei elektronischer Anregung. Hierbei wurde das Strukturmodell aus [101] verwendet und angenommen, daß sich die Struktur des Benzonitrils

durch Clusterbildung nicht verändert.

Koordinate	
$ a ''$ (pm)	61
$ b ''$ (pm)	44,5
$ c ''$ (pm)	352,6
$ r ''$ (pm)	360,5
$ a '$ (pm)	53,6
$ b '$ (pm)	44,5
$ c '$ (pm)	346,4
$ r '$ (pm)	353,4

Tabelle 5.29: Schwerpunktkoordinaten des Argon-Atoms im Benzonitril-Argon

5.7.4 Zusammenfassung

Das hochauflösende Rotationsspektrum des 1:1 Clusters von Benzonitril-Argon konnte gemessen und mit Hilfe der genetischen Algorithmen ausgewertet werden. Mit Hilfe der Kraitchman-Gleichungen und der Trägheitsparameter des Benzonitril-Monomers konnte die Position des Argonatoms bestimmt werden. Bei elektronischer Anregung verkürzt sich der Abstand vom Argon-Atom zum Schwerpunkt des Systems um 7,1 pm. Dies zeigt eine gute Übereinstimmung mit den Werten, die von Neusser gefunden wurden [101], der ebenfalls eine Verkürzung des Abstands von 7 pm berechnet hat. Dies entspricht auch dem Wert der für den [7-D]Phenol-Argon-Cluster gefunden wurde. Es spiegelt die Verschiebung der Elektronendichte von der Cyano-Gruppe in den aromatischen Ring wider.

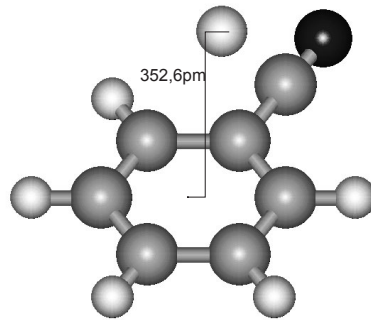


Abbildung 5.33: r_0 -Struktur von Benzonitril-Argon im S_0 -Zustand

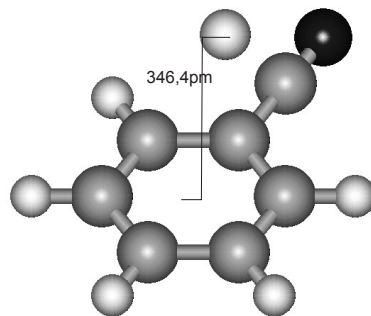


Abbildung 5.34: r_0 -Struktur von Benzonitril-Argon im S_1 -Zustand

5.8 Benzonitril-Neon

5.8.1 Experimentelle Details

Benzonitril wurde bei Merck-Suchard gekauft und ohne weitere Aufarbeitung verwendet. Es wurde in der Probenkammer auf 80°C erhitzt und mit Neon 5.0 als Trägergas durch eine $150\ \mu\text{m}$ Düse ins Vakuum expandiert. Der Expansionsdruck wurde zwischen 100 mbar und 1000 mbar variiert. Bei einem Druck von 950 mbar war die Intensität der Fluoreszenzsignals des 1:1 Clusters von Benzonitril-Neon am höchsten, was auf die günstigsten Bedingungen für die Bildung des 1:1 Clusters schließen läßt. Neon hat eine natürliche Isotopenverteilung der drei vorkommenden Isotopomere von 90,48% $^{20}_{10}\text{Ne}$, 0,27% $^{21}_{10}\text{Ne}$ und 9,25% $^{22}_{10}\text{Ne}$.

5.8.2 Ergebnisse

In Abbildung 5.35 ist das hochaufgelöste rovibronische Spektrum des elektronischen Ursprungs des 1:1 Clusters von Benzonitril- $^{20}\text{Neon}$ zu sehen. Im selben Abschnitt ist auch noch das Spektrum vom Benzonitril- $^{22}\text{Neon}$ -Cluster enthalten. Dieses ist um 1446 MHz vom Ursprung des Benzonitril- $^{20}\text{Neon}$ -Clusters rotverschoben. Da das Vorkommen des Isotopomers $^{22}_{10}\text{Ne}$ um einen Faktor von 10 kleiner ist als das des $^{20}_{10}\text{Ne}$ -Isotopomers, ist auch die Intensität des Cluster-Spektrums um denselben Faktor geringer. Nur der Q-Zweig läßt sich gut erkennen. Vereinzelt treten noch Banden auf, die dem Cluster von Benzonitril- $^{20}\text{Neon}$ nicht zuzuordnen sind, dies sind intensive Banden des $^{22}_{10}\text{Ne}$ -Spektrums. Der Rest des $^{22}_{10}\text{Ne}$ -Spektrums geht im Rauschen des Spektrums unter. Eine Zuordnung war nur auf Grund der genetischen Algorithmen möglich. Hierbei sind die ermittelten Daten für das $^{22}_{10}\text{Ne}$ -Spektrum allerdings nicht zuverlässig genug um für eine Strukturbestimmung herangezogen zu werden. Der vibronische Ursprung des Benzonitril- $^{20}\text{Neon}$ -Clusters ist im Vergleich zum Benzonitril-Monomer um $3.82\ \text{cm}^{-1}$ rotverschoben. Während das reine Benzonitrilspektrum starke P- und R-Zweige zeigt und eine Q-Lücke

aufweist, zeigt das Spektrum des Benzonitril-Neon-Clusters einen starken Q-Zweig und weniger starke P- und R-Zweige. Dies zeigt, daß sich auch hier durch die Komplexbildung des Benzonnitrils die Lage der Hauptträgheitsachsen relativ zum Übergangsdipolmoment ändert. Das Spektrum wurde mit Hilfe der GA an das Modell eines starren asymmetrischen Rotors gefittet. Hierbei wurden sowohl die Trägheitsparameter als auch die Lage des Übergangsdipolmomentes gefittet. Der Fit ergab einen AC-Hybrid-Typ. Die Intensitäten des experimentellen Spektrums ließen sich am besten mit 14% A-Typ und 86% C-Typ wiedergeben. Die Trägheitsparameter für beide Isotopomere sind in Tabelle 5.30 angegeben.

	Benzonitril- ²⁰ Neon	Benzonitril- ²² Neon
A'' /MHz	1854,80	1777,06
B'' /MHz	1193,99	1175,77
C'' /MHz	964,94	933,59
κ''	-0,48519	-0,42574
$\Delta I''$ /uÅ ²	-372,62	-395,89
A' /MHz	1851,96	1802,76
B' /MHz	1171,57	1160,72
C' /MHz	960,65	918,87
κ'	-0,52662	-0,45274
$\Delta I'$ /uÅ ²	-367,62	-394,94
$\tilde{\nu}$ / cm ⁻¹	36508,92	$\Delta\tilde{\nu} = -1446,94$ MHz

Tabelle 5.30: Trägheitsparameter des Benzonitril-Neon-Komplexes
Die Koordinaten beziehen sich auf das Hauptträgheitssystem des Benzonnitrils.

5.8.3 Bestimmung der Neonposition

Mit den bisher ermittelten Daten läßt sich die Position des Neonatoms bestimmen. Hierzu werden die Kraitchman-Gleichungen benutzt. Allerdings werden hierbei nicht die Rotationskonstanten von den ²⁰Ne/²²Ne-Clustern, sondern nur die des ²⁰Ne-Clusters, da der ²²Ne-Cluster auf Grund seiner geringen Intensität nicht ausreichend genau untersucht werden konnte. Wie beim Benzonitril-Argon wird das Benzonitril als hypothetisches masseloses

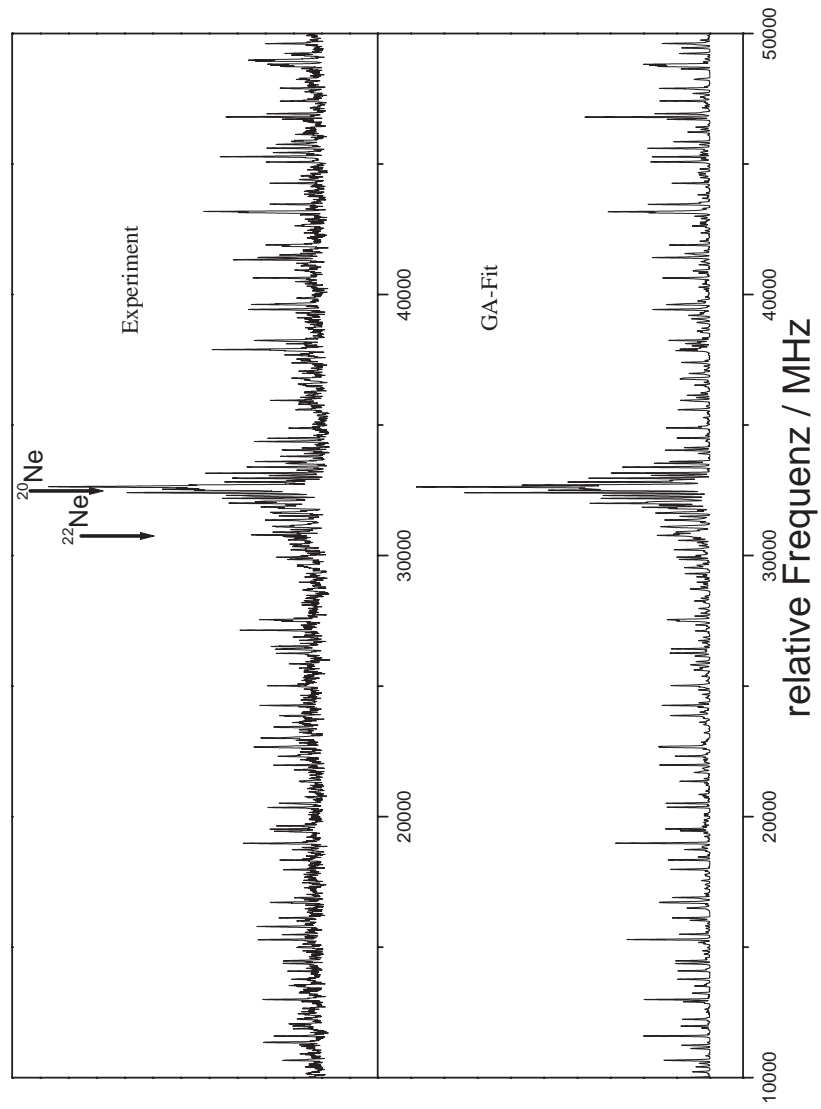


Abbildung 5.35: HRLIF-Spektrum von Benzotrifluorid-Neon und dessen Simulation

⁰Ne-Isotopomer des Benzonitril-Neon-Komplexes zur Hilfe genommen. Die Schwerpunktkoordinaten des Neon-Atoms im Hauptträgheitssystem des Benzonitrils sind in Tabelle 5.31 angegeben. Es handelt sich um einen Van-der-Waals-gebundenen Cluster, bei dem sich das Neon-Atom über dem aromatischen Ring befindet. Die Kraitchman-Analyse ergab bei elektronischer Anregung eine Verkürzung des Abstands vom Schwerpunkt des Benzonitrils zum Neon-Atom um 5 pm. Ein r_0 -Struktur-Fit mit dem Programm *pKrFit* ergab für den Abstand des Neon-Atoms zur Benzonitrilebene einen Wert von 332,7 pm im S_0 - und von 332,4 pm im S_1 -Zustand. Der Abstand des Neon-Atoms zum C1-Atom verkürzt sich bei elektronischer Anregung um 0,6 pm, der Diederwinkel wird um $1,2^\circ$ kleiner. Hierbei wurde das Strukturmodell aus [101] verwendet und wieder angenommen, daß sich die Struktur des Benzonitrils durch Clusterbildung nicht verändert.

Koordinate	
$ a ''$ (pm)	52,3
$ b ''$ (pm)	48
$ c ''$ (pm)	332,6
$ r ''$ (pm)	340,1
$ a '$ (pm)	45,4
$ b '$ (pm)	44,6
$ c '$ (pm)	329,1
$ r '$ (pm)	335,1

Tabelle 5.31: Schwerpunktkoordinaten des Neon-Atoms im Benzonitril-Neon. Die Koordinaten beziehen sich auf das Hauptträgheitssystem des Benzonitrils.

5.8.4 Zusammenfassung

Das hochauflösende Rotationsspektrum des 1:1 Clusters von Benzonitril-Neon konnte gemessen und mit Hilfe der genetischen Algorithmen ausgewertet werden. Mit Hilfe der Kraitchman-Gleichungen und der Trägheitsparameter des Benzonitril-Monomers konnte die Position des Neon-Atoms bestimmt werden. Hierbei zeigt sich eine Verkürzung des Abstands Benzonitril-Neon zum Schwerpunkt des Systems bei elektronischer Anregung um 5 pm, was etwas geringer ist als die Verkürzung des Abstands vom Benzonitril-Argon bei elektronischer Anregung. Dies liegt am geringeren Durchmesser des Neon-Atoms, wodurch es weniger polarisierbar ist als das Argon-Atom. Durch die geringere Polarisierbarkeit resultieren die schwächeren Van-der-Waals-Wechselwirkungen.

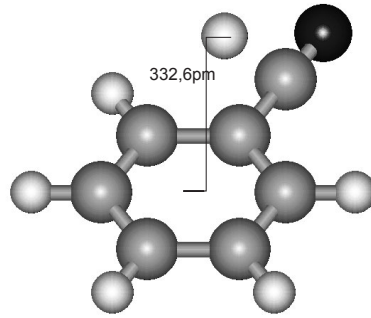


Abbildung 5.36: r_0 -Struktur von Benzonitril-Neon im S_0 -Zustand

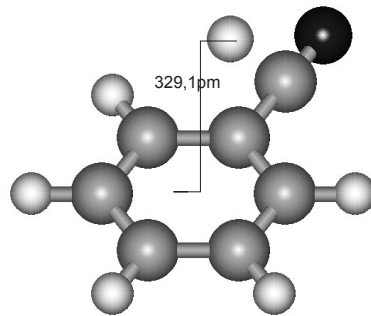


Abbildung 5.37: r_0 -Struktur von Benzonitril-Neon im S_1 -Zustand

5.9 4-Methylstyrol

4-Methylstyrol stellt ein interessantes Molekularsystem dar. Es hat ein zwei-zähliges Torsionspotential für die Vinyl-Gruppe und ein drei-/sechszähliges Torsionspotential für die Methylgruppe [103][104]. Das Molekül gehört zur molekularen Symmetriegruppe G_6 , daher kann ein gemischtes V_3/V_6 Potential der Methylgruppe erwartet werden.

5.9.1 Experimentelle Details

4-Methylstyrol wurde bei Fluka gekauft und ohne weitere Aufarbeitung verwendet. Es wurde in der Probenkammer auf 160°C erhitzt und mit Argon 5.0 als Trägergas durch eine $100\ \mu\text{m}$ Düse mit einem Expansionsdruck von 800 mbar ins Vakuum expandiert.

5.9.2 Ergebnisse

Die obere Spur in Abbildung 5.38 zeigt das rovibronische Spektrum von 4-Methylstyrol, welches durch die interne Rotation der Methyl-Gruppe in eine A- und eine E-Komponente aufgespalten ist. In der unteren Spur ist die Simulation zu sehen. Der elektronische Ursprung liegt bei $34277,96\ \text{cm}^{-1}$. Das Spektrum wurde automatisch mit Hilfe der genetischen Algorithmen zugeordnet. In Tabelle 5.32 sind die so erhaltenen molekularen Parameter aufgelistet. Für den Fit der Intensitäten wurde ein 2-Temperatur-Modell verwendet. Die Torsionskonstante F der Methyl-Gruppe wurde auf den festen Wert von $5,31\ \text{cm}^{-1}$ für beide elektronischen Zustände gesetzt. Dieser Wert wurde für die Methyl-Gruppe im Toluol berechnet. η ist der Winkel zwischen der Projektion der dreizähligen Rotorachse auf die ab-Ebene und der a-Achse.

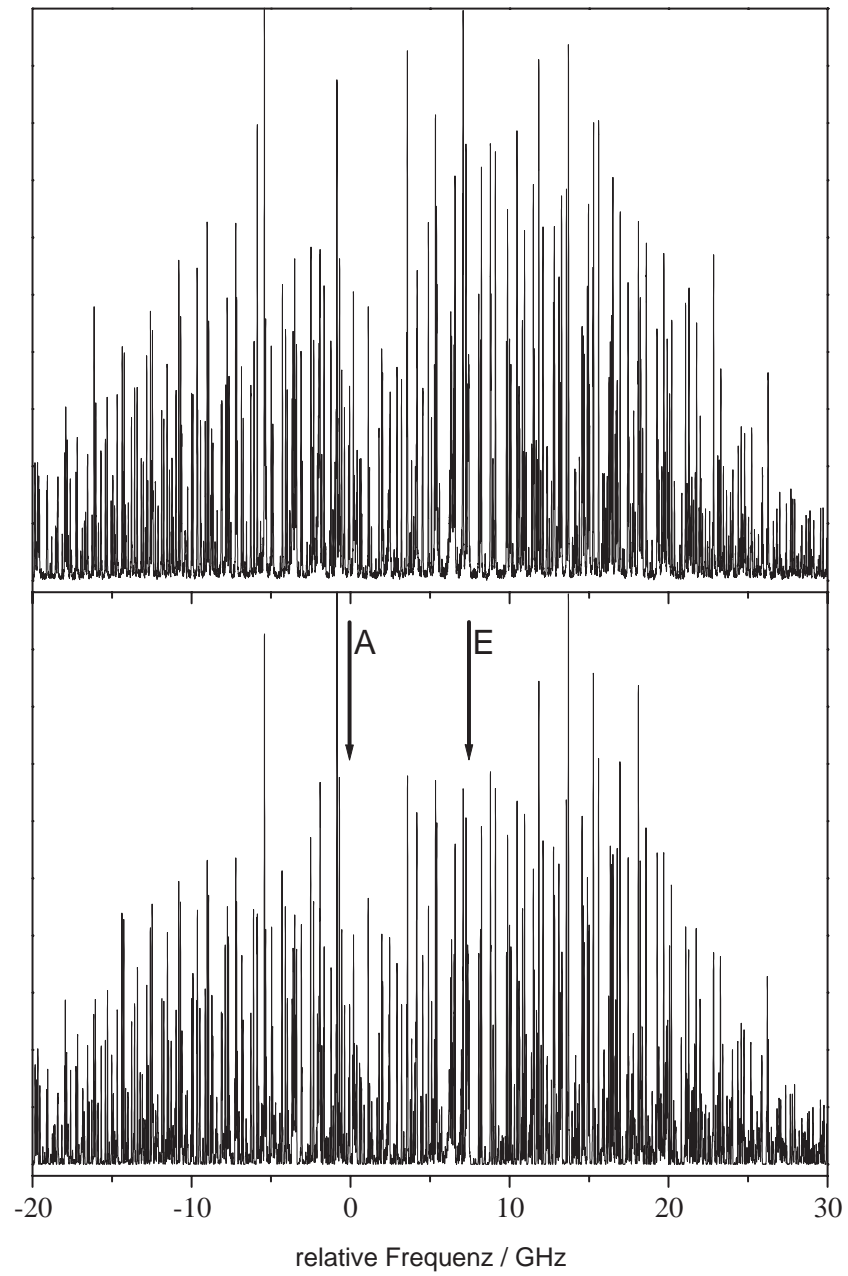


Abbildung 5.38: HRLIF-Spektrum von 4-Methylstyrol und dessen Simulation

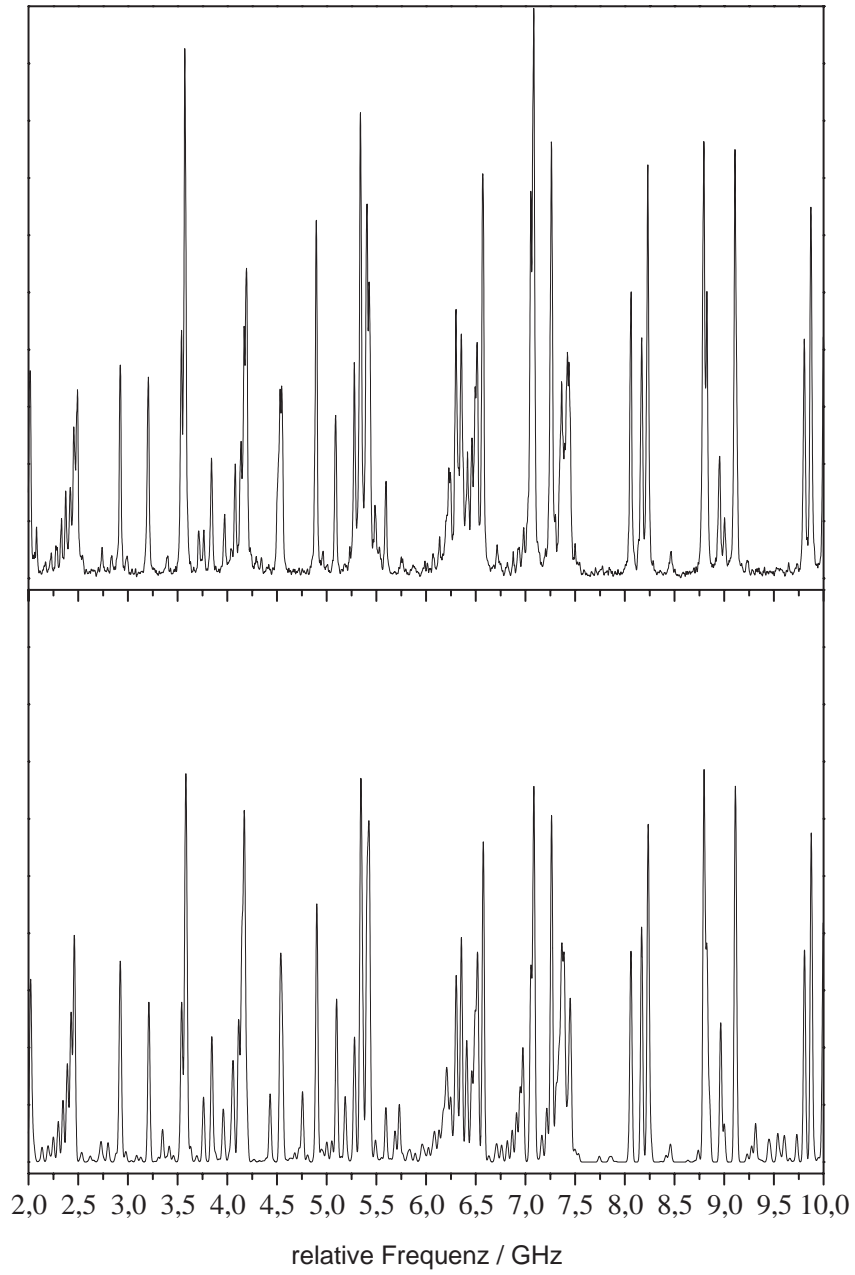


Abbildung 5.39: Ausschnitt des Spektrums von 4-Methylstyrol und dessen Simulation

4-Methylstyrol			
A'' /MHz	4941,3	$\theta/^\circ$	25,15
B'' /MHz	978,7	$\eta/^\circ$	5,1
C'' /MHz	824,2	V_3''/cm^{-1}	23,5
ν_0/cm^{-1}	34277,96(4)	V_6''/cm^{-1}	-10,5
ΔA /MHz	-204,3	$F_\alpha''/\text{cm}^{-1}$	5,52
ΔB /MHz	-0,2	V_3'/cm^{-1}	17,2
ΔC /MHz	-7,2	V_6'/cm^{-1}	-0,5
T_1 /K	1,68	F_α'/cm^{-1}	5,51
T_2 /K	2,96		
w	0,1		

Tabelle 5.32: Molekulare Parameter des 4-Methylstyrols

5.9.3 Zusammenfassung

Das hochauflösende Rotationsspektrum von 4-Methylstyrol konnte gemessen und mit Hilfe der genetischen Algorithmen ausgewertet werden. Hierbei konnten auch die Barrieren für die interne Rotation der Methyl-Gruppe bestimmt werden. Das Auftreten eines V_3 -Terms zeigt, daß die beiden Seiten des Aromaten durch die unsymmetrischen Vinylsubstituenten inequivalent werden. V_3 bleibt aber im Vergleich zu unsymmetrisch substituierten (o,m)Toluolen sehr klein. Das konstante F zeigt, daß sich die Geometrie des Methyl-Rotors bei der elektronischen Anregung nicht ändert.

Kapitel 6

Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit untersucht die strukturelle Änderung von Aromaten und ihren Clustern bei elektronischer Anregung. Hierzu wurden hochaufgelöste rovibronische Spektren von Phenol, [7-D]Phenol-Ar, Phenol-Stickstoff, 4-Fluorphenol, 7-Azaindol, Benzonitril, Benzonitril-Ar, Benzonitril-Ne und 4-Methylstyrol aufgenommen und ausgewertet. Falls zugänglich wurden zur genaueren Strukturaufklärung auch entsprechende Isotopomere mit untersucht. Die Auswertung der großen Anzahl an Spektren geschah meist automatisiert mit Hilfe der genetischen Algorithmen, ohne die die meisten Spektren gar nicht zuzuordnen wären.

Für das Phenol wurde bei elektronischer Anregung eine Verkürzung der C-O-Bindung und eine Verlängerung der O-H-Bindung festgestellt. Dies erklärt auch die beobachtete Zunahme der Säurestärke des Phenols im S_1 -Zustand. Der Ring scheint sich bei elektronischer Anregung benzoid aufzuweiten und nicht chinoid zu verzerren. Isotopomere mit einer OH-Gruppe haben ungefähr eine Lebensdauer von 2 ns, während die Isotopomere mit einer OD-Gruppe eine wesentlich längere Lebensdauer zwischen 10 und 15 ns haben. Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, daß die akzeptierende Schwingung für die schnelle interne Konversion, die OH-Streckschwingung ist [47][48].

Beim Phenol-Stickstoff-Cluster wurde eine planare "Wasserstoffbrücken-

Bindung“ gefunden, mit einem Abstand des Stickstoffs zur Hydroxyl-Gruppe je nach verwendetem Modell zwischen 225,1 und 233,1 pm. Die Komplexierung der OH-Gruppe des Phenols verlängert seine Lebensdauer im S_1 -Zustand auf 8 ns.

Dem 4-Fluorphenol kann eine benzoide Struktur im S_0 - und eine chinoide Struktur im S_1 -Zustand zugeschrieben werden. Sowohl die C-F- als auch die C-O-Bindung verkürzen sich bei elektronischer Anregung. Die Barriere für die interne Rotation der Hydroxyl-Gruppe erhöht sich von 1006 cm^{-1} im Grundzustand auf 1819 cm^{-1} im angeregten Zustand. Dies ist wesentlich geringer als im Phenol oder im 4-Cyanophenol.

Für das 7-Azaindol wurde bei elektronischer Anregung eine Ausdehnung der Pyridin-Hälfte und eine Verzerrung des Pyrrol-Rings ermittelt. Aus der relativen Lage des Übergangdipolmomentes zweier Isotopomere konnte zum ersten Mal seine genaue Richtung festgelegt werden.

Sowohl für den [7-D]Phenol-Argon-Cluster als auch für die Benzonitril-Neon/Argon-Cluster konnte ein Van-der-Waals-gebundener Cluster mit einer Anordnung des Edelgases über dem aromatischen Ring ermittelt werden. Bei elektronischer Anregung verkürzt sich dieser Abstand um ca. 5-7 pm.

Beim 4-Methylstyrol konnte die Barriere der internen Rotation für beide elektronischen Zustände bestimmt werden.

In Zukunft sollte es möglich sein, größere Biomoleküle mit der HRLIF zu untersuchen. Voraussetzung dafür ist der bereits geplante Umbau der Probenzufuhr auf eine Glasdüse, die es ermöglicht, die Proben auf höhere Temperaturen aufzuheizen. An der Metalloberfläche der jetzigen Probenzufuhr kommt es bei vielen Molekülen zu Zersetzungsreaktionen. Mit Hilfe der MW-UV-Doppelresonanz wird es möglich sein auch sehr dichte rovibronische Spektren zu interpretieren, weil sich die für den Fit notwendige Zuordnung von Einzelbanden zu den dazugehörigen Quantenzahlen stark vereinfacht.

Literaturverzeichnis

- [1] Larsen, N.W., *J. Mol. Struct.* 51 (1979), 175.
- [2] Lorentzon, J., Malmqvist, P.-A., Fülcher, M. and Roos, B., *Theor. Chim. Acta* 91 (1995), 91.
- [3] Schumm, S., Gerhards, M., Roth, W., Gier, H. and Kleinermanns, K., *Chem. Phys. Lett.* 263 (1996), 126.
- [4] Schumm, S., Gerhards, M. and Kleinermanns, K., *J. Phys. Chem. A* 104 (2000), 10648.
- [5] Bernath, P. F., *Spectra of Atoms and Molecules*. Oxford University Press, New York, 1995.
- [6] Zare, R.N., *Angular Momentum*, Wiley, New York, 1988.
- [7] Kroto, H. W., *Molecular Rotational Spectra*, Dover Publications, New York, 1992.
- [8] Mulliken, R. S., *Phys. Rev.* 59, 873 (1941).
- [9] Allen, H. C., Cross, P.C., *Molecular Vib-Rotors*, John Wiley & Sons, New York 1963
- [10] Küpper, J., *Rotationsaufgelöste Laserspektroskopie von Schwingungsbanden des Indols*. HHU Düsseldorf, Institut für Physikalische Chemie, Diplomarbeit, 1996.
- [11] Wang, S. C., *Phys. Rev.* 34, 243 (1929).

- [12] Ray, B. S., *Z. Phys.* 78 ,74 (1932).
- [13] Küpper, J., Rotationsauflösende Laserspektroskopie, Beziehung zwischen Struktur und interner Dynamik von Molekülen. HHU Düsseldorf, Math. Nat. Fakultät, Dissertation 2000.
- [14] Gordy, W., R.L. Cooks., *Microwave Molecular Spectra*, 3. Auflage, Wiley, New York 1984.
- [15] Hollas, M. J., *Moderne Methoden in der Spektroskopie*, Vieweg, 1995.
- [16] Costain, C., *J. Comp. Phys.* 29 (1958), 864.
- [17] Kraitchman, J., *Amer. J. Phys.* 21 (1953), 17.
- [18] Nösberger, P., Bauder, A., und Günthard, H., *Chem. Phys* 1 (1973), 418.
- [19] Watson, J. K. G., *J. Chem. Phys.*, 98 (1993), 98.
- [20] Oka, T., Morino, Y., *J. Mol. Spectrosc.*, 6 (1993), 98.
- [21] Cross, P. C., Hainer, R. M., King, G. W., *J. Chem. Phys* 12, 210 (1944).
- [22] Westphal, A., Berechnung der Rotationsstruktur von Elektronenübergängen asymmetrischer Kreisel, HHU Düsseldorf, Institut für Physikalische Chemie, Diplomarbeit, 1994.
- [23] Anderson, J. B.: *Molecular Beams and Low Density Gasdynamics*, Marcel Dekker, New York (1974)
- [24] Schmitt, M., Hochaufösende elektronische Spektroskopie an Molekülen und Clustern, HHU Düsseldorf, Math. Nat. Fakultät, Habilitationsschrift 2000.
- [25] Winkel, C., Aarts, M., van der Heide, F., Buitenhuis, E. und Lugtenburg, J.; *Recl. Trav. Chim., Pays-Bas* 108(1989), 139.
- [26] Pederson, T. and Larsen, N. W., *J. Labelled Compd.* 5 (1969), 195.

- [27] Larsen, N. W., *J. Mol. Struct.* 51 (1979), 175.
- [28] Lipert, R. J., Colson, S. D., *J. Phys. Chem.* 93 (1989), 135.
- [29] Sur, A and Johnson, P. M., *J. Chem. Phys.* 84 (1986), 1206
- [30] Rudolph, D. , *Struc. Chem Vol 2.* pp 581-588. (1991)
- [31] Bronstein, I. N., Semendjajew, K. A., Musiol, G., Mühlig, H., *Taschenbuch der Mathematik*, Verlag Harri Deutsch, 1993
- [32] Granucci, G., Hynes, J. , Millie, P. and Tran-Thi, T.-H., *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000), 12243.
- [33] Berden, Giel, Meerts, L., W., Schmitt, M., Kleinermanns, K. , *J. Chem. Phys.* 104, 3 (1996)
- [34] Hänsch, T.W., Couillaud, B., *Opt. Comm.* 35, 441 (1980)
- [35] Drever, R.W., Hall, J.L., Kowalski, F.V., *App. Phys. B* 31, 97 (1983)
- [36] Watson, J.K. G.: Determination of Centrifugal Distorsion Coefficients of Asymmetric Top Molecules. *J. Chem. Phys.* 46, 1935 (1967)
- [37] Landau, L. D., Lifshitz, E.M.: *Quantum Mechanics - Nonrelativistic Theory*, 2.Auflage, Pergamon Press (1965)
- [38] Watson, J.K.G.: *Vibrational Spectra and Structure*, J.R. Durrant, Band 6. Marcel Dekker 1 (1977)
- [39] Wigner, E.P.: *Group Theory and its Application to the Quantum Mechanics of Atomic Spectra*. Academic Press, New York (1959)
- [40] Demtröder, W., *Laserspektroskopie*, 3. Auflage, Springer Berlin Heidelberg New York (1993)
- [41] Wilson, E.B., Jr., The statistical weights of the rotational levels of polyatomic molecules, including methane, ammonia, benzene, cyclopropane and ethylene, *J. Chem. Phys.* 3, 276 (1935)

- [42] Böhm, Marcel Joel, Diplomarbeit, Mikrowellen-Ultraviolett-Doppelresonanzspektroskopie an Benzonitril, HHU Düsseldorf (2003)
- [43] Mathier, E., Welti, D., Bauder, A., Günthard, H.H., J. Mol. Spectrosc. 37, 63 (1971)
- [44] Pedersen, T., Larsen, N.W., Nygaard, L., J. Mol. Struct. 4, 59 (1969)
- [45] Forest, H., Dailey, B.P., J. Chem. Phys. 45, 1736 (1966)
- [46] Watson, J.K.G., J. Mol. Spectrosc., 66, 500 (1977)
- [47] Sur, A., Johnson, P.M., J.Chem.Phys. 84, 1206 (1986)
- [48] Lipert, R.J., Colson, S.D., J.Phys.Chem. 93, 135 (1989)
- [49] Berden, G., Meerts, W.L., Schmitt, M., Kleinermanns, K., J.Chem. Phys. 98, 3763 (1993)
- [50] Chutjian, C., J.Mol.Spectrosc.14, 361 (1964)
- [51] Watson, J.K.G., J. Mol. Spectrosc., 48, 479 (1973)
- [52] Smith, J.G., Watson, J.K.G., J. Mol. Spectrosc. 69, 47 (1978)
- [53] Watson, J.K.G., Roytburg, A., Ulrich, W. J. Mol. Spectrosc. 196, 102 (1999)
- [54] Watson, J.K.G., J. Mol. Spectrosc.207, 16 (2001)
- [55] Hamilton, W.C., Statistics in Physical Science, Ronald Press, New York, (1964)
- [56] Brandt, S. , Data Analysis, third ed., Springer Verlag, Berlin (1998)
- [57] Levenberg, K., Q. Appl. Math. 2 , 164 (1944)
- [58] Marquardt, D.D., J. Soc. Ind. Appl. Math. 11, 431 (1963)

- [59] Berden, G., Meerts, W.L., Schmitt, M., Kleinermanns, K., J. Chem. Phys. 98 , 972 (1996)
- [60] Hu, Y., Lu. W. and Yang, S., J. Chem. Phys. 105, 5305 (1996)
- [61] Schäfer, M., Pratt, D.W., J. Chem. Phys. 115, 11147 (2001)
- [62] Chapman, D.M., Haines, S.R., Geppert, W.D.,Watkins, M.J., Müller-Dethlefs, K. and Peel. J.B., J. Chem. Phys. 111, 1955 (1999)
- [63] Haines, S.R., Geppert, W.D., Chapman, M.J. Watkins, M.J., Dessert, C.E.H., Cockett, M.C.R. and Müller-Dethlefs, K., J. Chem. Phys. 109, 9244 (1998)
- [64] Ford, M.S., Haines, S.R., Pugliesi, I., Dessert, C.E.H. and Müller-Dethlefs, K., J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 112, 231 (2000)
- [65] Fuji, A. , Miyazaki, M., Ebata, T., Mikami, N., J. Chem. Phys. 110, 11125 (1999)
- [66] Watanabe, T., Ebata, T. , Tanabe, S. and Mikami, N. J. Chem. Phys. 105, 408 (1996)
- [67] Watanabe, H., Iwata, S., J. Chem. Phys. 105, 420 (1996)
- [68] Watkins,, M.J., Müller-Dethlefs, K. and Cockett, M.C.R., Phys. Chem. Chem. Phys. 2, 5528 (2000)
- [69] Solca, N. and Dopfer, O., Chem. Phys. Lett. 325, 354 (2000)
- [70] Sobolewski, A.L., Domcke, W., J. Phys. Chem. A 105, 9275 (2001)
- [71] Lipert, R.J., and Colson, S.D., J. Phys. Chem. 84, 1206 (1989)
- [72] Sur, A., Johnson, P.M., J. Chem. Phys. 84, 1206 (1986)
- [73] Berndtsen, J., J. Raman Spectosc. 32, 989 (2001)
- [74] Cvitas, T., Hollas, J., Mol. Phys. 18 , 101 (1970)

- [75] Cvitas, T., Hollas, J., Mol. Phys. 18 , 793 (1970)
- [76] Cvitas, T., Hollas, J., Mol. Phys. 18 , 801 (1970)
- [77] Cvitas, T., Hollas, J., Kirby, G., Mol. Phys. 19 , 305 (1970)
- [78] Christoffersen, J., Hollas, J.M. , Kirby, G.H., Proc. R. Soc. A. 307, 97 (1968)
- [79] Humphrey , S.J., Pratt, D.W., J. Chem. Phys. 99, 5078 (1993)
- [80] Helm, R.M., Neusser H.J. , Chem. Phys. 112, 1204 (2000)
- [81] Berden, G., Meerts, W.L., Schmitt, M. , Kleinermanns, K., J. Chem. Phys. 104, 967 (1996)
- [82] Küpper, J. , Schmitt, M. and Kleinermanns, K., Phys. Chem. Chem. Phys. 4, 4634 (2002)
- [83] Larsen, N.W. and Nicolaisen, F.M., J. Mol. Struct. 22, 29 (1974)
- [84] Larsen, N.W., J. Mol. Struct. 144, 83 (1986)
- [85] Kasha, M., Horowitz, P. and El-Nayoumi, M.A., Volume I, of Molecular Spectroscopy: Modern Research p. 287, Academic Press, New York (1972)
- [86] Smirnow, A.V., English, D.S., Rich, R.L. Lane, J., Teyton, L. Schwabacher, A.W., Luo, S., Thornburg, R.W. and Petrich, J.W., J. Phys. Chem. B, 101, 2758-2769 (1997)
- [87] Ilich, P., J. Mol. Struct.,354, 37-47 (1995)
- [88] Shukla, M.K. and Mishra, P.C., Chem. Phys. 230, 187-200 (1998)
- [89] Chaban, G.M. and Gordon, M.S., J. Phys. Chem. A 103, 185-189 (1999)
- [90] Grana, A.M., J. Mol. Struct. Theochem. 466, 145-153 (1999)
- [91] Borin, A.C. and Serrano-Andrs, L., Chem. Phys. 262, 253-265 (2000)

- [92] Caminati, W., di Bernardo, S., and Trombetti, A., *J. Mol. Struct.* 223, 415-424 (1990)
- [93] Hassan, K.H. and Hollas, J.M., *J. Mol. Spec.* 138, 398-412, (1989)
- [94] Nakajima, A., Negishi, Y., Hasumi, R. und Kaya, K., *Laser Chem.* 15, 167-181, (1995)
- [95] Huang, Y., Arnold, S. and Sulkes, M., *J. Phys. Chem.* 100, 4734-4738, (1996)
- [96] Catalan, J. and Perez, P., *J. Theo. Biol.* 81, 213-221, (1979)
- [97] Brause, R., Schmitt, M., Krügler, D., Determination of the excited state structure of 7-Azaindol using a Franck-Condon Analysis (unveröffentlicht)
- [98] Wu, Y.R. and Levy, D.H., *J. Chem. Phys.* 91, 5278-5284, (1989)
- [99] Wollrab, J.E., *Rotational Spectra and Molecular Structure*, Academic Press, New York (1967)
- [100] Darwin, C., *The Origin of Species*, (1859)
- [101] Helm, R.M., Vogel, H.-P., Neusser, H.J., *Chem. Phys. Letters* 270, 285 (1997)
- [102] Casado, J., Nygaard, L., Sorensen, G.O., *J. Mol. Struct.*, 8, 211 (1971)
- [103] Hollas, J.M. and Taday, P.F., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 86, 217-218 (1990)
- [104] Hollas, J.M. and Taday, P.F., *J. Mol. Spec.* 153, 587 (1992)
- [105] Hageman, J.A., Wehrens, R., de Gelder, R., Meerts, W.L. and Buydens, L.M.C., *J. Chem. Phys.* 113, 7955 (2000)
- [106] Meerts, W.L., Schmitt, M. and Groenenboom, G., *Can. J. Chem.*, accepted for publication (2004)

- [107] Wavetrain, Frequenzverdoppler, User Guide
- [108] Coherent Ring-Dye899-21, User Guide
- [109] HP 83711A/12a synthesized CW Generator, User Guide

DANKSAGUNG

Herrn Priv. Doz. Dr. Michael Schmitt möchte ich herzlich danken für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe, für das reizvolle Thema, die Betreuung der Arbeit, sein Interesse am Fortgang der Arbeit und für unzählige Diskussionen und wertvolle Hinweise, die dieser Arbeit zugute gekommen sind.

Herrn Professor Dr. K. Kleinermanns möchte ich danken, für die Aufnahme in sein Institut, sein Interesse am Fortgang der Arbeit und die Übernahme des Zweitgutachtens.

Frau Schiedel möchte ich dafür danken, daß sie immer ein offenes Ohr für unsere Probleme hat.

Herrn Dr. Daniel Spangenberg danke ich für die Programme Answer 42 und pKrFit und Herrn Dr. Jochen Küpper und Herrn Dr. Arnim Westphal für den Aufbau der Apparatur und die Einführung in die Arbeit mit dem HRLIF-Experiment.

Dr. Christian Plützer und Marcel Böhm möchte ich besonders für die schöne Zeit als Bürokollegen danken.

Arno Reichelt, Michael Nispel, Dennis Löwenich, Kai Seefeld, Holger Fricke und Stefan Faßbender danke ich für ihren Beitrag zu dieser Arbeit, den sie als Wahlpflichtpraktikanten in der HRLIF-Arbeitsgruppe geleistet haben.

Klaus Kelbert möchte ich dafür danken, daß er sich jederzeit um alle unsere elektrischen und elektronischen Belange gekümmert hat.

Allen Mitarbeitern des Instituts danke ich für die freundliche Aufnahme und das gute Betriebsklima.

Bei meinen Freunden bedanke ich mich für die gute Unterstützung dieser Arbeit außerhalb der Arbeitszeiten.

Der größte Dank gilt meinen Eltern, die mir mein Studium ermöglicht haben und mich während der Studienzeit in vielfältiger Weise unterstützt haben.