

Zeitaufgelöste Fluoreszenzspektroskopie
unimolekularer Reaktionen
im Überschalldüsenstrahl:

trans-cis-Photoisomerisierung,
Phenylringtorsion,
intramolekularer
Wasserstoffatomtransfer

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von
Christian Müller
aus Bukarest/Rumänien
Göttingen 2005

D7

Referent: Prof. Dr. J. Troe

Korreferent: Prof. Dr. D. Schwarzer

Tag der mündlichen Prüfung: 28.06.2005

Meinem Vater gewidmet

In meiner kleinen Welt geht es logisch zu.
DIE GOLDENEN ZITRONEN

Danksagung

Herrn Prof. Jürgen Troe danke ich für die Anregung und wohlwollende Förderung dieser Arbeit. Seine allenthalben offene und kritische Begeisterung sind mir ein Ansporn.

Besonders herzlich bedanke ich mich bei Herrn Prof. Jörg Schroeder für sein großes Interesse am Fortgang dieser Arbeit. Die zahlreichen Diskussionen, die vielen weiterführenden Anregungen und die nicht selten auch praktische Hilfe trugen zur Gestalt meiner Arbeit wesentlich bei. Das von ihm geleitete Gruppenseminar war in seiner sachlichen Vielfarbigkeit und kritischen Durchdringung für mich ein ums andere Mal bereichernd.

Ebenfalls möchte ich Herrn Prof. Dirk Schwarzer für die nicht nur materielle, sondern auch ideelle und praktische Hilfe beim Aufbau des Pikosekundenlasersystems dieser Arbeit bedanken.

Wie selbstverständlich gebührt mein heißer Dank den lieben Kollegen. Dipl.-Phys. Heiko Frerichs und Dipl.-Chem. Matthias Hollerbach möchte ich für mancherlei erquickende Belustigung sachlicher und unsachlicher Art danken und insbesondere auch dafür, dass sie mir die mittagspäische Treue hielten. Den liebenswürdigen Kollegen aus der „Femtogruff“ Dr. Christian Grimm, Dipl.-Chem. Philipp Wagener und Dipl.-Chem. Jochen Zerbs sei für die stets wertvollen, zuweilen aber auch besserwisserisch vorgetragenen Ratschläge experimentelle Angelegenheiten betreffend gedankt. Beide von Philipp favorisierten Musikrichtungen, sowohl Heavy als auch Metal, gewährten mir wärmenden Trost, darüber hinaus eröffneten mir seine kurzweiligen Belehrungen Zugang zur Welt des Fußballsports. Jochens absoluter Musikgeschmack erwies sich für mich stets als absolut richtig, sein Lebensmotto, dass nämlich alles so ist, wie es ist, weil es so ist, trug immer und unfehlbar zu meiner Erheiterung bei. Unter den unlängst verzogenen Kollegen seien Dr. Matthias Kling und Dr. Tobias Steinel wegen ihrer Hilfe, Kritik, Diskussionsbereitschaft und Heiterkeit lobend hervorgehoben.

Meinen Lieblingskorrektoren Dr. Jörg Hahn und Dr. Thomas Lenzer bin ich für vielerlei Belehrungen sowie zahlreiche erhellende Diskussionen dankbar. Insbesondere möchte ich Jörg für seine Anleitung in typographisch-satztechnischen Dingen und für seine unverzichtbare Hilfe in allerlei Computernöten danken.

Allen weiteren Mitarbeitern der Abteilung Troe möchte ich für ihre Freundlichkeit und Zusammenarbeit danken.

Herrn Dr. Anatoli Maergoiz danke ich für seine geduldigen Unterweisungen in Fragen der theoretischen Physik, die ich gewiss in hundert Jahren nicht hätte beantworten können.

Herrn Dr. Rainer Oswald danke ich für seine Hilfsbereitschaft, tags wie nachts, in jedweder computeristischer oder quantenchemischer Angelegenheit.

Stellvertretend für alle Mitarbeiter der Werkstätten möchte ich dem Leiter der Mechanischen Werkstätten, Herrn Volker Meyer, und dem Leiter der Elektronischen Werkstatt, Herrn Andreas Knorr, danken. Ihre Arbeit und ihr Wissen waren mir unverzichtbar bei der Entstehung, Verbesserung und Instandhaltung der Versuchsanlage, insbesondere des Pikosekundenlasersystems.

Herrn Werner Noack danke ich für seine stets humorvolle und kompetente Hilfe bei akuten, unlösbar scheinenden Problemen elektrischer, motorischer und mechanischer Natur.

Meinen lieben Freunden Dipl.-Chem. Jens Bitzer und Dipl.-Chem. Martin Streibel danke ich für ihre Unterstützung.

Abschließend danke ich meinen Eltern und meinem Bruder, die mich immer noch und trotzdem gern haben.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	1
1 Experimentelle Methoden	7
1.1 Überschalldüsenexpansion	7
1.2 Expansion von Gastmolekülen	19
1.3 Fluoreszenzanregungsspektroskopie	24
1.4 Zeitkorreliertes Einphotonenzählen	28
1.4.1 Anpassung der Fluoreszenzabklingkurven	31
1.5 Rotationskohärenzspektroskopie	33
2 Experimentelle Technik	43
2.1 Das alte Pikosekundenlasersystem	44
2.2 Das neue Pikosekundenlasersystem	50
2.2.1 Erzeugung der Pikosekunden-Laserpulse	50
2.2.2 Charakterisierung der Pikosekunden-Laserpulse	56
2.2.3 Optischer Messaufbau	64
2.3 Nanosekundenlasersystem	66
2.4 Messelektronik	68
2.4.1 Fluoreszenzanregungsspektroskopie mit den ps-Lasersystemen	68
2.4.2 Fluoreszenzanregungsspektroskopie mit dem ns-Lasersystem	69
2.4.3 Messelektronik für das Zeitkorrelierte Einphotonenzählen .	71
2.5 Molekularstrahlapparatur	76
2.5.1 Gasversorgung und Vakuumsystem	76
2.5.2 Düse und Düsenhalterung	77
2.6 Verwendete Chemikalien	78

3	Fluoreszenzspektroskopie an <i>trans</i>-Stilben	81
3.1	Problemstellung	81
3.2	Die Photoisomerisierung von <i>trans</i> -Stilben	86
3.2.1	Herleitung des herkömmlichen RRKM-Ausdrucks	92
3.3	Fluoreszenzanregungsspektrum von <i>trans</i> -Stilben	98
3.4	Fluoreszenzlebensdauern der <i>trans</i> -Stilben-Isotopomere	114
3.4.1	Quantitative Analyse des strahlungslosen Prozesses der <i>trans</i> -Stilben-Isotopomere	125
4	Fluoreszenzspektroskopie an 2-Phenylinden	137
4.1	Einleitung	137
4.2	Auswertung der RKS-Messungen	139
4.3	Torsionspotentiale von 2-Phenylinden	143
5	Intramolekulare H-Atomtransferreaktionen	155
5.1	Aufgabenstellung	155
5.2	Fluoreszenzspektroskopie an 1,8-Dihydroxyanthrachinon	159
5.3	Fluoreszenzspektroskopie an 1-Aminoanthrachinon	170
5.4	Fluoreszenzspektroskopie an 9-Hydroxyphenalenon	179
A	Experimentelle Ergebnisse	189
A.1	Übergänge der Fluoreszenzanregungsspektren	189
A.2	Fluoreszenzabklingkurven von 1,8-DHAQ	194
A.3	Fluoreszenzabklingkurven von 1-AAQ	196
A.4	Fluoreszenzlebensdauern von 1-AAQ	197
A.5	Fluoreszenzlebensdauern von <i>trans</i> -Stilben-d10	199
B	Quantenchemische Ergebnisse	203
B.1	Molekülgeometrien elektronischer Grundzustände	203
B.1.1	S ₀ -Gleichgewichtsgeometrie von <i>trans</i> -Stilben-d10	203
B.1.2	S ₀ -Gleichgewichtsgeometrie von 1,8-DHAQ	205
B.1.3	S ₀ -Gleichgewichtsgeometrie von 1-AAQ	207
B.1.4	S ₀ -Gleichgewichtsgeometrie von 9-HPA	209
B.1.5	S ₀ -Übergangszustandsgeometrie von 2-Phenylinden	211
B.2	Molekülgeometrien angeregter elektronischer Zustände	213
B.2.1	S ₀ -Gleichgewichtsgeometrie von <i>trans</i> -Stilben-d10	213
B.2.2	S ₁ -Gleichgewichtsgeometrie von 1,8-DHAQ	215
B.2.3	S ₂ -Gleichgewichtsgeometrie von 1,8-DHAQ	217
B.2.4	S ₁ -Gleichgewichtsgeometrie von 1-AAQ	218

B.2.5	S_1 -Gleichgewichtsgeometrie von 9-HPA	219
B.2.6	S_1 -Übergangszustandsgeometrie von 2-Phenylinden	220
B.3	Normalmoden elektronischer Grundzustände	222
B.3.1	Normalmoden im S_0 -Zustand von 1,8-DHAQ, 1-AAQ und 9-HPA	222
B.3.2	Normalmoden der S_0 -Gleichgewichtsgeometrie und des S_0 -Übergangszustands von 2-Phenylinden	226
B.4	Normalmoden angeregter elektronischer Zustände	229
B.4.1	Normalmoden im S_1 -Zustand von 1-AAQ und 9-HPA	229
B.4.2	Normalmoden im S_1 - und S_2 -Zustand von 1,8-DHAQ	232
B.4.3	Normalmoden der S_1 -Gleichgewichtsgeometrie und des S_1 -Übergangszustands von 2-Phenylinden	235
Literaturverzeichnis		239
Abbildungsverzeichnis		255
Tabellenverzeichnis		259

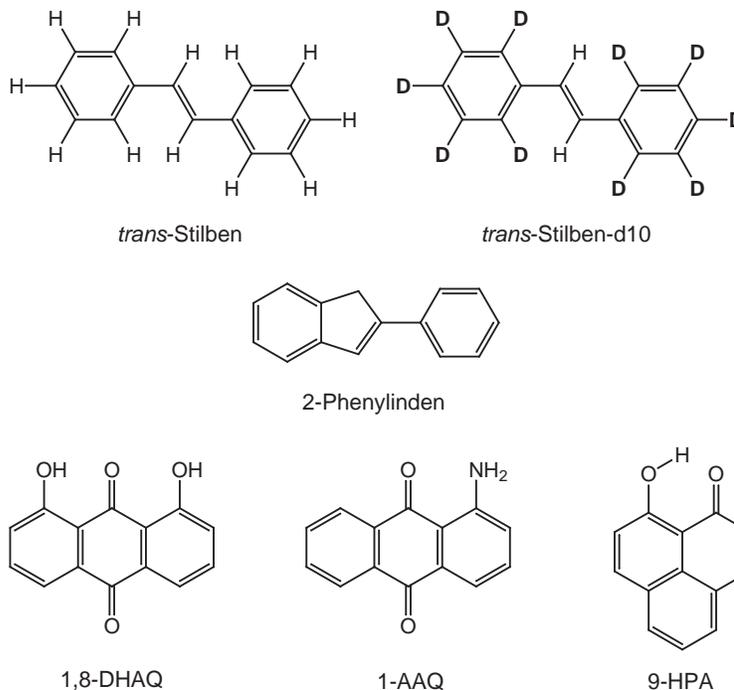
Zusammenfassung

Allenthalben in der Natur erweisen sich unimolekulare Reaktionen als für das Verständnis komplexer chemischer Vorgänge zentral [1]. In der vorliegenden Arbeit wurden drei Typen unimolekularer Reaktionen anhand von Modellsystemen sowohl experimentell als auch theoretisch untersucht:

- (1) die *trans-cis*-Photoisomerisierung von *trans*-Stilben und seines Isotopomers *trans*-Stilben-d10,
- (2) die Phenytringtorsion von 2-Phenylinden,
- (3) der intramolekulare Wasserstoffatomtransfer in 1,8-Dihydroxyanthrachinon (1,8-DHAQ), 1-Aminoanthrachinon (1-AAQ) und 9-Hydroxyphenalenon (9-HPA).

Die experimentellen Untersuchungen wurden mittels der Molekularstrahltechnik, die die Erzeugung kalter, isolierter Moleküle ermöglicht, und unter Verwendung energie-, zeit- und polarisationsaufgelöster fluoreszenzspektroskopischer Methoden durchgeführt. Die theoretischen Untersuchungen umfassten einestils *ab initio* Rechnungen zu Gleichgewichtsgeometrien, Normalmoden, Frequenzen, Übergangszuständen und Potentialkurven der untersuchten Moleküle, andererseits numerische Simulationen von Potentialen, Schwingungsenergieeigenwerten, Schwingungseigenfunktionen, Rotationstermenergien und der Intensitäten von Rotations- und Schwingungsübergängen.

Kapitel 1 gibt sowohl einen historisch orientierenden Überblick über den Kontext der Entwicklung und Bedeutung der in dieser Arbeit verwendeten Messmethoden, als auch eine ausführliche Einführung in die theoretischen Grundlagen der Messprinzipien. In einer für das Verständnis der Messergebnisse dieser Arbeit hinreichenden Ausführlichkeit werden sowohl anschaulich als auch mathematisch die Prinzipien der Erzeugung kalter Moleküle im Überschalldüsenstrahl, die Fluoreszenzanregungsspektroskopie (FA-Spektroskopie) im Überschalldüsenstrahl, das Zeitkorrelierte Einphotonenzählen (TCSPC, time-correlated single photon counting) und die Rotationskohärenzspektroskopie (RKS-Spektroskopie) erläutert. Es werden dabei auch die Vorzüge und Grenzen dieser spektroskopischen Methoden im Vergleich mit anderen spektroskopischen Verfahren erörtert.



Kapitel 2 enthält die Darstellung der für die Fluoreszenzanregungsspektroskopie, das Zeitkorrelierte Einphotonenzählen und die Rotationskohärenzspektroskopie verwendeten Apparaturen und der Messelektronik. Insbesondere wird der lasertechnische Aufbau des in dieser Arbeit konzipierten Pikosekunden-Farbstofflaser-systems detailliert beschrieben. Mit diesem Lasersystem sollten fluoreszenzspektroskopische Untersuchungen im Überschalldüsenstrahl bei Wellenlängen zwischen etwa 400 nm und 500 nm ermöglicht und somit erstmalig Fluoreszenzlebensdauerbestimmungen an Molekülen eröffnet werden, die eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung besitzen und die im elektronisch angeregten Zustand einem intramolekularen Wasserstoffatomtransfer (ESIPT, excited state intramolecular proton transfer) unterliegen. Besondere Sorgfalt wurde dabei auf die Charakterisierung der Pikosekunden-Laserpulse in der Zeit- und Frequenzdomäne verwendet. Die experimentell bestimmten Autokorrelationssignale 2. Ordnung konnten mit dem sog. „noise burst“ Modell quantitativ beschrieben werden. Die Anpassungen lieferten für die Pikosekunden-Laserpulse des in dieser Arbeit zugänglichen Spektralbereichs (395–473 nm) Pulsdauern von 7,3–9,8 ps und spektrale Bandbreiten von 1,6–2,5 cm^{-1} .

In Kapitel 3 wird der Versuch unternommen, das mit dem Nanosekunden-Lasersystem bei einer Frequenzauflösung von 0,2 cm^{-1} aufgenommene

FA-Spektrum von *trans*-Stilben für Anregungsenergien von -40 – 500 cm^{-1} unter Verwendung der von Schroeder, Steinel und Troe [2] mit der CIS/6-311+G(d)-Methode berechneten S_1 -Frequenzen zuzuordnen. Dieses Unterfangen erweist sich als nicht erfolgreich und die Gründe für das Versagen werden ausführlich erörtert. Darüber hinaus werden in diesem Kapitel die in dieser Arbeit durchgeführten Fluoreszenzlebensdauermessungen an *trans*-Stilben-d10 vorgestellt. Die aus den Fluoreszenzlebensdauern bestimmten spezifischen Geschwindigkeitskonstanten $k_{\text{nr}}(E)$ der Photoisomerisierung werden unter Verwendung des entsprechenden S_1 -Frequenzsatzes der zitierten Arbeit einer RRKM-Analyse unterzogen. Es zeigt sich, dass für eine zufriedenstellende Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Geschwindigkeitskonstanten optimierte RRKM-Anpassung unter gleichzeitiger parametrischer Variation der Barrierenenergie E_0 und eines Frequenzskalierungsfaktors F durchgeführt werden müssen. Die auf diese Weise bestimmte Energiebarriere der Photoisomerisierung von *trans*-Stilben-d10 beträgt $E_0 = 1110$ cm^{-1} , der Frequenzskalierungsfaktor beträgt $F = 0,97$. Zudem wurden die der Arbeit von Mingareev [3] entstammenden Fluoreszenzlebensdauermessungen an *trans*-Stilben-d12 in dieser Arbeit erneut ausgewertet. Die RRKM-Analyse der aus den Fluoreszenzlebensdauern bestimmten spezifischen Geschwindigkeitskonstanten $k_{\text{nr}}(E)$ der Photoisomerisierung von *trans*-Stilben-d12 liefert eine Barrierenenergie von $E_0 = 1150$ cm^{-1} und einen Frequenzskalierungsfaktor von $F = 0,98$. Der im Vergleich mit den Barrierenenergien aller anderen *trans*-Stilben-Isotopomere anomale Wert für *trans*-Stilben-d10 wird diskutiert und es wird ein auf quantenchemische Ergebnisse der Literatur gestützter Vorschlag zur Erklärung dieser Anomalie unterbreitet.

In Kapitel 4 werden die von Wack [4] experimentell bestimmten Rotationskohärenzsignale von 2-Phenylinden einer quantitativen Analyse unterzogen. Die simulierten RKS-Signale zeigen sehr gute Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Signalen und ermöglichen die Bestimmung der in den Überschallexpansionen dieser Arbeit vorherrschenden Rotationstemperatur zu $T_{\text{rot}} = (10 \pm 2)$ K. Darüber hinaus werden in diesem Kapitel auf der Grundlage der Zuordnung des FA-Spektrums von 2-Phenylinden meiner Diplomarbeit [5] und unter Berücksichtigung der Zuordnung des Fluoreszenzdispersionsspektrums durch Heikal [6] die Potentiale der Phenylingtortion im elektronischen Grundzustand und im ersten elektronisch angeregten Zustand simuliert. Darüber hinaus wurden die Torsionspotentiale und die Übergangszustände im S_0 - und im S_1 -Zustand mit *ab initio* Methoden berechnet. Für den S_1 -Zustand von 2-Phenylinden lassen der mit der CIS/6-31G(d)-Methode berechnete Übergangszustand, das mit der CIS/6-31G(d)-Methode berechne-

te Torsionspotential und das simulierte Torsionspotential eindeutig auf eine Energiebarriere für die Phenyltorsion von $E_0 > 6200 \text{ cm}^{-1}$ schließen. Für den S_0 -Zustand deuten die numerische Simulation des Torsionspotentials und die mit der MP2-Methode durchgeführte Potentialberechnung auf eine Torsionsbarriere von etwa $E_0 = 450 \text{ cm}^{-1}$ hin. Unter Berücksichtigung dieser Ergebnisse erweisen sich quantitative Analysen der Energieabhängigkeit der experimentell bestimmten spezifischen Geschwindigkeitskonstanten des strahlungslosen Prozesses von 2-Phenylinden mittels herkömmlicher, optimierter [5] oder für die Berücksichtigung nicht-adiabatischer Effekte modifizierter RRKM-Anpassungen [6] als ungültig.

Kapitel 5 enthält die Ergebnisse der in dieser Arbeit mittels des neuen Pikosekunden-Farbstofflasersystems unternommenen fluoreszenzspektroskopischen Untersuchungen an 1,8-Dihydroxyanthrachinon, 1-Aminoanthrachinon und 9-Hydroxyphenalenon.

Das FA-Spektrum von 1,8-DHAQ wurde bei relativen Anregungsenergien von -250 – 1400 cm^{-1} bestimmt, die absolute Energie des 0_0^0 -Übergangs wurde zu $E(0_0^0) = (22089 \pm 2) \text{ cm}^{-1}$ ermittelt. Eine Zuordnung der vibronischen Übergänge unter Verwendung der in dieser Arbeit *ab initio* berechneten Frequenzen unterblieb, da sich bei der Rotationskonturanalyse des vermeintlichen 0_0^0 -Übergangs herausstellte, dass das Übergangsmoment dieser Bande senkrecht zur Kreiselschwerachse liegt. Dieser Befund steht im Widerspruch zum mit der CIS/6-31G(d,p)-Methode berechneten Übergangsmoment des S_1 -Zustands, das eine \parallel -Bande erwarten lässt. Der Versuch, die Fluoreszenzlebensdauern zahlreicher vibronischer Übergänge des FA-Spektrums zu bestimmen, erweist sich aus prinzipiellen Gründen als nicht erfolgreich. Die aufgenommenen Fluoreszenzabklingkurven zeigen stark nicht-exponentielles Verhalten. Darüber hinaus liegen alle Komponenten, die aus den Anpassungen eines kleinen Zeitbereichs zu Beginn der Abklingkurven erhalten wurden, an der Grenze der Zeitauflösung der TCSPC-Apparatur dieser Arbeit. Die auf diese Weise geschätzten Fluoreszenzlebensdauern zeigen keinerlei monotone Energieabhängigkeit. Das *ab initio* berechnete Potential des Wasserstoffatomtransfers im S_1 -Zustand kann mithin für eine Interpretation der Fluoreszenzlebensdauern nicht herangezogen werden.

Das FA-Spektrum von 1-AAQ wurde bei relativen Anregungsenergien von -75 – 1450 cm^{-1} bestimmt, die absolute Energie des 0_0^0 -Übergangs wurde zu $E(0_0^0) = (21233 \pm 2) \text{ cm}^{-1}$ ermittelt. Die in dieser Arbeit aufgenommenen Fluoreszenzabklingkurven von 1-AAQ lassen sich über den gesamten Spektralbereich teils monoexponentiell, teils biexponentiell anpassen. Die Fluoreszenzlebensdauern zeigen eine starke Abhängigkeit vom jeweils angeregten vibronischen Zustand. Dieser zustandsspezifischen Streuung der Fluoreszenzlebensdauern ist eine

deutliche Energieabhängigkeit überlagert, die quantitativ durch eine Anpassung gemäß Fermis sog. Goldener Regel wiedergegeben werden kann. Die beobachtete Energieabhängigkeit zeigt mithin nicht die charakteristischen Merkmale eines unimolekularen Barrierenprozesses, so dass das mit der CIS/6-31G(d)-Methode berechnete Wasserstoffatomtransferpotential des S_1 -Zustands, das eine Energiebarriere von etwa 3500 cm^{-1} aufweist, nicht für die Interpretation der Energieabhängigkeit der Fluoreszenzlebensdauern herangezogen werden kann.

Das FA-Spektrum von 9-HPA wurde bei relativen Anregungsenergien von $-150-1850\text{ cm}^{-1}$ bestimmt, die absolute Energie des 0_0^0 -Übergangs wurde zu $E(0_0^0) = (23223 \pm 2)\text{ cm}^{-1}$ ermittelt. Wegen der zu erwartenden symmetrischen Doppelminimumspotentiale sowohl im S_0 -Zustand als auch im S_1 -Zustand wurde der Versuch unternommen, anhand *ab initio* berechneter Potentiale die Tunnelaufspaltungen Δ_0'' und Δ_0' des S_0 - bzw. des S_1 -Zustands zu bestimmen. Der in der Literatur favorisierte Wert $\Delta_0'' = 68\text{ cm}^{-1}$ kann unter Zugrundelegung eines eindimensionalen Reaktionsweges minimaler Energie weder mit dem nach der HF/6-31G(d,p)-Methode, noch mit dem nach der B3LYP/6-31G(d,p)-Methode berechneten Potential wiedergegeben werden. Dies wird auf die Unangemessenheit der vorgeschlagenen eindimensionalen Tunnelkoordinate zurückgeführt. Das mit der CIS/6-31G(d,p)-Methode berechnete Wasserstoffatomtransferpotential des S_1 -Zustands liefert eine Tunnelaufspaltung von $\Delta_0' = 33\text{ cm}^{-1}$. Dieser Wert weicht deutlich von den in der Literatur vorfindlichen von $\Delta_0' = 311\text{ cm}^{-1}$ [7] bzw. $\Delta_0' = 617\text{ cm}^{-1}$ [8] ab. Wegen der starken Diskrepanz der Literaturwerte wird dennoch auf der Grundlage des in dieser Arbeit berechneten Wertes der vibronische Übergang bei 33 cm^{-1} im FA-Spektrum versuchsweise als 0_+^- -Übergang gedeutet. Die beiden in dieser Arbeit aufgenommenen Fluoreszenzabklingkurven von 9-HPA ließen die bereits im Fall der Abklingkurven von 1,8-DHAQ erläuterten Schwierigkeiten erkennen. Mithin wurde auf die Messung weiterer Fluoreszenzabklingkurven verzichtet.

Jedem der Kapitel 3, 4 und 5, in denen die experimentellen und theoretischen Ergebnisse dargestellt und erörtert werden, ist eine hinreichend ausführliche Einführung in die photophysikalischen Eigenschaften der untersuchten Moleküle vorangestellt. Darin wird ebenfalls die mit dem jeweiligen Modellsystem verbundene Aufgabenstellung der vorliegenden Arbeit im Kontext der gegenwärtigen einschlägigen Literatur dargestellt, so dass auf das allenthalben übliche, allgemein orientierende Einleitungskapitel an dieser Stelle verzichtet wird.

Kapitel 1

Experimentelle Methoden

Im Folgenden werden die Prinzipien der in dieser Arbeit verwendeten Messmethoden erläutert. Es werden die theoretischen Grundlagen der Erzeugung kalter Moleküle im Überschalldüsenstrahl sowie die Prinzipien der Fluoreszenzanregungsspektroskopie im Überschalldüsenstrahl, des Zeitkorrelierten Einphotonenzählens und der Rotationskohärenzspektroskopie dargestellt.

1.1 Erzeugung kalter Moleküle im Überschalldüsenstrahl

Die „Molekularstrahl“-Methode verdankt ihren Namen der Erkenntnis Dunoyers [9, 10] aus dem Jahre 1911, dass auf etwa 400 °C erhitzter Natrium-Dampf, der durch eine Lochblende von 2–3 mm Durchmesser vom evakuierten Teil der Apparatur getrennt ist, geradlinig-konisch oder „strahlenförmig“ den Vakuum-Teil durchquert und auf der hinteren Wand einen kreisförmigen Natrium-Fleck hinterlässt, dessen Durchmesser sich geometrisch aus den linearen Abmessungen der Apparatur und der Lochblende berechnen lässt [11].

Im Gegensatz zu thermischen Molekularstrahlen, die nicht lange nach der Entdeckung Dunoyers vor allem in der Gruppe von Otto Stern [12, 13] in den 20er Jahren untersucht und u. a. zur Klärung zentraler Begriffsbildungen der kinetischen Gastheorie eingesetzt wurden, zeigen hyperthermische Überschallexpansionen die in Abbildung 1.1 wiedergegebene universelle Struktur. Seit den 30er Jahren des vergangenen Jahrhunderts ist diese Struktur der Verdichtungsstöße einer rotationssymmetrischen Überschallströmung aus Schlierenaufnahmen bekannt [14–18]. Mach und Salcher [19, 20] entdeckten erstmals 1889 mit Hilfe des Schlierenverfahrens regelmäßige Wellen beim Ausfluss von Gas aus einer Mündung bei höheren Überdrücken. Experimentelle Untersuchungen mit verschieden geformten Düsenöffnungen zeigten, dass die Gestalt der Verdichtungs-

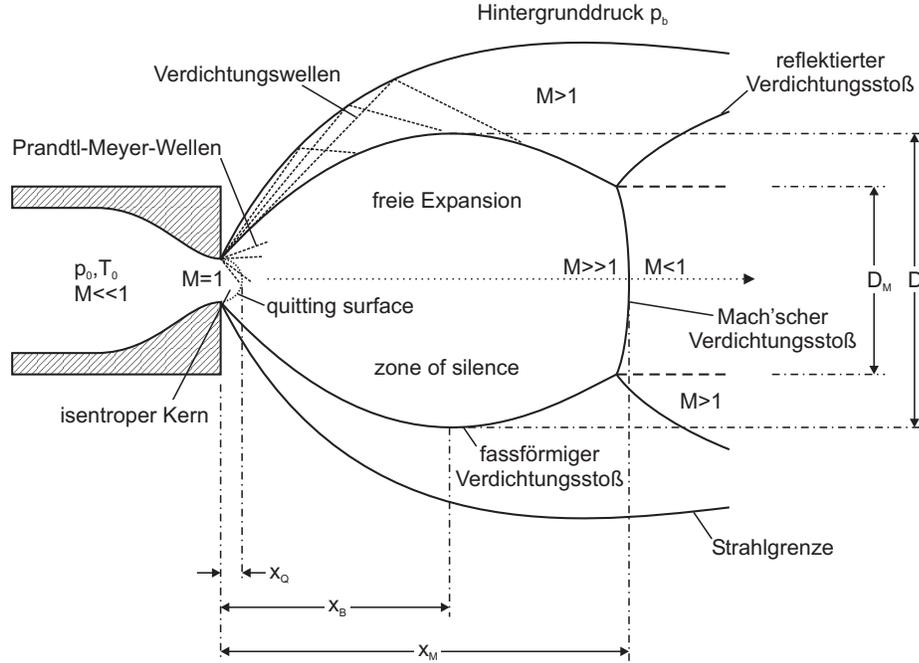


Abbildung 1.1: Kontinuierliche Überschallexpansion

stöße und insbesondere alle den Strömungszustand charakterisierenden Größen entlang der Strömungslinie nur für kleine Abstände von der Mündung ($\frac{x}{d} < 2$) signifikant von der Form der Öffnung abhängen [21–23]. Aufgrund der höheren Intensität und der höheren Auflösung der Translationsgeschwindigkeit bei kleineren Expansionsverhältnissen $\frac{p}{p_0}$ erwies sich die erstmalig 1951 von Kantrowitz und Grey [24, 25] vorgeschlagene und von Kistiakowsky und Slichter [26] experimentell untersuchte Expansion aus einer (divergenten) Düse als vorteilhafter gegenüber der Effusion aus einem gewöhnlichen Spalt.

Die Ergebnisse der nach dem Schlierenverfahren durchgeführten Untersuchungen sind indes durch zahlreiche andere optisch-bildgebende und spektroskopische Methoden bestätigt und erweitert worden. Marrone [27] bestimmte die Verteilung der Teilchendichte und der Rotationstemperatur entlang der Strömungslinie einer N_2 -Überschallexpansion mittels der durch Elektronenstrahl induzierten Fluoreszenz $\tilde{X}^2\Sigma_g^+ \leftarrow \tilde{B}^2\Sigma_u^+$ des N_2^+ -Kations. Ni-Imi und Mitarbeitern [28] gelang es, durch eine Untersuchung der Intensitätsunterschiede in der laserinduzierten Fluoreszenz nach gleichzeitiger Anregung zweier rovibronischer Übergänge molekularen Iods (die Absorptionslinien $P(16)/R(18)$ und $P(26)/R(28)$ im vibronischen Übergang $B^3\Pi_u^+(v' = 43) \leftarrow X^1\Sigma_g^+(v'' = 0)$) die Rotationstemperaturver-

teilung des in eine Argon-Strömung eingebrachten Iods zu ermitteln. Interferometrische Untersuchungen der Dichteverteilungen in Ar- und N₂-Überschall-expansionen führten Kobayashi und Mitarbeitern [29] durch. Ebenso wurde die CARS-Methode (coherent anti-Stokes Raman scattering) zur Untersuchung der Rotationstemperaturverteilung in einer H₂-Überschall-expansionen eingesetzt [30]. Jüngst wurden Untersuchungen zur Charakterisierung der Dichte- und Rotationstemperaturverteilung einer CO₂-Expansion mittels linearer Raman-Spektroskopie durchgeführt [31, 32], die die durch die Schlierenaufnahmen bestimmte Strömungsstruktur bestätigten und mit hoher Genauigkeit präzisierten. Die in Abbildung 1.1 wiedergegebene Strömungsstruktur und ihr Zustandekommen lassen sich in folgender Weise beschreiben. Ein einatomiges Gas wird aus einem Vorratsbehälter, in dem der Stagnationsdruck p_0 und die Temperatur T_0 vorherrschen, durch eine kleine, konvergente Düse vom Durchmesser d in einen Vakuumrezipienten vom Hintergrunddruck $p_b < p_0$ expandiert. Infolge des Druckunterschieds $p_0 - p_b$ wird das Gas aufgrund des in Mündungsnähe kleiner werdenden Querschnitts in Mündungsrichtung beschleunigt. Für das Strömungsfeld hinter der Düsenöffnung ist das Expansionsverhältnis $\frac{p_0}{p_b}$ entscheidend. Ist das Expansionsverhältnis größer als der Wert der empirischen Größe G

$$\frac{p_0}{p_b} \geq \left(\frac{\gamma + 1}{2} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma - 1}} = G \quad (1.1)$$

erreicht die Strömung in der Mündungsfläche die lokale Schallgeschwindigkeit. Dabei bezeichnet $\gamma = \frac{c_p}{c_v}$ den Adiabatenexponenten. Die Machzahl $M(z)$, die als Verhältnis der Flussgeschwindigkeit eines Massestroms $v(x)$ zur lokalen Schallgeschwindigkeit $c(x)$ definiert ist

$$M(x) = \frac{v(x)}{c(x)} \quad (1.2)$$

hat somit in der Mündungsfläche den Wert 1. G ist für alle Gase und insbesondere für ein ideales Gas mit $\gamma = \frac{c_p}{c_v} = \frac{5}{3}$ kleiner 2,1. Die obige Ungleichung ist für die in dieser Arbeit typischen Expansionsverhältnisse von etwa $p_0 = 4$ bar und $p_b = 3,5 \cdot 10^{-4}$ mbar und somit $\frac{p_0}{p_b} \approx 11 \cdot 10^6$ gut erfüllt. Unter der vorstehenden Bedingung ist der Druck in der Mündungsfläche unabhängig vom Hintergrunddruck und beträgt gemäß der empirischen Beziehung

$$p(x = 0) = \frac{p_0}{G} \quad (1.3)$$

etwa $p(x = 0) \approx \frac{1}{2} p_0$. Hinter der Düsenöffnung expandiert der Gasstrom keil- oder fächerförmig in sog. Prandtl-Meyer-Wellen. Diese von den Austrittskanten ausgehenden und sich überkreuzenden Verdünnungswellen „überexpandieren“ zu Drücken kleiner als der Hintergrunddruck p_b und werden an der Strahlgrenze als

Verdichtungswellen totalreflektiert. Nach der Reflexion überlagern die Verdichtungswellen zu einem rotationssymmetrischen, schrägen Verdichtungsstoß. Die Ausbreitungsrichtung des Gasstroms wird so den Randbedingungen genügend verändert und der Durchmesser der Expansion nimmt vom Strahlbauch hin wieder ab. Im Kern der kontinuierlichen, isentropen Gasexpansion (zone of silence) erreicht die Strömung mehrfache Überschallgeschwindigkeit. Der englische Name dieses Teils der Strömung erklärt sich durch den Sachverhalt, dass in einem mit Überschallgeschwindigkeit sich ausbreitenden kontinuierlichen Medium Information lediglich stromabwärts propagiert, aber nicht stromaufwärts. Mithin haben auf diesen Teil der Strömung die Randbedingungen in Strömungsrichtung keinen Einfluss und der Strömungszustand kann gänzlich aus den Anfangsbedingungen in der Mündungsfläche berechnet werden. Da der Gasstrom sich dennoch den Randbedingungen in Strömungsrichtung anpassen muss, kommt es durch Überlagerung der am Strahlrand reflektierten Wellen zur Ausbildung eines zur Strahlachse normalen Verdichtungsstoßes, dem sog. Mach'schen Verdichtungsstoß. Der Abstand des Mach'schen Stoßes von der Düsenöffnung x_M zeigt nur geringe Abhängigkeit vom Adiabatenexponenten γ [18] und berechnet sich gemäß folgender empirischer Beziehung [17, 23]:

$$x_M = 0,67 \cdot d \cdot \left(\frac{p_0}{p_b} \right)^{\frac{1}{2}} . \quad (1.4)$$

Für die in dieser Arbeit typischen Expansionsbedingungen mit $d = 75 \mu\text{m}$ beträgt der Abstand des Mach'schen Stoßes von der Mündung etwa 17 cm. Ebenso steigen sowohl der Abstand und der Durchmesser des den isentropen Kern umgebenden schrägen Verdichtungsstoßes am Strahlbauch als auch die Linearabmessungen des reflektierten Schocks etwa mit der Quadratwurzel aus dem Expansionsverhältnis [18]. Empirischen Faustregeln gemäß berechnet sich der Durchmesser des Mach'schen Stoßes zu $D_M = 0,5 \cdot x_M$ und der Durchmesser des fassförmigen Verdichtungsstoßes am Strahlbauch zu $D = 0,75 \cdot x_M$. Alle Verdichtungsstöße zeichnen sich durch kompliziertes nicht-isentropes, durch hohe Viskosität und Wärmeleitung geprägtes Verhalten mit starken Gradienten aller Strömungseigenschaften aus. Beispielsweise kann der mittels linearer Raman-Spektroskopie bestimmte Temperatur-Gradient im Mach'schen und im fassförmigen Verdichtungsstoß einer CO_2 -Überschallexpansion bis zu $200 \frac{\text{K}}{\text{mm}}$ betragen [33]. Die Dicke aller Verdichtungsstöße liegt in der Größenordnung der mittleren freien Weglänge der Gasteilchen.

Der Zustand im Expansionskern kann als isentrope Strömung eines kontinuierlichen, kompressiblen Mediums in einfacher Weise unter Zugrundelegung gewöhn-

licher Kontinuumsmechanik, insbesondere der Aerodynamik kompressibler Überschallströmungen (Gasdynamik), und herkömmlicher Gleichgewichtsthermodynamik beschrieben werden. Zudem werden im Folgenden ideales Gasverhalten und die Temperaturunabhängigkeit der spezifischen Wärmekapazität \hat{c}_p bzw. des Adiabatenexponenten γ angenommen.

Die Isentropie erklärt sich dadurch, dass der Gasfluss durch die Düse sehr schnell erfolgt und somit die mit der Düsenwand ausgetauschte Energie vernachlässigt werden kann. Die Expansion geschieht mithin sowohl adiabatisch als auch wegen der Expansion ins Vakuum reversibel. Nach dem Ersten Hauptsatz der Thermodynamik (Energieerhaltung) ergibt sich für die Gesamtenergie eines Mols strömenden Gases:

$$h + \frac{v^2}{2} = h_0, \quad (1.5)$$

wobei h die Enthalpie pro Masseneinheit, v die mittlere Flussgeschwindigkeit des Gasstroms bezeichnet und h_0 entlang jeder Strömungslinie konstant ist. Mit $dh = \hat{c}_p dT$ für ein ideales Gas erhält man:

$$v^2 = 2 \cdot (h_0 - h) = 2 \int_T^{T_0} \hat{c}_p dT. \quad (1.6)$$

Unter der Annahme temperaturunabhängiger Wärmekapazität

$$v^2 = 2 c_p (T_0 - T), \quad (1.7)$$

mit der Definition der Machzahl

$$M = \frac{v(x)}{c}, \quad (1.8)$$

der Beziehung für die Schallgeschwindigkeit

$$c = \sqrt{\frac{\gamma RT}{M_W}} \quad (1.9)$$

und dem Ausdruck für die spezifische Wärmekapazität

$$\hat{c}_p = \frac{\gamma}{\gamma - 1} \frac{R}{M_W}, \quad (1.10)$$

wobei M_W die Molmasse des Gases bezeichnet, folgt für die Translationstemperatur $T(x)$ als Funktion des Abstands von der Düsenöffnung:

$$\frac{T(x)}{T_0} = \left(1 + \frac{\gamma - 1}{2} \cdot M(x)^2\right)^{-1}. \quad (1.11)$$

Mit Gl. (1.8) und (1.9) folgt für die mittlere Flussgeschwindigkeit $v(x)$

$$v(x) = M(x) \sqrt{\frac{\gamma R T_0}{M_W} \left(1 + \frac{\gamma - 1}{2} \cdot M(x)^2\right)^{-\frac{1}{2}}} \quad (1.12)$$

und mit Gl. (1.7), (1.10) und $T \ll T_0$ für die maximale Flussgeschwindigkeit v_∞ :

$$v_\infty = \sqrt{\frac{2R}{M_W} \left(\frac{\gamma}{\gamma - 1}\right) T_0}. \quad (1.13)$$

Die adiabatischen Zustandsgleichungen

$$T \cdot p^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = \text{const.} \quad p \cdot V^\gamma = \text{const.} \quad (1.14)$$

liefern schließlich folgende Beziehungen für Druck $p(x)$ und Dichte $\rho(x)$:

$$\frac{p(x)}{p_0} = \left(\frac{T(x)}{T_0}\right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} = \left(1 + \frac{\gamma - 1}{2} \cdot M(x)^2\right)^{-\frac{\gamma}{\gamma-1}} \quad (1.15)$$

bzw.

$$\frac{\rho(x)}{\rho_0} = \left(\frac{T(x)}{T_0}\right)^{\frac{1}{\gamma-1}} = \left(1 + \frac{\gamma - 1}{2} \cdot M(x)^2\right)^{-\frac{1}{\gamma-1}}. \quad (1.16)$$

Die Gleichungen (1.11), (1.15) und (1.16) beschreiben die Zustandsgrößen entlang der Strahlachse in Abhängigkeit von zwei anderen Größen: dem Adiabatenexponenten γ und der Machzahl $M(x)$. Die charakteristischen Zustandsgrößen sind also unter der Annahme der Gültigkeit von Gl. (1.1) nur von den Parametern im Vorratsbehälter, nicht aber von denen im Vakuumrezipienten abhängig.

Die vollständige Charakterisierung des Strömungszustands mittels obiger Gleichungen erfordert *a fortiori* die Kenntnis der Machzahl $M(x)$ als Funktion des Abstandes von der Düsenöffnung x . Das einfachste und am häufigsten benutzte mathematische Verfahren zur Berechnung der Machzahl einer Überschallströmung ist die in ihrer ursprünglichen Form von Tollmien [34] entwickelte „Charakteristikenmethode“ [35–37]. Hierbei handelt es sich um eine iterative numerische Methode, mittels derer aus bekannten Anfangsbedingungen der Strömung die Machzahl punktweise zu immer größeren Abständen von der Mündung bestimmt wird. Als Anfangsbedingungen dienen üblicherweise die bereits im Obigen dargestellten Werte der charakteristischen Größen in der Mündungsfläche.

Der Charakteristikenmethode liegen folgende Annahme zugrunde:

- (1) Die Strömung ist zweidimensional.
- (2) Die Strömung ist wirbelfrei, d. h. $\operatorname{rot} \mathbf{v} = 0$. Diese Bedingung garantiert gemäß dem Stokes'schen Satz $\iint_A \operatorname{rot} \mathbf{v} \, d\mathbf{A} = \oint_C \mathbf{v} \, ds = 0$ die Existenz des Geschwindigkeitspotentials ϕ mit

$$\frac{\partial \phi}{\partial x} = u \qquad \frac{\partial \phi}{\partial r} = v, \qquad (1.17)$$

wobei u und v die Geschwindigkeitskomponenten in x - und in r -Richtung sind.

- (3) Die Expansion erfolgt isentrop.
- (4) Die Strömung ist stationär.
- (5) Die Expansion erfolgt mit Überschallgeschwindigkeit, d. h. $M > 1$. Diese Bedingung garantiert, dass die zu lösende partielle Differentialgleichung für das Geschwindigkeitspotential ϕ hyperbolisch ist.
- (6) Das kontinuierliche Medium zeigt ideales Gasverhalten.

Wegen der axialen Strömungssymmetrie aus einer Düse mit konischer Mündung sind Zylinderkoordinaten (x, r, ω) für die mathematische Behandlung der Strömung besonders geeignet. Dabei kann die Strömung gänzlich aus der Kenntnis der Strömungseigenschaften einer die Strahlachse beinhaltenden Fläche, der Meridianebene, charakterisiert werden. Das dreidimensionale Strömungsproblem vereinfacht sich mithin zu einem zweidimensionalen. Da die Geschwindigkeit vom Winkel ω unabhängig ist, genügt im Folgenden die Betrachtung der Strömung in der x, r -Fläche.

Mit der Kontinuitätsgleichung für eine kompressible Strömung (Massenerhaltung)

$$\rho \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (rv) + \frac{\partial u}{\partial x} \right] + v \frac{\partial \rho}{\partial r} + u \frac{\partial \rho}{\partial x} = 0, \qquad (1.18)$$

mit der Bedingung der Wirbelfreiheit der Strömung

$$v_x - u_r = 0, \qquad (1.19)$$

wobei v_x und u_r die partiellen Ableitungen

$$\frac{\partial v}{\partial x} \qquad \text{bzw.} \qquad \frac{\partial u}{\partial r} \qquad (1.20)$$

bezeichnen, mit der Gleichung für die Schallgeschwindigkeit

$$dp = c^2 d\rho \quad (1.21)$$

und mit der differentiellen Bernoulli-Gleichung (Energieerhaltung)

$$dp = -\rho w dw, \quad (1.22)$$

wobei $w = \sqrt{u^2 + v^2}$ den Betrag der Geschwindigkeit bezeichnet, folgt die die zweidimensionale Strömung charakterisierende partielle Differentialgleichung für das Geschwindigkeitspotential ϕ :

$$(c^2 - \phi_x^2)\phi_{xx} + (c^2 - \phi_r^2)\phi_{rr} - \phi_x\phi_r\phi_{xr} - \phi_x\phi_r\phi_{rx} = -\frac{c^2 v}{r}. \quad (1.23)$$

Eine charakteristische Kurve der Gl. (1.23) ist als eine Kurve definiert, entlang derer die partiellen Ableitungen der Geschwindigkeitskomponenten $\phi_{xx} = u_x$, $\phi_{xr} = u_r$, $\phi_{rr} = v_r$ und $\phi_{rx} = v_x$ Diskontinuitäten aufweisen können.

Werden die Zylinderkoordinaten x und r in Abhängigkeit von einem Parameter s dargestellt

$$x = x(s) \quad \text{bzw.} \quad r = r(s) \quad (1.24)$$

erhält man die folgenden Differentialgleichungen

$$\frac{du}{ds} = u_x \frac{dx}{ds} + u_r \frac{dr}{ds} \quad \text{und} \quad \frac{dv}{ds} = v_x \frac{dx}{ds} + v_r \frac{dr}{ds}. \quad (1.25)$$

Zusammen mit Gl. (1.23) und Gl. (1.19) liegt ein inhomogenes, lineares Gleichungssystem in den Variablen u_x , u_r , v_x und v_r vor. Die Diskontinuitätsbedingung erfordert nun, dass die Determinante der Koeffizientenmatrix und die Determinanten aller anderen durch Substitution der rechten Seiten in die Koeffizientenmatrix entstehenden Matrizen identisch verschwinden. Auf diese Weise folgt:

$$(c^2 - u^2) \left(\frac{dr}{ds} \right)^2 + (c^2 - v^2) \left(\frac{dx}{ds} \right)^2 + 2uv \frac{dr}{ds} \frac{dx}{ds} = 0 \quad (1.26)$$

und

$$(c^2 - u^2) \left(\frac{du}{ds} \frac{dx}{ds} - \frac{dv}{ds} \frac{dr}{ds} \right) - 2uv \frac{dv}{ds} \frac{dx}{ds} + \frac{c^2 v}{r} \left(\frac{dx}{ds} \right)^2 = 0. \quad (1.27)$$

Unter der Voraussetzung, dass die Charakteristiken reellwertig sind, folgt für die Koeffizienten von Gl.(1.26):

$$u^2 v^2 > (c^2 - u^2)(c^2 - v^2). \quad (1.28)$$

Mithin ist das der axialsymmetrischen Überschall-expansion zugrunde liegende mathematische Problem das einer durch hyperbolische partielle Differentialgleichungen charakterisierten Potentialströmung.

Durch Gleichsetzen der Lösungen beider vorstehender Gleichungen für $\frac{dr}{dx}$ ergibt sich

$$-uv \pm c \sqrt{u^2 + v^2 - c^2} = (c^2 - u^2) \frac{du}{dv} - 2uv + \frac{c^2 v}{r} \frac{dx}{dv}. \quad (1.29)$$

Nach Substitution der Beziehungen zwischen dem Winkel θ , den der Geschwindigkeitsvektor mit der Strahlachse x einschließt, und den Geschwindigkeitskomponenten u und v

$$u = w \cos \theta \quad v = w \sin \theta, \quad (1.30)$$

des Weiteren nach Substitution der Beziehung für den Winkel μ , den die sog. Mach-Linien an jedem Ort des Strömungsfeldes mit den Stromlinien bilden

$$M = \frac{w}{c} = \frac{1}{\sin \mu} \quad dx = ds \cos(\mu + \theta), \quad (1.31)$$

nach Substitution von $w = c^* M^*$ und anschließender Überführung der entstehenden gewöhnlichen Differentialgleichungen in finite Differenzgleichungen erhält man aus Gl. (1.29) für die linke und rechte charakteristische Kurve:

$$\theta - \theta_L = \cot \mu_L \frac{M^* - M_L^*}{M_L^*} - \sin \theta_L \sin \mu_L \frac{\Delta s_L}{r_L} \quad (1.32)$$

und

$$\theta - \theta_R = -\cot \mu_R \frac{M^* - M_R^*}{M_R^*} + \sin \theta_R \sin \mu_R \frac{\Delta s_R}{r_R}. \quad (1.33)$$

Damit liegen zwei Gleichungen für die zwei Unbekannten M^* und θ vor. Es kann gezeigt werden, dass die charakteristischen Linien mit den Mach-Linien zusammenfallen. Die Mach-Linien sind Verdichtungs- oder Störungslinien infinitesimaler Breite, längs derer sich kleine Störungen reversibel, d. h. ohne Zunahme der Entropie ausbreiten.

Bequemerweise werden häufig polynomische oder andere analytische Anpassungen an die nach der Charakteristikenmethode ermittelten Verläufe der Machzahl mit steigendem Düsenabstand verwendet. Für die in dieser Arbeit relevante dreidimensionale, rotationssymmetrische Expansion eines einatomigen Gases mit $\gamma = \frac{5}{3}$ werden üblicherweise folgende Näherungsfunktionen verwendet [23,38]:

$$M = \left(\frac{x}{d}\right)^{\gamma-1} \cdot \left[C_1 + \frac{C_2}{\left(\frac{x}{d}\right)} + \frac{C_3}{\left(\frac{x}{d}\right)^2} + \frac{C_4}{\left(\frac{x}{d}\right)^3} \right] \quad \text{für } \frac{x}{d} > 0,5, \quad (1.34)$$

mit $C_1 = 3,232$, $C_2 = -0,7563$, $C_3 = 0,3937$ und $C_4 = -0,0729$,

oder

$$M = A \left(\frac{x-x_0}{d}\right)^{\gamma-1} - \frac{\frac{1}{2} \left(\frac{\gamma+1}{\gamma-1}\right)}{A \left(\frac{x-x_0}{d}\right)^{\gamma-1}} \quad \text{für } \left(\frac{x}{d}\right) > \left(\frac{x}{d}\right)_{\min}, \quad (1.35)$$

mit $A = 3,26$, $\frac{x_0}{d} = 0,075$ und $\left(\frac{x}{d}\right)_{\min} = 2,5$.

Beide Anpassungsfunktionen zeigen Abweichungen von den nach der Charakteristikenmethode erhaltenen Ergebnissen in der Größenordnung von 1% für Düsenabstände $\frac{x}{d} > 10$. Bei kleinen Düsenabständen sind die Abweichungen größer und es sollte folgende Polynom Anpassung verwendet werden:

$$M = 1,0 + A \left(\frac{x}{d}\right)^2 + B \left(\frac{x}{d}\right)^3 \quad \text{für } 0 < \frac{x}{d} < 1,0, \quad (1.36)$$

mit $A = 3,337$ und $B = -1,541$.

Der nach Gl. (1.34) berechnete Verlauf der Machzahl als Funktion des reduzierten Düsenabstands $\frac{x}{d}$ für $\gamma = \frac{5}{3}$ ist in Abbildung 1.2 wiedergegeben. Darunter sind die gemäß Gl. (1.11), (1.12), (1.15) und (1.16) mit $M(x)$ berechneten Verläufe der charakteristischen Zustandsgrößen Temperatur $\frac{T}{T_0}$, mittlere Flussgeschwindigkeit $\frac{v}{v_\infty}$, Druck $\frac{p}{p_0}$ und Teilchendichte $\frac{n}{n_0}$ abgebildet. Die Stoßzahl $\frac{Z}{Z_0}$ wurde berechnet gemäß:

$$Z(x) = \sigma \cdot p(x) \cdot \left(\frac{16}{\pi m k_B T(x)} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (1.37)$$

mit dem Stoßquerschnitt $\sigma = \pi \cdot \sigma_{LJ}^2$ und dem Lennard-Jones-Parameter von Helium $\sigma_{LJ} = 2,66 \text{ \AA}$ [23], der Atommasse von Helium $m = 6,647 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$ und der Boltzmannkonstante $k_B = 1,38066 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$. Es wurden für die Überschall expansionen dieser Arbeit typische Anfangsbedingungen von $T_0 = 453,15 \text{ K}$ ($= 180 \text{ }^\circ\text{C}$), $p_0 = 4 \text{ bar}$ und $d = 75 \text{ }\mu\text{m}$ den Berechnungen zugrunde gelegt.

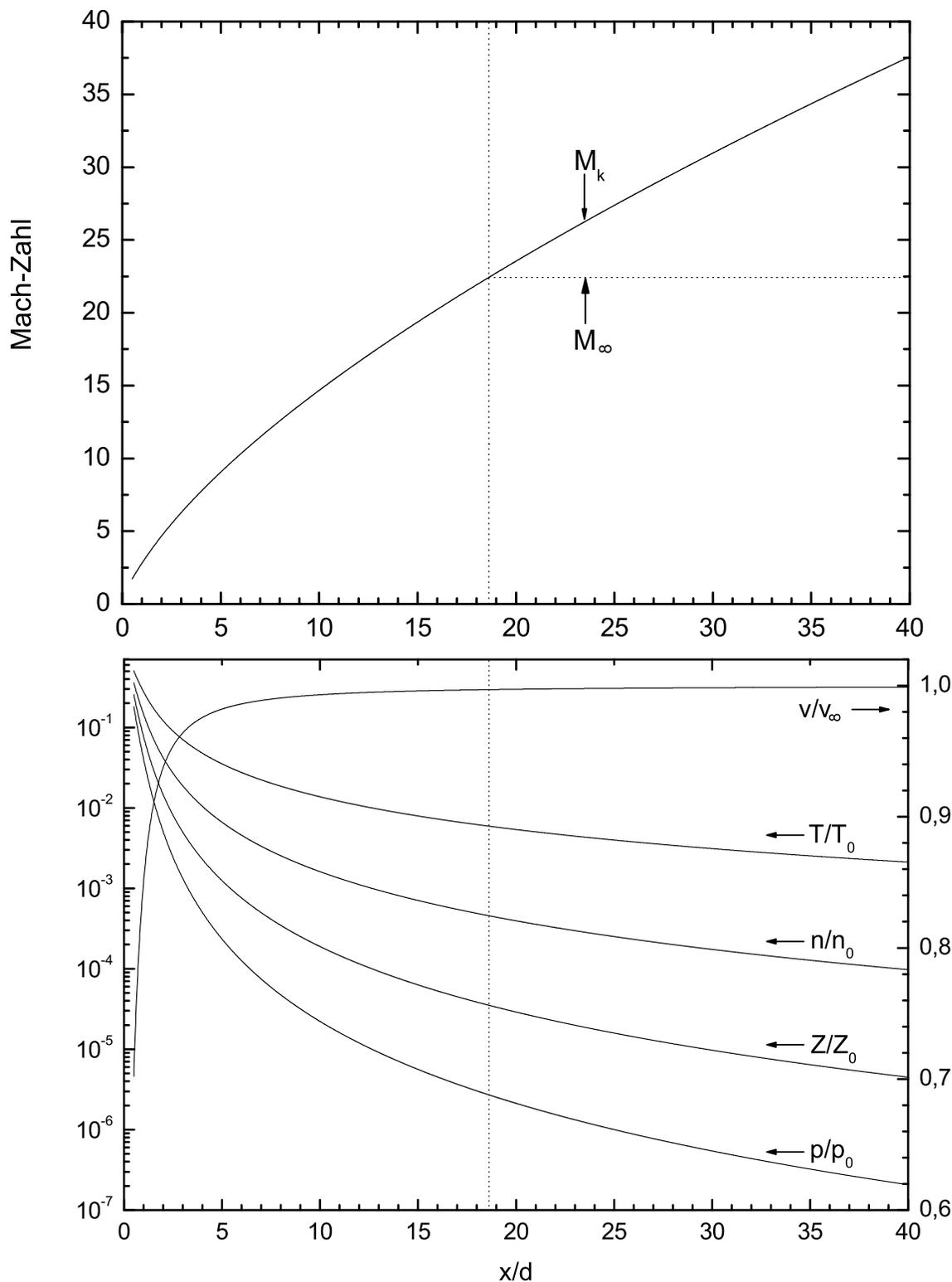


Abbildung 1.2: Mach-Zahl M (oben) und mittlere Flussgeschwindigkeit $\frac{v}{v_\infty}$, Translationstemperatur $\frac{T}{T_0}$, Teilchenzahldichte $\frac{n}{n_0}$, Stoßzahl $\frac{Z}{Z_0}$ und Druck $\frac{p}{p_0}$ (unten) einer isentropen, kontinuierlichen Überschallexpansion als Funktionen des reduzierten Abstands von der Düsenöffnung $\frac{x}{d}$

Zur vollständigen Charakterisierung des isentropen Kontinuumkerns einer rotationsymmetrischen Überschallexpansion müssen zudem die Strömungseigenschaften in einer Richtung y senkrecht zur Strahlachse x bestimmt werden. Die Teilchendichte $\rho(x,y)$ im Abstand y von der Strahlachse kann mit einer Genauigkeit von etwa 3% mit Hilfe der gemäß Gl. (1.16) berechneten Teilchendichte $\rho(x,0)$ entlang der Strahlachse wie folgt bestimmt werden [25, 39]:

$$\rho(x,y) = \rho(x,0) \cdot \cos^2 \theta \cdot \cos^2 \left(\frac{\pi \theta}{2\phi} \right) \quad (1.38)$$

mit $\phi = 1,365$ für $\gamma = \frac{5}{3}$ und $\tan \theta = \frac{y}{x}$. Alle anderen Zustandsgrößen können mittels der Gleichungen Gl. (1.11), (1.12) und (1.15) aus der Teilchendichte $\rho(x,0)$ berechnet werden.

Unter den obigen Annahmen für die gasdynamische Behandlung der Überschallströmung erweist sich die Kontinuumsannahme als die problematischste [23]. Diese Annahme ist nur dann gerechtfertigt, wenn die relative zeitliche Änderung der Teilchenzahldichte klein gegenüber der Stoßzahl ist. Wie der Abbildung 1.2 zu entnehmen ist, fällt die Stoßzahl $\frac{Z}{Z_0}$ rasch mit steigendem Abstand von der Mündung. Folglich ist zu erwarten, dass die Kontinuumsannahme rasch ihre Gültigkeit einbüßt. Ab einer kritischen Stoßzahl wird sich die Geschwindigkeitsverteilung parallel zur Strahlachse $f(v_{\parallel})$ und somit die Translationstemperatur T_{\parallel} nicht mehr ändern. Dieser Teil der Expansion wird als freier Molekularstrahl bezeichnet. Für das sog. Geschwindigkeitsverhältnis, d. h. für das Verhältnis aus der mittleren Flussgeschwindigkeit v und der Halbwertsbreite der Geschwindigkeitsverteilung gilt folgende Beziehung [23]:

$$S \equiv \frac{v}{\sqrt{\frac{2kT}{m}}} = \sqrt{\frac{\gamma}{2}} M. \quad (1.39)$$

Für das maximale Parallelgeschwindigkeitsverhältnis $S_{\parallel,\infty}$ gilt folgende empirische Korrelation mit dem Stoßquerschnitt $\pi\sigma^2$ [23]:

$$S_{\parallel,\infty} = A \cdot \left[\sqrt{2} n_0 d \left(\frac{53C_6}{k_B T_0} \right)^{\frac{1}{3}} \right]^B \quad (1.40)$$

mit $A = 0,527$ und $B = 0,545$ für $\gamma = \frac{5}{3}$. Mit Gl. (1.39), (1.40) und dem Lennard-Jones-Parameter $\frac{C_6}{k_B} = 1,54 \cdot 10^{-44} \text{ K} \cdot \text{cm}^6$ kann die maximale Mach-Zahl M_{∞} für Helium berechnet werden zu $M_{\infty} = 22,43$. In Abbildung 1.2 ist der Übergang von der durch die kontinuierliche Mach-Zahl M_k charakterisierten isentropen Expansion zur freien, durch die maximale Mach-Zahl M_{∞} charakterisierten

Strömung gestrichelt wiedergegeben. Die durch das Erreichen der maximalen Mach-Zahl gekennzeichnete Fläche der dreidimensionalen Strömung ist die sog. „quitting surface“ [40]. Stromabwärts gilt nicht mehr die Gleichheit der Translationstemperaturen in Stromrichtung und senkrecht zur Stromrichtung $T_{\parallel} = T_{\perp}$. Stattdessen fällt bei konstanter Temperatur T_{\parallel} die infolge nicht-gaussförmiger Geschwindigkeitsverteilung schlecht definierte Temperatur T_{\perp} weiter. Für die in dieser Arbeit typischen Expansionsbedingungen erfolgt dieser Übergang von der kontinuierlichen zur stoßfreien Strömung bei einem Abstand von der Mündung von etwa 1,4 mm. Einsetzen von Gl. (1.2) und Gl. (1.13) mit $\gamma = \frac{5}{3}$ in Gl. (1.39) liefert für die terminale Translationstemperatur in Strahlrichtung $T_{\parallel,\infty}$:

$$T_{\parallel,\infty} = \frac{5}{2} \frac{T_0}{S_{\parallel,\infty}^2}. \quad (1.41)$$

Sie beträgt für die in dieser Arbeit typischen Expansionsverhältnisse 2,7 K.

1.2 Expansion mehratomiger Gastmoleküle in einem atomaren Badgas

Das Fluoreszenzanregungsspektrum eines mehratomigen Moleküls vereinfacht sich erheblich, wenn die thermische Population des elektronischen Grundzustands auf sehr wenige Rotations- und Schwingungsniveaus eingeeengt wird. Diese Kühlung der mehratomigen Probemoleküle kann mit der sog. „seeded gas“-Technik erzielt werden, d. h. durch Expansion einer Gasmischung, die die Probesubstanz in geringer Konzentration (ungefähr 0,1 %) enthält, in ein Vakuum. In qualitativer, molekularkinetischer Betrachtung lässt sich eine solche Expansion folgendermaßen beschreiben. Im Vorratsbehälter gehorchen die Besetzungshäufigkeiten der Rotations- und Schwingungsniveaus den entsprechenden Boltzmannverteilungen, die durch einen einzigen Parameter $T_{\text{rot}} = T_{\text{vib}} = T_0$ charakterisiert sind. Die Geschwindigkeitsverteilung des einatomigen Badgases folgt der Maxwell-Boltzmann-Verteilung mit $T_{\parallel} = T_{\perp} = T_0$. Bei der Expansion der Gasmischung ins Vakuum fällt *a fortiori* die Translationstemperatur T_{\parallel} des einatomigen Badgases mit zunehmendem Abstand von der Düsenöffnung bis zum Erreichen der „quitting surface“ ab. Wie Abbildung (1.3) illustriert, wird die thermische Energie der sich statistisch in alle Raumrichtungen bewegendes Badgasatome im Vorratsbehälter in die Expansionsenergie einer gerichteten Strömung umgewandelt [41]. Die Geschwindigkeitsverteilung von Argon-Badgasatomen in einer Überschallexpansion wurde nach einer Laufzeitmethode erstmals von Becker

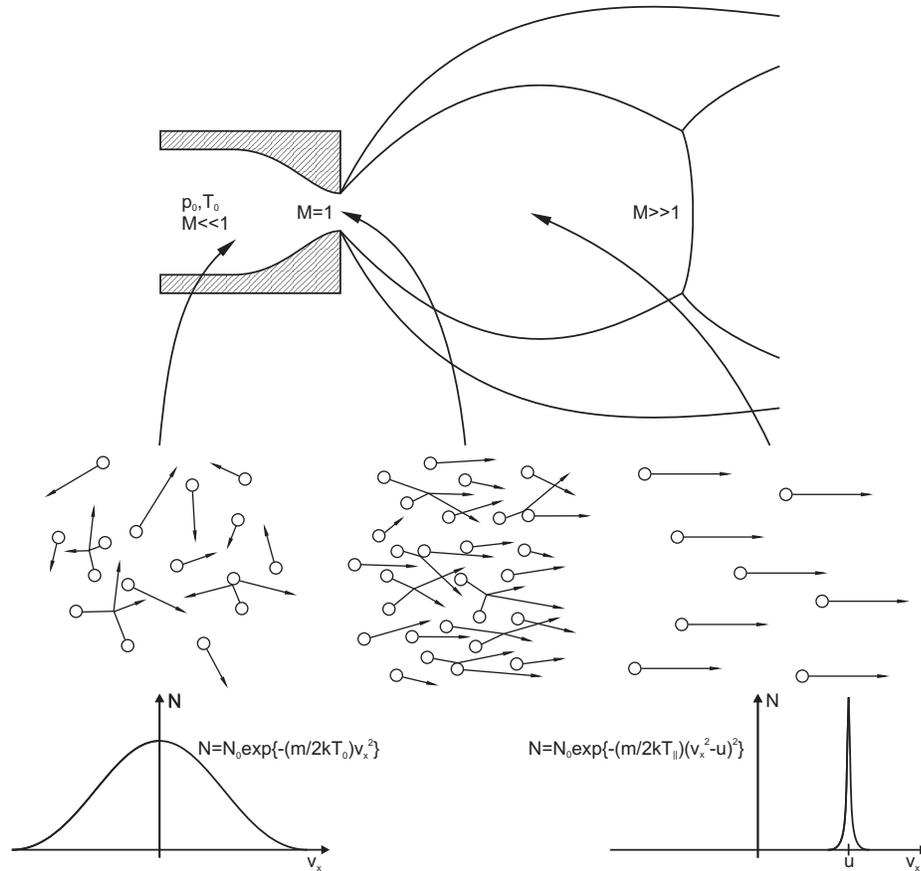


Abbildung 1.3: Molekularkinetisches Schema der Überschallexpansion

und Henkes [42] untersucht und später von Anderson und Fenn [41] ausführlich behandelt. Es zeigte sich, dass die Geschwindigkeitsverteilung einer stark eingegengten, dreidimensionalen Maxwell-Boltzmann-Verteilung mit der Temperatur T_{\parallel} folgt, die um die Flussgeschwindigkeit u zentriert ist. Mithin kann im kontinuierlichen Teil der Überschallströmung, in dem eine für die weitere Kühlung der Translations-temperatur T_{\parallel} hinreichende Stoßzahl vorherrscht, ein Teil der Rotations- und Schwingungsenergie der Gastmoleküle an das „Kältebad“ der Badgasmoleküle abgegeben werden. Die Effektivität der Energieübertragung hängt von den Stoßquerschnitten σ ab, für die im Allgemeinen gilt [43]:

$$\sigma(E_{\text{trans}} \rightarrow E_{\text{trans}}) > \sigma(E_{\text{rot}} \rightarrow E_{\text{trans}}) > \sigma(E_{\text{vib}} \rightarrow E_{\text{trans}}). \quad (1.42)$$

Zudem gilt meist

$$\sigma(E_{\text{rot}} \rightarrow E_{\text{rot}}) > \sigma(E_{\text{rot}} \rightarrow E_{\text{trans}}), \quad (1.43)$$

so dass sich für die Rotationsniveaus eine Boltzmannverteilung einstellt, die durch einen einzigen Parameter, die Rotationstemperatur T_{rot} , beschrieben werden kann [44, 45]. Gemäß obiger Ungleichung ist allerdings die Rotationstemperatur T_{rot} größer als die Translationstemperatur T_{\parallel} . Im Fall der Schwingungsniveaus stellt sich für gewöhnlich keine Gleichgewichtsverteilung ein, einesteiils weil die Stoßquerschnitte zustandsspezifisch sind, anderenteils weil die für eine vollständige Schwingungsrelaxation erforderlichen Stoßzahlen die tatsächlich bis zum Erreichen der quiting surface vorherrschenden übersteigen. Dennoch wird üblicherweise auch die Population der Schwingungsniveaus durch eine Schwingungstemperatur T_{vib} charakterisiert, die mithin eine an die tatsächliche Verteilung angenäherte Boltzmannverteilung beschreibt. Somit sind nach der Expansion folgende Beziehungen zwischen der Translationstemperatur T_{\parallel} , der Rotationstemperatur T_{rot} und der Schwingungstemperatur T_{vib} der Gastmoleküle zu erwarten:

$$T_{\parallel} < T_{\text{rot}} < T_{\text{vib}}. \quad (1.44)$$

Für die in dieser Arbeit typischen Expansionsbedingungen betragen diese Temperaturen

$$T_{\parallel} \approx 3 \text{ K} \quad T_{\text{rot}} \approx 10 \text{ K} \quad T_{\text{vib}} \approx 38 \text{ K}. \quad (1.45)$$

Die minimale Translationstemperatur T_{\parallel} wurde im Vorstehenden gasdynamisch aus den Parametern im Vorratsbehälter berechnet. Die Rotationstemperatur T_{rot} wird in Kapitel 4 anhand der Anpassung eines berechneten Rotationskohärenzsignals an ein für 2-Phenylinden experimentell bestimmtes Signal ermittelt. Die Schwingungstemperatur T_{vib} wurde bereits an derselben Apparatur unter ähnlichen Bedingungen anhand der Intensität heißer Banden im Fluoreszenzanregungsspektrum von 2-Phenylinden bestimmt. Für Details sei auf meine Diplomarbeit verwiesen [5].

Dem oben dargestellten qualitativen Bild der Rotationsenergie- und Schwingungsenergielaxation mehratomiger Moleküle in einer Überschallexpansion kann quantitativ in unterschiedlicher Weise entsprochen werden. Ein vergleichsweise aufwändiges Verfahren zur Berechnung der Rotations- und Schwingungstemperatur als Funktionen des Düsenabstands besteht darin, die Charakteristikenmethode so zu modifizieren, dass mit ihrer Hilfe kinetische Prozesse wie Rotationsenergie- und Schwingungsenergielaxation berücksichtigt werden können [46, 47]. Daneben haben sich in der Literatur zwei weitere Verfahren bewährt: das sog. „sudden-freeze“-Modell [48, 49] und ein einfaches, lineares Re-

laxationsmodell [50, 51], das in der numerischen Integration der gewöhnlichen kinetischen Gleichung

$$\frac{dT_i}{dt} = -\frac{\nu}{Z} (T_i - T_{\parallel}) \quad (1.46)$$

besteht. Dabei bezeichnet T_i die die Boltzmannverteilung von Rotations- oder Schwingungsniveaus charakterisierende Rotations- bzw. Schwingungstemperatur, T_{\parallel} bezeichnet die Translationstemperatur des einatomigen Badgases, ν bezeichnet die Stoßhäufigkeit und Z eine dimensionslose Referenz-Stoßzahl. Gl. (1.46) kann unter Benutzung von Gl. (1.11) und der Definition des Parameters B

$$B = \left(\frac{4N_0 d \sigma_{\text{ref}}^2 \pi^{\frac{1}{2}}}{Z} \right) \left(\frac{m}{2\mu} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.47)$$

umgestellt werden zu

$$\frac{d\left(\frac{T_i}{T_0}\right)}{d\left(\frac{x}{d}\right)} = \frac{B \left\{ 1 - \left(\frac{T_i}{T_0}\right) \left[1 + \frac{\gamma-1}{2} M^2 \right] \right\}}{\gamma^{\frac{1}{2}} M \left[1 + \frac{\gamma-1}{2} M^2 \right]^{\frac{\gamma}{\gamma-1}}}. \quad (1.48)$$

Hierin bezeichnet N_0 die atomare Teilchenzahldichte, $\pi \sigma_{\text{ref}}^2$ den Stoßquerschnitt für den Austausch von Translationsenergie zwischen den Badgasatomen und den Gastmolekülen, m die Atommasse des Badgases und μ die reduzierte Masse des Badgasatom-Gastmolekül-Systems. Gl. (1.48) ist eine gewöhnliche, lineare Differentialgleichung erster Ordnung, deren numerische Integration die Kenntnis der Mach-Zahl M als Funktion des reduzierten Düsenabstands $\frac{x}{d}$ erfordert. Üblicherweise werden analytische Anpassungen wie Gl. (1.34) oder Gl. (1.35) an die nach der Charakteristikenmethode bestimmten Verläufe der Mach-Zahl verwendet. Gl. (1.48) gestattet bei experimenteller Kenntnis der terminalen Temperaturen innerer Freiheitsgrade die Bestimmung der Relaxationsgeschwindigkeitskonstanten dieser Freiheitsgrade (Rotation oder Schwingung). Umgekehrt ist bei Kenntnis der Relaxationsgeschwindigkeitskonstanten die Bestimmung von terminalen Rotations- oder Schwingungstemperaturen möglich. Gallagher und Fenn [50] führten beispielsweise unter parametrischer Variation der Rotations-Stoßzahl Z_r Anpassungen gemäß obiger Gleichung an experimentell ermittelte Verläufe der Rotationstemperatur in H_2 -, O_2 -, CO_2 - und CH_4 -Überschallexpansionen durch. Für größere Moleküle liegen ähnliche Untersuchungen nicht vor. Sowohl das sudden-freeze-Modell als auch das Verfahren der numerischen Integration sind thermodynamisch orientiert und erweisen sich dann als ungeeignet, wenn die Bevölkerung innerer Freiheitsgrade derart stark von einer Boltzmannverteilung abweicht, dass die Beschreibung mittels Rotations-

und Schwingungstemperaturen inakzeptabel ungenau wird. Solches Nicht-Gleichgewichtsverhalten ist auch für die Rotationsenergielaxation beobachtet worden [52, 53]. Diesfalls haben sich kinetische Modelle bewährt, denen die Lösung der Mastergleichung für den Rotations-Translations- bzw. Schwingungs-Translations-Energietransfer zugrunde liegt. Beispielsweise haben Gough und Miller [54] eine Anpassung berechneter Besetzungszahlen der Rotationsniveaus von HF-Molekülen in einer He-Expansion an experimentell ermittelte Besetzungszahlen durchgeführt. Hierzu wurde die Mastergleichung für den Rotations-Translations-Energietransfer

$$\frac{dN_j}{dt} = \sum_{k \neq j} [k_{kj} N_k \mathcal{N}_{\text{He}} - k_{jk} N_j \mathcal{N}_{\text{He}}] . \quad (1.49)$$

numerisch integriert. \mathcal{N}_{He} bezeichnet die Helium-Teilchenzahldichte, N_j und N_k bezeichnen die Besetzungshäufigkeiten des j -ten und k -ten Rotationsniveaus. Die zustandsspezifischen Geschwindigkeitskonstanten k_{kj} und k_{jk} wurden dabei unter Verwendung des Prinzips der mikroskopischen Reversibilität und des sog. „energy gap law“ bestimmt zu

$$k_{jk} = (2k + 1) f(\Delta E_{jk}) \quad \text{für} \quad j > k , \quad (1.50)$$

$$k_{jk} = (2k + 1) f(\Delta E_{jk}) \exp\left(-\frac{\Delta E_{jk}}{k_{\text{B}} T_{\parallel}}\right) \quad \text{für} \quad j < k \quad (1.51)$$

mit

$$f(\Delta E_{jk}) = k_0 \exp[-(C \Delta E_{jk})^n] . \quad (1.52)$$

Die Parameter der Anpassung waren k_0 und C . Die Abhängigkeit experimentell bestimmter, terminaler Besetzungszahlen vom Stagnationsdruck konnte auf diese Weise gut wiedergegeben werden. Auch im Fall dieser Methode liegen Untersuchungen für größere organische Moleküle nicht vor.

Bei der Wahl des Badgases zur Kühlung der inneren Freiheitsgrade des Gastmoleküls ist zweierlei zu beachten. Erstens zeigt sich experimentell, dass die Effizienz der Kühlung großer organischer Moleküle wie Anthracen, Tetracen, Pentacen und Ovalen [55] bei Verwendung von Edelgasen mit Zunahme der Atommasse steigt:

$$\text{He} < \text{Ne} < \text{Ar} < \text{Kr} < \text{Xe} . \quad (1.53)$$

Dies wird auf die kleinere Massendifferenz zwischen den Badgasatomen und den Gastmolekülen zurückgeführt, die zur Folge hat, dass zur Beschleunigung

der schweren Gastmoleküle eine kleinere Zahl von Stößen mit schweren Edelgasatomen erforderlich ist. Dieser Effekt wird in der Literatur als „velocity slip“-Effekt bezeichnet [56, 57]. Zweitens wird bei Verwendung von Edelgasen höherer Perioden infolge steigender Polarisierbarkeit die Ausbildung von van-der-Waals-Komplexen begünstigt. Diese Komplexe können das Fluoreszenzanregungsspektrum komplizieren. Es hat sich jedoch gezeigt, dass die Ausbildung solcher Edelgas-Molekül-Cluster in merklichem Maße erst bei Überschreitung des für eine effektive Kühlung hinreichenden Stagnationsdruckes erfolgt [55]. Zudem zeigen sich die Intensitäten I im Fluoreszenzanregungsspektrum von Komplexen mit n Edelgasatomen als in der Form $I \propto p_0^{2n}$ vom Stagnationsdruck p_0 abhängig. Übergänge im Fluoreszenzanregungsspektrum, die von van-der-Waals-Komplexen herrühren, können also durch systematische Variation des Stagnationsdruckes identifiziert werden. Detektierbare Tetracen-Cluster-Übergänge wurden für Argon bei $p_0^2 d$ -Werten $> 500 \text{ Torr}^2\text{cm}$, für Neon bei Werten $> 5 \cdot 10^4 \text{ Torr}^2\text{cm}$ beobachtet [55]. Hingegen zeigte eine Überschallexpansion von Phthalocyanin in Helium selbst bei $p_0^2 d$ -Werten $> 7 \cdot 10^6 \text{ Torr}^2\text{cm}$ keine detektierbaren Komplex-Übergänge [58]. Ebenso enthielt das Fluoreszenzanregungsspektrum von Tetracen in einer Helium-Expansion bis zu $p_0^2 d$ -Werten von $> 8,7 \cdot 10^5 \text{ Torr}^2\text{cm}$ keine Komplex-Übergänge. Für die in dieser Arbeit typischen Expansionsbedingungen ergibt sich ein $p_0^2 d$ -Wert von etwa $7 \cdot 10^4 \text{ Torr}^2\text{cm}$. Mit hin ist eine starke Komplizierung der Spektren dieser Arbeit durch Cluster-Übergänge nicht zu erwarten.

1.3 Fluoreszenzanregungsspektroskopie im Überschalldüsenstrahl

Bei kleiner Extinktion der Probesubstanz lässt sich ein Abbild des Absorptionsspektrums mit hoher Empfindlichkeit bestimmen, wenn statt der Abschwächung der Laserintensität nach Durchgang durch die Probe senkrecht dazu die gesamte emittierte Fluoreszenzstrahlung detektiert wird. Auf diese Weise lässt sich noch eine relative Absorption von $\frac{\Delta I}{I} \leq 10^{-15}$ nachweisen [59].

Die Fluoreszenzanregungsspektroskopie (FAS) im Überschalldüsenstrahl nutzt diese hohe Empfindlichkeit, da sowohl die Moleküldichte als auch die Absorptionsweglänge in einem Molekularstrahl sehr klein sind. Für die in dieser Arbeit typischen Expansionsbedingungen betrug die Helium-Teilchenzahldichte in der quitting-surface in einem Abstand von etwa $x_Q = 1,4 \text{ mm}$ von der Mündung etwa $3 \cdot 10^{16} \frac{1}{\text{cm}^3}$. Die Gastmoleküldichte ist etwa um einen Faktor 1000 geringer. Der

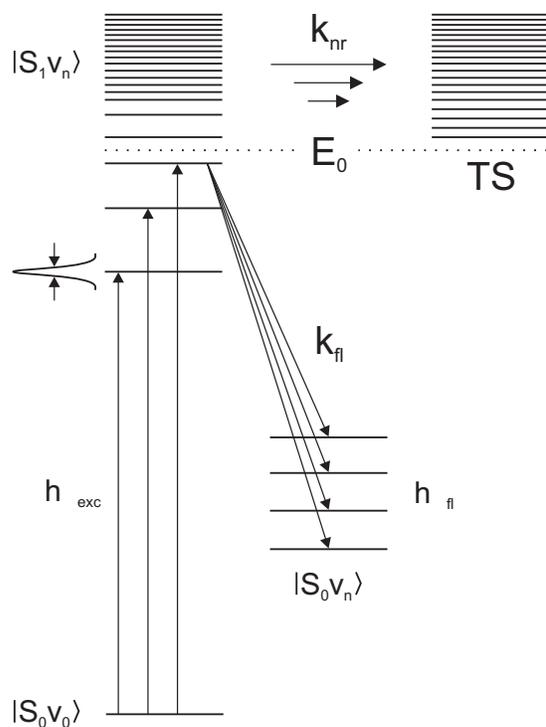


Abbildung 1.4: Prinzip der Fluoreszenzanregungsspektroskopie

größte Durchmesser typischer Expansionen, d. h. der Durchmesser des fassförmigen Verdichtungsstoßes am Strahlbauch, berechnet sich gemäß $D = 0,75 \cdot x_M$ zu 12,7 cm und befindet sich gemäß $x_B = 0,63 \cdot x_M$ [18] in einem Abstand von etwa 11 cm von der Düsenöffnung. Da der Düsenabstand x_K des Kreuzungspunktes der Laserstrahlung mit dem Molekularstrahl in dieser Arbeit typischerweise 3–7 mm betrug, kann die Absorptionsweglänge nur wenige Millimeter betragen haben. Die Fluoreszenzanregungsspektren dieser Arbeit wurden wegen $x_Q < x_K < x_M$ im stoßfreien Bereich der Überschall-expansion aufgenommen.

Die Kombination von hochauflösender Laserspektroskopie mit einer Überschall-expansion kalter, isolierter Moleküle wurde erstmals 1974 von Smalley [60, 61] und Demtröder [62] zur Untersuchung des sichtbaren FA-Spektrums von NO_2 eingesetzt.

Das Prinzip der Fluoreszenzanregungsspektroskopie im Überschalldüsenstrahl illustriert Abbildung 1.4. Durch die adiabatische Abkühlung ist idealerweise nur noch das tiefste Schwingungsenergieniveau des elektronischen Grundzustands $|S_0 v_0\rangle$ besetzt. Die Fluoreszenzanregungsspektroskopie nutzt somit die

selektive Anregung in vibronische Zustände des ersten elektronisch angeregten Zustands $|S_1 v_n\rangle$ aus dem Schwingungsgrundzustand des elektronischen Grundzustands $|S_0 v_0\rangle$. Durch Detektion der Fluoreszenz ($h\nu_f$) in vibronische Zustände des elektronischen Grundzustands $|S_0 v_n\rangle$ kann somit die Schwingungsstruktur des ersten elektronisch angeregten Zustands S_1 charakterisiert werden. Zur Bestimmung von FA-Spektren wird die weder spektral noch zeitlich aufgelöste Fluoreszenzintensität als Funktion der Anregungswellenlänge des Lasers ($h\nu_{exc}$) bestimmt. Wird die Fluoreszenz bei konstanter Anregungswellenlänge spektral aufgelöst, erhält man ein sog. Fluoreszenzdispersionsspektrum (FDS), das die Schwingungsstruktur des elektronischen Grundzustands S_0 wiedergibt.

Die spektrale Auflösung eines Fluoreszenzanregungsspektrums hängt einerseits von der Kühleffizienz der Überschallexpansion, andererseits von der spektralen Bandbreite $\Delta\omega$ der Laserpulse ab.

Hinsichtlich der Effizienz der Kühlung mehratomiger Moleküle muss zwischen der Kühlung translatorischer und innerer Freiheitsgrade unterschieden werden. Durch Kühlung innerer Freiheitsgrade werden die Boltzmannverteilungen der Rotations- und Schwingungsniveaus auf wenige Zustände eingeeengt. Damit wird einesteils die Zahl vibronischer Übergänge in einem FA-Spektrum reduziert, andernteils die Rotationsstruktur der vibronischen Übergänge vereinfacht. Der fundamentale homogene Linienverbreiterungsprozess, der die spektrale Auflösung der verbleibenden rovibronischen Übergänge prinzipiell begrenzt, ist die natürliche Linienverbreiterung, die sich bei rein strahlendem Zerfall durch ein lorentzförmiges Linienprofil der Halbwertsbreite

$$\Delta\nu_N = \frac{32\pi^3\nu^3}{4\pi\epsilon_0 3hc^3} |\mathbf{R}^{nm}|^2, \quad (1.54)$$

auszeichnet [63]. Die Halbwertsbreite hängt von der Mittenfrequenz ν und dem Übergangsdipolmoment $|\mathbf{R}^{nm}|$ des Übergangs zwischen den rovibronischen Zuständen n und m ab.

Bei ungenügender Kühlung des relevanten translatorischen Freiheitsgrads, d. h. der Geschwindigkeitskomponente der Moleküle in Richtung der Detektor-Normalen, dominiert allerdings der Beitrag der sog. Doppler-Verbreiterung zur Linienhalbwertsbreite. Die Doppler-Verbreiterung ist charakterisiert durch ein gaußförmiges Linienprofil der Halbwertsbreite

$$\Delta\nu_D = \frac{\nu}{c} \left(\frac{8k_B T \ln 2}{m} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (1.55)$$

Dabei bezeichnet ν die Mittenfrequenz des Übergangs, c die Lichtgeschwindigkeit, k_B die Boltzmannkonstante, m die Molekülmasse und T entspricht

der Translationstemperatur T_{\perp} senkrecht zur Strahlachse. Die Kühlung dieses Translationsfreiheitsgrades lässt sich „geometrisch“ durch Kollimation des Molekülstrahls mittels einer Abschälblende (Skimmer) erzielen. Die Geschwindigkeitsverteilung in Richtung der Detektor-Normalen wird so um das Kollimationsverhältnis $K = \frac{B}{2L}$ eingengt, wobei B den Durchmesser der Blende und L den Abstand der Blende von der Düsenöffnung bezeichnet. Die Übergänge des FA-Spektrums weisen nach Kollimation eine reduzierte Doppler-Halbwertsbreite auf, die der reduzierten Temperatur $T_{\text{red}} = T \left(\frac{B}{2L}\right)^2$ entspricht. Das tatsächliche Linienprofil eines rovibronischen Übergangs kann dann durch die Faltung eines von der natürlichen Linienverbreiterung herrührenden Lorentz-Linienprofils mit einem von der Doppler-Verbreiterung herrührenden Gauß-Profil beschrieben werden. Das Faltungsprofil ist das sog. Voigt-Linienprofil. Beispielsweise bestimmte Salgado [64] die Lebensdauern einiger vibronischer Übergänge von 4-(*N,N*-Dimethylamino)-benzonitril (DMABN) in einer Helium-Überschallexpansion durch Analyse experimentell bestimmter Rotationskonturen. Die Anpassung simulierter Rotationskonturen an die experimentell bestimmten erfolgte unter der Annahme, dass es sich bei DMABN um einen asymmetrischen starren Rotator handelt. Die unter dieser Annahme berechnete Rotationsstruktur eines vibronischen Übergangs wurde mit einem Voigt-Profil gefaltet, das sich aus einem gaußförmigen Linienprofil der Halbwertsbreite $0,16 \text{ cm}^{-1}$ und einem Lorentz-Profil variabler Halbwertsbreite $\Delta\nu$ zusammensetzte. Die Halbwertsbreite des Gauß-Profil entsprach der aus der Laserpuls-Halbwertsbreite und der Doppler-Halbwertsbreite zusammengesetzten inhomogenen Verbreiterung. Die mittlere Lebensdauer τ des vibronischen Übergangs wurde anhand der Halbwertsbreite $\Delta\nu$ berechnet gemäß der allgemeinen Beziehung für die Lebensdauererbreiterung:

$$\Delta\nu = \frac{1}{2\pi\tau}. \quad (1.56)$$

Wie Abbildung 1.4 illustriert, kann zu höheren Anregungsenergien die Lebensdauererbreiterung zunehmen infolge des Einsetzens nichtstrahlender Zerfallskanäle wie z. B. eines Reaktionskanals oberhalb der Energiebarriere E_0 oder barriereloser Prozesse wie der intramolekularen Schwingungsenergieumverteilung (IVR, intramolecular vibrational redistribution), der inneren Konversion (IC, internal conversion) oder eines Systemübergangs (ISC, intersystem crossing). Ebenfalls können zu höheren Anregungsenergien aufgrund zunehmender Liniendichte und des Auftretens von Resonanzen beträchtliche Abweichungen von einem Voigt-Linienprofil entstehen.

Die durch Kollimation von Überschalldüsenstrahlen prinzipiell erzielbare Sub-Doppler-Auflösung erfordert den Einsatz schmalbandiger Ringfarbstofflaser. Diese Ein-Moden-Farbstofflaser besitzen spektrale Bandbreiten von $< 0,5\text{--}1$ MHz [65–68]. Die durch doppelte Kollimation erreichbare Doppler-Breite von $\nu_D < 10$ MHz erlaubte beispielsweise die vollständige Auflösung der Rotationsstruktur der 0_0^0 -Bande im elektronischen Übergang $S_1 \leftarrow S_0$ von *trans*-Stilben [68]. Die natürliche Linienbreite betrug dabei $\nu_N \approx 70$ MHz.

Die Überschallexpansionen dieser Arbeit wurden nicht kollimiert. Die durch Kühlung des relevanten Translationsfreiheitsgrads prinzipiell erreichbare Auflösung rovibronischer Übergänge war mithin doppler-limitiert. Die Auflösung der Rotationsstruktur vibronischer Übergänge war allerdings nicht Ziel dieser Arbeit. Gegenstand dieser Arbeit war die Untersuchung der vibronischen Struktur angeregter elektronischer Zustände mehratomiger Moleküle und vornehmlich die Bestimmung zustandsspezifischer Fluoreszenzgeschwindigkeitskonstanten. Zu diesem Zweck wurden Farbstofflasersysteme geringer Pulsdauern und somit hoher spektraler Bandbreiten eingesetzt. Die spektrale Breite der mit dem Nanosekunden-Lasersystem erzeugten Farbstofflaserpulse betrug ca. $0,2\text{ cm}^{-1}$ (6 GHz). Die spektrale Breite der mit dem alten Pikosekunden-Lasersystem erzeugten Farbstofflaserpulse betrug ca. 4 cm^{-1} (~ 120 GHz), bei Verwendung des neuen Pikosekunden-Lasersystems und in Abhängigkeit des Spektralbereichs $2,3\text{--}3,5\text{ cm}^{-1}$ (69–105 GHz). Details der Bestimmung der Pulsbreiten werden in Kapitel 2 erörtert.

1.4 Zeitkorreliertes Einphotonenzählen

Das Zeitkorrelierte Einphotonenzählen (TCSPC, time-correlated single photon counting) ist ein Verfahren zur zeitaufgelösten Messung von Fluoreszenzstrahlung. Das Prinzip des Zeitkorrelierten Einphotonenzählens illustriert Abbildung 1.5. Beim Einphotonenzählen werden die Fluorophor-Moleküle mit einem Laserpuls angeregt und die Verzögerungszeit zwischen Anregung und Emission eines Fluoreszenzphotons bestimmt. Das zentrale elektronische Element des experimentellen Versuchsaufbaus ist dabei der Zeit-Amplituden-Wandler (TAC, time-amplitude-converter), dessen Funktionsweise in Abschnitt 2.4.3 erläutert wird. Der Zeit-Amplituden-Wandler generiert einen der Verzögerungszeit zwischen Anregung und Emission proportionalen Spannungspuls. In einem Analog-Digital-Wandler wird diesem Spannungspuls ein Zahlenwert zugeordnet und in den Messrechner eingelesen. Die Durchführung vieler Anregungs-/Detektionszyklen mittels eines Lasersystems hoher Wiederholfrequenz ergibt das Histogramm der Einzelereignishäufigkeiten pro Messkanal. Dieses Histogramm gibt allerdings nur dann das zeitliche Fluoreszenzabklingverhalten wieder, wenn die Detekti-

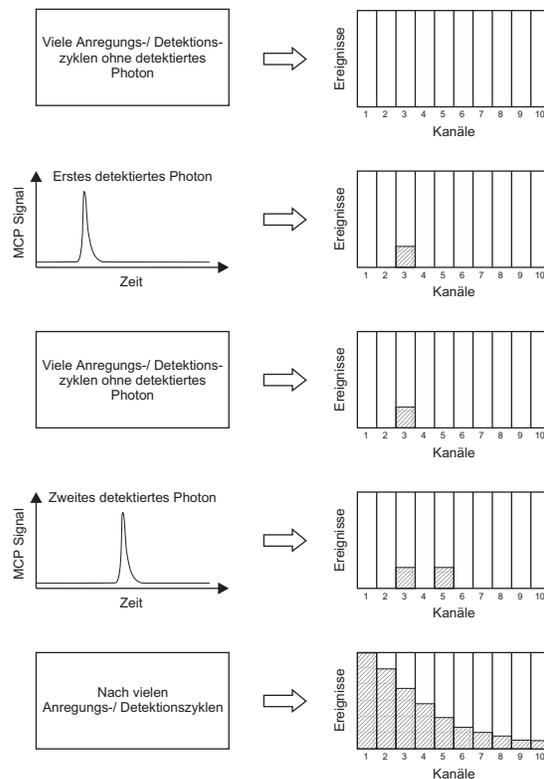


Abbildung 1.5: Prinzip des Zeitkorrelierten Einphotonenzählens

onswahrscheinlichkeit eines Photons pro Zyklus sehr viel kleiner als Eins ist [69]. O'Connor und Phillips empfehlen ein Verhältnis der Zählrate zur Wiederholfrequenz der Anregungspulse von $< 0,001$ [70]. Unter dieser Bedingung erzeugt jedes Fluoreszenzphoton entweder kein oder ein Photoelektron an der Kathode des Photomultipliers. Das Detektionssystem befindet sich dann im sog. Einphoton-Modus, in dem die Detektionswahrscheinlichkeit der Fluoreszenzintensität direkt proportional ist. Bei sehr viel höheren Zählraten kann das Abklingverhalten durch sog. pile-up-Korrektur des Histogramms erhalten werden [71].

Das Zeitkorrelierte Einphotonenzählen wurde erstmalig 1961 von Bollinger und Thomas [72] zur Bestimmung der Szintillationslebensdauern von *trans*-Stilben in der Festphase nach Bestrahlung mit α -Partikeln, schnellen Neutronen und γ -Strahlung entwickelt und eingesetzt. In Kombination mit der Molekularstrahltechnik wurde das Einphotonenzählen erstmalig in der Arbeitsgrup-

pe von Zewail [73] zur Untersuchung der Photoisomerisierung kalter, isolierter *trans*-Stilben-Moleküle benutzt.

Die Emission von Fluoreszenzphotonen stellt einen statistischen Prozess dar und wird durch die Poisson-Verteilung beschrieben [74]

$$P(x_t, N_t) = \exp(-N_t) \frac{N_t^{x_t}}{x_t!}. \quad (1.57)$$

$P(x_t, N_t)$ bezeichnet dabei die Wahrscheinlichkeit, x_t Photonen im Zeitintervall t zu detektieren bei einer mittleren Zahl N_t von Photonen im Zeitintervall t . Die in einem der Verzögerungszeit t entsprechenden Kanal akkumulierten Photonen stellen somit ein Maß dar für den Mittelwert der Poisson-Verteilung des betreffenden Kanals. Die Standardabweichung σ_t der im Zeitintervall t akkumulierten Photonen N_t beträgt [75]:

$$\sigma_t = \sqrt{N_t}. \quad (1.58)$$

Das Signal-Rausch-Verhältnis im Kanal, der der Verzögerungszeit t entspricht, ist definiert gemäß [76]

$$\left(\frac{S}{N}\right)_t = \frac{N_s}{\sqrt{N_s + N_d}}, \quad (1.59)$$

wobei N_s die Anzahl detektierter Signal-Photonen und N_d die Anzahl der Dunkel-Photonen bezeichnet. Unter der Annahme exponentiellen Abklingverhalten kann das Signal-Rausch-Verhältnis berechnet werden zu [77]

$$\left(\frac{S}{N}\right)_t = \sqrt{\frac{R t_c \Delta t}{\tau} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)}. \quad (1.60)$$

Dabei bezeichnet R die Zählrate in [Hz], t_c die Akquisitionszeit, Δt das mittlere Zeitintervall pro Kanal und τ die Fluoreszenzlebensdauer. Beispielsweise ergeben sich für den in dieser Arbeit untersuchten 0_0^0 -Übergang von 1-Aminoanthrachinon mit $R = 10^5$ Hz, $t_c = 30$ min, $\Delta t = 3,05$ ps und $\tau = 2,3$ ns Signal-Rausch-Verhältnisse von etwa 32–490. Die obige Beziehung zeigt, dass für abnehmende Fluoreszenzlebensdauern τ die Signal-Rausch-Verhältnisse steigen. Mithin genügen zur Erzielung gleicher Signal-Rausch-Verhältnisse im Fall kurzer Lebensdauern kürzere Akquisitionszeiten. Die Gesamtzahl akkumulierter Einzelereignisse pro Messung betrug in dieser Arbeit in Abhängigkeit von der Zählrate und der Lebensdauer 1,8–7 Millionen.

Neben der Methode des Zeitkorrelierten Einphotonenzählens gibt es eine Vielzahl weiterer Methoden zur Bestimmung der Fluoreszenzlebensdauern angeregter Moleküle. Eine der ältesten Methoden ist die Phasenmodulationsmethode [78]. Damit verwandt ist eine Frequenzdomänen-Methode, bei der das mit dem Laserrauschen modulierte Frequenzspektrum des Fluorophors analysiert wird [79]. Eine der direktesten Methoden besteht im Einsatz eines Photomultipliers und

eines schnellen Oszilloskops [80]. Zu den neuesten Methoden zählen Pump-Probe-Anordnungen wie z. B. die Fluoreszenz-Konversions-Spektroskopie [81, 82].

Die Vorteile des Zeitkorrelierten Einphotonenzählens gegenüber vielen dieser Methoden bestehen in der höheren Dynamik (10^4 – 10^5) und Sensitivität [70]. Da kein einheitliches Verfahren zur Beurteilung der Sensitivität existiert [69, 70, 83], soll an dieser Stelle auf Zahl- und Maßangaben verzichtet werden. Zudem zeichnet sich das Einphotonenzählen dadurch aus, dass Schwankungen der Laserintensität keinen Einfluss auf die Genauigkeit der Lebensdauerbestimmung haben.

Hinsichtlich der erreichbaren Zeitauflösung zeigt sich das Einphotonenzählen als anderen Verfahren unterlegen. Während die mit Pump-Probe-Anordnungen erzielbare Auflösung im Bereich der Laserpuls-Halbwertsbreiten liegt (bis zu einigen Zehn bis Hundert Femtosekunden), liegt die TCSPC-Auflösung in der Größenordnung der Gerätefunktion-Halbwertsbreiten. Allerdings existiert auch für die quantitative Beurteilung der Zeitauflösung kein einheitliches Verfahren [69, 70, 84]. O'Connor und Phillips empfehlen die Angabe eines Fehlers von mindestens 100 % für in Einzelmessungen bestimmte Fluoreszenzlebensdauern < 60 ps. Diese Empfehlung stammt aus dem Jahr 1984 und ist dem Alter und der Güte der Apparatur-Komponenten entsprechend zu korrigieren. Die Halbwertsbreite der Gerätefunktionen dieser Arbeit betrug bei Verwendung des alten Pikosekunden-Lasersystems 130–180 ps, bei Verwendung des neuen Pikosekunden-Lasersystems 50–70 ps. Gemäß eines Kriteriums zur Beurteilung der Zeitauflösung anhand der Halbwertsbreite der Gerätefunktionen [84] könnte die maximal erreichbare Auflösung $\frac{1}{15} \cdot 50$ ps ≈ 3 –4 ps betragen.

1.4.1 Anpassung der Fluoreszenzabklingkurven

Die Anpassung der Fluoreszenzabklingkurven erfolgte mit einem von Lienau [85] stammenden Programm. Die Messfunktionen $Y(t_i)$ wurden mittels des Levenberg-Marquardt-Algorithmus [86, 87] unter Verwendung mono-, bi- oder triexponentieller Modellfunktionen ($N = 1, 2$ oder 3)

$$G(t) = \sum_{i=1}^N A_i \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \quad (1.61)$$

angepasst. Hierzu wurde nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate durch Minimierung der Größe

$$\chi_r^2 = \frac{\chi^2}{n_2 - n_1 + 1 - p} \quad (1.62)$$

mit

$$\chi^2 = \sum_{i=n_1}^{n_2} \frac{[Y(t_i - \delta) - I_0(t_i) - B]^2}{I_0(t_i)} \quad (1.63)$$

die optimale Anpassungsfunktion $I_0(t_i)$ ermittelt. Bei der Anpassungsfunktion handelt es sich um das diskrete Faltungsprodukt der Modellfunktion $G(t)$ mit der experimentell bestimmten, in diskreter Form vorliegenden Gerätefunktion $P(t)$

$$I_0(t_j) = \sum_{i=n_1}^{n_2} P(t_i) G(t_{j-i}). \quad (1.64)$$

Die Gerätefunktion kann ihrerseits als Faltungsprodukt der Laserpulsfunktion $E(t)$ mit der Impulsantwort $H(t)$ der Elektronik aufgefasst werden

$$P(t) = \int_0^t E(t') H(t-t') dt'. \quad (1.65)$$

n_1 und n_2 bezeichnen den ersten und letzten Kanal der Anpassung, p die Anzahl der freien Parameter. Die Anpassungsparameter waren die Amplituden A_i , die Abklingkonstanten τ_i der Exponentialfunktionen, der durch Dunkelphotonen hervorgerufene konstante Hintergrund B und die zeitliche Verschiebung von Mess- und Gerätefunktion δ .

Der χ_r^2 -Wert einer guten Anpassung liegt für eine Poisson-Verteilung nahe Eins. Wegen der für eine geringe Rechenzeit erforderlichen Transformation der Zeitachse [85] betrug χ_r^2 für gute Anpassung dieser Arbeit etwa 0,5.

Zusätzlich zur visuellen Inaugenscheinnahme dienten als Gütekriterien der Anpassung die gewichteten Residuen

$$r(t_i) = \frac{Y(t_i - \delta) - I_0(t_i) + B}{\sqrt{I_0(t_i)}} \quad (1.66)$$

und die Autokorrelationsfunktion der gewichteten Residuen

$$cr(t_j) = \frac{\frac{1}{m} \cdot \sum_{i=n_1}^{n_1+m+1} r(t_i) \cdot r(t_{i+j})}{\frac{1}{n_3} \cdot \sum_{i=n_1}^{n_2} [r(t_i)]^2}. \quad (1.67)$$

Dabei sind $n_3 = n_2 - n_1 + 1$ und $m = n_3 - j$. Sowohl $r(t_i)$ als auch $cr(t_j)$ sollten bei einer guten Anpassung statistisch um den Mittelwert Null schwanken. Hinsichtlich Details des Auswertungsprogramms sei auf die ausführliche Darstellung bei Lienau [85] verwiesen.

1.5 Rotationskohärenzspektroskopie

Die Rotationskohärenzspektroskopie (RKS) ist eine spektroskopische Methode, die die Bestimmung der Rotationskonstanten großer mehratomiger Moleküle durch polarisationsaufgelöste Anregung und Detektion im Zeitbereich ermöglicht, selbst wenn die Auflösung rovibronischer Übergänge im Frequenzbereich doppler-limitiert ist. Sie wird deshalb auch den Sub-Doppler-Methoden zugerechnet [88].

Eine Vielzahl von Methoden zur Detektion von Rotationskohärenzsignalen ist entwickelt worden, darunter die polarisationsaufgelöste Fluoreszenzdetektion mittels der Methode des Zeitkorrelierten Einphotonenzählens (TCSPC, time-correlated single photon counting) [89, 90] und zahlreiche Pump-Probe-Anordnungen, wie z. B. die zeitaufgelöste Fluoreszenz-Entvölkerungsspektroskopie (TRFD, time-resolved fluorescence depletion) [91], die zeitaufgelöste Spektroskopie stimulierter Fluoreszenzemission (TRSES, time-resolved stimulated emission spectroscopy) [92], die zeitaufgelöste Entvölkerungsspektroskopie stimulierter Raman-induzierter Fluoreszenz (TRSRFD, time-resolved stimulated Raman-induced fluorescence depletion spectroscopy) [93] und die Pump-Probe-Photoionisation [94]. Erstmals untersuchten 1986 Felker, Baskin und Zewail [95] die RKS-Signale von *trans*-Stilben in einer Helium-Überschallexpansion durch polarisationsaufgelöste Fluoreszenzdetektion mittels der Methode des Zeitkorrelierten Einphotonenzählens. Die Darstellung wird im Folgenden auf diese Methode beschränkt, da sie ebenfalls die in dieser Arbeit verwendete ist. Die Vorteile dieser Methode gegenüber anderen Methoden sind folgende [77]:

- (1) Bei gegebenem Signal-Rausch-Verhältnis ist die Akquisitionszeit unabhängig von der maximalen Zeit, bis zu der das RKS-Signal aufgenommen wird.
- (2) Schwankungen oder Abnahmen in der Laserleistung haben keinen Einfluss auf die relative Intensität der RKS-Transienten.
- (3) Da es sich um eine lineare spektroskopische Methode handelt, genügen geringe Laserpulsenergien für ein akzeptables Signal-Rausch-Verhältnis.
- (4) Darüber hinaus handelt es sich um eine hintergrundfreie spektroskopische Methode.

Die Nachteile der in dieser Arbeit eingesetzten Methode liegen einesteils in der gegenüber Pump-Probe-Anordnungen geringeren zeitlichen Auflösung, anderen-

teils in der Vergeudung von Akquisitionszeit auf Bereiche der Fluoreszenzabklingkurve, die keine RKS-spektroskopische Information enthalten. Die Zeitauflösung der RKS-Signale dieser Arbeit entspricht der Halbwertsbreite der Gerätefunktionen $\text{FWHM} = 50\text{--}70$ ps. Die durch Pump-Probe-Methoden erzielbare Auflösung ist lediglich durch die Laserpulsdauer begrenzt.

Als Beispiel für ein RKS-Signal diene Abbildung 1.6, das die Simulation von RKS-Transienten für *trans-Stilben* wiedergibt.

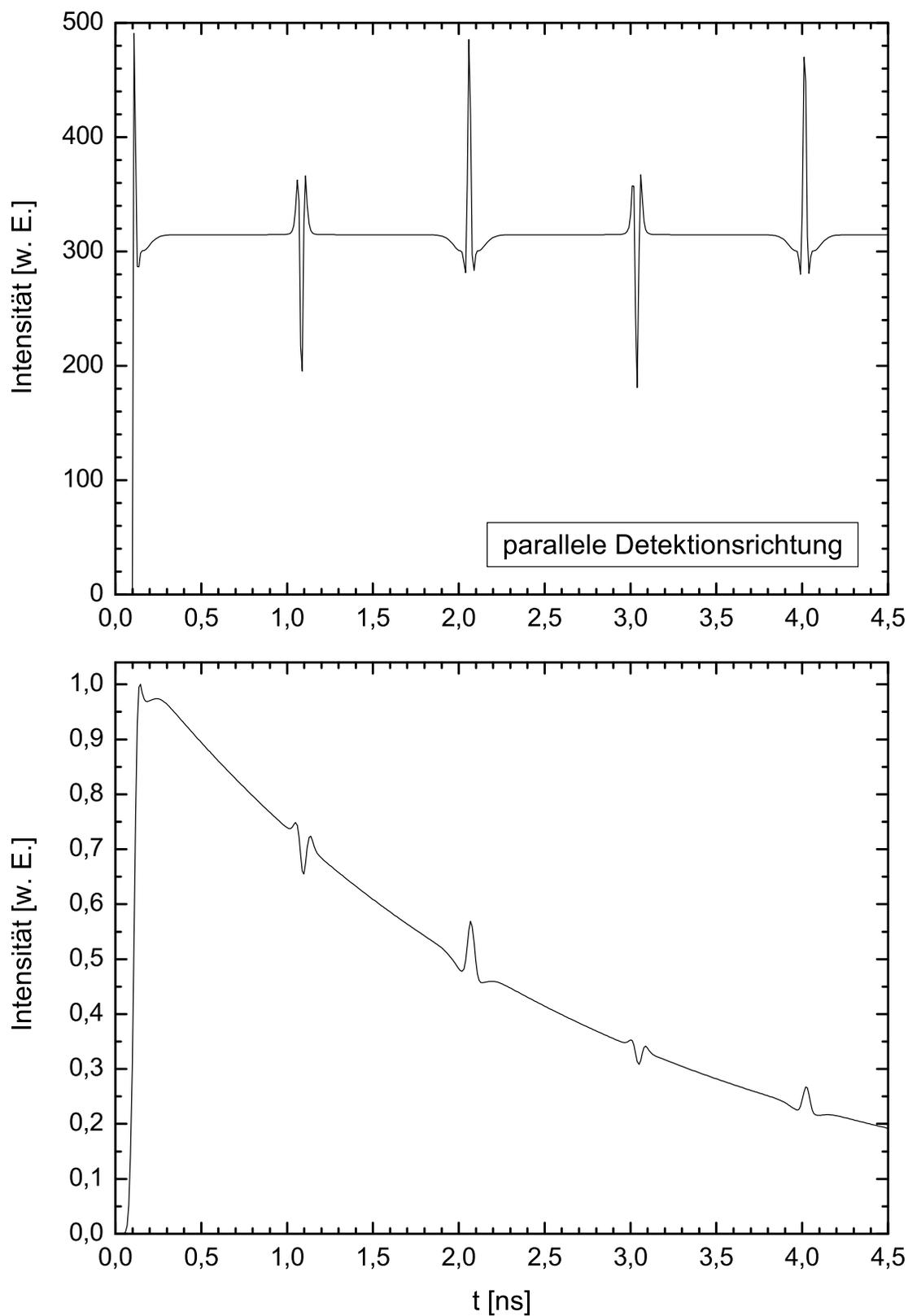


Abbildung 1.6: Simulierte RKS-Signale von *trans*-Stilben für parallele Detektionsrichtung: unendliche zeitliche Auflösung (oben), Faltung mit einer gaußförmigen Gerätefunktion (FWHM = 45 ps) und Berücksichtigung einer endlichen Fluoreszenzlebensdauer von $\tau_{\text{fl}} = 2,6$ ns (unten)

Es werden im Folgenden lediglich die für diese Arbeit relevanten Fälle symmetrischer und leicht asymmetrischer Molekül-Kreisel behandelt. Anschaulich lässt sich die Ursache für das Auftreten der RKS-Transienten, d. h. für das Auftreten scharfer Modulationen auf einer Fluoreszenzabklingkurve, folgendermaßen begreifen.

Die klassische Bewegung, die ein zigarrenförmiger, symmetrischer Molekül-Kreisel bei sog. Rotation ausführt, ist – anders als bei einem sphärischen Kreisel – keine gewöhnliche Rotation um die Hauptträgheitsachsen, sondern besteht aus zwei sich überlagernden Bewegungen (vgl. z. B. [88], Abbildung 1 und Herzberg [96], S. 22 ff.):

- (1) einer Nutation der Kreiselachse, die im Fall eines zigarrenförmigen Rotators der Hauptträgheitsachse mit dem Hauptträgheitsmoment I_a entspricht, um den ortsfesten Gesamtdrehimpulsvektor \mathbf{J} mit der Nutationsfrequenz

$$\nu_1 = \frac{|\mathbf{J}|}{2\pi I_b} \approx \frac{J\hbar 4\pi B}{2\pi \hbar} = 2BJ, \quad (1.68)$$

wobei der Zusammenhang $B = \frac{\hbar}{4\pi I_b}$ zwischen dem Trägheitsmoment I_b entlang der Hauptträgheitsachse b und der Rotationskonstanten B benutzt wurde.

- (2) einer Rotation um die Kreiselachse mit der Rotationsfrequenz

$$\nu_2 = \frac{\mathbf{J}_z}{2\pi} \left(\frac{1}{I_a} - \frac{1}{I_b} \right) = \frac{K\hbar}{2\pi} \left(\frac{4\pi A}{\hbar} - \frac{4\pi B}{\hbar} \right) = 2(A - B)K. \quad (1.69)$$

Bei dieser zusammengesetzten Bewegung bleibt der Winkel zwischen der Kreiselachse und dem Gesamtdrehimpulsvektor konstant, so dass die Komponente des Gesamtdrehimpulsvektors längs der Kreiselachse K ($= K_a$ für einen zigarrenförmigen Rotator) ebenfalls konstant bleibt. Vor der Einstrahlung polarisierten Laserlichts sind die Gesamtdrehimpulsvektoren der Probemoleküle statistisch im Raum verteilt. Wird nun polarisiertes Laserlicht der Polarisationsrichtung $\hat{\mathbf{e}}_1$ eingestrahlt, erfolgt eine bevorzugte Anregung solcher Moleküle des thermischen Ensembles, deren elektronisches Übergangsmoment \mathbf{R}_e eine nahezu parallele oder antiparallele Ausrichtung bezüglich der Laserpolarisationsrichtung $\hat{\mathbf{e}}_1$ (vgl. Abbildung 2 in [95]) aufweist. Die Anregungswahrscheinlichkeit ist dabei dem Betragsquadrat des Skalarprodukts des elektronischen Übergangsmoments \mathbf{R}_e und der Laserpolarisationsrichtung $\hat{\mathbf{e}}_1$ proportional. Die räumlich orientierten und elektronisch angeregten Molekül-Kreisel emittieren Fluoreszenzstrahlung, die bei einem zur Kreiselachse parallelen Übergangsdipolmoment lediglich

mit der Nutationsfrequenz ν_1 moduliert ist. Die Fluoreszenz eines thermischen Ensembles nutierender symmetrischer Kreisel ist wegen der Kommensurabilität aller Nutationsfrequenzen, die lediglich ganzzahlige Vielfache von $2B$ sind, mit der fundamentalen Nutationsfrequenz moduliert. In diesem Fall beträgt die Wiederkehrzeit der RKS-Transienten:

$$\tau = \frac{1}{2B}. \quad (1.70)$$

Besitzt das Übergangsdipolmoment eine zur Kreiselachse senkrechte Komponente, ist die Fluoreszenz sowohl mit der Nutationsfrequenz ν_1 als auch mit dem ersten Oberton der Rotationsfrequenz ν_2 moduliert. Die Intensität der Modulationen ist mithin von der Kommensurabilität beider Frequenzen abhängig.

Bei den in dieser Arbeit untersuchten Molekülen handelt es sich um leicht bis stark asymmetrische Rotatoren. Die Anschaulichkeit der klassischen Bewegung, die Moleküle dieser Klasse bei sog. Rotation ausführen, wird dadurch gemindert, dass keine der Hauptträgheitsachsen einen während der Rotation konstant bleibenden Winkel mit dem Gesamtdrehimpulsvektor bildet. Auf eine Darstellung der komplizierten Rotationsbewegung dieser Moleküle wird an dieser Stelle verzichtet und stattdessen auf Herzbergs ausführliche Darstellung [96], S. 42 f. verwiesen. Auch haben die obigen Gleichungen (1.68) und (1.69) für asymmetrische Moleküle keine Gültigkeit mehr. Wie Polo gezeigt hat [97], können die Rotationsstermenergien leicht asymmetrischer Moleküle in Potenzreihen nach $J(J+1)$ und nach dem Asymmetrieparameter

$$\epsilon = \frac{B - C}{2 \cdot (2A - B - C)}, \quad (1.71)$$

dessen Absolutwert ein Maß für den Grad an Asymmetrie eines Moleküls darstellt, entwickelt werden (s. auch Kapitel 5). Diese Reihenentwicklung (vgl. Gl. (5.4)) zeigt, dass bei kleiner Asymmetrie ϵ die Gleichung für die Rotationsstermenergien eines zigarrenförmigen symmetrischen Rotators

$$F(J, K) = BJ(J+1) + (A - B)K^2 \quad (1.72)$$

in die Gleichung für die Termenergien des leicht asymmetrischen Rotators übergeht

$$F(J_{K, K_C}) = \frac{1}{2}(B + C)J(J+1) + \left[A - \frac{1}{2}(B + C) \right] K^2, \quad (1.73)$$

in der die Rotationskonstante B des symmetrischen Kreisels durch die Rotationskonstante $\bar{B} = \frac{1}{2}(B + C)$ des leicht asymmetrischen Kreisels ersetzt ist. Für

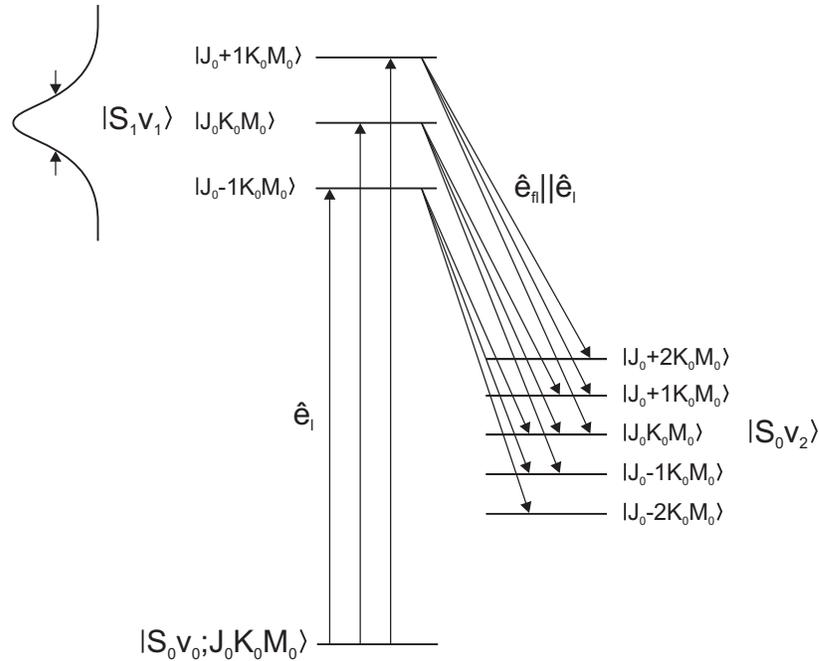


Abbildung 1.7: Prinzip der Rotationskohärenzspektroskopie

die RKS-Transienten eines leicht asymmetrischen zigarrenförmigen Rotators ist mithin statt (1.70) folgende Wiederkehrzeit zu erwarten

$$\tau \approx \frac{1}{B + C}. \quad (1.74)$$

Unter Berücksichtigung der Asymmetrie erhält man in erster Näherung [88]

$$\tau \approx \frac{1 + 2a\epsilon^2}{B + C + 4aA\epsilon^2}, \quad (1.75)$$

wobei a eine Funktion der Koeffizienten der Potenzreihenentwicklung ist, deren Zahlenwert im Bereich 1,4–4,7 liegt.

Das Prinzip der Rotationskohärenzspektroskopie in quantenmechanischer Betrachtung illustriert Abbildung 1.7. Es beruht auf der kohärenten Anregung einer Superposition von Rotationszuständen eines einzelnen vibronischen Zustands. Der Superpositionszustand strahlt Fluoreszenzstrahlung ab, die moduliert ist mit Frequenzen, die den Rotationsenergie-Termdifferenzen (Bohr'sche Präzessionsfrequenzen) entsprechen. Exemplarisch soll das Prinzip für ein zigarrenförmiges

symmetrisches Molekül erläutert werden. Bei den in dieser Arbeit untersuchten Molekülen *trans*-Stilben und 2-Phenylinden handelt es sich in guter Näherung um ebensolche nahezu symmetrische zigarrenförmige Rotatoren.

Ein zigarrenförmiges symmetrisches Molekül, das sich im vibronischen Zustand $|S_0v_0\rangle$ und im Rotationszustand $|J_0K_0M_0\rangle$ befindet, wird durch die in Richtung $\hat{\mathbf{e}}_1$ linear polarisierte Strahlung eines Laserpulses in den vibronischen Zustand $|S_1v_1\rangle$ angeregt. Ist die spektrale Bandbreite $\Delta\omega$ des Laserpulses größer als die mittlere Rotationsenergie-Termdifferenz, wird ein kohärenter Superpositionszustand angeregt. Die Art und Zahl der am Superpositionszustand beteiligten Rotationsniveaus hängt einerseits von der spektralen Bandbreite des Laserpulses, andererseits von den optischen Auswahlregeln ab. Die Auswahlregeln für Rotationsübergänge symmetrischer Molekül-Kreisel mit einem zur Kreiselachse parallelen Übergangsdipolmoment sind [98]:

$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad (J = 0 \leftrightarrow J = 0) \quad (1.76)$$

$$\Delta K = 0 \quad \text{und} \quad \Delta M = 0. \quad (1.77)$$

Dabei bezeichnet wie üblich J die Gesamtdrehimpuls-Quantenzahl, K ist die mit der Projektion des Gesamtdrehimpulsvektors auf die Kreiselachse und M die mit der Projektion des Gesamtdrehimpulsvektors auf eine raumfeste Achse verbundene Quantenzahl. Diesen Auswahlregeln gemäß sind am Superpositionszustand des betrachteten Falls die Rotationsniveaus $|J_0 - 1K_0M_0\rangle$, $|J_0K_0M_0\rangle$ und $|J_0 + 1K_0M_0\rangle$ des vibronischen Zustands $|S_1v_1\rangle$ beteiligt. Diese relaxieren unter Emission von Fluoreszenzstrahlung, die in Richtung $\hat{\mathbf{e}}_{\text{fl}}$ detektiert wird, in vibronische Niveaus $|S_0v_2\rangle$ des elektronischen Grundzustands S_0 . Da die Emission ebenfalls den obigen Auswahlregeln unterliegt, sind aus jedem angeregten rovibronischen Niveau je drei Übergänge ($\Delta J = 0, \pm 1$) zu rovibronischen Niveaus des elektronischen Grundzustands möglich. Die drei angeregten rovibronischen Niveaus sind folglich durch strahlenden Übergang mit fünf Rotationsniveaus einer vibronischen Bande im elektronischen Grundzustand verbunden. Die ausgestrahlte Fluoreszenz ist mit den drei Frequenzen $\nu_1 = 2BJ_0$, $\nu_2 = 2B(J_0 + 1)$ und $\nu_3 = \nu_1 + \nu_2 = 2B(2J_0 + 1)$ moduliert, die den Rotationsenergie-Termdifferenzen der angeregten drei Rotationsniveaus entsprechen. Felker und Zewail [89] konnten zeigen, dass sich das Fluoreszenzsignal eines symmetrischen Moleküls als Summe von Kosinustermen, deren Argumente die Frequenzen ν_1 , ν_2 und ν_3 beinhalten, darstellen lässt

$$I(J_0, K_0, \hat{\mathbf{e}}_{\text{fl}}, t) = \sum_{i=1}^n f_i(J_0, K_0, \hat{\mathbf{e}}_{\text{fl}}) \cos(2\pi\nu_i t). \quad (1.78)$$

i	$f_i(J_0, K_0, \hat{\mathbf{e}}_{\text{fl}})$	ν_i
0	$\frac{(J_0^2 - K_0^2)}{J_0} \left\{ -\frac{U(\hat{\mathbf{e}}_{\text{fl}})[3K_0^2 - J_0(J_0 - 1)]}{45J_0(2J_0 + 1)} + \frac{1}{9} \right\}$	0
0	$\frac{(2J_0 + 1)K_0^2}{J_0(J_0 + 1)} \left\{ \frac{U(\hat{\mathbf{e}}_{\text{fl}})[3K_0^2 - J_0(J_0 + 1)]}{45J_0(J_0 + 1)} + \frac{1}{9} \right\}$	0
0	$\frac{(J_0 + 1)^2 - K_0^2}{(J_0 + 1)} \left\{ -\frac{U(\hat{\mathbf{e}}_{\text{fl}})[3K_0^2 - (J_0 + 1)(J_0 + 2)]}{45(J_0 + 1)(2J_0 + 1)} + \frac{1}{9} \right\}$	0
1	$\frac{2U(\hat{\mathbf{e}}_{\text{fl}})K_0^2(J_0^2 - K_0^2)}{15(J_0 + 1)J_0^2}$	$2BJ_0$
2	$\frac{2U(\hat{\mathbf{e}}_{\text{fl}})[(J_0 + 1)^2 - K_0^2](J_0^2 - K_0^2)}{15J_0(J_0 + 1)(2J_0 + 1)}$	$2B(2J_0 + 1)$
3	$\frac{2U(\hat{\mathbf{e}}_{\text{fl}})[(J_0 + 1)^2 - K_0^2]K_0^2}{15J_0(J_0 + 1)^2}$	$2B(J_0 + 1)$

Tabelle 1.1: RKS-Entwicklungskoeffizienten $f_i(J_0, K_0, \hat{\mathbf{e}}_{\text{fl}})$ für symmetrische Molekül-Kreisel mit \parallel, \parallel - und \parallel, \perp -Richtungen der Übergangsdipolmomente in Absorption und Fluoreszenz [89]

Thermische Mittelung über J_0 und K_0 liefert

$$I(\hat{\mathbf{e}}_{\text{fl}}, t) = \sum_{J_0}^{J_0^{\max}} \sum_{K_0}^{K_0^{\max}} I(J_0, K_0, \hat{\mathbf{e}}_{\text{fl}}, t) \exp \left\{ -\frac{[J_0(J_0 + 1)B + (A - B)K_0^2]}{k_{\text{B}}T} \right\} \quad (1.79)$$

$$= \sum_{J_0}^{J_0^{\max}} \sum_{K_0}^{K_0^{\max}} \sum_{i=1}^n f_i(J_0, K_0, \hat{\mathbf{e}}_{\text{fl}}) \cos(2\pi\nu_i t) \times \exp \left\{ -\frac{[J_0(J_0 + 1)B + (A - B)K_0^2]}{k_{\text{B}}T} \right\}. \quad (1.80)$$

Die Amplituden α , β , γ und δ der Kosinusterme sind Funktionen von J_0 und K_0 und hängen zusätzlich einerseits von der Detektionsrichtung $\hat{\mathbf{e}}_{\text{fl}}$ relativ zur Anregungsrichtung $\hat{\mathbf{e}}_1$ ab, andererseits von der relativen Richtung des Fluoreszenz-Übergangsdipolmoments $\boldsymbol{\mu}_{\text{fl}}$ zum Absorptions-Übergangsdipolmoment $\boldsymbol{\mu}_1$. Die in dieser Arbeit zur Simulation der RKS-Signale von 2-Phenylinden benutzten Amplitudenfunktionen gibt Tabelle 1.1 wieder [95]. Der Zahlenwert von $U(\hat{\mathbf{e}}_{\text{fl}})$ im Fall \parallel, \parallel -Richtung der Übergangsdipolmomente beträgt 2 für $\hat{\mathbf{e}}_{\text{fl}} \parallel \hat{\mathbf{e}}_1$ und -1 für $\hat{\mathbf{e}}_{\text{fl}} \perp \hat{\mathbf{e}}_1$, im Fall \parallel, \perp -Richtung der Übergangsdipolmomente beträgt er -1 für $\hat{\mathbf{e}}_{\text{fl}} \parallel \hat{\mathbf{e}}_1$ und $\frac{1}{2}$ für $\hat{\mathbf{e}}_{\text{fl}} \perp \hat{\mathbf{e}}_1$.

Die RKS-Signale der Abbildung 1.6 wurden unter der Annahme von \parallel, \parallel -Übergangsdipolmomenten und $\hat{\mathbf{e}}_{\parallel} \parallel \hat{\mathbf{e}}_1$ nach Gl. (1.80) und mit den Amplitudenfunktionen von Tabelle 1.1 simuliert. Die Rotationstemperatur T_{rot} beträgt 5 K, die Rotationskonstanten betragen $A = 2,678$ GHz und $B = 0,256$ GHz [95]. Die untere Abbildung gibt das RKS-Signal unter Berücksichtigung der Fluoreszenzlebensdauer des 0_0^0 -Übergangs von *trans*-Stilben von etwa 2,6 ns und nach Faltung mit einer gaußförmigen Gerätefunktion der Halbwertsbreite 45 ps wieder. Damit entspricht Abbildung 1.6 der Abbildung 3 aus [95].

Der exakte mathematische Formalismus, der der Gl. (1.78) und den Fourier-Amplituden von Tabelle 1.1 zugrunde liegt, stellt eine Erweiterung dar des ursprünglich für die Modulationen atomarer Übergänge (Feinstruktur-, Hyperfeinstruktur- und Zeeman-Modulationen) entwickelten mathematischen Verfahrens [99, 100]. Im Kern besteht die mathematische Behandlung darin, die die Fluoreszenzintensitäts-Observable konstituierenden Operatoren, d. h. die relevanten partiellen Dichtematrizen, die Projektionsoperatoren und den Pump-Probe-Operator, nach orthonormalen, irreduziblen Tensor-Operatoren zu entwickeln. Werden zudem die Rotationseigenfunktionen des symmetrischen Rotators als Eigenfunktionen des molekularen Hamilton-Operators gewählt, können für festgelegte relative Orientierungen der Übergangsdipolmomente und Polarisationsrichtungen die Wigner'schen $3j$ - und $6j$ -Terme explizit gelöst werden und man erhält beispielsweise für die Fälle \parallel, \parallel und \parallel, \perp die Fourier-Amplituden von Tabelle 1.1. Auf eine Darstellung der Details der Theorie muss an dieser Stelle unter Hinweis auf die ausführliche Behandlung durch Felker und Zewail [89] verzichtet werden.

Abschließend sei bemerkt, dass für eine genaue experimentelle Bestimmung der Wiederkehrzeit der RKS-Transienten und somit der Rotationskonstanten es von Vorteil ist, die sog. Fluoreszenzanisotropie

$$r(t) = \frac{I_{\parallel}(t) - I_{\perp}(t)}{I_{\parallel}(t) + 2I_{\perp}(t)} \quad (1.81)$$

aus den Fluoreszenzintensitäten $I_{\parallel}(t)$ und $I_{\perp}(t)$ bei zur Anregungsrichtung paralleler bzw. senkrechter Detektionsrichtung zu bestimmen [90]. Darüber hinaus treten RKS-Transienten, die in den gewöhnlichen Abklingkurven kaum sichtbar sind, im Anisotropiesignal deutlicher hervor.

Die RKS-Untersuchungen dieser Arbeit wurden mit dem neuen Pikosekunden-Lasersystem durchgeführt, das im folgenden Kapitel vorgestellt wird. Die po-

larisationsaufgelöste Fluoreszenz wurde mit dem Aufbau für das Zeitkorrelierte Einphotonenzählen detektiert, der ebenfalls im folgenden Kapitel beschrieben wird. Die RKS-Signale von 2-Phenylinden, die in Kapitel 4 einer quantitativen Analyse unterzogen werden, stammen aus der Arbeit von Wack [4]. Hinsichtlich des zur Aufnahme dieser Abklingkurven verwendeten experimentellen Aufbaus sei auf jene Arbeit verwiesen.

Kapitel 2

Experimentelle Technik

In diesem Kapitel werden die für die Fluoreszenzanregungsspektroskopie, das Zeitkorrelierte Einphotonenzählen und die Rotationskohärenzspektroskopie verwendeten Apparaturen, die Messelektronik sowie der Ablauf der Datenaufnahme erläutert.

Der lasertechnische, optische und vakuumtechnische Aufbau für die in dieser Arbeit durchgeführten fluoreszenzspektroskopischen Untersuchungen bestand aus vier Komponenten:

- (1) einem Pikosekunden-Farbstofflasersystem,
- (2) der Molekularstrahlapparatur,
- (3) dem Aufbau für das Zeitkorrelierte Einphotonenzählen,
- (4) der Fluoreszenzdetektionseinheit.

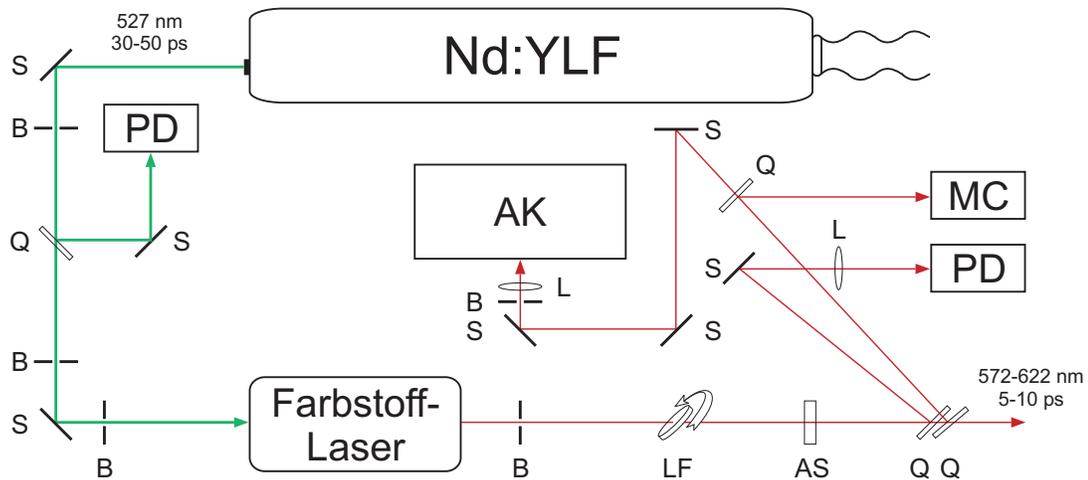
Es standen in dieser Arbeit zwei Pikosekunden-Farbstofflasersysteme zur Verfügung. Das bereits in meiner Diplomarbeit [5] beschriebene Pikosekundenlasersystem eignete sich für die frequenz- und zeitaufgelösten fluoreszenzspektroskopischen Untersuchungen an *trans*-Stilben-d10. Das in dieser Arbeit entstandene Pikosekunden-Farbstofflasersystem ermöglichte die Bestimmung der FA-Spektren und der Fluoreszenzlebensdauern von 1,8-Dihydroxyanthrachinon (1,8-DHAQ), 1-Aminoanthrachinon (1-AAQ) und 9-Hydroxyphenalenon (9-HPA).

Darüber hinaus wurde für die Bestimmung des Fluoreszenzanregungsspektrums des undeuterten *trans*-Stilben wegen der gegenüber den Pikosekundenlasersystemen höheren Frequenzauflösung das bereits in meiner Diplomarbeit [5] und in der Arbeit von Ernst [101] beschriebene Nanosekunden-Farbstofflasersystem verwendet.

2.1 Das alte Pikosekundenlasersystem

Das alte Pikosekundenlasersystem wurde bei kontinuierlicher Düsenstrahlexpansion zur Aufnahme des Fluoreszenzanregungsspektrums sowie zur Bestimmung der Fluoreszenzlebensdauern von *trans*-Stilben-d10 mittels des Zeitkorrelierten Einphotonenzählens eingesetzt. Den Aufbau gibt Abbildung 2.1 schematisch wieder.

Die frequenzverdoppelte Strahlung (527 nm, Repetitionsrate 76 MHz, Pulsdauer 30–50 ps, quasi-kontinuierliche Durchschnittsleistung der Pulse 0,8–1,0 W) eines aktiv modengekoppelten Nd:YLF-Lasers (Coherent, Antares II) diente als Pumpstrahlung für einen Farbstofflaser (Coherent, CR 599). Die Frequenzverdopplung erfolgte intern mittels eines LBO-Kristalls (Lithiumtriborat, LiB_3O_5), dessen Phasenanpassung über die Temperatur eingestellt wurde. Der Farbstofflaser war infolge synchronen Pumpens modengekoppelt [102]. In einem freien Farbstoffstrahl wurden im Wellenlängenbereich 572–604 nm Rhodamin 6G (Lambda Physik, LC 5901, 0,85 g gelöst in 50 ml Methanol/950 ml Ethylengly-



S:	Spiegel	PD:	Photodiode
B:	Blenden	AK:	Autokorrelator
Q:	Quarzplättchen	AS:	Auskoppelspiegel
L:	Linsen	MC:	Monochromator
LF:	Lytfilter		

Abbildung 2.1: Altes Pikosekundenlasersystem

kol) und im Wellenlängenbereich 602–622 nm Sulforhodamin B (Lambda Physik, LC 6200, 2,5 g gelöst in 150 ml Methanol/850 ml Ethylenglykol) verwendet. Der Resonator wurde in einer einfach gefalteten Konfiguration betrieben [103]. Zur Wellenlängenselektion wurde ein Drei-Platten-Lyotfilter (LF) verwendet, der innerhalb des Resonators im Brewsterwinkel und um seine Eintrittsflächennormale drehbar angebracht war. Über einen Auskoppelspiegel (AS) gelangten ungefähr 7% der Laserstrahlung aus dem Resonator. Typische mittlere Ausgangsleistungen betragen 80–150 mW (1–2 nJ Pulsenergie).

Die Auswertung des Fluoreszenzanregungsspektrums erfordert die genaue Kenntnis der Wellenlänge der Laserstrahlung. Für die tägliche Wellenlängenkalisierung wurde die Wellenlänge des Farbstofflasers nach dem Prinzip der optogalvanischen Spektroskopie [104–107] mit den gut dokumentierten Neon-Übergängen [108] einer Neon-Gasentladung verglichen. Abbildung 2.2 gibt das Schaltbild des Aufbaus für die optogalvanische Wellenlängenkalisierung wieder. Das Signal-Rauschen am Mess-Ausgang wurde mittels eines gewöhnlichen Oszilloskops (Hameg 205-3, 20 MHz) visualisiert. Tabelle 2.1 gibt die im Wellenlängenbereich 588–640 nm zur Wellenlängenkalisierung verwendeten Neon-Übergänge wieder. Die Laserwellenlänge wurde als Funktion der Verdrehung des Lyotfilters kalibriert.

Es ist zu beachten, dass die in Tabelle 2.1 aufgeführten relativen Intensitäten Emissionsintensitäten sind. Im Gegensatz zu beispielsweise Uran [109] oder Argon [110], für die eine Proportionalität zwischen der Emissionsintensität

$$F_{ji} \propto f_{ij} g_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right) \quad (2.1)$$

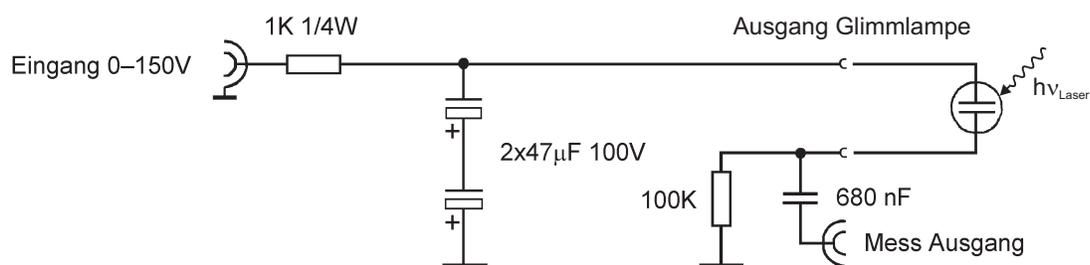


Abbildung 2.2: Schaltbild des Aufbaus für die optogalvanische Wellenlängenkalisierung

Wellenlänge [nm]	rel. Int. [w. E.]	Wellenlänge [nm]	rel. Int. [w. E.]
588,1895	100 (s)	616,3594	120 (w)
594,4834	100 (s)	621,7281	150 (s)
597,5534	120 (m)	626,6495	150 (w)
602,9997	100 (w)	630,4789	60 (m)
607,4338	100 (vw)	633,4428	100 (s)
609,6163	80 (m)	638,2992	120 (s)
612,8450	60 (vw)	640,2246	200 (s)
614,3063	100 (s)		

Tabelle 2.1: Neon-Übergänge im Wellenlängenbereich 588–640 nm [108]

und der Intensität des optogalvanischen Signals

$$\frac{\Delta V_{ij}}{I} \propto f_{ij} g_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right) \quad (2.2)$$

experimentell nachgewiesen werden konnte, besteht für Neon eine solche Beziehung im Allgemeinen nicht. Dabei bezeichnet ΔV_{ij} die Spannungsänderung bei Einstrahlung von Laserlicht, das der Energie des Übergangs $E_i \rightarrow E_j$ entspricht, f_{ij} bezeichnet die Oszillatorstärke des Übergangs, g_i die Entartung des Zustands mit der Energie E_i und I die Laserintensität. Tabelle 2.1 enthält deshalb in Klammern relative Angaben über die Intensitäten der tatsächlich bei der Wellenlängenkalibrierung detektierten optogalvanischen Signale (s: strong, m: middle, w: weak, vw: very weak). Das Fehlen einer solchen Intensitätskorrelation im Fall von Neon könnte auf Ursachen apparativer Art zurückzuführen sein [110] und könnte darüber hinaus in Zusammenhang stehen mit der Beobachtung, dass optogalvanische Signale in Abhängigkeit von der Laserintensität und der Entladungsspannung ihre Polarität wechseln können [111]. Für Argon konnte gezeigt werden, dass infolge des komplizierten zeitlichen Verlaufs der optogalvanischen Signale [112, 113] die Intensitätskorrelation sich nur bei Verwendung eines Boxcar-Integrators zeigt [110]. Das zeitliche Detektionstor des Boxcar-Integrators muss dabei auf das Maximum des jeweiligen Signals eingestellt werden. Bei der Detektion der optogalvanischen Signale dieser Arbeit wurde kein Boxcar-Integrator verwendet. Mithin wird auf Angaben hinsichtlich der Polarität der Signale verzichtet.

Für die Bestimmung der Wellenlänge im Spektralbereich 573–588 nm, in dem keine Neon-Übergänge beobachtet werden konnten, wurde ein Monochromator (MC, Oriel, Typ 7241, Genauigkeit $\Delta\lambda = \pm 0,5$ nm) verwendet. Die Genauigkeit

der Wellenlängenkalibrierung in diesem Spektralbereich betrug gemäß $\Delta\tilde{\nu} = \frac{\Delta\lambda}{\lambda^2}$ etwa $\pm 15 \text{ cm}^{-1}$. Die aus dem Vergleich mit den Neonübergängen bestimmte Wellenlänge des 0_0^0 -Übergangs wurde auf Vakuumbedingungen gemäß $\lambda_{\text{Vakuum}} = n \cdot \lambda_{\text{Luft}}$ korrigiert. Dabei bezeichnet $n = 1,000272$ den Brechungsindex von Luft bei 589 nm, 1013 mbar und 20°C [114].

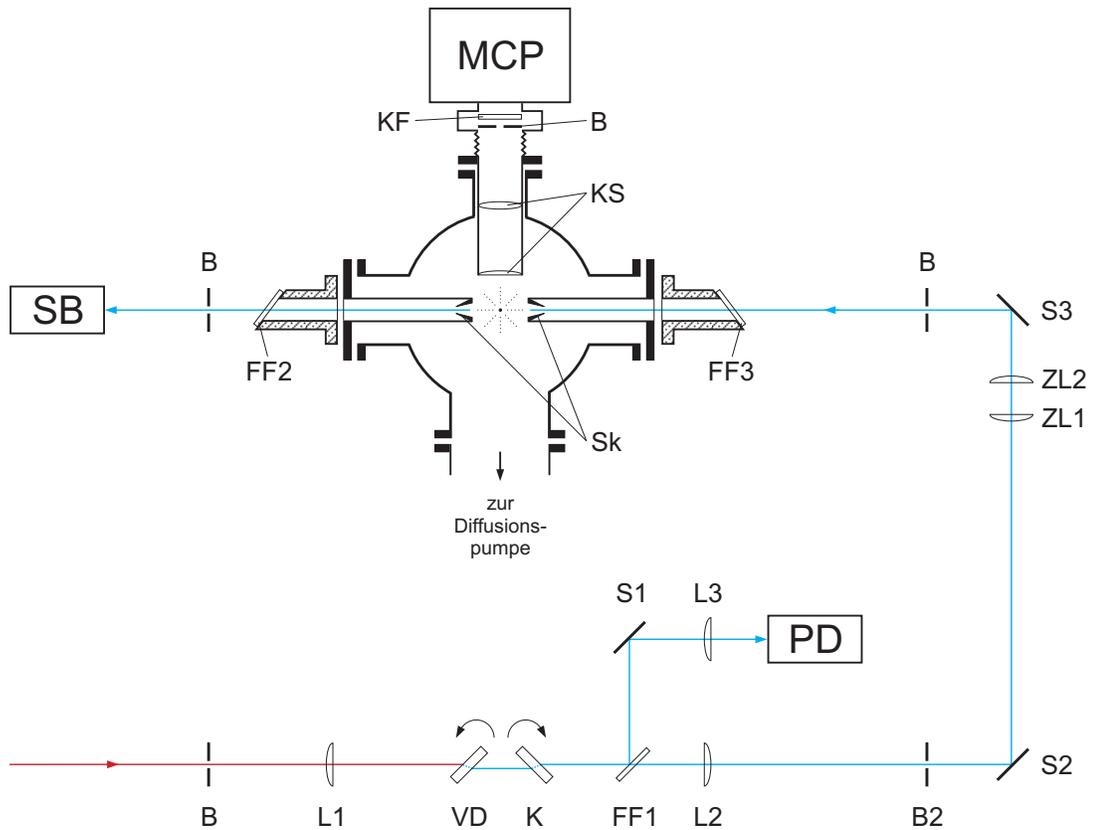
Zur schnellen Beurteilung der Stabilität der Laserpulse wurden zwei Photodioden (PD, Telefunken, BPW 28 A, Ansprechzeit $\sim 200 \text{ ps}$) verwendet.

Zur genauen zeitlichen Charakterisierung der Pulse des Farbstofflasers und zur Überprüfung der Laserjustierung wurde die Intensitätsautokorrelationsfunktion 2. Ordnung (AKF) bestimmt [115]. Unter Annahme eines Gauß-Pulsprofils wurde die Halbwertsbreite der Farbstofflaserpulse $\Delta\tau_{\text{Puls}}$ zu 5–10 ps bestimmt. Details der Bestimmung der Laserpuls-Halbwertsbreiten dieses Pikosekundenlasersystems finden sich in meiner Diplomarbeit [5]. Die spektrale Breite der Pulse kann unter Annahme fourierlimitierter Laserpulsfunktionen aus der Halbwertsbreite des Gauß-Pulsprofils gemäß $\Delta\nu \Delta t = \frac{2\ln 2}{\pi} \approx 0,441$ [116] zu 1,5–3,0 cm^{-1} berechnet werden. Die Pulse synchron gepumpter Farbstofflaser unterliegen jedoch im Allgemeinen nicht der obigen Annahme fourierlimitierten Verhaltens. Ohne zusätzliche die spektrale Bandbreite begrenzende optische Elemente im Resonator beträgt das Zeit-Bandbreiten-Produkt $\Delta\nu \Delta t_{\text{P}}$ das zwei- bis dreifache des Fourierlimits [117–119]. Details hinsichtlich der Güte der Modenkopplung und des Vorliegens bandbreitebegrenzter Pulse im Fall synchron gepumpter Farbstofflaser werden in Abschnitt 2.2.2 im Zusammenhang mit der Charakterisierung der Laserpulse des in dieser Arbeit entstandenen neuen Pikosekunden-Farbstofflasersystems ausführlich erörtert.

Den optischen Aufbau der Frequenzverdopplungseinheit für das alte ps-Lasersystem, den optischen Aufbau der Vakuumzelle und der Detektionseinheit zeigt Abbildung 2.3.

Die zur Anregung des Fluorophors erforderliche UV-Strahlung wurde durch Frequenzverdopplung in einem nichtlinearen optischen Kristall erzeugt [59]. Im Spektralbereich 572–604 nm (Rhodamin 6G) wurde ein BBO-Kristall (β -Bariumborat, $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$, Gsänger, Länge 7 mm, $\lambda_{\text{zentral}} = 580 \text{ nm}$) verwendet, im Spektralbereich 602–622 nm (Sulforhodamin B) ein LiIO_3 -Kristall (VD, Gsänger, Länge 2 mm, $\lambda_{\text{zentral}} = 616 \text{ nm}$). Die Farbstofflaserpulse wurden mit einer plankonvexen Linse (L1, $f = 40 \text{ mm}$) in den Verdopplerkristall fokussiert. Der Kompensator (K, Quarz) glich den Strahlversatz aus und die frequenzverdoppelte Strahlung wurde durch eine zweite plankonvexe Linse (L2, $f = 200 \text{ mm}$) kollimiert. Verdopplerkristall und Kompensator wurden durch einen Schrittmotor um gleiche Winkel, jedoch in entgegengesetzte Richtungen gedreht. Durch Änderung des Eintrittswinkels der Farbstofflaserpulse zur optischen Achse des

Verdopplerkristalls war somit unter Erfüllung der Phasenanpassungsbedingung die Wellenlänge der frequenzverdoppelten Strahlung durchstimmbar. Ein Farbglasfilter (FF1, Schott, UG 11, 1 mm) trennte die unverdoppelte Strahlung ab. Zudem wurde ein Reflex des Farbglasfilters über einen Spiegel (S1) und eine plan-



S1-3:	Spiegel	FF1-3:	Farbglasfilter
B:	Blenden	KS:	Kondensorsystem
VD:	Verdoppler	PD:	Photodiode
K:	Kompensator	Sk:	Skimmer
L1-3:	Linsen	MCP:	Microchannelplate-Photomultiplier
SB:	Strahlblocker	KF:	Kantenfilter
ZL1/2:	Zylinderlinsen		

Abbildung 2.3: Optischer Aufbau für das alte Pikosekundenlasersystem

konvexe Linse (L3) auf eine schnelle Photodiode (PD, von Ameln, UPD-200) gelenkt. Der Puls diente als Stoppsignal beim Zeitkorrelierten Einphotonenzählen. Die UV-Pulse wurden über hochreflektierende Breitbandspiegel (HR-BB 280–380 nm) in die Vakuumzelle geleitet. Zwei orthogonal zueinander fokussierende Zylinderlinsen (ZL1/2, Quarz, $f_1 = 500$ mm, $f_2 = 440$ mm) bündelten die Strahlung auf den Molekularstrahl. Die Eintritts- und Austrittsfenster der Vakuumzelle (FF2/3, Schott, UG 11, 2 mm) waren hinsichtlich der Polarisationsrichtung der Laserstrahlung im Brewsterwinkel angebracht, um Intensitätsverluste durch Reflexion zu vermeiden. Die Skimmer (Sk) in der Vakuumzelle dienten zur Streulichtunterdrückung. Nach dem Durchgang der Laserstrahlung durch die Zelle schützte ein Strahlblocker (SB) vor Reflexen.

Der Düsenabstand x des Kreuzungspunkts der Laserstrahlung mit dem Molekularstrahl betrug etwa 5 mm, der Durchmesser d der Düsenöffnung $75 \mu\text{m}$, der reduzierte Abstand $\frac{x}{d}$ somit ungefähr 67. Mithin erfolgte die Anregung der *trans*-Stilben-d10-Moleküle weit im stoßfreien Bereich der Überschall-expansion (vgl. Kapitel 1). Das Kondensorsystem (KS), bestehend aus einer konkav-konvexen und einer bikonvexen Linse (Melles Griot, Typ 01 CMP 119, $f = 50$ bzw. 500 mm, Durchmesser 50,6 mm), bündelte die Fluoreszenzstrahlung der Moleküle auf die Öffnung des Mikrokanalplatten-Sekundärelektronenvervielfachers (MCP, microchannelplate-photomultiplier, Hamamatsu, R3809U). Um Laserstreustrahlung von der Fluoreszenzstrahlung zu trennen, wurden Kantenfilter (KF) benutzt. Im unverdoppelten Wellenlängenbereich 572–604 nm (Rhodamin 6G) wurde ein WG 320-Kantenfilter (Schott, 1 mm), im Wellenlängenbereich 602–622 nm (Sulforhodamin B) ein WG 345-Kantenfilter (Schott, 2 mm) verwendet.

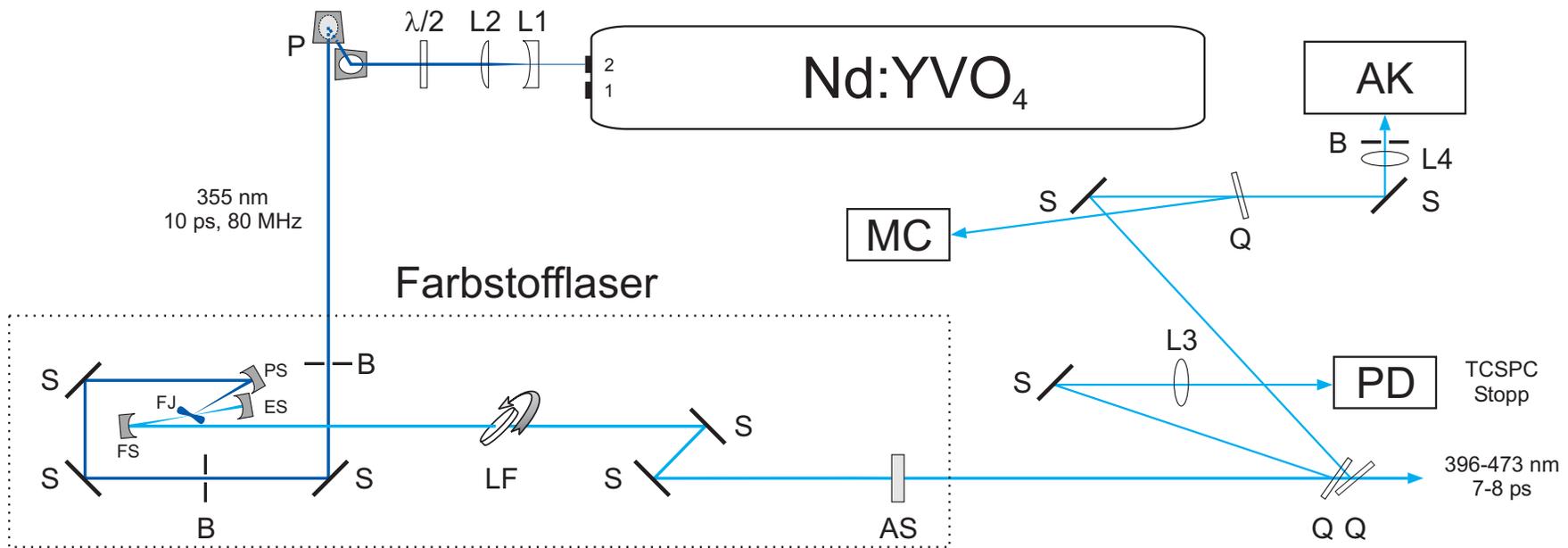
2.2 Das neue Pikosekundenlasersystem

Eine zentrale Aufgabe der vorliegenden Arbeit bestand im Aufbau eines Pikosekunden-Farbstofflasersystems, das fluoreszenzspektroskopische Untersuchungen im Überschalldüsenstrahl bei Wellenlängen zwischen etwa 400 nm und 500 nm ermöglichen sollte. Damit sollte Zugang eröffnet werden zu Fluoreszenzlebensdauerbestimmungen an Molekülen, die eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung besitzen und die im elektronisch angeregten Zustand einem intramolekularen Wasserstoffatomtransfer (ESIPT, excited state intramolecular proton transfer) unterliegen. Die Ergebnisse der in dieser Arbeit unternommenen Untersuchungen an den ESIPT-Modellsystemen 1,8-Dihydroxyanthrachinon (1,8-DHAQ), 1-Aminoanthrachinon (1-AAQ) und 9-Hydroxyphenalenon (9-HPA) werden in Kapitel 5 erörtert. Das für diesen Zweck konzipierte Pikosekunden-Farbstofflasersystem wird im Folgenden detailliert beschrieben.

2.2.1 Erzeugung der Pikosekunden-Laserpulse

Die frequenzverdreifachte Strahlung (355 nm, Repetitionsrate (80 ± 1) MHz, Pulsdauer (10 ± 2) ps, quasi-kontinuierliche Durchschnittsleistung 1,0–1,5 W) eines passiv modengekoppelten Nd:YVO₄-Lasers (Spectra Physics, VANGUARD) wurde als Pumpstrahlung für einen in Eigenbau angefertigten Farbstofflaser verwendet. Der Farbstofflaser wurde synchron gepumpt und war mithin modengekoppelt [102]. Den Aufbau zur Erzeugung der Pikosekunden-Farbstofflaserpulse im Wellenlängenbereich 396–473 nm gibt Abbildung 2.4 wieder.

Um eine lange Haltbarkeit der Spiegel zu gewährleisten, wurde der Querschnitt der Pumpstrahlung mittels eines afokalen Galilei-Teleskops [120] vergrößert (L1, Quarz, plankonkav, $f_1 = -30$ mm und L2, Quarz, plankonvex, $f_2 = 100$ mm). Das $\frac{\lambda}{2}$ -Plättchen ($\frac{\lambda}{2}$, Quarz) diente der Drehung der Polarisationsrichtung der Laserpumpstrahlung in senkrechte Richtung. Das Periskop (P) bestand aus zwei im 45°-Winkel angebrachten, übereinander angeordneten hochreflektierenden Spiegeln (HR 355 nm/HT 532 + 1064 nm/45°), deren Reflexionsebenen senkrecht zueinander standen. Es diente somit einerseits der Drehung der Polarisationsrichtung in parallele Richtung, andererseits der Überwindung der Höhendifferenz zwischen der Austrittshöhe der Pumpstrahlung und der optimalen Eintrittshöhe in den Farbstoffstrahl. Über hochreflektierende Spiegel (HR 355 nm/45°) gelangte die Laserstrahlung auf den Pumpspiegel (PS, HR 355 nm, plankonkav, $f = -100$ mm), in dessen Brennpunkt sich der unter Druck aus einer schmalen Schlitzdüse (Coherent, Düse des Farbstofflasers CR 599) austretende freie Strahl einer Farbstofflösung befand.



PS: Pumpspiegel
 ES: Endspiegel
 FS: Faltspiegel
 LF: Lyotfilter
 P: Periskop

S: Spiegel
 B: Blenden
 Q: Quarzplättchen
 L1-4: Linsen
 FJ: Farbstoffjet

PD: Photodiode
 AK: Autokorrelator
 AS: Auskoppelspiegel
 MC: Monochromator

Abbildung 2.4: Neues Pikosekundenlasersystem bei Verwendung der Laserfarbstoffe Exalite 400 E, Coumarin 47 und Coumarin 120

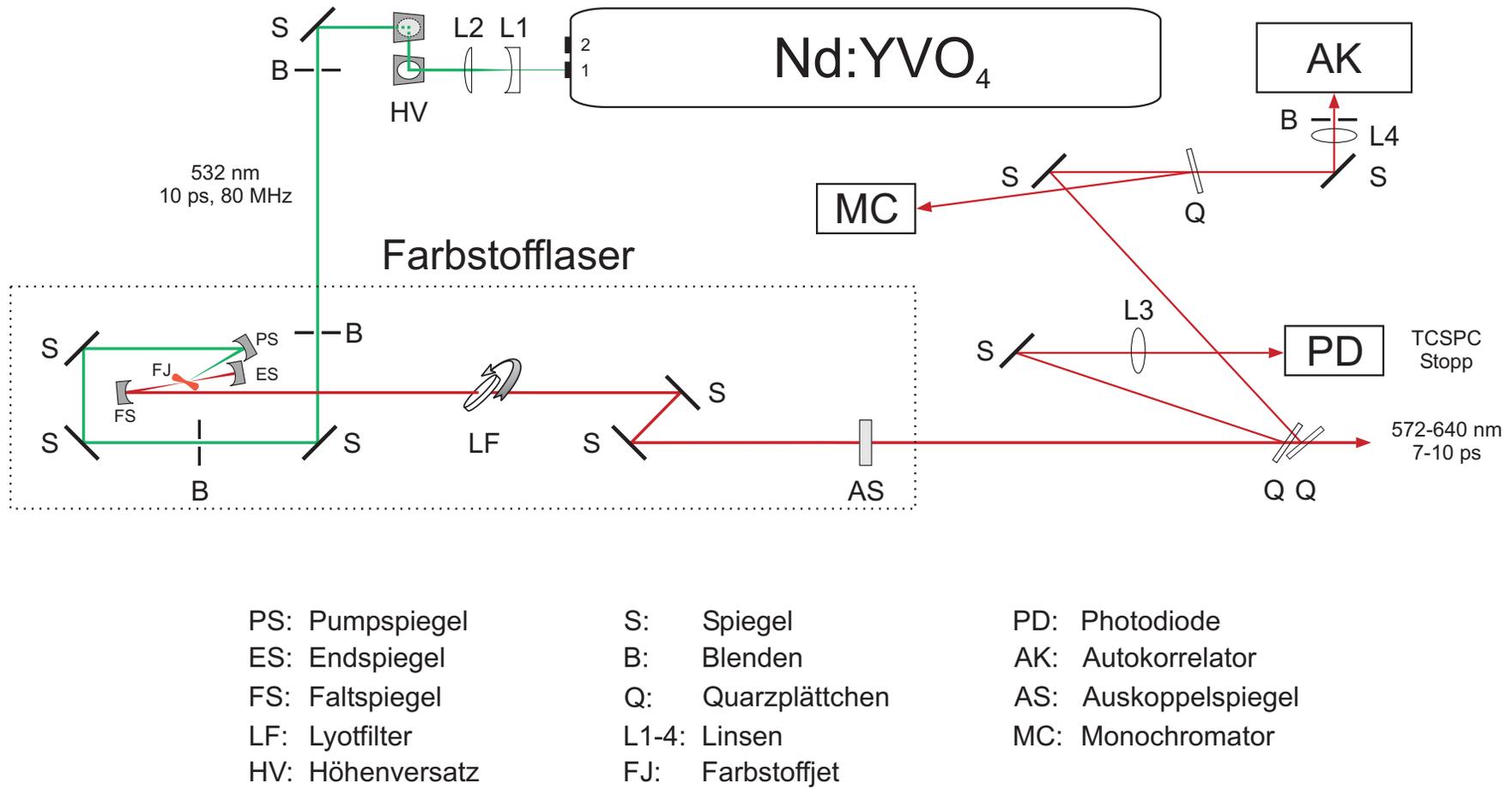


Abbildung 2.5: Neues Pikosekundenlasersystem bei Verwendung der Laserfarbstoffe Sulforhodamin B und Rhodamin 6G

Der Strahlfilm war nur wenige $100\ \mu\text{m}$ dick und bildete mit der Polarisationsrichtung der Pump Laserstrahlung einen Brewsterwinkel von etwa $\theta_B = \arctan\left(\frac{n_M}{n_L}\right) = \arctan\left(\frac{1,4318}{1}\right) \approx 55^\circ$, wobei $n_M = 1,4318$ der Brechungsindex des als Lösungsmittel verwendeten Ethylenglykols bei 20°C und $n_L = 1$ der Brechungsindex von Luft ist. Im Wellenlängenbereich 396–430 nm wurde Exalite 400 E (Exciton, Katalog-Nr. 03970, 0,835 g gelöst in 1000 ml Ethylenglykol), im Wellenlängenbereich 420–468 nm Coumarin 120 [121] (= Coumarin 440, Lambda Physik, LC 4400, 0,52 g gelöst in 1000 ml Ethylenglykol) und im Wellenlängenbereich 420–473 nm Coumarin 47 (= Coumarin 460, Lambda Physik, LC 4700, 1,76 g gelöst in 1000 ml Ethylenglykol) verwendet. Die Farbstofflösungen wurden mittels einer Zahnradschleuse (Radiant Dyes, RD 2000 CW mit RDF-11 Filtern) bei einem Druck von 2,5–3,5 bar und unter Wasserkühlung umgewälzt. Der Aufbau und der Betrieb des Farbstoffstrahls sowie die Düsenform entsprachen mithin der herkömmlichen, auf Runge und Rosenberg [122] zurückgehenden Anordnung. Die Haltbarkeit der Farbstoffe betrug bei einer quasi-kontinuierlichen Pumpstrahlungsleistung von 1,0–1,5 W etwa 2–3 Wochen.

Die vom Farbstoff in der Pumpregion des Strahlfilms emittierte Fluoreszenzstrahlung wurde durch den hochreflektierenden Endspiegel (ES, BB-HR 380–580 nm/ 0° , plankonkav, $f = -50\ \text{mm}$) aufgefangen, in sich zurückgeworfen und vom Faltspiegel (FS, BB-HR 380–580 nm/ 0° , plankonkav, $f = -100\ \text{mm}$) kollimiert. Zur Wellenlängenselektion wurde ein Drei-Platten-Lyotfilter (LF, Quarz) verwendet, der innerhalb des Resonators im Brewsterwinkel und um seine Eintrittsflächennormale drehbar angebracht war. Der Strahlengang wurde mittels zweier hochreflektierender Spiegel (S, BB-HR 380–580 nm/ 0°) gefaltet, um die physikalische Länge des Resonators zu verkürzen. Über den Auskoppelspiegel (AS, Reflektivität 90 % bei 440 nm/ 0°) gelangten etwa 10 % der Strahlung aus dem Farbstofflaserresonator. Typische Leistungskurven der verwendeten Farbstoffe gibt Abbildung 2.6 wieder.

Die Leistungskurve von Coumarin 120 ist gegenüber der in der Literatur vorfindlichen [121] um etwa 5 nm hypsochrom verschoben, die Intensität im Maximum bei um 0,5 W geringerer Pumpleistung etwa doppelt so hoch. Die in der Literatur dokumentierte geringere Farbstofflaserleistung könnte auf die Verwendung eines Auskoppelspiegels höherer Reflektivität (lediglich 2 % der Strahlung wurden ausgekoppelt) und auf eine andere Pumpanordnung zurückzuführen sein, die spektrale Verschiebung auf die Verwendung von Cyclooctatetraen als „Triplet-Quencher“ zur Erhöhung der Farbstofflaserleistung [123]. Für Coumarin 47 und Exalite 400 E sind in der Literatur keine Leistungskurven bei Verwendung in synchron gepumpten Farbstofflasern dokumentiert. Der unter Verwendung von Cou-

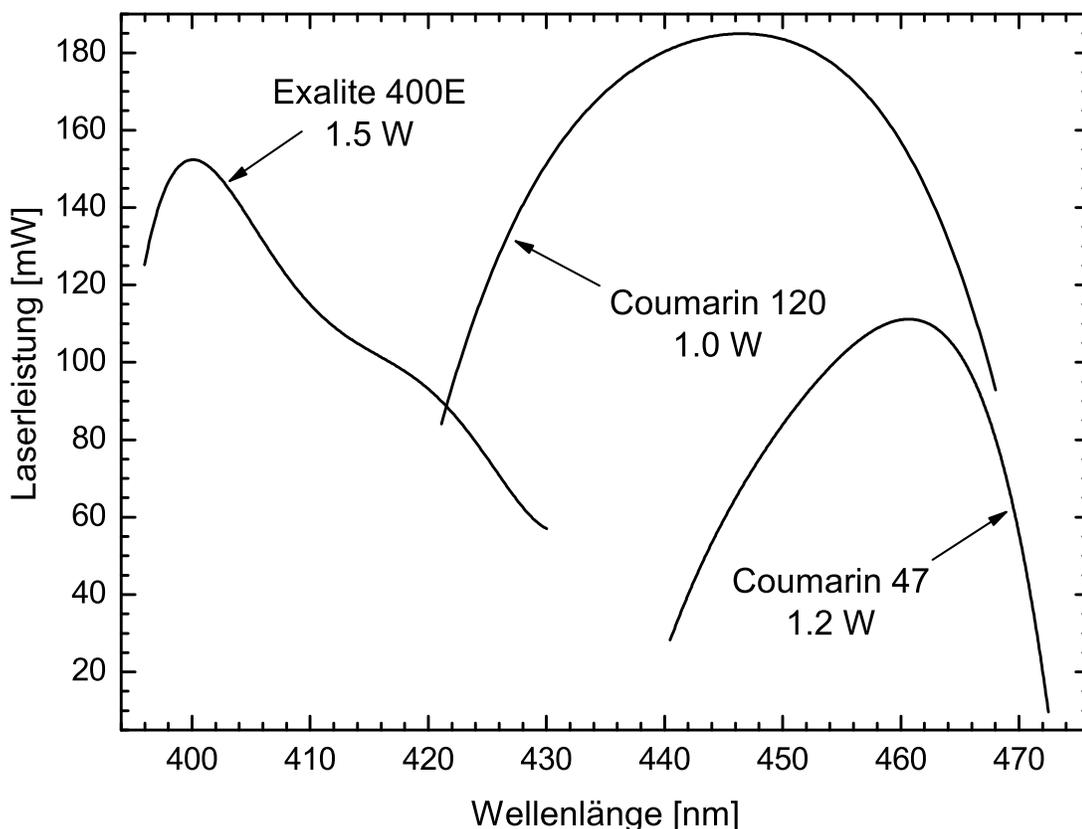


Abbildung 2.6: Leistungskurven der UV-Farbstoffe bei entsprechenden Pumpleistungen

marin 47 in einem Nanosekunden-Farbstofflasersystem durchstimmbare Spektralbereich 440–475 nm [124] stimmt sehr gut mit dem Wellenlängenbereich dieser Arbeit überein. Ebenfalls stimmt der von der Firma Exciton [125] angegebene durchstimmbare Wellenlängenbereich 387–427 nm von Exalite 400 E bei Verwendung eines Argonionen-Pumplasers sehr gut mit dem Spektralbereich dieser Arbeit überein. Die Pumpstrahlungs- und die Farbstofflaserleistung wurden mit einem herkömmlichen Strahlungsleistungs-Messkopf (Coherent, Power Meter Model 200/10) bestimmt. Die relative Konversionseffizienz der UV-Farbstoffe betrug in Abhängigkeit von der Wellenlänge und des verwendeten Farbstoffs 1–18 %.

Die Wellenlängenkalibrierung wurde mit einem interferometrischen Wellenlängenkalibriergerät (Burleigh, Wavemeter WA-5500, Spektralbereich: 190–680 nm, Genauigkeit: $\pm 0,2 \text{ cm}^{-1}$, vgl. Abbildung 2.11) durchgeführt. Die Wellenlänge des Farbstofflasers wurde zu Beginn jedes Messtags und in unmittelba-

rer zeitlicher Nähe zur Aufnahme des Fluoreszenzanregungsspektrums als Funktion der Verdrehung des Lyotfilters kalibriert.

Der in dieser Arbeit verwendete neue UV-Pumplaser (Spectra Physics, VANGUARD) gestattete ebenfalls die Auskopplung der frequenzverdoppelten Strahlung (532 nm, Repetitionsrate (80 ± 1) MHz, Pulsdauer (10 ± 2) ps, quasi-kontinuierliche Durchschnittsleistung 1,5 W) der Nd : YVO₄-Fundamentalen. Hierzu wurde lediglich Öffnung 2 (vgl. Abbildungen 2.4 und 2.5) über eine interne Blende geschlossen und die frequenzverdoppelte, grüne Pumpstrahlung über ein in Eigenbau angefertigtes Austrittsfenster (BK 7, $\varnothing = 12$ mm) aus Öffnung 1 ausgekoppelt. Abbildung 2.5 gibt den nur wenig modifizierten Aufbau zur Erzeugung von Pikosekunden-Farbstofflaserpulsen im Wellenlängenbereich 572–640 nm wieder.

Das Periskop wurde durch einen Höhenversatz (HV, HR 532 nm) ausgetauscht. Alle anderen Umlenkspiegel wurden durch der Pumpwellenlänge entsprechende hochreflektierende Spiegel ersetzt (BB-HR 380–580 nm). Für die Drei-Spiegel-Anordnung des Farbstofflasers standen drei hochreflektierende Hohlspiegel zur Verfügung (PS, HR 532 nm, plankonkav, $f = -100$ mm; FS, BB-HR 380–580 nm/0°, plankonkav, $f = -100$ mm; ES, BB-HR 380–580 nm/0°, plankonkav, $f = -50$ mm). Der Strahlengang im Resonator wurde mittels zweier hochreflektierender Spiegel (S, BB-HR 400–700 nm/0–45°) gefaltet, um die physikalische Länge des Farbstofflaserresonators zu verkürzen. Zur Wellenlängenselektion wurde derselbe Drei-Platten-Lyotfilter (LF, Quarz) wie zuvor verwendet. Im Wellenlängenbereich 572–604 nm wurde Rhodamin 6G (Lambda Physik, LC 5901, 0,85 g gelöst in 50 ml Methanol/950 ml Ethylenglykol) und im Wellenlängenbereich 602–640 nm wurde Sulforhodamin B (Lambda Physik, LC 6200, 2,5 g gelöst in 150 ml Methanol/850 ml Ethylenglykol) eingesetzt. Die Wellenlängenkalisierung im Wellenlängenbereich 640–588 nm erfolgte nach der Methode der optogalvanischen Spektroskopie durch Vergleich mit den Neon-Übergängen einer Neon-Gasentladung. Hinsichtlich Einzelheiten der optogalvanischen Wellenlängenkalisierung sei auf Abschnitt 2.1 verwiesen. Für die Bestimmung der Wellenlänge im Spektralbereich 572–588 nm, in dem keine Neon-Übergänge beobachtet werden konnten, wurde ein Monochromator (MC, Oriel, Typ 7241, Genauigkeit $\pm 0,5$ nm) verwendet. Die Genauigkeit der Wellenlängenkalisierung in diesem Spektralbereich kann gemäß $\Delta\tilde{\nu} = \frac{\Delta\lambda}{\lambda^2}$ mit etwa ± 15 cm⁻¹ angegeben werden. Das vorstehend beschriebene, unter Verwendung der frequenzverdoppelten, grünen Pumpstrahlung betriebene Pikosekunden-Farbstofflasersystem wurde bereits in der Arbeit von Mingareev zur Bestimmung des FA-Spektrums und der Fluoreszenzlebensdauern von *trans*-Stilben-d12 eingesetzt.

2.2.2 Charakterisierung der Pikosekunden-Laserpulse

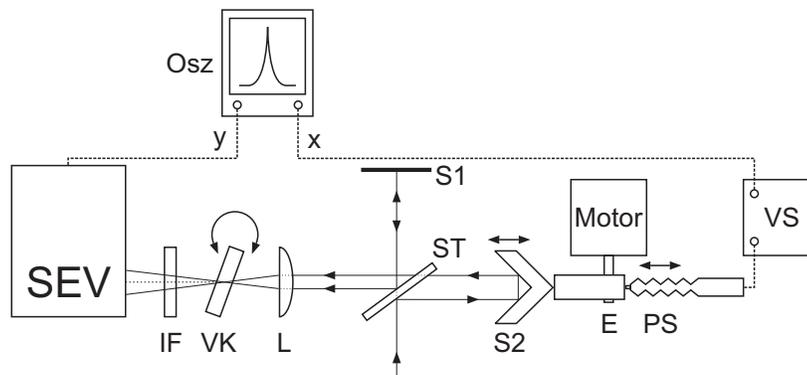
Für eine Beurteilung des Einflusses der Pulseigenschaften auf die Ergebnisse der frequenz-, zeit- und polarisationsaufgelösten fluorezenzspektroskopischen Untersuchungen erforderte die Inbetriebnahme des neuen synchron gepumpten Pikosekunden-Farbstofflasersystems eine genaue Charakterisierung der Farbstofflaserpulse. Im Folgenden soll deshalb mit hinreichender Sorgfalt auf die Analyse der zeitlichen und spektralen Eigenschaften der Farbstofflaserpulse eingegangen werden.

Zur genauen zeitlichen Charakterisierung der Farbstofflaserpulse wurde nach der Methode der hintergrundfreien Frequenzverdopplung (SHG, second-harmonic generation) experimentell ein Autokorrelationssignal bestimmt, das der Intensitätsautokorrelationsfunktion 2. Ordnung [115, 118]

$$G^{(2)}(\tau) = G(\tau) = \left\langle \int_{-\infty}^{+\infty} \langle I(t) \rangle_{\phi} \langle I(t + \tau) \rangle_{\phi} dt \right\rangle_N. \quad (2.3)$$

proportional ist. $I(t)$ bezeichnet die zeitabhängige Intensität des Pulszugs, die inneren Klammern $\langle \dots \rangle$ bezeichnen die Mittelung über die zeitlichen Fluktuationen der Laserintensität und die äußeren Klammern die Mittelung über eine große Anzahl von Pulsen. Der Autokorrelator beruht auf dem Prinzip des Michelson-Interferometers [126]. Abbildung 2.7 gibt den Aufbau des in dieser Arbeit verwendeten Autokorrelators wieder. Er entspricht der erstmals von Maier, Kaiser und Giordmaine [127] benutzten hintergrundfreien, nicht-kollinearen Autokorrelator-Anordnung mit paralleler Orientierung der Teilstrahl-Polarisationsrichtungen zueinander. Der kohärente Farbstofflaser-Pulszug wurde mittels eines Strahlteilers (ST) in zwei Teile geteilt. Ein Teilstrahl wurde mittels eines von einer motorgetriebenen Exzentrerscheibe periodisch bewegten Spiegels (S2) um veränderliche Zeitintervalle τ gegenüber dem unbewegten, in S1 gespiegelten Strahl verzögert. Beide Teilstrahlen wurden schließlich in einem nichtlinearen optischen Medium (VK, Verdopplerkristall, BBO, $5 \times 5 \times 2$ mm, $\theta = 66,55^\circ$, $\lambda_{\text{zentral}} = 440$ nm) zeitlich und räumlich überlagert. Mittels eines Interferenzfilters (IF, $\lambda_{\text{zentral}} = 215$ nm, FWHM = ± 9 nm) wurde die Fundamentale von der frequenzverdoppelten Strahlung abgetrennt. Die Intensität der am Sekundärelektronenvervielfacher (SEV, Hamamatsu R 166, solar blind detector) detektierten frequenzverdoppelten Strahlung ist im vorliegenden Fall paralleler Polarisation beider Teilstrahlen proportional zur vierten Potenz der Summe der elektrischen Feldvektoren $E(t)$ der einfallenden Grundwellen [128]

$$I_{2\omega,\pi}(t,\tau) \propto \langle [E(t) + E(t - \tau)]^4 \rangle. \quad (2.4)$$



Osz: Speicheroszilloskop	S1/2: Spiegel
IF: Interferenzfilter	ST: Strahlteiler
VK: Verdopplerkristall	E: Exzentrerscheibe
L: Linse	PS: Positionssensor
SEV: Sekundärelektronen- vervielfacher	VS: Verstärker

Abbildung 2.7: Schematischer Aufbau des Autokorrelators dieser Arbeit

Das Photomultiplier-Signal wurde dem Y-Kanal eines im X-Y-Modus betriebenen Speicheroszilloskops (Osz, Tektronix, TDS 3052 Digital Oscilloscope, 500 MHz) zugeführt. Ein Positionssensor (PS, GTX 2500, Linearität $\pm 0,25\%$, Wiederholgenauigkeit $\pm 0,15\ \mu\text{m}$) ermöglichte die Kalibrierung der X-Achse, d. h. der Zeitachse des Autokorrelationssignals. Es musste lediglich berücksichtigt werden, dass die optische Weglänge das Doppelte der mechanischen Weglänge des Positionssensors betrug. Die mit dieser Autokorrelatoranordnung aufgenommenen AKF-Signale für Coumarin 47 und Coumarin 120 gibt [Abbildung 2.8](#) wieder. Die bereits in der Arbeit von Mingareev [3] dokumentierten AKF-Signale für Sulforhodamin B und Rhodamin 6G werden in [Abbildung 2.9](#) der Vollständigkeit halber erneut abgebildet.

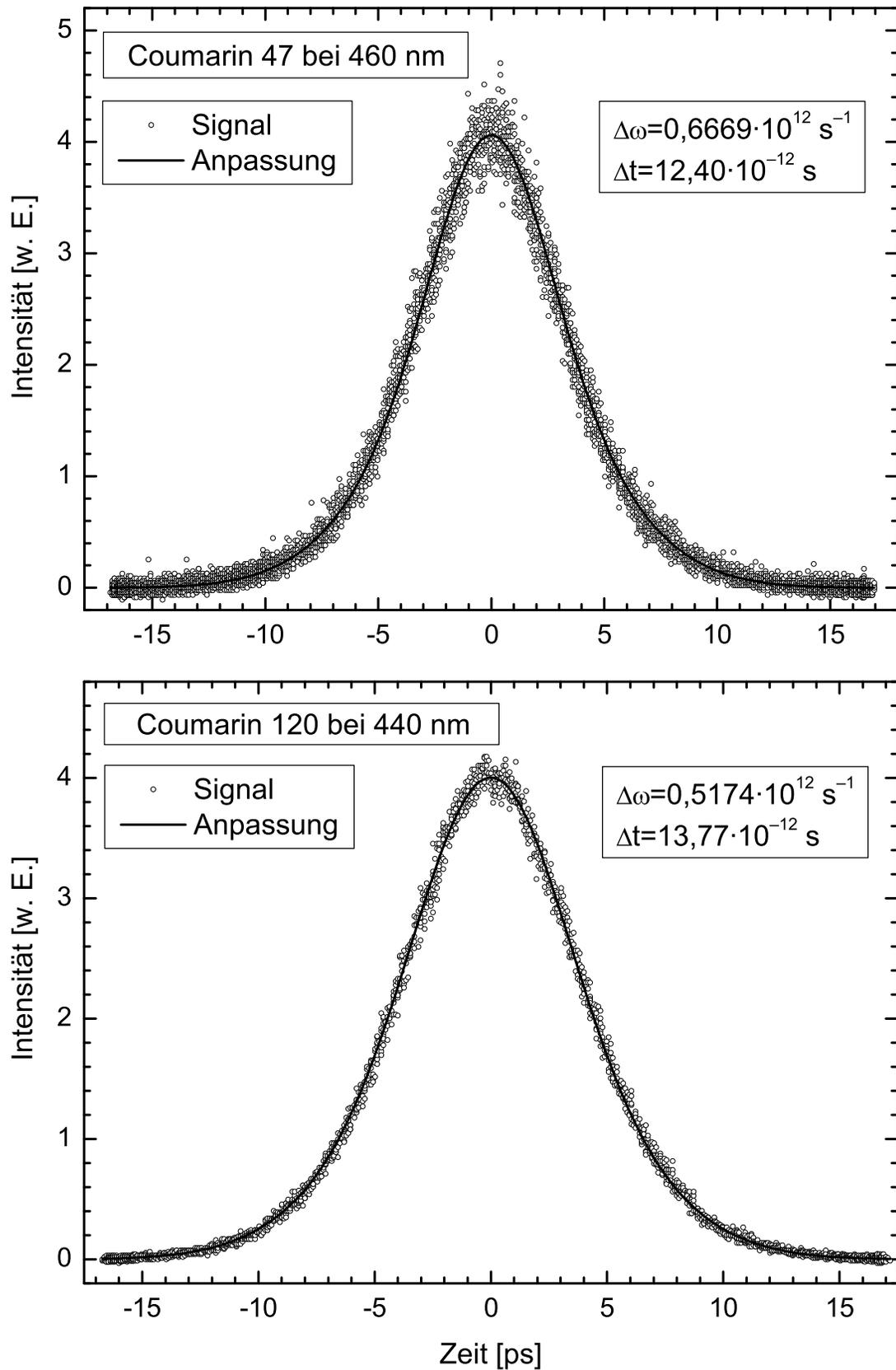


Abbildung 2.8: Autokorrelationssignale und Anpassungen nach dem „noise burst model“ für Coumarin 47 und Coumarin 120 (Parameter der Anpassungen $\Delta\omega$ und Δt)

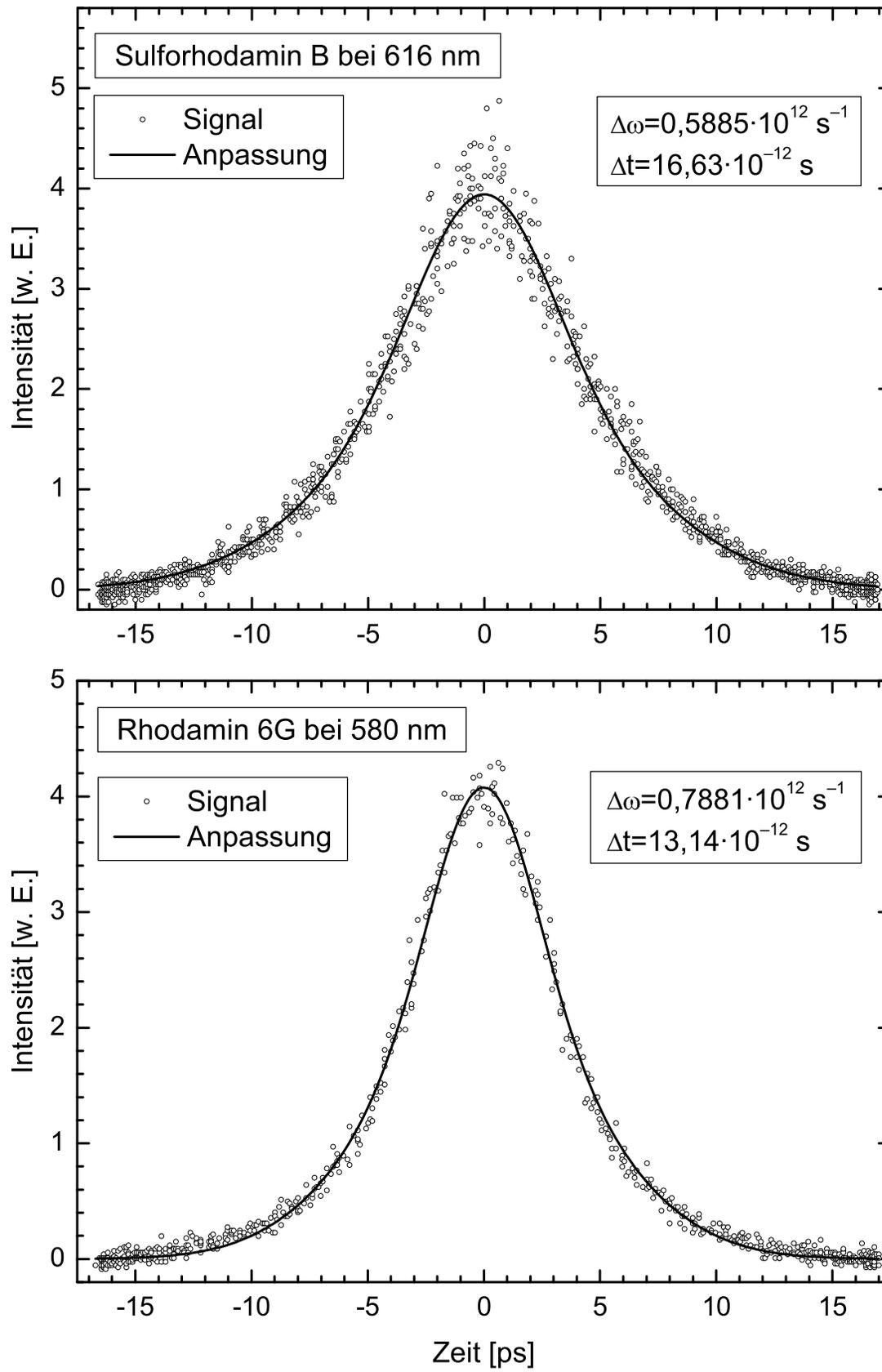


Abbildung 2.9: Autokorrelationssignale und Anpassungen nach dem „noise burst model“ für Sulforhodamin B und Rhodamin 6G (Parameter der Anpassungen $\Delta\omega$ und Δt)

Bei der im vorliegenden Fall längeren Ansprechzeit des Photomultipliers gegenüber der Pulsdauer berechnet sich das PMT-Signal durch zweifache Mittelung der Intensität der frequenzverdoppelten Strahlung zu

$$\langle \varepsilon_{2\omega, \pi}(\tau) \rangle = \frac{1}{T} \int_{\tau - \frac{T}{2}}^{\tau + \frac{T}{2}} \int_{-\infty}^{+\infty} I_{2\omega, \pi}(t, \tau') dt d\tau'. \quad (2.5)$$

Die Mittelung über t trägt der langen Ansprechzeit des Photomultipliers Rechnung, das Integral über τ' berücksichtigt die Mittelung der Verzögerungszeit τ über mindestens eine optische Periode T . Werden die elektrischen Feldvektoren $E(t) = V^{(r)}(t)$ und $E(t - \tau)$ der beiden Teilstrahlen wie üblich in Form sog. komplexer, analytischer Signale $V(t)$ dargestellt [129]

$$V(t) = V^{(r)}(t) + iV^{(i)}(t), \quad (2.6)$$

wobei $V^{(r)}(t)$ und $V^{(i)}(t)$ über eine Hilbert-Transformation konjugierte Funktionen sind, folgt für das PMT-Signal

$$\langle \varepsilon_{2\omega, \pi}(\tau) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \left\{ [V^*(t)V(t)]^2 + [V^*(t - \tau)V(t - \tau)]^2 \right. \quad (2.7)$$

$$\left. + 4V^*(t)V^*(t - \tau)V(t)V(t - \tau) \right\} dt. \quad (2.8)$$

Die zentrale Annahme des auf Pike und Hercher [128] zurückgehenden „noise burst model“ zur Beschreibung von Laserpulsen bei unvollständiger Modenkopplung besteht darin, das analytische Signal $V(t)$ als aus zwei Komponenten $T(t)$ und $A(t)$ zusammengesetzt aufzufassen

$$V(t) = T(t) A(t). \quad (2.9)$$

$A(t)$ ist eine gaußverteilte, komplexe Zufallsvariable, die ein statistisches Strahlungsfeld beschreibt. Das Quadrat der reellwertigen Funktion $T(t)$ ist als zeitliche Pulseinhüllende aufzufassen, die die Dauer eines stoß- oder pulsartig ausgestrahlten Rauschens charakterisiert. Gl. (2.9) beschreibt mithin die Strahlung einer thermischen Lichtquelle, die durch periodisches Öffnen und Schließen einer Blende zeitlich moduliert ist. Nach Einsetzen von Gl. (2.9) in Gl. (2.8) folgt

$$\langle \varepsilon_{2\omega, \pi}(\tau) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \left\{ T^4(t)A^2(t)A^{*2}(t) + T^4(t - \tau)A^2(t - \tau)A^{*2}(t - \tau) \right. \quad (2.10)$$

$$\left. + 4T^2(t)T^2(t - \tau)A(t)A(t - \tau)A^*(t)A^*(t - \tau) \right\} dt,$$

was vereinfacht werden kann zu

$$\langle \varepsilon_{2\omega, \pi}(\tau) \rangle = 1 + \left(\frac{\int_{-\infty}^{+\infty} T^2(t) T^2(t - \tau) dt}{\int_{-\infty}^{+\infty} T^4(t) dt} \right) [1 + G_A(\tau)^2] . \quad (2.11)$$

Dabei bezeichnet $G_A(\tau)$ die Autokorrelationsfunktion der gaußverteilten Zufallsvariable $A(t)$

$$G_A(\tau) = \frac{\langle A(t) A^*(t - \tau) \rangle}{\langle A^2(t) \rangle} . \quad (2.12)$$

Unter Annahme einer Gaußform sowohl für die Pulseinhüllende $T(t)$

$$T(t) = \exp\left(-\frac{4t^2}{(\Delta t)^2}\right) , \quad (2.13)$$

als auch für die Autokorrelationsfunktion $G_A(\tau)$ der Zufallsvariable $A(t)$

$$G_A(\tau) = \exp\left[-\frac{4\tau^2}{\left(\frac{8}{\Delta\omega}\right)^2}\right] \quad (2.14)$$

folgt

$$\langle \varepsilon_{2\omega, \pi}(\tau) \rangle = 1 + \exp\left(-\frac{4\tau^2}{(\Delta t)^2}\right) \left\{ 1 + \exp\left[-\frac{4\tau^2}{\left(\frac{4\sqrt{2}}{\Delta\omega}\right)^2}\right] \right\} . \quad (2.15)$$

In der einschlägigen Literatur [117–119, 130, 131] wird diese Gleichung abkürzend in der Form

$$G(\tau) = G_P(\tau) [1 + G_N(\tau)] \quad (2.16)$$

wiedergegeben, wobei der konstante Summand 1 vernachlässigt wird, $G_P(\tau)$ die Autokorrelationsfunktion der Pulseinhüllenden $T(t)$ bezeichnet und $G_N(\tau) = G_A(\tau)^2$ die das Rauschen (N, noise) charakterisierende Gaußfunktion ist. Anpassungen gemäß Gl. (2.15) an die experimentell bestimmten Autokorrelationssignale geben die Abbildungen 2.8 und 2.9 wieder.

Aus den Parametern $\Delta\omega$ und Δt der Anpassungen können sowohl die Pulsdauern als auch die spektralen Bandbreiten der Pulse bestimmt werden. Es konnte gezeigt werden [119], dass die Pulsdauer durch die Pulseinhüllende $T(t)$ dominiert wird, die im Allgemeinen eine größere zeitliche Halbwertsbreite besitzt als

die die Substruktur beschreibende Zufallsvariable $A(t)$. Diese bestimmt ihrerseits aufgrund der größeren Halbwertsbreite ihrer Fourier-Transformierten die spektrale Halbwertsbreite der Farbstofflaserpulse. Mithin kann aus der Halbwertsbreite von $G_P(\tau)$ die Pulsdauer, aus der Halbwertsbreite von $G_N(\tau)$ die spektrale Bandbreite der Pulse berechnet werden. Es muss lediglich der Zusammenhang zwischen der Halbwertsbreite der Pulse Δt_P und der Halbwertsbreite der Autokorrelation $\Delta \tau_P$ für den Fall gaußförmiger Pulse berücksichtigt werden [130]

$$\Delta t_P = \frac{\Delta \tau_P}{\sqrt{2}}. \quad (2.17)$$

Unter Berücksichtigung von Gl. (2.13) und Gl. (2.14) folgt mit den Parametern der Anpassungen $\Delta \omega$ und Δt für die Halbwertsbreite der Autokorrelation der Pulseinhüllenden $\Delta \tau_P$ und für die Halbwertsbreite der Autokorrelation der Substruktur $\Delta \tau_N$ [132]

$$\Delta \tau_P = \sqrt{\ln 2} \Delta t \quad \text{und} \quad \Delta \tau_N = \frac{8\sqrt{\ln 2}}{\Delta \omega}. \quad (2.18)$$

Die mit Gl. (2.17) und (2.18) berechneten Pulsdauern Δt_P und die Halbwertsbreiten der Substruktur Δt_N gibt Tabelle 2.2 wieder. Es wurden die Parameter der Abbildungen 2.8 und 2.9 verwendet. Die Halbwertsbreiten der Substruktur charakterisieren den Grad an zeitlicher Kohärenz der Laserpulse [128]. Tabelle 2.2 enthält ebenfalls die spektralen Bandbreiten $\Delta \tilde{\nu}_N = \frac{\Delta \nu_N}{c}$, die aus Δt_N mit der Beziehung für das Zeit-Bandbreite-Produkt fourierlimitierter gaußförmiger Pulse

$$\Delta t_N \Delta \nu_N = \frac{2 \ln 2}{\pi} \approx 0,441 \quad (2.19)$$

berechnet wurden [116]. Die Gültigkeit der Beziehung (2.19) konnte experimentell für zahlreiche Laserfarbstoffe bei nur geringer Abhängigkeit von der Wellenlängen bestätigt werden, darunter auch für Rhodamin 6G [130] und Coumarin 47 [131]. Insbesondere konnten experimentell bestimmte Frequenzspektren sehr gut mit Gaußkurven der Halbwertsbreite $\Delta \nu$ angepasst werden [118, 119, 131].

Farbstoff	λ [nm]	Δt_P [ps]	Δt_N [ps]	$\Delta \tilde{\nu}_N$ [cm ⁻¹]	R_{nb}^2	R_{Gauss}^2
Coumarin 120	440	8,11	9,10	1,62	0,9983	0,9971
Coumarin 47	460	7,30	7,06	2,08	0,9937	0,9912
Rhodamin 6G	580	7,74	5,98	2,46	0,9934	0,9874
Sulforhodamin B	616	9,79	8,00	1,84	0,9843	0,9786

Tabelle 2.2: Pulsdauern Δt_P und spektrale Bandbreiten $\Delta \tilde{\nu}_N$

Andererseits beträgt das experimentell bestimmte Produkt

$$\Delta t_P \Delta \nu_P \quad (2.20)$$

im Allgemeinen das zwei- bis dreifache des Fourierlimits [118, 119, 131]. Mithin gelten synchron gepumpte Farbstofflaser, die außer einem Lyotfilter keine weiteren bandbreitebegrenzenden optischen Elemente im Resonator enthalten, als nicht-fourierlimitiert. Solches nicht-fourierlimitiertes Verhalten wurde bei Verwendung des „noise burst model“ zur Beschreibung experimenteller Autokorrelations-signale bereits vorausgesetzt.

Die Gültigkeit der Fourierlimit-Beziehung $\Delta \nu \Delta t = \frac{2 \ln 2}{\pi}$ für den Fall gaußförmiger Pulse dient als charakteristisches Merkmal für das Vorliegen vollständiger Modenkopplung. Bei der Überlagerung eines diskreten Frequenzspektrums von $n=1 \dots N$ Moden mit den Kreisfrequenzen ω_n folgt für den resultierenden elektrischen Feldvektor $E(t)$ in der Zeitdomäne

$$E(t) = \sum_{n=1}^N E(\omega_n) \exp [i\omega_n t + \phi_n(t)] . \quad (2.21)$$

Bei vollständiger Modenkopplung sind die Phasenfaktoren $\phi_n(t)$ aller Moden zeitunabhängig. Unter dieser Bedingung und für großes N erweist sich die Amplitude des elektrischen Feldvektors in der Zeitdomäne $E(t)$ als Fourier-Transformierte der Amplitude in der Frequenzdomäne $E(\omega_n)$. Den experimentell gut bestätigten gaußförmigen Frequenzspektren [118, 119, 131] sollten mithin bei vollständiger Modenkopplung gaußförmige Autokorrelationssignale entsprechen. In Abbildung 2.10 wird beispielhaft die Anpassung einer Gaußkurve an das AKF-Signal von Rhodamin 6G wiedergegeben. Deutlich ist die geringere Güte der Anpassung gegenüber der Anpassung nach dem „noise burst model“ von Abbildung 2.9 zu erkennen. In Tabelle 2.2 sind die Quadrate der Korrelationskoeffizienten R_{nb}^2 und R_{Gauss}^2 der Anpassungen nach beiden Modellen für alle Farbstoffe enthalten. Die Güte der gaußförmigen Anpassungen ist gut, stets aber geringer als nach dem in dieser Arbeit bevorzugten „noise burst“ Modell. Die aus dem Parameter σ der Gauß-Anpassungen berechneten Pulsdauern Δt_P betragen 5,54–7,32 ps, die spektralen Bandbreiten $\Delta \tilde{\nu}_N$ betragen unter Verwendung der Gl. (2.17) und (2.19) 2,01–2,66 cm^{-1} . Der Vergleich der nach beiden Modellen durchgeführten Anpassungen zeigt, dass der synchron gepumpte, mit einem Drei-Platten-Lyotfilter betriebene Farbstofflaser dieser Arbeit in Übereinstimmung mit den Resultaten einschlägiger, in der Literatur dokumentierter Untersuchungen hohe, aber unvollständige Modenkopplung aufweist.

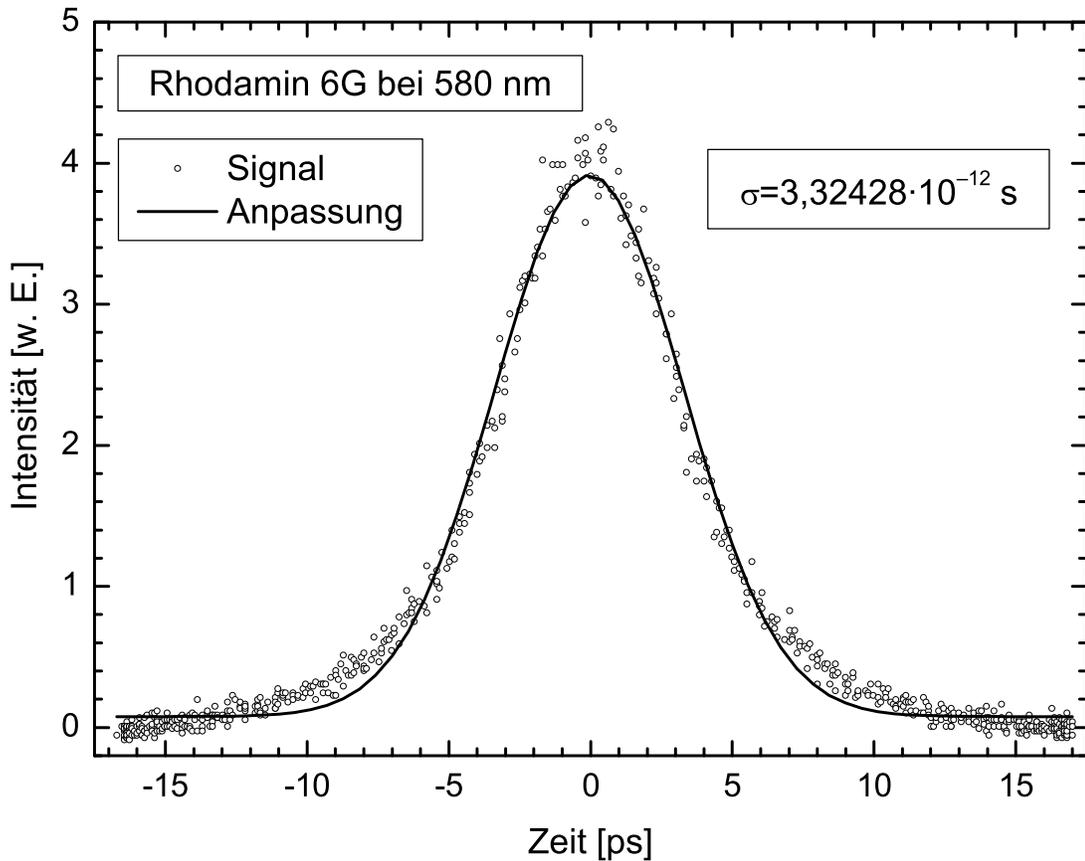


Abbildung 2.10: Gaußförmige Anpassung an das Autokorrelationssignal von Rhodamin 6G

2.2.3 Optischer Messaufbau

Den optischen Aufbau der Fluoreszenzdetektionseinheit bei Verwendung der UV-Farbstoffe gibt Abbildung 2.11 wieder. Er ist mit dem Aufbau des alten Pikosekundenlasersystems von Abbildung 2.3 nahezu identisch, es fehlt lediglich die Frequenzverdopplungseinheit. Der Höhenversatz (HV, BB-HR 380–580 nm) diente der Überwindung des Höhenunterschieds zwischen der Austrittshöhe der Farbstofflaserstrahlung aus dem Resonator und der Eintrittshöhe in die Vakuumzelle. Zwei orthogonal zueinander fokussierende Zylinderlinsen (ZL1/2, Quarz, $f_1 = 500 \text{ mm}$, $f_2 = 440 \text{ mm}$) fokussierten die Strahlung auf den Molekularstrahl. Die Eintritts- und Austrittsfenster der Vakuumzelle (F, Schott, BG 28, 2 mm) waren hinsichtlich der Polarisationsrichtung der Laserstrahlung im Brewsterwinkel angebracht, um Intensitätsverluste durch Reflexion zu vermeiden. Um Laserstreustrahlung von der Fluoreszenzstrahlung zu trennen, wurden verschiedene Kantenfilter (KF) benutzt. Bei den Untersuchungen an 1,8-Dihydroxyanthrachinon (Wellenlängenbereich 425–453 nm) wurden am häufigsten die Kantenfilter GG 495 (Schott, 3 mm) und GG 475 (Schott, 2 mm) verwendet.

Zusätzlich wurde zur Abtrennung langwelliger thermischer Strahlung ein BG 18-Kantenfilter (Schott, 3 mm) verwendet. Bei den Untersuchungen an 1-Aminoanthrachinon (Wellenlängenbereich 440–471 nm) wurde eine Kombination aus einem GG 495-Kantenfilter (Schott, 3 mm) und einem BG 18-Kantenfilter (Schott, 3 mm), bei den Untersuchungen an 9-Hydroxyphenalenon (Wellenlängenbereich 398–431 nm) eine Kombination aus einem GG 455-Kantenfilter (Schott, 3 mm) und einem BG 18-Kantenfilter (Schott, 3 mm) benutzt.

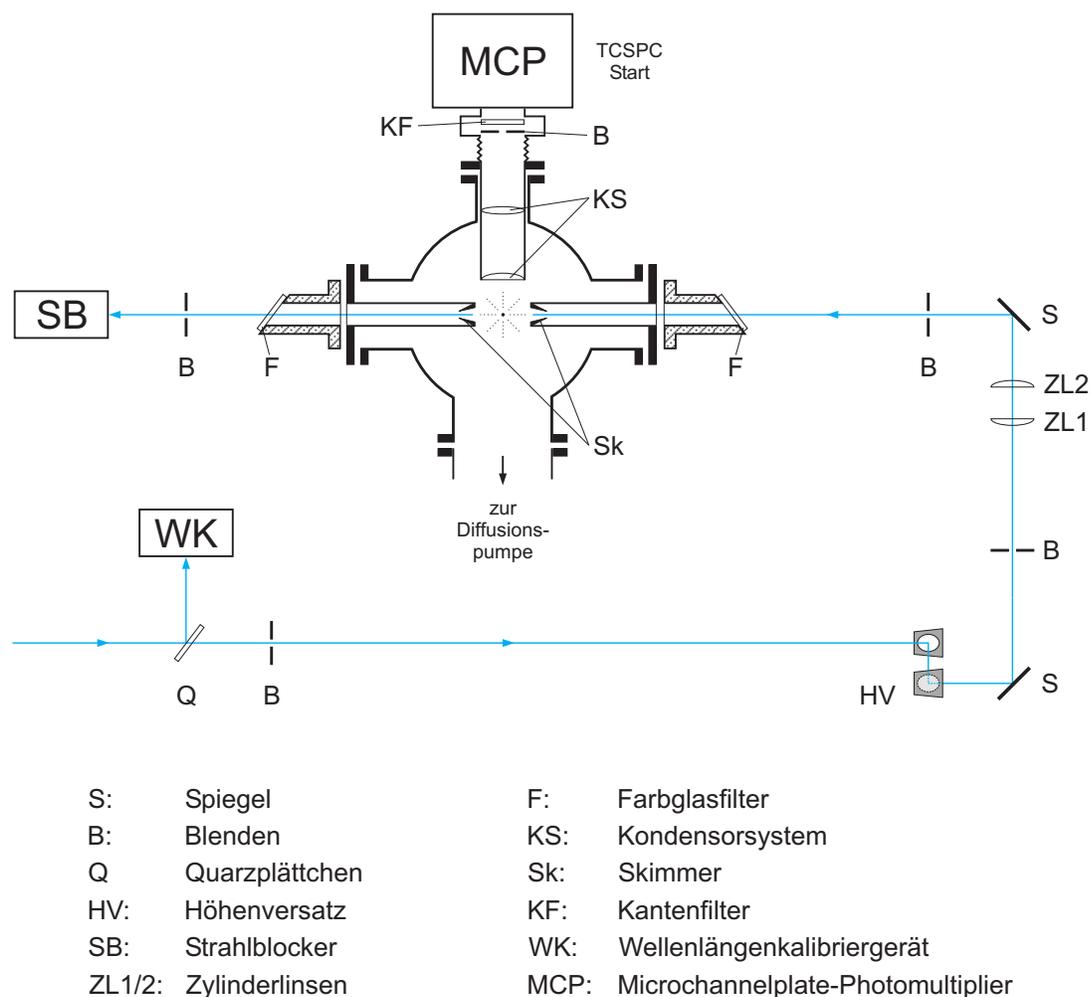
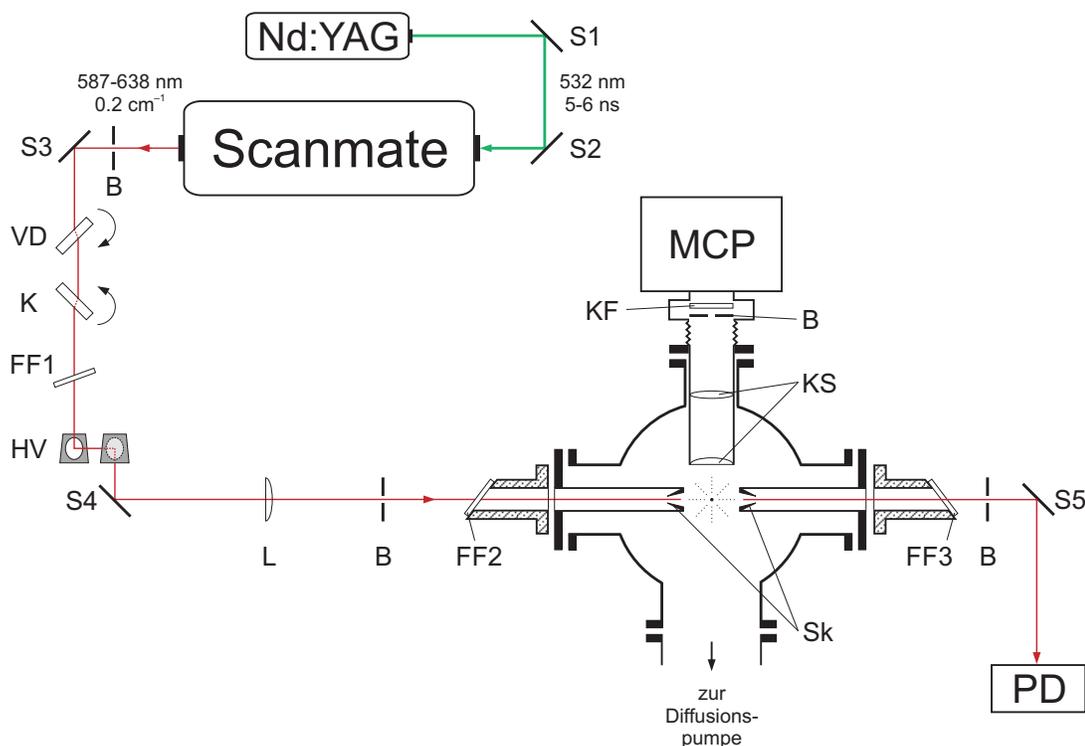


Abbildung 2.11: Optischer Aufbau des neuen Pikosekundenlasersystems

2.3 Nanosekundenlasersystem

Das Nanosekundenlasersystem wurde bei gepulster Düse zur Aufnahme des Fluoreszenzanregungsspektrums von *trans*-Stilben verwendet. Der Aufbau wurde bereits bei Ernst [101] ausführlich beschrieben. Abbildung 2.12 gibt den optischen Aufbau wieder. Die frequenzverdoppelte Strahlung (532 nm, Repetitionsrate 10 Hz, Pulsdauer 5–6 ns, Pulsenergie 135 mJ) eines gütegeschalteten Nd:YAG-Lasers (Quantel, Brilliant) diente als Pumpstrahlung für einen Farb-



FF1-3: Farbglasfilter

S1-5: Spiegel

VD: Verdoppler

HV: Höhenversatz

K: Kompensator

B: Blenden

L: Linse

KS: Kondensorsystem

PD: Photodiode

Sk: Skimmer

KF: Kantenfilter

MCP: Microchannelplate-Photomultiplier

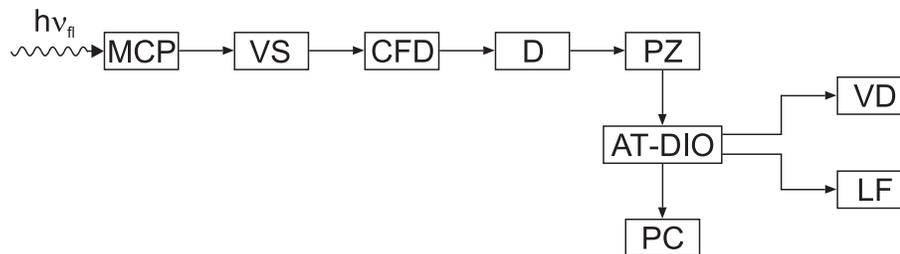
Abbildung 2.12: Optischer Aufbau des Nanosekundenlaser-Experimentes

stofflaser (Lambda Physik, Scanmate II). Im Wellenlängenbereich 587–611 nm wurde der Farbstoff Rhodamin B (Lambda Physik, LC 6100) eingesetzt, im Wellenlängenbereich 610–638 nm DCM (Lambda Physik, LC 6500). Die spektrale Bandbreite der Farbstofflaserpulse betrug ca. $0,2 \text{ cm}^{-1}$, die Pulsenergie 5–10 mJ. Die Farbstofflaserpulse wurden mittels eines nichtlinearen optischen Kristalls (VD, Lambda Physik, KDP (Kaliumdihydrogenphosphat, KH_2PO_4), $\lambda_{\text{zentral}} = 610 \text{ nm}$, Länge 2 cm) frequenzverdoppelt. Um den beim Durchlaufen des Verdopplerkristalls auftretenden Strahlversatz auszugleichen, war hinter dem Verdoppler eine Quarzplatte (K, Kompensator) gleicher optischer Weglänge angebracht. Verdopplerkristall und Kompensator waren auf einer von einem Schrittmotor bewegten Drehhalterung (Eigenbau, Schrittmotor Owis Digimic) befestigt und wurden um den gleichen Winkel, jedoch in entgegengesetztem Sinn gedreht. Auf diese Weise war durch Variation des Eintrittswinkels der Farbstofflaserpulse zur optischen Achse des Kristalls die Wellenlänge unter Erfüllung der Phasenanpassungsbedingung durchstimmbar. Ein Farbglasfilter (FF1, Schott, UG 11, 1 mm) trennte die Fundamentale von dem verdoppelten Laserlicht ab. Der Höhenversatz (HV, BB-HR 280–380 nm) diente der Überwindung der Höhendifferenz zwischen der Austrittshöhe der Laserstrahlung aus dem Farbstofflaser und der Eintrittshöhe in die Vakuumzelle. Mittels eines hochreflektierenden Breitbandspiegels (S4, BB-HR 280–380 nm) wurde die UV-Strahlung auf eine plankonvexe Quarzlinse (L, $f = 500 \text{ mm}$) geleitet, die die Strahlung leicht auf den Molekularstrahl fokussierte. Die Eintritts- und Austrittsfenster der Vakuumzelle (FF2/3, Schott, UG 11, 2 mm) waren hinsichtlich der Polarisationsrichtung der Laserstrahlung im Brewsterwinkel angebracht. Bei den Untersuchungen mit dem Nanosekunden-Lasersystem betrug der Düsenabstand x des Kreuzungspunkts der Laserstrahlung mit dem Molekularstrahl etwa 10 mm, der Durchmesser der Düsenöffnung $100 \mu\text{m}$, der reduzierte Abstand $\frac{x}{d}$ somit ungefähr 100. Mithin war auch bei gepulstem Betrieb der Düse zu erwarten, dass die Anregung der Fluorophor-Moleküle im stoßfreien Bereich der Überschallexpansion erfolgte (vgl. Kapitel 1). Die Intensität des UV-Laserlichts wurde nach dem Durchgang durch die Zelle mit einer Photodiode (Alpha Laser, UPD-200 UP) bestimmt. Der optische Aufbau der Fluoreszenzdetektionseinheit war mit dem bei Verwendung des alten Pikosekunden-Lasersystems identisch und wurde bereits in Abschnitt 2.1 beschrieben.

2.4 Messelektronik

2.4.1 Fluoreszenzanregungsspektroskopie mit den Pikosekunden-Lasersystemen

Abbildung 2.13 gibt die Anordnung der Messelektronik zur Aufnahme von Fluoreszenzanregungsspektren mit den Pikosekunden-Lasersystemen wieder. Die Fluoreszenzstrahlung wurde mittels eines auf -30°C gekühlten Mikrokanalplatten-Sekundärelektronenvervielfachers (MCP, Hamamatsu R3809U-51) detektiert. Das vom Vorverstärker (VS, Hamamatsu, C5594, 36 dB, Bandbreite bis 1,5 GHz) verstärkte elektrische Signal wurde an einen Constant-Fraction-Diskriminator (CFD, Tennelec, QUAD CFD, TC 454) weitergeleitet. Die negativen NIM-Logik-Ausgangspulse des CFD wurden in einem weiteren Diskriminator (D, Ortec 436, 100 MHz) in positive TTL-Pulse umgewandelt, die anschließend von einem Photonenzähler (PZ, Princeton Applied Research, EG&G Model 1112) aufsummiert wurden. Die Summationsdauer betrug eine Sekunde. Das Photonenzähler-Signal wurde über die Input/Output-Einschubkarte (AT-DIO, National Instruments, AT-DIO-32F) an den Rechner (PC) übermittelt. Ablaufsteuerung und Datenaufnahme erfolgten mit einem von Wack [103] stammenden Messprogramm. Das Messprogramm steuerte ebenfalls die Schrittmotoren des Lyotfilters (LF) und der Verdoppler-



MCP: Microchannelplate-Photomultiplier	AT-DIO: I/O-Einschubkarte
VS: Vorverstärker	PC: Tischrechner
CFD: Constant-Fraction-Discriminator	VD: Verdoppler
D: Diskriminator	LF: Lyotfilter
PZ: Photonenzähler	

Abbildung 2.13: Schematischer Aufbau der Elektronik bei Aufnahme von FA-Spektren mit den ps-Lasersystemen

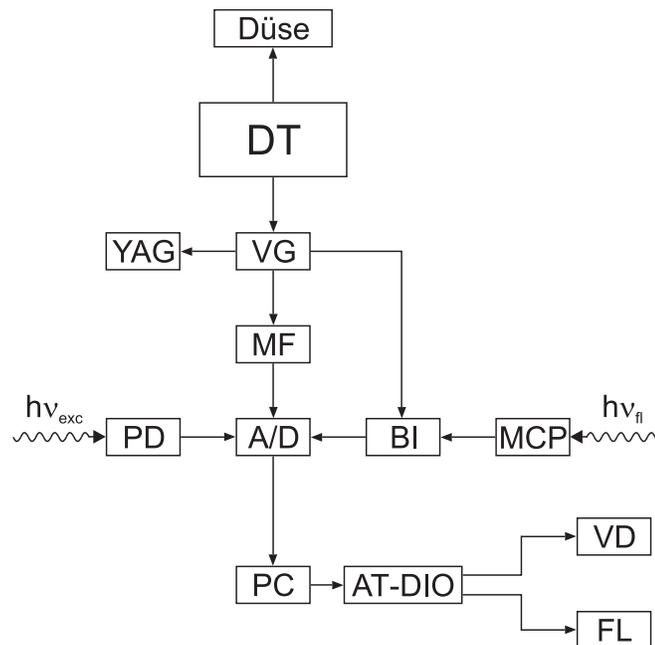
Verdrecheinheit (VD). Bei der Aufnahme der Spektren wurde die Wellenlänge in Schritten von ungefähr 1 cm^{-1} verändert, was etwa der Hälfte der spektralen Bandbreite der Pikosekunden-Farbstofflaserpulse entspricht. Die FA-Spektren wurden mit Hilfe der Leistungskurven aus Abschnitt 2.2.2 auf die Farbstofflaserleistung normiert.

2.4.2 Fluoreszenzanregungsspektroskopie mit dem Nanosekunden-Lasersystem

Abbildung 2.14 zeigt schematisch die Messelektronik zur Aufnahme von FA-Spektren mit dem Nanosekunden-Lasersystem. Den Messzyklus startete der Düsentreiber (DT, General Valve, Iota one). Er öffnete bei einer Repetitionsrate von 10 Hz die Düse für ungefähr $900 \mu\text{s}$. Zugleich wurde ein TTL-Steuerpuls des Düsentreibers an einen Verzögerungsgenerator (VG, Stanford Research Systems, DG535) übermittelt. Dieser sprach auf die ansteigende Flanke des positiven Steuerpulses an und erzeugte drei Synchronisationspulse: je einen für den Laser (YAG), den Boxcar-Integrator (BI) und den Monoflop (MF). Die Verzögerungszeiten aller Pulse gibt Abbildung 2.15 wieder. Das Fluoreszenzsignal wurde mit einem auf -10°C gekühlten Mikrokanalplatten-Sekundärelektronenvervielfacher (MCP, Hamamatsu R3809U) detektiert und unverstärkt an den Boxcar-Integrator (BI, Eigenbau) übermittelt. Die Dauer der Integration des Fluoreszenzsignals durch den Boxcar-Integrator betrug $200 \mu\text{s}$ und begann $400 \mu\text{s}$ nach dem Öffnen der Düse. Die lange Vorlaufzeit sollte das Erreichen guter Abkühlbedingungen gewährleisten. Die Ausgangspulse des Boxcar-Integrators wurden über die Analog/Digital-Wandlerkarte (A/D, Meilhaus, Win30D) an den Rechner (PC) übermittelt.

Nd:YAG-Laser besitzen Ansprechzeiten von wenigen Hundert Mikrosekunden für das Aussenden von Laserstrahlung nach Eintreffen eines externen Triggerpulses. Die Ansprechzeit des in dieser Arbeit verwendeten Nd:YAG-Laser beträgt ungefähr $200\text{--}210 \mu\text{s}$. Darüber hinaus schwankt diese Ansprechzeit gemäß Herstellerangaben um bis zu $10 \mu\text{s}$ („jitter“). Um also eine kurze Integrationsdauer zu erzielen, wurde der Triggerpuls an den Laser $170 \mu\text{s}$ vor Beginn des Integrationsfensters geschickt. Das Auslesen der A/D-Kanäle begann $50 \mu\text{s}$ vor Integrationsende. Die effektive Integrationszeit, d. h. die Zeit zwischen Integrationsbeginn und Auslesen der A/D-Kanäle, betrug mithin $150 \mu\text{s}$. Der Monoflop (MF, Eigenbau) diente dazu, den externen Triggerpuls an die A/D-Wandlerkarte auf einen $400 \mu\text{s}$ langen Rechteckpuls zu verlängern, da diese Zeit für die Übermittlung an den Rechner notwendig war. Über einen zweiten Kanal der A/D-Wandlerkarte

wurde die von einer Photodiode (PD, Alpha Laser, UPD-200 UP) aufgenommene Laserleistung eingelesen. Die Datenaufnahme (integriertes Fluoreszenzsignal und Laserleistung) erfolgte mit einem von Nörenberg [133] entwickelten und von Ernst [101] ergänzten Messprogramm. Mittels dieses Programms wurden ebenfalls der Verdopplerschrittmotor (VD) und der Farbstofflaser (FL) angesteuert. Dazu wurde über die AT-DIO-Karte ein Triggerpuls an den Schrittmotor des Farbstofflasergitters gesandt. Die weitere Steuerung des Farbstofflasers wurde mit einem separaten Rechner (in Abbildung 2.14 nicht wiedergegeben) durchgeführt. Für die Steuerung des Verdopplerschrittmotors wurden Polynome dritten oder vierten Grades benutzt, mit Hilfe derer der pro Wellenlängenschritt



DT: Düsentreiber	BI: Boxcar-Integrator
VG: Verzögerungsgenerator	MCP: Microchannelplate-Photomultiplier
YAG: Nd:YAG-Laser	PC: Tischrechner
MF: Monoflop	AT-DIO: I/O-Einschubkarte
A/D: A/D-Wandler	VD: Verdoppler
PD: Photodiode	FL: Farbstofflaser

Abbildung 2.14: Schematischer Aufbau der Elektronik bei Aufnahme von FA-Spektren mit dem ns-Lasersystem

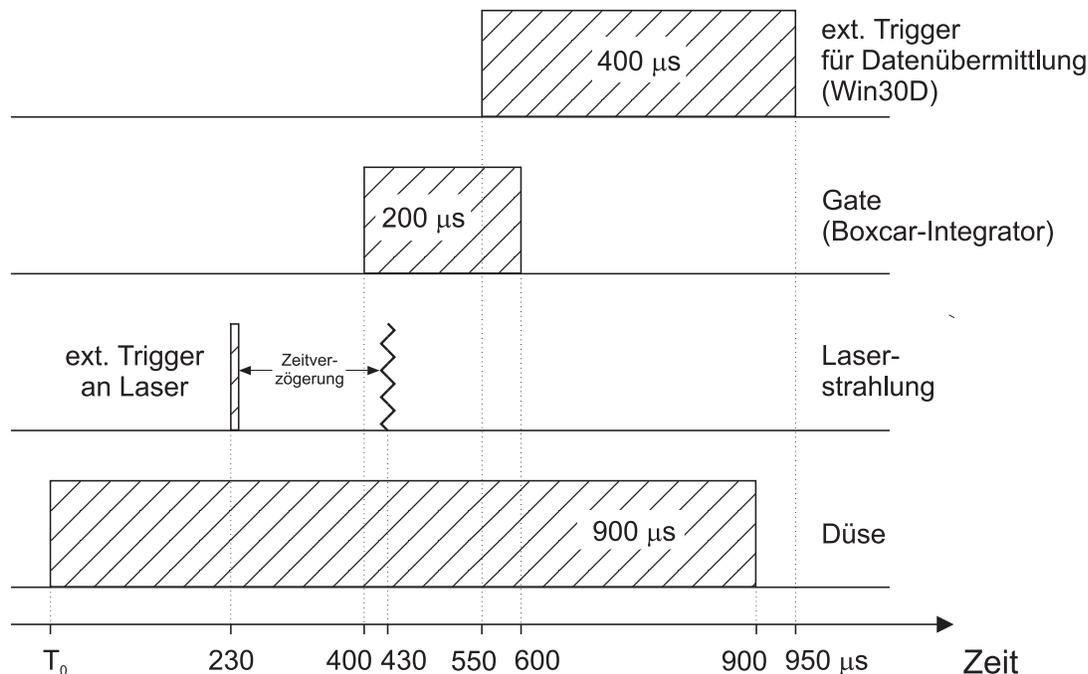


Abbildung 2.15: Blockschaltbild des zeitlichen Messablaufs bei Aufnahme von FA-Spektren mit dem ns-Lasersystem

erforderliche Schrittmotorvorschub berechnet wurde. Bei der Bestimmung des in Kapitel 3 wiedergegebenen FA-Spektrums von *trans*-Stilben wurde die Wellenlänge in Schritten von $0,005 \text{ nm}$ (ungefähr $0,2 \text{ cm}^{-1}$) verändert.

2.4.3 Messelektronik für das Zeitkorrelierte Einphotonenzählen

Abbildung 2.16 gibt die Messelektronik und die Signalverarbeitung für das Zeitkorrelierte Einphotonenzählen wieder [101]. Für die Fluoreszenzdetektion diente ein in dieser Arbeit in Betrieb genommener Mikrokanalplatten-Sekundärelektronenvervielfacher (MCP, Hamamatsu R3809U-51). MCP-Photomultiplier zeichnen sich gegenüber gewöhnlichen Sekundärelektronenvervielfachern ($\text{FWHM} > 500 \text{ ps}$) durch eine geringe Laufzeitstreuung der Sekundärelektronen (TTS, transit-time spread) und somit durch eine geringe Halbwertsbreite ($\text{FWHM} < 50 \text{ ps}$) ihrer zeitlichen Antwort aus. Sie eignen sich deshalb besonders gut für das Zeitkorrelierte Einphotonenzählen [134, 135]. Bei Kühlung auf -30°C betrug die mittlere Dunkelzählrate $1\text{--}2 \text{ Hz}$. Das

Photomultiplier-Signal wurde mittels eines Vorverstärkers (VS, Hamamatsu C5594) verstärkt und an einen Constant-Fraction-Diskriminator (CFD, Tennelec, QUAD CFD, TC 454) übermittelt. Beim Einphotonenzählen sind solche Diskriminatoren erforderlich [136], da die MCP-PMT-Signale Amplitudenschwankungen aufweisen, die die genaue Bestimmung der Startzeit des Anregungs-/Detektionszyklus beeinträchtigen. Die Verzögerungseinheit (VE, Canberra, NSEC Delay 2058) glich die unterschiedlichen Signallaufzeiten von Start- und Stoppsignal, die infolge unterschiedlicher Kabelwege entstehen, aus. Die negativen NIM-Logikpulse dienten als Startsignale für den Zeit-Amplituden-Wandler (TAC, time to amplitude converter, Tennelec, TC 862). Die Stoppsignale wurden durch eine PD/CFD-Kombination (PD, von Ameln,

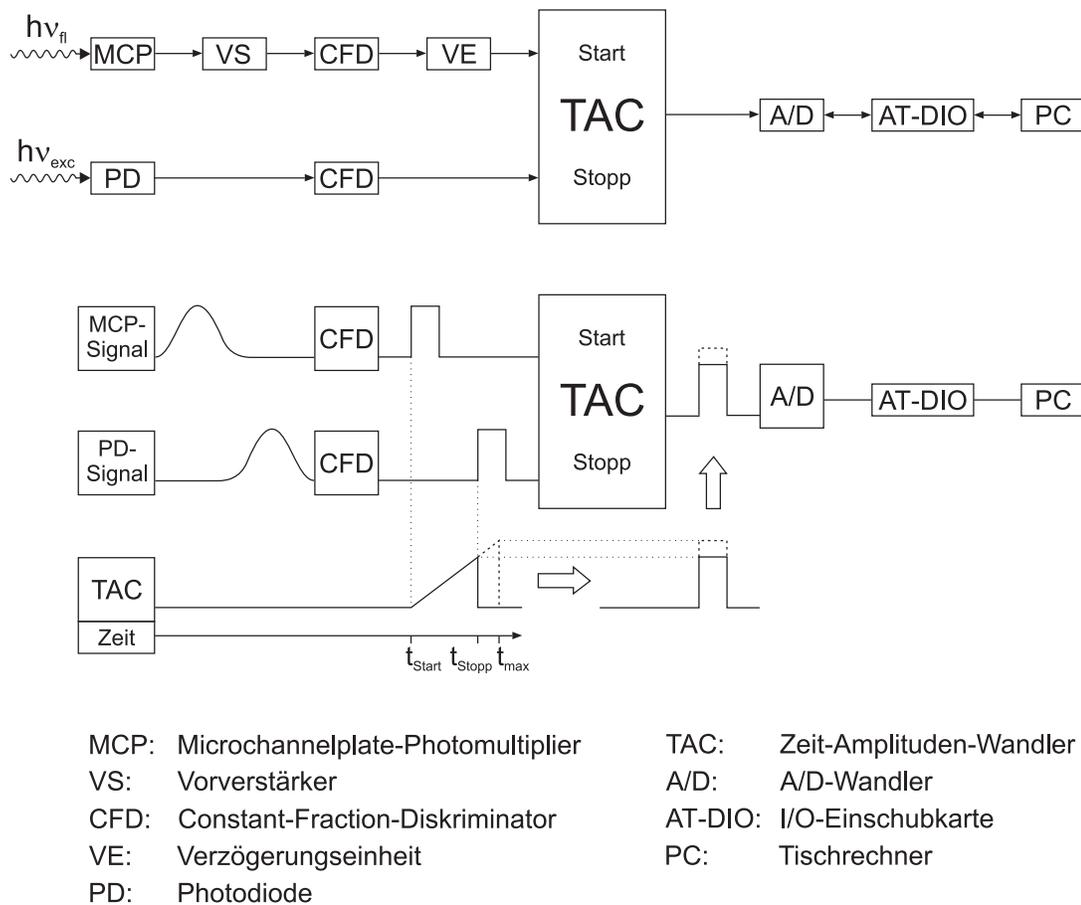


Abbildung 2.16: Messelektronik für das Einphotonenzählen (oben) und elektronische Signalverarbeitung (unten)

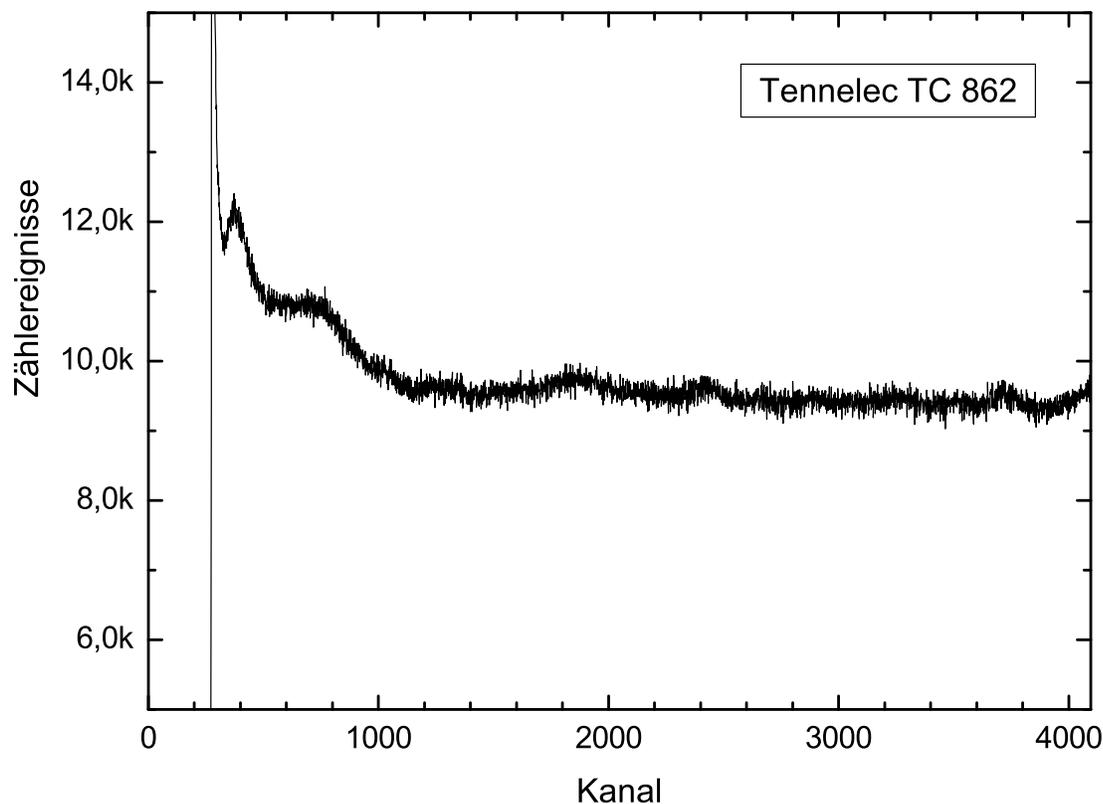


Abbildung 2.17: Linearitätskurve des Zeit-Amplituden-Wandlers

UPD-200; CFD, Tennelec, QUAD CFD, TC 454) erzeugt. Die NIM-Logik-Ausgangspulse des Constant-Fraction-Diskriminators wurden auf etwa 20 ns verlängert, so dass am Stoppeingang des Zeit-Amplituden-Wandlers eine Reptitionsrate von 38 MHz (Coherent, Antares II) bzw. 40 MHz (Spectra Physics, VANGUARD) vorlag.

Die Funktionsweise des Zeit-Amplituden-Wandlers kann dem unteren Teil von Abbildung 2.16 entnommen werden. Das Prinzip des Zeit-Amplituden-Wandlers ist das eines sich linear aufladenden Kondensators. Er wurde im sog. reversed mode [70] betrieben, d.h. das Fluoreszenzsignal startete den Aufladevorgang, das Lasersignal beendete ihn. Die während des Ladevorgangs linear akkumulierte Ladung ist ein Maß für die Länge des Ladevorgangs und somit für die Zeitdifferenz zwischen Start- und Stoppsignal. Schwierigkeiten bereitet die Bestimmung sehr kleiner Zeitdifferenzen, da sich hier keine Linearität erzielen lässt (vgl. Abbildung 2.17). Durch den umgekehrten Betrieb ist es jedoch möglich, die Abklingkurve in den Linearitätsbereich zu verschieben. Zudem entfallen im umgekehrten Betrieb häufige Totzeiten, da die Aufladung nur dann gestartet wird, wenn Fluoreszenzemission auftritt. Die TAC-

Spannungssignale wurden schließlich in einem Analog/Digital-Wandler (A/D, Nuclear Data Systems, ND 582 ADC, maximale Spannung 8 V) bei einer Auflösung von 12 Bit (4096 Kanäle) digitalisiert und über eine Input/Output-Einschubkarte (AT-DIO) an den Rechner (PC) übermittelt. Zur Datenaufnahme wurde ein von Lienau [85] entwickeltes Messprogramm verwendet.

Die Zeitauflösung von TCSPC-Anordnungen wird durch die Halbwertsbreite der Geräteantwort (IRF, instrument response function), d. h. durch die Halbwertsbreite der minimalen zeitlichen Antwort des gesamten Messaufbaus charakterisiert [70]. Die werkseitige Spezifikation für die Halbwertsbreite der zeitlichen Antwort des MCP-Photomultipliers dieser Arbeit beträgt 40,6 ps. Bei Verwendung des neuen Pikosekunden-Lasersystems wurden Gerätefunktions-Halbwertsbreiten von 50–70 ps erzielt. Abbildung 2.18 gibt eine typische Gerätefunktion der TCSPC-Apparatur dieser Arbeit wieder.

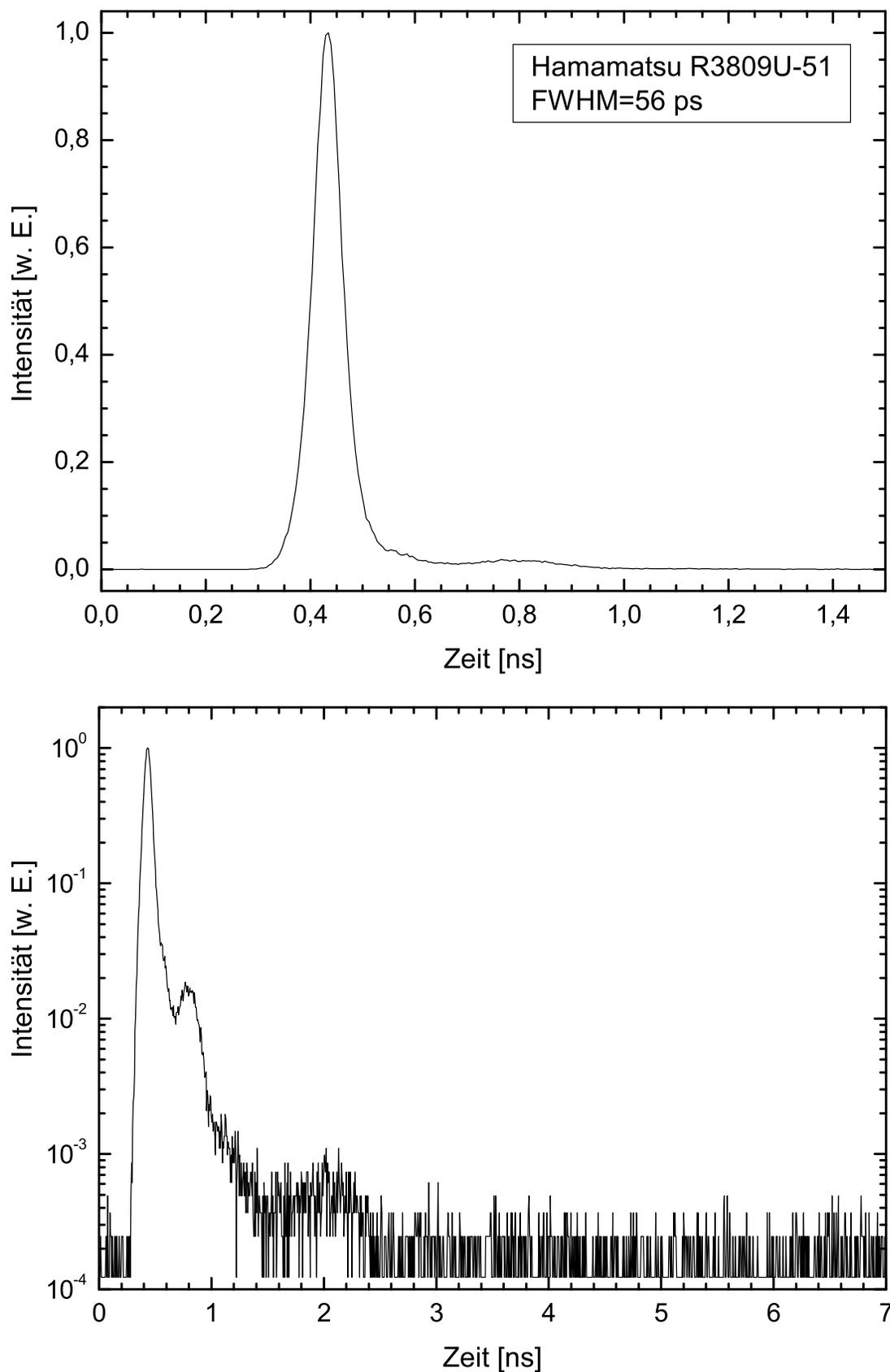
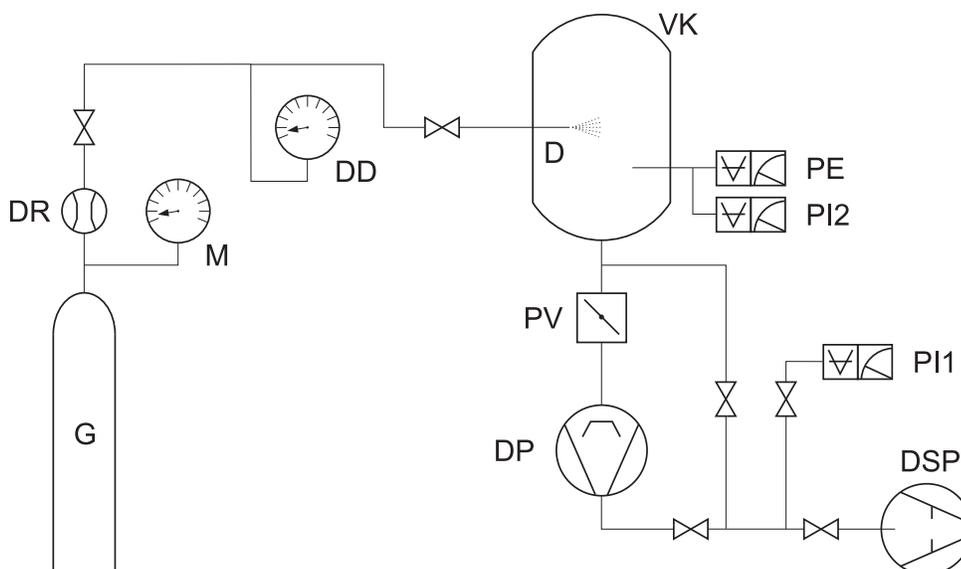


Abbildung 2.18: Typische Gerätefunktion der TCSPC-Apparatur mit dem neuen MCP-Photomultiplier: lineare Darstellung (oben), logarithmische Darstellung (unten)

2.5 Molekularstrahlapparat

2.5.1 Gasversorgung und Vakuumsystem

Abbildung 2.19 zeigt den gastechnischen Aufbau der Molekularstrahlapparat. Die Helium-Stahldruckflasche (G) war zwecks Regulierung des Gasflusses an einen Durchflussmesser (DR, MKS, Typ 1259CV, $200 \text{ sccm} \cdot \text{min}^{-1}$) angeschlossen. Es wurden über Messingverschraubungen (Serto) verbundene Kupferkapillaren (Innendurchmesser 4 mm) als Gasleitungen verwendet. Ein Federmanometer (M) diente der Limitierung des Vordruckes (maximal 10 bar). Mit der Druckdose (DD) konnte der Druck im Stagnationsbereich kontrolliert werden. Bei gepulster Düse wurden Drücke zwischen 3 bar und 5 bar eingestellt, bei kontinuierlichem Düsenstrahl 4–5 bar. Der durch Erhitzen der Probesubstanz entste-



G: Gasflasche	PV: Plattenventil
DR: Durchflussregler	DP: Diffusionspumpe
DD: Druckdose	DSP: Drehschieberpumpe
M: Federmanometer	PE: Penning-Manometer
D: Düse	PI1/2: Pirani-Manometer
VK: Vakuumkammer	

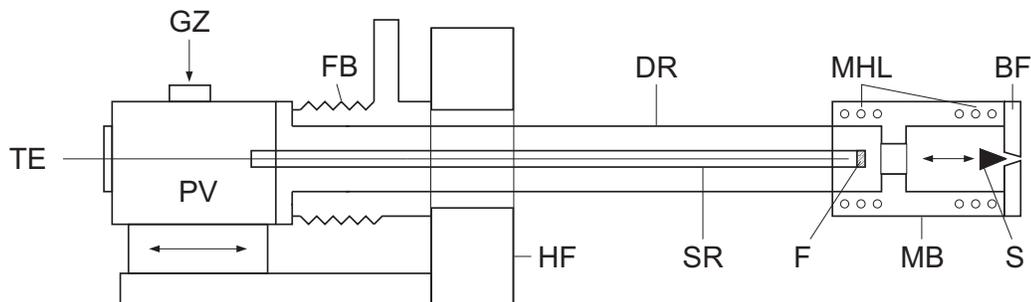
Abbildung 2.19: Gasversorgung und Pumpensystem

hende Dampf wurde unter Heliumdruck durch die Düse (D, vgl. Abbildung 2.21) in die Vakuumkammer (VK, Edelstahl, Volumen 22 l, inseitig graphitgeschwärzt) expandiert.

Zur Vakuumerzeugung diente ein Pumpensystem bestehend aus einer zweistufigen als Vorpumpe eingesetzten Drehschieberpumpe (DSP, Edwards, E2M 40, max. Durchsatz $40 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) und einer Öldiffusionspumpe (DP, Edwards, Diffstak 250/2000M, Saugvermögen $20001 \cdot \text{s}^{-1}$). Die Öldiffusionspumpe war über ein Plattenventil (PV) direkt mit der Vakuumkammer verbunden, Drehschieber- und Öldiffusionspumpe untereinander über Wellschläuche und Kleinflanschbauteile (DN 40 KF). Zur Druckmessung im Vorvakuumbereich (1000 bis 10^{-3} mbar) hinter der Drehschieberpumpe wurde ein Wärmeleitfähigkeitsmanometer (PI1, Pirani-Manometer, Alcatel, PI3C) benutzt. Für die Druckmessung in der Vakuumzelle standen zwei Druckmessgeräte zur Verfügung: Ein Wärmeleitfähigkeitsmanometer (PI2, Pirani-Manometer, Alcatel, PI3C) für den Vorvakuumbereich und ein Kaltkathodenionisationsmanometer (PE, Penningvac-Manometer, Alcatel, CF2P) für den Druckbereich 10^{-3} – 10^{-7} mbar. Der Hintergrunddruck in der Vakuumkammer betrug bei gepulster Düse $\sim 2 \cdot 10^{-5}$ mbar, bei kontinuierlichem Düsenstrahl $\sim 3,5 \cdot 10^{-4}$ mbar.

2.5.2 Düse und Düsenhalterung

Die Düseneinheit war mittels eines Halteflansches (HF) an der Vakuumkammer befestigt und konnte längs der drei Raumrichtungen zwecks Optimierung des Kreuzungsbereichs von Düsenstrahl und Laserstrahlung bewegt werden. In Axialrichtung diente hierzu der Faltenbalg (FB). Im Düsenrohr (DR) befand sich das Substanzrohr (SR, Edelstahl), dessen düsenseitige Öffnung eine Glasfritte (F, Porengröße $10 \mu\text{m}$) enthielt, die ein Verstopfen der Düsenöffnung durch die Probesubstanz verhindern sollte. Die Pulsdüse befand sich am Ende des Düsenrohres und war von einem Metallblock (MB) umgeben, der einer gleichmäßigen Temperaturverteilung diente. Der Düsenkopf wurde durch Mantelheizleiter (MHL) beheizt. Die mittels eines Thermoelements (in Abbildung 2.21 nicht wiedergegeben) gemessene Düsenkopftemperatur betrug bei den Untersuchungen von *trans*-Stilben 148 – 158 °C, für 2-Phenylinden 150 – 160 °C, für 1,8-Dihydroxyanthrachinon 209 – 217 °C, für 1-Aminoanthrachinon 286 – 305 °C und für 9-Hydroxyphenalenon 188 – 191 °C. Die Temperatur des ebenfalls beheizten Substanzrohres wurde mittels eines im Substanzrohr befindlichen Thermoelements (TE) kontrolliert und lag für *trans*-Stilben bei 104 – 109 °C, für 2-Phenylinden bei 110 – 120 °C, für 1,8-Dihydroxyanthrachinon bei 169 – 174 °C, für 1-Aminoanthrachinon bei 195 – 200 °C und für 9-Hydroxyphenalenon bei 141 – 144 °C. Die Expansion er-



TE: Thermoelement	SR: Substanzrohr
GZ: Gaszuleitung	F: Fritte
PV: Puffervolumen	MB: Metallblock
FB: Faltenbalg	MHL: Mantelheizleiter
HF: Halteflansch	BF: Befestigungsflansch
DR: Düsenrohr	S: Stößel

Abbildung 2.20: Düse und Düsenhalterung

folgte durch die konisch zulaufende Düsenöffnung im Befestigungsflansch (BF). Die bei gepulstem Betrieb verwendete Düse hatte einen minimalen Durchmesser von $100\ \mu\text{m}$, die bei kontinuierlichem Betrieb einen minimalen Durchmesser von $75\ \mu\text{m}$. Ein Kunststoffstößel (S, General Valve, Kunststoff PEEK) schloss und öffnete im gepulsten Betrieb die Düsenöffnung periodisch und diente bei kontinuierlichem Betrieb zur Absperrung des Gasstroms. Die Öffnungszeit wurde mittels eines Düsentreibers eingestellt und betrug bei gepulster Düse ungefähr $900\ \mu\text{s}$ (vgl. auch Abbildung 2.15).

2.6 Verwendete Chemikalien

In Tabelle 2.3 sind alle in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien, ihre Bezugsquellen (Firma), CAS-Nummern (CAS), Reinheiten und Schmelzpunkte (Smp.) wiedergegeben. Für die Namen dreier Substanzen werden Abkürzungen verwendet: „1,8-DHAQ“ für 1,8-Dihydroxyanthrachinon, „1-AAQ“ für 1-Aminoanthrachinon und „9-HPA“ für 9-Hydroxyphenalenon. Als Trägergas für die Düsenexpansion wurde Helium der Firma Messer-Griesheim (Helium 4.6) mit einer Reinheit von 99,996 % verwendet.

Substanz	Firma	CAS-Nr.	Reinheit	Smp. [°C]
<i>trans</i> -Stilben	Supelco	CAS 588-59-0	97 %	122–124
<i>trans</i> -Stilben-d10	Deutero GmbH (56288 Kastellaun)	—	99,8 %	—
1,8-DHAQ	Lancaster	CAS 117-10-2	99 %	191–193
1-AAQ	Aldrich	CAS 82-45-1	97 %	253–255
9-HPA	Synthelec (Forskningsbyn Ideon, S22370 Lund, Schweden)	CAS 7465-58-9	97 %	194–196

Tabelle 2.3: Verwendete Chemikalien

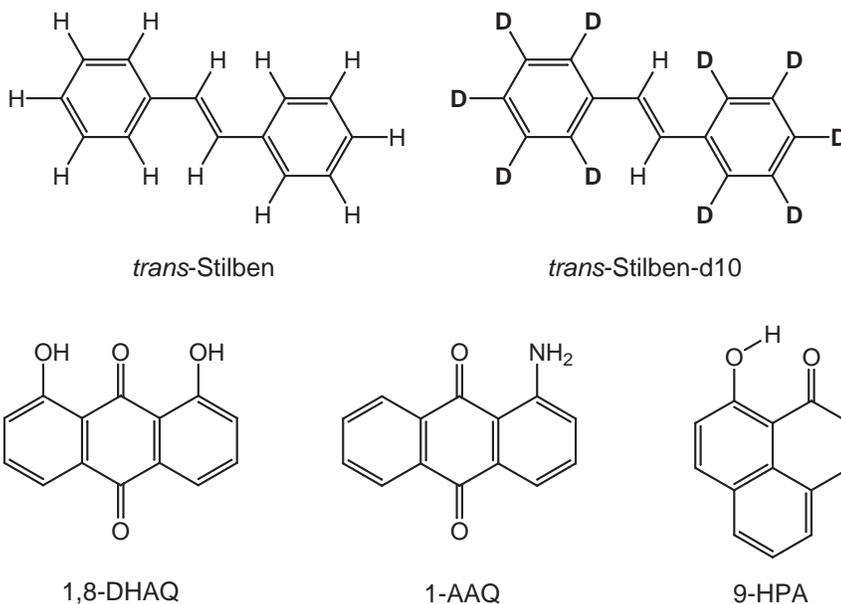


Abbildung 2.21: Strukturformeln der verwendeten Chemikalien

Kapitel 3

Fluoreszenzspektroskopische Untersuchungen an *trans*-Stilben und *trans*-Stilben-d10

3.1 Problemstellung

In Weiterführung und Ergänzung der Ergebnisse von Steinel, Schroeder und Troe [2] wurden in dieser Arbeit fluoreszenzspektroskopische Untersuchungen im Überschalldüsenstrahl an *trans*-Stilben und seinem Isotopomer *trans*-Stilben-d10 durchgeführt. Die Darstellung der Ergebnisse dieser Arbeit wird allenthalben mit Bezug auf zentrale Fragestellungen der zitierten Veröffentlichung erfolgen.

Unter kinetisch-reaktionsdynamischem Gesichtspunkt richtete sich die interpretatorische Aufmerksamkeit bei der Analyse der im Überschalldüsenstrahl bestimmten mikrokanonischen Geschwindigkeitskonstanten $k(E)$ seit jeher [85, 137–144] auf drei in engem Zusammenhang stehende Aspekte: erstens auf ein qualitatives Verständnis der Beschaffenheit der Photoisomerisierungsbarriere im S_1 -Zustand von *trans*-Stilben, zweitens auf ein quantitatives Verständnis der Energieabhängigkeit der mikrokanonischen Geschwindigkeitskonstanten $k(E)$ und drittens auf die Transponierbarkeit der im Überschalldüsenstrahl ermittelten Geschwindigkeitskonstanten kalter, isolierter Moleküle auf Bedingungen hohen Drucks und hoher Temperatur, wie sie in der Gasphase und in fluiden Medien vorherrschen.

Die zitierte Veröffentlichung [2] hatte den zweiten Aspekt zum Gegenstand. Es sollte gezeigt werden, dass für eine quantitative Beschreibung der Energieabhängigkeit der mikrokanonischen Geschwindigkeitskonstanten $k(E)$ von *trans*-Stilben und zahlreicher Stilben-Isotopomere, -Derivate und -Analoge der herkömmliche RRKM-Ausdruck hinreichend ist, voraus-

gesetzt dass hinreichend genaue mit *ab initio*-Methoden berechnete Eduktfrequenzen zur Verfügung stehen, unter denen die richtige Normalmode als Reaktionskoordinate identifiziert wird. Unter alleiniger parametrischer Variation der Energiebarriere E_0 der Photoisomerisierung wurden ausgezeichnete Anpassungen an die Geschwindigkeitskonstanten von *trans*-Stilben, *trans*-Stilben-d2, *trans*-Stilben-d10, *trans*-Stilben-d12, 4-Chlor-stilben (4CS), 4-Methyl-stilben (4MS), 4-(Dimethylamino)-4'-cyano-stilben (DCS) und *all-trans*-1,4-Diphenyl-1,3-butadien (DPB) erhalten. Die den Anpassungen zugrunde liegenden Eduktfrequenzen wurden nach der CIS-Methode (configuration interaction of singlets) mit unterschiedlichen Basissätzen (6-311+G(d)-Basis für alle Isotopomere, 6-311G(d,p) für 4CS und DPB, 6-311G(d) für DCS und 6-31G(d,p) für 4MS) berechnet. Gegenüber den Frequenzsätzen früherer Anpassungen [140, 145–148] zeichnen sich die der zitierten Arbeit durch besonders niedrige Frequenzen der Reaktionskoordinate von $\nu_{rc} = 13\text{--}29\text{ cm}^{-1}$ aus. Trotz der hohen Güte der Anpassungen bleibt eine Klärung oder Präzisierung folgender Punkte wünschenswert:

- (1) In der Reihe der *trans*-Stilben-Isotopomere weisen die experimentell bestimmten mikrokanonischen Geschwindigkeitskonstanten $k(E)$ [85, 140, 149] eine Anomalie auf. Gemäß dem herkömmlichen RRKM-Audruck

$$k(E) = \frac{W^\ddagger(E - E_0)}{h \cdot \rho(E)} \quad (3.1)$$

ist für die Geschwindigkeitskonstanten der in Abbildung 3.1 wiedergegebenen Isotopomere *trans*-Stilben-d0, *trans*-Stilben-d2, *trans*-Stilben-d10 und *trans*-Stilben-d12 folgende Reihenfolge zu erwarten

$$k_{d0}(E) > k_{d2}(E) > k_{d10}(E) > k_{d12}(E). \quad (3.2)$$

Diese Erwartung lässt sich in einfacher Weise unter Benutzung von Gl. (3.1) und der Beziehung für die Schwingungsfrequenz ν eines harmonischen Oszillators der Kraftkonstanten k und der reduzierten Masse μ

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (3.3)$$

begründen. Die mit der sukzessiven Deuterierung des *trans*-Stilben-Moleküls einhergehende Zunahme der reduzierten Massen μ der Schwingungen hat gemäß Gl. (3.3) eine Erniedrigung der Schwingungsfrequenzen ν zur Folge. Zwar geht die Erniedrigung der Schwingungsfrequenzen

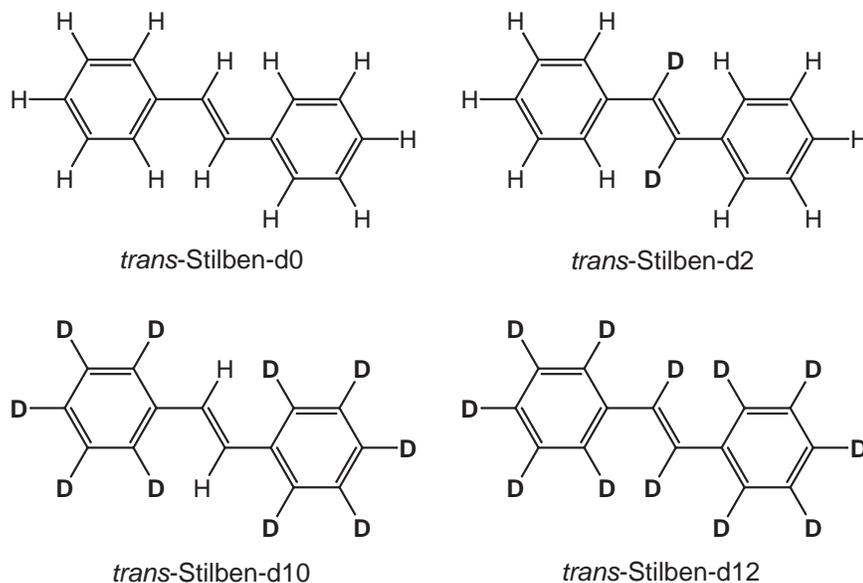


Abbildung 3.1: Isotopomere von *trans*-Stilben

sowohl mit einer Erhöhung der Zustandsdichte $\rho(E)$ im Eduktzustand als auch mit einer Erhöhung der Zahl vibronischer Zustände im Übergangszustand

$$W^\ddagger(E - E_0) = \int_{E_0}^E \rho^\ddagger(E) dE \quad (3.4)$$

einher, allerdings ist die Erniedrigung der in Gl. (3.4) nicht einfließenden Frequenz ν_{rc} der Reaktionskoordinate ausschlaggebend. Sukzessive Deuterierung lässt mithin gemäß der Interpretation der zitierten Arbeit [2] eine raschere Zunahme von $\rho(E)$ gegenüber $W^\ddagger(E - E_0)$, d. h. die Reihenfolge (3.2) für die mikrokanonischen Geschwindigkeitskonstanten der *trans*-Stilben-Isotopomere erwarten.

Die verfügbaren experimentellen Untersuchungen [85, 140, 149] lassen jedoch die folgenden Größenverhältnisse erkennen

$$k_{\text{d0}}(E) > k_{\text{d10}}(E) > k_{\text{d2}}(E) > k_{\text{d12}}(E), \quad (3.5)$$

die von der obigen durch die herkömmliche RRKM-Theorie fundierten Reihenfolge (3.2) abweichen. Zu beachten ist die Vertauschung der Reihenfolge der Geschwindigkeitskonstanten von *trans*-Stilben-d2 und

trans-Stilben-d10. Auf diese Anomalie ist die Abweichung der in der zitierten Arbeit unter parametrischer Variation der Energiebarriere E_0 ermittelten Schwellenenergie der Photoisomerisierung von *trans*-Stilben-d10 zurückzuführen. Sie beträgt $E_0 = 1065 \text{ cm}^{-1}$ und liegt etwa 100 cm^{-1} unterhalb den nahezu identischen Energiebarrieren $E_0 = (1155 \pm 10) \text{ cm}^{-1}$ der anderen Isotopomere. Diese Differenz lässt sich im Rahmen der vorgeschlagenen herkömmlichen RRKM-Analyse mit *ab initio* berechneten harmonischen Frequenzen und unter Berücksichtigung nur geringer Nullpunktsenergie-differenzen von etwa 1 cm^{-1} nicht ohne Zwang erklären. Diese Schwierigkeit gefährdet die in Anspruch genommene Einfachheit und logische Klarheit der dargebotenen Erklärung. In diesem Zusammenhang wurde in der zitierten Arbeit auf die ungewöhnlich starke Streuung der experimentell bestimmten Geschwindigkeitskonstanten von *trans*-Stilben-d10 im Bereich der Barrierenenergie hingewiesen. Eine erneute und präzisere Bestimmung der mikrokanonischen Geschwindigkeitskonstanten von *trans*-Stilben-d10 wurde als experimentelles Desideratum ausgesprochen. Sie soll über das tatsächliche Vorliegen einer Anomalie Klarheit verschaffen.

- (2) Die hohe Güte der herkömmlichen RRKM-Anpassungen aus der Publikation von Schroeder, Steinell und Troe [2] lässt sich als Evidenz für die Angemessenheit der neuen Frequenzsätze zur Beschreibung kinetisch-reaktionsdynamischer Sachverhalte deuten. Die wichtigste Ergänzung dieser Art von Evidenz zugunsten der neuen Frequenzsätze besteht sicherlich in der Kompatibilität mit direkter spektroskopischer Evidenz. Beispielsweise bedeutete das Gelingen einer Zuordnung der vibronischen Übergänge des gut dokumentierten Fluoreszenzanregungsspektrums von *trans*-Stilben [85, 141, 150–152] mit Hilfe des neuen Frequenzsatzes eine starke Unterstützung für die unterbreitete reaktionsdynamische Interpretation. In der zitierten Publikation fand die sehr gute Übereinstimmung der Frequenzen der drei Normalmoden ν_{36} , ν_{25} und ν_{24} mit den experimentell bestimmten Frequenzen [151–153] Erwähnung. Darüber hinaus wurde eine gute Übereinstimmung der berechneten Frequenzen von dreizehn totalsymmetrischen Normalmoden mit experimentell ermittelten Frequenzen [153] festgestellt. Diese letztere Übereinstimmung ist jedoch nur als schwache spektroskopische Evidenz aufzufassen, da die Fundamentalen der zugeordneten dreizehn a_g -Moden sämtlich im Bereich hoher Liniendichte $> 580 \text{ cm}^{-1}$ liegen. Als Unterstützung der vorgeschlagenen reaktionsdynamischen Interpretation ist mithin eine Zuordnung des Fluores-

zenanregungsspektrums von *trans*-Stilben im Bereich geringer Liniendichte $< 500 \text{ cm}^{-1}$ unter Benutzung des neuen Frequenzsatzes wünschenswert.

- (3) Eine im gegenwärtigen Interpretationsrahmen [2] ungeklärt gebliebene Besonderheit von *trans*-Stilben ist die etwa um eine Größenordnung zu niedrig berechnete kanonische Geschwindigkeitskonstante

$$k_{\infty}(T) = A_{\infty} \exp\left(-\frac{E_0}{k_{\text{B}}T}\right) \quad (3.6)$$

für die Photoisomerisierung in nicht-polaren Lösungsmitteln geringer Viskosität. Der mit dem neuen Frequenzsatz berechnete Wert bei 295 K beträgt $k_{\infty}(295 \text{ K}) = 2,5 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$, der in flüssigem Ethan bei gleicher Temperatur und einem Druck von 6 MPa experimentell bestimmte Wert der Photoisomerisierungsgeschwindigkeit beträgt $k_{\text{nr}}(295 \text{ K}) = 2,8 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$ [154].

Die fluoreszenzspektroskopischen Untersuchungen an *trans*-Stilben und *trans*-Stilben-d10 der vorliegenden Arbeit wurden in der Absicht unternommen, die reaktionsdynamische Interpretation von Schroeder, Steinel und Troe [2] durch Aufklärung hinsichtlich der Punkte (1) und (2) zu stützen.

Im Folgenden soll zunächst in Abschnitt 3.2 die Stellung der zitierten Veröffentlichung im Kontext der gegenwärtigen einschlägigen Literatur kurz dargestellt werden. An dieser Stelle wird auch in einer der späteren Diskussion angemessenen Ausführlichkeit der herkömmliche RRKM-Ausdruck hergeleitet. In Abschnitt 3.3 wird das mit dem Nanosekunden-Farbstofflasersystem bestimmte Fluoreszenzanregungsspektrum von *trans*-Stilben vorgestellt und die mit dem neuen Frequenzsatz unternommene Zuordnung der vibronischen Übergänge diskutiert. In Abschnitt 3.4 werden schließlich die experimentell bestimmten Fluoreszenzlebensdauern von *trans*-Stilben-d10 und deren Analyse gemäß der herkömmlichen RRKM-Theorie vorgestellt. Darüber hinaus werden für einen Überblick der mikrokanonischen Geschwindigkeitskonstanten aller *trans*-Stilben-Isotopomere die Fluoreszenzlebensdauer-messungen an *trans*-Stilben-d12 aus der Arbeit von Mingareev [3] wiedergegeben, die für diese Arbeit erneut ausgewertet wurden.

3.2 Die Photoisomerisierung von *trans*-Stilben

Die seit fast 100 Jahren bekannte [155] und seither gut untersuchte Photoisomerisierung von *trans*-Stilben hat prototypischen Charakter bei der Entwicklung und Anwendung reaktionsdynamischer Konzepte und experimenteller Methoden für die Untersuchung unimolekularer Reaktionen erlangt (vgl. auch Kapitel 1). Saltiel [137] schlug 1967 einen Reaktionsmechanismus vor, der erstmalig [156–160] eine qualitativ adäquate Interpretation der seinerzeit verfügbaren experimentellen Untersuchungen zur sensitivierten und direkten Photoisomerisierung von *trans*-Stilben ermöglichte und später durch quantenchemische Untersuchungen gestützt werden konnte [144, 161–165]. Der Mechanismus beinhaltet eine eindimensionale Reaktionskoordinate, die der Torsion der ethylenischen Doppelbindung zugeordnet wird, und den sog. Phantomzustand, eine nicht-strahlende, um 90° verdrillte Konformation, die längs der Reaktionskoordinate sowohl von der *trans*- als auch von der *cis*-Konformation ausgehend nach adiabatischer Überschreitung einer Energiebarriere erreicht wird und geringere Energie besitzt als die *trans*- und *cis*-Gleichgewichtskonformationen.

Olbrich [161] führte auf der Grundlage semiempirischer CNDO-CI-Rechnungen die Energiebarriere im S_1 -Zustand auf die verbotene Kreuzung zweier elektronisch angeregter Zustände gleicher Orbitalsymmetrie zurück: des 1^1B -Zustands, dessen Hauptbeitrag zur Orbitalanregung sich aus den lokal angeregten Phenylringen zusammensetzt, und des 4^1B -Zustands, der starken HOMO \rightarrow LUMO-Charakter besitzt. Molina [163] konnte anhand von *ab initio* Rechnungen unter Benutzung der Mehrdeterminantenmethode CASSCF (complete active space self consistent field) und unter Verwendung von Störungstheorie 2. Ordnung zur Berücksichtigung dynamischer Elektronenkorrelation (CASPT2) die energetische Nähe zweier Zustände gleicher Orbitalsymmetrie bestätigen. Allerdings konnte wegen der Beschränkung der Untersuchung auf die Gleichgewichtskonformation von *trans*-Stilben lediglich gemutmaßt werden, dass der um nur 0,3 eV energetisch niedriger liegende $1^1B_u (= ^1B_u(-))$ Zustand mit dem $2^1B_u (= ^1B_u(HL))$ -Zustand, der eine hohe HOMO \rightarrow LUMO-Komponente und mithin die größere Oszillatorstärke aufweist, längs der ethylenischen Torsionskoordinate eine verbotene Kreuzung eingeht. Ebenso konnten spätere quantenchemische Untersuchungen [165, 166] zwei energetisch dicht benachbarte elektronische Zustände von B_u -Symmetrie bestätigen, auf deren verbotene Kreuzung eine adiabatische Reaktionsbarriere zurückgeführt werden könnte. Sowohl unter Verwendung der zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie TD-DFT [165] als auch unter Verwendung einer modifizierten störungstheoretischen Methode 2. Ordnung MS-CASPT2 (MS, multi state) [166] lag der B_u -Zustand grös-

rer Oszillatorstärke ($1B_u(HL)$) etwa 0,6 eV unterhalb des B_u -Zustands geringerer Oszillatorstärke. Die jüngsten quantenchemischen Ergebnisse zur Potentialkurve der Photoisomerisierung von *trans*-Stilben im S_1 -Zustand [144, 164] bestätigten erneut die Annahme einer adiabatischen Reaktionsbarriere. Die von Leitner [144] durchgeführten *ab initio*-Rechnungen nach der modifizierten CAS-Methode SA-2-CAS(2/2), bei der die ersten zwei elektronischen Zustände bei der Ermittlung der CAS-Wellenfunktion berücksichtigt werden (SA, state averaged) und die aktive Orbitalregion 2 Elektronen in 2 Orbitalen umfasst, lieferten eine einfache S_1 -Potentialkurve längs der ethylenischen Torsion mit einem adiabatischen Übergangszustand bei einem Torsionswinkel von 49° . Die Energiebarriere wurde mit der SA-5-CAS(14/12)-Methode zu $E_0 = 1347 \text{ cm}^{-1}$ ohne Nullpunktsenergiekorrektur (ZPE, zero-point energy) bzw. zu $E_0 = 750 \text{ cm}^{-1}$ nach Korrektur mit der Nullpunktsenergie des *trans*-Konformers berechnet. Nicht-adiabatische Effekte im Übergangszustand konnten durch Berechnung der S_2 - S_1 -Energiedifferenz für die S_1 -Übergangszustandsgeometrie ausgeschlossen werden. Die mit der SA-3-CAS(2/2)-PT2-Methode berechnete Energiedifferenz von 0,86 eV macht einen Einfluss des S_2 -Zustands auf den S_1 -Übergangszustand unwahrscheinlich.

Das schematische Potentialdiagramm der auf adiabatischem Wege sich vollziehenden Photoisomerisierung von *trans*-Stilben gibt Abbildung 3.2 wieder. Die isolierten Moleküle gelangen durch Lichtabsorption ($h\nu_{\text{exc}}$) in den ersten elektronisch angeregten Zustand S_1 . Hier besitzen sie zwei Möglichkeiten, um in den elektronischen Grundzustand S_0 zurückzugelangen. Erstens können sie durch Fluoreszenzemission ($h\nu_{\text{fl}}$) strahlend in den S_0 -Zustand übergehen. Zweitens steht ihnen nach Überqueren der Energiebarriere E_0 die strahlungslose Photoisomerisierung offen. Vom sog. Phantomzustand gelangen sie durch Innere Konversion (IC, internal conversion) in die Region des Sattelpunktes auf der S_0 -Potentialfläche und von dort mit etwa gleicher Wahrscheinlichkeit in die Grundzustandskonformationen *trans* und *cis*.

Erstmalig schlugen Orlandi und Siebrand [138] einen nicht-adiabatischen Isomerisierungsmechanismus vor, in dem die beobachtete Energiebarriere auf die schwach vermiedene Kreuzung des untersten elektronisch angeregten Singulettzustands S_1 mit dem doppelt angeregten Singulettzustand S_2 zurückgeführt wird. Die auf herkömmlicher Störungstheorie 1. Ordnung basierende Theorie der Überschneidung von Potentialkurven (eindimensionaler Fall) bzw. der konischen Durchschneidung von Potentialflächen (zwei- bis vieldimensionaler Fall) erfordert für das Zustandekommen einer schwach vermiedenen Kreuzung im betrachteten Fall, dass die beiden beteiligten Potentialflächen unterschiedliche Orbitalsymmetrie besitzen [98, 167–170]. Aufgrund einfacher qualitati-

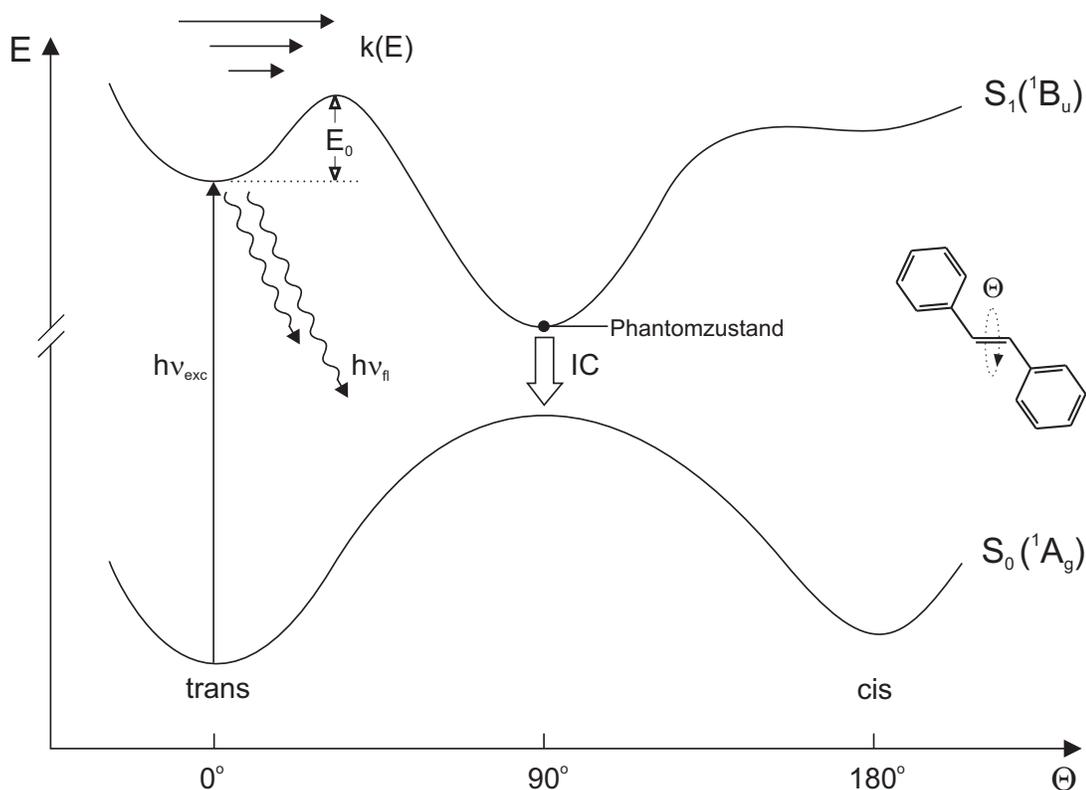


Abbildung 3.2: Schematisches Potentialdiagramm der Photoisomerisierung von *trans*-Stilben

ver Molekülorbitalbetrachtungen wird dabei bevorzugt B_u -Orbitalsymmetrie für den S_1 -Zustand und A_g -Orbitalsymmetrie für den S_2 -Zustand angenommen [138, 171, 172]. Auch der nicht-adiabatische Photoisomerisierungsmechanismus konnte durch eine Vielzahl quantenchemischer Untersuchungen gestützt werden [143, 147, 171–173]. Orlandi [172] führte 1979 die ersten *ab initio* Rechnungen der relevanten Potentialkurven der Photoisomerisierung von *trans*-Stilben durch. Unter Benutzung einer modifizierten CI-Methode konnte die Überschneidung der S_2 ($= 3^1A_g$)-Potentialkurve mit der S_1 ($= 1^1B_u$)-Potentialkurve nachgewiesen werden. Der die Innere Konversion vermittelnde Phantomzustand wurde dabei der S_2 -Potentialkurve zugeschrieben, die bei einem Torsionswinkel von 90° ein Energieminimum durchläuft. In späteren quantenchemischen Untersuchungen konnte Negri [147, 173] die Überschneidung der $2A$ ($= S_2$)-Potentialkurve mit der $1B$ ($= S_1$)-Potentialkurve bestätigen und mittels optimierter RRKM-Anpassungen unter Benutzung berechneter Übergangs-

zustandsfrequenzen den nicht-adiabatischen Mechanismus stützen. In der jüngsten quantenchemischen Untersuchung wies Noodleman [143] unter Verwendung sog. spin-unrestricted Dichtefunktionalmethoden erneut die Überschneidung eines doppelt angeregten neutralen Singulettzustands S_2 mit einem einfach angeregten neutralen Singulettzustand S_1 nach.

Neben den oben resümierten Veröffentlichungen, die die Potentialkurven und die Beschaffenheit des Übergangszustands der Photoisomerisierung zum Gegenstand hatten, liegen zahlreiche quantenchemische Untersuchungen vor, in denen die Berechnung und Zuordnung der Frequenzen im S_0 - und im S_1 -Zustand mit semiempirischen [145, 173] und *ab initio* Methoden [2, 166, 174–176] unternommen wurden.

Seit der ersten Bestimmung der Fluoreszenzlebensdauern von *trans*-Stilben in einer Überschallexpansion durch Syage [73] und den experimentellen Untersuchungen zur Energieabhängigkeit der relativen Fluoreszenzquantenausbeute in Schlitzdüsenstrahlen durch Zwier [150] und durch Amirav [177] Anfang der 80er Jahre liegen mikrokanonische Geschwindigkeitskonstanten $k(E)$ der Photoisomerisierung von *trans*-Stilben vor. Diese Untersuchungen wurden in späteren Jahren ergänzt durch Bestimmungen zustandsspezifischer Fluoreszenzlebensdauern der Isotopomere *trans*-Stilben-d2, *trans*-Stilben-d10 und *trans*-Stilben-d12 [140, 149], der *trans*-Stilben-Derivate 4-Chlor-stilben (4CS), 4-Methyl-stilben (4MS) [178] und 4-(Dimethylamino)-4'-cyano-stilben (DCS) [179] und des *trans*-Stilben-Analogons *all-trans*-1,4-Diphenyl-1,3-butadien (DPB) [180]. Die beobachtete Energieabhängigkeit der Fluoreszenzlebensdauern zeigt allenfalls charakteristische Merkmale unimolekularer Barrierenprozesse. Dies legt eine quantitative Analyse mittels statistischer reaktionsdynamischer Theorien nahe.

Amirav [177] unterzog die Energieabhängigkeit der aus den relativen Quantenausbeuten berechneten Geschwindigkeitskonstanten $k_{\text{nr}}(E)$ des nicht-strahlenden Prozesses von *trans*-Stilben einer quantitativen Analyse mittels des herkömmlichen RRK-Ausdrucks [181, 182]

$$k^{\text{RRK}}(E) = A \left[\frac{E - E_0}{E} \right]^{s-1}. \quad (3.7)$$

Unter Variation von drei Parametern wurde eine ausgezeichnete Anpassung an die experimentell bestimmten Geschwindigkeitskonstanten erzielt. Parameter der Anpassung waren die Barrierenenergie $E_0 = 900 \text{ cm}^{-1}$, die Anzahl effektiver Schwingungsfreiheitsgrade $s = 7,3$ und der Vorfaktor $A \approx 10^{11} \text{ s}^{-1}$, der die Geschwindigkeit des Austauschs von Energie zwischen den Schwingungsfreiheitsgraden beschreibt. Die starke Abweichung des Zahlenwerts für s von der

Gesamtzahl der Normalmoden wurde als Indiz für die Unangemessenheit der RRK-Theorie zur Beschreibung der beobachteten Energieabhängigkeit gedeutet [2].

Khundkar, Marcus und Zewail [183] führten eine quantitative Analyse der mikrokanonischen Geschwindigkeitskonstanten mittels des herkömmlichen RRKM-Ausdrucks (3.1) durch. Der Berechnung der Zustandsdichte $\rho(E)$ und der Zahl vibronischer Niveaus im Übergangszustand $W^\ddagger(E - E_0)$ wurden die von Warshel [145] nach der semiempirischen QCFF/PI-Methode berechneten Frequenzen zugrunde gelegt. Unter alleiniger Variation der Barrierenenergie E_0 waren die berechneten Geschwindigkeitskonstanten gegenüber den experimentell bestimmten um fast eine Größenordnung zu groß [183].

Felker und Zewail [140] führten diese Differenz auf das Vorliegen einer nicht-adiabatischen Reaktionsbarriere zurück. Sie unterzogen die experimentell bestimmten Geschwindigkeitskonstanten unter Benutzung der von Warshel [145] berechneten Frequenzen einer quantitativen Analyse mittels des modifizierten RRKM-Ausdrucks

$$k(E) = \frac{\int_0^{E-E_0} [1 - P(E^\ddagger)] \cdot \rho^\ddagger(E^\ddagger) dE^\ddagger}{h \cdot \rho(E)}. \quad (3.8)$$

Es wird dabei angenommen, dass die Moleküle entweder in einem diabatischen Reaktionsverlauf in der Kreuzungsregion die Potentialfläche wechseln oder über den repulsiven Teil des ursprünglichen Potentials wieder in den Ausgangszustand zurückgelangen. Um diesem Verhalten in der Kreuzungsregion Rechnung zu tragen, wurde der klassische RRKM-Ausdruck (3.1) um die Wahrscheinlichkeit

$$P(E^\ddagger) = \exp\left[-\frac{\pi\gamma}{2\hbar v}\right] \quad \text{mit} \quad \gamma = \frac{\Delta^2}{|F_2 - F_1|} \quad (3.9)$$

für das Wechseln der Potentialflächen gemäß der Landau-Zener-Stückelberg-Theorie [168, 184, 185] modifiziert. Dabei bezeichnet γ den nicht-adiabatischen Transmissionskoeffizienten, Δ den energetischen Abstand der beiden Potentialflächen am Ort der Kreuzung, F_1 und F_2 die Steigungen der Potentiale im Kreuzungspunkt und v die Geschwindigkeit, mit der sich das Molekül längs der Reaktionskoordinate durch die Kreuzungsregion bewegt. Die Geschwindigkeit v berechnet sich hierbei aus der reduzierten Masse μ der Reaktionskoordinate, der Barrierenhöhe E_0 und der Energie im Übergangszustand E^\ddagger zu

$$v = \left[\frac{\mu}{2(E - E_0 - E^\ddagger)} \right]^{-\frac{1}{2}}. \quad (3.10)$$

Unter Variation der zwei Parameter γ und E_0 wurde eine ausgezeichnete Anpassung an die experimentell bestimmten Geschwindigkeitskonstanten erzielt. Die Energiebarriere der Photoisomerisierung von *trans*-Stilben im S_1 -Zustand wurde dabei zu $E_0 = (1200 \pm 100) \text{ cm}^{-1}$ bestimmt [140]. Als Reaktionskoordinate wurde eine b_g -Normalmode mit einer Frequenz von $\sim 400 \text{ cm}^{-1}$ identifiziert, die Warshel als ethylenische Torsionsschwingung charakterisiert [145]. Negri und Orlandi [147] führten ebenfalls unter Annahme eines durch QCFF/PI-Rechnungen gestützten nicht-adiabatischen Mechanismus eine quantitative Analyse der experimentell bestimmten Geschwindigkeitskonstanten mittels des RRKM-Ausdrucks (3.8) durch. Zu diesem Zweck wurden erstmals die Frequenzen eines adiabatischen und eines auf die Überschneidung der $2A (=S_2)$ - mit der $1B (=S_1)$ -Potentialkurve zurückzuführenden nicht-adiabatischen Übergangszustands berechnet. Unter Benutzung beider Frequenzsätze für die Übergangszustände konnten sehr gute Anpassungen an die experimentell bestimmten mikrokanonischen Geschwindigkeitskonstanten erzielt werden. Die Annahme eines adiabatischen Übergangszustands lieferte eine Energiebarriere von $E_0 = 1250 \text{ cm}^{-1}$, die Annahme eines nicht-adiabatischen Übergangszustands eine Energiebarriere von $E_0 = 1200 \text{ cm}^{-1}$. Allerdings mussten im nicht-adiabatischen Fall für die Anpassung der Geschwindigkeitskonstanten aller Isotopomere unterschiedliche Transmissionkoeffizienten γ benutzt werden: Für *trans*-Stilben und sein Isotopomer *trans*-Stilben-d10 betrug der Wert des Transmissionkoeffizienten $\gamma = 1,2 \text{ cm}^{-1} \text{ rad}$, für *trans*-Stilben-d2 und *trans*-Stilben-d12 $\gamma = 1,6 \text{ cm}^{-1} \text{ rad}$. Dennoch wurde dem nicht-adiabatischen Modell der Vorzug gegeben, da es einerseits die kontraintuitive Reihenfolge (3.5) richtig wiedergab, andererseits eine Erklärung ermöglichte für die oben unter Punkt (3) erläuterte Anomalie der thermischen Geschwindigkeitskonstanten $k(T)$ von *trans*-Stilben [147].

Troe und Weitzel [162] bevorzugten auf der Grundlage semiempirischer MNDO-CI-Rechnungen einen adiabatischen Photoisomerisierungsmechanismus. Die Energiebarriere im niedrigsten Singulettzustand 1^1B wird in diesem Modell auf die Veränderung der Konfigurationswechselwirkung (CI, configuration interaction) zurückgeführt. Die unter stoßfreien Bedingungen im Molekularstrahl und in der Gasphase ermittelten Geschwindigkeitskonstanten des strahlungslosen Prozesses ließen sich sehr gut mittels sog. optimierter RRKM-Anpassungen wiedergeben [139]. Freie Parameter solcher optimierter RRKM-Anpassungen sind die Barrierenenergie E_0 und der Skalierungsfaktor F , mit dem die in Gl. (3.1) und (3.4) einfließenden Schwingungsfrequenzen des Übergangszustands skaliert werden. Dabei werden bevorzugt die Frequenzen derjenigen Eduktmoden skaliert, die visuell auf eine die Reaktionskoordinate unterstützende Funktion schlie-

ßen lassen. Die von Troe [139] mit $F = 1,2$ bestimmte Energiebarriere der Photoisomerisierung von *trans*-Stilben beträgt $E_0 = (1300 \pm 50) \text{ cm}^{-1}$. Der Anpassung wurde der Frequenzsatz von Warshel [145] zugrunde gelegt, die b_u -Normalmode mit einer Frequenz von 88 cm^{-1} , die Warshel als ethylenische Deformationsschwingung charakterisiert, wurde als Reaktionskoordinate identifiziert.

Die oben zitierte Arbeit von Schroeder, Steinel und Troe [2] zielte darauf ab, durch Beseitigung des Skalierungsfaktors F die Einfachheit und logische Klarheit einer herkömmlichen RRKM-Analyse mit nur einem freien Parameter, der Barrierenenergie E_0 , zu gewinnen.

Jüngst richteten sich theoretische Bemühungen auf die Beseitigung jeglicher Parameter aus der quantitativen Analyse der experimentell bestimmten mikrokanonischen Geschwindigkeitskonstanten von *trans*-Stilben [144]. Hierzu wurden die Barrierenenergien aller Isotopomere mit der SA-5-CAS(14/12)-Methode und unter Berücksichtigung entsprechender Nullpunktsenergiekorrekturen mit der SA-2-CAS(2/2)-Methode berechnet. Zusätzlich wurden mit der letztgenannten Methode die Übergangszustandsfrequenzen des S_1 -Zustands bestimmt. Die unter Verwendung dieser berechneten Molekülgrößen mit dem herkömmlichen RRKM-Ausdruck (3.1) ermittelten Geschwindigkeitskonstanten der Isotopomere zeigten zwar die richtige Reihenfolge (3.5), waren jedoch um etwa eine Größenordnung zu groß. Diese Diskrepanz wurde auf unvollständige intramolekulare Schwingungsenergieumverteilung (IVR, intramolecular vibrational energy redistribution) zurückgeführt. Gemäß der LRMT-Methode (local random matrix theory) wurden für alle Isotopomere sog. IVR-Barrieren ($1275\text{--}1325 \text{ cm}^{-1}$ für *trans*-Stilben) berechnet, deren Berücksichtigung eine mäßige, wenn auch der Größenordnung nach zutreffende Beschreibung der experimentell bestimmten Geschwindigkeitskonstanten ermöglichte.

3.2.1 Herleitung des herkömmlichen RRKM-Ausdrucks

Die Interpretation der in dieser Arbeit und in der Arbeit von Mingareev [3] experimentell bestimmten mikrokanonischen Geschwindigkeitskonstanten von *trans*-Stilben-d10 und *trans*-Stilben-d12 macht m. E. die Behandlung der theoretischen Grundlagen des herkömmlichen RRKM-Ausdrucks (3.1) in angemessener

Ausführlichkeit erforderlich. Im Folgenden soll deshalb der exakte Ausdruck für die mikrokanonische Geschwindigkeitskonstante einer unimolekularen Reaktion

$$k(E,t) = \frac{\frac{dN(t)}{dt}}{N(t)} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} {}^{6N-12} d\mu \left\{ f(\mu) \delta[H(\mu) - E] \delta[T(\mu) - t] \right\}}{\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} {}^{6N-12} d\mu \left\{ f(\mu) \delta[H(\mu) - E] S[T(\mu) - t] \right\}} \quad (3.11)$$

unter Zugrundelegung der klassischen Theorie des μ -Phasenraums (Molekül-Phasenraum) hergeleitet werden. Anschließend wird Gl. (3.11) gemäß den beiden zentralen Annahmen der RRKM-Theorie, der Ergodizitätsannahme und der Annahme des Übergangszustands, modifiziert und schließlich korrespondenzmäßig der Übergang zum herkömmlichen RRKM-Ausdruck vollzogen. Die Darstellung folgt im Wesentlichen der Behandlung der RRKM-Theorie in „Theory of Unimolecular and Recombination Reactions“ von Gilbert und Smith [186].

Folgende Erläuterungen seien zum Verständnis von Gl. (3.11) und der folgenden Herleitung vorausgeschickt. Unimolekulare Reaktionen werden makroskopisch-kinetisch durch die gewöhnliche Differentialgleichung $\frac{dN(t)}{dt} = k \cdot N(t)$ beschrieben. Gemäß der kinetischen Gastheorie für den Ortsraum werden den Ausdrücken „ $\frac{dN}{dt}$ “ und „ $N(t)$ “ im μ -Raum [187] gültige Ausdrücke zugewiesen. Dabei bezeichnet $\frac{dN(t)}{dt}$ die Anzahl der Trajektorien, die pro infinitesimaler Zeiteinheit dt irreversibel ins Produktgebiet eintreten. $N(t)$ bezeichnet die Restpopulation im Eduktgebiet. Das Differential der Integrationsvariablen $d\mu$ steht abkürzend für das infinitesimale μ -Phasenraumvolumen $d\mu = d\mathbf{p} d\mathbf{q} = d\mathbf{p}_u d\mathbf{u} dp_s ds$. Die Koordinaten des Molekül-Phasenraums werden dabei einerseits in die Reaktions-Ortskoordinate s und die mit ihr konjugierte Reaktions-Impulskoordinate p_s , andererseits in die übrigen Orts- und Impulskoordinaten \mathbf{u} bzw. \mathbf{p}_u separiert. $f(\mu)$ bezeichnet die die Verteilung des mikrokanonischen Ensembles im μ -Phasenraum wiedergebende Verteilungsfunktion. $\delta[H(\mu) - E]$ ist die Deltafunktion, die definiert ist gemäß

$$\delta[H(\mu) - E] = \begin{cases} \infty & \text{falls } H(\mu) = E \\ 0 & \text{falls } H(\mu) \neq E. \end{cases} \quad (3.12)$$

$S[T(\mu) - t]$ ist die Heaviside-Sprungfunktion, die folgende Bedeutung hat

$$S[T(\mu) - t] = \begin{cases} 0 & \text{falls } T(\mu) < t \\ 1 & \text{falls } T(\mu) \geq t. \end{cases} \quad (3.13)$$

$H(\mu)$ ist die über den Phasenraum definierte Hamiltonfunktion, E die Gesamtenergie des Moleküls.

Es wird zunächst die Zahl der Trajektorien dN mit der Geschwindigkeit $v_s = \frac{p_s}{m}$ in Richtung der Reaktionskoordinate $s (= z)$ bestimmt, die durch die Fläche $d\mathbf{p}_u d\mathbf{u} dp_s (= dx dy)$ bei $s = s_T$ ins Produktgebiet treten

$$dN = \frac{dN}{dV} dV = \frac{dN}{dV} dx dy v_z dt \quad (3.14)$$

$$= \frac{N \delta[H(\mu) - E] d\mathbf{p}_u d\mathbf{u} dp_s \frac{p_s}{m} dt}{\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} d\mathbf{p}_u d\mathbf{u} dp_s ds \delta[H(\mu) - E]} \quad (3.15)$$

Mithin folgt für $k(E, t)$

$$k(E, t) = \frac{\frac{dN}{dt}}{N(t)} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} \delta[H(\mu) - E] d\mathbf{p}_u d\mathbf{u} dp_s \frac{p_s}{m}}{\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} d\mathbf{p}_u d\mathbf{u} dp_s ds \delta[H(\mu) - E]} \quad (3.16)$$

Durch Einführung der charakteristischen Funktion χ werden lediglich die Trajektorien berücksichtigt, die sich bei $t = 0$ im Eduktgebiet befanden:

$$\chi(s = s_T) = \begin{cases} 1 & \text{falls Trajektorie bei } t = 0 \text{ im Eduktgebiet} \\ 0 & \text{falls Trajektorie bei } t = 0 \text{ im Produktgebiet.} \end{cases} \quad (3.17)$$

Durch Einführung der Heaviside-Sprungfunktion $S(p_s)$ werden weiterhin nur die Trajektorien berücksichtigt, die die kritische Fläche $s = s_T$ von der Eduktseite in Produkttrichtung durchqueren:

$$S(p_s) = \begin{cases} 0 & \text{falls } p_s < 0 \\ 1 & \text{falls } p_s \geq 0. \end{cases} \quad (3.18)$$

Somit berücksichtigt die erste Zeile von Gl. (3.19) den Trajektorienfluss durch die Fläche $s = s_T$ implizit, die zweite Zeile explizit. Die dritte Zeile trägt dem

Sachverhalt Rechnung, dass $N(t)$ die im Eduktgebiet verbleibende Restpopulation bezeichnet

$$\begin{aligned}
& k(E,t) \\
&= \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} 6^{N-14} \int_{-\infty}^{+\infty} d\mathbf{p}_u d\mathbf{u} dp_s \frac{p_s}{m} \delta[H(\mu) - E] \chi(s = s_T) S(p_s)}{\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} 6^{N-14} \int_{-\infty}^{+\infty} d\mathbf{p}_u d\mathbf{u} dp_s ds \delta[H(\mu) - E]} \\
&= \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} 6^{N-14} \int_{-\infty}^{+\infty} d\mathbf{p}_u d\mathbf{u} dp_s \frac{p_s}{m} \delta[H(\mu) - E] \chi(s) S(p_s) \delta(s - s_T) ds}{\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} 6^{N-14} \int_{-\infty}^{+\infty} d\mathbf{p}_u d\mathbf{u} dp_s ds \delta[H(\mu) - E]} \\
&= \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} 6^{N-14} \int_{-\infty}^{+\infty} d\mathbf{p}_u d\mathbf{u} dp_s \frac{p_s}{m} \delta[H(\mu) - E] \chi(s) S(p_s) \delta(s - s_T) ds}{\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} 6^{N-14} \int_{-\infty}^{+\infty} d\mathbf{p}_u d\mathbf{u} dp_s ds \delta[H(\mu) - E] S[T(\mu) - t]} .
\end{aligned} \tag{3.19}$$

Gl. (3.19) lässt sich ebenfalls in folgender Gestalt schreiben

$$\begin{aligned}
& k(E,t) \\
&= \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} 6^{N-14} \int_{-\infty}^{+\infty} d\mathbf{p}_u d\mathbf{u} \int_{-\infty}^{+\infty} dp_s \frac{p_s}{m} \int_{-\infty}^{+\infty} ds \left\{ \delta(s - s_T) \delta[H(\mu) - E] S(p_s) \chi(\mu,t) \right\}}{\int_{-\infty}^{+\infty} 6^{N-12} \int_{-\infty}^{+\infty} d\mu \left\{ \delta[H(\mu) - E] S[T(\mu) - t] \right\}} .
\end{aligned}$$

Die Verteilungsfunktion $f(\mu)$ der Gl. (3.11) ist in den obigen Gleichungen nicht mehr enthalten, da der Wert der Verteilungsfunktion für eine mikrokanonische Gleichgewichtspopulation konstant ist und sich durch Auftreten in Zähler wie in Nenner aus den Gleichungen herauskürzt.

Es ist unmittelbar einsichtig, dass unter Annahme schwacher Ergodizität [186] die mikrokanonische Geschwindigkeitskonstante $k(E)$ zeitunabhängig ist und

mithin willkürlich und repräsentativ der Wert bei $t=0$ berechnet werden kann. Im Nenner verschwindet $S[T(\mu) - t]$ wegen $S[T(\mu) - t] = 1$ bei $t=0$.

$$k(E) = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \cdots \int_{-\infty}^{+\infty} d\mathbf{p}_u d\mathbf{u} \int_{-\infty}^{+\infty} dp_s \frac{p_s}{m} \int_{-\infty}^{+\infty} ds \left\{ \delta(s - s_T) \delta[H(\mu) - E] S(p_s) \chi(\mu, t=0) \right\}}{\int_{-\infty}^{+\infty} \cdots \int_{-\infty}^{+\infty} d\mu \left\{ \delta[H(\mu) - E] \right\}}. \quad (3.20)$$

Die Reaktionskoordinate $s = s_T$ erhält nun den Wert am Ort der Reaktionsbarriere E_0 . Wegen der Beziehung $\int_{-\infty}^{+\infty} f(x) \delta(x - b) dx = f(b)$ für eine beliebige Funktion $f(x)$ folgt aus Gl. (3.20):

$$k(E) = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \cdots \int_{-\infty}^{+\infty} d\mathbf{p}_u d\mathbf{u} \int_{-\infty}^{+\infty} dp_s \left\{ \frac{p_s}{m} \delta[H(\mathbf{p}_u, \mathbf{u}, p_s, s = s_T) - E] S(p_s) \chi(\mathbf{p}_u, \mathbf{u}, p_s, s = s_T) \right\}}{\int_{-\infty}^{+\infty} \cdots \int_{-\infty}^{+\infty} d\mu \left\{ \delta[H(\mu) - E] \right\}}. \quad (3.21)$$

Dem Verhalten von $S(p_s)$ gemäß Gl. (3.18) kann durch Wahl der Grenzen der Integration über p_s Rechnung getragen werden.

Zudem folgt mit der Annahme des Übergangszustands $\chi(\mathbf{p}_u, \mathbf{u}, p_s, s = s_T, t=0) = 1$

$$k(E) = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \cdots \int_{-\infty}^{+\infty} d\mathbf{p}_u d\mathbf{u} \int_0^{+\infty} dp_s \left\{ \frac{p_s}{m} \delta[H(\mathbf{p}_u, \mathbf{u}, p_s, s = s_T) - E] \right\}}{\int_{-\infty}^{+\infty} \cdots \int_{-\infty}^{+\infty} d\mu \left\{ \delta[H(\mu) - E] \right\}}. \quad (3.22)$$

Die Hamiltonfunktion an einem beliebigen Ort der Reaktionskoordinate s setzt sich unter Vernachlässigung der Krümmung der Reaktionskoordinate wie folgt zusammen

$$H(\mathbf{p}_u, \mathbf{u}, p_s, s) = \frac{p_s^2}{2m} + V(s, \mathbf{u} = 0) + T(\mathbf{p}_u, \mathbf{u}) + V'(\mathbf{u}; s). \quad (3.23)$$

$\frac{p_s^2}{2m}$ bezeichnet die kinetische Energie in der Reaktionskoordinate, $T(\mathbf{p}_u, \mathbf{u})$ die kinetische Energie in allen anderen Freiheitsgraden. $V(s, \mathbf{u} = 0)$ ist die potentielle

Energie entlang der Reaktionskoordinate, $V'(\mathbf{u}; s)$ die potentielle Energie entlang aller anderen Freiheitsgrade unter parametrischer Variation des Wertes für die Reaktionskoordinate s .

Mit $H_u(\mathbf{p}_u, \mathbf{u}; s) = T(\mathbf{p}_u, \mathbf{u}) + V'(\mathbf{u}; s)$ und $V(s_T, \mathbf{u} = 0) = E_0$ folgt für $H(\mathbf{p}_u, \mathbf{u}, p_s, s)$ an der Stelle $s = s_T$

$$H(\mathbf{p}_u, \mathbf{u}, p_s, s = s_T) = \frac{p_s^2}{2m} + E_0 + H_u(\mathbf{p}_u, \mathbf{u}; s = s_T). \quad (3.24)$$

Der Ausdruck für $H(\mathbf{p}_u, \mathbf{u}, p_s, s = s_T)$ aus Gl. (3.24) wird in Gl. (3.22) substituiert. Darüber hinaus wird $E_s = \frac{p_s^2}{2m}$ substituiert, die Integrationsvariable dp_s gegen $dE_s = \frac{p_s}{m} dp_s$ ersetzt und die Integrationsreihenfolge vertauscht. Es folgt

$$k(E) = \frac{\int_0^{E-E_0} dE_s \left\{ \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} d\mathbf{p}_u d\mathbf{u} \delta[H_u(\mathbf{p}_u, \mathbf{u}; s = s_T) - (E - E_0 - E_s)] \right\}}{\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} d\mu \left\{ \delta[H(\mu) - E] \right\}}. \quad (3.25)$$

Korrespondenzmäßig kann gezeigt werden, dass für die Zustandsdichte $\rho(E)$ gilt

$$\rho(E) = \frac{1}{h^{3N-6}} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} d\mathbf{p} d\mathbf{q} \delta(H - E). \quad (3.26)$$

Nach Anwendung von Gl. (3.26) sowohl auf den Zähler als auch auf den Nenner von Gl. (3.25) folgt

$$k(E) = \frac{\int_0^{E-E_0} \rho^\ddagger(E - E_0 - E_s) dE_s}{h \cdot \rho(E)}. \quad (3.27)$$

Nach Ersetzung von $(E - E_0 - E_s)$ durch E^\ddagger und des Differential der Integrationsvariablen dE_s durch dE^\ddagger erhält man schließlich den herkömmlichen RRKM-Ausdruck:

$$k(E) = \frac{\int_0^{E-E_0} \rho^\ddagger(E^\ddagger) dE^\ddagger}{h \cdot \rho(E)}. \quad (3.28)$$

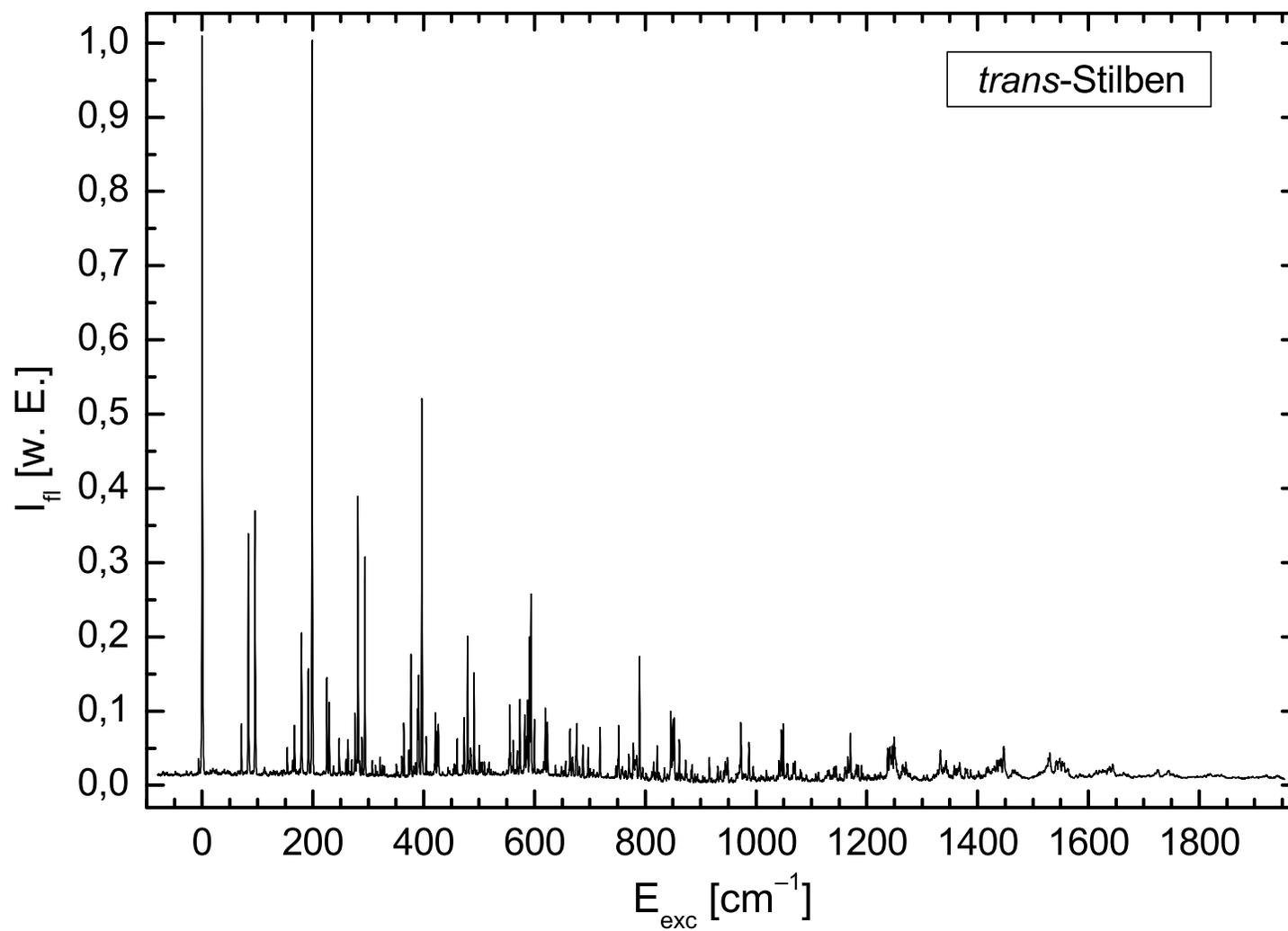
3.3 Fluoreszenzanregungsspektrum von *trans*-Stilben

Das bei gepulster Düse mit dem Nanosekunden-Lasersystem im Wellenlängenbereich 293–311 nm bestimmte Fluoreszenzanregungsspektrum von *trans*-Stilben gibt Abbildung 3.3 wieder.

Das Gesamtspektrum besteht aus zehn etwa gleich langen ($\sim 200 \text{ cm}^{-1}$), sich überlappenden Teilspektren. Die Expansionsbedingungen bei der Aufnahme aller Teilspektren waren die gleichen. Als Trägergas wurde Helium verwendet. Der Stagnationsdruck betrug $p_0 = 4,0 \text{ bar}$, der Hintergrunddruck $p_b \approx 2 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$. Die Temperatur im Substanzrohr betrug $T_{\text{SR}} = 104\text{--}109 \text{ }^\circ\text{C}$, die Temperatur des Metallblocks an der Düsenmündung $T_{\text{MB}} = 148\text{--}158 \text{ }^\circ\text{C}$. Die Düsenöffnung hatte einen Durchmesser von $100 \mu\text{m}$. Die Düse wurde der Repetitionsrate des Nanosekunden-Pumplasers entsprechend mit 10 Hz und bei einer Düsenöffnungszeit von $900 \mu\text{s}$ betrieben. Der Düsenabstand x_K des Kreuzungspunkts der Laserstrahlung mit dem Molekularstrahl betrug etwa 10 mm, der reduzierte Abstand $\frac{x_K}{d}$ mithin ungefähr 100. Für eine Temperatur von $110 \text{ }^\circ\text{C}$ und einen Durchmesser der Düsenöffnung von $100 \mu\text{m}$ berechnet sich mit den Gleichungen (1.39) und (1.40) die maximale Mach-Zahl M_∞ zu etwa 30, was einem reduzierten Abstand von $\frac{x_Q}{d} \approx 29$ entspricht. Mithin erfolgte bei gepulstem Düsenbetrieb wegen $x_K > x_Q$ die Anregung der *trans*-Stilben-Moleküle im stoßfreien Bereich der Überschallexpansion.

Die auf Vakuumbedingungen korrigierte, absolute Energie des 0_0^0 -Übergangs wurde zu $E(0_0^0) = (32234,8 \pm 0,8) \text{ cm}^{-1}$ ermittelt und stimmt sehr gut mit dem Wert $E(0_0^0) = (32234,744 \pm 0,002) \text{ cm}^{-1}$ der maßgeblichen hochauflösenden spektroskopischen Untersuchung von Pratt [68] überein. Die Anregungsenergie E_{exc} wird in allen Abbildungen dieses Abschnitts relativ zur Energie des 0_0^0 -Übergangs in $[\text{cm}^{-1}]$ angegeben

$$E_{\text{exc}} = h \nu_{\text{Laser}} - E(0_0^0). \quad (3.29)$$

Abbildung 3.3: Fluoreszenzanregungsspektrum von *trans*-Stilben

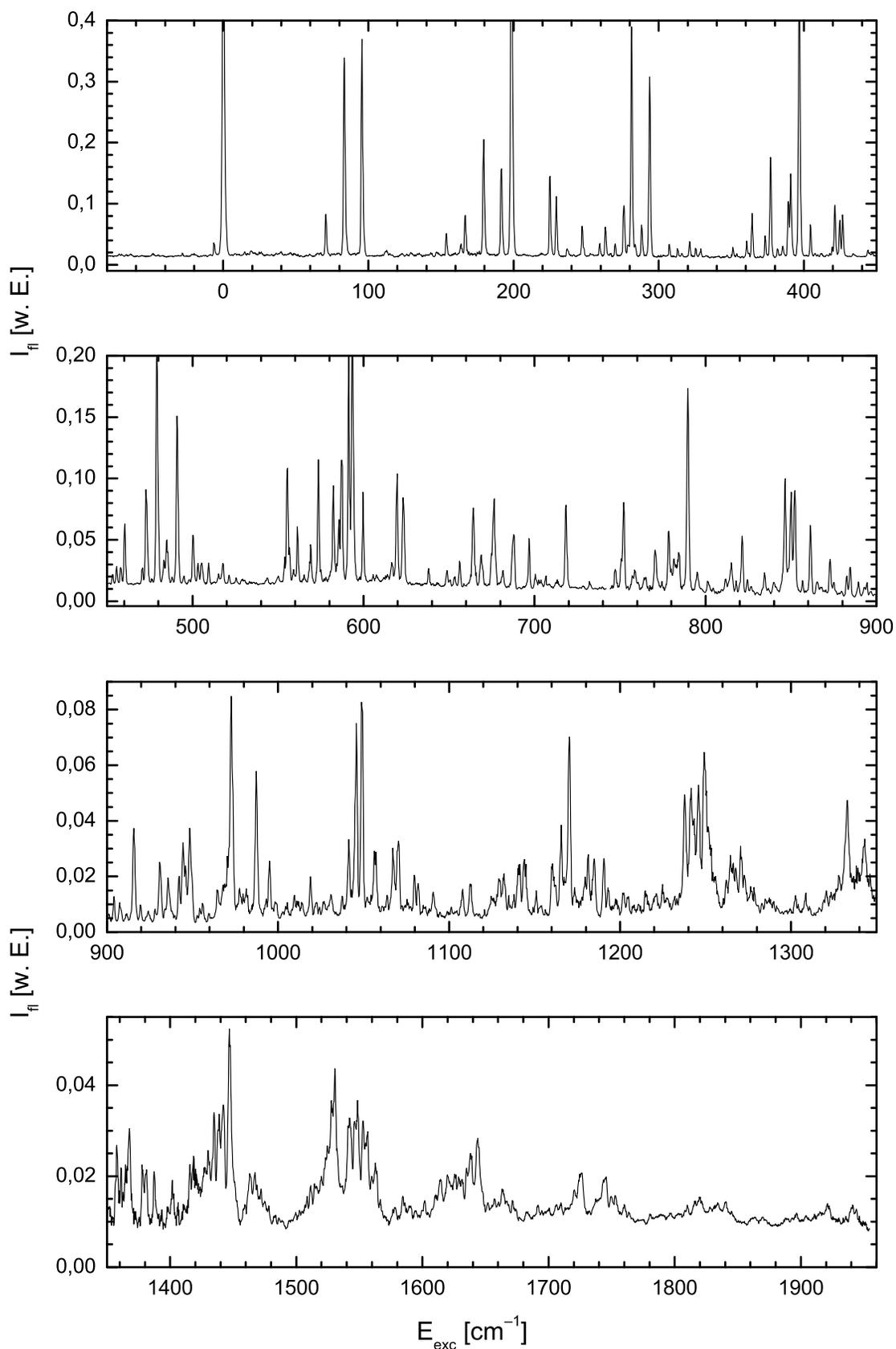


Abbildung 3.4: Fluoreszenzanregungsspektrum von *trans*-Stilben (aufgeteilt)

Die Zuordnung der vibronischen Übergänge des FA-Spektrums von *trans*-Stilben ist in mehrfacher Hinsicht nicht unproblematisch. Die Schwierigkeiten der Zuordnung betreffen folgende Aspekte:

- (1) Seit jeher besteht Unsicherheit über die Symmetrie der Gleichgewichtskonformation des S_0 -Zustands unter Überschallexpansionsbedingungen. Dieser Punkt ist zentral, da die Symmetrie der S_0 -Kernkonfiguration unter Berücksichtigung der einschlägigen Symmetrierauswahlregeln die Anzahl und Intensität der erlaubten vibronischen Übergänge bestimmt. In der Mehrzahl der Veröffentlichungen [68, 85, 141, 141, 151–153, 188] wird aufgrund sowohl experimenteller als auch quantenchemischer Evidenz der C_{2h} -Punktgruppensymmetrie der Vorzug gegeben. Daneben allerdings findet sich auch experimentelle und theoretische Evidenz für C_i -Punktgruppensymmetrie [189] und C_2 -Punktgruppensymmetrie [88, 151, 162, 174, 190–193].
- (2) Das Zutrauen in die Verlässlichkeit einer Zuordnung hängt in starkem Maße von der Verfügbarkeit quantenchemisch berechneter S_1 -Schwingungsfrequenzen ab, die die Zuordnung stützen. Bis 1989 war der einzige verfügbare Frequenzsatz für die S_1 -Normalmoden von *trans*-Stilben der nach der semiempirischen QCFF/PI-Methode berechnete von Warshel [145]. So stützen sich beispielsweise die Zuordnungen von Syage [151], Spangler [152] und Lienau [85] einesteils auf diesen Frequenzsatz, anderenteils auf einen Vergleich mit dem FA-Spektrum von Styrol, der Analyse des Deuterierungseffekts auf die Frequenzen der vibronischen Übergänge, dem Vergleich mit der vergleichsweise zuverlässigen Zuordnung des S_0 -Zustands von *trans*-Stilben [151] oder der Analyse von Fluoreszenzdispersionsspektren [152].
- (3) Eine verlässliche Zuordnung der S_1 -Schwingungsfrequenzen macht die Identifikation sog. heißer Banden, d. h. von Übergängen, die aus thermisch besetzten Schwingungsniveaus des S_0 -Zustands erfolgen, erforderlich.
- (4) Kommerziell erhältliches *trans*-Stilben ist mit 2-Phenylindolen verunreinigt [4, 5, 85]. Eine Zuordnung vibronischer Übergänge geringer Intensität sollte diesem Sachverhalt Rechnung tragen.

Seit der ersten fluoreszenzspektroskopischen Untersuchung von *trans*-Stilben in einer Überschallexpansion 1982 durch Zewail [73] hatten zahlreiche Arbeiten eine detaillierte Zuordnung der vibronischen Übergänge des FA-Spektrums zum

Gegenstand [85, 141, 150–153]. Fünf der detailliertesten Zuordnungen werden in Tabelle 3.1 wiedergegeben. Die häufig zitierte Zuordnung von Urano [153] ließ sich nicht leicht in eine tabellarische Form der nachstehenden Art bringen und ist somit in Tabelle 3.1 nicht enthalten.

Die Zuordnungen von Zwier [150] und Syage [151] beruhen grobenteils auf einfacher Mustererkennung der aus dem FA-Spektrum bestimmten Frequenzdifferenzen. Diese empirischen Beziehungen waren eine wertvolle Hilfe bei der Durchführung der Zuordnung dieser Arbeit. Die Übergänge, die in der Zuordnung von Syage [151] eine Modennummer tragen (ν_{36} , ν_{37} , ν_{25} , ν_{35} , ν_{24} , ν_{23} , ν_{22}), wurden unter Berücksichtigung des Frequenzsatzes von Warshel zugeordnet. In eckigen Klammern finden sich zudem im Fall benzol-ähnlicher Moden die entsprechenden Modennummern von Benzol.

Die Zuordnung Spanglers [152] orientierte sich ebenfalls an den S_1 -Frequenzen Warshels und hat den Vorzug, alle beobachteten vibronischen Übergänge mit einer Intensität $> 1\%$ des elektronischen Übergangs bei Anregungsenergien $< 400\text{ cm}^{-1}$ lediglich auf drei Normalmoden ($\nu_{25} = 197,8\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{36} = 34,8\text{ cm}^{-1}$ und $\nu_{37} = 47,7\text{ cm}^{-1}$) zurückzuführen.

Die Zuordnung Lienaus [85] fußt für Anregungsenergien $< 400\text{ cm}^{-1}$ auf der Analyse Spanglers [152], erweitert diese aber bis zu Anregungsenergien $> 600\text{ cm}^{-1}$ unter zusätzlicher Berücksichtigung der Normalmoden 23, 24, 47, 48 und 72.

Eine von allen vorhergehenden Zuordnungen abweichende Interpretation des FA-Spektrums von *trans*-Stilben geben Chiang und Laane [141]. Abbildung 3.5 gibt den Vergleich des FA-Spektrums dieser Arbeit mit dem von Chiang und Laane wieder. Augenfällig ist die hohe Zahl vibronischer Übergänge, die im FA-Spektrum dieser Arbeit überhaupt nicht oder nur mit geringer Intensität zu beobachten sind. Dies kann auf schlechtere Expansionsbedingungen zurückgeführt werden, die eine erhöhte Intensität der von der Torsionsnormalmode 37 herrührenden heißen Banden zur Folge haben. Die Zuordnung hat die experimentellen Untersuchungen von Syage [151], Spangler [152] und Urano [188], die Analyse von Fluoreszenzdispersionsspektren und die Simulation von Torsionspotentialen für die Normalmoden 37, 35 und 48 im S_0 - und S_1 -Zustand zur Grundlage. Die bemerkenswerteste Abweichung der Zuordnung von Chiang und Laane von allen vorhergehenden besteht in der Zuordnung des intensivsten vibronischen Übergangs bei 198 cm^{-1} als 1. Oberton der ethylenischen Torsionsnormalmode 35. Die Torsionspotentialsimulation für diese Normalmode lieferte eine Energiebarriere im S_1 -Zustand von $E_0 = 1250\text{ cm}^{-1}$, die in guter Übereinstimmung mit der aus Fluoreszenzlebensdauermessungen bestimmten Energiebarriere von 1200 cm^{-1} [151] steht. Zudem ist zu beachten, dass die Torsionsmoden 37 und 48 im Rahmen der zweidimensionalen Torsionspotentialsimulationen

Zwier1983			Syage1984		Spangler1987		Lienau1991		Chiang1994		Diese Arbeit				
E_{exc}^1 Int. ^{2,3}	Zuord.		E_{exc}^1 Int. ²	Zuord.	E_{exc}^1 Int. ²	Zuord.	E_{exc}^1 Int. ^{2,4}	Zuord.	E_{exc}^1 Int. ²	Zuord.	E_{exc}^1 Int. ²	Zuord.			
—	—	—	—	—	—	—	—	—	214	4	—	—			
—	—	—	218,5	1,2	—	—	217	w	36 ₀ ¹ 37 ₁ ⁴	218	19	35 ₀ ² 37 ₂ ⁴			
—	—	—	224,6	10,5	198+(26) FR	—	223	—	—	218	19	48 ₀ ⁴ , 36 ₀ ⁵ 37 ₅ ⁰			
228	w	228	228,6	6,1	ν_{35} ? FR	217	—	36 ₀ ¹ 37 ₁ ⁴ ?	—	224	57	35 ₀ ² 37 ₂ ⁴			
—	—	—	236,7	4,0	198+(39)	227	1,6	37 ₁ ² ?	226	m	48 ₀ ² ?, 25 ₀ ¹ 36 ₀ ¹ 37 ₁ ¹	228	31	36 ₀ ¹ 37 ₁ ⁴ 48 ₂ ² , 36 ₀ ⁵ 37 ₃ ⁰	
—	—	—	246,4	2,2	3×83	236	—	25 ₀ ¹ 37 ₁ ¹	237	s	25 ₀ ¹ 37 ₁ ¹	236	39	35 ₀ ² 36 ₀ ¹ 37 ₀ ³	
—	—	—	—	—	—	245	0,5	—	248	vw	36 ₀ ³ 37 ₀ ⁰	247	16	35 ₀ ² 36 ₀ ¹ 37 ₀ ¹	
—	—	—	—	—	—	254	0,2	—	—	—	—	256	10	36 ₀ ² 37 ₄ ⁴ 48 ₀ ²	
—	—	—	—	—	—	257	0,2	—	—	—	—	259	13	35 ₀ ² 37 ₂ ⁴	
—	—	—	262,7	2,3	2×83+95	262	0,6	36 ₀ ² 37 ₀ ⁴	—	—	—	263	24	36 ₀ ³ 37 ₂ ²	
—	—	—	—	—	—	269	0,2	—	—	—	—	269	8	36 ₀ ³ 37 ₃ ⁴ 48 ₂ ²	
274	w	2×95+82	274,8	4,8	2×95+83	275	1,5	36 ₀ ¹ 37 ₀ ⁵	274	w	36 ₀ ¹ 37 ₀ ⁵	275	39	36 ₀ ³ 37 ₀ ⁴ 48 ₀ ²	
278	s	197+82	280,3	30	ν_{24} [ν_{96}], 198+83	280	9,0	25 ₀ ¹ 36 ₀ ¹ 37 ₀ ¹	281	s	24 ₀ ¹ , 25 ₀ ¹ 36 ₀ ¹ 37 ₀ ¹	280	88	24 ₀ ¹ , 36 ₀ ² 36 ₀ ¹ 37 ₀ ³	
285	vw	3×95	286,8	2,7	3×95	286	0,7	37 ₀ ⁶	—	—	—	287	20	36 ₀ ³ 37 ₃ ⁴ 48 ₀ ²	
291	s	197+95	292,4	25	198+95	292	7,4	25 ₀ ¹ 37 ₀ ²	293	s	25 ₀ ¹ 37 ₀ ²	293	85	35 ₀ ² 36 ₀ ²	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	297	4	35 ₀ ² 36 ₀ ³ 37 ₄ ⁵	
—	—	—	—	—	—	301	0,1	—	—	—	—	302	11	36 ₀ ⁴ 48 ₂ ²	
—	—	—	—	—	—	305	—	25 ₀ ¹ 36 ₀ ² 37 ₁ ¹	—	—	—	306	20	35 ₀ ¹ 37 ₂ ⁴ 48 ₂ ²	
—	—	—	—	—	—	310	0,1	—	—	—	—	312	4	35 ₀ ² 36 ₀ ³ 37 ₀ ⁰	
—	—	—	—	—	—	313	0,2	—	—	—	—	315	13	35 ₀ ¹ 36 ₀ ⁴ 37 ₂ ²	
—	—	—	319,5	2,8	(26)+198+95	318	—	25 ₀ ¹ 36 ₀ ¹ 37 ₁ ²	320	m	25 ₀ ¹ 36 ₀ ¹ 37 ₁ ²	320	42	35 ₀ ² 36 ₀ ² 37 ₂ ²	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	327	13	48 ₀ ⁶ , 35 ₀ ¹ 36 ₀ ⁴ 37 ₂ ²	
—	—	—	331,6	2,6	(39)+198+95	330	—	25 ₀ ¹ 37 ₁ ² ?	332	m	25 ₀ ¹ 37 ₁ ³	332	32	35 ₀ ² 36 ₀ ³ 37 ₀ ⁰	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	340	5	35 ₀ ² 36 ₀ ³ 37 ₁ ⁰	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	350	9	36 ₀ ³ 37 ₃ ⁴ 48 ₀ ²	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	352	9	36 ₀ ³ 37 ₃ ⁴ 48 ₀ ²	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	356	7	36 ₀ ⁶ 37 ₄ ⁴ , 35 ₀ ² 36 ₀ ¹ 48 ₀ ³	
—	—	—	—	—	—	359	0,2	36 ₀ ² 37 ₀ ⁶ ?	358	vw	36 ₀ ² 37 ₀ ⁶	360	17	35 ₀ ² 37 ₄ ⁴ 48 ₀ ²	
361	w	197+2×82	363,0	4,4	2×83+198	362	1,0	25 ₀ ¹ 36 ₀ ² 37 ₀ ²	364	w	25 ₀ ¹ 36 ₀ ² 37 ₀ ²	363	48	35 ₀ ² 36 ₀ ² 37 ₄ ⁴	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	368	7	35 ₀ ² 36 ₀ ³ 37 ₃ ²	
—	—	—	—	—	—	371	0,4	36 ₀ ¹ 37 ₀ ⁷ ?	—	—	—	372	31	36 ₀ ³ 37 ₀ ⁴ 48 ₀ ²	
374	m	197+82+95	376,0	14	83+95+198	375	3,4	25 ₀ ¹ 36 ₀ ¹ 37 ₀ ³	377	s	25 ₀ ¹ 36 ₀ ¹ 37 ₀ ³	376	87	36 ₀ ³ 37 ₄ ⁴ 48 ₀ ²	
—	—	—	—	—	—	383	0,1	37 ₀ ⁸	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	386	1,3	25 ₀ ² He?	—	—	—	384	13	36 ₀ ² 37 ₀ ⁴ 48 ₀ ⁴	
386	m	197+2×95	389,3	sh	2×95+198	388	2,9	25 ₀ ¹ 37 ₀ ⁴	389	s	25 ₀ ¹ 37 ₀ ⁴	389	83	25 ₀ ² 36 ₀ ⁰	
—	—	—	389,8	13	oop fund.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
394	vs	2×197	396,0	4,7	2×198 FR	394	10	25 ₀ ²	396	vs	25 ₀ ²	396	115	35 ₀ ⁴	
—	—	—	403,4	4,7	oop fund. FR	402	w	72 ₀ [?]	402	w	72 ₀ [?]	403	59	25 ₀ ¹ 36 ₀ ² 48 ₀ ²	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	411	22	25 ₀ ¹ 36 ₀ ³ 37 ₃ ²	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	415	35	25 ₀ ¹ 36 ₀ ⁴ 37 ₂ ²	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	418	67	36 ₀ ³ 37 ₀ ⁴ 48 ₀ ²	
—	—	—	420,2	6,8	(26)+2×198	—	—	—	419	w	25 ₀ ² 36 ₀ ¹ 37 ₁ ⁰	420	75	35 ₀ ² 37 ₄ ⁴	

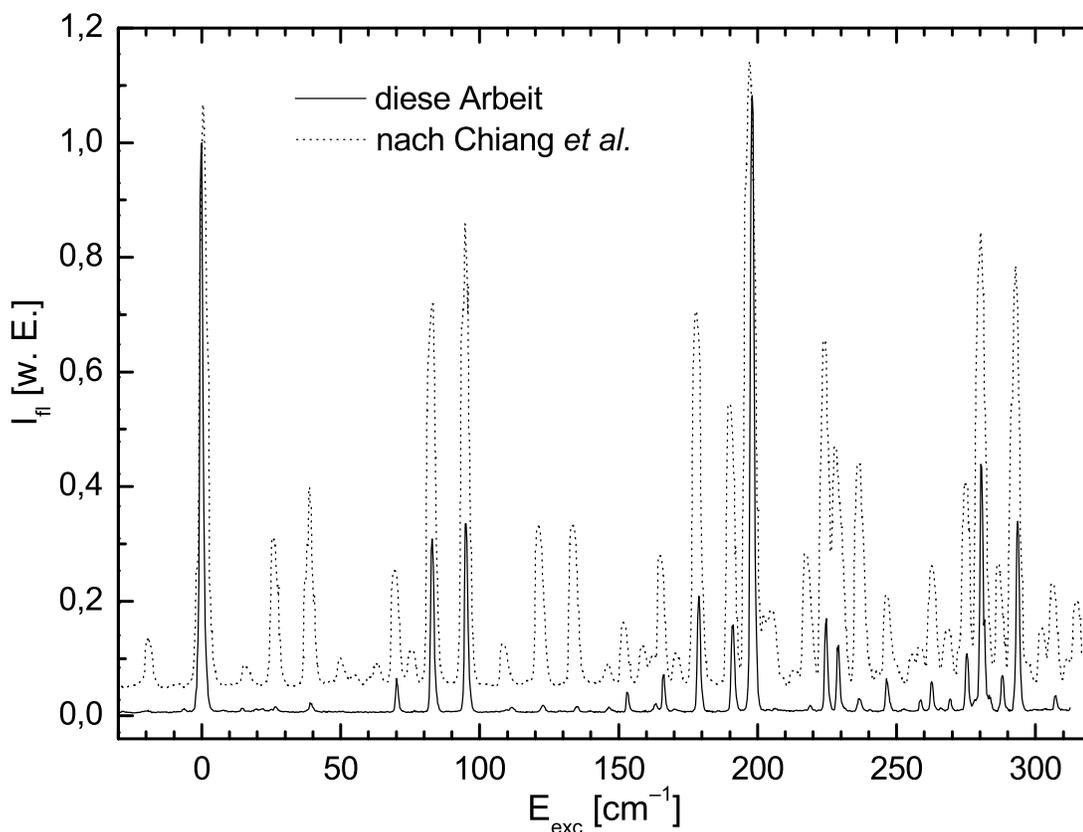


Abbildung 3.5: FA-Spektrum von *trans*-Stilben: Vergleich des FA-Spektrums dieser Arbeit mit dem FA-Spektrum von Chiang und Laane [141]

vierfach entartet sind. Somit entspricht beispielsweise der Übergang 37_0^4 in der Zuordnung von Chiang und Laane unter Zugrundelegung eines eindimensionalen Torsionspotentials, das lediglich eine zweifache Entartung der Torsionssniveaus nach sich zieht, dem Übergang 37_0^2 .

Neben den oben erwähnten Zuordnungen gibt es eine Vielzahl von Veröffentlichungen, in denen Teilaspekte einer vollständigen Analyse der S_1 -Schwingungsstruktur behandelt werden, wie z.B. die Zuordnung von a_g -Fundamentalen [173], die Zuordnung von a_g - und b_u -Fundamentalen [176], die Zuordnung von a_g - und a_u -Fundamentalen [2, 194] oder die Zuordnung hochfrequenter olefinischer Schwingungen [195].

In Tabelle 3.1 wird ebenfalls die Zuordnung dieser Arbeit wiedergegeben, für die die mit der CIS/6-311+G(d)-Methode berechneten S_1 -Frequenzen der Arbeit von Schroeder, Steinel und Troe [2] benutzt wurden.

Wie Herzberg und Teller [196] gezeigt haben, ist für die Beurteilung, ob ein nicht verschwindendes elektronisches Übergangsdipolmoment $\mathbf{R}_e = \int \psi_e' \boldsymbol{\mu} \psi_e'' d\tau_e \neq 0$ vorliegt, dessen Quadrat $|\mathbf{R}_e|^2$ der Wahrscheinlichkeit des elektronischen Übergangs entspricht, die Symmetrie der Kernkonfiguration des S_0 -Zustands ausschlaggebend. Die Bandenzuordnung der Tabelle 3.1 beruht auf der Annahme einer S_0 -Struktur mit C_{2h} -Punktgruppensymmetrie. Dies entspricht der Symmetrierestriktion, unter der in der zitierten Arbeit [2] und in Rechnungen dieser Arbeit die Geometrieoptimierungen sowohl des S_0 -Zustands als auch des S_1 -Zustands durchgeführt wurden. Der elektronische Übergang ist vom Typ $\tilde{A}^1 B_u \leftarrow \tilde{X}^1 A_g$. Die vibronischen Übergänge werden in der üblichen Weise mit X_a^b gekennzeichnet, wobei X die Normalmode und a bzw. b die Zahl der Schwingungsquanten im S_0 - bzw. S_1 -Zustand bezeichnen. Die Nummerierung der Normalmoden erfolgt gemäß der Nomenklatur von Herzberg [96] und Mulliken [197]. Die Schwingungen werden dabei nach Symmetrierassen gruppiert (a_g, a_u, b_g und b_u) und die Symmetrierassen in die bei Herzberg aufgeführte Reihenfolge gebracht (vgl. Tab. 49, S. 564 bei Herzberg [98]). Schließlich wird die totalsymmetrische Schwingung mit der höchsten Frequenz mit ν_1 bezeichnet, die nächstniedrige totalsymmetrische Schwingung mit ν_2 usw. Bei f totalsymmetrischen Schwingungen erhält die Schwingung höchster Frequenz der nächsten, nicht-totalsymmetrischen Symmetrierasse die Bezeichnung ν_{f+1} , die nächstniedrige Schwingung gleicher Symmetrierasse die Bezeichnung ν_{f+2} usw. (vgl. S. 271/272 bei Herzberg [96]). Mit dem in Anhang B erwähnten Verfahren kann leicht gezeigt werden, dass die 72 Normalmoden von *trans*-Stilben in 25 a_g - (ν_1 - ν_{25}), 12 a_u - (ν_{26} - ν_{37}), 11 b_g - (ν_{38} - ν_{48}) und 24 b_u -Normalmoden (ν_{49} - ν_{72}) faktorisieren. Unter der üblichen Annahme der Gültigkeit der Produktzerlegbarkeit des vibronischen Übergangsmoments in das elektronische Übergangsmoment \mathbf{R}_e und das Schwingungsüberlappungsintegral $\int \psi_v' \psi_v'' dQ$ (Born-Oppenheimer-Näherung) und unter alleiniger Berücksichtigung der Elektroneneigenfunktionen bei der Gleichgewichtslage Q_0 des elektronischen Grundzustands (Condon-Näherung) folgt für das vibronische Übergangsmoment [98]

$$\mathbf{R}_{ev} = \mathbf{R}_e(Q_0) \int \psi_v' \psi_v'' dQ. \quad (3.30)$$

Das elektronische Übergangsmoment und das Schwingungsüberlappungsintegral verschwinden genau dann nicht, wenn ihre Integranden totalsymmetrisch sind,

C_{2h}	I	C_2	σ_h	i		C_2	I	$C_2(z)$	
A_g	1	1	1	1	R_z	A	1	1	T_z, R_z
A_u	1	1	-1	-1	T_z	B	1	-1	T_x, T_y, R_x, R_y
B_g	1	-1	-1	1	R_x, R_y				
B_u	1	-1	1	-1	T_x, T_y				

Tabelle 3.2: Charaktertafeln der Punktgruppen C_{2h} und C_2

d. h. es müssen unabhängig voneinander für C_{2h} -Punktgruppensymmetrie folgende Beziehungen zwischen den Symmetrierassen Γ der elektronischen und vibratorischen Wellenfunktionen gelten

$$\Gamma(\psi'_e) \times \Gamma(\mu) \times \Gamma(\psi''_e) = A_g \quad \Gamma(\psi'_v) \times \Gamma(\psi''_v) = A_g. \quad (3.31)$$

Gemäß Gl. (3.31) sind alle Fundamental-, Oberton- und Kombinationsbanden der totalsymmetrischen a_g -Normalmoden symmetriee erlaubt, wohingegen für die nicht-totalsymmetrischen a_u -, b_g - und b_u -Normalmoden lediglich Oberton- und Kombinationsbanden erlaubt sind, die eine gerade Anzahl an Schwingungsquanten enthalten. Die Charaktertafel für die C_{2h} -Punktgruppe gibt Tabelle 3.2 wieder. Ganz genau ausgedrückt besagt die einschlägige Auswahlregel für vibronische Übergänge, dass die Summe aller Änderungen der Schwingungsquantenzahlen der zum i -ten Symmetrieelement antisymmetrischen Wellenfunktionen geradzahlig sein muss: $\sum_a \Delta v_{ai} = \text{geradzahlig}$. Dies kann unmittelbar der Charaktertafel 3.2 entnommen werden.

Die unter der Annahme von C_{2h} -Punktgruppensymmetrie vorgenommene Zuordnung dieser Arbeit ist nicht unproblematisch (vgl. Tabelle 3.1). Zugunsten der C_{2h} -Punktgruppensymmetrie spricht zunächst die Gestalt des in Abbildung 3.3 wiedergegebenen FA-Spektrums. Die Spektren von Molekülen, die nur eine geringe Veränderung der Kernkonfiguration nach elektronischer Anregung aufweisen, lassen einen die vibronischen Banden überragenden elektronischen Übergang erwarten [98]. Die FA-Spektren dieser Arbeit (vgl. Abbildung 3.3 und Abbildung 3.5) weisen einen vibronischen Übergang bei $\sim 200 \text{ cm}^{-1}$ auf, der die Intensität der 0_0^0 -Bande in nicht zu reproduzierender Weise einmal geringfügig übertrifft, ein anderes Mal geringfügig unterschreitet. Die Mehrzahl der in der Literatur vorfindlichen FA-Spektren zeigen einen dominierenden 0_0^0 -Übergang [85, 151–153, 188]. Lediglich in dem in Abbildung 3.5 ebenfalls wiedergegebenen FA-Spektrum von Chiang und Laane [141] und in den Spektren von Taatjes [198] und Zwier [150] besitzt der vibronische Übergang bei $\sim 200 \text{ cm}^{-1}$ höhere Intensität. Diese Unterschiede sind so geringfügig, dass sie im Bereich der Genauigkeit

der mit der Methode der FA-Spektroskopie bestimmbaren relativen Intensitätsverhältnisse liegen. Zudem hat die nicht immer explizit erwähnte Normierung der Spektren auf die Laserleistung Einfluss auf die Intensitätsverhältnisse. Das FA-Spektrum dieser Arbeit wurde auf die Laserleistung normiert. Syage [151] konnte anhand einer Franck-Condon-Analyse des der Normalmode 25 zugeschriebenen Übergangs bei $\sim 200 \text{ cm}^{-1}$ zeigen, dass der Bindungswinkel $C_e-C_e-C_{ph}$ bei Anregung in den S_1 -Zustand um lediglich $1,3^\circ \pm 0,3^\circ$ zunimmt. Das FA-Spektrum von *trans*-Stilben zeigt darüber hinaus auch nicht das typische Aussehen der durch lange Torsionsprogressionen charakterisierten Spektren von Molekülen mit inneren Rotatoren. Die FA-Spektren von Molekülen wie z. B. 2-Phenylindol [199], 9-Phenylanthracen [200] oder 9-(*N*-Carbazolyl)anthracen [201], die zweifache Torsionsbarrieren besitzen und deren Torsionswinkel sich im S_0 - und S_1 -Zustand unterscheiden, durchlaufen erst bei hohen Torsionsquantenzahlen ihr Intensitätsmaximum. Hinsichtlich der Symmetrie der S_0 -Gleichgewichtskonformation von *trans*-Stilben in Überschallexpansionen besteht m. E. die überzeugendste Evidenz zugunsten von C_{2h} -Punktgruppensymmetrie in der experimentellen Untersuchung der Rotationsstruktur des 0_0^0 -Übergangs durch Pratt [68] und in den experimentellen Untersuchungen der FA-Spektren substituierter *trans*-Stilben-Derivate durch Spangler [152, 202].

Wie der letzten Spalte von Tabelle 3.1 zu entnehmen ist, können unter Verwendung der von Schroeder, Steinel und Troe berechneten S_1 -Frequenzen ein und demselben Übergang bis zu vier Ober- oder Kombinationstöne zugeordnet werden. Bei der Entscheidung darüber, welcher der alternativen Übergänge höhere Intensität besitzt, mag die auf Duschinsky [203] zurückgehende Intensitätsregel für Moleküle, die geringe Geometrieänderung nach elektronischer Anregung aufweisen, hilfreich sein

$$|\mathbf{R}(X_a^b Y_c^d)|^2 = \frac{|\mathbf{R}(X_a^b Y_c^d)|^2 \cdot |\mathbf{R}(X_a^a Y_c^d)|^2}{|\mathbf{R}(X_a^a Y_c^c)|^2} \quad (3.32)$$

Die Normalmoden X und Y müssen dabei unterschiedlichen Symmetrierassen angehören. Mit $a = c = 0$ und $|\mathbf{R}(X_0^0 Y_0^0)|^2 = |\mathbf{R}(0_0^0)|^2$ folgt

$$|\mathbf{R}(X_0^b Y_0^d)|^2 = \frac{|\mathbf{R}(X_0^b Y_0^0)|^2 \cdot |\mathbf{R}(X_0^0 Y_0^d)|^2}{|\mathbf{R}(0_0^0)|^2}. \quad (3.33)$$

Gemäß Gl. (3.32) und (3.33) ist die Wahrscheinlichkeit und somit die Intensität einer Kombinationsbande gleich dem Produkt der Wahrscheinlichkeiten der Einzelübergänge dividiert durch die Wahrscheinlichkeit des Elektronenübergangs. Unter Berücksichtigung vorstehender Gleichungen ist m. E. die Beachtung folgender Intensitätsprioritäten hilfreich:

- (1) Kombinationstöne, an deren Zustandekommen eine geringere Anzahl von Normalmoden beteiligt ist, haben höhere Intensität:

$$I(25_0^1 37_0^2) > I(26_0^1 48_0^1 72_0^1) . \quad (3.34)$$

- (2) Bei gleicher Anzahl von Normalmoden besitzt derjenige Übergang die höhere Intensität, dessen Summe der Quantenzahländerungen $\sum_i \Delta v_i$ die kleinere ist:

$$I(36_0^6 37_0^2) > I(36_0^4 37_0^6) . \quad (3.35)$$

- (3) Der Kombinationston, der die geringste Anzahl an Normalmoden unterschiedlicher Symmetrierasse beinhaltet, besitzt die höhere Intensität:

$$I(36_0^2 37_0^2) > I(36_0^2 48_0^2) . \quad (3.36)$$

Die Bande bei einer relativen Energie von $-6,5 \text{ cm}^{-1}$ kann eindeutig auf den elektronischen Übergang des $(\text{Helium})_1$ -*trans*-Stilben-van-der-Waals-Clusters zurückgeführt werden. Zwier [150] konnte durch Variation des Helium-Stagnationsdruckes im Bereich 4–27 atm vier gegenüber dem elektronischen Übergang bathochrom verschobene Übergänge nachweisen, die einen regelmäßigen Abstand von $5,8 \text{ cm}^{-1}$ aufwiesen und deren Intensität zu geringerer Anregungsenergie hin abnahm. Aufgrund der Stagnationsdruckabhängigkeit der Intensität dieser Übergänge wurden sie van-der-Waals-Clustern von Stilben mit 1–4 Heliumatomen zugeordnet.

Wie bereits oben unter Punkt (4) erwähnt, ist kommerziell erhältliches *trans*-Stilben mit 2-Phenylinden verunreinigt. Der in Abbildung 3.6 wiedergegebene Vergleich des FA-Spektrums von *trans*-Stilben mit dem von 2-Phenylinden im gleichen Wellenlängenbereich zeigt, dass lediglich die drei Banden geringer Intensität bei $14,6$, $112,4$ und $146,7 \text{ cm}^{-1}$ auf Übergänge von 2-Phenylinden zurückgeführt werden können. Mithin kann eine Komplizierung des FA-Spektrums von *trans*-Stilben durch 2-Phenylinden-Übergänge ausgeschlossen werden.

Für die oben unter Punkt (3) erwähnte Identifikation heißer Banden ist die Kenntnis der Schwingungstemperatur T_{vib} in der Überschallexpansion von großer Bedeutung. Bei starker Vergrößerung ist im FA-Spektrum dieser Arbeit eine gegenüber dem 0_0^0 -Übergang bathochrom verschobene Bande sehr geringer Intensität (1,8 % der Intensität des 0_0^0 -Übergangs) bei -20 cm^{-1} zu erkennen. Dieser Übergang ist im FA-Spektrum von Chiang und Laane infolge der höheren Schwingungstemperatur in der Überschallexpansion mit sehr viel höherer Intensität deutlich zu erkennen. In Übereinstimmung mit den Zuordnungen von Suzuki [192], Spangler [152] und Lienau [85] und unter Berücksichtigung der mit der

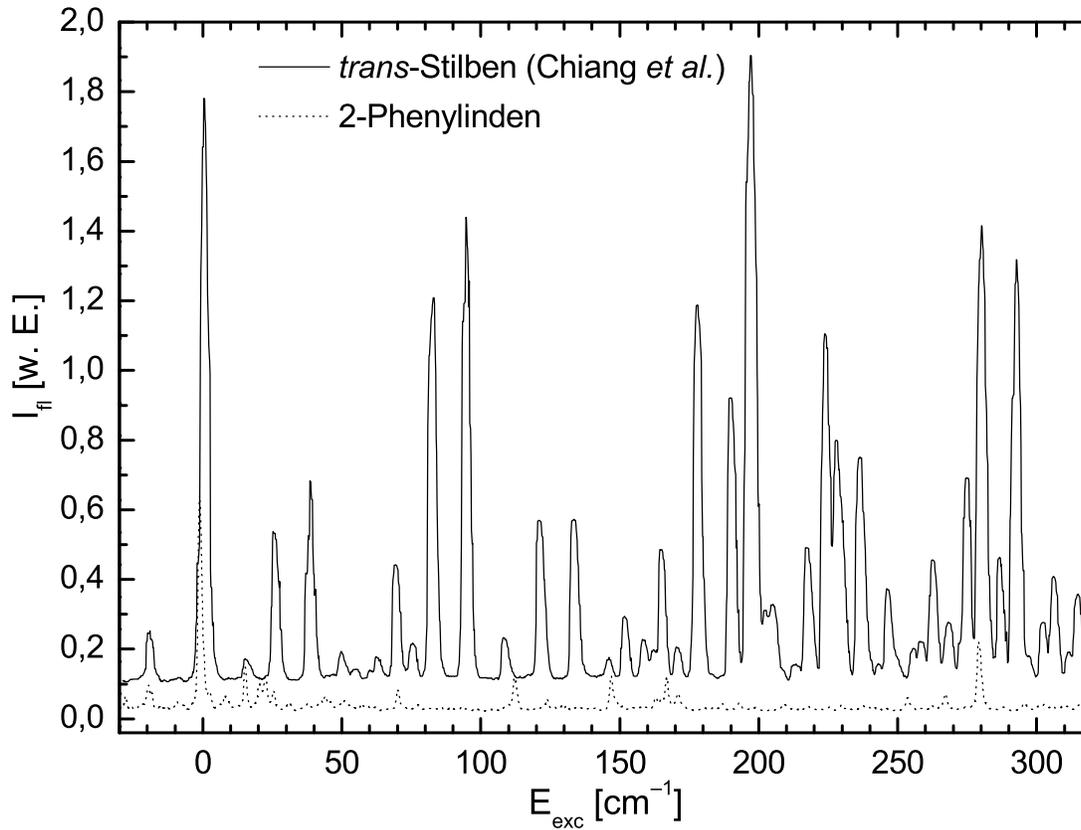


Abbildung 3.6: Vergleich des FA-Spektrums von 2-Phenylinden aus meiner Diplomarbeit [5] mit dem FA-Spektrum von *trans*-Stilben von Chiang und Laane [141]

B3LYP/6-311G(d,p)-Methode berechneten S_0 -Frequenzen von Watanabe [176] kann diese Bande dem 37_2^0 -Übergang zugeordnet werden.

Das relative Besetzungsverhältnis dieser heißen Bande zur 0_0^0 -Bande berechnet sich zu

$$\frac{n(75_2^0)}{n(0_0^0)} = \frac{I_{\text{FAS}}(75_2^0)}{I_{\text{FAS}}(0_0^0)} \cdot \frac{I_{\text{FDS}}(0_0^0)}{I_{\text{FDS}}(75_2^0)}. \quad (3.37)$$

Hierbei bezeichnen I_{FAS} und I_{FDS} die Intensitäten der jeweiligen Banden im Anregungs- und Dispersionsspektrum. Mit dem Wert für $\frac{I_{\text{FDS}}(0_0^0)}{I_{\text{FDS}}(37_2^0)} = \frac{100}{28} \approx 3,57$ aus der Arbeit von Syage [151] und dem dem FA-Spektrum dieser Arbeit entnommenen Wert $\frac{I_{\text{FAS}}(37_2^0)}{I_{\text{FAS}}(0_0^0)} \approx \frac{1,83}{100} = 0,0183$ folgt

$$\frac{n(37_2^0)}{n(0_0^0)} \approx 0,065 = \exp \left[-\frac{h c \tilde{\nu}}{k T_{\text{vib}}} \right]. \quad (3.38)$$

Mit $\tilde{\nu}(37_2^0) = 20 \text{ cm}^{-1}$ berechnet sich die Schwingungstemperatur bei gepulstem Düsenbetrieb zu $T_{\text{vib}} < 11 \text{ K}$. Mithin sind merkliche Besetzungszahlen für höhere Obertöne der Normalmode 37 oder gar der Normalmode 36, die eine S_0 -Frequenz von $\sim 58 \text{ cm}^{-1}$ besitzt, nicht zu erwarten.

Ein genauer Blick in die letzte Spalte von Tabelle 3.1 zeigt deshalb, dass die Zuordnung vieler Übergänge als heiße Banden (hB) besonders heikel ist. Hinsichtlich der S_0 -Frequenzen $\nu_{37} \approx 10 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu_{36} \approx 58 \text{ cm}^{-1}$ der niederfrequentesten Normalmoden 37 und 36, die allein für das Zustandekommen heißer Banden in Frage kommen, stimmen die Veröffentlichungen von Warshel [145], Spangler [152], Urano [153], Negri [173], Chiang [141] und Watanabe [176] überein. Lediglich Suzuki [192] schlägt abweichend von allen anderen Veröffentlichungen für die Normalmode 36 im S_0 -Zustand eine Frequenz von $\nu_{36} \approx 33 \text{ cm}^{-1}$ vor. Wird bei der Analyse des Fluoreszenzdispersionspektrums von Syage [151] C_{2h} -statt C_2 -Punktgruppensymmetrie vorausgesetzt, stimmen die Frequenzen der Normalmoden 37 und 36 auch dieser Veröffentlichung mit den oben zitierten überein. Mithin sind die S_0 -Frequenzen der Normalmoden 37 und 36 m. E. hinreichend zuverlässig.

Hinsichtlich der S_1 -Frequenzen besteht die hervorstechendste Abweichung der Arbeit von Schroeder, Steinel und Troe gegenüber allen übrigen Vorschlägen in der besonders niedrigen Frequenz $\nu_{37} = 24,2 \text{ cm}^{-1}$ der Normalmode 37, die in der RRKM-Analyse der zitierten Arbeit als Reaktionskoordinate identifiziert wurde. Dieser niedrige Zahlenwert ist für die hohe Güte der Anpassungen der experimentell bestimmten mikrokanonischen Geschwindigkeitskonstanten gemäß dem herkömmlichen RRKM-Ausdruck ausschlaggebend. Bei der Durchführung der Zuordnung von Tabelle 3.1 wurde deshalb nicht versucht, die S_1 -Frequenz der Normalmode 37 zu den in der Literatur vorgeschlagenen höheren Zahlenwerten ($\nu_{37} = 35 \text{ cm}^{-1}$ nach Chiang [141], $\nu_{37} = 47,5 \text{ cm}^{-1}$ nach Urano [153] und $\nu_{37} = 47,7 \text{ cm}^{-1}$ nach Spangler [152]) zu korrigieren. Die S_1 -Frequenz $\nu_{36} = 47,4 \text{ cm}^{-1}$ der Normalmode 36 der Arbeit von Schroeder, Steinel und Troe steht lediglich mit dem Zahlenwert $\nu_{36} = 47,5 \text{ cm}^{-1}$ der Zuordnung von Chiang in sehr guter Übereinstimmung. Die Zuordnungen Spanglers und Uranos weisen diese Normalmode mit einer Frequenz $\nu_{36} = 34,8 \text{ cm}^{-1}$ bzw. $\nu_{36} = 35,4 \text{ cm}^{-1}$ aus.

Der Vergleich des FA-Spektrums dieser Arbeit mit dem bei höherer Schwingungstemperatur aufgenommenen FA-Spektrum von Chiang und Laane in Abbildung 3.5 zeigt insbesondere, dass es sich bei dem Übergang bei $\sim 83 \text{ cm}^{-1}$ nicht um eine heiße Bande handeln kann. Eine zufriedenstellende Erklärung dieses Übergangs ist auch nicht unter Annahme einer S_1 -Gleichgewichtskonformation geringerer Symmetrie möglich. Aus einer Lockerung der Symmetriestriktio-

C_i	I	i		C_s	I	$\sigma(xy)$	
A_g	1	1	R_x, R_y, R_z	A'	1	1	T_x, T_y, R_z
A_u	1	-1	T_x, T_y, T_z	A''	1	-1	T_z, R_x, R_y

Tabelle 3.3: Charaktertafel der Punktgruppen C_i und C_s

nen der C_{2h} -Punktgruppe können S_0 -Gleichgewichtskonformationen mit C_2 -, C_i -, C_s - oder C_1 -Punktgruppensymmetrie resultieren. Mit den Charaktertafeln 3.2 und 3.3 folgt, dass unter C_2 -Punktgruppensymmetrie vormalige a_g - und a_u -Normalmoden aktiv werden, unter C_i -Punktgruppensymmetrie a_g - und b_g -Normalmoden, unter C_s -Punktgruppensymmetrie a_g - und b_u -Normalmoden und unter C_1 -Punktgruppensymmetrie alle Normalmoden. Die b_u -Mode 72 mit der Frequenz $\nu_{72} = 81,8 \text{ cm}^{-1}$ gemäß der Arbeit von Schroeder, Steinel und Troe [2] wäre mithin unter C_s -Punktgruppensymmetrie erlaubt und könnte zur Erklärung des Übergangs bei $\sim 83 \text{ cm}^{-1}$ herangezogen werden. C_s -Punktgruppensymmetrie stand allerdings in der Literatur aus guten Gründen nie zur Diskussion, eine solche Zuordnung ist folglich nicht zu stützen.

Eine Erklärung für die vielen Übergänge hoher Intensität, die in dieser Arbeit heißen Banden zugeordnet werden mussten, bieten einzig die quantenchemischen Untersuchungen, die einen zum S_1 -Zustand energetisch dicht benachbarten Zustand gleicher Orbitalsymmetrie B_u nachwiesen. Allerdings besteht Unklarheit über die energetische Reihenfolge und den energetischen Abstand dieser beiden elektronischen Zustände. Der 4^1B -Zustand der CNDO-CI-Rechnung von Olbrich [161] liegt etwa 1,4 eV oberhalb des Zustands höherer Oszillatorstärke, der $1^1B_u (= ^1B_u(-))$ -Zustand der CASSCF-Rechnung von Molina [163] etwa 0,3 eV unterhalb und der $^1B_u(-)$ -Zustand der TD-DFT-Rechnung von Improta [165] und der MS-CASPT2-Rechnung von Gagliardi [166] etwa 0,6 eV oberhalb des S_1 -Zustands. Aufgrund gleicher Orbitalsymmetrie ließen sich die vibronischen Übergänge dieser beiden Zustände beispielsweise nicht durch Untersuchungen der Rotationskonturen, wie sie von Keelan und Zewail [204] durchgeführt wurden, unterscheiden.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die mit den nach der CIS/6-311+G(d)-Methode berechneten Frequenzen der Arbeit von Schroeder, Steinel und Troe [2] vorgenommene Zuordnung der vibronischen Übergänge des FA-Spektrums von *trans*-Stilben durch gegenwärtige experimentelle Evidenz nicht gestützt werden kann.

3.4 Fluoreszenzlebensdauern von *trans*-Stilben-d10 und *trans*-Stilben-d12

Das in dieser Arbeit unter Verwendung des alten Pikosekunden-Lasersystems bestimmte FA-Spektrum von *trans*-Stilben-d10 gibt Abbildung 3.7 wieder. Die Expansionsbedingungen waren bei allen Messungen gleich. Als Trägergas wurde Helium verwendet. Der Stagnationsdruck betrug $p_0 = 4,0$ bar, der Hintergrunddruck $p_b \approx 3,5 \cdot 10^{-4}$ mbar. Die Temperatur im Substanzrohr betrug $T_{\text{SR}} = 104\text{--}109$ °C, die Temperatur des Metallblocks an der Düsenmündung $T_{\text{MB}} = 148\text{--}158$ °C (vgl. Abbildung 2.21). Die Düsenöffnung hatte einen Durchmesser von $75 \mu\text{m}$. Der Düsenabstand x_K des Kreuzungspunkts der Laserstrahlung mit dem Molekularstrahl betrug etwa 5 mm, der reduzierte Abstand $\frac{x_K}{d}$ mithin ungefähr 67. Für eine Temperatur von 110 °C und einen Durchmesser der Düsenöffnung von $75 \mu\text{m}$ berechnet sich mit den Gleichungen (1.39) und (1.40) die maximale Mach-Zahl M_∞ zu etwa 25, was einem reduzierten Abstand von $\frac{x_Q}{d} \approx 22$ entspricht. Die Anregung der *trans*-Stilben-d10-Moleküle erfolgte mithin wegen $x_K > x_Q$ weit im stoßfreien Bereich der kontinuierlichen Überschallexpansion.

Die absolute Energie des 0_0^0 -Übergangs beträgt $E(0_0^0) = (32307 \pm 2) \text{ cm}^{-1}$ und stimmt sehr gut mit dem von Courtney [149] ermittelten Wert $E(0_0^0) = 32311 \text{ cm}^{-1}$ überein. Die Anregungsenergie E_{exc} wird in allen Abbildungen dieses Abschnitts relativ zur Energie des 0_0^0 -Übergangs in $[\text{cm}^{-1}]$ angegeben.

Die Frequenzauflösung des FA-Spektrums ist durch die spektrale Breite der Pikosekunden-Laserpulse von etwa $1,5\text{--}3,0 \text{ cm}^{-1}$ begrenzt. Abbildung 3.7 enthält ebenfalls das von Urano [153] bestimmte FA-Spektrum. Deutlich ist die höhere spektrale Auflösung von $0,5 \text{ cm}^{-1}$ des von Urano ermittelten FA-Spektrums zu erkennen. Die Übereinstimmung zwischen beiden Spektren ist dennoch sehr gut sichtbar. Den Intensitätsunterschieden zwischen beiden Spektren bei höheren Anregungsenergien sollte wegen der schlechten Reproduzierbarkeit des in Druck vorliegenden Spektrums von Urano keine Bedeutung beigemessen werden. Das FA-Spektrum dieser Arbeit wurde auf die Laserleistung normiert. Die Intensitätsunterschiede zwischen dem normierten und dem nicht normierten Spektrum sind allerdings gering. Auf eine Zuordnung der vibronischen Übergänge des FA-Spektrums von *trans*-Stilben-d10 wurde wegen der bereits in Abschnitt 3.3 bei der Zuordnung des FA-Spektrums von *trans*-Stilben erläuterten Schwierigkeiten verzichtet.

Die in dieser Arbeit bestimmten zustandsspezifischen Fluoreszenzlebensdauern kalter, isolierter *trans*-Stilben-d10-Moleküle gibt Abbildung 3.8 zusam-

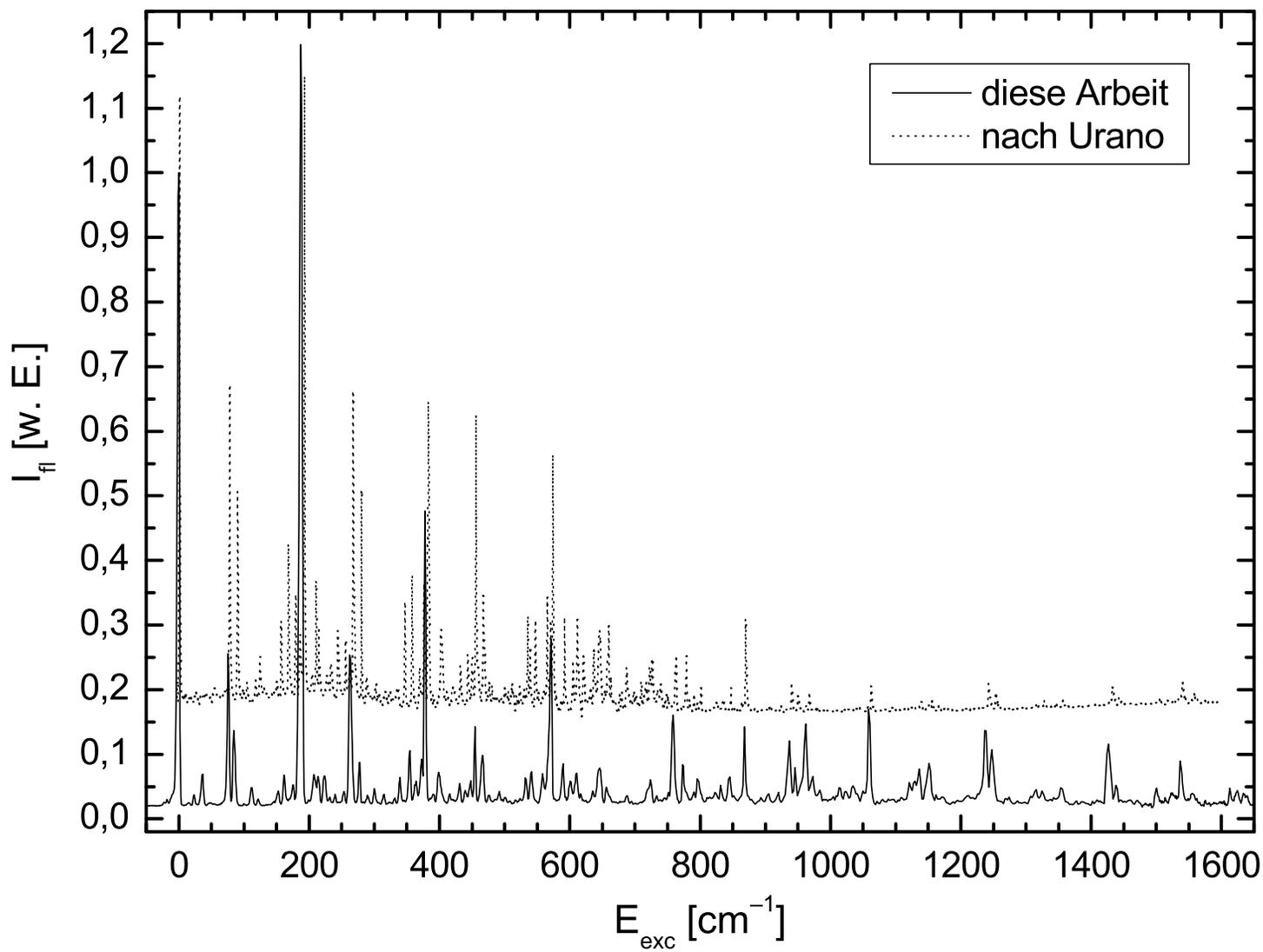
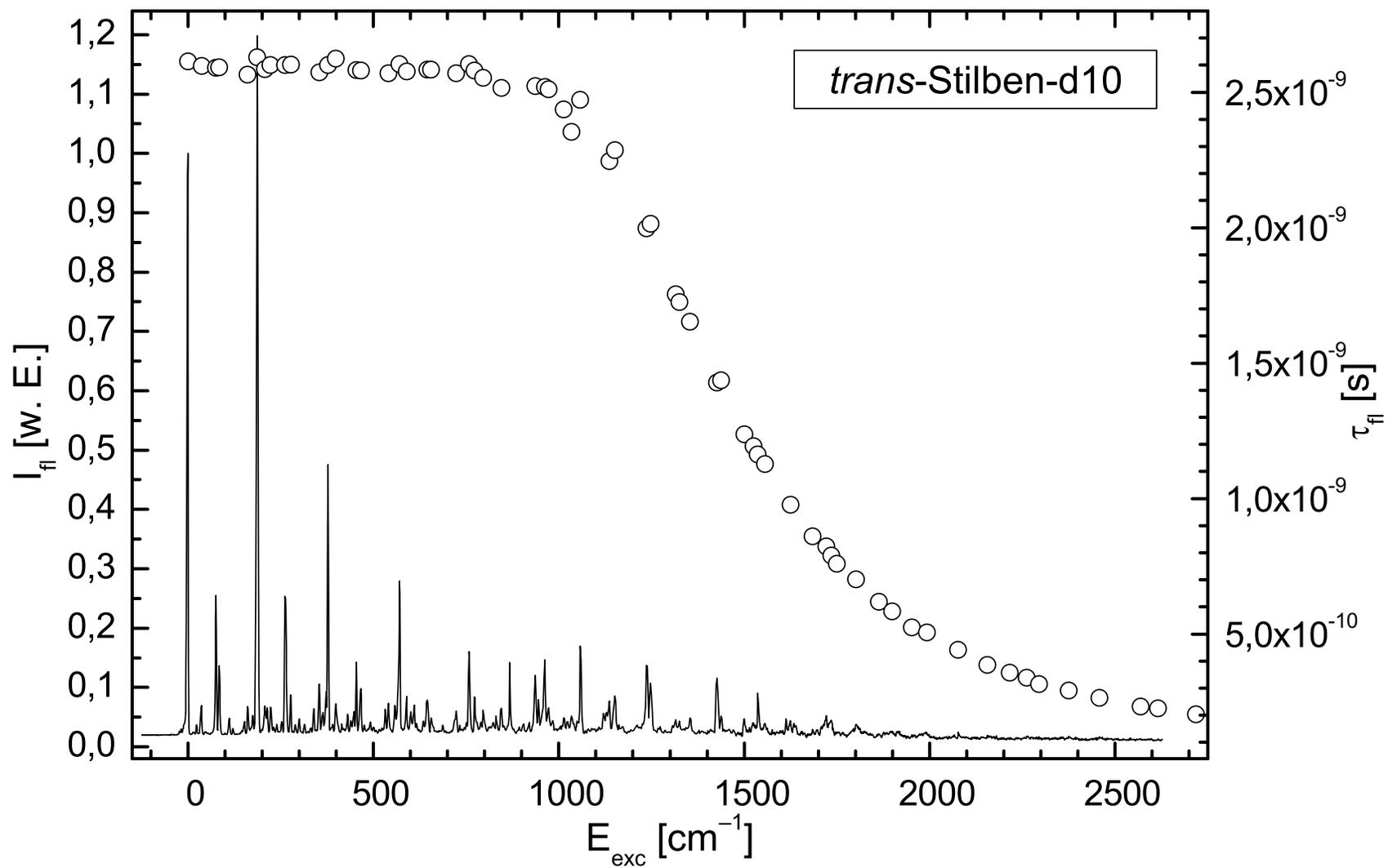


Abbildung 3.7: Vergleich des FA-Spektrums von *trans*-Stilben-d10 dieser Arbeit mit dem FA-Spektrum von Urano [153]

Abbildung 3.8: FA-Spektrum und Fluoreszenzlebensdauern τ_{fl} von *trans*-Stilben-d10

men mit dem FA-Spektrum wieder. Im Bereich $E_{\text{exc}} < 1000 \text{ cm}^{-1}$ zeigen die Fluoreszenzlebensdauern τ_{fl} keine systematische Energieabhängigkeit. Oberhalb von $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ setzt eine monotone Abnahme von τ_{fl} ein, die einhergeht mit einer kontinuierlich fortschreitenden, bereits bei etwa 600 cm^{-1} einsetzenden Abnahme der Fluoreszenzintensität. Die bei relativen Anregungsenergien zwischen 0 cm^{-1} und 2700 cm^{-1} bestimmten Fluoreszenzlebensdauern τ_{fl} sind in Tabelle A.5 des Anhangs A enthalten. Dort werden ebenfalls Details der Anpassungen der Fluoreszenzabklingkurven erläutert. Für eine ausführliche Darstellung sei deshalb auf den Abschnitt A.5 verwiesen.

Sämtliche Fluoreszenzabklingkurven bis zu einer Anregungsenergie von $\sim 800 \text{ cm}^{-1}$ ließen sich durch monoexponentielle, oberhalb von $\sim 800 \text{ cm}^{-1}$ durch biexponentielle Modellfunktionen anpassen. Alle Abklingkurven wurden über den gesamten Zeitbereich (einschließlich des Anstiegs) angepasst. Typische Beispiele für sowohl monoexponentielle als auch biexponentielle Anpassungen sind in den Abbildungen 3.9, 3.10 und 3.11 wiedergegeben. Als Gütekriterien der Anpassungen dienten neben dem Parameter χ_r^2 die gewichteten Residuen $r(t)$ und ihre Autokorrelationsfunktion $cr(t)$ (vgl. Gl. (1.66) und (1.67) in Kapitel 1). Deutlich zeigen sowohl die Residuen als auch die Autokorrelationsfunktionen eine für Anpassungen hoher Güte charakteristische unsystematische Streuung um Null.

Drei Sachverhalte legen nahe, dass die Nebenkompente τ_2 der biexponentiellen Anpassungen nicht auf einen molekularen Prozess zurückgeführt werden sollte. Erstens ist das Verhältnis $\frac{A_2}{A_1} = 5 \cdot 10^{-8} - 3 \cdot 10^{-2}$ der Amplitude der Nebenkompente A_2 zur Amplitude der Hauptkomponente A_1 der biexponentiellen Modellfunktionen ungewöhnlich niedrig. Zweitens liegen die Werte der Abklingzeit der Nebenkompente τ_2 im Bereich $9 \cdot 10^{-3} - 4 \cdot 10^{-8} \text{ s}$ und sind somit mehr als eine bis mehr als sechs Größenordnungen größer als die Abklingzeit der Hauptkomponente τ_1 . Drittens zeichnet sich die Nebenkompente τ_2 durch Standardabweichungen aus, die in der Größenordnung ihres Mittelwerts liegen. Wegen des beträchtlichen Größenordnungsunterschieds und der hohen numerischen Unsicherheit wurde die Nebenkompente τ_2 bei der Berechnung der Geschwindigkeitskonstante der Fluoreszenz $k_{\text{fl}}(E)$ nicht berücksichtigt. Lediglich für die Fluoreszenzabklingkurven bei Anregungsenergien von $1058,1 \text{ cm}^{-1}$ und $1151,2 \text{ cm}^{-1}$ wurde gemäß Gl. (1.4) des Anhangs A.4 der gewichtete Mittelwert der Zeitkomponenten τ_1 und τ_2 berechnet. Die Nebenkompente τ_2 der biexponentiellen Anpassungen ist m. E. auf das bei Verwendung des alten Pikosekunden-Lasersystems geringe Verhältnis der Signal-Zählrate zur Dunkelzählrate zurückzuführen.

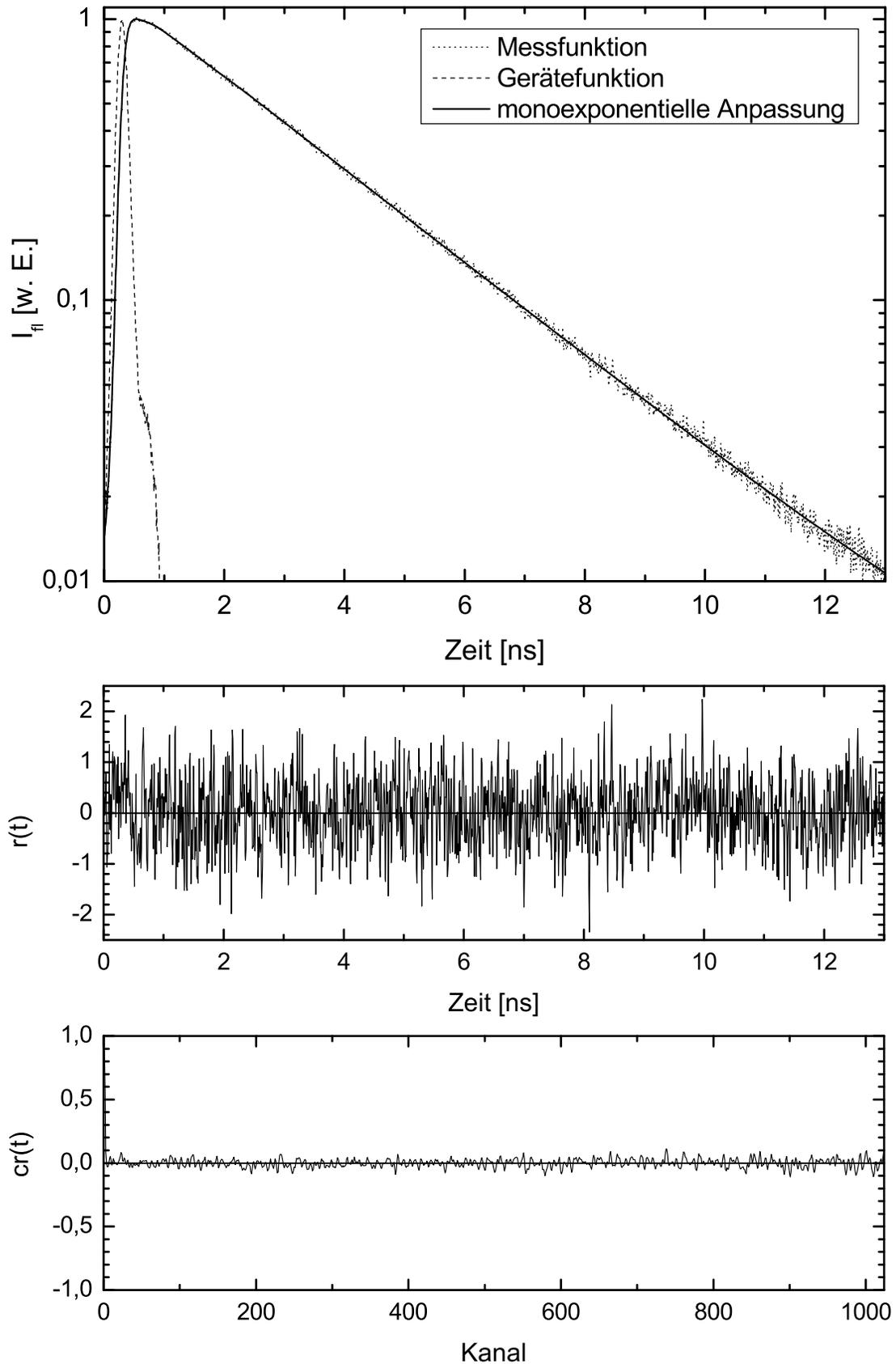


Abbildung 3.9: Abklingkurve von *trans*-Stilben-d10 mit monoexponentieller Anpassung: $E_{\text{exc}} = 36,9 \text{ cm}^{-1}$, $\tau_{\text{fl}} = 2,5975 \text{ ns}$

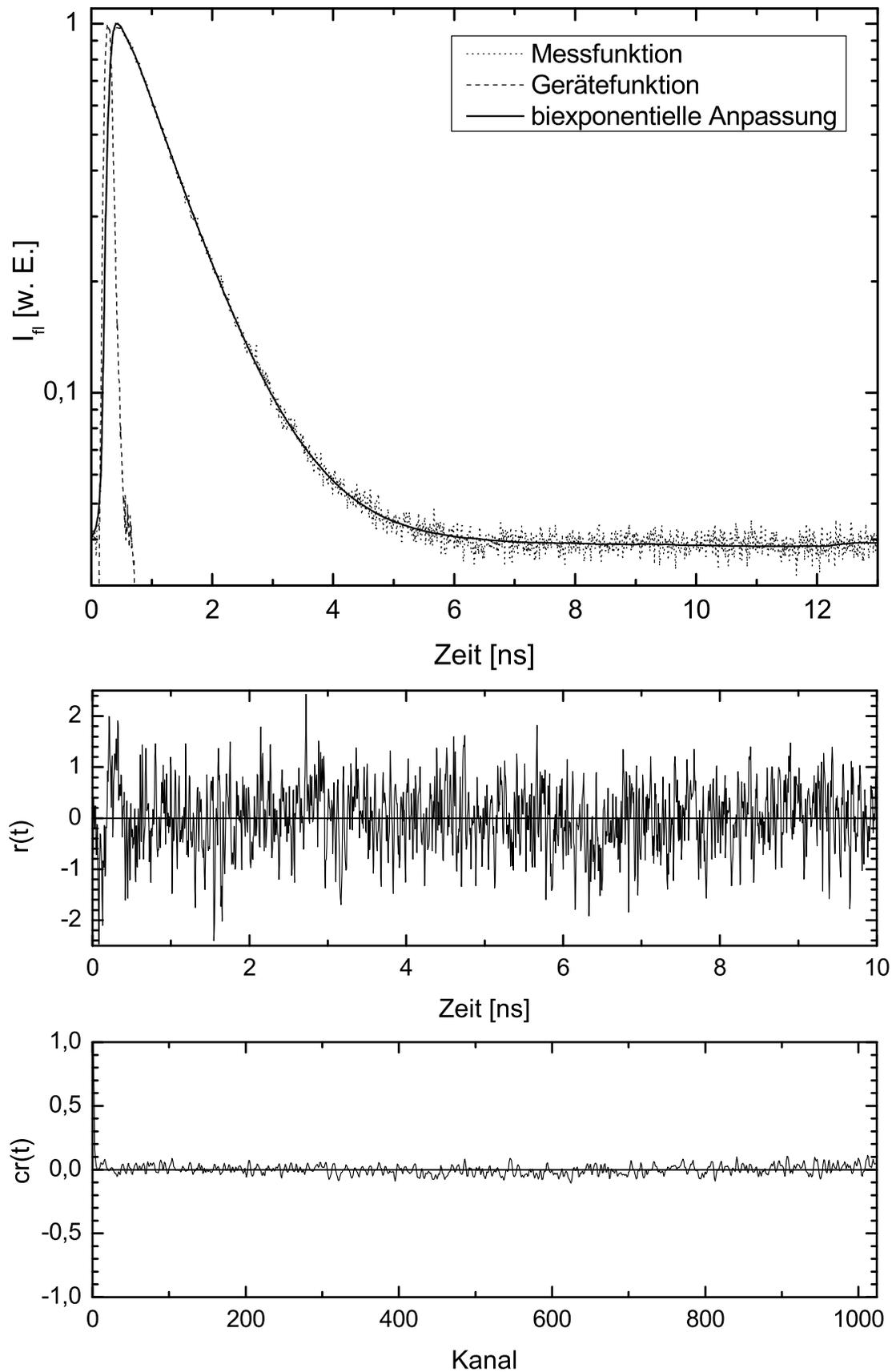


Abbildung 3.10: Abklingkurve von *trans*-Stilben-d10 mit biexponentieller Anpassung: $E_{exc} = 1684,5 \text{ cm}^{-1}$, $\tau_{fi} = 0,8616 \text{ ns}$

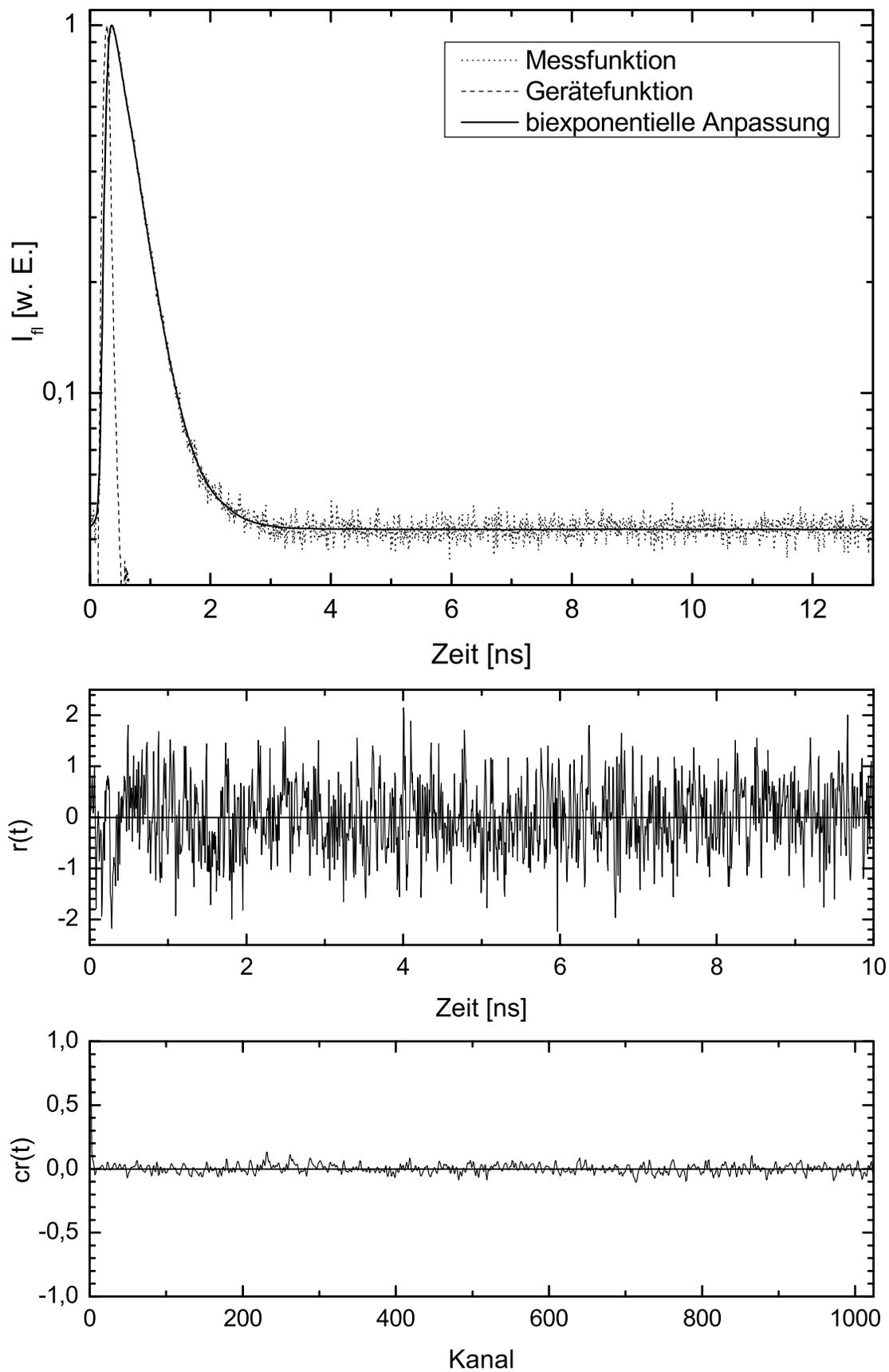


Abbildung 3.11: Abklingkurve von *trans*-Stilben-d10 mit biexponentieller Anpassung: $E_{exc} = 2261,8 \text{ cm}^{-1}$, $\tau_{fi} = 0,3392 \text{ ns}$

Die Energieabhängigkeit der in Abbildung 3.8 wiedergegebenen Fluoreszenzlebensdauern τ_{fl} macht die Annahme eines einfachen kinetischen Modells plausibel. Hiernach stehen den kalten, isolierten Molekülen nach Anregung in den S_1 -Zustand zwei Kanäle für die Energiedissipation offen. Entweder gelangen die angeregten Moleküle durch Abgabe eines Fluoreszenzphotons strahlend in den S_0 -Zustand oder sie gelangen nach Überschreiten einer Energiebarriere über einen strahlungslosen Prozess, der im Fall von *trans*-Stilben seit jeher der Isomerisierung zugeordnet wird, in den elektronischen Grundzustand. Die energieabhängige Geschwindigkeitskonstante der Fluoreszenz $k_{\text{fl}}(E)$ gibt somit die Entvölkerung des S_1 -Zustands durch die beiden konkurrierenden Prozesse wieder. Sie kann folglich als Summe der Geschwindigkeitskonstante des strahlenden Zerfalls k_{rad} (rad, radiative) und der Geschwindigkeitskonstante des strahlungslosen Prozesses $k_{\text{nr}}(E)$ (nr, non-radiative) dargestellt werden

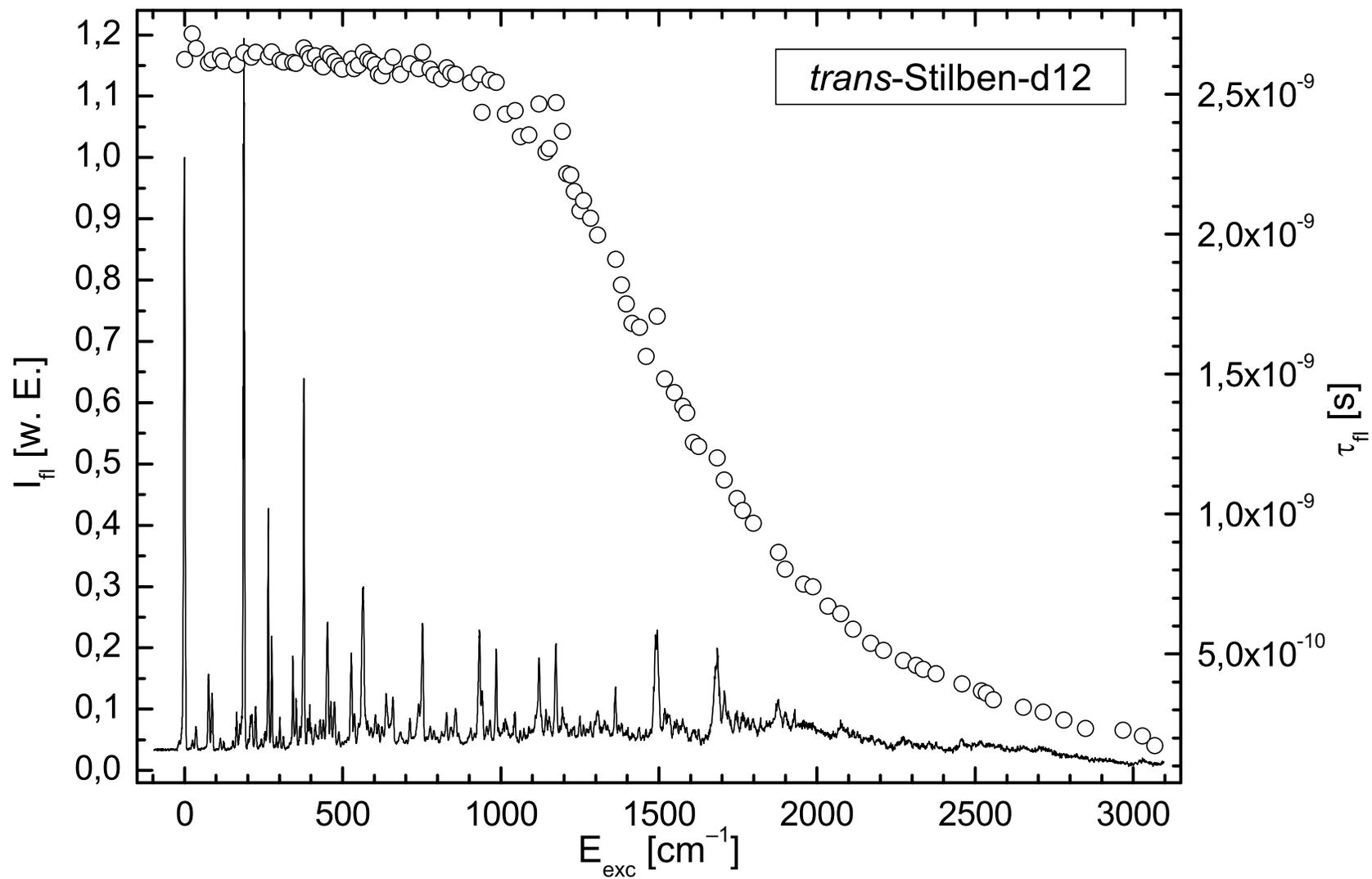
$$k_{\text{fl}}(E) = k_{\text{rad}} + k_{\text{nr}}(E). \quad (3.39)$$

Die Geschwindigkeitskonstante des strahlungslosen Zerfalls wurde im Fall monoexponentieller Anpassungen ermittelt gemäß

$$k_{\text{nr}}(E) = k_{\text{fl}}(E) - k_{\text{rad}} = \frac{1}{\tau_{\text{fl}}(E)} - k_{\text{rad}}. \quad (3.40)$$

Im Fall der biexponentiellen Anpassungen wurde *a fortiori* lediglich die Hauptkomponente τ_1 zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstante $k_{\text{fl}}(E) = \frac{1}{\tau_1(E)}$ herangezogen. Die Geschwindigkeitskonstante des strahlenden Zerfalls k_{rad} wurde als von der Anregungsenergie unabhängig angenommen. Diese Annahme erscheint einerseits wegen des annähernd konstanten Verlaufs der Fluoreszenzlebensdauer τ_{fl} bei Anregungsenergien $E_{\text{exc}} < 1000 \text{ cm}^{-1}$, andererseits wegen der Konstanz der relativen Fluoreszenzquantenausbeute von *trans*-Stilben im selben Energiebereich plausibel [150, 177]. Die Geschwindigkeitskonstante k_{rad} wurde somit durch Berechnung des arithmetischen Mittels der Fluoreszenzlebensdauern bei Anregungsenergien $E_{\text{exc}} < 800 \text{ cm}^{-1}$ bestimmt und beträgt $k_{\text{rad}} = (3,8604 \pm 0,0277) \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$.

Abbildung 3.12 gibt die Energieabhängigkeit der aus den Fluoreszenzabklingkurven der Arbeit von Mingareev [3] ermittelten Fluoreszenzlebensdauern von *trans*-Stilben-d12 wieder. Die Fluoreszenzlebensdauerermessungen an *trans*-Stilben-d12 wurden in dieser Arbeit erneut ausgewertet und zeigen nur geringfügige Abweichungen im Bereich $1000\text{--}1400 \text{ cm}^{-1}$ von den von Mingareev bestimmten Lebensdauern.

Abbildung 3.12: FA-Spektrum und Fluoreszenzlebensdauern τ_{fl} von *trans*-Stilben-d12

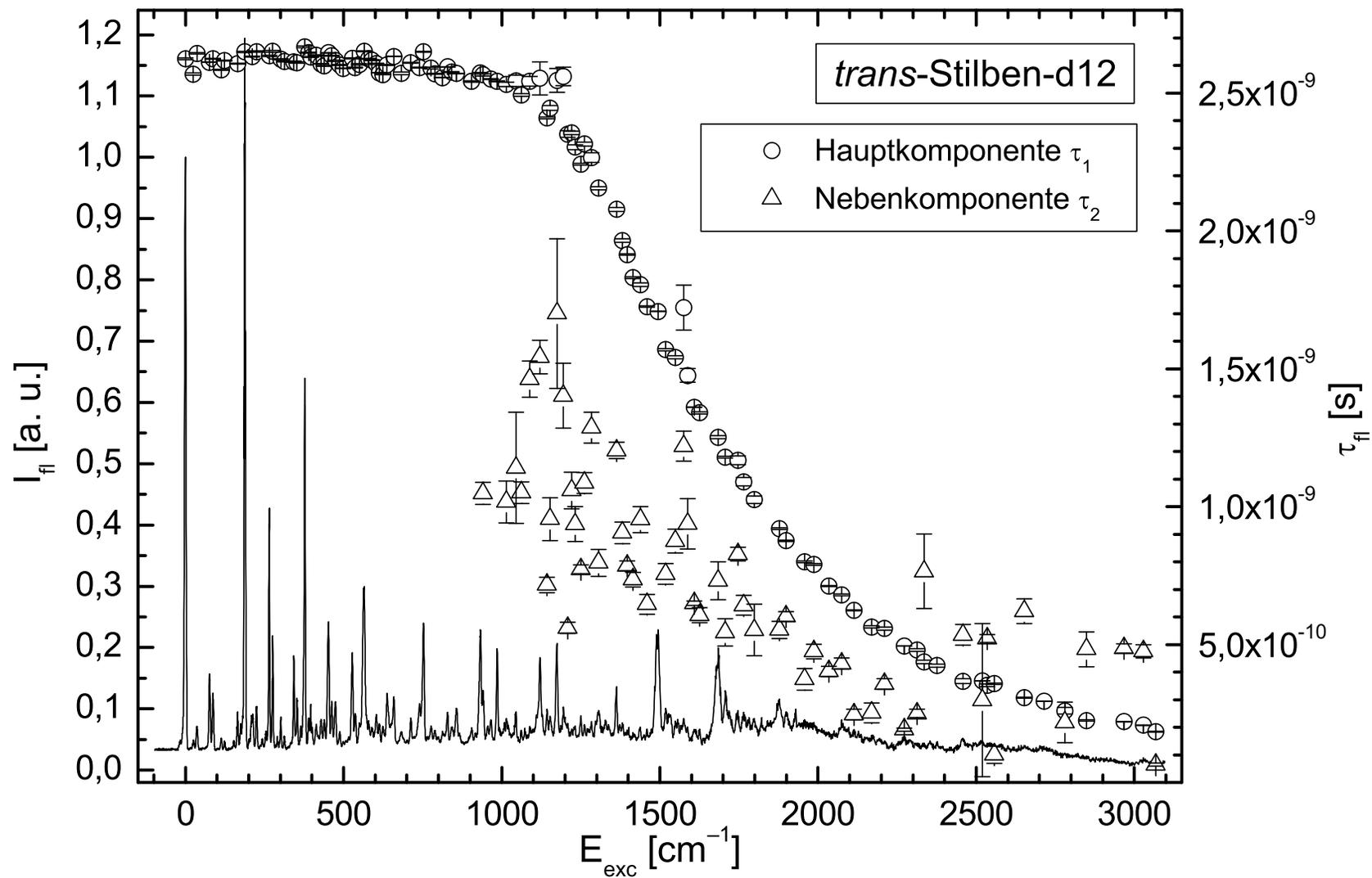


Abbildung 3.13: Komponenten der Anpassung an die Fluoreszenzabklingkurven von *trans*-Stilben-d12

Auf die Abbildung von Anpassungen an die Fluoreszenzabklingkurven und auf die Abbildung der Residuen und der Autokorrelationsfunktionen der Residuen wird deshalb an dieser Stelle ebenso verzichtet wie auf eine tabellarische Wiedergabe der Fluoreszenzlebensdauern. Hierfür sei auf die Arbeit von Mingareev [3] verwiesen.

Ähnlich wie im Fall von *trans*-Stilben-d10 ließ sich die Mehrzahl der Fluoreszenzabklingkurven von *trans*-Stilben-d12 bis zu einer Anregungsenergie von etwa 1000 cm^{-1} durch monoexponentielle Modellfunktionen anpassen, oberhalb von 1000 cm^{-1} durch biexponentielle Modellfunktionen. Allerdings ist im Unterschied zu *trans*-Stilben-d10 im Fall von *trans*-Stilben-d12 die Annahme plausibel, dass die Nebenkompente τ_2 einem molekularen Prozess entspricht. Hierfür spricht einerseits der aus Abbildung 3.13 ersichtliche geringe Größenordnungsunterschied zur Hauptkomponente τ_1 , andererseits die hohe numerische Sicherheit der Nebenkompente τ_2 , die sich in geringen absoluten Fehlern widerspiegelt. Auf der Grundlage des kinetischen Modells von Lahmani [205] lässt sich mutmaßen, dass die Nebenkompente τ_2 mit der im vorliegenden Fall bei einer Zustandsdichte von etwa 10^2 einsetzenden intramolekularen Schwingungsenergieumverteilung (IVR, intramolecular energy redistribution) zusammenhängt. Zugunsten dieser Annahme spricht die auffällige Abhängigkeit der Nebenkompente τ_2 vom jeweils angeregten vibronischen Zustand. Das einfache kinetische Modell, das von Lienau [85] zur Erklärung der biexponentiellen Abklingkurven von *trans*-Stilben vorgeschlagen wurde, erscheint wegen der hohen „IVR-Lebensdauer“ von $k_{\text{IVR},s2b}^{-1} = (10 \pm 5)\text{ ns}$ der an der Schwingungsenergieumverteilung beteiligten Franck-Condon-aktiven Zustände unplausibel. Eine detaillierte kinetische Analyse der Größenverhältnisse der Haupt- und Nebenkompenten der Fluoreszenzabklingkurven von *trans*-Stilben-d12 ist in Vorbereitung. Solange es allerdings zweifelhaft ist, ob die Nebenkompente tatsächlich mit intramolekularer Schwingungsenergieumverteilung in Zusammenhang zu bringen ist (und nicht etwa mit Innerer Konversion), soll die Gültigkeit der für eine konventionelle RRKM-Analyse zentralen Ergodizitätsannahme nicht in Frage gestellt werden.

Die Geschwindigkeitskonstante des strahlenden Zerfalls k_{rad} wurde wie im Fall von *trans*-Stilben-d10 als von der Anregungsenergie unabhängig angenommen. Sie wurde durch Berechnung des arithmetischen Mittels der Fluoreszenzlebensdauern bei Anregungsenergien $E_{\text{exc}} < 500\text{ cm}^{-1}$ bestimmt und beträgt $k_{\text{rad}} = (2,6305 \pm 0,0049) \cdot 10^8\text{ s}^{-1}$.

Abbildung 3.14 gibt den Vergleich der Energieabhängigkeit der gemäß Gl. (3.40) bestimmten gemittelten Geschwindigkeitskonstante $k_{\text{nr}}(E)$ mit der aus der Hauptkomponente τ_1 bestimmten Geschwindigkeitskonstante $k_{\text{nr},1}(E)$ wieder

$$k_{\text{nr},1}(E) = \frac{1}{\tau_1(E)} - k_{\text{rad}}. \quad (3.41)$$

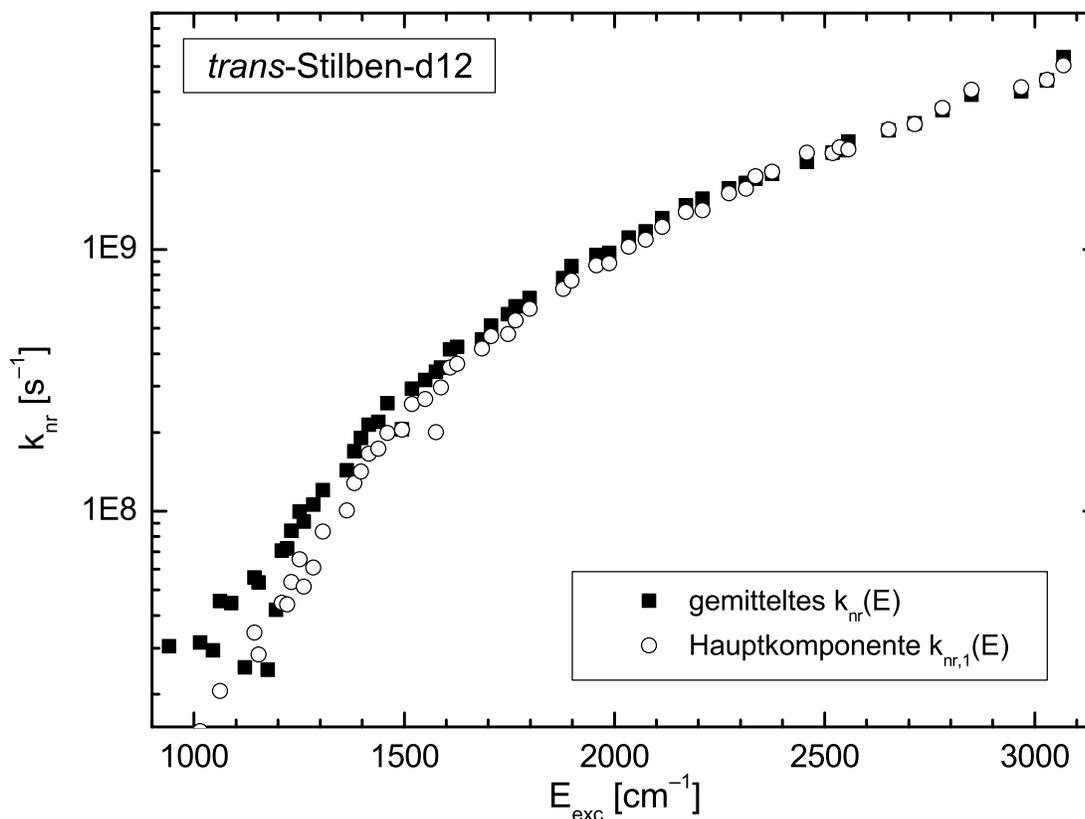


Abbildung 3.14: Gemittelte Geschwindigkeitskonstanten des strahlungslosen Prozesses k_{nr} und aus der Hauptkomponente τ_1 bestimmte Geschwindigkeitskonstanten $k_{\text{nr},1}(E) = \frac{1}{\tau_1(E)} - k_{\text{rad}}$ von *trans*-Stilben-d12

Der Unterschied zwischen beiden Geschwindigkeitskonstanten ist gering. Im Folgenden werden sowohl $k_{\text{nr}}(E)$ als auch $k_{\text{nr},1}(E)$ einer quantitativen Analyse gemäß dem herkömmlichen RRKM-Ausdruck (3.1) unterzogen.

3.4.1 Quantitative Analyse des strahlungslosen Prozesses der *trans*-Stilben-Isotopomere

In diesem Abschnitt wird die Energieabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten des strahlungslosen Prozesses von *trans*-Stilben-d10 und *trans*-Stilben-d12 im Rahmen der herkömmlichen RRKM-Theorie analysiert. Unter Bezugnahme auf die Arbeit von Schroeder, Steinel und Troe [2] wird dabei über das Vorliegen der in Abschnitt 3.1 unter Punkt (1) erläuterten Anomalie der Geschwindigkeitskonstanten $k_{\text{nr}}(E)$ der *trans*-Stilben-Isotopomere entschieden. Im oberen Teil von Abbildung 3.15 sind die von Courtney [149] bestimmten Geschwindigkeitskonstanten $k_{\text{nr}}(E)$ zusammen mit der RRKM-Anpassung aus der

Arbeit von Schroeder, Steinel und Troe und den Geschwindigkeitskonstanten dieser Arbeit wiedergegeben.

Deutlich ist im Bereich geringer Anregungsenergien die gegenüber den Geschwindigkeitskonstanten dieser Arbeit höhere Streuung der Werte von Courtney zu erkennen. Die Geschwindigkeitskonstanten Courtneys liegen insbesondere bei niedrigen Anregungsenergien deutlich über den Geschwindigkeitskonstante dieser Arbeit. Die Abweichungen betragen bei Anregungsenergien $> 1500 \text{ cm}^{-1}$ bis zu 27 %, bei niedrigeren Anregungsenergien sogar 65 % (1237 cm^{-1}) und über 300 % (1151 cm^{-1}). Systematische Abweichungen dieser Art wurden bereits von Lienau [85] im Fall der Geschwindigkeitskonstanten von undeutertem *trans*-Stilben bemerkt. Hier betragen die Abweichungen mitunter mehr als 50 %. Die hohe Güte der RRKM-Anpassung aus der Arbeit von Schroeder, Steinel und Troe an die der Literatur entstammenden Geschwindigkeitskonstanten ist in Abbildung 3.15 deutlich zu erkennen. Hingegen zeigen sich starke Abweichungen bei Berücksichtigung der Geschwindigkeitskonstanten dieser Arbeit. Für eine zufriedenstellende Übereinstimmung mit den Geschwindigkeitskonstanten dieser Arbeit mussten optimierte RRKM-Anpassungen durchgeführt werden. Die Variation der Energiebarriere E_0 allein war für eine befriedigende Analyse nicht hinreichend. Gemäß dem Vorschlag von Troe [139] wurden die in $W^\ddagger(E - E_0)$ der Gleichung (3.1) einfließenden Übergangszustandsfrequenzen durch Skalierung der Eduktfrequenzen erhalten. Als Eduktfrequenzen dienten die mit der CIS/6-311+G(d)-Methode berechneten S_1 -Frequenzen von *trans*-Stilben-d10 der Arbeit von Schroeder, Steinel und Troe. Die Frequenz der als Reaktionskoordinate identifizierten a_u -Normalmode 37 beträgt $\nu_{37} = 22,4 \text{ cm}^{-1}$. Die Zustandsdichten wurden durch exaktes Abzählen der Schwingungszustände in harmonischer Näherung unter Benutzung des unmodifizierten Beyer-Swinehart-Algorithmus [206] bestimmt. Die Berechnung von $\rho(E)$, $W^\ddagger(E - E_0)$ und $k_{\text{nr}}(E)$ erfolgte mit einem in dieser Arbeit verbesserten FORTRAN-Programm, für eine bequeme Visualisierung der Anpassungen wurde MATLAB verwendet. Die Energieschrittweite betrug bei allen Rechnungen 1 cm^{-1} . Der optimale Skalierungsfaktor beträgt $F = 0,97 \pm 0,01$, die optimale Barrierenenergie kann mit $E_0 = (1110 \pm 10) \text{ cm}^{-1}$ angegeben werden. Dem unteren Teil von Abbildung 3.15 kann die ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen den mit den vorstehenden Parametern E_0 und F berechneten Geschwindigkeitskonstanten und den experimentell bestimmten Geschwindigkeitskonstanten dieser Arbeit entnommen werden.

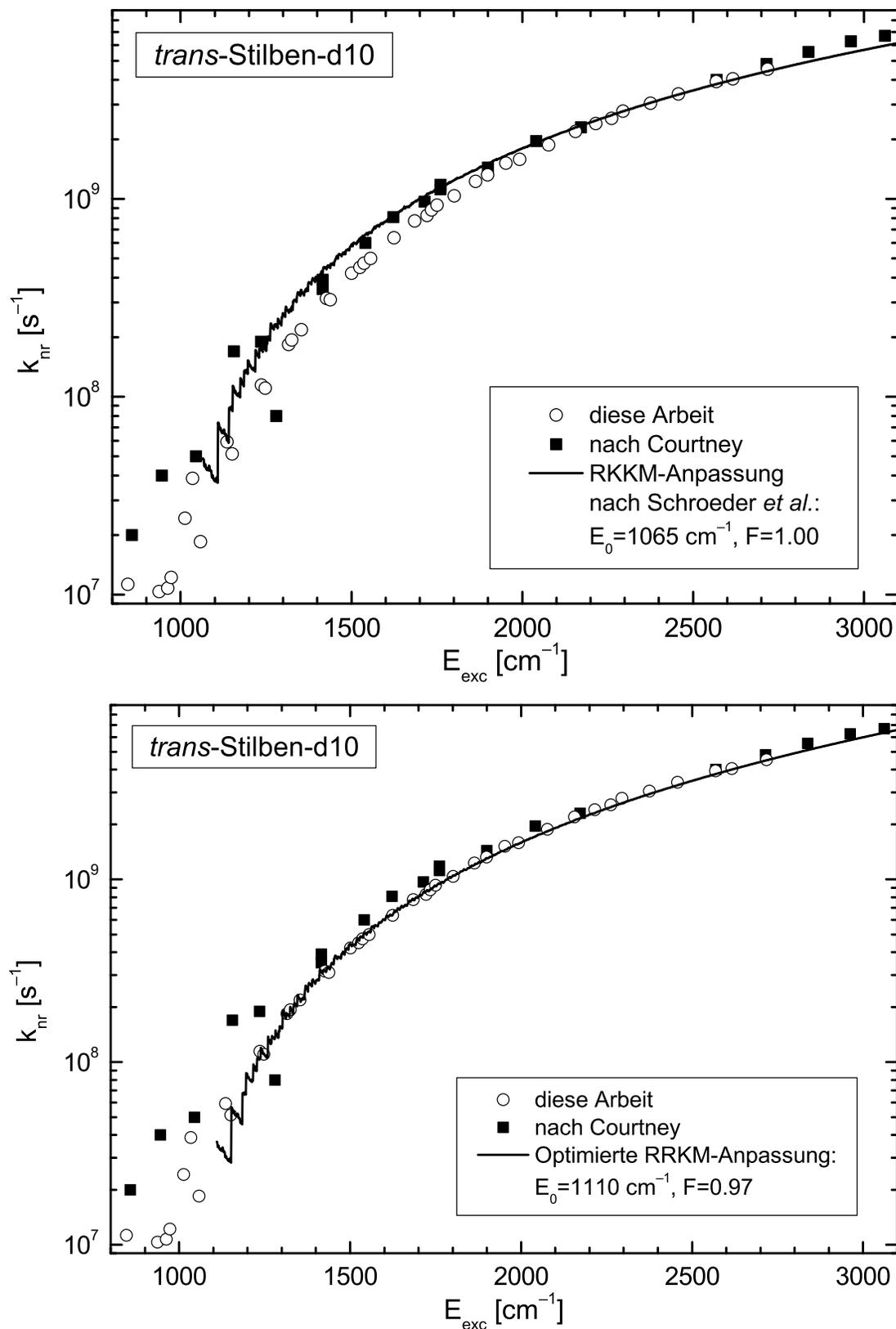


Abbildung 3.15: RRKM-Anpassungen an die Geschwindigkeitskonstanten des strahlungslosen Prozesses k_{nr} von *trans*-Stilben-d10: RRKM-Anpassung nach Schroeder, Steinel und Troe [2] (oben), optimierte RRKM-Anpassung dieser Arbeit (unten)

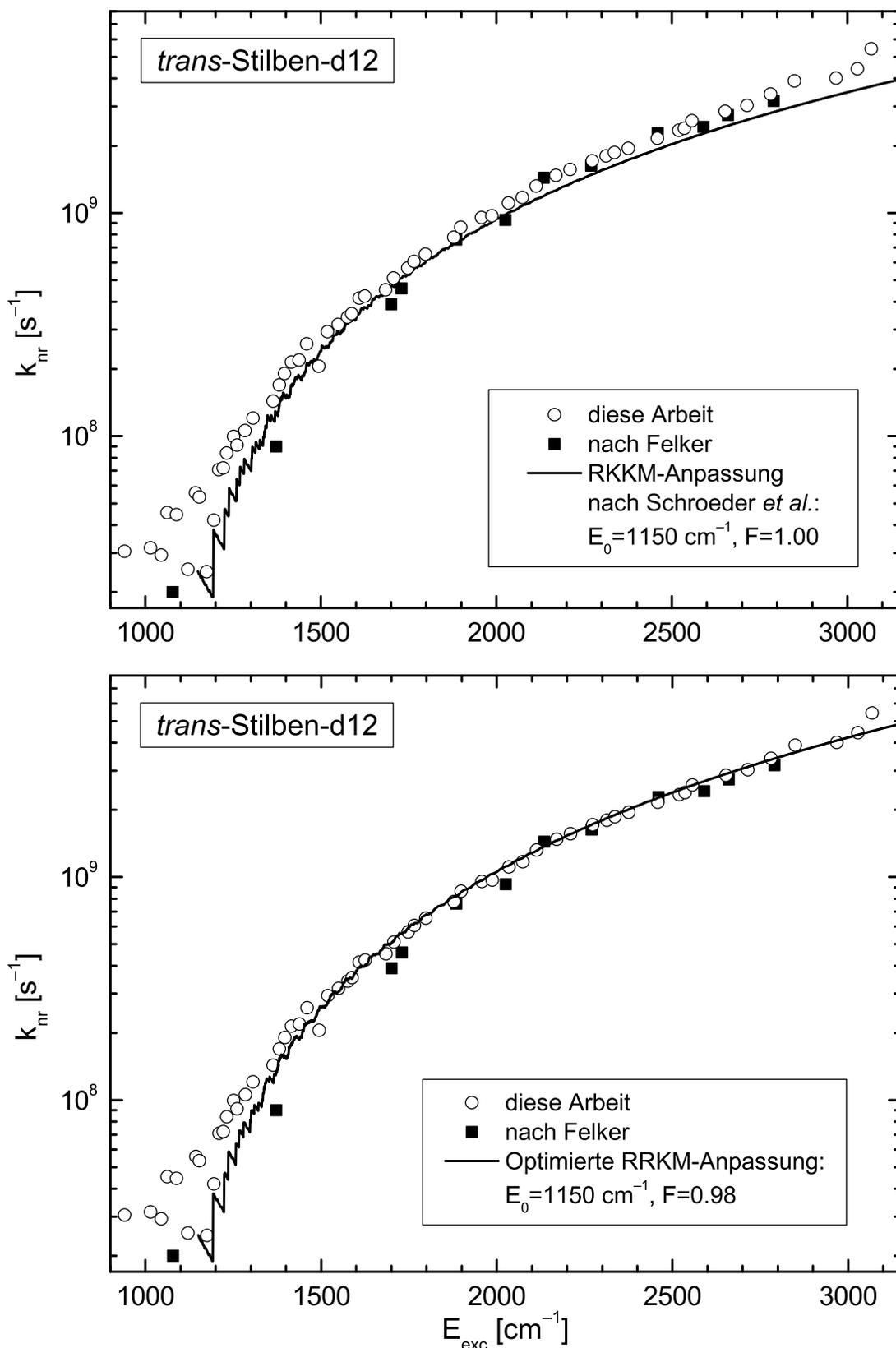


Abbildung 3.16: RRKM-Anpassungen an die gemittelten Geschwindigkeitskonstanten des strahlungslosen Prozesses k_{nr} von *trans*-Stilben-d12: RRKM-Anpassung nach Schroeder, Steinell und Troe [2] (oben), optimierte RRKM-Anpassung dieser Arbeit (unten)

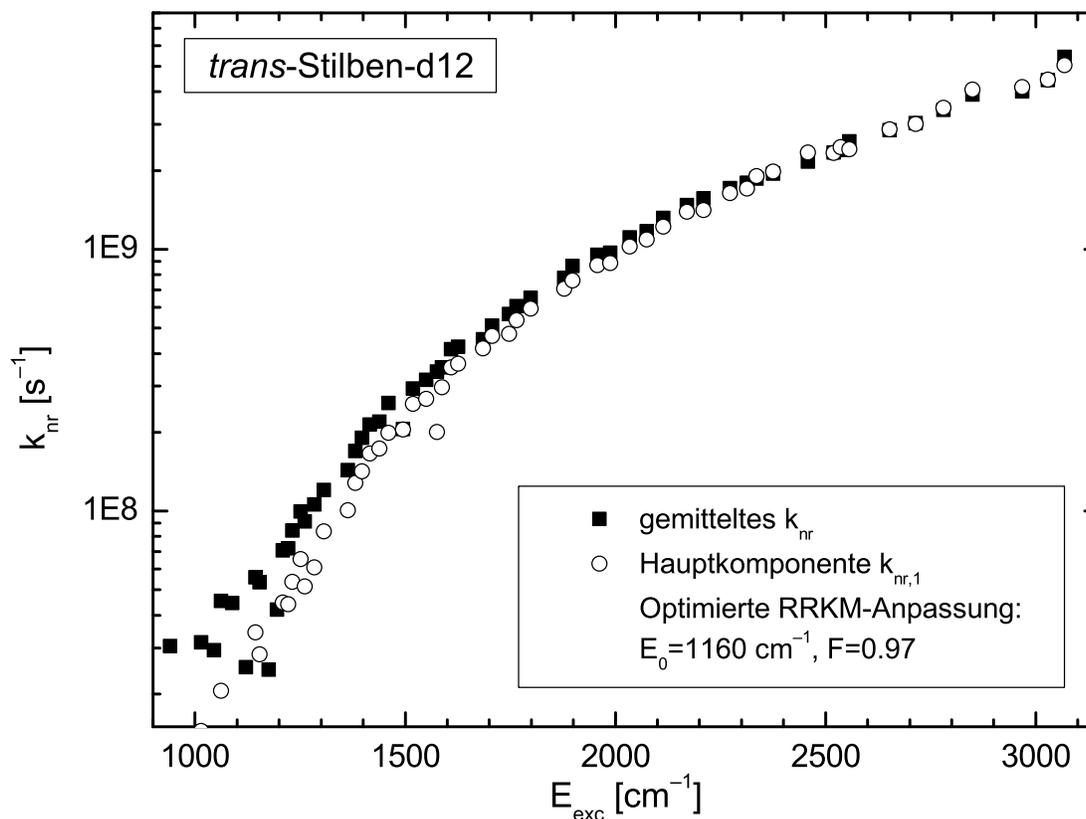


Abbildung 3.17: Optimierte RRKM-Anpassung an die aus der Hauptkomponente τ_1 berechneten Geschwindigkeitskonstanten $k_{nr,1}(E)$ von *trans*-Stilben-d12 unter Verwendung des Frequenzsatzes von Schroeder, Steinel und Troe [2]

Der obere Teil von Abbildung 3.16 gibt die von Felker und Zewail [140] experimentell bestimmten spezifischen Geschwindigkeitskonstanten des strahlungslosen Prozesses von *trans*-Stilben-d12 wieder. Die Abbildung enthält darüber hinaus die RRKM-Anpassung der Arbeit von Schroeder, Steinel und Troe und die gemittelten Geschwindigkeitskonstanten $k_{nr}(E)$ dieser Arbeit. Ähnlich wie im Fall von *trans*-Stilben-d10 verliert die herkömmliche RRKM-Anpassung bei Berücksichtigung der Geschwindigkeitskonstanten dieser Arbeit stark an Qualität. Auch im Fall von *trans*-Stilben-d12 ist dies auf die gegenüber der früheren Untersuchung stark erhöhte Anzahl an Fluoreszenzlebensdaueremessungen und deren Genauigkeit, die sich in der geringeren Streuung der Messwerte bemerkbar macht, zurückzuführen. Eine zufriedenstellende Übereinstimmung mit den gemittelten Geschwindigkeitskonstanten dieser Arbeit ließ sich nur mit einer

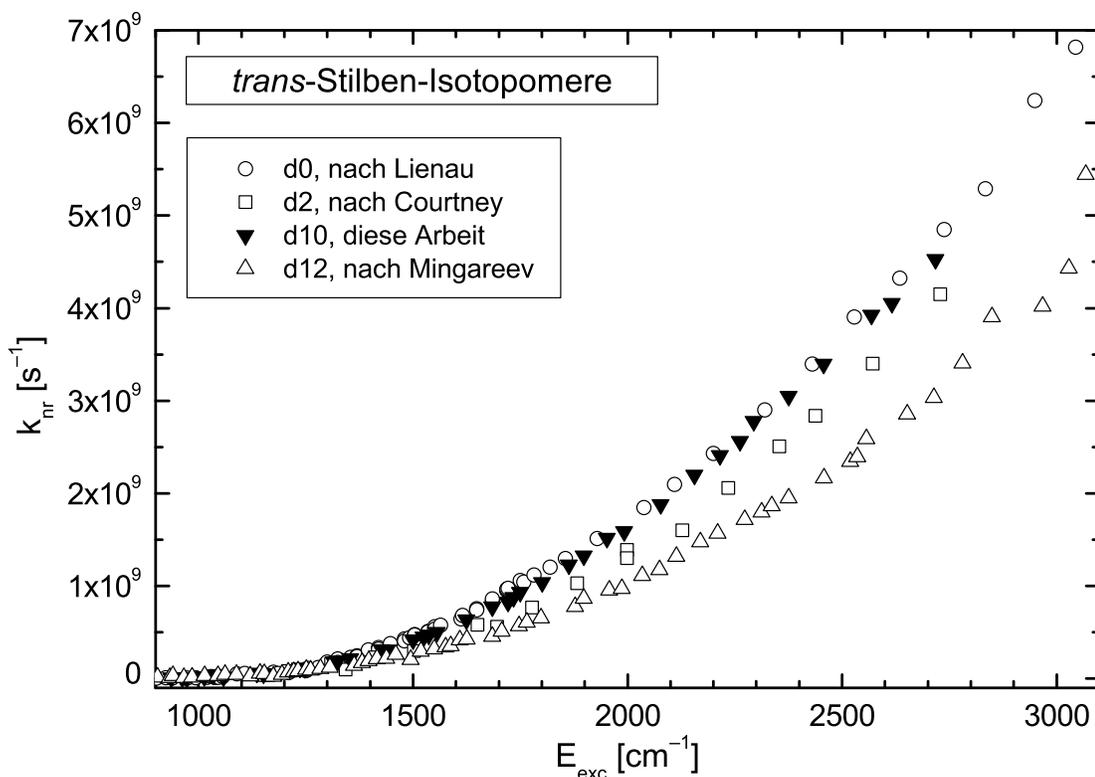


Abbildung 3.18: Geschwindigkeitskonstanten des strahlungslosen Prozesses k_{nr} aller *trans*-Stilben-Isotopomere

optimierten Anpassung unter gleichzeitiger Variation der Barrierenenergie E_0 und des Skalierungsfaktors F erzielen. Als Eduktfrequenzen dienten die mit der CIS/6-311+G(d)-Methode berechneten S_1 -Frequenzen von *trans*-Stilben-d12 der Arbeit von Schroeder, Steinel und Troe. Die Frequenz der als Reaktionskoordinate identifizierten a_u -Normalmode 37 beträgt $\nu_{37} = 22,1 \text{ cm}^{-1}$. Die optimale Anpassung mit einer Barrierenenergie von $E_0 = 1150 \text{ cm}^{-1}$ und einem Skalierungsfaktor $F = 0,98$ ist im unteren Teil der Abbildung 3.16 wiedergegeben.

Eine geringfügig bessere Anpassung ließ sich an die aus den Hauptkomponenten τ_1 berechneten Geschwindigkeitskonstanten $k_{nr,1}(E)$ von *trans*-Stilben-d12 erzielen. Die Barrierenenergie $E_0 = 1160 \text{ cm}^{-1}$ und der Skalierungsfaktor $F = 0,97$ dieser optimierten Anpassung unterscheiden sich kaum von denen der optimierten Anpassung an die gemittelten Geschwindigkeitskonstanten $k_{nr}(E)$. Mithin kann die optimale Barrierenenergie zu $E_0 = (1155 \pm 10) \text{ cm}^{-1}$, der Skalierungsfaktor zu $F = 0,975 \pm 0,010$ angegeben werden.

Einen Überblick über die spezifischen Geschwindigkeitskonstanten aller *trans*-Stilben-Isotopomere gibt Abbildung 3.18. Darin sind die in dieser Arbeit bestimmten Geschwindigkeitskonstanten von *trans*-Stilben-d10 und die gemittelten Geschwindigkeitskonstanten von *trans*-Stilben-d12 der Arbeit Mingareevs [3] enthalten.

Zusammenfassend sollen mit Bezug auf Punkt (1) des Abschnitts 3.1 folgende Ergebnisse festgehalten werden:

- (1) Die Anzahl und die Genauigkeit der Fluoreszenzlebensdauermessungen für *trans*-Stilben-d10 konnten gegenüber einer früheren Untersuchung [149] stark erhöht werden. Überdies zeigten sich systematische Abweichungen von den in der Literatur vorfindlichen spezifischen Geschwindigkeitskonstanten. Dies machte eine Variation der Barrierenenergie gegenüber der der Arbeit von Schroeder, Steinel und Troe bei der Durchführung der RRKM-Analyse erforderlich. Es zeigte sich zudem, dass bei der höheren Genauigkeit der Fluoreszenzlebensdauern herkömmliche RRKM-Anpassungen für eine befriedigende Übereinstimmung nicht mehr hinreichend waren. Gemäß dem Vorschlag von Troe [139] wurden deshalb optimierte RRKM-Anpassungen unter gleichzeitiger Variation von zwei Parametern, der Barrierenenergie E_0 und des Frequenzskalierungsfaktors F , durchgeführt. Der Skalierungsfaktor $F = 0,97 \pm 0,01$ weicht dabei nur geringfügig von 1 ab. Die Übereinstimmung der auf diese Weise berechneten mikrokanonischen Geschwindigkeitskonstanten mit den experimentell bestimmten Geschwindigkeitskonstanten ist ausgezeichnet (vgl. Abbildung 3.15 unten).

Ebenso wie im Fall von *trans*-Stilben-d10 konnten die Anzahl und die Genauigkeit der Fluoreszenzlebensdauermessungen an *trans*-Stilben-d12 erhöht werden [3]. Die bei geringen Anregungsenergien auftretenden systematischen Abweichungen von den Geschwindigkeitskonstanten einer früheren Untersuchung [140] waren geringer als im Fall von *trans*-Stilben-d10, beeinträchtigten aber auch hier die Güte der herkömmlichen RRKM-Anpassung von Schroeder, Steinel und Troe. Insgesamt zeigt sich auch im Fall von *trans*-Stilben-d12, dass die neuerlich bestimmten Geschwindigkeitskonstanten infolge höherer Genauigkeit nicht mehr befriedigend durch herkömmliche RRKM-Anpassungen wiedergegeben werden können. Die optimierten RRKM-Anpassungen an die gemittelten Geschwindigkeitskonstanten $k_{\text{nr}}(E)$ und an die aus den Hauptkomponenten τ_1 bestimmten Geschwindigkeitskonstanten $k_{\text{nr},1}(E)$ sind von guter, aber von etwas geringerer Qualität als die Anpassung für *trans*-Stilben-d10. Die auf

diese Weise ermittelte Barrierenenergie $E_0 = (1155 \pm 10) \text{ cm}^{-1}$ stimmt sehr gut mit der von Schroeder, Steinel und Troe aus einer herkömmlichen RRKM-Anpassung bestimmten Energiebarriere $E_0 = 1150 \text{ cm}^{-1}$ überein. Der Frequenzskalierungsfaktor $F = 0,975 \pm 0,010$ weicht ebenso wie im Fall von *trans*-Stilben-d10 nur geringfügig von 1 ab.

- (2) Die Fluoreszenzlebensdauermessungen an *trans*-Stilben-d10 dieser Arbeit und an *trans*-Stilben-d12 der Arbeit Mingareevs bestätigen mit erhöhter Genauigkeit die eingangs erörterte anomale Reihenfolge (3.5) der spezifischen Geschwindigkeitskonstanten $k_{\text{nr}}(E)$ der *trans*-Stilben-Isotopomere

$$k_{\text{d0}}(E) > k_{\text{d10}}(E) > k_{\text{d2}}(E) > k_{\text{d12}}(E).$$

Dabei ist es im Fall von *trans*-Stilben-d12 einerlei, ob die gemittelten Geschwindigkeitskonstanten $k_{\text{nr}}(E)$ oder die aus der Hauptkomponente τ_1 berechneten Geschwindigkeitskonstanten $k_{\text{nr},1}(E)$ der Beurteilung zugrunde gelegt werden. Die vorstehende kontraintuitive Reihenfolge geht nach wie vor einher mit einer anomalen Barrierenenergie $E_0 = (1110 \pm 10) \text{ cm}^{-1}$ des Isotopomers *trans*-Stilben-d10. Die Barrierenenergien der Isotopomere *trans*-Stilben-d0 und *trans*-Stilben-d2 betragen gemäß der herkömmlichen RRKM-Analyse von Schroeder, Steinel und Troe $E_0 = 1155 \text{ cm}^{-1}$ bzw. $E_0 = 1160 \text{ cm}^{-1}$. Die Barrierenenergie von *trans*-Stilben-d12 beträgt gemäß der vorstehenden Arbeit $E_0 = 1150 \text{ cm}^{-1}$, gemäß den optimierten RRKM-Anpassungen dieser Arbeit $E_0 = (1155 \pm 10) \text{ cm}^{-1}$. Der Wert der Barrierenenergie von *trans*-Stilben-d10 konnte zwar anhand der optimierten RRKM-Anpassungen an die Geschwindigkeitskonstanten dieser Arbeit um etwa 50 cm^{-1} von vormals $E_0 = 1065 \text{ cm}^{-1}$ [2] nach oben korrigiert werden, er ist jedoch immer noch um etwa 50 cm^{-1} kleiner als die Werte der anderen Isotopomere. Es wurde bereits eingangs darauf hingewiesen, dass diese Anomalie die in Anspruch genommene Einfachheit und logische Klarheit der von Schroeder, Steinel und Troe [2] dargebotenen reaktionsdynamischen Interpretation beeinträchtigt. Ausgangs dieses Abschnitts soll deshalb im Einklang mit einem Vorschlag von Schroeder [154, 207] eine mögliche Ursache für das Zustandekommen der vorstehenden Anomalie diskutiert werden.

Lediglich in zwei in der Literatur dokumentierten Untersuchungen gelang es bislang, die anomale Reihenfolge (3.5) der spezifischen Geschwindigkeitskonstanten $k_{\text{nr}}(E)$ der *trans*-Stilben-Isotopomere halbquantitativ richtig wiederzugeben. Negri und Orlandi [147] berechneten nach der semiempirischen

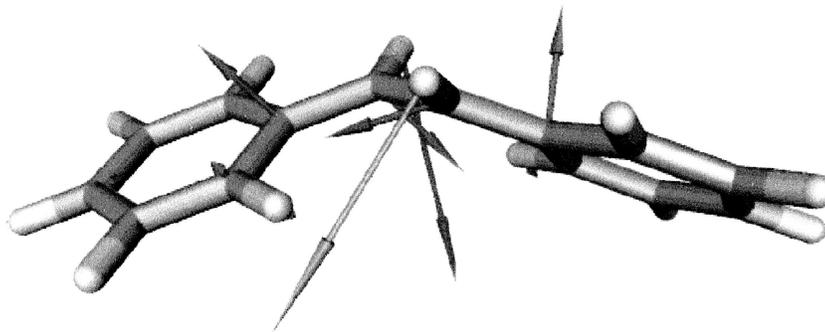


Abbildung 3.19: Reaktionskoordinate im adiabatischen Übergangszustand von *trans*-Stilben nach Leitner [144]

QCFF/PI-Methode sowohl die S_1 -Frequenzen als auch die Frequenzen eines nicht-adiabatischen Übergangszustands, der der schwach vermiedenen Kreuzung des 1 *B*-Zustands mit dem 2 *A*-Zustand zugeschrieben wurde. Unter Berücksichtigung dieser Frequenzen und unter alleiniger Anpassung der Barrierenenergie zu $E_0 = 1250 \text{ cm}^{-1}$ konnten mit dem herkömmlichen RRKM-Ausdruck (3.1) die richtigen Größenverhältnisse (3.5) wiedergegeben werden, die berechneten Geschwindigkeitskonstanten waren jedoch bei hohen Anregungsenergien um mehr als einen Faktor 2 zu groß (vgl. Abbildungen 5 und 6 in [147]). Die imaginäre Frequenz der Reaktionskoordinate im nicht-adiabatischen Übergangszustand betrug dabei $\nu_{\text{rc}} = i552 \text{ cm}^{-1}$ für *trans*-Stilben-d0 und *trans*-Stilben-d10, $\nu_{\text{rc}} = i418 \text{ cm}^{-1}$ für *trans*-Stilben-d2 und *trans*-Stilben-d12.

Leitner [144] berechnete mit der SA-5-CAS(14/12)-Methode die Barrierenenergien aller Isotopomere und mit der SA-2-CAS(2/2)-Methode die Nullpunktskorrekturen. Zusätzlich wurden mit der letztgenannten Methode die S_1 -Frequenzen und die Übergangszustandsfrequenzen des S_1 -Zustands bestimmt. Die unter Berücksichtigung dieser Molekülgrößen mit dem herkömmlichen RRKM-Ausdruck (3.1) ermittelten Geschwindigkeitskonstanten der Isotopomere zeigten zwar die anomale Reihenfolge (3.5), waren jedoch um etwa eine Größenordnung zu groß. Die imaginäre Frequenz der Reaktionskoordinate im adiabatischen Übergangszustand betrug dabei $\nu_{\text{rc}} = i607 \text{ cm}^{-1}$ für *trans*-Stilben-d0, $\nu_{\text{rc}} = i606 \text{ cm}^{-1}$ für *trans*-Stilben-d10, $\nu_{\text{rc}} = i475 \text{ cm}^{-1}$ für *trans*-Stilben-d2 und $\nu_{\text{rc}} = i473 \text{ cm}^{-1}$ für *trans*-Stilben-d12.

Besonders aufschlussreich ist die in Abbildung 3.19 wiedergegebene Normalmode imaginärer Frequenz im Übergangszustand. Bemerkenswert ist der hohe Bewegungsanteil der ethylenischen Protonen am Gesamtcharakter der Reaktionskoordinate im Übergangszustand. Die Phenylringe hingegen zeigen nur geringe

Bewegung. Dieses Bild der Reaktionskoordinate im Übergangszustand kontrastiert mit dem von Schroeder, Steinel und Troe [2] vorgeschlagenen Bild einer eduktseitigen Reaktionskoordinate. In der zitierten Arbeit wurde die Edukt-Normalmode 37 mit einer Frequenz von $\nu_{37} = 24,2 \text{ cm}^{-1}$ als Reaktionskoordinate identifiziert. Diese Normalmode ist durch starke Bewegung der Phenylringe charakterisiert.

Die in Abbildung 3.19 wiedergegebene Reaktionskoordinate Leitners hat den Vorzug, dass sie aufgrund der dominierenden Bewegung der ethylenischen Protonen eine Erklärung für die anomale Reihenfolge (3.5) der spezifischen Geschwindigkeitskonstanten der Isotopomere bietet. Der Verlauf der Photoisomerisierung vom *trans*-Edukt zum verdrillten Phantomzustand, dessen Konformation als zwischen *trans*- und *cis*-Konformation liegend angenommen werden muss, erfordert dann aber eine Veränderung des Bewegungscharakters der Reaktionskoordinate längs des Reaktionsweges. Dies macht m. E. die Annahme einer zweidimensionalen Reaktionsfläche statt eines eindimensionalen Reaktionspfades plausibel. Als Koordinaten der Fläche können dabei die Torsionsbewegung der Phenylringe und die Torsionsbewegung der ethylenischen Protonen angenommen werden. Wie in Abschnitt 3.2.1 gezeigt wurde, geht die Annahme eines eindimensionalen Reaktionspfades in der Herleitung des herkömmlichen RRKM-Ausdrucks (3.1) bei der Substitution der Hamiltonfunktion (3.23) bzw. (3.24) in Gl. (3.22) ein. Um der Photoisomerisierung von *trans*-Stilben auf einer zweidimensionalen Reaktionsfläche mittels eines modifizierten RRKM-Formalismus Rechnung tragen zu können, müsste mithin die Hamiltonfunktion (3.24) des eindimensionalen Reaktionspfades durch die Hamiltonfunktion einer zweidimensionalen Reaktionsfläche ersetzt werden. Eine derartige Hamiltonfunktion (reaction surface Hamiltonian) wurde beispielsweise von Carrington und Miller [208, 209] zur Beschreibung des intramolekularen Protontransfers von Malonaldehyd entwickelt. Taketsugu und Gordon [210, 211] schlugen für die Beschreibung von Abstraktions- und Dissoziationsreaktionen folgende Hamiltonfunktion (reaction plane Hamiltonian) vor

$$H(s, p_s, \rho, p_\rho, \{Q_k, P_k\}) = \frac{1}{2} p_s^2 + \frac{1}{2} p_\rho^2 + V(s, \rho) - p_s^2 \kappa(s) \rho + \sum_k^{F-2} \left\{ \frac{1}{2} P_k^2 + \frac{1}{2} \lambda_k(s) Q_k^2 + \lambda_{k, F-1}(s) \rho Q_k \right\}. \quad (3.42)$$

Dabei bezeichnet s eine der Reaktionskoordinaten, p_s den mit ihr konjugierten Impuls, ρ die sog. Krümmungskordinate und p_ρ den mit ihr konjugierten Impuls. $\{Q_k, P_k\}$ bezeichnen die übrigen $F - 2$ adiabatischen, orthogonalen Koordinaten und Impulse. $\kappa(s)$ ist der Betrag der Krümmungskordinate, $V(s, \rho)$ die

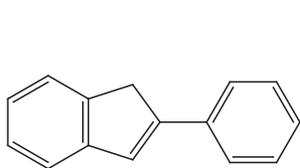
potentielle Energie. $\lambda_k(s)$ sind die mit $V(s,\rho)$ zu berechnenden harmonischen Kraftkonstanten der Koordinaten ρ , $\lambda_{k,F-1}(s)$ die Nicht-Diagonalelemente der Hesse-Matrix. Die Durchführbarkeit der den Gleichungen (3.25) bis (3.27) entsprechenden Integrationen und Substitutionen unter Verwendung von Gl. (3.42) müsste künftig untersucht werden. Abschließend soll bemerkt werden, dass eine Analyse der spezifischen Geschwindigkeitskonstanten von *trans*-Stilben mittels einer zweidimensionalen Reaktionsfläche im Einklang stünde mit dem Vorschlag von Schroeder [154, 207] zur Interpretation der Temperaturabhängigkeit thermischer Geschwindigkeitskonstanten in fluiden Medien. Hier erwies sich im Rahmen des Kramers-Smoluchowski-Modells die Annahme einer temperaturabhängigen Barrierenfrequenz ω_B als fruchtbar. Die Barrierenfrequenz bezeichnet dabei die harmonische Frequenz der Potentialbarriere in der Nähe des Potentialmaximums. Die Temperaturabhängigkeit konnte qualitativ unter Zugrundelegung einer von zwei Koordinaten abhängigen Potentialfunktion gedeutet werden (vgl. Abbildung 11 in [154]).

Kapitel 4

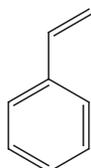
Fluoreszenzspektroskopische Untersuchungen an 2-Phenylinden

4.1 Einleitung

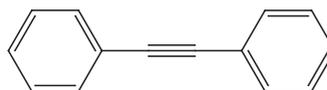
Dieses Kapitel enthält die bereits in meiner Diplomarbeit [5] in Aussicht gestellten Torsionspotentialsimulationen des S_0 - und des S_1 -Zustands von 2-Phenylinden. Dort wurde aufgrund der Ähnlichkeit von 2-Phenylinden hinsichtlich Struktur und Konformation zu beispielsweise Styrol [212], Diphenylacetylen [213] oder *trans*-Stilben [141] angenommen, dass die Torsion des Phenylrings um die Indeneinheit in beiden Zuständen durch Potentiale mit zweifacher Torsionsbarriere charakterisiert ist. Dabei wird eine Torsionsbarriere als n -fach bezeichnet, wenn sie in der Potentialkurve mit einer Periode von $\frac{2\pi}{n}$, im vorliegenden Fall also mit $\pi \hat{=} 180^\circ$ wiederkehrt. Unter Berücksichtigung der Zuordnung des Fluoreszenzdispersionsspektrums von Heikal [6] wurden die freien S_0 -Potentialparameter unter Minimierung der Fehlerquadrate zwischen den berechneten Energieeigenwerten und den experimentell bestimmten Energien der Torsionsniveaus variiert. Auf dieselbe Weise wurden die Potentialparameter des S_1 -Zustands unter Berücksichtigung der Zuordnung des Fluoreszenzanregungsspektrums aus meiner Diplomarbeit bestimmt. Abschließend werden die Potentiale der Torsionspotentialsimulationen mit den in dieser Arbeit *ab initio* berechneten Phenyltorsionspotentialen verglichen.



2-Phenylinden



Styrol



Diphenylacetylen

Darüber hinaus werden in diesem Kapitel die von Wack [4] experimentell bestimmten Rotationskohärenzsignale von 2-Phenylinden einer quantitativen Analyse gemäß der in Kapitel 1 erläuterten Theorie von Felker und Zewail [88, 89, 95] unterzogen. Dies gestattet eine genaue Bestimmung der in den kontinuierlichen Überschallexpansionen der Arbeit von Wack vorherrschenden Rotationstemperatur T_{rot} . Die gute Übereinstimmung der Schwingungstemperaturen T_{vib} der Arbeiten Wacks [4], Lienaus [85] und meiner Diplomarbeit [5] rechtfertigen die Annahme, dass ebenso gute Übereinstimmung hinsichtlich der Rotationstemperaturen besteht. Damit kann eine begründete Schätzung der in den kontinuierlichen Überschallexpansionen dieser Arbeit vorherrschenden Rotationstemperatur gegeben werden (vgl. auch Kapitel 1, Abschnitt 1.2).

2-Phenylinden ist nach wie vor eine spektroskopisch vergleichsweise wenig untersuchte Substanz. Außer meiner Diplomarbeit, die das Fluoreszenzanregungsspektrum und die spezifischen Geschwindigkeitskonstanten des strahlungslosen Prozesses von 2-Phenylinden in einer Überschallexpansion bis zu einer Anregungsenergie von etwa $E_{\text{exc}} = 3400 \text{ cm}^{-1}$ zum Gegenstand hatte, liegen lediglich fünf weitere Veröffentlichungen vor, in denen der elektronische Grundzustand und der erste elektronisch angeregte Zustand von 2-Phenylinden spektroskopisch untersucht wurden.

Weirich [214] bestimmte das Zweiphotonen-Ionisationsspektrum in einer Überschallexpansion und unterzog den bei einer spektralen Auflösung von etwa $0,15 \text{ cm}^{-1}$ aufgenommenen 0_0^0 -Übergang einer Rotationskonturanalyse. Bañares [215] untersuchte die Fluoreszenzlebensdauern isolierter, in einer Überschallexpansion gekühlter 2-Phenylinden-Moleküle bis zu einer Anregungsenergie von etwa $E_{\text{exc}} = 5500 \text{ cm}^{-1}$. Die umfangreiche fluoreszenzspektroskopische Untersuchung Heikals [6] hatte das Fluoreszenzanregungsspektrum, das Fluoreszenzdispersionsspektrum des 0_0^0 -Übergangs und das sowohl energie- als auch zeitaufgelöste Fluoreszenzabklingverhalten zahlreicher vibronischer Übergänge bis zu Anregungsenergien von etwa $E_{\text{exc}} = 5500 \text{ cm}^{-1}$ in einer Überschallexpansion zum Gegenstand. Dutt [216] untersuchte das Fluoreszenzabklingverhalten in unterschiedlichen flüssigen Alkanen, Qian [217] die spektral und zeitlich aufgelöste Ramanstreuung in Hexan.

Auf eine detaillierte Darstellung der photophysikalischen Eigenschaften von 2-Phenylinden soll an dieser Stelle verzichtet werden. Für eine nach wie vor gültige Einführung sei auf meine Diplomarbeit [5] verwiesen. Lediglich das dort für die Interpretation der Energieabhängigkeit der spezifischen Geschwindigkeiten entworfene Bild wird im letzten Abschnitt dieses Kapitels einer Revision unterzogen. Die für das Folgende relevante Erkenntnis meiner Diplomarbeit besteht darin, dass es sich beim $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergang um einen Übergang vom Typ $\tilde{A}^1 A' \leftarrow \tilde{X}^1 A'$

handelt, d. h. 2-Phenylinden ist sowohl im S_0 - als auch im S_1 -Zustand spiegel-symmetrisch.

4.2 Auswertung der RKS-Messungen

Die Abbildungen 4.1 und 4.2 geben die bei paralleler und senkrechter Detektionsrichtung von Wack [4] in einer Überschall-expansion bestimmten Rotationskohärenzsignale der 0_0^0 -Bande von 2-Phenylinden wieder.

Als Trägergas wurde Neon verwendet. Der Stagnationsdruck betrug $p_0 = 1,8\text{--}1,9$ bar, der Hintergrunddruck $p_b < 2 \cdot 10^{-3}$ mbar. Die Düse hatte einen Durchmesser von $100 \mu\text{m}$. Die Temperatur im Vorratsbehälter betrug etwa 120°C .

Die Abbildungen 4.1 und 4.2 enthalten ebenfalls die simulierten RKS-Signale dieser Arbeit. Sie wurden mit Gl. (1.80) und den Fourier-Amplituden der Tabelle 1.1 aus Kapitel 1 berechnet. Sowohl für die Simulation bei paralleler Detektionsrichtung $\hat{e}_d \parallel \hat{e}_1$ als auch für die Simulation bei senkrechter Detektionsrichtung $\hat{e}_d \perp \hat{e}_1$ wurde \parallel, \parallel -Orientierung der Übergangsdipolmomente der Absorption und Fluoreszenz zueinander angenommen. Diese Annahme konnte in meiner Diplomarbeit durch Berechnung der Richtung des Absorptions-Übergangsdipolmoments mit der CIS/6-31G(d)-Methode gestützt werden. Damit ist $U(\hat{e}_d) = 2$ im Fall paralleler Detektionsrichtung und $U(\hat{e}_d) = -1$ im Fall senkrechter Detektionsrichtung. Der Berechnung der Rotationskonstanten $\bar{B} = \frac{1}{2}(B + C)$ der leicht asymmetrischen 2-Phenylinden-Kreisel im S_1 -Zustand wurde die von Wack [4] aus dem Anisotropiesignal $r(t)$ bestimmte Summe der Rotationskonstanten $B + C = (0,5499 \pm 0,0077)$ GHz zugrunde gelegt. Sie ermöglichte die beste Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten RKS-Signalen. Die mit der CIS/6-31G(d)-Methode berechnete Summe der Rotationskonstanten beträgt $B + C = 0,5571$ GHz [5] und liegt somit noch innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen. Die mit dem höheren 6-311G(d,p)-Basissatz und unter der Restriktion von C_s -Punktgruppensymmetrie berechnete Summe beträgt $B + C = 0,5581$ GHz und liegt leicht außerhalb der experimentellen Fehlergrenzen.

Die Güte der Simulationen wurde durch die Wahl der Rotationskonstanten A des S_1 -Zustands nur wenig beeinflusst. Wegen des Fehlens experimenteller Information wurde deshalb der Wert der in dieser Arbeit mit der CIS/6-311G(d,p)-Methode berechneten Rotationskonstanten $A = 2,2479$ GHz verwendet.

Die maximale Rotationsquantenzahl der doppelten Summenbildung in Gl. (1.80) wurde zu $J_0^{\max} = K_0^{\max} = 50$ festgesetzt. Simulationen mit einer maximalen Rotationsquantenzahl von $J_0^{\max} = 200$ für Rotationstemperaturen T_{rot} zwischen 2 K

und 20 K zeigten keine Veränderung gegenüber den Simulationen mit einer maximalen Rotationsquantenzahl von 50. Die Rotationstemperatur der Simulationen in den Abbildungen 4.1 und 4.2 beträgt 10 K.

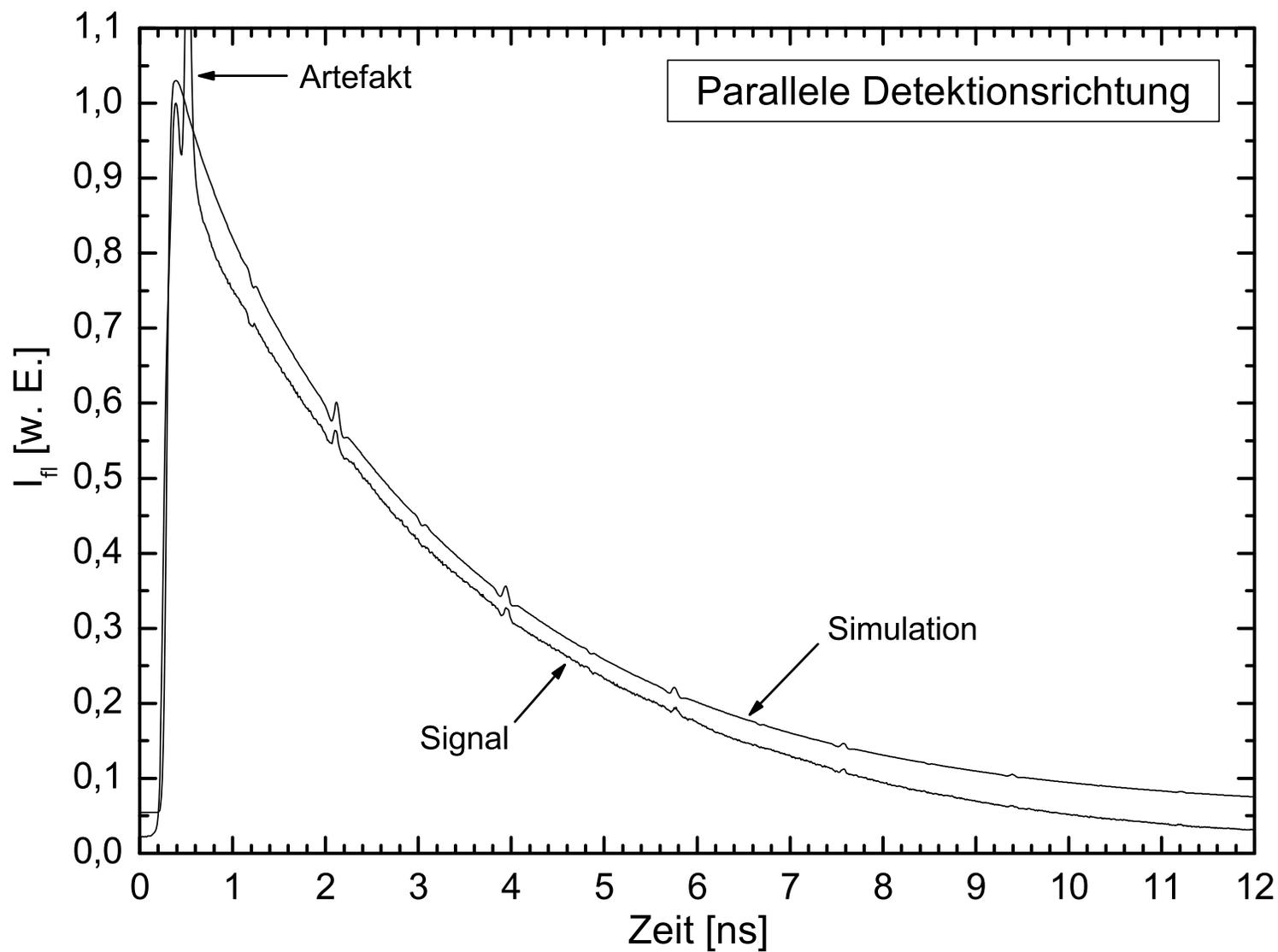


Abbildung 4.1: Rotationskohärenzsignal von 2-Phenylinden und Anpassung bei paralleler Detektionsrichtung mit einer Rotationstemperatur $T_{rot} = 10$ K

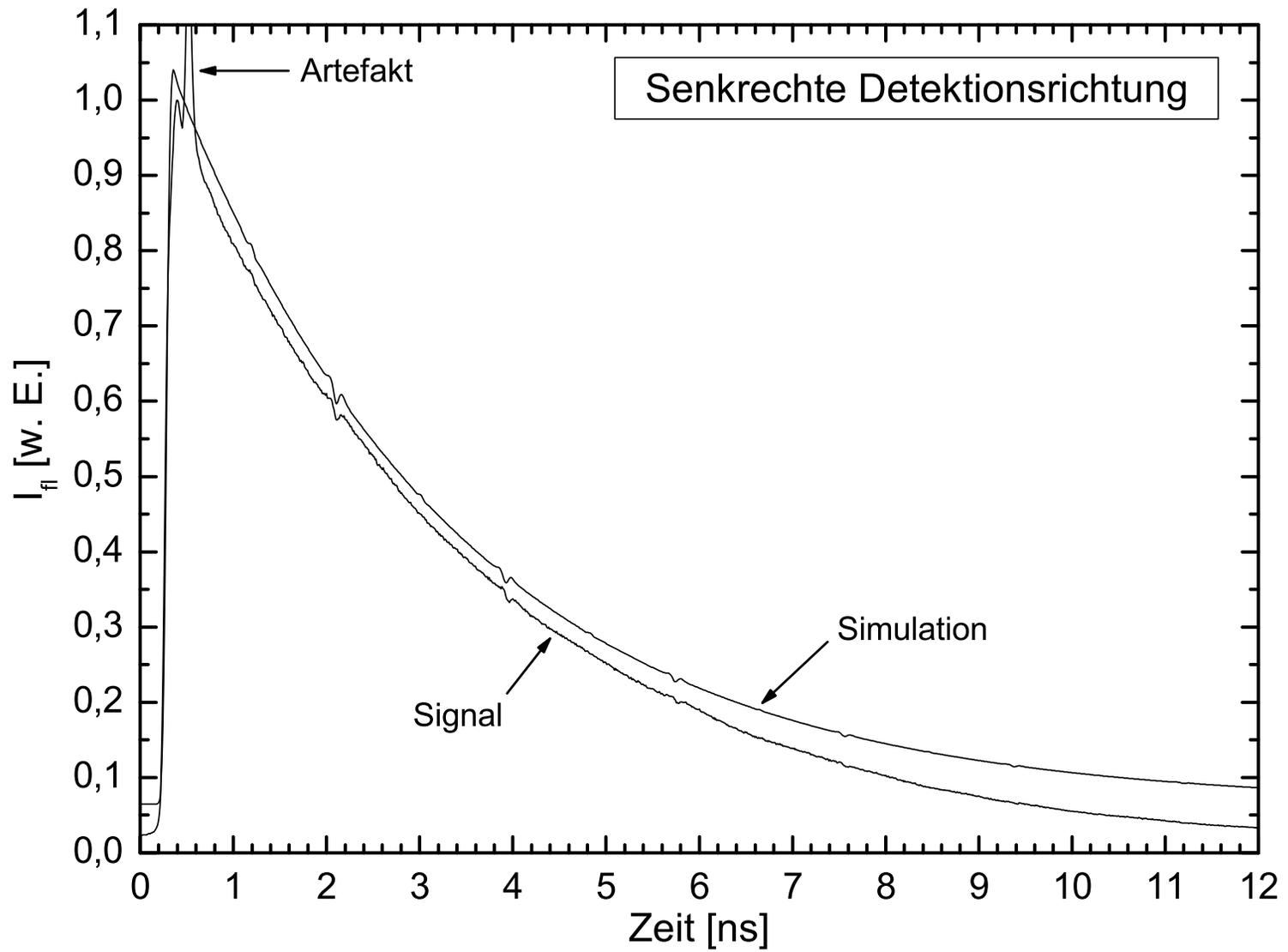


Abbildung 4.2: Rotationskohärenzsignal von 2-Phenylindolen und Anpassung bei senkrechter Detektionsrichtung mit einer Rotationstemperatur $T_{\text{rot}} = 10$ K

Die mit den vorstehenden Parametern simulierten RKS-Signale von 2-Phenylinden ähneln dem im oberen Teil von Abbildung 1.6 wiedergegebenen RKS-Signal unendlicher zeitlicher Auflösung von *trans*-Stilben. Für den Vergleich mit den experimentell bestimmten RKS-Signalen wurden sie mit einer monoexponentiellen Abklingkurve der Zeitkonstanten $\tau = 3,072$ ns multipliziert und anschließend mit einer gaußförmigen Instrumentantwortfunktion der Halbwertsbreite $\text{FWHM} = 70$ ps gefaltet. Die Halbwertsbreite wurde in Übereinstimmung mit der von Wack [4] experimentell bestimmten Halbwertsbreite der Gerätefunktion von $\text{FWHM} = 68$ ps gewählt. Die experimentell bestimmten RKS-Signale waren bei kleinen Detektionszeiten von einem Artefakt hoher Intensität überlagert, dessen Ursache unklar ist. Es verhinderte die Durchführung automatisierter Anpassungen unter Minimierung der Fehlerquadrate. Die Güte der Simulationen wurde mithin durch visuelle Inaugenscheinnahme beurteilt. Die Abweichung der Zeitkonstanten $\tau = 3,072$ ns von der Fluoreszenzlebensdauer $\tau_{\text{fl}} = 3,268$ ns des S_0^0 -Übergangs von 2-Phenylinden [5] kann auf den das RKS-Signal verzerrenden Einfluss des Artefakts zurückgeführt werden. Für eine bessere Übersichtlichkeit wurden die simulierten Kurven um 0,05–0,06 Einheiten nach oben verschoben. Wie die hohe Güte der Simulationen in den Abbildungen 4.1 und 4.2 zeigt, kann die in den Überschallexpansionen der Arbeit von Wack vorherrschende Rotationstemperatur mit $T_{\text{rot}} = (10 \pm 2)$ K angegeben werden.

Die gute Übereinstimmung der von Lienau [85] und Wack [4] aus der Intensität heißer Banden im FA-Spektrum von *trans*-Stilben bestimmten Schwingungstemperatur $T_{\text{vib}} < 40$ K mit der in meiner Diplomarbeit [5] bestimmten Schwingungstemperatur $T_{\text{vib}} \approx 38$ K von 2-Phenylinden lässt eine ebenso gute Übereinstimmung hinsichtlich der Rotationstemperaturen erwarten. Mithin kann die in den kontinuierlichen Überschallexpansionen dieser Arbeit vorherrschende Rotationstemperatur mit $T_{\text{rot}} = (10 \pm 2)$ K angegeben werden (vgl. auch die Beziehung (1.45)).

4.3 Torsionspotentiale von 2-Phenylinden

Die Torsionspotentiale des S_0 - und des S_1 -Zustands von 2-Phenylinden wurden nach der Methode von Lewis, Malloy, Chao und Laane [218] bestimmt. Hierzu wurden in automatisierten Anpassungen unter Minimierung der Fehlerquadrate zwischen den berechneten und den experimentell bestimmten Torsionsenergiedifferenzen die freien Potentialparameter variiert. Alle im Folgenden beschriebenen Rechnungen wurden mittels eigens für die Untersuchungen dieser Arbeit entwickelter Programme in MATLAB durchgeführt.

Die Torsionspotentiale waren von der Form

$$V(\phi) = \frac{1}{2} \sum_{n=1}^4 V_n [1 - \cos(n\phi)], \quad (4.1)$$

wobei wegen der zu erwartenden zweifachen Torsionsbarriere lediglich die Terme mit $n=2$ und $n=4$ berücksichtigt wurden. V_2 entspricht dann der Barrierenenergie der Torsion, V_4 gibt die Anharmonizität des Potentials wieder.

Das zugrunde liegende mathematische Problem besteht in der Bestimmung der Energieeigenwerte E_v und der Eigenfunktionen der Torsionsschwingungen Ψ_v durch Lösen der Schrödingergleichung für die innere Rotation

$$H \Psi_v = \left[-B \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + V(\phi) \right] \Psi_v = E_v \Psi_v. \quad (4.2)$$

Dabei bezeichnet B die intramolekulare Rotationskonstante der gegeneinander tordierenden Molekülteile. Lewis [218] konnte zeigen, dass mit der Torsionspotentialfunktion (4.1) und mit dem Reihenansatz

$$B = B_0 + \sum_{n=1}^3 B_n \cos(n\phi), \quad (4.3)$$

der der Veränderung des Werts der intramolekularen Rotationskonstanten B während der Torsion Rechnung trägt, sich folgender Hamiltonoperator ergibt

$$H' = \frac{H}{B_0} = -\frac{d}{d\phi} \left(1 + \sum_{n=1}^3 \frac{B_n}{B_0} \cos(n\phi) \right) \frac{d}{d\phi} + \frac{1}{2B_0} \sum_{n=1}^4 V_n^{\text{eff}} (1 - \cos(n\phi)). \quad (4.4)$$

Die Eigenwerte und die Eigenfunktionen der den Hamiltonoperator (4.4) beinhaltenden Schrödingergleichung können nach der Variationsmethode bestimmt werden.

Dazu wurde für eine endliche Matrixdarstellung des Hamiltonoperators (4.4) die cos/sin-Basis des freien Rotators verwendet

$$\psi_0^{\text{gerade}} = (2\pi)^{-\frac{1}{2}} \quad (4.5)$$

$$\psi_n^{\text{gerade}} = \pi^{-\frac{1}{2}} \cos(n\phi) \quad (4.6)$$

$$\psi_n^{\text{ungerade}} = \pi^{-\frac{1}{2}} \sin(n\phi). \quad (4.7)$$

In dieser Darstellung hat die Matrix des Hamiltonoperators unter Verwendung der *geraden* (cos) Wellenfunktionen folgende Elemente

$$\begin{aligned} \langle m'|H'|m\rangle &= (m^2 + S_T) \delta_{m,m'} - \frac{1}{2} \sum_{n=1}^6 S_n (\delta_{m'+m,n} + \delta_{|m'-m|,n}) \\ &\quad + \frac{1}{2} m m' \sum_{l=1}^3 B'_l (-\delta_{m'+m,l} + \delta_{|m'-m|,l}) \end{aligned} \quad (4.8)$$

mit $m' = 0, 1, 2, 3 \dots$ und $m = 0, 1, 2, 3 \dots$, und

$$\langle 0|H'|m\rangle = \langle m'|H'|0\rangle = -2^{-\frac{1}{2}} \sum_{n=1}^6 S_n \delta_{m'+m,n}. \quad (4.9)$$

Unter Verwendung der *ungeraden* (sin) Wellenfunktionen ergeben sich folgende Matrixelemente des Hamiltonoperators

$$\begin{aligned} \langle m'|H'|m\rangle &= (m^2 + S_T) \delta_{m,m'} + \frac{1}{2} \sum_{n=1}^6 S_n (\delta_{m'+m,n} - \delta_{|m'-m|,n}) \\ &\quad + \frac{1}{2} m m' \sum_{l=1}^3 B'_l (\delta_{m'+m,l} + \delta_{|m'-m|,l}). \end{aligned} \quad (4.10)$$

In den Gleichungen (4.8), (4.9) und (4.10) wurden dabei folgende Abkürzungen benutzt

$$S_n = \frac{V_n}{2B_0} \quad S_T = \sum_{n=1}^4 S_n \quad B'_n = \frac{B_n}{B_0}. \quad (4.11)$$

Die Diagonalisierung der $N \times N$ Hamilton-Matrix, wobei N die Anzahl der verwendeten Basisfunktionen bezeichnet, liefert gemäß

$$\mathbf{C}^{-1} \mathbf{H}' \mathbf{C} = \mathbf{\Lambda} \quad (4.12)$$

die Diagonalmatrix $\mathbf{\Lambda}$, die die ersten N Eigenwerte $\lambda_v = \frac{E_v}{B_0}$ enthält, und die Koeffizientenmatrix \mathbf{C} , deren Spaltenvektoren die Entwicklungskoeffizienten c_{iv} der ersten N Eigenfunktionen Ψ_v nach den Basisfunktionen ψ_i enthalten

$$\Psi_v = \sum_{i=1}^N c_{iv} \psi_i. \quad (4.13)$$

Für die Simulation des S_1 -Torsionspotentials von 2-Phenylinden wurden in der Entwicklung (4.1) lediglich die Terme V_2 und V_4 berücksichtigt. Für die Simulation des S_0 -Torsionspotentials stellte sich die alleinige Berücksichtigung des Terms V_2 als hinreichend heraus. Für die Torsionspotentiale beider Zustände wurde in der Entwicklung (4.3) lediglich der Term B_0 berücksichtigt, der die intramolekulare, reduzierte Rotationskonstante für die Torsion beider Molekülteile gegeneinander in ihren Gleichgewichtskonformationen darstellt.

Für die Berechnung des B_0 -Werts des S_0 -Zustands wurden die cartesischen Koordinaten der in dieser Arbeit mit der B3LYP/6-31G(d,p)-Methode berechneten Gleichgewichtskonformation von 2-Phenylinden verwendet. Der Berechnung des B_0 -Werts des S_1 -Zustands wurde die mit der CIS/6-311G(d,p)-Methode berechnete S_1 -Gleichgewichtskonformation zugrunde gelegt. Es wurden zunächst die Trägheitsmomente I_{Ph}^a und I_{Ind}^a der Rotationen der Phenyl-Einheit (Ph) und der Inden-Einheit (Ind) um ihre a -Hauptträgheitsachsen durch Diagonalisierung der entsprechenden Trägheitstensoren \mathbf{I} bestimmt

$$\mathbf{I} = \begin{pmatrix} \sum_i^M m_i(y_i^2 + z_i^2) & -\sum_i^M m_i(x_i y_i) & -\sum_i^M m_i(x_i z_i) \\ -\sum_i^M m_i(y_i x_i) & \sum_i^M m_i(x_i^2 + z_i^2) & -\sum_i^M m_i(y_i z_i) \\ -\sum_i^M m_i(z_i x_i) & -\sum_i^M m_i(z_i y_i) & \sum_i^M m_i(x_i^2 + y_i^2) \end{pmatrix}. \quad (4.14)$$

Dabei bezeichnen x_i , y_i und z_i die cartesischen Koordinaten, m_i die Masse des i ten Atoms und M die Anzahl der Atome der Phenyl-Einheit ($M = 11$) bzw. der Inden-Einheit ($M = 16$). Das reduzierte Trägheitsmoment der Rotation beider Einheiten gegeneinander längs ihrer a -Hauptträgheitsachsen wurde berechnet gemäß

$$I_r^a = \left[\frac{1}{I_{\text{Ph}}^a} + \frac{1}{I_{\text{Ind}}^a} \right]^{-1}. \quad (4.15)$$

Die Rotationskonstante B_0 wurde schließlich ermittelt gemäß

$$B_0 = \frac{h}{8\pi^2 c I_r^a} \quad (4.16)$$

und beträgt $B_0 = 0,3169 \text{ cm}^{-1}$ für den S_0 -Zustand und $B_0 = 0,3138 \text{ cm}^{-1}$ für den S_1 -Zustand. Die vorstehende Berechnung der reduzierten Rotationskonstanten I_r^a entspricht der Methode von Pitzer und Gwinn [219] unter Annahme paralleler Orientierung der Trägheitsachsen der Phenyl- und Inden-Einheit bezüglich der Hauptträgheitsachsen des 2-Phenylinden-Moleküls.

Übergang	$\nu_{\text{Exp}}^1 [\text{cm}^{-1}]$	$\nu_{\text{Calc}} [\text{cm}^{-1}]$	Übergang	$\nu_{\text{Exp}}^2 [\text{cm}^{-1}]$	$\nu_{\text{Calc}} [\text{cm}^{-1}]$
T_0^2	147,7	147,8	T_2^0	46	48
T_0^4	296,0	295,9	T_4^0	96	95
T_0^6	444,2	444,2	—	—	—

Tabelle 4.1: Experimentelle (ν_{Exp}) und berechnete (ν_{Calc}) Energiedifferenzen der Torsionsübergänge des FD-Spektrums (²nach Heikal [6]) und des FA-Spektrums (¹aus meiner Diplomarbeit [5])

Tabelle 4.1 gibt den Vergleich der aus den Anpassungen bestimmten Energiedifferenzen der Torsionsniveaus des S_0 - und des S_1 -Zustands mit den experimentell bestimmten Energiedifferenzen der Torsionsübergänge des FD- und des FA-Spektrums wieder. Die Übereinstimmung ist ausgezeichnet. Wegen der für nicht-totalsymmetrische a'' -Normalmoden einschlägigen Auswahlregel $\sum_a \Delta v_{ai} = \text{geradzahlig}$ besitzen nur die Übergänge mit gerader Torsionsquantenzahl nicht verschwindende Intensitäten (vgl. auch Kapitel 3, Abschnitt 3.3). Die Simulationen wurden mit Basissatzgrößen bis zu $N = 200$ durchgeführt. Es stellte sich allerdings heraus, dass die Energieeigenwerte bereits für Basissätze mit $N = 50$ konvergierten. Die unter Minimierung der Fehlerquadrate ermittelten Potentialparameter des S_1 -Zustands betragen $V_2 = 6245 \text{ cm}^{-1}$ und $V_4 = -478 \text{ cm}^{-1}$, der Potentialparameter des S_0 -Zustands beträgt $V_2 = 476 \text{ cm}^{-1}$. Die Torsionspotentiale und etliche Torsionsenergieniveaus des S_0 - und S_1 -Zustands sind in Abbildung 4.3 wiedergegeben.

In Tabelle 4.2 ist der Vergleich der relativen Intensitäten der Torsionsübergänge des FD-Spektrums und des FA-Spektrums mit den in dieser Arbeit berechneten relativen Intensitäten wiedergegeben. Die relativen Intensitäten wurden mit den Entwicklungskoeffizienten c_{iv} der Gl. (4.13) berechnet. Unter der Annahme der Gültigkeit der Produktzerlegbarkeit des vibronischen Übergangsmoments in das elektronische Übergangsmoment und das Schwingungsüberlappungsintegral (vgl. Gl. (3.30) in Kapitel 3) berechnen sich die relativen Intensitäten als Summen der Quadrate zweier Skalarprodukte

$$I(T_0^n) \propto \left(\sum_{i=1}^N c_{i0}^{\text{S}_0, \text{gerade}} c_{in}^{\text{S}_1, \text{gerade}} \right)^2 + \left(\sum_{i=1}^N c_{i0}^{\text{S}_0, \text{ungerade}} c_{in}^{\text{S}_1, \text{ungerade}} \right)^2 \quad (4.17)$$

bzw.

$$I(T_n^0) \propto \left(\sum_{i=1}^N c_{in}^{\text{S}_0, \text{gerade}} c_{i0}^{\text{S}_1, \text{gerade}} \right)^2 + \left(\sum_{i=1}^N c_{in}^{\text{S}_0, \text{ungerade}} c_{i0}^{\text{S}_1, \text{ungerade}} \right)^2, \quad (4.18)$$

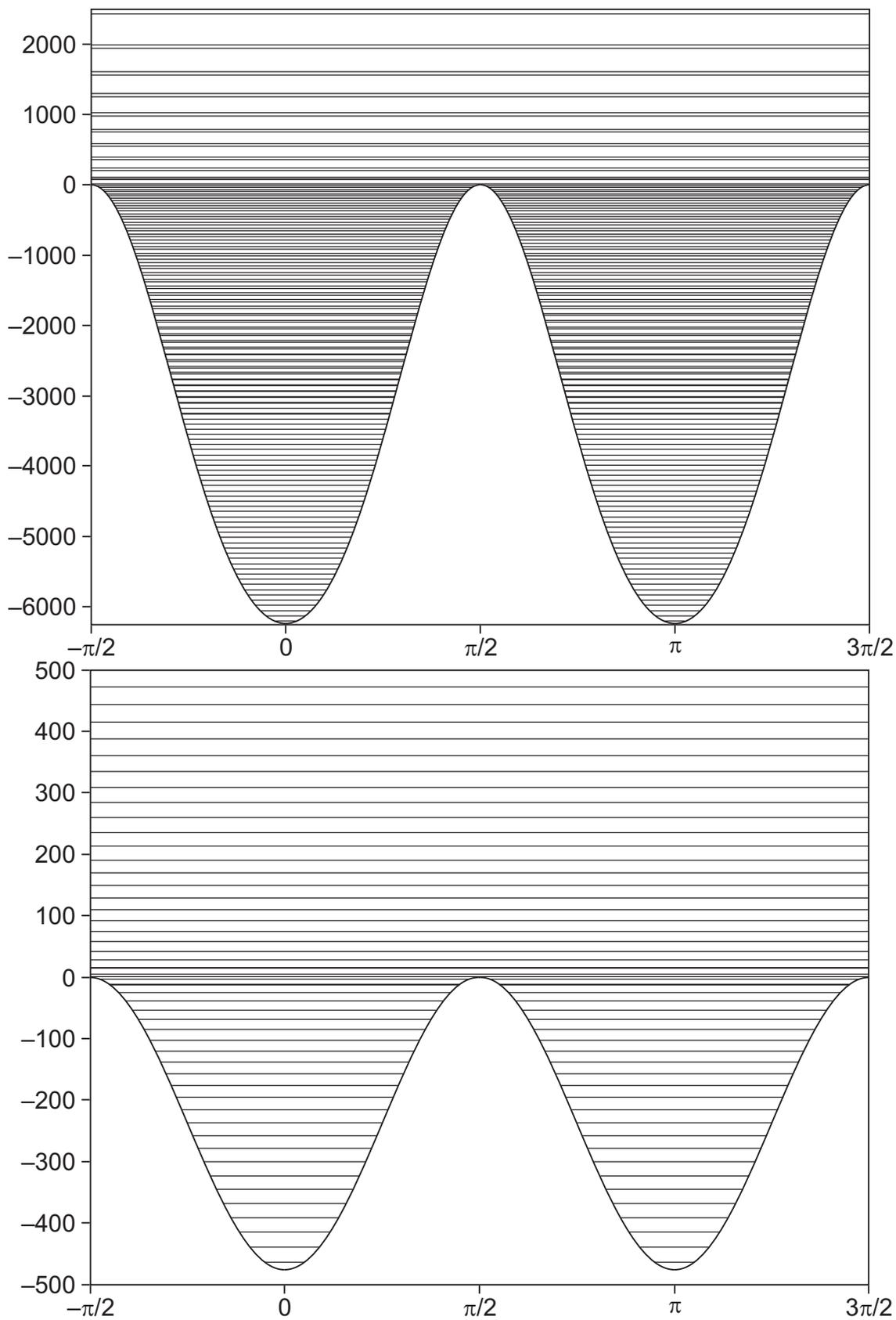


Abbildung 4.3: Torsionspotential und Torsionsenergieniveaus von 2-Phenylindenen im S_1 -Zustand (oben) und im S_0 -Zustand (unten)

Übergang	Exp ¹	Calc	Übergang	Exp ²	Calc
0_0^0	100	100	0_0^0	100	100
T_0^2	31	13	T_2^0	17	13
T_0^4	11	3	T_4^0	4	3
T_0^6	5	0,6	—	—	—

Tabelle 4.2: Experimentelle (Exp) und berechnete (Calc) relative Intensitäten der Torsionsübergänge des FD-Spektrums (²nach Heikal [6]) und des FA-Spektrums (¹aus meiner Diplomarbeit [5])

wobei das erste Skalarprodukt dem Überlappungsintegral der entsprechenden *geraden* Schwingungswellenfunktionen im S_0 - und im S_1 -Zustand entspricht, das zweite Skalarprodukt dem Überlappungsintegral der mit den *geraden* Wellenfunktionen entarteten *ungeraden* Schwingungswellenfunktionen. Die Intensität des Übergangs für $n=0$ wurde dabei für den Vergleich mit den experimentell bestimmten Intensitäten willkürlich auf 100 festgesetzt. Exemplarisch sind in Abbildung 4.4 die ersten fünf Schwingungswellenfunktion *gerader* Symmetrie und die mit diesen entarteten Wellenfunktionen *ungerader* Symmetrie wiedergegeben. Wie Tabelle 4.2 zu entnehmen ist, besteht lediglich mit den Intensitäten des FD-Spektrums gute Übereinstimmung. Die schlechte Übereinstimmung mit den Intensitäten des FA-Spektrums könnte mit den ungewöhnlichen Intensitätsunterschieden zwischen den vibronischen Übergängen des FA-Spektrums und denen des Zweiphotonen-Ionisationsspektrums [214] in Zusammenhang stehen. Eine Analyse dieser Anomalie ist gegenwärtig in Vorbereitung.

Im oberen Teil von Abbildung 4.5 ist das in dieser Arbeit mit der CIS/6-31G(d)-Methode berechnete Torsionspotential des S_1 -Zustands wiedergegeben. Bei einer Schrittweite von 10° wurden entlang der Torsionskoordinate punktweise Energieberechnungen unter Optimierung aller anderen Koordinaten durchgeführt. Die Potentialparameter der Anpassung an die *ab initio* berechneten Punkte sind in Tabelle 4.3 wiedergegeben und betragen $V_2 = 6250 \text{ cm}^{-1}$ und $V_4 = -780 \text{ cm}^{-1}$. Die Übereinstimmung des *ab initio* berechneten Potentials mit dem simulierten Potential ($V_2 = 6245 \text{ cm}^{-1}$ und $V_4 = -478 \text{ cm}^{-1}$) ist sowohl hinsichtlich der Barrierenenergie als auch hinsichtlich der Anharmonizität sehr gut.

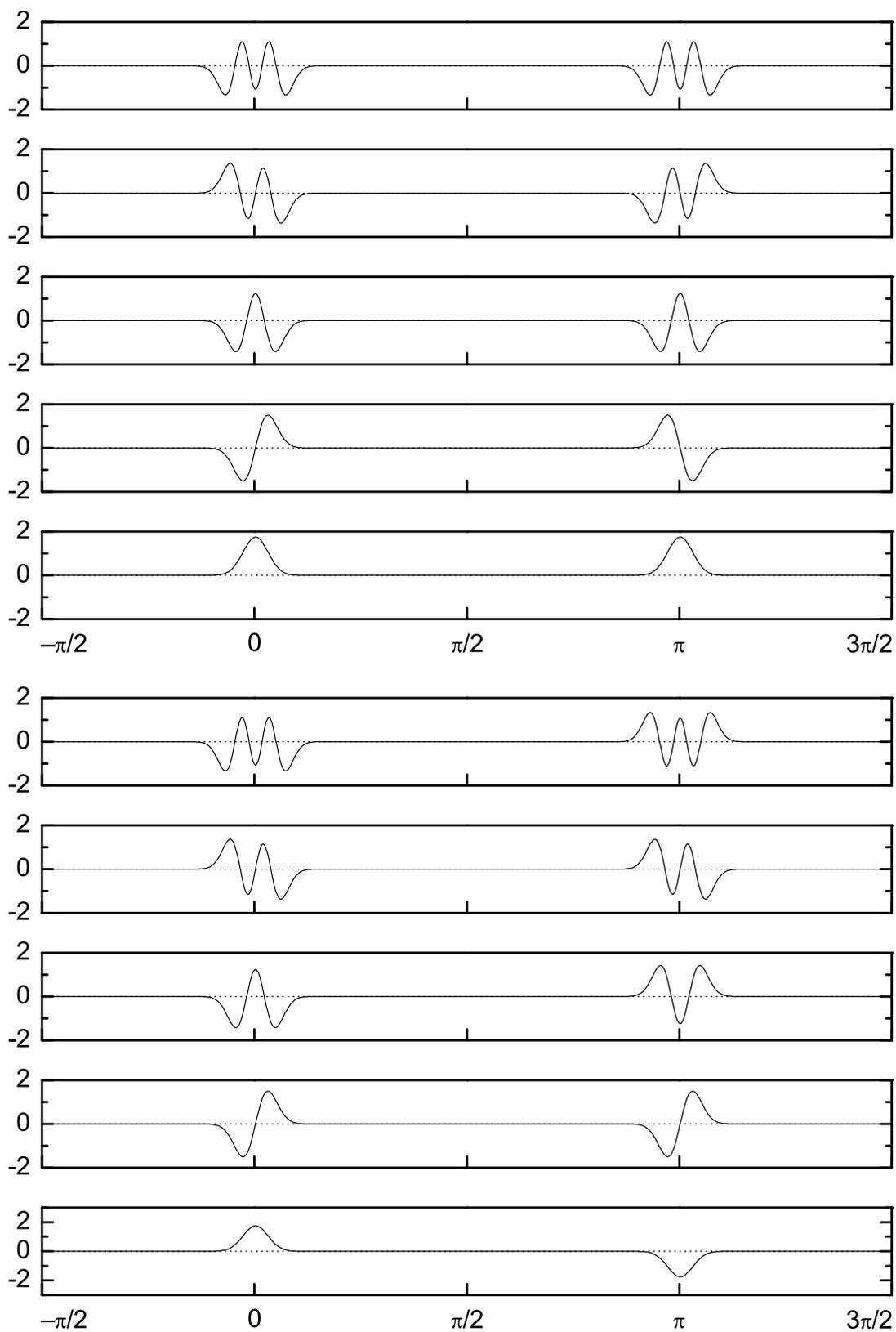


Abbildung 4.4: Die ersten fünf Torsionswellenfunktionen des S_1 -Zustands: gerade Symmetrie (oben), ungerade Symmetrie (unten)

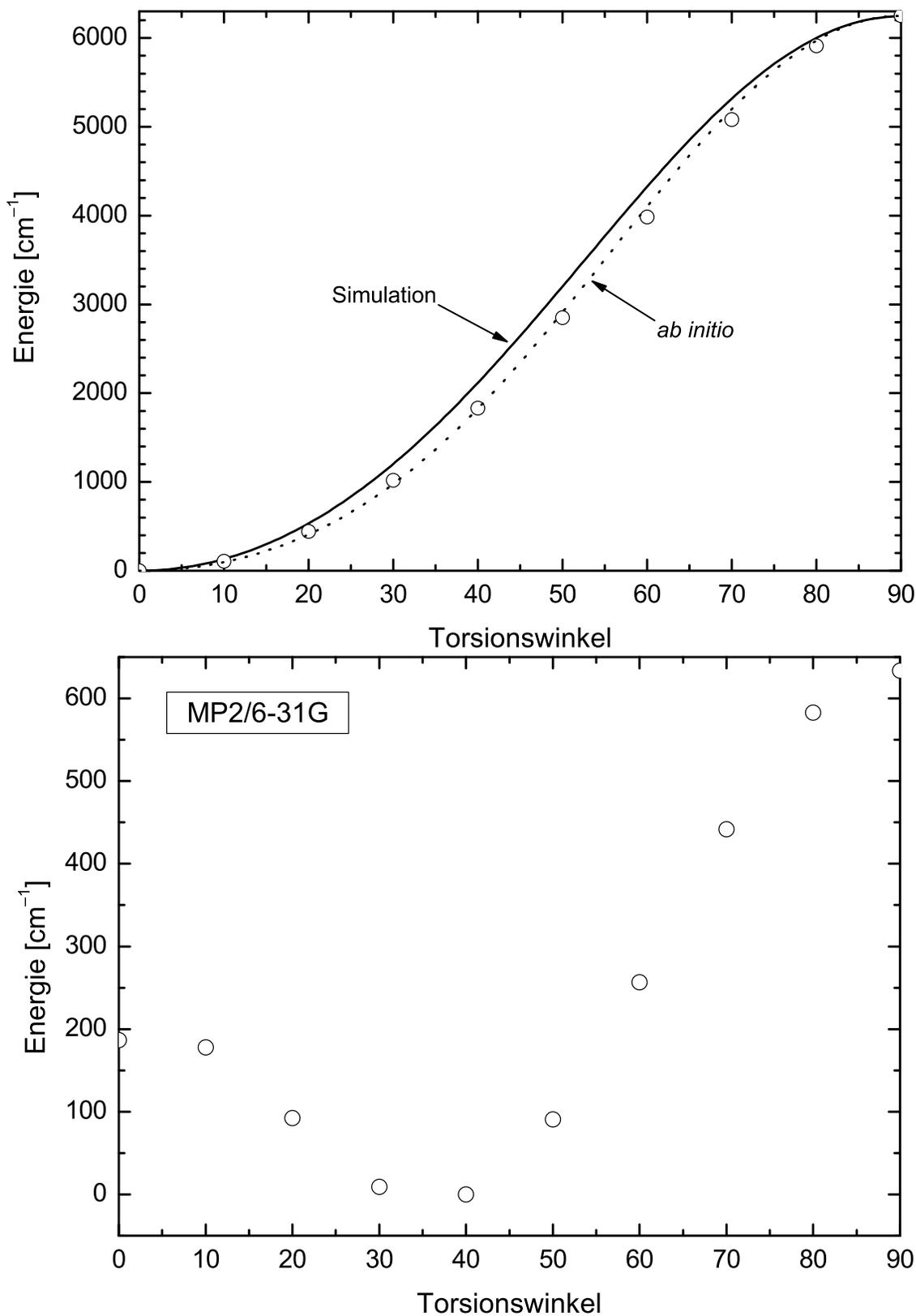


Abbildung 4.5: Vergleich des simulierten Torsionspotentials des S_1 -Zustands von 2-Phenylinden mit dem mit der CIS/6-31G(d)-Methode berechneten Potential (oben); *Ab initio* berechnetes Torsionspotential von 2-Phenylinden im S_0 -Zustand (MP2/6-31G) (unten)

Methode	V_2 [cm^{-1}]	V_4 [cm^{-1}]
HF/6-31G(d,p)	792	-261
B3LYP/6-31G(d,p)	1475	-290
B3PW91/6-31G(d,p)	1408	-292
MPW1PW91/6-31G(d,p)	1418	-295
SVWN/6-31G(d,p)	2253	-341
CIS/6-31G(d)	6250	-780

Tabelle 4.3: Parameter der Anpassungen gemäß Gl. (4.1) an die *ab initio* berechneten Torsionspotentiale des S_0 -Zustands (oben) und des S_1 -Zustands (unten)

In Tabelle 4.3 sind ebenfalls die Parameter der mit der Hartree-Fock- und mit verschiedenen Dichtefunktional-Methoden berechneten Torsionspotentiale des S_0 -Zustands wiedergegeben. Der Vergleich mit dem Parameter $V_2 = 476 \text{ cm}^{-1}$ des simulierten Potentials zeigt, dass die *ab initio* berechneten Potentiale eine um den Faktor 2–4 zu hohe Torsionsbarriere und eine nicht zu vernachlässigende Anharmonizität aufweisen. Lediglich das mit der MP2/6-31G-Methode berechnete S_0 -Torsionspotential, das im unteren Teil von Abbildung 4.5 wiedergegeben ist, liefert eine akzeptable Energiebarriere von etwa 450 cm^{-1} bezüglich der spiegelsymmetrischen Konformation. Wie bereits in meiner Diplomarbeit [5] bemerkt wurde, liefert die MP2-Methode allerdings keine spiegelsymmetrische S_0 -Gleichgewichtskonformation. Der Phenyltorsionsdiederwinkel $\angle(7,8,15,16)$ (vgl. Abbildung B.5 in Anhang B) beträgt nach Geometrieoptimierung mit der MP2/6-31G-Methode $33,9^\circ$. Mithin ließ sich an das S_0 -Potential der Abbildung 4.5 kein analytisches Torsionspotential der Form (4.1) anpassen.

Neben der Berechnung der Torsionspotentiale des S_0 - und des S_1 -Zustands von 2-Phenylinden gelang in dieser Arbeit zudem die Bestimmung der Konformationen der Übergangszustände in beiden elektronischen Zuständen. Die nach der STQN-Methode (Synchronous Transit-Guided Quasi-Newton) [220–222] berechnete Geometrie des S_0 -Übergangszustands ist in Abbildung B.5 des Anhangs B wiedergegeben, die mit der gleichen Methode berechnete Geometrie des S_1 -Übergangszustands in Abbildung B.8. Den Geometrieoptimierungen wurde die B3LYP/6-31G(d)-Methode bzw. die CIS/6-31G(d) zugrunde gelegt. Der Torsionswinkel $\angle(7,8,15,16)$ beträgt im S_0 -Übergangszustand $-90,41^\circ$, im S_1 -Übergangszustand $-90,45^\circ$. In beiden Fällen handelt es sich um einfache Sattelpunkte auf den Potentialhyperflächen, die durch imaginäre Frequenzen von $i55,2 \text{ cm}^{-1}$ (unskaliert) im S_0 -Zustand bzw. $i96,09 \text{ cm}^{-1}$ (unska-

liert) im S_1 -Zustand charakterisiert sind. Die diesen Frequenzen entsprechende Normalmode ist die Torsion des Phenylrings um die Indeneinheit. Die Differenz der mit der B3LYP/6-31G(d)-Methode berechneten absoluten Energien der S_0 -Gleichgewichtsgeometrie und des S_0 -Übergangszustands liefert eine Energiebarriere der Phenyltorsion im S_0 -Zustand von $E_0 = 1399 \text{ cm}^{-1}$. Die mit der STQN/RCIS/6-31G(d)-Methode berechnete Energiebarriere der Phenyltorsion im S_1 -Zustand beträgt $E_0 = 6745 \text{ cm}^{-1}$. Wie der Vergleich mit den Werten für V_2 aus Tabelle 4.3 zeigt, bestätigen die *ab initio* Rechnungen der Übergangszustände die aus den Potentialberechnungen ermittelten Energiebarrieren.

Für den S_1 -Zustand von 2-Phenylinden liegt mithin dreifache Evidenz zugunsten einer Energiebarriere für die Phenyltorsion von $E_0 > 6200 \text{ cm}^{-1}$ vor. Für den S_0 -Zustand deuten die numerische Simulation des Torsionspotentials und die mit der MP2-Methode durchgeführte Potentialberechnung auf eine Torsionsbarriere von etwa $E_0 = 450 \text{ cm}^{-1}$ hin.

Unter Berücksichtigung der vorstehenden Ergebnisse erweist sich die RRKM-Analyse der experimentell bestimmten spezifischen Geschwindigkeitskonstanten meiner Diplomarbeit als ungültig. Es wurde dort unter Verwendung *ab initio* berechneter S_1 -Frequenzen versucht, mit optimierten RRKM-Anpassungen unter parametrischer Variation der Barrierenenergie E_0 und des Frequenzskalierungsfaktors F die Energieabhängigkeit der spezifischen Geschwindigkeitskonstante quantitativ wiederzugeben. Als Reaktionskoordinate wurde die Torsionsnormalmode mit einer Frequenz von etwa 70 cm^{-1} identifiziert. Der aus den optimierten Anpassungen ermittelte Wert $E_0 = (1900 \pm 70) \text{ cm}^{-1}$ wurde als Barrierenenergie der Phenyltorsion im S_1 -Zustand gedeutet. Diese Interpretation kann jedoch angesichts der Ergebnisse dieser Arbeit, die eine Torsionsbarriere im S_1 -Zustand von $E_0 > 6200 \text{ cm}^{-1}$ nahelegen, nicht länger aufrecht erhalten werden.

Die RRKM-Analyse meiner Diplomarbeit komplettierend wurden in dieser Arbeit unter Verwendung der S_1 -Frequenzen und der Frequenzen des Übergangszustands von Tabelle B.16 herkömmliche RRKM-Anpassungen an die experimentell bestimmten Geschwindigkeitskonstanten durchgeführt. Wie nach dem Vorstehenden zu erwarten war, ließen sich selbst bei parametrischer Variation der Barrierenenergie E_0 keine akzeptablen Anpassungen erzielen.

Abschließend sei erwähnt, dass der Versuch, die experimentell beobachtete Energieabhängigkeit der spezifischen Geschwindigkeitskonstanten als Energieabhängigkeit eines intramolekularen, strahlungslosen Prozesses (wie z. B. der Inneren Konversion) aufzufassen und diese mittels Fermis sog. „Goldener Regel“

$$k_{\text{fl}}(E) = k_{\text{rad}} + \frac{2\pi}{\hbar} |V_{if}|^2 \rho_{S_0}(E) = k_{\text{rad}} + c \cdot \rho_{S_0}(E) \quad (4.19)$$

quantitativ wiederzugeben, zu keinen zufriedenstellenden Ergebnissen führte. Es wurden dabei für die Berechnung der Zustandsdichte $\rho_{S_0}(E)$ die S_0 -Frequenzen der Tabelle B.13 verwendet und der das gemittelte Kopplungsmatrixelement $|V_{if}|$ enthaltende Vorfaktor c parametrisch variiert. Der Wert der Geschwindigkeitskonstanten des strahlenden Zerfalls $k_{\text{rad}} = 3,08 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ wurde meiner Diplomarbeit entnommen. Auf die Abbildung einer solchen Anpassung wird wegen der geringen Güte verzichtet.

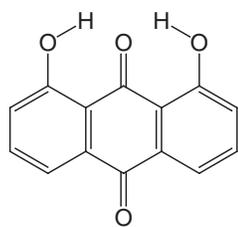
Zusammenfassend soll noch einmal darauf hingewiesen werden, dass die Ergebnisse dieser Arbeit quantitative Analysen der Energieabhängigkeit der experimentell bestimmten spezifischen Geschwindigkeitskonstanten des strahlungslosen Prozesses von 2-Phenylinden mittels herkömmlicher, optimierter [5] oder für die Berücksichtigung nicht-adiabatischer Effekte modifizierter RRKM-Anpassungen [6] als ungültig erweisen. Darüber hinaus misslang auch der Versuch, unter Annahme des Vorliegens eines Systemübergangs oder Innerer Konversion die Energieabhängigkeit der spezifischen Geschwindigkeitskonstanten mittels Fermis Goldener Regel wiederzugeben. Damit bleibt weiterhin unklar, welcher Art der die Energieabhängigkeit der spezifischen Geschwindigkeitskonstanten verursachende intramolekulare Prozess ist.

Kapitel 5

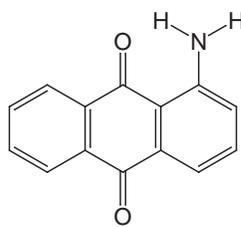
Fluoreszenzspektroskopische Untersuchungen intramolekularer Wasserstoff- atomtransferreaktionen

5.1 Aufgabenstellung

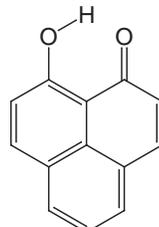
Wasserstoffbrückenbindungen und die Dynamik von Wasserstoffatomtransferprozessen besitzen sowohl chemisch [223] als auch biologisch [224] große Bedeutung. Beispielsweise hat sich das im Johanniskraut natürlich vorkommende und der Fraßabwehr dienende Hypericin, ein Phenanthroperylenchinon, als geeigneter Photosensibilisator bei der photodynamischen Therapie mittels Laserbestrahlung herausgestellt [224]. Der Mechanismus der photodynamischen Wirkung wird



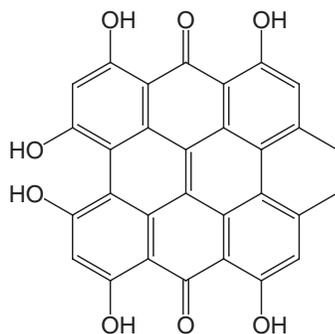
1,8-Dihydroxyanthrachinon



1-Aminoanthrachinon



9-Hydroxyphenalenon



Hypericin

dabei der Zellübersäuerung durch lichtinduzierten Elektronen- und Protonentransfer zugeschrieben.

Intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen kleiner Modellsysteme wie z. B. 1,8-Dihydroxyanthrachinon (1,8-DHAQ), 1-Aminoanthrachinon (1-AAQ) und 9-Hydroxyphenalenon (9-HPA) eignen sich für eine spektroskopische und quantenchemische Untersuchung der mit der Bewegung von Wasserstoffatomen einhergehenden Quanteneffekte wie z. B. sog. cross-well Übergänge im Fall asymmetrischer Doppelminimumspotentiale (vgl. Abbildung 5.1) oder der Tunnelaufspaltung von Schwingungsgrundzuständen im Fall symmetrischer Doppelminimumspotentiale (vgl. Abbildung 5.2). Die fluoreszenzspektroskopischen Untersuchungen an 1,8-DHAQ der vorliegenden Arbeit wurden in der Absicht unternommen, die anhand von Femtosekunden-Pump-Probe-Untersuchungen in flüssigem Benzylalkohol unternommene spektroskopisch-reaktionsdynamische Interpretation Vöhringers [225] durch Aufklärung hinsichtlich folgender Punkte zu überprüfen:

- (1) Anhand von quantenchemischen Rechnungen soll geklärt werden, ob der Wasserstoffatomtransfer im S_1 -Zustand eine Energiebarriere besitzt. Das literaturübliche Potentialbild des Wasserstoffatomtransfers im S_0 - und im S_1 -Zustand von 1,8-DHAQ gibt Abbildung 5.1 wieder [226–230]. Es beinhaltet asymmetrische Lippincott-Schroeder-Potentiale [231, 232] für beide elektronischen Zustände. Aus der in einer n-Oktan-Matrix beobachteten dualen Anregung und dualen Fluoreszenz [228] wurde auf eine gegenüber der 9-10-chinoiden Form stabilisierte 1-10-chinoide Form im S_1 -Zustand geschlossen. Die beiden Potentialminima des S_1 -Zustands rücken wegen des bei elektronischer Anregung sich verringernenden O–O-Abstands näher zusammen.
- (2) Die quantenchemischen Resultate sollen anhand von Fluoreszenzlebensdauer-messungen überprüft werden. Sollte der Wasserstoffatomtransfer eine merkliche Energiebarriere besitzen, ist eine für unimolekulare Barriereprozesse typische Energieabhängigkeit der Fluoreszenzlebensdauern zu erwarten.
- (3) Die Pump-Probe-Signale der Arbeit Vöhringers [225] zeigten bei kleinen Verzögerungszeiten oszillatorische Komponenten mit Frequenzen von 47 cm^{-1} , 115 cm^{-1} und 215 cm^{-1} . Durch die Bestimmung und Zuordnung des FA-Spektrums von 1,8-DHAQ soll geklärt werden, welche Schwingungsmoden für die sich in den oszillatorischen Komponenten manifestierende

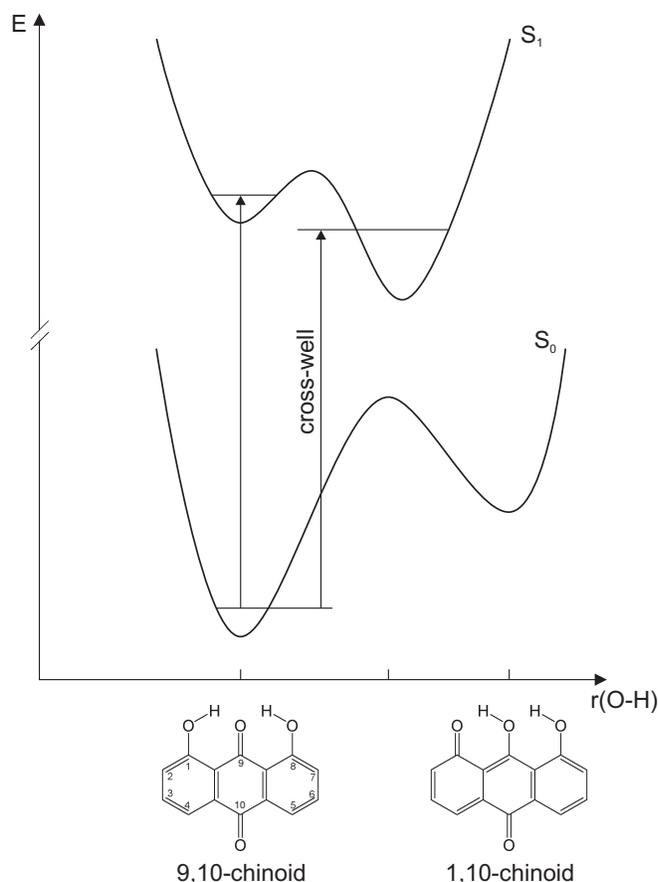


Abbildung 5.1: Schematisches Potentialdiagramm des H-Atomtransfers von 1,8-DHAQ: Asymmetrische Lippincott-Schroeder-Potentiale

Delokalisierung des präparierten Wellenpakets verantwortlich sind. Überdies soll das FA-Spektrum auf Indizien für das Vorliegen einer die Born-Oppenheimer-Näherung verletzenden cross-well Anregung untersucht werden.

Die Darstellung der Ergebnisse dieser Arbeit wird allenthalben mit Bezug auf die vorstehenden Fragestellungen erfolgen.

Des Weiteren sollen die fluoreszenzspektroskopischen Untersuchungen an 1,8-DHAQ durch Untersuchungen an den Analoga 1-AAQ und 9-HPA ergänzt werden. 1-AAQ unterscheidet sich von 1,8-DHAQ durch das Donoratom der intramolekularen Wasserstoffbrücke, es besitzt statt einer Hydroxy-Gruppe eine Amin-Gruppe. Die fluoreszenzspektroskopischen Untersuchungen an 1-AAQ sollen mithin das Verständnis der spektroskopischen und dynamischen Eigenschaften

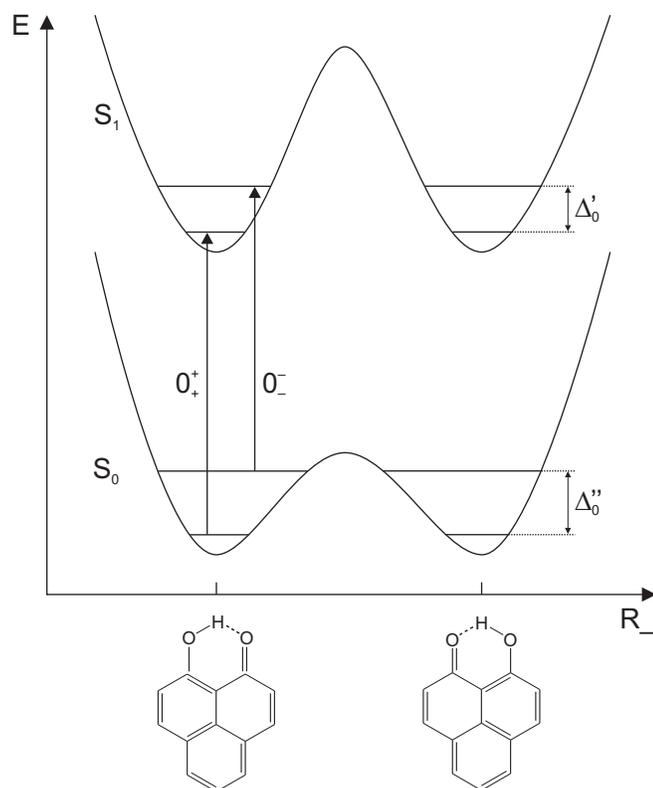


Abbildung 5.2: Schematisches Potentialdiagramm des H-Atomtransfers von 9-HPA: Symmetrische Doppelminimumspotentiale

ten von 1,8-DHAQ vertiefen helfen. 9-HPA weist im Gegensatz zu 1,8-DHAQ und 1-AAQ symmetrische Doppelminimumspotentiale. Die Barrierenenergie des S_1 -Zustands kann einerseits spektroskopisch aus der zu erwartenden Tunnelaufspaltung des Schwingungsgrundzustands, andererseits aus der Energieabhängigkeit der zu bestimmenden Fluoreszenzlebensdauern ermittelt werden.

5.2 Fluoreszenzspektroskopische Untersuchungen an 1,8-Dihydroxyanthrachinon

Das bei kontinuierlichem Düsenbetrieb mit dem neuen Pikosekunden-Lasersystem im Wellenlängenbereich 425–458 nm bestimmte Fluoreszenzanregungsspektrum von 1,8-Dihydroxyanthrachinon (1,8-DHAQ) gibt Abbildung 5.3 wieder.

Das FA-Spektrum dieser Arbeit wurde in einem einzigen, den gesamten Wellenlängenbereich abdeckenden Stück aufgenommen. Als Trägergas wurde Helium verwendet. Der Stagnationsdruck betrug $p_0 = 4,0$ bar, der Hintergrunddruck $p_b \approx 3,5 \cdot 10^{-4}$ mbar. Die Temperatur im Substanzrohr betrug $T_{\text{SR}} = 169$ – 174 °C, die Temperatur des Metallblocks an der Düsenmündung $T_{\text{MB}} = 209$ – 217 °C. Die Düsenöffnung hatte einen Durchmesser von $75 \mu\text{m}$. Der Düsenabstand x_K des Kreuzungspunkts der Laserstrahlung mit dem Molekularstrahl betrug etwa 5 mm, der reduzierte Abstand $\frac{x_K}{d}$ mithin ungefähr 67. Wie bereits in Abschnitt 3.4 bei der Diskussion des FA-Spektrums von *trans*-Stilben-d10 gezeigt wurde, erfolgte bei dem vorstehenden reduzierten Abstand die Anregung der Fluorophor-Moleküle weit im stoßfreien Bereich der kontinuierlichen Überschallexpansion.

Die auf Vakuumbedingungen korrigierte, absolute Energie des 0_0^0 -Übergangs wurde zu $E(0_0^0) = (22089 \pm 2) \text{ cm}^{-1}$ ermittelt. Die Übereinstimmung mit dem von Gillispie [229] bestimmten Wert von $E(0_0^0) = 22031 \text{ cm}^{-1}$ ($\hat{=}$ 453,9 nm) ist nicht sehr gut, die Differenz beträgt 58 cm^{-1} ($\hat{=}$ 1,2 nm) und ist weit größer als die Genauigkeit von $\pm 0,2 \text{ cm}^{-1}$ des in dieser Arbeit zur Wellenlängenkalibrierung eingesetzten interferometrischen Kalibriergeräts (vgl. Abschnitt 2.2). Der Grund für die Abweichung ist mithin unklar. Die Anregungsenergie E_{exc} wird in Abbildung 5.3 relativ zur Energie des 0_0^0 -Übergangs dieser Arbeit in $[\text{cm}^{-1}]$ angegeben.

Die Übereinstimmung beider Spektren hinsichtlich der Anzahl und Identität der detektierten vibronischen Übergänge ist sehr gut. Ebenso stimmen beide Spektren bei Anregungsenergien $> 200 \text{ cm}^{-1}$ hinsichtlich der relativen Intensitäten der vibronischen Übergänge überein. Lediglich das Intensitätsverhältnis des elektronischen Übergangs zu den vibronischen Übergängen stellt sich beim Literaturspektrum im Vergleich zum FA-Spektrum dieser Arbeit als deutlich kleiner heraus. Das FA-Spektrum dieser Arbeit wurde auf die Laserleistung normiert, die Unterschiede in den relativen Intensitäten zum nicht normierten Spektrum sind allerdings gering. Ein Vorzug des FA-Spektrums dieser Arbeit besteht darin, dass es in einem Stück aufgenommen wurde und dass somit ein beim Zusammenetzen mehrerer Teilspektren stets vorhandenes Maß an Unsicherheit hinsichtlich der relativen Intensitäten beseitigt werden konnte. Zudem konnte der untersuchte

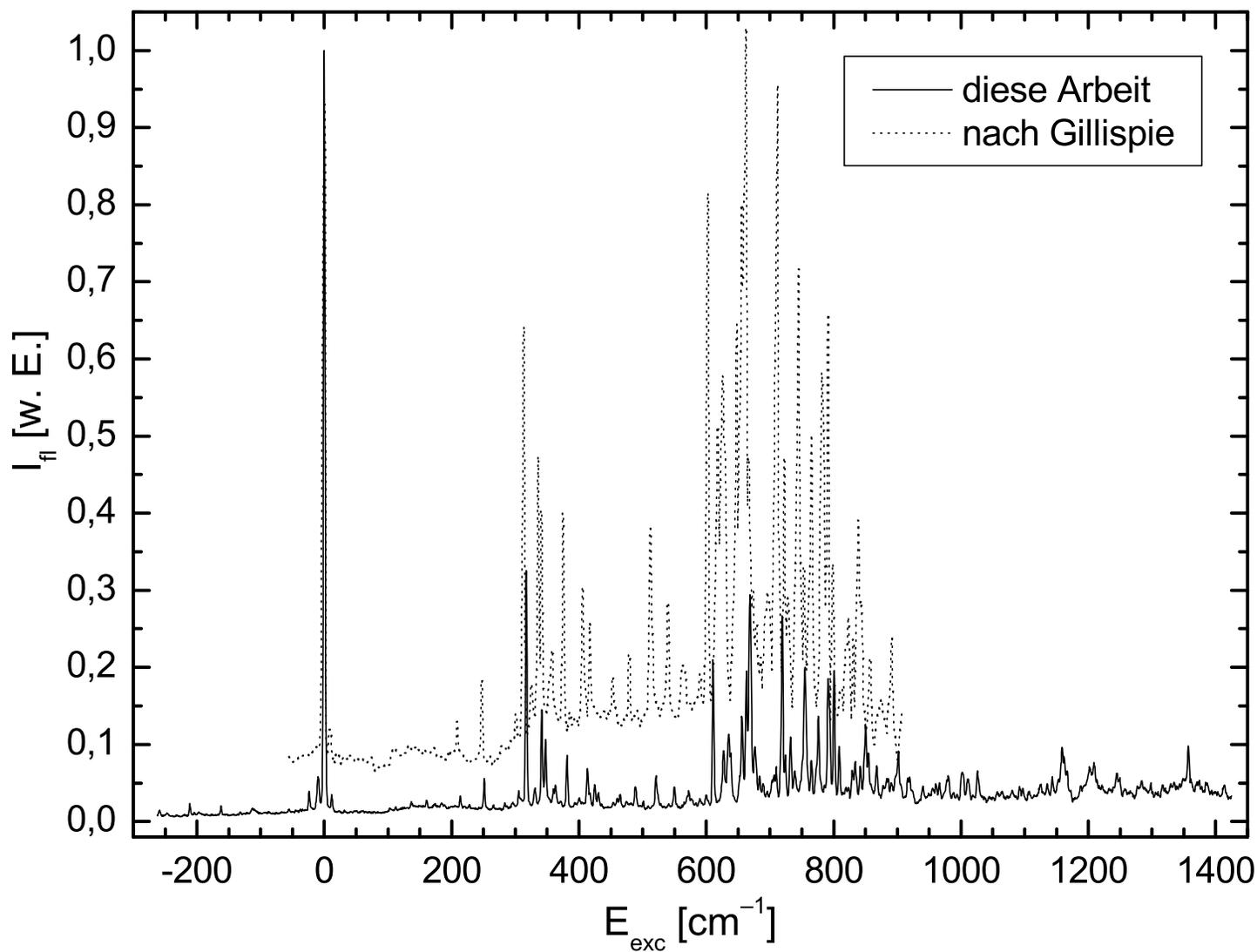


Abbildung 5.3: Vergleich des FA-Spektrums von 1,8-DHAQ dieser Arbeit mit dem FA-Spektrum von Gillispie [229]

C_{2v}	I	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$	
A_1	1	1	1	1	T_z
A_2	1	1	-1	-1	R_z
B_1	1	-1	1	-1	T_x, R_y
B_2	1	-1	-1	1	T_y, R_x

Tabelle 5.1: Charaktertafel der Punktgruppe C_{2v}

Wellenlängenbereich gegenüber dem des Literaturspektrums vergrößert werden.

Eine Zuordnung der vibronischen Übergänge des FA-Spektrums von 1,8-DHAQ unterblieb aus folgendem Grund.

Bei dem Versuch, die von Gillispie [229] mit einer Frequenzauflösung von etwa $0,1 \text{ cm}^{-1}$ bestimmte Rotationskontur der Abbildung 5.4 durch Simulationen wiederzugeben, stellte sich heraus, dass die für einen \perp -Übergang gültigen Auswahlregeln

$$\Delta K = \pm 1 \quad \text{und} \quad \Delta J = 0, \pm 1 \quad (5.1)$$

zur Anwendung kommen mussten. Die quantenchemischen Rechnungen dieser Arbeit (CIS/6-31G(d,p)) zeigen allerdings, dass der S_1 -Zustand von 1,8-DHAQ B_2 -Orbitalsymmetrie besitzt und somit das Übergangsmoment parallel zur Kreisellachse (a -Hauptträgheitsachse im gegenwärtigen Fall eines zigarrenförmigen, leicht asymmetrischen Rotators) liegt. Der S_2 -Zustand besitzt A_2 -Orbitalsymmetrie und der elektronische Übergang in diesen Zustand ist, wie der Charaktertafel 5.1 zu entnehmen ist, symmetrieverboten. Bei dem intensivsten Übergang des FA-Spektrums kann es sich mithin m. E. nicht um den herkömmlichen, Franck-Condon-erlaubten elektronischen Übergang in den S_1 -Zustand handeln, sondern um einen vibronisch induzierten Herzberg-Teller-Übergang [196]. Für die Rotationskontursimulationen der Abbildung 5.4 wurden die Rotationstermenergien nach der Methode von Polo [97] berechnet. Es handelt sich dabei um ein störungstheoretisches Verfahren für leicht asymmetrische Moleküle, in dem die Termenergien nach Potenzen des Asymmetrieparameters

$$\epsilon = \frac{B - C}{2 \cdot (2A - B - C)} \quad (5.2)$$

entwickelt werden. Dieses Verfahren wird ebenfalls von Herzberg beschrieben (vgl. Herzberg [98], S. 106 ff.), der Asymmetrieparameter b Herzbergs ist allerdings nicht mit dem Asymmetrieparameter Polos identisch, es gilt

$$\epsilon = -\frac{1}{2} b. \quad (5.3)$$

Die Potenzreihenentwicklung der Rotationstermenergien hat unter Verwendung des Asymmetrieparameters b folgende Gestalt

$$\begin{aligned}
F(J_{K,K_C}) &= \frac{1}{2}(B+C)J(J+1) + \left[A - \frac{1}{2}(B+C) \right] K^2 \\
&+ \left[A - \frac{1}{2}(B+C) \right] \cdot \left\{ K^2 \sum_{n=2}^6 c_{0n} b^n + J(J+1) \sum_{n=1}^6 c_{1n} b^n \right. \\
&+ J^2(J+1)^2 \sum_{n=2}^6 c_{2n} b^n + J^3(J+1)^3 \sum_{n=3}^6 c_{3n} b^n \\
&+ J^4(J+1)^4 \sum_{n=4}^6 c_{4n} b^n + J^5(J+1)^5 \sum_{n=5}^6 c_{5n} b^n \\
&\left. + J^6(J+1)^6 \cdot c_{6n} b^n \right\}. \tag{5.4}
\end{aligned}$$

Die Entwicklungskoeffizienten c_{in} der Arbeit von Polo wurden in dieser Arbeit in die für den Herzberg'schen Asymmetrieparameter gültigen Entwicklungskoeffizienten umgerechnet und sind in den Tabellen 5.2 und 5.3 wiedergegeben. Die in Tabelle 5.2 enthaltenen Koeffizienten tragen dem Sachverhalt Rechnung, dass die Rotationsenergieniveaus asymmetrischer Rotatoren für Rotationsquantenzahlen $K < 5$ nicht zu vernachlässigende K-Typ-Aufspaltungen aufweisen. Für $K > 5$ sind diese Aufspaltungen i. A. vernachlässigbar gering. Die Energien der Rotationsübergänge wurden als Differenzen der Termenergien des S_0 -Zustands und des S_1 -Zustands berechnet gemäß

$$\Delta E(J,K) = F_{S_1}(J,K) - F_{S_0}(J,K). \tag{5.5}$$

Die Übergangsstärken der Rotationsübergänge wurden wie üblich bestimmt gemäß

$$I_{KJ} \propto \nu A_{KJ} g_{KJ} \exp\left(-\frac{F_{S_0}(J,K)}{k_B T}\right). \tag{5.6}$$

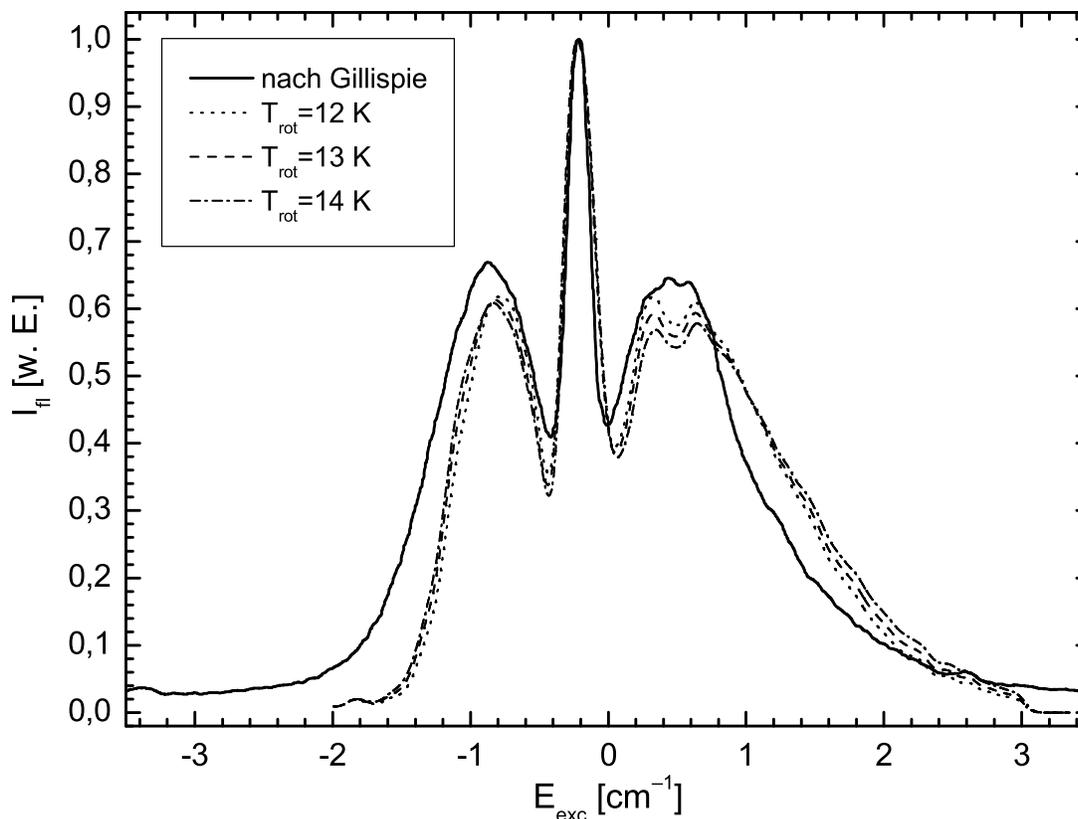


Abbildung 5.4: Experimentell bestimmte Rotationskontur des 0_0^0 -Übergangs von 1,8-DHAQ nach Gillispie [229] und simulierte Rotationskonturen dieser Arbeit

Dabei bezeichnet ν die Frequenz des Rotationsübergangs und g_{KJ} das statistische Gewicht des Ausgangszustands. A_{KJ} sind die Hönl-London-Linienstärken, die sich für einen \perp -Übergang berechnen gemäß

$$A_{KJ} = \frac{(J - 1 \mp K)(J \mp K)}{J(2J + 1)} \quad \text{P-Zweig: } J = -1, \quad (5.7)$$

$$A_{KJ} = \frac{(J + 1 \pm K)(J \mp K)}{J(J + 1)} \quad \text{Q-Zweig: } J = 0, \quad (5.8)$$

$$A_{KJ} = \frac{(J + 2 \pm K)(J + 1 \pm K)}{(J + 1)(2J + 1)} \quad \text{R-Zweig: } J = +1. \quad (5.9)$$

Die für die Simulationen der Abbildung 5.4 verwendeten Asymmetrieparameter des S_0 - und des S_1 -Zustands betragen $b'' = -0,144$ bzw. $b' = -0,138$.

	$K = 0, K_c = J$			$K = 2, K_c = J - 1$			$K = 2, K_c = J - 2$			$K = 4, K_c = J - 3$		$K = 4, K_c = J - 4$	
	b^2	b^4	b^6	b^2	b^4	b^6	b^2	b^4	b^6	b^2	b^4	b^2	b^4
c_{0n}	—	—	—	$-\frac{3}{8}$	$-\frac{51}{512}$	$-\frac{213}{4096}$	$-\frac{3}{8}$	$-\frac{51}{512}$	$-\frac{213}{4096}$	$-\frac{3}{8}$	$-\frac{51}{512}$	$-\frac{3}{8}$	$-\frac{51}{512}$
c_{1n}	$+\frac{1}{4}$	$+\frac{9}{128}$	$+\frac{39}{1024}$	$+\frac{3}{8}$	$+\frac{13}{128}$	$+\frac{1757}{32768}$	$+\frac{1}{8}$	$+\frac{5}{128}$	$+\frac{739}{32768}$	$+\frac{1}{4}$	$+\frac{19}{256}$	$+\frac{1}{4}$	$+\frac{17}{256}$
c_{2n}	$-\frac{1}{8}$	$-\frac{19}{512}$	$-\frac{85}{4096}$	$-\frac{1}{48}$	$-\frac{9}{2048}$	$-\frac{1849}{983040}$	$+\frac{5}{48}$	$+\frac{55}{2048}$	$+\frac{13361}{983040}$	$+\frac{1}{120}$	$+\frac{1}{15360}$	$+\frac{1}{120}$	$+\frac{91}{15360}$
c_{3n}	0	$-\frac{3}{512}$	$+\frac{67}{12288}$	0	$-\frac{7}{18432}$	$-\frac{7357}{23592960}$	0	$+\frac{121}{18432}$	$+\frac{161677}{23592960}$	0	$+\frac{19}{46080}$	0	$-\frac{31}{46080}$
c_{4n}	0	$+\frac{7}{2048}$	$-\frac{445}{147456}$	0	$+\frac{5}{221184}$	$+\frac{511}{47185920}$	0	$-\frac{763}{221184}$	$-\frac{152551}{47185920}$	0	$-\frac{317}{13824000}$	0	$+\frac{433}{13824000}$
c_{5n}	0	0	$+\frac{17}{36864}$	0	0	$+\frac{121}{94371840}$	0	0	$-\frac{127763}{283115520}$	—	—	—	—
c_{6n}	0	0	$-\frac{29}{147456}$	0	0	$-\frac{289}{5096079360}$	0	0	$+\frac{1002401}{5096079360}$	—	—	—	—

	$K = 1, K_c = J$					$K = 3, K_c = J - 2$				$K = 5, K_c = J - 4$		
	b	b^2	b^3	b^4	b^5	b^2	b^3	b^4	b^5	b^2	b^4	b^5
c_{0n}	0	$-\frac{3}{8}$	0	$-\frac{51}{512}$	0	$-\frac{3}{8}$	0	$-\frac{51}{512}$	0	$-\frac{3}{8}$	$-\frac{51}{512}$	0
c_{1n}	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{4}$	$-\frac{3}{128}$	$+\frac{9}{128}$	$-\frac{113}{8192}$	$+\frac{1}{4}$	$+\frac{3}{128}$	$+\frac{9}{128}$	$+\frac{27}{2048}$	$+\frac{1}{4}$	$+\frac{9}{128}$	$+\frac{5}{8192}$
c_{2n}	0	$-\frac{1}{32}$	$+\frac{1}{64}$	$-\frac{35}{3072}$	$+\frac{19}{2048}$	$+\frac{1}{64}$	$-\frac{1}{64}$	$+\frac{61}{10240}$	$-\frac{9}{1024}$	$+\frac{1}{192}$	$+\frac{79}{43008}$	$-\frac{1}{2048}$
c_{3n}	0	0	$-\frac{1}{512}$	$+\frac{1}{1536}$	$-\frac{161}{147456}$	0	$+\frac{1}{512}$	$-\frac{3}{5120}$	$+\frac{129}{131072}$	0	$-\frac{1}{21504}$	$+\frac{127}{1179648}$
c_{4n}	0	0	0	$-\frac{1}{24576}$	$-\frac{5}{73728}$	0	0	$+\frac{13}{327680}$	$+\frac{5}{65536}$	0	$+\frac{11}{12386304}$	$-\frac{5}{589824}$
c_{5n}	0	0	0	0	$-\frac{11}{1179648}$	0	0	0	$-\frac{5}{524288}$	0	0	$+\frac{1}{4718592}$

Tabelle 5.2: Entwicklungskoeffizienten für die Berechnung der Rotationstermenergien mit $K < 5$

$K > 5, K_c = J - K \text{ oder } J - K + 1$		
	b^2	b^4
c_{0n}	$-\frac{3}{8}$	$-\frac{51}{512}$
c_{1n}	$+\frac{1}{4}$	$+\frac{9}{128}$
c_{2n}	$+\frac{1}{8(K^2-1)}$	$+\frac{11K^2-38}{256(K^2-1)(K^2-4)}$
c_{3n}	0	$-\frac{3}{128(K^2-1)(K^2-4)}$
c_{4n}	0	$+\frac{5K^2+7}{512(K^2-1)^3(K^2-4)}$

Tabelle 5.3: Entwicklungskoeffizienten für die Berechnung der Rotationsterm-energien mit $K > 5$

Der Berechnung der vorstehenden Werte wurden die Rotationskonstanten der mit der B3LYP/6-31G(d,p)-Methode bzw. mit der CIS/6-31G(d,p)-Methode berechneten Gleichgewichtsgeometrien zugrunde gelegt (vgl. Anhang B, Abschnitt B.1.2 und B.2.2). In beiden Zuständen besitzen die stabilsten Konformere C_{2v} -Punktgruppensymmetrie, wobei beide Wasserstoffatome der OH-Gruppen inwärts zur Carbonyl-Gruppe orientiert sind. Die Rotationsstruktur von 1,8-DHAQ wurde unter Verwendung eines eigens in dieser Arbeit entwickelten MATLAB-Programms bis zu einer maximalen Rotationsquantenzahl von $J = 100$ berechnet.

Die Abweichungen der Simulationen von der experimentell bestimmten Rotationskontur sind einerseits darauf zurückzuführen, dass ν und g_{KJ} bei der Berechnung der Linienintensitäten unberücksichtigt blieben, andererseits vor allem auf die starke Asymmetrie des 1,8-DHAQ-Moleküls in beiden elektronischen Zuständen. Beispielsweise besitzt *trans*-Stilben, dessen 0_0^0 -Rotationskontur von Klöppel-Riech [233] nach der gleichen Methode untersucht wurde, fast um zwei Größenordnungen kleinere Asymmetrieparameter im S_0 - und im S_1 -Zustand ($b'' = -0,0047$ und $b' = -0,0053$).

Die mit den Gleichungen (5.4) und (5.6) berechnete Rotationsstruktur wurde in Form eines Histogramms der Klassenbreite 50 MHz mit einem gaußförmigen Laserpulsprofil der Halbwertsbreite $\text{FWHM} = 0,1 \text{ cm}^{-1}$ gefaltet. Die Laserpuls-Halbwertsbreite entspricht der des Experimentes von Gillispie [229].

Trotz der starken Asymmetrie des 1,8-DHAQ-Moleküls ist die Übereinstimmung der Simulationen mit der experimentell bestimmten Rotationskontur für Rotationstemperaturen $T_{\text{rot}} = 12\text{--}14 \text{ K}$ erstaunlich gut. Zu beachten sind insbesondere die gut wiedergegebenen Abstände der Maxima des P-Zweigs und des R-Zweigs

und die relativen Intensitäten dieser Zweige. Lediglich die Flanken, die hohen Rotationsquantenzahlen entsprechen und auf die sich mithin die hohe Asymmetrie am stärksten auswirkt, zeigen erhebliche Abweichungen von der experimentell bestimmten Rotationskontur. Insgesamt zeigt die unter Annahme der für einen \perp -Übergang gültigen Auswahlregeln gut wiedergegebene Gestalt der experimentell bestimmten Rotationskontur, dass die quantenchemisch bestimmten Orbitalsymmetrien des S_1 -Zustands und des S_2 -Zustands im Widerspruch zum experimentellen Befund stehen. Unter Annahme der Richtigkeit der quantenchemisch bestimmten Orbitalsymmetrien wird in dieser Arbeit die experimentell beobachtete und simulierte Rotationskontur einem vibronisch induzierten Übergang zugeschrieben. Allerdings sei betont, dass die Richtigkeit dieser Annahme nicht außer Zweifel steht.

Für eine Klärung des Punkts (2) des Abschnitts 5.1 wurde in dieser Arbeit darüber hinaus der Versuch unternommen, die Fluoreszenzlebensdauern zahlreicher vibronischer Übergänge des FA-Spektrums von 1,8-DHAQ zu bestimmen. Sämtliche Fluoreszenzabklingkurven zeigten jedoch stark nicht-exponentielles Verhalten. Es wurden dennoch biexponentielle Anpassungen über die ersten 300 Kanäle der Abklingkurven durchgeführt. Wegen der geringen Güte wird auf die Abbildung einer solchen Anpassung an dieser Stelle verzichtet. Die Parameter der Anpassungen sind in Abschnitt A.2 des Anhangs A enthalten. Für weitere die Anpassungen der Fluoreszenzabklingkurven betreffende Details sei auf diesen Abschnitt verwiesen. Die Hauptkomponente dieser Anpassungen, die in jedem Fall eine relative Amplituden von $> 97\%$ besaß, ist in Abbildung 5.6 wiedergegeben. Deutlich ist zu erkennen, dass diese Komponente keinerlei monotone Energieabhängigkeit besitzt.

Das in dieser Arbeit mit der CIS/6-31G(d,p)-Methode berechnete Potential des Wasserstoffatomtransfers im S_1 -Zustand, das in Abbildung 5.7 wiedergegeben ist, weist eine Barrierenenergie von etwa 1000 cm^{-1} auf. Es kann mithin für eine Interpretation der geschätzten Fluoreszenzlebensdauern nicht herangezogen werden. Allerdings haben beispielsweise Sobolewski und Domcke [234] darauf hingewiesen, dass mit der CIS-Methode berechnete Wasserstoffatomtransferbarrieren bei Verwendung der CASPT2- oder der TDDFT-Methode zur Energieberechnung fast gänzlich verschwinden. TDDFT-Energiekorrekturen des mit der CIS-Methode berechneten Reaktionsweges minimaler Energie von Abbildung 5.7 sind momentan in Vorbereitung.

Das mit der B3LYP/6-31G(d,p)-Methode berechnete S_0 -Potential zeigt gestaltlich gute Übereinstimmung mit dem einzigen in der Literatur dokumentierten Potential des Wasserstoffatomtransfers in 1,8-DHAQ [235]. Sowohl das mit der B3LYP/6-31G(d,p)-Methode berechnete Potential dieser Arbeit als auch das mit

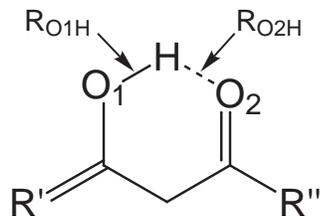


Abbildung 5.5: Definitionen der Bindungslängen der intramolekularen Wasserstoffbrücke

der HF/3-21G-Methode berechnete Literaturpotential weisen jedoch nicht den deutlichen Doppelminimumsverlauf der Abbildung 5.1 auf. Auf den Abszissen der Abbildung 5.7 wurde wie üblich die reduzierte Wasserstoffatomtransferkoordinate R_- [234, 236] aufgetragen, die definiert ist gemäß

$$R_- = \frac{R_{01H} - R_{02H}}{2}. \quad (5.10)$$

Die in Gl. (5.10) einfließenden Bindungslängen der intramolekularen Wasserstoffbrücke sind der Abbildung 5.5 zu entnehmen. R_- beschreibt die Auslenkung des Wasserstoffatoms aus der Übergangszustandskonformation unter Annahme kollinear O – H ··· O-Bindungen.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Ergebnisse dieser Arbeit zu einer Klärung der in Abschnitt 5.1 aufgeworfenen Fragen nicht beitragen. Wie aus dem Vorstehenden deutlich wurde, sind die Gründe für das interpretatorische Versagen allerdings prinzipieller und nicht technischer Art. Allenfalls hat sich herausgestellt, dass die fluoreszenzspektroskopischen Eigenschaften von 1,8-DHAQ eine kompliziertere Analyse erfordern als eingangs angenommen. Aussichtsreich scheint m. E. einzig die Bestimmung der Rotationskonturen oder Rotationsstrukturen weiterer vibronischer Übergänge des FA-Spektrums. Damit ließe sich die Annahme dieser Arbeit überprüfen, dass das FA-Spektrum von 1,8-DHAQ vibronisch induzierte Übergänge hoher Intensität enthält. Solche Untersuchungen sind allerdings mit dem gegenwärtig zur Verfügung stehenden Pikosekunden-Farbstofflasersystem nicht durchführbar.

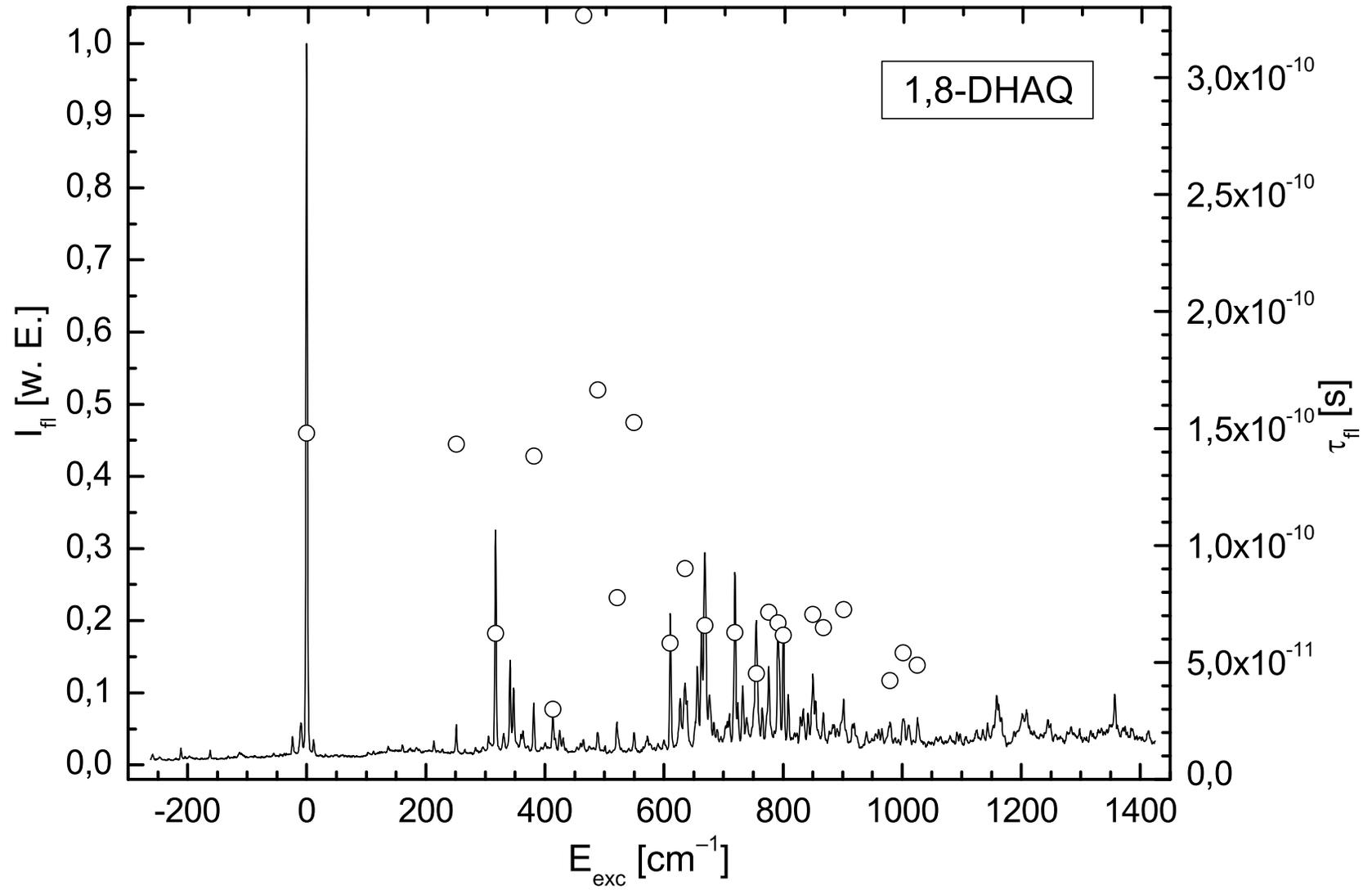


Abbildung 5.6: FA-Spektrum und geschätzte Hauptkomponenten der Anpassungen an die Fluoreszenzabklingkurven von 1,8-DHAQ

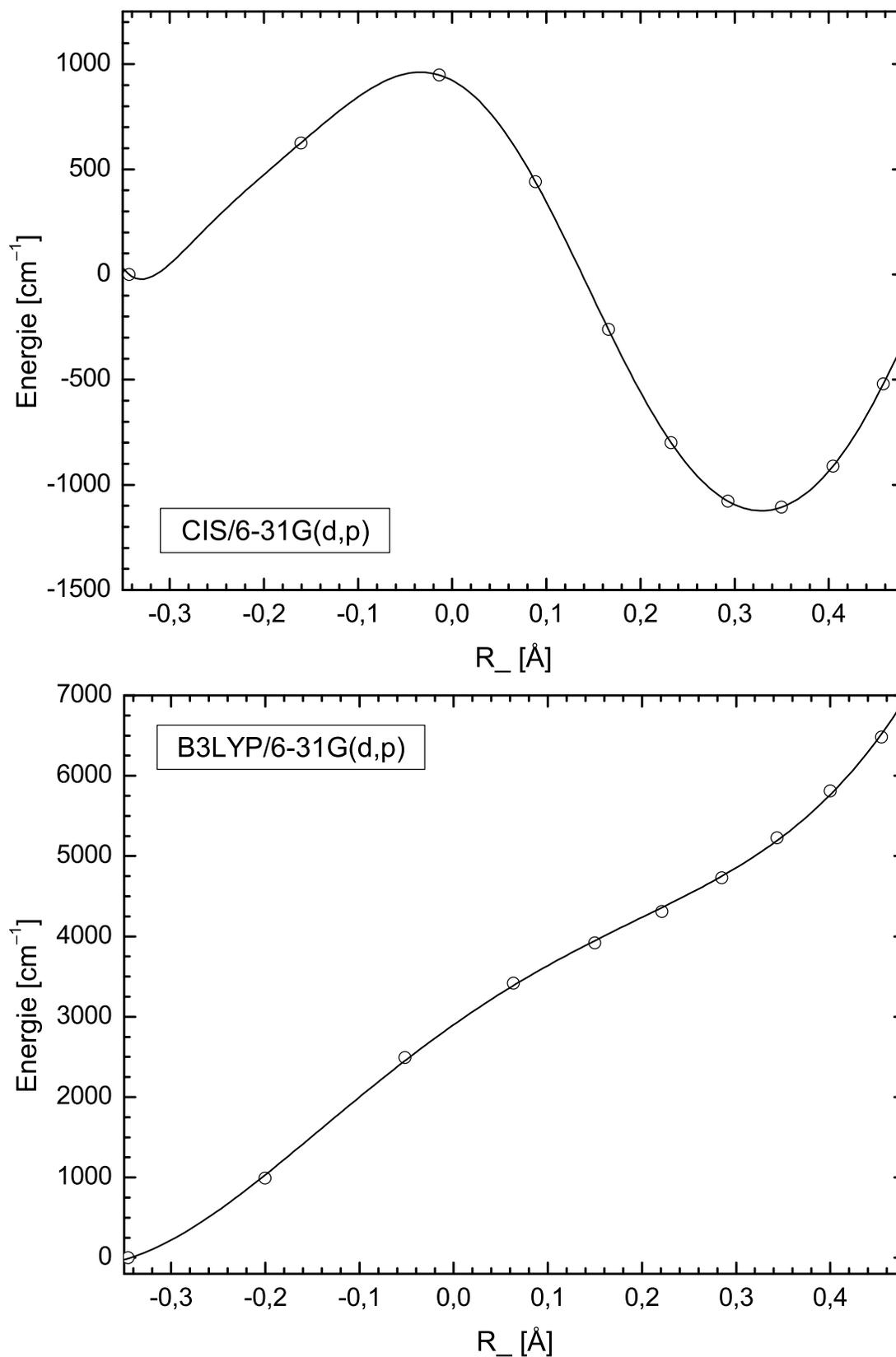


Abbildung 5.7: *Ab initio* berechnete Potentialkurven des Wasserstoffatomtransfers in 1,8-DHAQ: S₁-Zustand (CIS/6-31G(d,p)) (oben), S₀-Zustand (B3LYP/6-31G(d,p)) (unten)

5.3 Fluoreszenzspektroskopische Untersuchungen an 1-Aminoanthrachinon

Das bei kontinuierlichem Düsenbetrieb mit dem neuen Pikosekunden-Lasersystem im Wellenlängenbereich 441–473 nm bestimmte Fluoreszenzanregungsspektrum von 1-Aminoanthrachinon (1-AAQ) gibt Abbildung 5.8 wieder.

Das FA-Spektrum dieser Arbeit wurde in einem einzigen, den gesamten Wellenlängenbereich abdeckenden Stück aufgenommen. Als Trägergas wurde Helium verwendet. Der Stagnationsdruck betrug $p_0 = 4,0$ bar, der Hintergrunddruck $p_b \approx 3,5 \cdot 10^{-4}$ mbar. Die Temperatur im Substanzrohr betrug $T_{\text{SR}} = 195$ – 200 °C, die Temperatur des Metallblocks an der Düsenmündung $T_{\text{MB}} = 286$ – 305 °C. Die Düsenöffnung hatte einen Durchmesser von $75 \mu\text{m}$. Der Düsenabstand x_K des Kreuzungspunkts der Laserstrahlung mit dem Molekularstrahl betrug etwa 5 mm, der reduzierte Abstand $\frac{x_K}{d}$ mithin ungefähr 67.

Die auf Vakuumbedingungen korrigierte, absolute Energie des 0_0^0 -Übergangs wurde zu $E(0_0^0) = (21233 \pm 2) \text{ cm}^{-1}$ ermittelt. Die Übereinstimmung mit dem von Balakrishnan [237] bestimmten Wert von $E(0_0^0) = 21183 \text{ cm}^{-1}$ ($\hat{=}$ 472,07 nm) ist nicht sehr gut. Die Differenz beträgt 50 cm^{-1} ($\hat{=}$ 1,1 nm) und ist weit größer als die Genauigkeit von $\pm 0,2 \text{ cm}^{-1}$ des in dieser Arbeit zur Wellenlängenkalibrierung eingesetzten interferometrischen Kalibriergeräts (vgl. Abschnitt 2.2). Der Grund für die Abweichung ist mithin unklar. Die Anregungsenergie E_{exc} wird in Abbildung 5.3 relativ zur Energie des 0_0^0 -Übergangs dieser Arbeit in [cm^{-1}] angegeben.

Die Übereinstimmung des FA-Spektrums dieser Arbeit mit dem Literaturspektrum ist hinsichtlich der Anzahl und der Identität der detektierten vibronischen Übergänge sehr gut. Lediglich die relativen Intensitätsverhältnisse der vibronischen Übergänge unterscheiden sich geringfügig. Das FA-Spektrum dieser Arbeit wurde auf die Laserleistung normiert, die Unterschiede in den relativen Intensitäten zum nicht normierten Spektrum sind allerdings gering. Darüber hinaus ist die Abszisse des Literaturspektrums um etwa 10 cm^{-1} gestaucht. In diesem Zusammenhang besteht der Vorzug des FA-Spektrums dieser Arbeit darin, dass es in einem Stück aufgenommen wurde und dass somit ein beim Zusammensetzen mehrerer Teilspektren stets vorhandenes Maß an Unsicherheit hinsichtlich der relativen Anregungsenergien beseitigt werden konnte. Wie bereits im Fall von 1,8-DHAQ konnte der untersuchte Spektralbereich gegenüber dem des Literaturspektrums vergrößert werden.

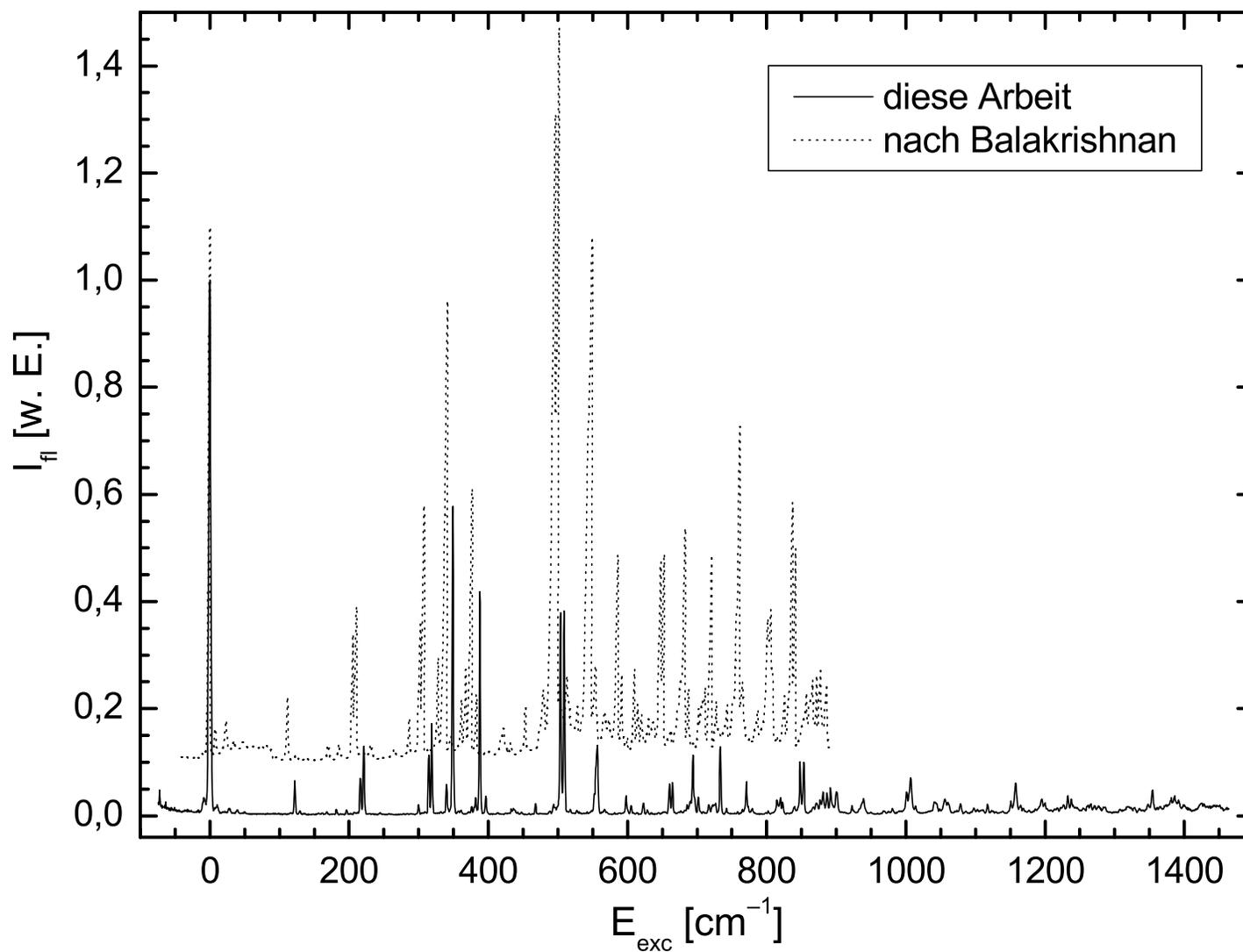
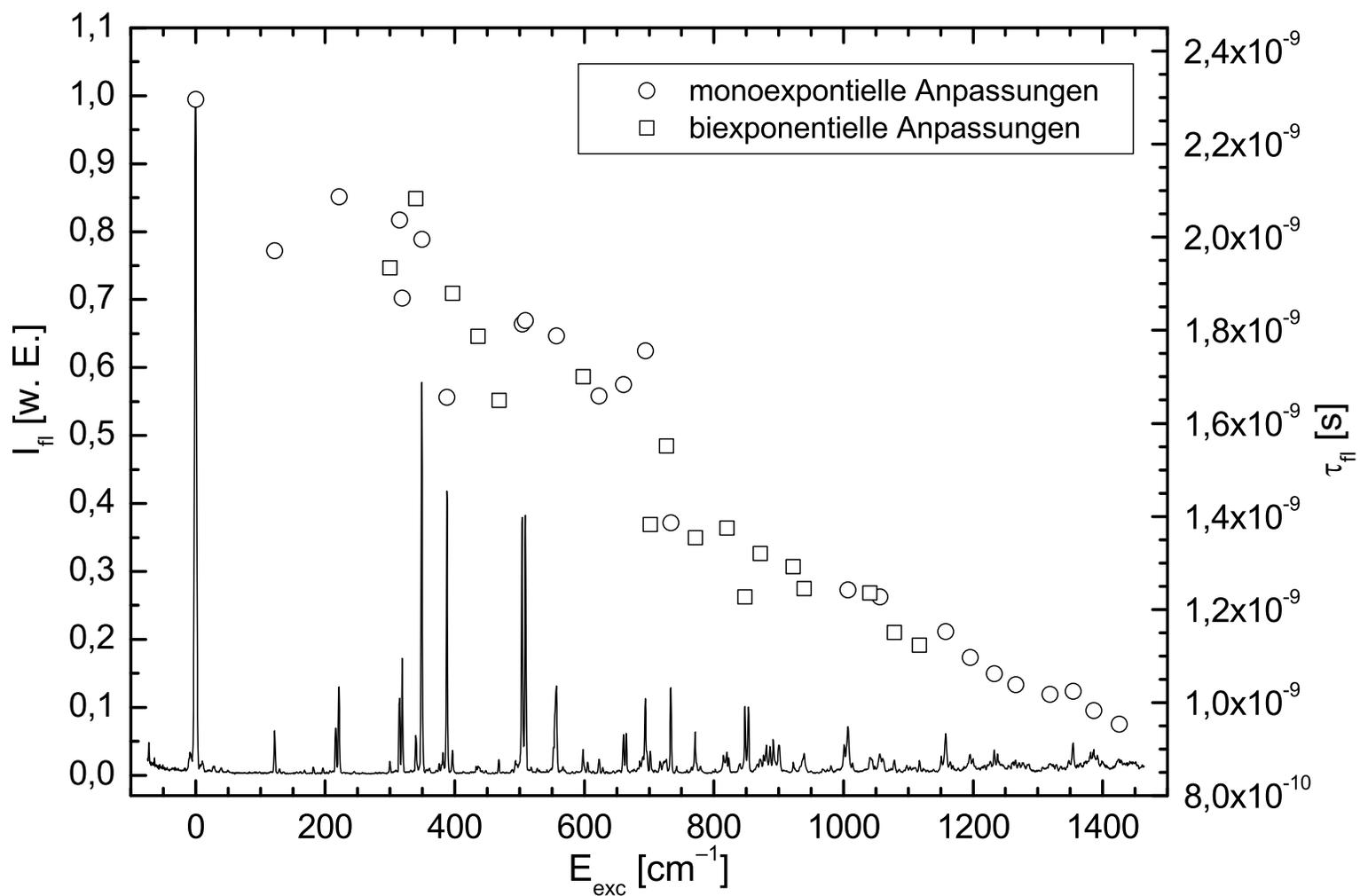


Abbildung 5.8: Vergleich des FA-Spektrums von 1-AAQ dieser Arbeit mit dem FA-Spektrum von Balakrishnan [237]

Abbildung 5.9: FA-Spektrum und Fluoreszenzlebensdauern $\bar{\tau}_f$ von 1-AAQ

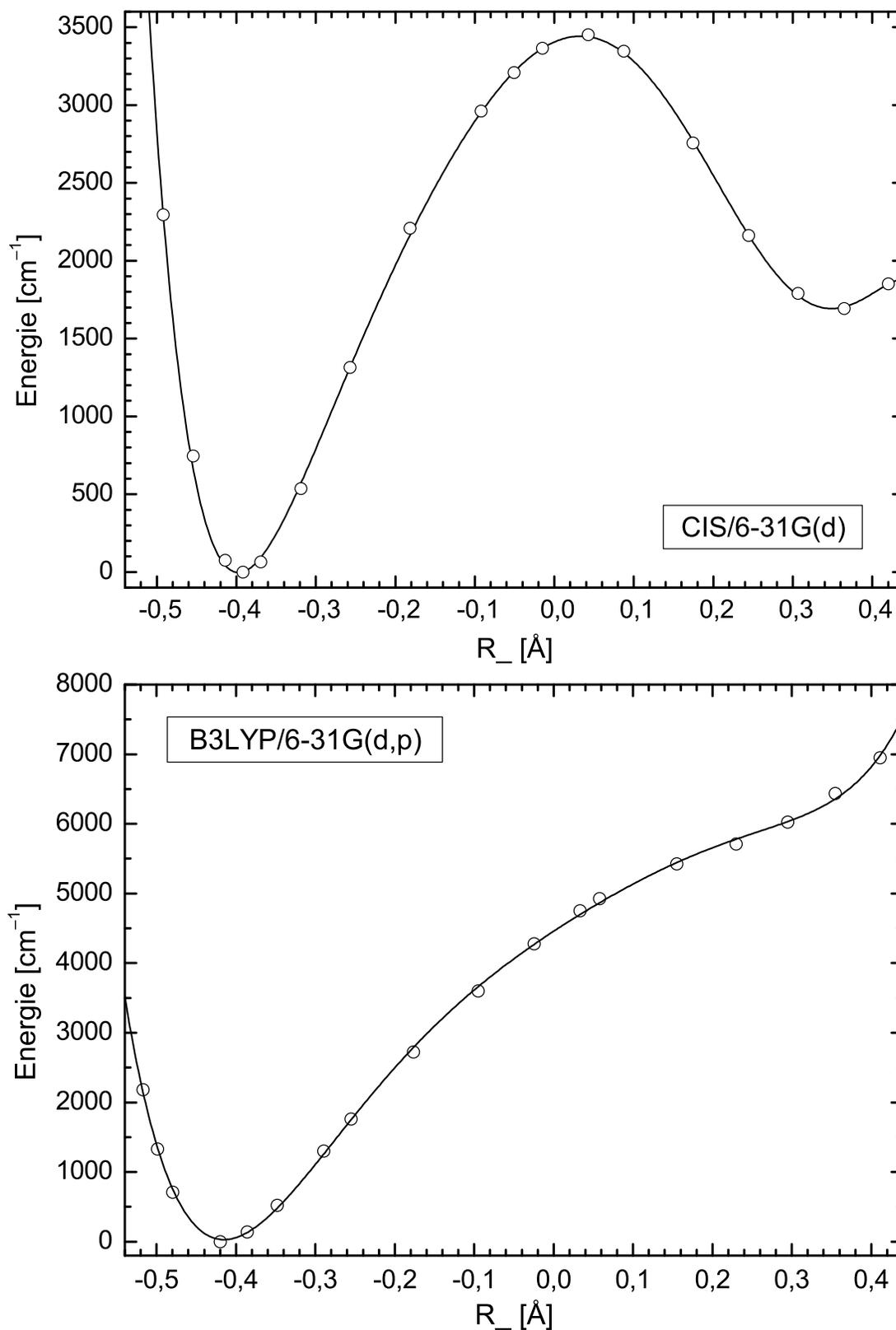


Abbildung 5.10: *Ab initio* berechnete Potentialkurven des Wasserstoffatomtransfers in 1-AAQ: S_1 -Zustand (CIS/6-31G(d)) (oben), S_0 -Zustand (B3LYP/6-31G(d,p)) (unten)

Abbildung 5.9 gibt das FA-Spektrum dieser Arbeit und die Fluoreszenzlebensdauern $\bar{\tau}_{\text{fl}}$ zahlreicher vibronischer Übergänge wieder. Anders als im Fall von 1,8-DHAQ und 9-HPA ließen sich die Fluoreszenzabklingkurven von 1-AAQ über den gesamten Spektralbereich teils monoexponentiell, teils biexponentiell anpassen. Typische Beispiele für sowohl monoexponentielle als auch biexponentielle Anpassungen sind in den Abbildungen 5.11 und 5.12 wiedergegeben. Als Gütekriterien der Anpassungen dienten neben dem Parameter χ_r^2 die gewichteten Residuen $r(t)$ und ihre Autokorrelationsfunktion $cr(t)$ (vgl. Gl. (1.66) und (1.67) in Kapitel 1). Deutlich zeigen sowohl die Residuen als auch die Autokorrelationsfunktionen eine für Anpassungen hoher Güte charakteristische unsystematische Streuung um Null. Im Fall der biexponentiellen Anpassungen sind die gemäß Gl. (1.4) des Anhangs A gemittelten Fluoreszenzlebensdauern $\bar{\tau}_{\text{fl}}$ aufgetragen. Insgesamt zeigen die Fluoreszenzlebensdauern der Abbildung 5.9 eine starke Abhängigkeit vom jeweils angeregten vibronischen Zustand. Dieser zustandsspezifischen Streuung der Fluoreszenzlebensdauern ist allerdings eine deutliche Energieabhängigkeit überlagert, die quantitativ durch eine Anpassung gemäß Fermis sog. Goldener Regel [238]

$$k_{\text{fl}}(E) = k_{\text{rad}} + \frac{2\pi}{\hbar} |V_{if}|^2 \rho_{S_0}(E) = k_{\text{rad}} + c \cdot \rho_{S_0}(E) \quad (5.11)$$

wiedergegeben werden kann. Es wurden dabei für die Berechnung der Zustandsdichte $\rho_{S_0}(E)$ die S_0 -Frequenzen der Tabelle B.12 verwendet. Für die in Abbildung 5.13 wiedergegebene Anpassung wurden der das gemittelte Koppungsmatrixelement $|V_{if}|$ enthaltende Vorfaktor c und die Geschwindigkeitskonstante k_{rad} des strahlenden Zerfalls parametrisch variiert. Ihre Werte betragen $k_{\text{rad}} = 4,09 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ und $c = 7,9 \cdot 10^{-17} \frac{\text{cm}^{-1}}{\text{s}}$.

Mithin zeigt die beobachtete Energieabhängigkeit der Abbildung 5.9 nicht die charakteristischen Merkmale eines unimolekularen Barrierenprozesses, so dass das mit der CIS/6-31G(d)-Methode berechnete Wasserstoffatomtransferpotential des S_1 -Zustands, das eine Energiebarriere von etwa 3500 cm^{-1} aufweist, nicht für die Interpretation der Energieabhängigkeit der Fluoreszenzlebensdauern herangezogen werden kann (vgl. Abbildung 5.10). Auffällig ist zudem die von der Abbildung 5.1 für den Fall der Hydroxychinone abweichende Destabilisierung des Imin-Konformers gegenüber dem Amin-Konformer im S_1 -Zustand.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass aufgrund der Unterschiede hinsichtlich der Wasserstoffatomtransferpotentiale und insbesondere der Fluoreszenzlebensdauern – anders als eingangs erhofft – die Untersuchungen an 1-AAQ wenig zur Klärung der in Abschnitt 5.1 aufgeworfenen, die fluoreszenzspektroskopischen Eigenschaften von 1,8-DHAQ betreffenden Fragen beitragen. Vielmehr

stellt sich 1-AAQ als eigenständiges Modellsystem heraus. Die mit Fermis Goldener Regel quantitativ beschreibbare Energieabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten $k_{\text{fl}}(E)$ der Fluoreszenz wird als Energieabhängigkeit der Inneren Konversion (IC, internal conversion) in den S_0 -Zustand gedeutet. Der Systemübergang $T_1 \leftarrow S_1$ kann ausgeschlossen werden, da weder bei den Untersuchungen im Molekularstrahl noch bei den Untersuchungen in einer n-Heptan-Matrix Phosphoreszenz detektiert wurde [237, 239].

Abschließend sei erwähnt, dass der Versuch misslang, die Summe der Rotationskonstanten $B + C$ des S_1 -Zustands rotationskohärenzspektroskopisch durch polarisationsaufgelöste Detektion des Fluoreszenzabklingens zu bestimmen (vgl. Abschnitt 1.5). Die Fluoreszenzabklingkurven zeigten weder bei paralleler noch bei senkrechter Detektionsrichtung Transienten. Dies kann auf die starke Asymmetrie der 1-AAQ-Moleküle zurückgeführt werden. Die gemäß Gl. (5.2) und Gl. (5.3) definierten Asymmetrieparameter des S_0 - und des S_1 -Zustands betragen $b'' = -0,1104$ (B3LYP/6-31G(d,p)) bzw. $b' = -0,1098$ (CIS/6-31G(d)) und sind somit um mehr als eine Größenordnung größer als die Asymmetrieparameter von 2-Phenylinden ($b'' = -0,1104$ (B3LYP/6-31G(d,p)) bzw. $b' = -0,1098$ (CIS/6-311G(d,p))), das ausgezeichnete RKS-Signale lieferte (vgl. Abschnitt 4.2).

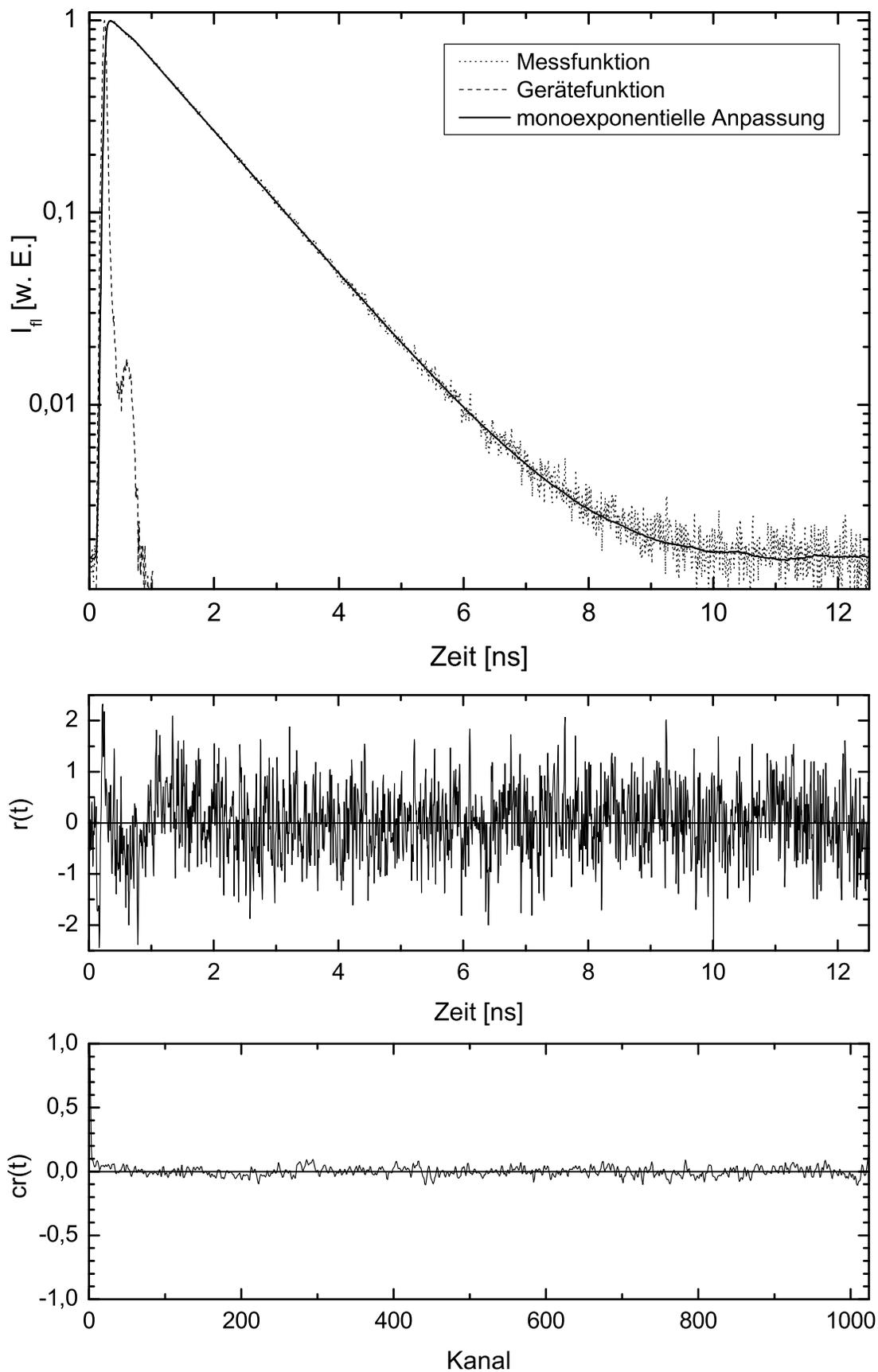


Abbildung 5.11: Abklingkurve von 1-AAQ mit monoexponentieller Anpassung: $E_{exc} = 1157,7 \text{ cm}^{-1}$, $\bar{\tau}_{fi} = 1,1525 \text{ ns}$

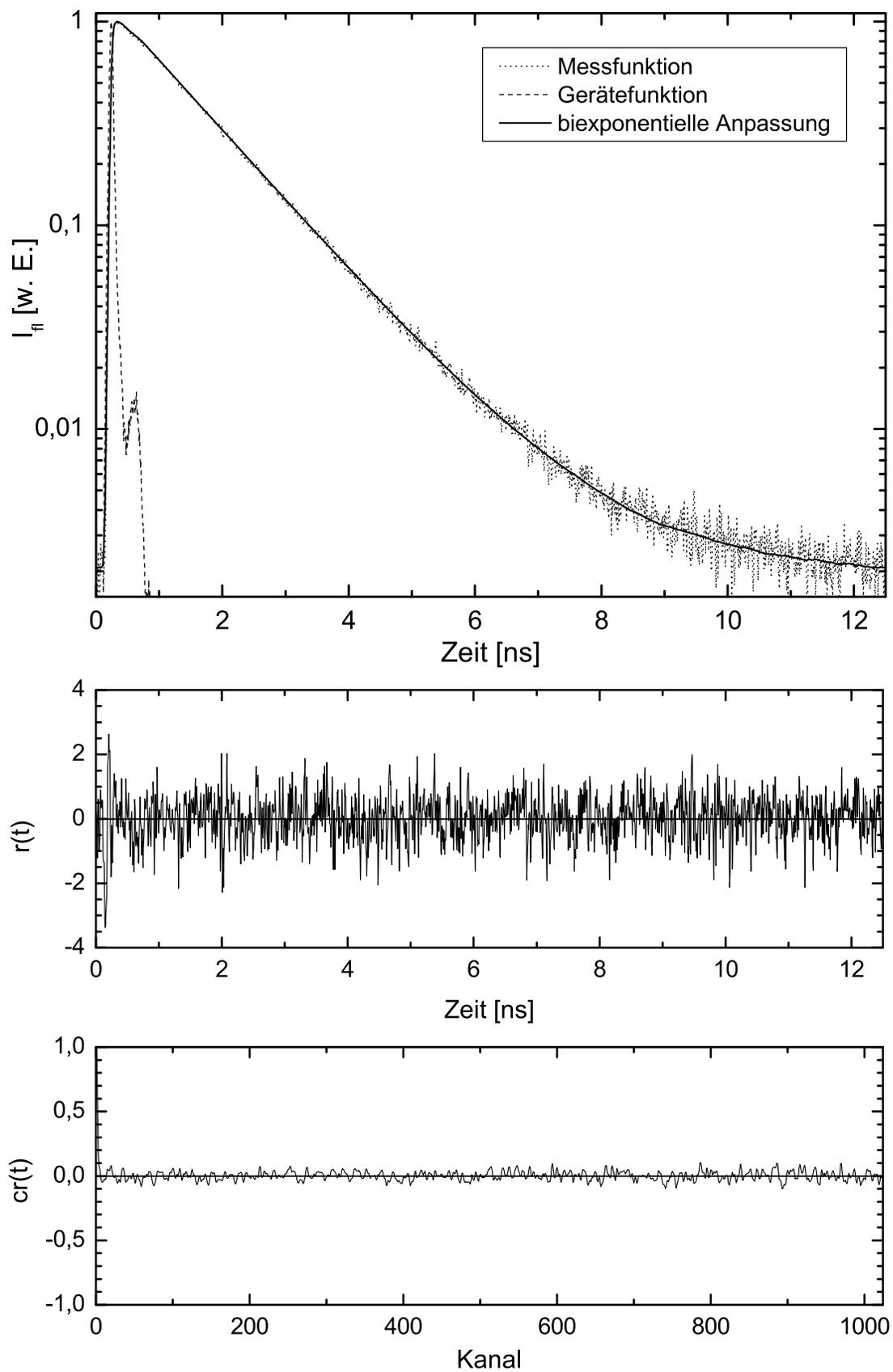


Abbildung 5.12: Abklingkurve von 1-AAQ mit biexponentieller Anpassung:
 $E_{exc} = 939,5 \text{ cm}^{-1}$, $\bar{\tau}_{fl} = 1,2432 \text{ ns}$

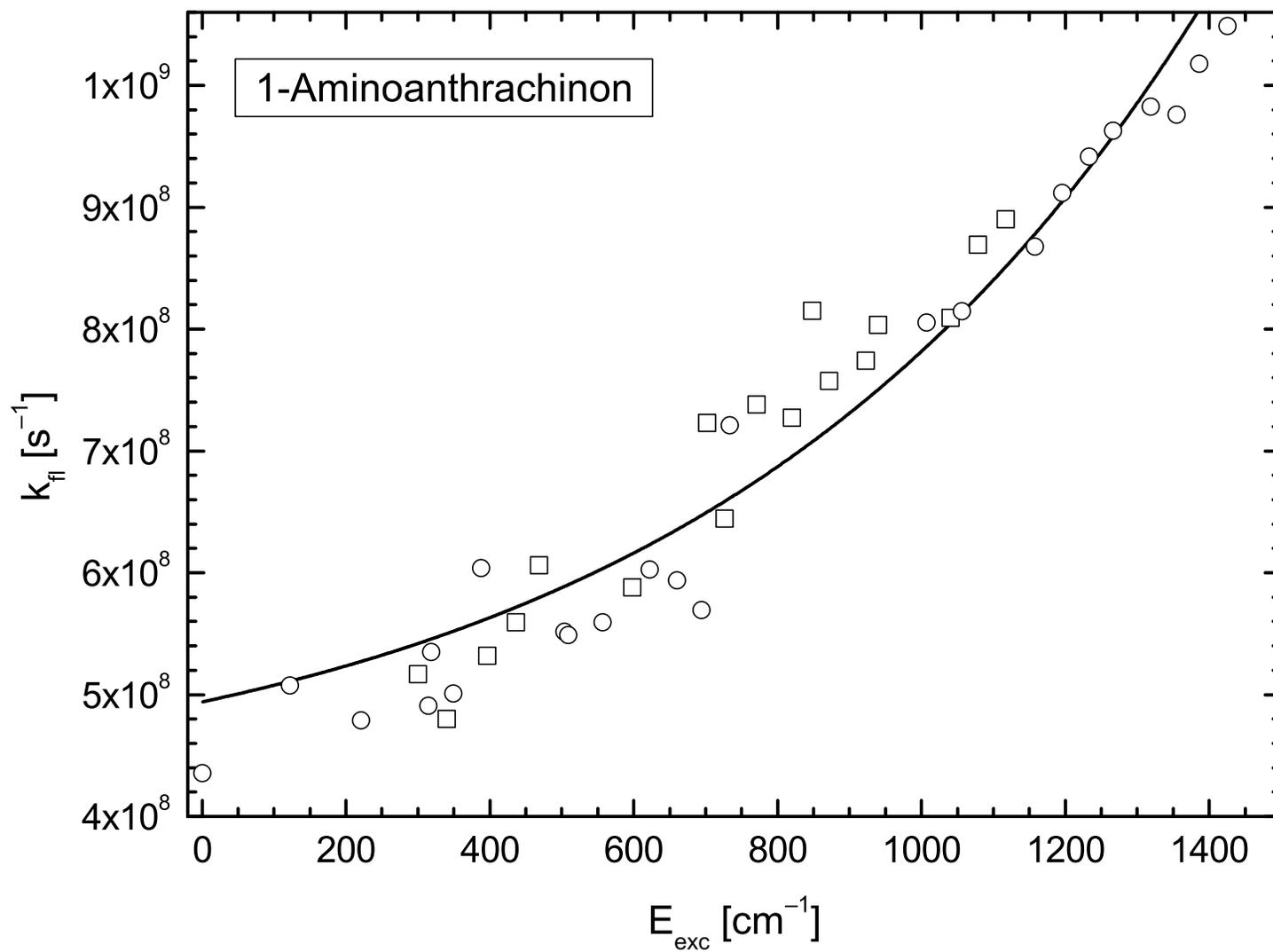


Abbildung 5.13: Energieabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der Fluoreszenz k_f und Anpassung nach Fermis Goldener Regel

5.4 Fluoreszenzspektroskopische Untersuchungen an 9-Hydroxyphenalenon

Das bei kontinuierlichem Düsenbetrieb mit dem neuen Pikosekunden-Lasersystem im Wellenlängenbereich 399–431 nm bestimmte Fluoreszenzanregungsspektrum von 9-Hydroxyphenalenon (9-HPA) gibt Abbildung 5.14 wieder.

Das Gesamtspektrum besteht aus zwei etwa gleich langen, sich überlappenden Teilspektren (-150 cm^{-1} – 750 cm^{-1} und 650 cm^{-1} – 1850 cm^{-1}). Die Expansionsbedingungen bei der Aufnahme beider Teilspektren waren die gleichen. Als Trägergas wurde Helium verwendet. Der Stagnationsdruck betrug $p_0 = 4,0\text{ bar}$, der Hintergrunddruck $p_b \approx 3,5 \cdot 10^{-4}\text{ mbar}$. Die Temperatur im Substanzrohr betrug $T_{\text{SR}} = 141$ – 144 °C , die Temperatur des Metallblocks an der Düsenmündung $T_{\text{MB}} = 188$ – 191 °C . Die Düsenöffnung hatte einen Durchmesser von $75\text{ }\mu\text{m}$. Der Düsenabstand x_K des Kreuzungspunkts der Laserstrahlung mit dem Molekularstrahl betrug etwa 5 mm , der reduzierte Abstand $\frac{x_K}{d}$ mithin ungefähr 67.

Die auf Vakuumbedingungen korrigierte, absolute Energie des 0_0^0 -Übergangs wurde zu $E(0_0^0) = (23223 \pm 2)\text{ cm}^{-1}$ ermittelt. Die Übereinstimmung mit dem von Mori [240] bestimmten Wert von $E(0_0^0) = 23298\text{ cm}^{-1}$ ist nicht sehr gut, die Differenz beträgt 76 cm^{-1} ($\hat{=}$ $1,4\text{ nm}$) und ist weit größer als die Genauigkeit von $\pm 0,2\text{ cm}^{-1}$ des in dieser Arbeit zur Wellenlängenkalibrierung eingesetzten interferometrischen Kalibriergeräts (vgl. Abschnitt 2.2). Der Grund für die Abweichung ist mithin unklar. Die Anregungsenergie E_{exc} wird in Abbildung 5.14 relativ zur Energie des 0_0^0 -Übergangs in $[\text{cm}^{-1}]$ angegeben.

Abbildung 5.14 enthält ebenfalls das von Mori [240] bestimmte FA-Spektrum, dessen 0_0^0 -Übergang für einen besseren Vergleich mit dem 0_0^0 -Übergang des Spektrums dieser Arbeit zur Deckung gebracht wurde. Trotz der schlechten Reproduzierbarkeit des in Druck vorliegenden Spektrums ist die bessere Auflösung und die höhere Dynamik des FA-Spektrums dieser Arbeit deutlich zu erkennen. Es sei auf die Skalierung der linken Ordinatenachse hingewiesen, die erkennen lässt, dass der gemäß Abbildung 5.2 mit 0_+^+ gekennzeichnete 0_0^0 -Übergang alle anderen Übergänge an Intensität weit übertrifft. Die Intensität dieses Übergangs wurde wie üblich auf eins normiert. Der intensivste vibronische Übergang besitzt lediglich $\sim 6\%$ der Intensität des 0_+^+ -Übergangs. Darüber hinaus konnte der untersuchte Spektralbereich gegenüber dem des Literaturspektrums deutlich vergrößert werden.

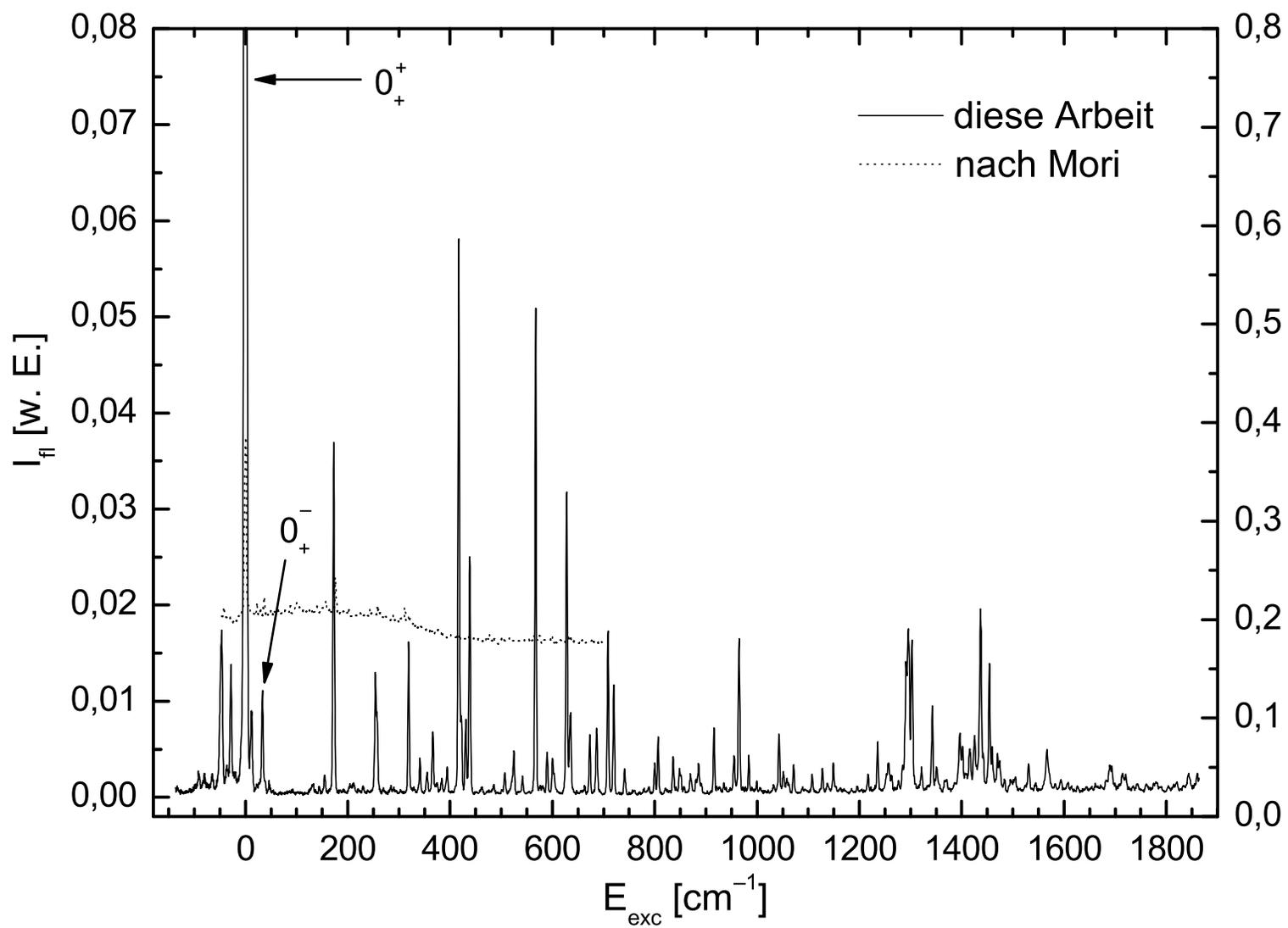


Abbildung 5.14: Vergleich des FA-Spektrums von 9-HPA dieser Arbeit (Intensität links) mit dem FA-Spektrum von Mori [240] (Intensität rechts)

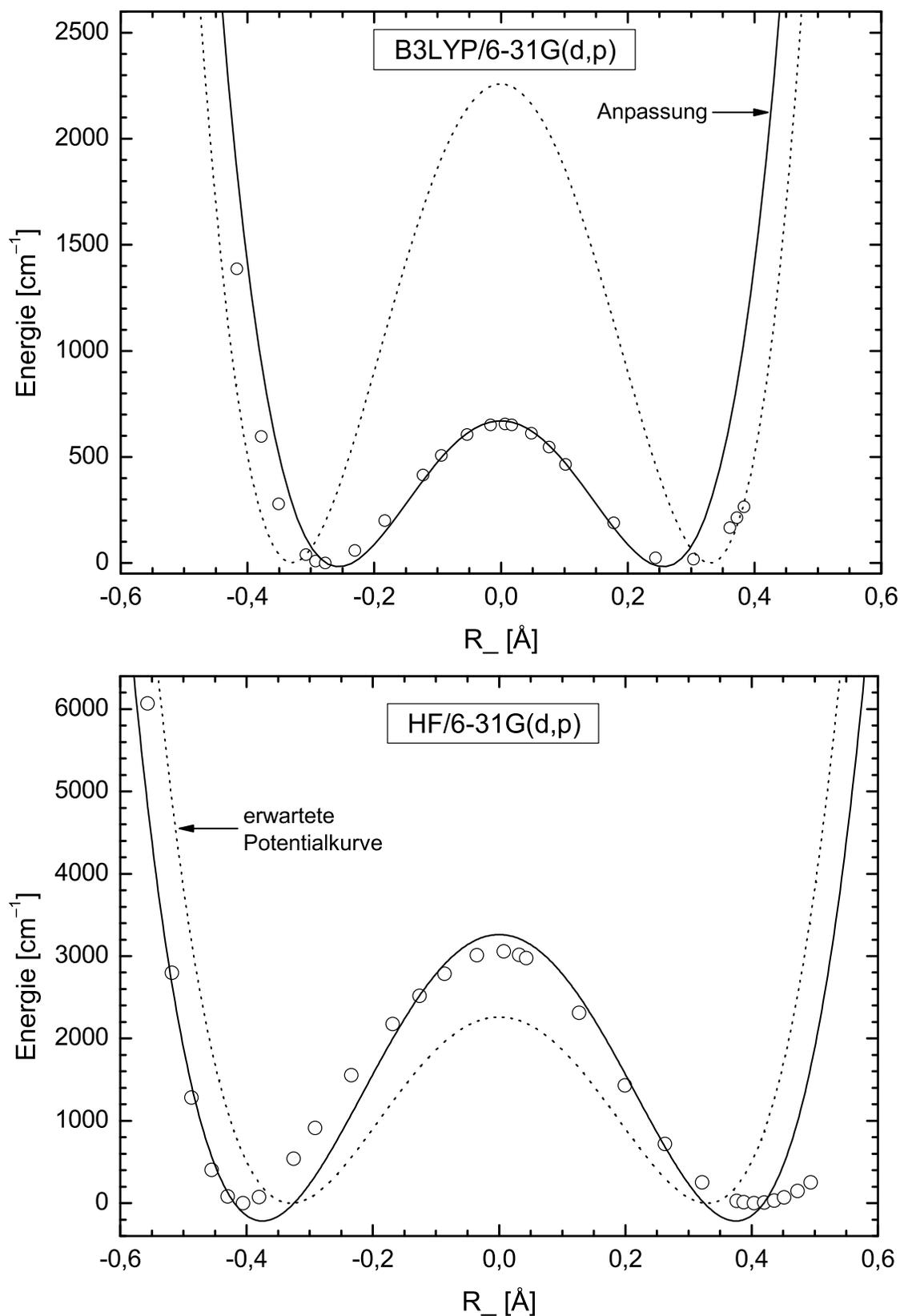


Abbildung 5.15: Anpassungen an die *ab initio* berechneten S_0 -Potentialkurven des Wasserstoffatomtransfers in 9-HPA: B3LYP/6-31G(d,p) (oben), HF/6-31G(d,p) (unten); gestrichelt: die aufgrund der Tunnelaufspaltung von 69 cm^{-1} erwartete Potentialkurve

Der in dieser Arbeit unternommene Versuch einer Zuordnung des FA-Spektrums von 9-HPA mit den nach der CIS/6-31G(d,p)-Methode berechneten S_1 -Frequenzen der Tabelle B.14 des Anhangs B und unter Annahme von C_s -Punktgruppensymmetrie war nicht erfolgreich. Ausdrücklich weist ebenfalls Fernández-Ramos [241] auf die Unangemessenheit der nach dieser Methode berechneten Frequenzen für eine Interpretation des FA-Spektrums hin und führt dies auf vibronische Kopplungen energetisch dicht benachbarter elektronischer Zustände zurück, die die Schwingungsstruktur komplizieren. Quantenchemische Rechnungen zu höheren elektronischen Zuständen von 9-HPA wurden in dieser Arbeit nicht durchgeführt, sind aber in Vorbereitung.

Wie bereits für 1,8-DHAQ und 1-AAQ wurden in dieser Arbeit auch für 9-HPA die Potentialkurven des Wasserstoffatomtransfers sowohl des elektronischen Grundzustands als auch des ersten elektronisch angeregten Zustand berechnet. Die beiden mit der HF/6-31G(d,p)-Methode bzw. mit der B3LYP/6-31G(d,p)-Methode berechneten S_0 -Potentialkurven sind in Abbildung 5.15 wiedergegeben, die mit der CIS/6-31G(d,p)-Methode berechnete S_1 -Potentialkurve in Abbildung 5.16. Bei schrittweiser Erhöhung des Bindungsabstands R_{O_1H} wurden Energieberechnungen unter Optimierung aller anderen Koordinaten durchgeführt. Bei den in den Abbildungen 5.15 und 5.16 wiedergegebenen Potentialen handelt es sich mithin um Reaktionswege minimaler Energie (MEP, minimum energy path) längs der intrinsischen Reaktionskoordinate (IRC, intrinsic reaction coordinate) [242]. Auf der Abszisse ist wie zuvor der gemäß Gl. (5.10) definierte reduzierte Abstand R_- aufgetragen. Die berechneten Potentialkurven beider elektronischer Zustände lassen deutliche Energiebarrieren für den Wasserstoffatomtransfer erkennen.

Die untrüglichspekte Evidenz für das Vorliegen einer Energiebarriere für den Wasserstoffatomtransfer im Fall symmetrischer Doppelmimumspotentiale ist die mit der Durchtunnelung der Potentialbarriere einhergehende Tunnelaufspaltung des Schwingungsgrundzustands. Es wurde deshalb in dieser Arbeit der Versuch unternommen, nach Anpassung analytischer Potentialfunktionen an die *ab initio* berechneten Potentiale das einschlägige Schwingungseigenproblem zu lösen und somit die Tunnelaufspaltungen Δ_0'' und Δ_0' der Schwingungsgrundzustände beider elektronischer Zustände zu berechnen (vgl. Abbildung 5.2). Ziel der Berechnungen war es, die Eignung eindimensionaler, lediglich vom reduzierten Abstand R_- abhängender Potentialfunktionen zur quantitativen Beschreibung experimentell bestimmter Tunnelaufspaltungen zu überprüfen. Der Vorschlag, von R_- abhängende, eindimensionale Potentialfunktionen zur Berechnung von Tunnelaufspaltungen heranzuziehen, geht auf Fluder und de la Vega [236] zurück, die auf diese Weise die

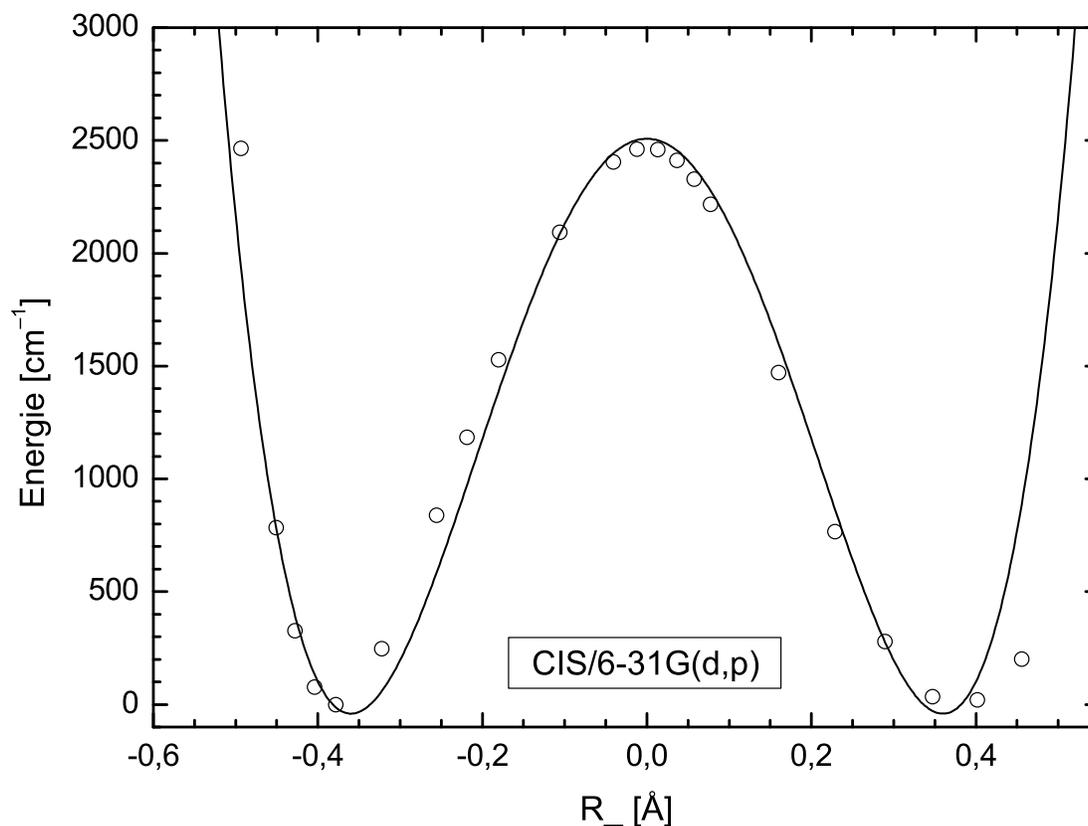


Abbildung 5.16: Anpassung an die *ab initio* berechnete S_1 -Potentialkurve des Wasserstoffatomtransfers in 9-HPA (CIS/6-31G(d,p))

Tunnelaufspaltung des Schwingungsgrundzustands im elektronischen Grundzustand von Malonaldehyd zu berechnen versuchten. Dabei beschreibt R_- die Auslenkung des Wasserstoffatoms aus der C_{2v} -Punktgruppensymmetrie besitzenden Übergangszustandskonformation unter Annahme kollinear $O-H\cdots O$ -Bindungen. Eine der gegenwärtig aufwändigsten und zuverlässigsten Methoden zur Berechnung von Tunnelaufspaltungen im Fall intramolekularen Wasserstoffatomtransfers besteht darin, von den zwei Koordinaten $\rho_1 = R_{0_1H} - R_{0_2H}$ und $\rho_2 = R_{0_1H} + R_{0_2H}$ abhängige Potentialflächen punktweise mit *ab initio* Methoden zu berechnen und anschließend die Schwingungseigenzustände der entsprechenden Reaktionsflächen-Hamiltonfunktion (reaction surface Hamiltonian) zu bestimmen [209, 240, 243, 244].

Die *ab initio* berechneten Wasserstoffatomtransferpotentiale der Abbildungen 5.15 und 5.16 ließen sich am besten durch Potentiale folgender Form anpassen

$$V(R_-) = V_2 R_-^2 + V_4 R_-^4. \quad (5.12)$$

Es wurden darüber hinaus Anpassungen mit literaturüblichen Potentialen [236, 245] der Form

$$V(R_-) = D \exp(-2\alpha R_-) - 2D \exp(-\alpha R_-) \quad (5.13)$$

und

$$V(R_-) = \frac{1}{2} a R_- + b \exp(-c R_-) \quad (5.14)$$

durchgeführt, die aber von beträchtlich geringerer Qualität waren. Die Güte der Anpassungen mit der Potentialform (5.12) ist jedoch insbesondere im Fall der S_0 -Potentialkurven wegen der beträchtlichen Asymmetrie nicht sehr hoch. Diese Asymmetrie ist m. E. einesteils auf die nicht-kollineare O – H ··· O-Bindungstopologie, anderenteils auf die Mehrdimensionalität des Reaktionsweges zurückzuführen. Alle vorstehenden analytischen Potentiale haben den Vorzug, dass mathematische Lösungsverfahren für die sie enthaltenden Schrödingergleichungen zur Bestimmung der Eigenwerte und Eigenfunktionen in der Literatur dokumentiert sind [236, 246–251].

Die Tunnelaufspaltungen Δ_0'' und Δ_0' der Schwingungsgrundzustände des S_0 - und des S_1 -Zustands wurden nach der Methode von Somorjai und Hornig [247] berechnet. Diesem Verfahren liegt die Bestimmung der Eigenwerte und Eigenfunktionen folgender Schrödingergleichung zugrunde

$$\frac{d^2\Psi(\xi)}{d\xi^2} + \frac{1}{2}(E' - V')\Psi(\xi) = 0. \quad (5.15)$$

Dabei sind E' , V' und ξ einheitenlos wegen

$$E = \frac{1}{4} \hbar \beta E', \quad V = \frac{1}{4} \hbar \beta V', \quad \xi = \alpha x \quad \text{und} \quad \alpha = \left(\frac{\mu \beta}{\hbar} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (5.16)$$

β ist eine willkürlich zu wählende Frequenz, μ die reduzierte Masse der O – H ··· O-Bindung. Es wurde abweichend vom Vorschlag von Fluder und de la Vega [236] in dieser Arbeit die einfache Protonmasse als reduzierte Masse $\mu = 1,674 \cdot 10^{-27}$ kg angenommen. Wird die Bewegung der O-Atome längs des MEP berücksichtigt, beträgt die reduzierte Masse des Wasserstoffatomtransfers

im Fall von Malonaldehyd mehr als das vierfache der Protonmasse [236, 252]. Die Annahme dieser Arbeit für den Wert der reduzierten Masse ist unter Zugrundelegung des MEP somit etwas willkürlich, da ihr nicht ein Reaktionsweg minimaler Energie, sondern minimalen Wirkungsintegrals (LMP, least motion path) zugrunde liegt. Sie kann nur im Nachhinein durch den Erfolg der Interpretation gerechtfertigt werden. Das Potential (5.12) hat mit den vorstehenden Definitionen folgende Gestalt

$$V(\xi) = \frac{1}{2}\hbar\beta (v_2\xi^2 + v_3\xi^3 + v_4\xi^4) , \quad (5.17)$$

wobei wegen der Symmetrie $v_3 = 0$ ist und die Potentialparameter in folgender Weise zusammenhängen

$$v_2 = \frac{2V_2}{\mu\beta^2} \quad \text{und} \quad v_4 = \frac{2\hbar V_4}{\mu^2\beta^3} . \quad (5.18)$$

Die Eigenwerte und Eigenfunktionen der Schrödingergleichung (5.15) können nach der Variationsmethode bestimmt werden. Dazu wurde für eine endliche Matrixdarstellung des Hamiltonoperators die Basis der Eigenfunktionen des harmonischen Oszillators verwendet. In dieser Darstellung hat die Matrix des Hamiltonoperators folgende nicht-verschwindende Elemente

$$H_{n,n} = (2n + 1)(1 + v_2) + \frac{3}{2} (2n^2 + 2n + 1) v_4 \quad (5.19)$$

$$H_{n,n-1} = \frac{3}{2}[2n]^{\frac{1}{2}}v_3 \quad (5.20)$$

$$H_{n,n-2} = (v_2 - 1)[n(n-1)]^{\frac{1}{2}} + (2n-1)[n(n-1)]^{\frac{1}{2}}v_4 \quad (5.21)$$

$$H_{n,n-3} = \left[\frac{1}{2}n(n-1)(n-2) \right]^{\frac{1}{2}} v_3 \quad (5.22)$$

$$H_{n,n-4} = \frac{1}{2}[n(n-1)(n-2)(n-3)]^{\frac{1}{2}}v_4 . \quad (5.23)$$

Die Diagonalisierung der $N \times N$ Hamilton-Matrix, wobei N die Anzahl der verwendeten Basisfunktionen bezeichnet, liefert gemäß

$$\mathbf{C}^{-1} \mathbf{H} \mathbf{C} = \mathbf{\Lambda} \quad (5.24)$$

die Diagonalmatrix $\mathbf{\Lambda}$, die die ersten N Eigenwerte E' enthält, und die Koeffizientenmatrix \mathbf{C} , deren Spaltenvektoren die Entwicklungskoeffizienten c_{ni} der

ersten N Eigenfunktionen $\Phi_i(\xi)$ nach den Eigenfunktionen $u_n(\xi)$ des harmonischen Oszillators enthalten

$$\Phi_i(\xi) = \sum_{n=0}^{N-1} c_{ni} u_n(\xi). \quad (5.25)$$

Die mit der vorstehenden Methode berechnete Tunnelaufspaltung des Schwingungsgrundzustands des in Abbildung 5.16 wiedergegebenen S_1 -Potentials beträgt 33 cm^{-1} . Auf der Grundlage dieses Wertes wird der vibronische Übergang bei 33 cm^{-1} im FA-Spektrum der Abbildung 5.14 versuchsweise als 0_{-}^{-} -Übergang gedeutet. Es handelt sich hierbei um einen eigentlich paritätsverbotenen Übergang. Der Mechanismus für das Auftreten paritätsverbotener Übergänge muss an dieser Stelle unerörtet bleiben. Der in dieser Arbeit bestimmte Wert der Tunnelaufspaltung $\Delta'_0 = 33 \text{ cm}^{-1}$ im S_1 -Zustand kann mit zwei in der Literatur dokumentierten Werten verglichen werden. Bondybey [7] untersuchte das Absorptionsspektrum und zahlreiche Fluoreszenzdispersionsspektren von 9-HPA und des einfach deuterierten 9-HPA-d in einer Neon-Matrix. Auf der Grundlage der nach Deuterierung auftretenden Frequenzverschiebungen einzelner Übergänge wurde die Tunnelaufspaltung im S_1 -Zustand zu $\Delta'_0 = 311 \text{ cm}^{-1}$ bestimmt, die Tunnelaufspaltung im S_0 -Zustand beträgt $\Delta''_0 = 69 \text{ cm}^{-1}$. Rossetti [8] untersuchte die FA-Spektren und die FD-Spektren der 0_0^0 -Übergänge von 9-HPA und 9-HPA-d in Neon- und Argon-Matrizen. Lediglich im FA-Spektrum von 9-HPA-d konnte bei etwa 160 cm^{-1} ein vibronischer Übergang detektiert werden, dessen Intensität temperaturabhängig war. Dieser Übergang wurde der 0_{-}^{-} -Bande zugeordnet. Aus der Temperaturabhängigkeit der Intensität wurde eine Tunnelaufspaltung $\Delta''_0 = 9 \text{ cm}^{-1}$ im S_0 -Zustand und folglich eine Tunnelaufspaltung $\Delta'_0 = 170 \text{ cm}^{-1}$ im S_1 -Zustand abgeschätzt. Darüber hinaus wurden nach der Methode von Laane [248] die experimentell bestimmten Tunnelaufspaltungen von 9-HPA-d durch Lösen des Schwingungseigenproblems für Potentiale der Form $V(R) = A(R^4 - BR^2)$ wiedergegeben. Diese Potentiale lieferten für das undeuterierte 9-HPA Tunnelaufspaltungen von $\Delta''_0 = 127 \text{ cm}^{-1}$ bzw. $\Delta'_0 = 617 \text{ cm}^{-1}$.

Die in der Literatur vorfindlichen Tunnelaufspaltungen Δ'_0 sind also um einen Faktor 9–19 größer als die in dieser Arbeit berechnete Aufspaltung. Wegen der starken Diskrepanz der Literaturwerte wird der in dieser Arbeit berechneten Tunnelaufspaltung $\Delta'_0 = 33 \text{ cm}^{-1}$ der Vorzug gegeben, die ebenfalls im FA-Spektrum wiedergefunden werden kann (vgl. Abbildung 5.14).

Hinsichtlich der Tunnelaufspaltung des S_0 -Zustands kann festgestellt werden, dass die in dieser Arbeit *ab initio* berechneten S_0 -Potentiale für die Berechnung

des in der neueren Literatur [240] favorisierten Wertes von $\Delta_0'' = 69 \text{ cm}^{-1}$ nicht geeignet sind. Das mit der B3LYP/6-31G(d,p)-Methode berechnete Potential liefert überhaupt keine Aufspaltung, da lediglich ein Schwingungszustand unterhalb der Energiebarriere liegt. Das mit der HF/6-31G(d,p)-Methode berechnete Potential liefert eine Tunnelaufspaltung von $\Delta_0'' = 17 \text{ cm}^{-1}$, die um einen Faktor 4 zu klein ist. Die starke Diskrepanz des in dieser Arbeit berechneten Werts zum experimentell bestimmten wird auf die Unangemessenheit der vorgeschlagenen eindimensionalen Tunnelkoordinate zurückgeführt. Das oben beschriebene Reaktionsflächen-Verfahren ist das gegenwärtig zuverlässigste und liefert einen Wert von $\Delta_0'' = 78 \text{ cm}^{-1}$ [240].

Abschließend sei erwähnt, dass auch für 9-HPA der Versuch unternommen wurde, die Fluoreszenzlebensdauern vibronischer Übergänge zu bestimmen. Wie schon im Fall von 1,8-DHAQ zeigten die beiden in dieser Arbeit aufgenommenen Fluoreszenzabklingkurven von 9-HPA stark nicht-exponentielles Verhalten. Die Abklingkurven wurden dennoch über den gesamten Zeitbereich des Messintervalls monoexponentiell angepasst. Die Anpassungen sind insbesondere bei kleinen Verzögerungszeiten von geringer Qualität, auf die Abbildung einer solchen Anpassung wird deshalb an dieser Stelle verzichtet. Die Fluoreszenzabklingkurve bei einer relativen Anregungsenergie von 0 cm^{-1} besitzt eine geschätzte Fluoreszenzlebensdauer von 155 ps, die Fluoreszenzabklingkurve bei einer relativen Anregungsenergie von 628 cm^{-1} eine geschätzte Fluoreszenzlebensdauer von 56 ps. Diese Lebensdauern liegen im Bereich der Zeitauflösung der in dieser Arbeit eingesetzten TCSPC-Apparatur. Damit ließen die beiden in dieser Arbeit aufgenommenen Fluoreszenzabklingkurven von 9-HPA die bereits im Fall der Abklingkurven von 1,8-DHAQ erläuterten Schwierigkeiten erkennen. Es wurde deshalb auf die Messung weiterer Fluoreszenzabklingkurven verzichtet.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass das in dieser Arbeit bestimmte FA-Spektrum von 9-HPA hinsichtlich der Auflösung und Dynamik gegenüber dem in der Literatur dokumentierten Spektrum von deutlich höherer Qualität ist. Dies ermöglichte unter Berücksichtigung des simulierten Wasserstoffatomtransferpotentials des S_1 -Zustands die Zuordnung des vibronischen Übergangs geringer Intensität bei $E_{\text{exc}} = 33 \text{ cm}^{-1}$ als 0_+^- -Übergang. Dieser von den in der Literatur dokumentierten Zuordnungen abweichende Vorschlag ist gänzlich neu. Die Barrierenenergie im S_1 -Zustand kann mit $E_0 \approx 2500 \text{ cm}^{-1}$ angegeben werden. Der Versuch, diese Barrierenenergie anhand von Fluoreszenzlebensdauer-messungen zu bestätigen, war aus prinzipiellen Gründen nicht erfolgreich. Die aufgenommenen Fluoreszenzabklingkurven zeigten stark nicht-exponentielles Verhalten, darüber hinaus lagen die anhand der monoexponentiellen Anpassungen geschätzten Fluoreszenzlebensdauern an der Grenze der

Zeitauflösung der TCSPC-Apparatur dieser Arbeit. Aussichtsreich erscheinen auch im Fall von 9-HPA m. E. lediglich Rotationskontur- oder Rotationsstrukturbestimmungen, die Aufklärung liefern könnten für das Versagen einer Zuordnung des FA-Spektrums mittels der nach der CIS/6-31G(d,p)-Methode berechneten S_1 -Frequenzen.

Anhang A

Experimentelle Ergebnisse

A.1 Übergänge der Fluoreszenzanregungsspektren

Die Spalten „ E_{exc} “ enthalten die Anregungsenergien in $[\text{cm}^{-1}]$ der vibronischen Übergänge der Fluoreszenzanregungsspektren von 1,8-Dihydroxyanthrachinon (1,8-DHAQ), 1-Aminoanthrachinon (1-AAQ) und 9-Hydroxyphenalenon (9-HPA) relativ zur Energie des jeweiligen 0_0^0 -Übergangs. Die auf Vakuumbedingungen korrigierte, absolute Energie des 0_0^0 -Übergangs von 1,8-DHAQ beträgt $E(0_0^0) = (22089 \pm 2) \text{ cm}^{-1}$, die des 0_0^0 -Übergangs von 1-AAQ $E(0_0^0) = (21233 \pm 2) \text{ cm}^{-1}$ und die des 0_0^0 -Übergangs von 9-HPA $E(0_0^0) = (23223 \pm 2) \text{ cm}^{-1}$. Die Fluoreszenzintensitäten sind relativ zur Intensität der intensivsten Bande des jeweiligen Spektrums, die willkürlich auf 100 festgesetzt wurde, angegeben.

1,8-DHAQ		1-AAQ		9-HPA	
$E_{\text{exc}} [\text{cm}^{-1}]$	rel. Int.	$E_{\text{exc}} [\text{cm}^{-1}]$	rel. Int.	$E_{\text{exc}} [\text{cm}^{-1}]$	rel. Int.
-258,8	1,49	-72,6	4,82	-91,9	0,273
-247,4	1,12	-63,6	2,56	-80,5	0,249
-219,5	0,952	-8,6	3,39	-64,4	0,245
-211,4	2,33	0	100	-46,4	1,740
-204,1	1,15	10,6	2,08	-36,1	0,336
-197,3	1,26	28,8	1,35	-28,2	1,383
-162,2	2,01	40,0	1,08	0	100
-132,2	1,25	122,1	6,53	11,4	0,903
-112,4	1,74	129,4	0,956	33,3	1,113
-54,9	1,62	168,0	0,737	46,2	0,176
-24,0	3,94	181,6	1,17	155,5	0,233
-9,7	5,82	196,3	1,08	172,5	3,692

1,8-DHAQ		1-AAQ		9-HPA	
E_{exc} [cm^{-1}]	rel. Int.	E_{exc} [cm^{-1}]	rel. Int.	E_{exc} [cm^{-1}]	rel. Int.
0	100	215,9	6,96	253,9	1,298
11,3	3,48	221,2	13,0	318,9	1,618
103,1	1,72	300,0	2,05	341,1	0,411
112,0	1,89	314,7	11,3	354,9	0,258
136,8	2,61	318,5	17,2	366,6	0,682
160,7	2,75	339,7	5,84	383,7	0,198
174,4	2,31	349,0	57,8	394,4	0,315
184,0	2,42	376,0	1,74	417,0	5,814
188,3	2,17	381,5	3,35	431,1	0,814
213,5	3,32	387,6	41,8	438,2	2,503
220,0	1,99	396,5	3,66	524,1	0,469
227,5	2,19	468,2	2,27	567,2	5,090
251,3	5,58	493,7	2,20	589,8	0,471
265,9	2,13	503,9	37,9	600,0	0,404
283,3	2,43	509,1	38,3	627,9	3,178
295,3	2,47	556,7	13,1	635,9	0,883
305,1	3,99	597,9	3,77	673,3	0,654
317,2	32,6	604,9	1,91	686,1	0,720
330,9	4,33	622,5	2,33	708,7	1,731
341,4	14,5	628,4	1,12	720,4	1,168
347,5	10,7	660,2	5,97	740,9	0,299
359,6	4,25	664,4	6,18	800,0	0,359
362,9	4,72	685,1	2,08	806,6	0,628
371,2	2,63	694,1	11,3	835,9	0,423
381,2	8,56	701,8	3,50	847,9	0,299
393,4	2,47	716,8	2,06	869,6	0,245
400,7	3,08	726,4	2,37	885,3	0,353
413,5	6,88	733,6	12,9	915,7	0,724
424,7	4,77	742,0	1,34	954,9	0,431
430,8	3,73	757,7	0,73	964,7	1,652
453,8	2,49	765,6	1,20	983,9	0,440
460,0	3,04	771,1	6,34	999,3	0,171
465,1	3,47	779,6	1,34	1032	0,135
474,7	2,61	802,1	0,886	1043	0,658
488,8	4,49	814,9	2,92	1051	0,267
501,3	2,64	819,8	3,41	1058	0,199

1,8-DHAQ		1-AAQ		9-HPA	
E_{exc} [cm^{-1}]	rel. Int.	E_{exc} [cm^{-1}]	rel. Int.	E_{exc} [cm^{-1}]	rel. Int.
508,6	2,02	822,9	2,52	1071	0,337
521,1	5,97	840,1	1,69	1108	0,241
541,1	2,26	848,1	10,1	1128	0,301
549,6	4,50	853,0	10,0	1138	0,148
571,9	4,00	867,2	1,65	1149	0,357
589,7	2,97	871,6	2,33	1216	0,239
599,5	3,43	876,5	2,91	1236	0,578
610,5	21,0	880,9	4,45	1257	0,359
627,2	9,17	886,5	4,24	1276	0,177
635,3	11,3	891,4	5,27	1291	1,411
655,6	13,7	900,7	4,41	1295	1,756
663,1	19,5	922,6	1,92	1303	1,636
668,9	29,5	939,5	3,21	1322	0,317
675,9	9,71	949,5	0,644	1343	0,953
683,5	5,90	967,8	0,950	1350	0,314
689,3	4,92	980,4	1,36	1371	0,182
695,7	3,94	1001	4,46	1397	0,669
703,9	5,38	1007	7,13	1401	0,530
706,2	6,02	1013	1,81	1415	0,504
709,7	7,11	1041	2,59	1425	0,644
719,1	26,7	1048	1,29	1437	1,958
723,8	8,63	1056	3,11	1454	1,395
732,6	11,0	1060	2,47	1459	0,528
739,0	6,57	1078	2,21	1470	0,457
754,9	20,0	1086	0,877	1474	0,382
764,9	7,89	1098	1,47	1483	0,189
776,1	13,7	1103	1,23	1495	0,184
791,5	18,6	1111	1,12	1505	0,213
800,3	19,5	1117	2,16	1531	0,350
808,6	9,73	1123	0,982	1545	0,152
819,9	4,43	1139	0,882	1566	0,497
823,4	4,44	1151	2,79	1583	0,142
829,4	6,65	1158	6,08	1594	0,183
834,1	7,78	1165	1,99	1608	0,154
841,8	7,16	1169	1,39	1615	0,117
850,2	12,6	1177	1,05	1626	0,118

1,8-DHAQ		1-AAQ		9-HPA	
E_{exc} [cm^{-1}]	rel. Int.	E_{exc} [cm^{-1}]	rel. Int.	E_{exc} [cm^{-1}]	rel. Int.
854,3	8,90	1186	1,29	1643	0,108
867,4	7,21	1195	3,09	1661	0,145
878,2	4,66	1200	2,40	1691	0,329
883,6	5,58	1217	1,48	1714	0,248
885,4	5,55	1227	2,04	1720	0,238
890,7	5,05	1233	3,72	1744	0,139
901,5	9,10	1237	3,15	1761	0,137
916,5	5,62	1254	1,44	1775	0,145
919,5	5,75	1262	1,97	1779	0,161
940,5	4,60	1266	2,26	1788	0,111
948,9	3,71	1271	1,86	1804	0,117
955,5	4,30	1276	1,84	1815	0,135
960,4	4,93	1286	1,62	1821	0,159
966,4	5,04	1308	1,20	1834	0,123
979,7	5,96	1319	1,73	1843	0,249
988,7	3,74	1329	1,59	1860	0,251
994,2	3,53	1336	1,32		
1001	6,39	1348	2,14		
1010	5,50	1354	4,78		
1019	3,42	1360	1,54		
1026	6,55	1366	1,75		
1057	3,87	1374	2,10		
1065	3,96	1382	3,38		
1080	4,06	1386	3,76		
1092	4,53	1391	2,93		
1097	4,28	1399	2,10		
1107	3,94	1425	2,38		
1126	4,86	1451	1,98		
1135	4,94	1461	1,51		
1143	5,80				
1154	5,52				
1159	9,64				
1162	8,46				
1167	6,56				
1187	4,62				
1202	7,10				

1,8-DHAQ		1-AAQ		9-HPA	
E_{exc} [cm^{-1}]	rel. Int.	E_{exc} [cm^{-1}]	rel. Int.	E_{exc} [cm^{-1}]	rel. Int.
1209	7,64				
1213	5,48				
1217	4,66				
1221	4,70				
1232	4,28				
1245	6,27				
1249	5,72				
1257	4,23				
1266	4,00				
1277	4,62				
1284	5,26				
1289	4,42				
1298	5,01				
1305	3,78				
1310	3,86				
1317	4,74				
1321	4,35				
1330	4,88				
1335	5,10				
1339	4,63				
1343	4,88				
1348	5,55				
1357	9,78				
1361	5,53				
1371	5,15				
1374	5,33				
1378	4,53				
1384	5,12				
1414	4,72				

Tabelle A.1: Übergänge in den Fluoreszenzanregungsspektren von 1,8-Dihydroxyanthrachinon, 1-Aminoanthrachinon und 9-Hydroxyphenalenon

A.2 Parameter der Anpassungen an die Fluoreszenzabklingkurven von 1,8-Dihydroxyanthrachinon

Die Spalte „ E_{exc} “ enthält die Anregungsenergien der untersuchten vibronischen Übergänge in $[\text{cm}^{-1}]$ relativ zur Energie des 0_0^0 -Übergangs. Die absolute Energie des 0_0^0 -Übergangs beträgt $E(0_0^0) = (22089 \pm 2) \text{ cm}^{-1}$.

Die Spalte „Kin“ enthält die laufenden Nummern der Messfunktionen.

τ_1 und τ_2 bezeichnen die Zeitkomponenten monoexponentieller bzw. biexponentieller Modellfunktionen $I_M(t)$

$$I_M(t) = A_1 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right), \quad (1.1)$$

die der Anpassung der Fluoreszenzabklingkurven zugrunde gelegt wurden.

$\Delta\tau_1$ und $\Delta\tau_2$ geben die absoluten Fehler dieser Zeitkomponenten an, die sich aus der Faltung einer Modellfunktion mit unterschiedlichen Instrumentantwortfunktionen als Standardabweichung berechnen. Die absoluten Ungenauigkeiten dieser Zeitkomponenten der Anpassung werden in Kapitel 5 erörtert.

A_1^n und A_2^n sind die normierten Amplitudenkomponenten der monoexponentiellen bzw. biexponentiellen Modellfunktionen $I_M(t)$, die sich aus den Amplituden A_1 und A_2 obiger Gleichung wie folgt berechnen

$$A_1^n = \frac{A_1}{A_1 + A_2} \cdot 100 \quad A_2^n = \frac{A_2}{A_1 + A_2} \cdot 100 \quad (1.2)$$

und deren Summe $A_1^n + A_2^n$ mithin auf 100 normiert ist.

\bar{A}_1^n und \bar{A}_2^n bezeichnen die arithmetischen Mittelwerte der normierten Amplitudenkomponenten, die aus der Anpassung einer Faltung einer Modellfunktion mit unterschiedlichen Instrumentantwortfunktionen an eine Messfunktion berechnet wurden. Der absolute Fehler dieser normierten Amplitudenkomponenten wurde als Standardabweichung berechnet gemäß

$$\Delta\bar{A}_1^n = \Delta\bar{A}_2^n = \Delta\bar{A}^n = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (A_{1,i}^n - \bar{A}_1^n)^2}{N-1}}. \quad (1.3)$$

E_{exc}	Kin	τ_1 [ps]	$\Delta\tau_1$ [ps]	τ_2 [ns]	$\Delta\tau_2$ [ns]	\bar{A}_1^n	$\Delta\bar{A}^n$	\bar{A}_2^n
0	5687	148,4	2,0	22,09	2,06	99,6901	0,0335	0,3099
0	5688	150,3	1,1	143,6	8,9	99,9689	0,0023	0,0311
0	5696	148,5	0,5	2025	1564	99,9974	0,0014	0,0026
0	5698	154,0	1,5	$2,56 \cdot 10^5$	$3,58 \cdot 10^5$	99,9994	0,0008	0,0006
0	5709	147,8	1,9	168,5	3,3	99,9932	0,0046	0,0068
0	5710	148,6	2,8	4,290	0,160	99,9732	0,0030	0,0268
0	5711	148,9	0,6	3,520	0,440	99,9456	0,0179	0,0544
0	5712	146,7	1,3	1734	330	99,9954	0,0046	0,0046
0	5713	147,5	1,2	860,0	7,5	99,9751	0,0020	0,0249
0	5714	144,6	1,4	2059	1088	99,9759	0,0130	0,0241
0	5715	142,3	1,3	222,5	21,9	99,3583	0,0478	0,6417
251,3	5732	143,4	4,8	24,71	5,24	99,3395	0,0832	0,6605
317,2	5728	62,4	1,5	21,58	9,80	99,8936	0,0595	0,1064
381,2	5701	138,1	1,5	32,38	2,92	99,5203	0,0215	0,4797
413,5	5702	29,9	3,2	1,396	0,219	99,3156	0,2554	0,6844
465,1	5733	326,7	9,7	33,38	8,46	98,2045	0,3201	1,7955
488,8	5734	166,5	1,0	1,268	0,014	90,7720	0,0658	9,2280
521,1	5703	77,7	1,6	27,97	2,33	99,5511	0,0227	0,4489
549,6	5735	152,6	5,0	30,41	4,67	99,0602	0,1039	0,9398
610,5	5674	58,3	1,2	30,64	5,17	99,8629	0,0149	0,1371
635,3	5726	90,1	1,2	68,40	17,03	99,8393	0,0634	0,1607
668,9	5691	65,7	0,6	43,85	3,30	99,7588	0,0146	0,2412
719,1	5690	62,8	0,6	63,37	7,46	99,9136	0,0086	0,0864
754,9	5704	45,2	3,1	0,869	0,077	99,2008	0,0334	0,7992
776,1	5724	71,5	1,5	71,44	24,44	99,8741	0,0383	0,1259
791,5	5723	67,0	1,7	104,6	25,4	99,9384	0,0237	0,0616
800,3	5692	61,7	4,6	105,6	44,7	99,8352	0,0259	0,1648
850,2	5721	70,5	0,3	67,36	26,23	99,8616	0,0630	0,1384
867,4	5744	64,8	2,5	1,401	0,052	98,4430	0,0238	1,5570
901,5	5720	72,6	1,7	71,82	32,00	99,7569	0,1663	0,2431
979,7	5743	42,2	0,5	0,496	0,013	97,3942	0,7688	2,6058
1001	5742	54,1	0,5	0,631	0,009	97,6093	0,0226	2,3734
1026	5741	48,9	0,5	0,693	0,009	97,9758	0,0131	2,0242

Tabelle A.2: Zeit- und Amplitudenkomponenten der Anpassungen an die Fluoreszenzabklingkurven von 1,8-Dihydroxyanthrachinon

A.3 Parameter der Anpassungen an die Fluoreszenzabklingkurven von 1-Aminoanthrachinon

Die Spalte „ E_{exc} “ enthält die Anregungsenergien der untersuchten vibronischen Übergänge in $[\text{cm}^{-1}]$ relativ zur Energie des 0_0^0 -Übergangs. Die absolute Energie des 0_0^0 -Übergangs beträgt $E(0_0^0) = (21233 \pm 2) \text{ cm}^{-1}$. Die Bedeutung und Berechnung aller anderen in der Tabelle enthaltenen Größen wurde bereits in Abschnitt A.2 erläutert.

E_{exc}	Kin	τ_1 [ns]	$\Delta\tau_1$ [ns]	τ_2 [ns]	$\Delta\tau_2$ [ns]	\bar{A}_1^n	$\Delta\bar{A}^n$	\bar{A}_2^n
0	5757	2,3043	0,0042	—	—	100	—	—
0	5807	2,2891	0,0026	—	—	100	—	—
122,1	5766	1,9710	0,0022	—	—	100	—	—
221,2	5756	2,0874	0,0026	—	—	100	—	—
300,0	5832	2,2568	0,1529	1,6444	0,1154	48,69	19,95	51,31
314,7	5833	2,0366	0,0015	—	—	100	—	—
318,5	5765	1,8691	0,0024	—	—	100	—	—
339,7	5834	2,3281	0,0552	1,8246	0,0482	50,71	9,48	49,29
349,0	5748	1,9941	0,0036	—	—	100	—	—
349,0	5755	1,9966	0,0028	—	—	100	—	—
387,6	5764	1,6560	0,0015	—	—	100	—	—
396,5	5828	2,3097	0,1320	1,6785	0,0531	67,73	10,66	32,27
436,1	5804	2,6539	0,2606	1,6721	0,0369	13,46	6,88	86,54
468,2	5794	2,0262	0,0329	1,5867	0,0133	14,28	3,39	85,72
468,2	5803	2,5026	0,3455	1,5866	0,0347	8,39	7,24	91,61
503,9	5754	1,8186	0,0010	—	—	100	—	—
503,9	5835	1,8079	0,0026	—	—	100	—	—
509,1	5836	1,8214	0,0021	—	—	100	—	—
556,7	5762	1,7880	0,0025	—	—	100	—	—
597,9	5771	4,0970	1,2701	1,6715	0,0151	2,31	1,66	97,69
597,9	5781	2,6767	0,5170	1,6138	0,0234	8,97	6,33	91,03
622,5	5793	1,6587	0,0017	—	—	100	—	—
660,2	5763	1,6835	0,0029	—	—	100	—	—
660,2	5837	3,2591	0,6578	1,7306	0,0186	3,57	3,19	96,43
694,1	5792	1,7586	0,0020	—	—	100	—	—
694,1	5826	1,7527	0,0013	—	—	100	—	—
701,8	5825	4,0449	1,0580	1,3713	0,0043	0,50	0,24	99,50

E_{exc}	Kin	τ_1 [ns]	$\Delta\tau_1$ [ns]	τ_2 [ns]	$\Delta\tau_2$ [ns]	\bar{A}_1^n	$\Delta\bar{A}^n$	\bar{A}_2^n
726,4	5824	5,2035	2,3229	1,5198	0,0055	1,16	0,65	98,84
733,6	5753	1,3889	0,0025	—	—	100	—	—
733,6	5782	1,3842	0,0029	—	—	100	—	—
771,1	5770	2,6925	0,4702	1,3226	0,0090	2,33	1,43	97,67
771,1	5791	3,3439	0,9253	1,3406	0,0075	1,17	0,75	98,83
819,8	5801	2,3461	0,6605	1,3201	0,0367	9,90	10,89	90,10
848,1	5783	1,4275	0,0635	1,0050	0,0649	52,94	13,87	47,07
871,6	5823	2,3985	0,6487	1,2857	0,0267	5,42	6,64	94,58
922,6	5819	1,9996	0,4143	1,2459	0,0222	8,54	5,69	91,46
939,5	5773	2,0243	0,5566	1,2123	0,0332	6,81	5,87	93,19
939,5	5789	1,9587	0,2975	1,2166	0,0127	5,18	4,03	94,82
1007,0	5751	1,2418	0,0015	—	—	100	—	—
1040,7	5818	2,2846	0,8998	1,2258	0,0124	3,94	5,70	96,06
1056,0	5774	1,2275	0,0019	—	—	100	—	—
1078,4	5817	1,6608	0,5107	1,1016	0,0396	19,05	19,59	80,95
1117,0	5816	1,7194	0,4407	1,0798	0,0350	12,13	13,28	87,87
1157,7	5775	1,1525	0,0020	—	—	100	—	—
1195,4	5788	1,0969	0,0007	—	—	100	—	—
1232,6	5787	1,0618	0,0015	—	—	100	—	—
1266,0	5815	1,0385	0,0019	—	—	100	—	—
1318,7	5814	1,0175	0,0022	—	—	100	—	—
1354,4	5776	1,0244	0,0021	—	—	100	—	—
1386,2	5786	0,9826	0,0013	—	—	100	—	—
1425,3	5813	0,9535	0,0010	—	—	100	—	—

Tabelle A.3: Zeit- und Amplitudenkomponenten der Anpassungen an die Fluoreszenzabklingkurven von 1-Aminoanthrachinon

A.4 Fluoreszenzlebensdauern von 1-Aminoanthrachinon

Die Spalte „ $\bar{\tau}_{\text{fl}}$ “ enthält die gemäß

$$\bar{\tau}_{\text{fl}} = A_1 \cdot \tau_1 + A_2 \cdot \tau_2 \quad (1.4)$$

gemittelten Fluoreszenzlebensdauern. $\Delta\bar{\tau}_{\text{fl}}$ gibt den absoluten Fehler der gemittelten Fluoreszenzlebensdauer $\bar{\tau}_{\text{fl}}$ an. Er berechnet sich als Standardabweichung

der gemittelten Fluoreszenzlebensdauern, die aus der Faltung einer Messfunktion mit einem Satz unterschiedlicher Instrumentantwortfunktionen bestimmt wurden. Die Geschwindigkeitskonstante der Fluoreszenz k_{fl} wurde berechnet gemäß

$$k_{\text{fl}} = \frac{1}{\bar{\tau}_{\text{fl}}}, \quad (1.5)$$

ihr absoluter Fehler wurde bestimmt zu

$$\Delta k_{\text{fl}} = \frac{\Delta \bar{\tau}_{\text{fl}}}{\bar{\tau}_{\text{fl}}^2}. \quad (1.6)$$

E_{exc}	$\bar{\tau}_{\text{fl}}$ [ns]	$\Delta \bar{\tau}_{\text{fl}}$ [ns]	k_{fl} [10^8 s^{-1}]	Δk_{fl} [10^8 s^{-1}]
0	2,3043	0,0042	4,3397	0,0079
0	2,2891	0,0026	4,3685	0,0050
122,1	1,9710	0,0022	5,0736	0,0057
221,2	2,0874	0,0026	4,7907	0,0060
300,0	1,9346	0,0060	5,1690	0,0160
314,7	2,0366	0,0015	4,9101	0,0036
318,5	1,8691	0,0024	5,3502	0,0069
339,7	2,0830	0,0054	4,8008	0,0124
349,0	1,9941	0,0036	5,0148	0,0091
349,0	1,9966	0,0028	5,0085	0,0070
387,6	1,6560	0,0015	6,0387	0,0055
396,5	1,8798	0,0069	5,3197	0,0195
436,1	1,7871	0,0096	5,5957	0,0301
468,2	1,6517	0,0040	6,0544	0,0147
468,2	1,6481	0,0023	6,0676	0,0085
503,9	1,8186	0,0010	5,4987	0,0030
503,9	1,8079	0,0026	5,5313	0,0080
509,1	1,8214	0,0021	5,4903	0,0063
556,7	1,7880	0,0025	5,5928	0,0078
597,9	1,7154	0,0060	5,8295	0,0204
597,9	1,6854	0,0046	5,9333	0,0162
622,5	1,6587	0,0017	6,0288	0,0062
660,2	1,6835	0,0029	5,9400	0,0102
660,2	1,7716	0,0024	5,6446	0,0076
694,1	1,7586	0,0020	5,6863	0,0065
694,1	1,7527	0,0013	5,7055	0,0042

E_{exc}	$\bar{\tau}_{\text{fl}}$ [ns]	$\Delta\bar{\tau}_{\text{fl}}$ [ns]	k_{fl} [10^8 s^{-1}]	Δk_{fl} [10^8 s^{-1}]
701,8	1,3830	0,0018	7,2307	0,0094
726,4	1,5517	0,0055	6,4445	0,0228
733,6	1,3889	0,0025	7,1999	0,0130
733,6	1,3842	0,0029	7,2244	0,0151
771,1	1,3498	0,0023	7,4085	0,0126
771,1	1,3592	0,0038	7,3573	0,0206
819,8	1,3749	0,0041	7,2733	0,0217
848,1	1,2270	0,0080	8,1500	0,0531
871,6	1,3202	0,0042	7,5746	0,0241
922,6	1,2921	0,0036	7,7393	0,0216
939,5	1,2432	0,0043	8,0438	0,0278
939,5	1,2460	0,0029	8,0257	0,0187
1007,0	1,2418	0,0015	8,0528	0,0097
1040,7	1,2359	0,0019	8,0913	0,0124
1056,0	1,2275	0,0019	8,1466	0,0126
1078,4	1,1504	0,0038	8,6926	0,0287
1117,0	1,1232	0,0042	8,9031	0,0333
1157,7	1,1525	0,0020	8,6768	0,0151
1195,4	1,0969	0,0007	9,1166	0,0058
1232,6	1,0618	0,0015	9,4180	0,0133
1266,0	1,0385	0,0019	9,6293	0,0176
1318,7	1,0175	0,0022	9,8280	0,0212
1354,4	1,0244	0,0021	9,7618	0,0200
1386,2	0,9826	0,0013	10,0177	0,0135
1425,3	0,9535	0,0010	10,4877	0,0110

Tabelle A.4: Fluoreszenzlebensdauern von 1-Aminoanthrachinon

A.5 Fluoreszenzlebensdauern und strahlungsloser Zerfall von *trans*-Stilben-d10

Die Spalte „ E_{exc} “ enthält die Anregungsenergien der untersuchten vibronischen Übergänge in [cm^{-1}] relativ zur Energie des 0_0^0 -Übergangs. Die absolute Energie des 0_0^0 -Übergangs beträgt $E(0_0^0) = (32307 \pm 2) \text{ cm}^{-1}$.

Die Spalte „Kin“ enthält die laufenden Nummern der Messfunktionen. Die Spalte „ $\bar{\tau}_{\text{fl}}$ “ enthält für den Fall monoexponentieller Anpassungen die arithmetisch gemittelten Abklingzeiten, die aus der Faltung einer monoexponentiellen Modellfunktion mit einem Satz unterschiedlicher Instrumentantwortfunktionen berechnet wurden. Für den Fall biexponentieller Anpassung ist der Mittelwert der Hauptkomponente angegeben. Das Amplitudenverhältnis $\frac{A_2}{A_1}$ zwischen der Amplitude A_2 der Nebenkomponeute und der Amplitude A_1 der Hauptkomponente liegt für alle biexponentiellen Anpassungen (außer für die der Messungen Kin 5188 und Kin 5220) im Bereich $5 \cdot 10^{-8} - 3 \cdot 10^{-2}$. Lediglich für die Anpassungen der Messfunktionen Kin 5188 und Kin 5220 wurde gemäß Gl. (1.4) der gewichtete Mittelwert der Zeitkomponenten τ_1 und τ_2 berechnet. Diese Vorgehensweise kann in zweierlei Hinsicht gerechtfertigt werden. Erstens erwies sich das Amplitudenverhältnis $\frac{A_2}{A_1}$ als außerordentlich klein und mithin der Beitrag der Nebenkomponeute zu den biexponentiellen Anpassungen als sehr gering. Darüber hinaus liegen die Werte der Abklingzeit τ_2 der Nebenkomponeute im Bereich $9 \cdot 10^{-3} - 4 \cdot 10^{-8}$ s, also mehr als eine bis mehr als sechs Größenordnungen oberhalb der Abklingzeit τ_1 der Hauptkomponente. Zweitens erwies sich die Standardabweichung des gemäß Gl. (1.4) aus τ_1 und τ_2 berechneten gewichteten Mittelwerts als in jedem Fall größer als die Standardabweichung der unter alleiniger Berücksichtigung der Hauptkomponente τ_1 berechneten Fluoreszenzlebensdauer. Dies liegt an der hohen Standardabweichung der Nebenkomponeute τ_2 , die meist größer war als der Mittelwert dieser Komponente. Infolge der hohen numerischen Unsicherheit der Nebenkomponeute erwies sich zudem die Energieabhängigkeit der Fluoreszenzlebensdauer als weniger eindeutig monoton und damit einer quantitativen Analyse schlechter zugänglich.

Die Spalte „ $\Delta\bar{\tau}_{\text{fl}}$ “ enthält die absoluten Fehler der Fluoreszenzlebensdauern $\bar{\tau}_{\text{fl}}$, die sich aus der Faltung einer Modellfunktion mit einem Satz unterschiedlicher Instrumentantwortfunktionen als Standardabweichung berechnen.

Die Geschwindigkeitskonstante der Fluoreszenz k_{fl} wurde gemäß Gl. (1.5), ihr Fehler gemäß Gl. (1.6) berechnet.

Die Geschwindigkeitskonstante des strahlungslosen Zerfalls k_{nr} wurde ermittelt gemäß $k_{\text{nr}} = k_{\text{fl}} - k_{\text{rad}}$. Die Geschwindigkeitskonstante des strahlenden Zerfalls k_{rad} wurde durch Berechnung des arithmetischen Mittels der Fluoreszenzlebensdauern bei Anregungsenergien $E_{\text{exc}} < 800 \text{ cm}^{-1}$ bestimmt und beträgt $k_{\text{rad}} = (3,8604 \pm 0,0277) \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$.

Der absolute Fehler Δk_{nr} der Geschwindigkeitskonstante des strahlungslosen Zerfalls k_{nr} berechnet sich gemäß Fehlerfortpflanzung zu $\Delta k_{\text{nr}} = \Delta k_{\text{fl}} + \Delta k_{\text{rad}}$.

E_{exc}	Kin	$\bar{\tau}_{\text{fl}}$ [ns]	$\Delta\bar{\tau}_{\text{fl}}$ [ns]	k_{fl} [10^8 s^{-1}]	Δk_{fl}	k_{nr} [10^8 s^{-1}]	Δk_{nr}
0	5063	2,6093	0,0066	3,8325	0,0097	—	—
0	5180	2,6195	0,0033	3,8175	0,0048	—	—
36,9	5130	2,5975	0,0018	3,8499	0,0027	—	—
76,1	5036	2,5900	0,0021	3,8610	0,0031	—	—
84,3	5129	2,5920	0,0061	3,8580	0,0091	—	—
161,2	5148	2,5650	0,0058	3,8986	0,0088	—	—
187,3	5042	2,6357	0,0002	3,7941	0,0003	—	—
187,3	5050	2,6244	0,0020	3,8104	0,0029	—	—
207,2	5147	2,5861	0,0034	3,8668	0,0051	—	—
223,0	5120	2,6010	0,0059	3,8447	0,0087	—	—
262,0	5037	2,5991	0,0022	3,8475	0,0033	—	—
262,0	5126	2,6006	0,0040	3,8453	0,0059	—	—
262,0	5184	2,6040	0,0033	3,8403	0,0049	—	—
277,9	5125	2,5993	0,0066	3,8472	0,0098	—	—
277,9	5139	2,6065	0,0076	3,8366	0,0112	—	—
354,4	5119	2,5731	0,0097	3,8864	0,0147	—	—
378,0	5062	2,5842	0,0089	3,8697	0,0133	—	—
378,0	5177	2,6094	0,0041	3,8323	0,0060	—	—
378,0	5179	2,6106	0,0040	3,8305	0,0059	—	—
398,4	5118	2,5594	0,0083	3,9072	0,0127	—	—
398,4	5183	2,6242	0,0018	3,8107	0,0026	—	—
454,4	5099	2,5826	0,0042	3,8721	0,0063	—	—
466,3	5117	2,5803	0,0058	3,8755	0,0087	—	—
541,4	5078	2,5708	0,0050	3,8898	0,0076	—	—
570,9	5064	2,6017	0,0043	3,8436	0,0064	—	—
570,9	5108	2,6074	0,0053	3,8352	0,0078	—	—
589,6	5116	2,5769	0,0082	3,8806	0,0124	—	—
645,9	5074	2,5845	0,0086	3,8692	0,0129	—	—
655,8	5144	2,5834	0,0036	3,8709	0,0054	—	—
723,7	5115	2,5696	0,0052	3,8917	0,0079	—	—
758,5	5054	2,5978	0,0047	3,8494	0,0070	—	—
758,5	5192	2,6088	0,0057	3,8332	0,0084	—	—
773,1	5110	2,5843	0,0048	3,8695	0,0072	—	—
773,1	5218	2,5777	0,0059	3,8794	0,0089	—	—
795,6	5105	2,5533	0,0050	3,9165	0,0077	—	—
845,5	5256	2,5167	0,0106	3,9735	0,0167	0,1130	0,0444
936,9	5263	2,5225	0,0083	3,9643	0,0130	0,1039	0,0407
962,2	5219	2,5200	0,0043	3,9683	0,0068	0,1078	0,0344
972,8	5262	2,5110	—	3,9825	—	0,1220	—
1013,2	5255	2,4370	0,0166	4,1034	0,0280	0,2430	0,0556
1034,5	5250	2,3546	0,0179	4,2470	0,0323	0,3866	0,0599
1058,1	5188	2,4716	0,0097	4,0460	0,0159	0,1855	0,0435
1136,0	5246	2,2455	0,0114	4,4534	0,0226	0,5929	0,0503

E_{exc}	Kin	$\bar{\tau}_{\text{fl}}$ [ns]	$\Delta\bar{\tau}_{\text{fl}}$ [ns]	k_{fl} [10^8 s^{-1}]	Δk_{fl}	k_{nr} [10^8 s^{-1}]	Δk_{nr}
1151,2	5220	2,2863	0,0181	4,3739	0,0346	0,5134	0,0623
1236,5	5241	1,9972	0,0206	5,0070	0,0516	1,1466	0,0793
1247,5	5249	2,0143	0,0144	4,9645	0,0355	1,1041	0,0631
1315,9	5261	1,7544	0,0059	5,7000	0,0192	1,8395	0,0468
1324,7	5245	1,7254	0,0058	5,7958	0,0195	1,9353	0,0471
1353,5	5244	1,6535	0,0085	6,0478	0,0311	2,1873	0,0587
1426,7	5240	1,4278	0,0062	7,0038	0,0304	3,1434	0,0581
1437,8	5248	1,4374	0,0033	6,9570	0,0160	3,0966	0,0436
1500,5	5253	1,2379	0,0022	8,0782	0,0144	4,2178	0,0420
1524,7	5260	1,1943	0,0017	8,3731	0,0119	4,5127	0,0396
1536,8	5221	1,1627	0,0068	8,6007	0,0503	4,7402	0,0780
1536,8	5223	1,1641	0,0043	8,5903	0,0317	4,7299	0,0594
1555,4	5259	1,1286	0,0021	8,8605	0,0165	5,0001	0,0441
1624,4	5236	0,9779	0,0071	10,2260	0,0743	6,3656	0,1019
1684,5	5269	0,8616	0,0028	11,6063	0,0377	7,7459	0,0654
1721,6	5228	0,8239	0,0034	12,1374	0,0501	8,2770	0,0777
1734,7	5268	0,7901	0,0056	12,6566	0,0897	8,7962	0,1174
1750,0	5274	0,7589	0,0036	13,1770	0,0625	9,3165	0,0902
1801,2	5229	0,7015	0,0060	14,2552	0,1219	10,3947	0,1496
1863,4	5267	0,6194	0,0036	16,1447	0,0938	12,2842	0,1215
1898,5	5266	0,5834	0,0049	17,1409	0,1440	13,2805	0,1716
1952,3	5275	0,5256	0,0039	19,0259	0,1412	15,1654	0,1688
1992,1	5224	0,5063	0,0048	19,7511	0,1873	15,8907	0,2149
2077,1	5234	0,4413	0,0034	22,6603	0,1746	18,7999	0,2022
2155,9	5230	0,3871	0,0024	25,8331	0,1602	21,9727	0,1878
2215,4	5272	0,3578	0,0012	27,9486	0,0937	24,0881	0,1214
2261,8	5235	0,3392	0,0031	29,4811	0,2694	25,6207	0,2971
2294,5	5271	0,3159	0,0018	31,6556	0,1804	27,7952	0,2080
2375,3	5231	0,2911	0,0023	34,3525	0,2714	30,4920	0,2991
2457,1	5225	0,2642	0,0014	37,8501	0,2006	33,9897	0,2282
2568,2	5270	0,2319	0,0048	43,1220	0,8926	39,2616	0,9202
2615,8	5237	0,2253	0,0039	44,3853	0,7683	40,5248	0,7960
2717,9	5276	0,2035	0,0061	49,1401	1,4730	45,2796	1,5006

Tabelle A.5: Fluoreszenzlebensdauern und Geschwindigkeitskonstanten des strahlungslosen Zerfalls von *trans*-Stilben-d10

Anhang B

Quantenchemische Ergebnisse

B.1 Molekülgeometrien elektronischer Grundzustände

B.1.1 S_0 -Gleichgewichtsgeometrie von *trans*-Stilben-d10

Nachfolgend ist die B3LYP/6-311+G(d)-Gleichgewichtsgeometrie des S_0 -Zustands von *trans*-Stilben-d10 aufgeführt. Sie entspricht gänzlich der Gleichgewichtsgeometrie des S_0 -Zustands des undeutერიerten *trans*-Stilben. Die Rechnung wurde unter der Restriktion durchgeführt, dass *trans*-Stilben-d10 im S_0 -Zustand C_{2h} -Punktgruppensymmetrie besitzt.

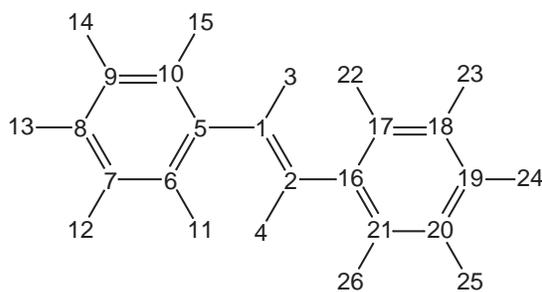


Abbildung B.1: Atomnummern von *trans*-Stilben-d10 im S_0 -Zustand

¹Abstand des Atoms I zu Atom A; ²Winkel zwischen den Atomen I, A und B; ³Winkel der Flächen, die von den Atomen IAB und ABC aufgespannt werden.

Atom- nummer I	Atom	Abstand ¹ [Å]	Winkel ²	Dieder- winkel ³	Atomnummer		
					A	B	C
1	C						
2	C	1,3456			1		
3	H	1,0878	118,65		1	2	
4	H	1,0878	118,65	180,00	2	1	3
5	C	1,4658	127,25	0,00	1	2	4

Atom- nummer I	Atom	Abstand ¹ [Å]	Winkel ²	Dieder- winkel ³	Atomnummer		
					A	B	C
6	C	1,4073	123,71	0,00	5	1	2
7	C	1,3891	121,01	180,00	6	5	1
8	C	1,3968	120,52	0,00	7	6	5
9	C	1,3929	119,34	0,00	8	7	6
10	C	1,3920	120,09	0,00	9	8	7
11	D	1,0846	120,07	0,00	6	5	1
12	D	1,0856	119,56	180,00	7	6	5
13	D	1,0851	120,27	180,00	8	7	6
14	D	1,0854	120,15	180,00	9	8	7
15	D	1,0864	119,49	180,00	10	9	8
16	C	1,4658	127,25	180,00	2	1	5
17	C	1,4073	123,71	0,00	16	2	1
18	C	1,3891	121,01	180,00	17	16	2
19	C	1,3968	120,52	0,00	18	17	16
20	C	1,3929	119,34	0,00	19	18	17
21	C	1,3920	120,09	0,00	20	19	18
22	D	1,0846	120,07	0,00	17	16	2
23	D	1,0856	119,56	180,00	18	17	16
24	D	1,0851	120,27	180,00	19	18	17
25	D	1,0854	120,15	180,00	20	19	18
26	D	1,0864	119,49	180,00	21	20	19

Tabelle B.1: S₀-Gleichgewichtsgeometrie von *trans*-Stilben-d10

B.1.2 S_0 -Gleichgewichtsgeometrie von 1,8-Dihydroxyanthrachinon

Nachfolgend ist die B3LYP/6-31G(d,p)-Gleichgewichtsgeometrie des S_0 -Zustands von 1,8-Dihydroxyanthrachinon (1,8-DHAQ) tabelliert. Die Rechnung wurde unter der Restriktion durchgeführt, dass 1,8-DHAQ im S_0 -Zustand C_{2v} -Punktgruppensymmetrie besitzt. Die Hauptträgheitsachsen von 1,8-DHAQ im S_0 -Zustand entsprechen dem Vorschlag Mullikens [197] für Moleküle mit C_{2v} -Punktgruppensymmetrie. Die c -Hauptträgheitsachse steht senkrecht zur Molekülebene in x -Richtung. Die Rotationskonstanten betragen $A = 0,7485541$ GHz, $B = 0,3747275$ GHz und $C = 0,2497182$ GHz.

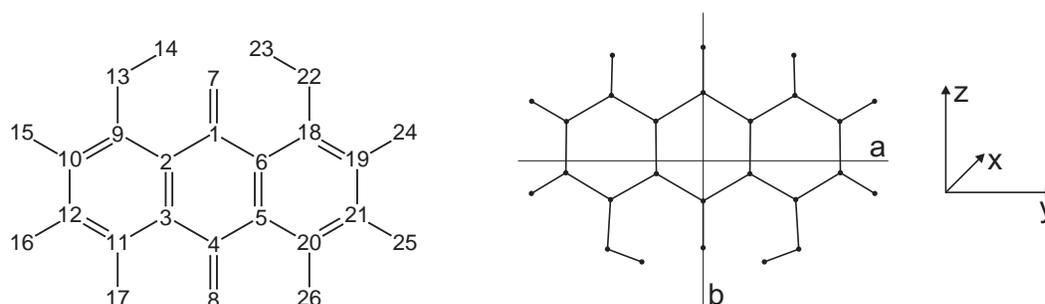


Abbildung B.2: Atomnummern, Trägheitsachsen und Koordinatensystem von 1,8-DHAQ im S_0 -Zustand

Atomnummer I	Atom	Abstand ¹ [Å]	Winkel ²	Diederwinkel ³	Atomnummer		
					A	B	C
1	C				1		
2	C	1,4606			1	2	
3	C	1,4186	120,78		2	1	3
4	C	1,4925	120,60	0,00	1	2	4
5	C	1,4925	117,63	0,00	5	1	2
6	C	1,4186	120,60	0,00	6	5	1
7	O	1,2661	120,20	180,00	7	6	5
8	O	1,2261	121,18	180,00	8	7	6
9	C	1,4198	120,17	0,00	9	8	7
10	C	1,4078	119,46	180,00	6	5	1
11	C	1,3887	120,63	180,00	7	6	5
12	C	1,3856	120,29	0,00			

Atom- nummer I	Atom	Abstand ¹ [Å]	Winkel ²	Dieder- winkel ³	Atomnummer		
					A	B	C
13	O	1,3378	122,75	0,00	8	7	6
14	H	0,9895	106,78	0,00	9	8	7
15	H	1,0846	117,93	180,00	10	9	8
16	H	1,0859	119,42	180,00	2	1	5
17	H	1,0836	118,62	180,00	16	2	1
18	C	1,4198	119,05	180,00	17	16	2
19	C	1,4078	119,46	0,00	18	17	16
20	C	1,3887	118,77	180,00	19	18	17
21	C	1,3856	120,29	0,00	20	19	18
22	O	1,3378	122,75	180,00	17	16	2
23	H	0,9895	106,78	0,00	18	17	16
24	H	1,0846	117,93	180,00	19	18	17
25	H	1,0859	119,42	180,00	20	19	18
26	H	1,0836	118,62	0,00	21	20	19

Tabelle B.2: S₀-Gleichgewichtsgeometrie von 1,8-DHAQ

B.1.3 S_0 -Gleichgewichtsgeometrie von 1-Aminoanthrachinon

Nachfolgend ist die B3LYP/6-31G(d,p)-Gleichgewichtsgeometrie des S_0 -Zustands von 1-Aminoanthrachinon (1-AAQ) tabelliert. Die Rechnung wurde unter der Restriktion durchgeführt, dass 1-AAQ im S_0 -Zustand C_s -Punktsymmetrie besitzt. Die Rotationskonstanten betragen $A = 0,9035097$ GHz, $B = 0,4029250$ GHz und $C = 0,2786566$ GHz.

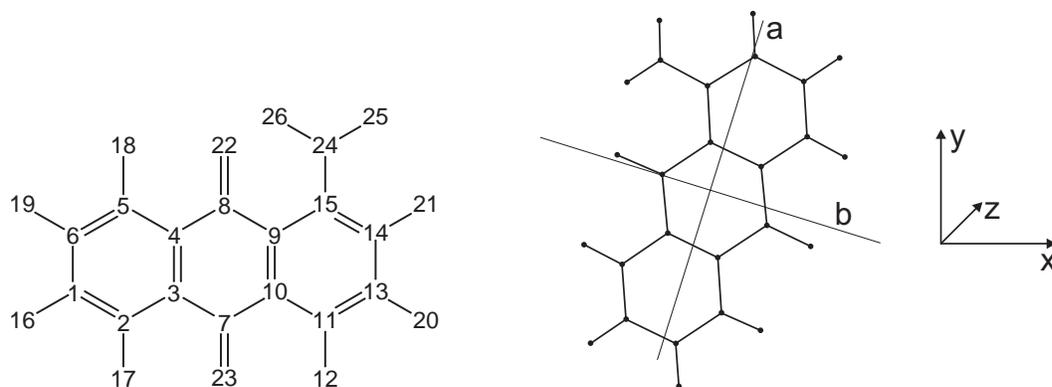


Abbildung B.3: Atomnummern, Trägheitsachsen und Koordinatensystem von 1-AAQ im S_0 -Zustand

Atomnummer I	Atom	Abstand ¹ [Å]	Winkel ²	Diederwinkel ³	Atomnummer		
					A	B	C
1	C				1		
2	C	1,3914			2	1	
3	C	1,3998	120,10		3	2	1
4	C	1,4062	119,97	0,00	4	3	2
5	C	1,4001	119,56	0,00	5	4	3
6	C	1,3920	120,16	0,00	6	5	4
7	C	1,4871	119,35	180,00	7	6	5
8	C	1,4931	121,47	180,00	8	7	6
9	C	1,4671	118,34	0,00	9	8	7
10	C	1,4219	120,59	0,00	10	9	8
11	C	1,3885	121,32	180,00	11	10	9
12	H	1,0833	118,67	180,00	12	11	10

Atom- nummer I	Atom	Abstand ¹ [Å]	Winkel ²	Dieder- winkel ³	Atomnummer		
					A	B	C
13	C	1,4011	119,47	0,00	11	10	9
14	C	1,3813	120,75	0,00	13	11	10
15	C	1,4182	121,20	0,00	14	13	11
16	H	1,0859	119,98	180,00	1	2	3
17	H	1,0846	121,71	180,00	2	1	6
18	H	1,0842	118,30	180,00	5	4	3
19	H	1,0860	119,84	180,00	6	5	4
20	H	1,0862	119,85	180,00	13	11	10
21	H	1,0870	120,31	180,00	14	13	11
22	O	1,2422	118,92	180,00	8	4	3
23	O	1,2273	121,06	0,00	7	3	2
24	N	1,3558	119,78	180,00	15	14	13
25	H	1,0058	120,20	0,00	24	15	14
26	H	1,0137	117,84	180,00	24	15	14

Tabelle B.3: S₀-Gleichgewichtsgeometrie von 1-AAQ

B.1.4 S_0 -Gleichgewichtsgeometrie von 9-Hydroxyphenalenon

Nachfolgend ist die B3LYP/6-31G(d,p)-Gleichgewichtsgeometrie des S_0 -Zustands von 9-Hydroxyphenalenon (9-HPA) aufgeführt. Die Rechnung wurde unter der Restriktion durchgeführt, dass 1-AAQ im S_0 -Zustand C_s -Punktgruppensymmetrie besitzt. Die Rotationskonstanten betragen $A = 0,9987138$ GHz, $B = 0,6588437$ GHz und $C = 0,3969674$ GHz.

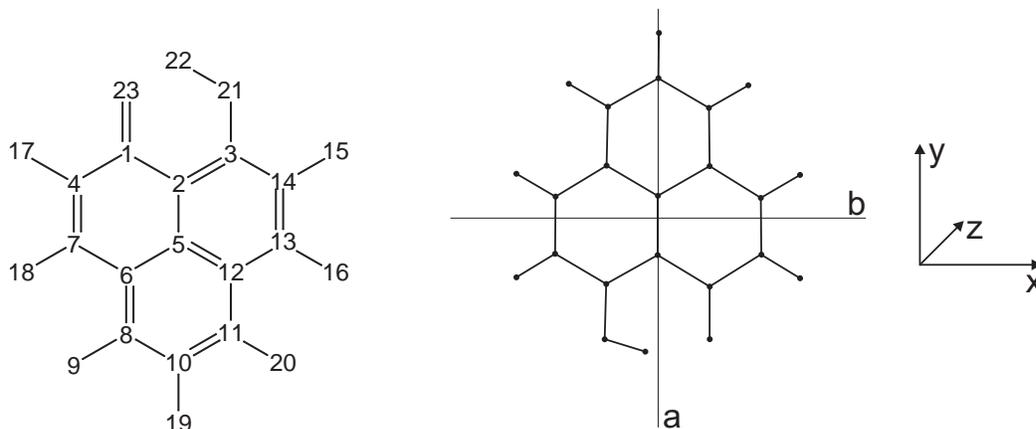


Abbildung B.4: Atomnummern, Trägheitsachsen und Koordinatensystem von 9-HPA im S_0 -Zustand

Atomnummer I	Atom	Abstand ¹ [Å]	Winkel ²	Diederwinkel ³	Atomnummer		
					A	B	C
1	C						
2	C	1,4582			1		
3	C	1,4122	119,28		2	1	
4	C	1,4554	116,99	180,00	3	2	1
5	C	1,4195	121,08	0,00	4	3	2
6	C	1,4266	120,08	0,00	5	4	3
7	C	1,3585	121,21	0,00	3	2	1
8	C	1,3968	119,18	180,00	4	3	2
9	H	1,0870	119,16	180,00	9	8	3
10	C	1,4021	121,09	0,00	9	8	4
11	C	1,3871	120,08	0,00	10	9	8

Atom- nummer I	Atom	Abstand ¹ [Å]	Winkel ²	Dieder- winkel ³	Atomnummer		
					A	B	C
12	C	1,4117	120,84	0,00	11	10	9
13	C	1,4283	122,63	180,00	11	10	9
14	C	1,3706	121,79	180,00	13	11	10
15	H	1,0846	121,87	180,00	14	13	11
16	H	1,0870	118,50	0,00	1	2	3
17	H	1,0849	116,79	180,00	2	1	6
18	H	1,0878	119,89	180,00	5	4	3
19	H	1,0852	119,80	180,00	6	5	4
20	H	1,0869	120,18	180,00	13	11	10
21	O	1,3241	121,14	0,00	14	13	11
22	H	1,0169	105,25	0,00	8	4	3
23	O	1,2602	121,27	0,00	7	3	2

Tabelle B.4: S₀-Gleichgewichtsgeometrie von 9-HPA

B.1.5 Geometrie des S_0 -Übergangszustands von 2-Phenylinden

Nachfolgend ist die nach der STQN-Methode („Synchronous Transit-Guided Quasi-Newton“) [220–222] berechnete Geometrie des S_0 -Übergangszustands von 2-Phenylinden aufgeführt. Die Übergangszustandssuche wurde mit GAUSSIAN98 unter Verwendung des QST2-Befehls durchgeführt. Der Energiemaximierung wurde die B3LYP-Methode mit dem 6-31G(d)-Basissatz zugrunde gelegt. Als Eduktgeometrie wurde die B3LYP/6-31G(d)-Gleichgewichtsgeometrie des S_0 -Zustands verwendet, der Produktgeometrie lag die B3LYP/6-31G(d)-Gleichgewichtsgeometrie zugrunde, in der der Torsionswinkel $\angle(7,8,15,16)$ auf -90° festgesetzt war. Der Torsionswinkel $\angle(7,8,15,16)$ beträgt im Übergangszustand $-90,41^\circ$. Bei der auf diese Weise berechneten Geometrie handelt es sich um einen einfachen Sattelpunkt (Energiemaximum entlang einer Koordinate) auf der Potentialhyperfläche, der durch eine imaginäre Frequenz von $i55,2 \text{ cm}^{-1}$ (unskaliert) charakterisiert ist. Die dieser imaginären Frequenz entsprechende Normalkoordinate ist die der Torsion des Phenylrings um die Indeneinheit.

Die mit der B3LYP/6-31G(d)-Methode berechneten absoluten Energien der S_0 -Gleichgewichtsgeometrie und des S_0 -Übergangszustands betragen $E = -578,602709$ Hartree bzw. $E = -578,596333$ Hartree. Die Energiedifferenz und somit die nach der B3LYP/6-31G(d)-Methode berechnete Energiebarriere der Phenyltorsion im S_0 -Zustand von 2-Phenylinden beträgt $E_0 = 0,006376$ Hartree und entspricht $E_0 = 1399 \text{ cm}^{-1}$.

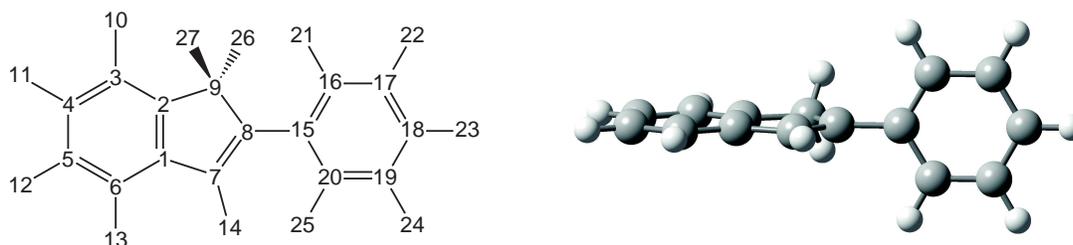


Abbildung B.5: Atomnummern und Geometrie des S_0 -Übergangszustands von 2-Phenylinden

Atomnummer I	Atom	Abstand ¹ [Å]	Winkel ²	Diederwinkel ³	Atomnummer		
					A	B	C
1	C				1		
2	C	1,4121			2	1	
3	C	1,3884	120,59		3	2	1
4	C	1,4015	118,87	0,00			

Atom- nummer I	Atom	Abstand ¹ [Å]	Winkel ²	Dieder- winkel ³	Atomnummer		
					A	B	C
5	C	1,3985	120,60	0,00	4	3	2
6	C	1,3961	120,49	0,00	1	2	3
7	C	1,4647	108,19	-179,98	1	2	3
8	C	1,3513	110,33	-0,01	7	1	2
9	C	1,5107	108,59	180,00	2	1	6
10	H	1,0878	120,93	-180,00	3	2	1
11	H	1,0868	119,68	-180,00	4	3	2
12	H	1,0870	119,60	180,00	5	4	3
13	H	1,0872	120,83	-180,00	6	1	2
14	H	1,0855	124,40	179,99	7	1	2
15	C	1,4845	127,56	-180,00	8	7	1
16	C	1,4036	120,73	-90,44	15	8	7
17	C	1,3953	120,74	-179,36	16	15	8
18	C	1,3959	120,17	0,14	17	16	15
19	C	1,3959	119,64	-0,06	18	17	16
20	C	1,3953	120,17	0,06	19	18	17
21	H	1,0869	119,24	1,04	16	15	8
22	H	1,0870	119,72	-179,71	17	16	15
23	H	1,0868	120,18	-179,95	18	17	16
24	H	1,0870	120,11	-179,79	19	18	17
25	H	1,0869	120,02	-179,74	20	19	18
26	H	1,1000	112,64	120,15	9	2	1
27	H	1,1000	112,63	-120,16	9	2	1

Tabelle B.5: Geometrie des S_0 -Übergangszustands von 2-Phenylinden

B.2 Molekülgeometrien angeregter elektronischer Zustände

B.2.1 S₁-Gleichgewichtsgeometrie von *trans*-Stilben-d10

Nachfolgend ist die CIS/6-311+G(d)-Gleichgewichtsgeometrie des S₁-Zustands von *trans*-Stilben-d10 tabelliert. Sie entspricht gänzlich der Gleichgewichtsgeometrie des S₁-Zustands des undeuterten *trans*-Stilben. Die vorliegende Geometrie entstammt einer unveröffentlichten Rechnung [253], die ihrerseits den S₁-Frequenzen von *trans*-Stilben-d10 aus [2] zugrunde liegt. Die Rechnung wurde unter der Restriktion durchgeführt, dass *trans*-Stilben-d10 im S₁-Zustand C_{2h}-Punktgruppensymmetrie besitzt.

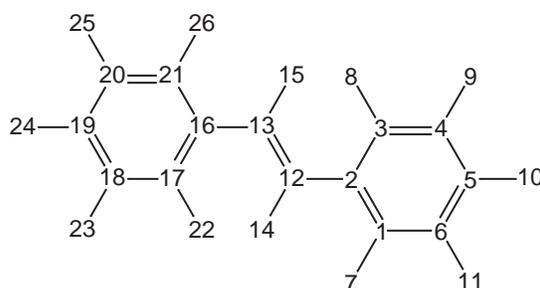


Abbildung B.6: Atomnummern von *trans*-Stilben-d10 im S₁-Zustand

¹Abstand des Atoms I zu Atom A; ²Winkel zwischen den Atomen I, A und B; ³Winkel der Flächen, die von den Atomen IAB und ABC aufgespannt werden.

Atom- nummer I	Atom	Abstand ¹ [Å]	Winkel ²	Dieder- winkel ³	Atomnummer		
					A	B	C
1	C						
2	C	1,4274			1		
3	C	1,4292	116,97		2	1	
4	C	1,3781	120,68	0,00	3	2	1
5	C	1,3884	120,93	0,00	4	3	2
6	C	1,3655	121,47	0,00	1	2	3
7	D	1,0759	118,64	180,00	1	2	3
8	D	1,0727	120,27	180,00	3	2	1
9	D	1,0756	119,40	180,00	4	3	2

Atom- nummer I	Atom	Abstand ¹ [Å]	Winkel ²	Dieder- winkel ³	Atomnummer		
					A	B	C
10	D	1,0751	120,29	180,00	5	4	3
11	D	1,0753	119,89	180,00	6	1	2
12	C	1,4069	119,81	180,00	2	1	6
13	C	1,4094	125,15	180,00	12	2	1
14	H	1,0736	116,36	0,00	12	2	1
15	H	1,0736	118,49	0,00	13	12	2
16	C	1,4069	125,15	180,00	13	12	2
17	C	1,4292	123,22	0,00	16	13	12
18	C	1,3781	120,68	180,00	17	16	13
19	C	1,3884	120,93	0,00	18	17	16
20	C	1,4050	119,58	0,00	19	18	17
21	C	1,3655	120,38	0,00	20	19	18
22	D	1,0727	120,27	0,00	17	16	13
23	D	1,0756	119,40	180,00	18	17	16
24	D	1,0751	120,29	180,00	19	18	17
25	D	1,0753	119,74	180,00	20	19	18
26	D	1,0759	119,90	180,00	21	20	19

Tabelle B.6: S₁-Gleichgewichtsgeometrie von *trans*-Stilben-d10 [253]

B.2.2 S_1 -Gleichgewichtsgeometrie von 1,8-Dihydroxyanthrachinon

Nachfolgend ist die CIS/6-31G(d,p)-Gleichgewichtsgeometrie des S_1 -Zustands von 1,8-DHAQ tabelliert. Ebenso wie für die Geometrieoptimierung des elektronischen Grundzustands wurde der S_1 -Geometrieoptimierung Erhaltung der C_{2v} -Punktgruppensymmetrie auferlegt. Die Rotationskonstanten betragen $A = 0,7656350$ GHz, $B = 0,3768393$ GHz und $C = 0,2525408$ GHz.

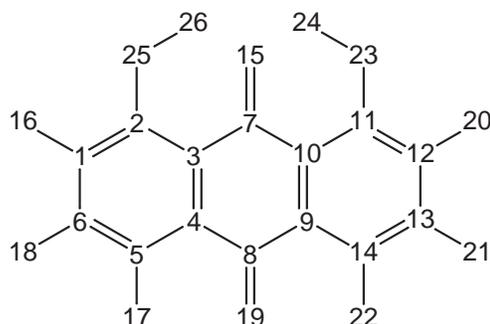


Abbildung B.7: Atomnummern von 1,8-DHAQ im S_1 - und S_2 -Zustand

Atom- nummer I	Atom	Abstand ¹ [Å]	Winkel ²	Dieder- winkel ³	Atomnummer		
					A	B	C
1	C						
2	C	1,3910			1		
3	C	1,4117	120,11		2	1	
4	C	1,4099	118,29	0,00	3	2	1
5	C	1,3879	121,21	0,00	4	3	2
6	C	1,3773	119,90	0,00	1	2	3
7	C	1,4634	120,46	180,00	3	2	1
8	C	1,4664	118,43	180,00	4	3	2
9	C	1,4664	121,60	0,00	8	4	3
10	C	1,4099	118,43	0,00	9	8	4
11	C	1,4117	118,29	180,00	10	9	8
12	C	1,3910	120,11	0,00	11	10	9
13	C	1,3773	119,90	0,00	12	11	10
14	C	1,3855	121,70	0,00	13	12	11
15	O	1,2297	120,49	0,00	7	3	2

Atom- nummer I	Atom	Abstand ¹ [Å]	Winkel ²	Dieder- winkel ³	Atomnummer		
					A	B	C
16	H	1,0732	118,26	180,00	1	2	3
17	H	1,0721	120,62	180,00	5	4	3
18	H	1,0759	119,23	180,00	6	1	2
19	O	1,2536	119,20	180,00	8	4	3
20	H	1,0732	118,26	180,00	12	11	10
21	H	1,0759	119,23	180,00	13	12	11
22	H	1,0721	120,59	180,00	14	13	12
23	O	1,3234	122,97	180,00	11	10	9
24	H	0,9538	109,87	0,00	23	11	10
25	O	1,3234	116,93	180,00	2	1	6
26	H	0,9538	109,87	180,00	25	2	1

Tabelle B.7: S₁-Gleichgewichtsgeometrie von 1,8-DHAQ

B.2.3 S₂-Gleichgewichtsgeometrie von 1,8-Dihydroxyanthrachinon

Nachfolgend ist die CIS/6-31G(d,p)-Gleichgewichtsgeometrie des S₂-Zustands von 1,8-DHAQ tabelliert. Ebenso wie für die Geometrieoptimierung des elektronischen Grundzustands und des ersten elektronisch angeregten Zustands wurde der S₂-Geometrieoptimierung Erhaltung der C_{2v}-Punktgruppensymmetrie auferlegt. Die Rotationskonstanten betragen $A = 0,7580703$ GHz, $B = 0,3811209$ GHz und $C = 0,2536154$ GHz.

Atom- nummer I	Atom	Abstand ¹ [Å]	Winkel ²	Dieder- winkel ³	Atomnummer		
					A	B	C
1	C						
2	C	1,3885			1		
3	C	1,4564	120,28		2	1	
4	C	1,4126	118,09	0,00	3	2	1
5	C	1,3881	120,11	0,00	4	3	2
6	C	1,3834	119,62	0,00	1	2	3
7	C	1,4361	119,37	180,00	3	2	1
8	C	1,4721	120,87	180,00	4	3	2
9	C	1,4721	116,20	0,00	8	4	3
10	C	1,4126	120,87	0,00	9	8	4
11	C	1,4564	118,09	180,00	10	9	8
12	C	1,3885	120,28	0,00	11	10	9
13	C	1,3834	119,62	0,00	12	11	10
14	C	1,3881	119,02	180,00	9	8	4
15	O	1,2659	121,50	0,00	7	3	2
16	H	1,0733	118,32	180,00	1	2	3
17	H	1,0725	118,43	180,00	5	4	3
18	H	1,0751	119,36	180,00	6	1	2
19	O	1,2089	121,90	180,00	8	4	3
20	H	1,0733	118,32	180,00	12	11	10
21	H	1,0751	119,36	180,00	13	12	11
22	H	1,0725	118,43	0,00	14	9	8
23	O	1,3015	120,51	180,00	11	10	9
24	H	0,9694	109,41	0,00	23	11	10
25	O	1,3015	119,22	180,00	2	1	6
26	H	0,9694	109,41	180,00	25	2	1

Tabelle B.8: S₂-Gleichgewichtsgeometrie von 1,8-DHAQ

B.2.4 S₁-Gleichgewichtsgeometrie von 1-Aminoanthrachinon

Nachfolgend ist die CIS/6-31G(d)-Gleichgewichtsgeometrie des S₁-Zustands von 1-AAQ tabelliert. Die Rechnung wurde unter der Restriktion durchgeführt, dass 1-AAQ im S₁-Zustand C_s-Punktgruppensymmetrie besitzt. Die Atomnummern von 1-AAQ im S₁-Zustand sind mit denen in Abbildung B.3 wiedergegebenen des S₀-Zustands identisch. Die Rotationskonstanten betragen $A = 0,9161192$ GHz, $B = 0,4074333$ GHz und $C = 0,2820119$ GHz.

Atom- nummer I	Atom	Abstand ¹ [Å]	Winkel ²	Dieder- winkel ³	Atomnummer		
					A	B	C
1	C						
2	C	1,3730			1		
3	C	1,3990	120,37		2	1	
4	C	1,4021	119,66	0,00	3	2	1
5	C	1,4050	119,23	0,00	4	3	2
6	C	1,3706	120,39	0,00	5	4	3
7	C	1,4700	118,99	180,00	3	2	1
8	C	1,4652	122,28	180,00	4	3	2
9	C	1,4564	116,11	0,00	8	4	3
10	C	1,3988	122,20	0,00	9	8	4
11	C	1,4130	120,68	180,00	10	9	8
12	H	1,0717	117,47	180,00	11	10	9
13	C	1,3925	121,51	0,00	11	10	9
14	C	1,3825	120,30	0,00	13	11	10
15	C	1,4095	119,95	0,00	14	13	11
16	H	1,0753	120,05	180,00	1	2	3
17	H	1,0728	121,29	180,00	2	1	6
18	H	1,0723	118,39	180,00	5	4	3
19	H	1,0753	119,97	180,00	6	5	4
20	H	1,0740	119,79	180,00	13	11	10
21	H	1,0750	121,23	180,00	14	13	11
22	O	1,2343	121,03	180,00	8	4	3
23	O	1,2138	122,75	0,00	7	3	2
24	N	1,3162	120,69	180,00	15	14	13
25	H	0,9958	120,74	0,00	24	15	14
26	H	1,0083	118,15	180,00	24	15	14

Tabelle B.9: S₁-Gleichgewichtsgeometrie von 1-AAQ

B.2.5 S₁-Gleichgewichtsgeometrie von 9-Hydroxyphenalenon

Nachfolgend ist die CIS/6-31G(d,p)-Gleichgewichtsgeometrie des S₁-Zustands von 9-HPA aufgeführt. Die Rechnung wurde unter der Restriktion durchgeführt, dass 9-HPA im S₁-Zustand C_s-Punktgruppensymmetrie besitzt. Die Atomnummern von 9-HPA im S₁-Zustand sind mit denen in Abbildung B.4 wiedergegebenen des S₀-Zustands identisch. Die Rotationskonstanten betragen $A = 0,9884016$ GHz, $B = 0,6688359$ GHz und $C = 0,3989039$ GHz.

Atom- nummer I	Atom	Abstand ¹ [Å]	Winkel ²	Dieder- winkel ³	Atomnummer		
					A	B	C
1	C						
2	C	1,4773			1		
3	C	1,4354	120,15		2	1	
4	C	1,4359	116,95	180,00	1	2	3
5	C	1,3809	120,46	0,00	2	1	4
6	C	1,4594	120,47	0,00	5	2	1
7	C	1,3674	121,75	0,00	4	1	2
8	C	1,4121	119,02	180,00	6	5	2
9	H	1,0746	119,15	180,00	8	6	5
10	C	1,3729	120,35	0,00	8	6	5
11	C	1,4114	121,54	0,00	10	8	6
12	C	1,3874	121,13	0,00	11	10	8
13	C	1,4170	123,05	180,00	12	11	10
14	C	1,3690	121,49	180,00	13	12	11
15	H	1,0739	121,54	180,00	14	13	12
16	H	1,0754	118,69	0,00	13	12	11
17	H	1,0741	116,73	180,00	4	1	2
18	H	1,0760	119,66	180,00	7	4	1
19	H	1,0752	119,73	180,00	10	8	6
20	H	1,0751	119,36	180,00	11	10	8
21	O	1,3128	121,57	0,00	3	2	1
22	H	0,9651	108,94	0,00	21	3	2
23	O	1,2312	120,72	180,00	1	2	5

Tabelle B.10: S₁-Gleichgewichtsgeometrie von 9-HPA

B.2.6 Geometrie des S_1 -Übergangszustands von 2-Phenylinden

Nachfolgend ist die nach der STQN-Methode („Synchronous Transit-Guided Quasi-Newton“) [220–222] berechnete Geometrie des S_1 -Übergangszustands von 2-Phenylinden aufgeführt. Die Übergangszustandssuche wurde mit GAUSSIAN98 unter Verwendung des QST2-Befehls durchgeführt. Der Energiemaximierung wurde die CIS-Methode mit dem 6-31G(d)-Basissatz zugrunde gelegt. Als Eduktgeometrie wurde die CIS/6-31G(d)-Gleichgewichtsgeometrie des S_1 -Zustands verwendet, der Produktgeometrie lag die CIS/6-31G(d)-Gleichgewichtsgeometrie zugrunde, in der der Torsionswinkel $\angle(7,8,15,16)$ auf -140° festgesetzt war. Der Torsionswinkel $\angle(7,8,15,16)$ beträgt im Übergangszustand $-90,45^\circ$. Bei der auf diese Weise berechneten Geometrie handelt es sich um einen einfachen Sattelpunkt (Energiemaximum entlang einer Koordinate) auf der Potentialhyperfläche, der durch eine imaginäre Frequenz von $i96,09 \text{ cm}^{-1}$ (unskaliert) charakterisiert ist. Die dieser imaginären Frequenz entsprechende Normalcoordinate ist die der Torsion des Phenylrings um die Indeneinheit. Deutlich ist der unten abgebildeten Geometrie ebenfalls eine Deformation des Kohlenstoffgerüsts entlang einer Ringbuckelcoordinate des Inden-Fünfrings zu entnehmen. Die der imaginären Frequenz entsprechende Normalcoordinate beinhaltet jedoch lediglich die Torsionsbewegung.

Die mit der CIS/6-31G(d)-Methode berechneten absoluten Energien der S_1 -Gleichgewichtsgeometrie und des S_1 -Übergangszustands betragen $E = -574,621162$ Hartree bzw. $E = -574,590428$ Hartree. Die Energiedifferenz und somit die nach der CIS/6-31G(d)-Methode berechnete Energiebarriere der Phenyltorsion im S_1 -Zustand von 2-Phenylinden beträgt $E_0 = 0,030734$ Hartree und entspricht $E_0 = 6745 \text{ cm}^{-1}$.

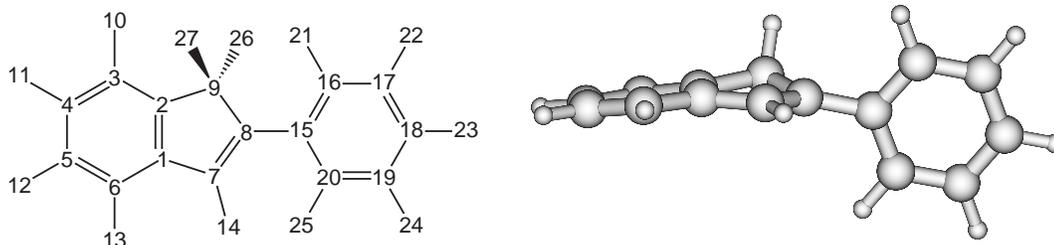


Abbildung B.8: Atomnummern und Geometrie des S_1 -Übergangszustands von 2-Phenylinden

Atom- nummer I	Atom	Abstand ¹ [Å]	Winkel ²	Dieder- winkel ³	Atomnummer		
					A	B	C
1	C						
2	C	1,4657			1		
3	C	1,3828	119,70		2	1	
4	C	1,3809	119,44	4,78	3	2	1
5	C	1,4348	121,16	-0,66	4	3	2
6	C	1,3568	121,26	-1,87	5	4	3
7	C	1,3850	107,57	167,30	1	2	3
8	C	1,4099	109,55	0,72	7	1	2
9	C	1,5048	109,51	-11,87	2	1	7
10	H	1,0764	120,57	-177,30	3	2	1
11	H	1,0751	119,97	177,69	4	3	2
12	H	1,0751	118,61	178,95	5	4	3
13	H	1,0754	121,12	-178,30	6	5	4
14	H	1,0734	126,30	-175,29	7	1	2
15	C	1,4811	125,71	-169,74	8	7	1
16	C	1,3945	120,52	-90,45	15	8	7
17	C	1,3854	120,76	-179,77	16	15	8
18	C	1,3855	120,21	0,36	17	16	15
19	C	1,3855	119,60	-0,17	18	17	16
20	C	1,3853	120,22	-0,14	19	18	17
21	H	1,0756	119,44	0,44	16	15	8
22	H	1,0757	119,70	-179,74	17	16	15
23	H	1,0755	120,20	179,87	18	17	16
24	H	1,0757	120,09	-179,87	19	18	17
25	H	1,0754	119,90	-179,58	20	19	18
26	H	1,0910	114,21	137,93	9	2	1
27	H	1,1049	112,60	-101,91	9	2	1

Tabelle B.11: Geometrie des S₁-Übergangszustands von 2-Phenylinden

B.3 Normalmoden elektronischer Grundzustände

B.3.1 Normalmoden der S_0 -Gleichgewichtsgeometrien von 1,8-DHAQ, 1-AAQ und 9-HPA

Die mit der B3LYP/6-31G(d,p)-Methode berechnete S_0 -Gleichgewichtsgeometrie von 1,8-DHAQ besitzt C_{2v} -Punktgruppensymmetrie. Die nach der gleichen Methode ermittelten S_0 -Gleichgewichtsgeometrien von 1-AAQ und 9-HPA besitzen C_s -Punktgruppensymmetrie.

$\Gamma_j^{(1)}(l_i'')$ bezeichnet die Symmetrierasse der jeweiligen Normalmode l_i'' im S_0 -Zustand [254, 255]. Die Spalte „ ν_{korrr} “ enthält die mit dem Skalierungsfaktor von 0,9613 korrigierten Frequenzen der Normalmoden. Die Spalte „Mode“ gibt die Nummerierung der Normalmoden nach der Nomenklatur von Mulliken [197] und Herzberg [98] wieder. Die Schwingungen werden dabei nach Symmetrierassen gruppiert (a' und a'' im Fall von C_s -Punktgruppensymmetrie; a_1 , a_2 , b_1 und b_2 im Fall von C_{2v} -Punktgruppensymmetrie) und die Symmetrierassen in die bei Herzberg aufgeführte Reihenfolge gebracht (vgl. Tab. 48, S. 563 und Tab. 50, S. 564 in [98]). Schließlich wird die totalsymmetrische Schwingung mit der höchsten Frequenz mit ν_1 bezeichnet, die nächstniedrige totalsymmetrische Schwingung mit ν_2 usw. Bei f totalsymmetrischen Schwingungen erhält die Schwingung höchster Frequenz der nächsten, nicht-totalsymmetrischen Symmetrierasse die Bezeichnung ν_{f+1} , die nächstniedrige Schwingung gleicher Symmetrierasse die Bezeichnung ν_{f+2} usw. (vgl. S. 271/272 in [96]).

Die Anzahl der Normalmoden bestimmter Symmetrierasse wurde mittels der von Brester [256, 257] abgeleiteten Beziehungen überprüft. Unter C_s -Punktgruppensymmetrie gilt für die Anzahl der Normalmoden mit a' - bzw. a'' -Symmetrie (s. auch Tab. 35, S. 134 in [96]):

$$3m + 2m_0 - 3 \quad \text{bzw.} \quad 3m + m_0 - 3. \quad (2.1)$$

Unter C_{2v} -Punktgruppensymmetrie gilt für die Anzahl der Normalmoden mit a_1 -, a_2 -, b_1 - und b_2 -Symmetrie:

$$3m + 2m_{xz} + 2m_{yz} + m_0 - 1 \quad \text{für } a_1 \quad (2.2)$$

$$3m + m_{xz} + m_{yz} - 1 \quad \text{für } a_2 \quad (2.3)$$

$$3m + 2m_{xz} + m_{yz} + m_0 - 2 \quad \text{für } b_1 \quad (2.4)$$

$$3m + m_{xz} + 2m_{yz} + m_0 - 2 \quad \text{für } b_2. \quad (2.5)$$

Dabei bezeichnet m die Anzahl der Klassen äquivalenter Atomkerne, die auf keinem Symmetrieelement der jeweiligen Punktgruppe liegen; m_0 bezeichnet die Anzahl der Klassen äquivalenter Atomkerne, die auf allen Symmetrieelementen liegen. m_{xz} und m_{yz} bezeichnen die Anzahlen der Klassen äquivalenter Atomkerne, die auf den Spiegelebenen σ_{xz} bzw. σ_{yz} und zusätzlich nicht auf der Drehachse C_2 liegen. Für die untersuchten Moleküle betragen die Anzahlen der Klassen:

$$\begin{array}{ccc}
 m = 0 & & m = 0 \\
 m_0 = 4 & m = 0 & m = 0 \\
 m_{xz} = 0 & m_0 = 26 & m_0 = 23. \\
 \underbrace{m_{yz} = 11}_{\text{für 1,8-DHAQ}} & \underbrace{\hspace{1.5cm}}_{\text{für 1-AAQ}} & \underbrace{\hspace{1.5cm}}_{\text{für 9-HPA}}
 \end{array}$$

Die 72 Normalmoden von 1,8-DHAQ faktorisieren somit in 25 a_1 -, 10 a_2 -, 13 b_1 - und 24 b_2 -Moden. Die 72 Normalmoden von 1-AAQ teilen sich in 49 a' - und 23 a'' -Moden auf, die 63 Normalmoden von 9-HPA in 43 a' - und 20 a'' -Moden. Die Hauptträgheitsachsen von 1,8-DHAQ im S_0 -Zustand wurden dem Vorschlag Mullikens [197] folgend gewählt. Alle weiteren, die Symmetriedeskriptoren und deren Typographie betreffenden Konventionen folgen den neuesten IUPAC-Empfehlungen [255].

1,8-DHAQ			1-AAQ			9-HPA		
ν_{korr}	$\Gamma_j^{(1)}(l_i'')$	Mode	ν_{korr}	$\Gamma_j^{(1)}(l_i'')$	Mode	ν_{korr}	$\Gamma_j^{(1)}(l_i'')$	Mode
51,8	b_1	48	46,5	a''	72	108,6	a''	63
80,3	a_2	35	70,0	a''	71	131,1	a''	62
120,3	b_1	47	119,6	a''	70	181,8	a''	61
173,5	b_1	46	137,7	a''	69	215,6	a''	60
198,1	a_2	34	190,2	a''	68	292,4	a''	59
204,3	a_1	25	212,7	a'	49	315,7	a'	43
232,0	b_1	45	224,7	a''	67	372,6	a'	42
268,7	a_2	33	250,5	a''	66	375,9	a''	58
306,5	b_2	72	312,8	a'	48	416,4	a'	41
330,8	a_1	24	336,8	a'	47	418,8	a'	40
358,0	b_2	71	375,0	a'	46	461,1	a''	57
418,5	b_1	44	407,4	a'	45	479,1	a'	39
435,6	b_2	70	413,2	a''	65	519,8	a'	38
435,9	a_1	23	420,0	a''	64	524,8	a''	56
462,8	a_2	32	433,4	a'	44	533,7	a''	55
465,1	b_2	69	467,0	a'	43	543,4	a'	37

1,8-DHAQ			1-AAQ			9-HPA		
ν_{korr}	$\Gamma_j^{(1)}(l_i'')$	Mode	ν_{korr}	$\Gamma_j^{(1)}(l_i'')$	Mode	ν_{korr}	$\Gamma_j^{(1)}(l_i'')$	Mode
475,8	a_1	22	473,4	a''	63	611,0	a'	36
509,6	b_1	43	539,5	a''	62	667,2	a''	54
531,4	b_2	68	539,5	a'	42	682,4	a''	53
562,1	a_2	31	598,4	a'	41	713,8	a'	35
563,7	a_1	21	631,9	a''	61	717,1	a'	34
610,9	a_1	20	645,5	a'	40	734,4	a''	52
644,1	b_1	42	646,1	a''	60	769,9	a''	51
683,7	b_2	67	675,5	a'	39	789,1	a'	33
687,5	a_2	30	697,0	a''	59	812,2	a''	50
730,0	b_1	41	719,6	a''	58	831,9	a''	49
735,9	b_1	40	760,3	a''	57	895,5	a''	48
764,1	a_1	19	766,7	a'	38	936,2	a''	47
773,4	a_2	29	780,8	a''	56	945,9	a'	32
790,4	b_1	39	797,9	a''	55	948,3	a''	46
792,5	a_2	28	863,9	a'	37	958,1	a''	45
809,1	b_1	38	876,5	a''	54	959,3	a'	31
824,1	b_2	66	886,8	a''	53	963,7	a''	44
896,0	a_2	27	894,5	a'	36	1064	a'	30
898,8	b_2	65	953,1	a''	52	1084	a'	29
902,3	b_1	37	957,5	a''	51	1102	a'	28
963,6	a_2	26	975,5	a''	50	1125	a'	27
964,4	a_1	18	985,5	a'	35	1161	a'	26
964,6	b_1	36	1021	a'	34	1202	a'	25
1020	b_2	64	1031	a'	33	1221	a'	24
1043	a_1	17	1072	a'	32	1225	a'	23
1064	b_2	63	1088	a'	31	1305	a'	22
1137	a_1	16	1135	a'	30	1333	a'	21
1144	a_1	15	1146	a'	29	1358	a'	20
1144	b_2	62	1153	a'	28	1374	a'	19
1193	a_1	14	1173	a'	27	1390	a'	18
1208	b_2	61	1226	a'	26	1400	a'	17
1263	b_2	60	1260	a'	25	1424	a'	16
1282	a_1	13	1279	a'	24	1478	a'	15
1318	a_1	12	1323	a'	23	1481	a'	14
1318	b_2	59	1324	a'	22	1548	a'	13
1357	b_2	58	1357	a'	21	1576	a'	12

1,8-DHAQ			1-AAQ			9-HPA		
$\nu_{\text{kor}}r$	$\Gamma_j^{(1)}(l_i'')$	Mode	$\nu_{\text{kor}}r$	$\Gamma_j^{(1)}(l_i'')$	Mode	$\nu_{\text{kor}}r$	$\Gamma_j^{(1)}(l_i'')$	Mode
1365	a_1	11	1428	a'	20	1588	a'	11
1374	b_2	57	1433	a'	19	1604	a'	10
1427	a_1	10	1442	a'	18	1630	a'	9
1439	b_2	56	1460	a'	17	2745	a'	8
1463	a_1	9	1527	a'	16	3050	a'	7
1466	b_2	55	1557	a'	15	3057	a'	6
1553	a_1	8	1566	a'	14	3060	a'	5
1559	b_2	54	1583	a'	13	3063	a'	4
1579	a_1	7	1596	a'	12	3085	a'	3
1588	b_2	53	1635	a'	11	3091	a'	2
1619	a_1	6	1679	a'	10	3095	a'	1
1683	a_1	5	3053	a'	9			
3072	b_2	52	3064	a'	8			
3072	a_1	4	3073	a'	7			
3095	b_2	51	3079	a'	6			
3096	a_1	3	3097	a'	5			
3106	b_2	50	3101	a'	4			
3107	a_1	2	3108	a'	3			
3209	b_2	49	3379	a'	2			
3241	a_1	1	3578	a'	1			

Tabelle B.12: Normalmoden im S_0 -Zustand von 1,8-DHAQ, 1-AAQ und 9-HPA

B.3.2 Normalmoden der S₀-Gleichgewichtsgeometrie und des S₀-Übergangszustands von 2-Phenylinden

Die mit der B3LYP/6-31G(d,p)-Methode berechnete S₀-Gleichgewichtsgeometrie von 2-Phenylinden besitzt C_s-Punktgruppensymmetrie. $\Gamma_j^{(1)}(l_i'')$ bezeichnet die Symmetrierasse der jeweiligen Normalmode l_i'' im S₀-Zustand [254, 255]. Die Spalte „ ν_{korr} “ enthält die mit dem Skalierungsfaktor von 0,9613 korrigierten Frequenzen der Normalmoden. Die Spalte „Modennr.“ gibt die Nummerierung der Normalmoden nach der Nomenklatur von Mulliken [197] und Herzberg [98] wieder. Alle weiteren, die Symmetriedeskriptoren betreffenden Notationen folgen den neuesten IUPAC Empfehlungen [255].

S ₀ -Gleichgewichtsgeometrie			S ₀ -Übergangszustand	
ν_{korr} [cm ⁻¹]	$\Gamma_j^{(1)}(l_i'')$	Modennr.	ν_{korr} [cm ⁻¹]	Modennr.
16,0	<i>a</i> ''	75	<i>i</i> 53,0	75
60,6	<i>a</i> ''	74	57,9	74
111,7	<i>a</i> '	50	71,9	73
161,8	<i>a</i> ''	73	176,4	72
205,2	<i>a</i> ''	72	201,3	71
273,5	<i>a</i> '	49	244,4	70
293,7	<i>a</i> ''	71	261,0	69
310,0	<i>a</i> '	48	336,5	68
395,2	<i>a</i> ''	70	396,3	67
402,6	<i>a</i> ''	69	396,5	66
414,6	<i>a</i> ''	68	414,3	65
481,6	<i>a</i> '	47	487,2	64
522,5	<i>a</i> ''	67	532,2	63
539,4	<i>a</i> ''	66	543,7	62
550,0	<i>a</i> '	46	545,0	61
582,9	<i>a</i> '	45	583,4	60
609,9	<i>a</i> '	44	611,1	59
653,3	<i>a</i> '	43	653,9	58
675,6	<i>a</i> ''	65	687,6	57
707,7	<i>a</i> ''	64	708,4	56
735,9	<i>a</i> ''	63	742,3	55
748,3	<i>a</i> ''	62	745,4	54
764,3	<i>a</i> '	42	759,5	53
815,5	<i>a</i> ''	61	828,0	52

S ₀ -Gleichgewichtsgeometrie			S ₀ -Übergangszustand	
ν_{korr} [cm ⁻¹]	$\Gamma_j^{(1)}(l_i'')$	Modennr.	ν_{korr} [cm ⁻¹]	Modennr.
838,4	<i>a''</i>	60	841,1	51
843,0	<i>a'</i>	41	843,4	50
855,2	<i>a'</i>	40	851,7	49
858,5	<i>a''</i>	59	864,0	48
885,5	<i>a''</i>	58	893,7	47
900,3	<i>a''</i>	57	900,0	46
926,1	<i>a''</i>	56	927,2	45
930,7	<i>a''</i>	55	928,6	44
945,0	<i>a''</i>	54	942,1	43
956,8	<i>a''</i>	53	956,9	42
966,2	<i>a'</i>	39	966,1	41
975,1	<i>a'</i>	38	978,1	40
1007	<i>a'</i>	37	1010	39
1019	<i>a'</i>	36	1022	38
1070	<i>a'</i>	35	1064	37
1082	<i>a'</i>	34	1083	36
1110	<i>a''</i>	52	1110	35
1136	<i>a'</i>	33	1141	34
1142	<i>a'</i>	32	1147	33
1151	<i>a'</i>	31	1147	32
1169	<i>a'</i>	30	1166	31
1178	<i>a'</i>	29	1177	30
1183	<i>a'</i>	28	1190	29
1231	<i>a'</i>	27	1223	28
1259	<i>a'</i>	26	1274	27
1291	<i>a'</i>	25	1277	26
1306	<i>a'</i>	24	1292	25
1320	<i>a'</i>	23	1310	24
1343	<i>a'</i>	22	1340	23
1397	<i>a'</i>	21	1411	22
1431	<i>a'</i>	20	1430	21
1445	<i>a'</i>	19	1450	20
1446	<i>a'</i>	18	1451	19
1481	<i>a'</i>	17	1482	18
1553	<i>a'</i>	16	1569	17
1569	<i>a'</i>	15	1570	16

S ₀ -Gleichgewichtsgeometrie			S ₀ -Übergangszustand	
ν_{korr} [cm ⁻¹]	$\Gamma_j^{(1)}(l_i'')$	Modennr.	ν_{korr} [cm ⁻¹]	Modennr.
1585	<i>a'</i>	14	1593	15
1594	<i>a'</i>	13	1602	14
1600	<i>a'</i>	12	1612	13
2915	<i>a'</i>	11	2914	12
2944	<i>a''</i>	51	2939	11
3051	<i>a'</i>	10	3053	10
3056	<i>a'</i>	9	3056	9
3058	<i>a'</i>	8	3060	8
3063	<i>a'</i>	7	3062	7
3068	<i>a'</i>	6	3070	6
3075	<i>a'</i>	5	3071	5
3080	<i>a'</i>	4	3077	4
3080	<i>a'</i>	3	3082	3
3086	<i>a'</i>	2	3086	2
3097	<i>a'</i>	1	3094	1

Tabelle B.13: Normalmoden der S₀-Gleichgewichtsgeometrie und des S₀-Übergangszustands von 2-Phenylinden

B.4 Normalmoden angeregter elektronischer Zustände

B.4.1 Normalmoden der S₁-Gleichgewichtsgeometrien von 1-AAQ und 9-HPA

Die mit der CIS/6-31G(d,p)-Methode berechnete S₁-Gleichgewichtsgeometrie von 9-HPA besitzt C_s-Punktgruppensymmetrie. Die S₁-Gleichgewichtsgeometrie von 1-AAQ wurde mit der CIS/6-31G(d)-Methode bestimmt und besitzt C_s-Punktgruppensymmetrie.

$\Gamma_j^{(1)}(l'_i)$ bezeichnet die Symmetrierasse der jeweiligen Normalmode l'_i im S₁-Zustand [254, 255]. Die Spalte „ ν_{korr} “ enthält die mit dem Skalierungsfaktor von 0,8929 korrigierten Frequenzen der Normalmoden. Die Spalte „Mode“ gibt die Nummerierung der Normalmoden nach der Nomenklatur von Mulliken [197] und Herzberg [98] wieder. Alle weiteren, die Symmetriedeskriptoren und deren Typographie betreffenden Konventionen folgen den neuesten IUPAC-Empfehlungen [255].

1-AAQ			9-HPA		
ν_{korr}	$\Gamma_j^{(1)}(l'_i)$	Mode	ν_{korr}	$\Gamma_j^{(1)}(l'_i)$	Mode
49,6	<i>a</i> ''	72	89,8	<i>a</i> ''	63
56,2	<i>a</i> ''	71	99,2	<i>a</i> ''	62
128,8	<i>a</i> ''	70	173,5	<i>a</i> ''	61
152,7	<i>a</i> ''	69	194,2	<i>a</i> ''	60
185,1	<i>a</i> ''	68	272,1	<i>a</i> ''	59
211,5	<i>a</i> '	49	314,4	<i>a</i> '	43
236,6	<i>a</i> ''	67	343,0	<i>a</i> ''	58
312,3	<i>a</i> '	48	367,5	<i>a</i> '	42
328,7	<i>a</i> '	47	384,5	<i>a</i> '	41
367,5	<i>a</i> '	46	406,9	<i>a</i> '	40
371,3	<i>a</i> ''	66	438,1	<i>a</i> ''	57
398,5	<i>a</i> '	45	455,9	<i>a</i> '	39
419,4	<i>a</i> ''	65	462,9	<i>a</i> ''	56
441,5	<i>a</i> '	44	511,9	<i>a</i> '	38
451,5	<i>a</i> ''	64	514,3	<i>a</i> ''	55
470,5	<i>a</i> '	43	532,6	<i>a</i> '	37
482,3	<i>a</i> ''	63	598,2	<i>a</i> '	36
522,1	<i>a</i> ''	62	647,2	<i>a</i> ''	54

1-AAQ			9-HPA		
ν_{korr}	$\Gamma_j^{(1)}(l'_i)$	Mode	ν_{korr}	$\Gamma_j^{(1)}(l'_i)$	Mode
530,3	a'	42	662,7	a''	53
572,7	a'	41	688,0	a'	35
612,2	a''	61	702,9	a''	52
637,8	a'	40	709,4	a'	34
666,6	a''	60	743,9	a''	51
667,1	a'	39	756,9	a'	33
691,5	a''	59	782,5	a''	50
739,4	a''	58	809,2	a''	49
753,8	a'	38	825,0	a''	48
768,9	a''	57	856,5	a''	47
778,3	a''	56	906,9	a'	32
793,0	a''	55	925,2	a'	31
837,0	a'	37	933,5	a''	46
860,9	a''	54	942,6	a''	45
879,8	a'	36	961,3	a''	44
895,5	a''	53	1028	a'	30
950,7	a''	52	1069	a'	29
973,9	a'	35	1086	a'	28
994,6	a''	51	1089	a'	27
1011	a'	34	1125	a'	26
1013	a'	33	1160	a'	25
1013	a''	50	1197	a'	24
1078	a'	32	1214	a'	23
1081	a'	31	1226	a'	22
1098	a'	30	1277	a'	21
1142	a'	29	1318	a'	20
1143	a'	28	1368	a'	19
1162	a'	27	1380	a'	18
1208	a'	26	1390	a'	17
1222	a'	25	1419	a'	16
1255	a'	24	1443	a'	15
1303	a'	23	1456	a'	14
1358	a'	22	1513	a'	13
1366	a'	21	1529	a'	12
1414	a'	20	1535	a'	11
1428	a'	19	1559	a'	10

1-AAQ			9-HPA		
$\nu_{\text{kor}}r$	$\Gamma_j^{(1)}(l'_i)$	Mode	$\nu_{\text{kor}}r$	$\Gamma_j^{(1)}(l'_i)$	Mode
1453	a'	18	1630	a'	9
1456	a'	17	2990	a'	8
1490	a'	16	2994	a'	7
1513	a'	15	2998	a'	6
1549	a'	14	3005	a'	5
1587	a'	13	3017	a'	4
1611	a'	12	3022	a'	3
1631	a'	11	3023	a'	2
1679	a'	10	3306	a'	1
3003	a'	9			
3009	a'	8			
3019	a'	7			
3031	a'	6			
3048	a'	5			
3053	a'	4			
3065	a'	3			
3233	a'	2			
3482	a'	1			

Tabelle B.14: Normalmoden im S_1 -Zustand von 1-AAQ und 9-HPA

B.4.2 Normalmoden im S_1 -Zustand und S_2 -Zustand von 1,8-Dihydroxyanthrachinon

Die mit der CIS/6-31G(d,p)-Methode berechneten S_1 - und S_2 -Gleichgewichtsgeometrien von 1,8-DHAQ besitzen C_{2v} -Punktgruppensymmetrie.

$\Gamma_j^{(1)}(l'_i)$ bezeichnet die Symmetrierasse der jeweiligen Normalmode l'_i im S_1 -Zustand [254, 255]. Die Spalte „ ν_{korrr} “ enthält die mit dem Skalierungsfaktor von 0,8929 korrigierten Frequenzen der Normalmoden. Die Spalte „Mode“ gibt die Nummerierung der Normalmoden nach der Nomenklatur von Mulliken [197] und Herzberg [98] wieder. Die Hauptträgheitsachsen beider Zustände wurden dem Vorschlag Mullikens [197] folgend gewählt. Alle weiteren, die Symmetriedeskriptoren und deren Typographie betreffenden Konventionen folgen den neuesten IUPAC-Empfehlungen [255].

1,8-DHAQ: S_1 (B_2)			1,8-DHAQ: S_2 (A_2)		
ν_{korrr}	$\Gamma_j^{(1)}(l'_i)$	Mode	ν_{korrr}	$\Gamma_j^{(1)}(l'_i)$	Mode
40,6	b_1	48	46,5	b_1	48
74,4	a_2	35	73,1	a_2	35
98,8	b_1	47	96,0	b_1	47
147,4	b_1	46	158,3	b_1	46
198,8	a_2	34	161,6	b_2	72
201,5	a_1	25	192,9	a_2	34
226,5	b_1	45	202,6	a_1	25
268,8	a_2	33	220,5	b_1	45
300,7	b_2	72	268,8	a_2	33
322,6	a_1	24	321,6	b_2	71
329,4	b_2	71	326,3	a_1	24
338,8	b_1	44	368,2	b_2	70
420,7	a_1	23	388,6	b_1	44
430,2	b_2	70	421,5	a_1	23
461,7	b_2	69	454,4	a_2	32
466,8	b_1	43	456,1	b_2	69
468,2	a_1	22	463,6	a_1	22
472,8	a_2	32	464,1	b_2	68
530,6	b_2	68	480,4	b_1	43
555,1	a_1	21	535,5	a_2	31
591,3	a_2	31	551,1	b_1	42
598,4	a_1	20	556,1	a_1	21
606,5	b_1	42	595,6	a_1	20

1,8-DHAQ: S ₁ (B ₂)			1,8-DHAQ: S ₂ (A ₂)		
ν_{korrr}	$\Gamma_j^{(1)}(l'_i)$	Mode	ν_{korrr}	$\Gamma_j^{(1)}(l'_i)$	Mode
653,2	b_2	67	653,7	b_2	67
654,5	b_1	41	691,5	a_2	30
664,9	a_2	30	708,6	b_2	66
683,5	b_1	40	713,9	b_1	41
711,9	a_2	29	724,1	b_1	40
756,8	a_1	19	741,8	a_1	19
773,8	b_1	39	779,9	b_1	39
781,6	b_2	66	785,5	a_2	29
782,3	b_1	38	833,4	a_2	28
784,0	a_2	28	848,6	b_1	38
874,1	a_2	27	864,5	b_2	65
874,4	b_1	37	897,4	a_2	27
895,8	b_2	65	898,4	b_1	37
946,4	a_1	18	966,0	a_1	18
995,2	b_1	36	975,1	b_1	36
996,8	a_2	26	977,7	a_2	26
1012	b_2	64	995,9	b_2	64
1040	a_1	17	1026	a_1	17
1055	b_2	63	1044	b_2	63
1098	a_1	16	1128	a_1	16
1101	b_2	62	1132	b_2	62
1130	a_1	15	1139	a_1	15
1159	a_1	14	1174	b_2	61
1173	b_2	61	1189	a_1	14
1204	a_1	13	1254	a_1	13
1216	b_2	60	1260	b_2	60
1257	b_2	59	1277	b_2	59
1299	a_1	12	1327	a_1	12
1306	a_1	11	1330	b_2	58
1310	b_2	58	1342	a_1	11
1354	b_2	57	1370	a_1	10
1432	b_2	56	1403	b_2	57
1434	a_1	10	1432	b_2	56
1442	a_1	9	1444	b_2	55
1454	b_2	55	1448	a_1	9
1480	a_1	8	1504	a_1	8

1,8-DHAQ: S ₁ (B ₂)			1,8-DHAQ: S ₂ (A ₂)		
ν_{korrr}	$\Gamma_j^{(1)}(l'_i)$	Mode	ν_{korrr}	$\Gamma_j^{(1)}(l'_i)$	Mode
1564	a_1	7	1511	b_2	54
1566	b_2	54	1557	a_1	7
1589	b_2	53	1559	b_2	53
1599	a_1	6	1586	a_1	6
1642	a_1	5	1686	a_1	5
2996	b_2	52	3003	b_2	52
2996	a_1	4	3004	a_1	4
3028	a_1	3	3028	b_2	51
3028	b_2	51	3029	a_1	3
3032	b_2	50	3042	b_2	50
3032	a_1	2	3043	a_1	2
3520	b_2	49	3154	b_2	49
3533	a_1	1	3237	a_1	1

Tabelle B.15: Normalmoden im S₁- und S₂-Zustand von 1,8-DHAQ

B.4.3 Normalmoden der S₁-Gleichgewichtsgeometrie und des S₁-Übergangszustands von 2-Phenylinden

Die mit der CIS/6-31G(d)-Methode berechnete S₁-Gleichgewichtsgeometrie von 2-Phenylinden besitzt C_s-Punktgruppensymmetrie. $\Gamma_j^{(1)}(l'_i)$ bezeichnet die Symmetrierasse der jeweiligen Normalmode l'_i im S₁-Zustand [254, 255]. Die Spalte „ ν_{korr} “ enthält die mit dem Skalierungsfaktor von 0,8929 korrigierten Frequenzen der Normalmoden. Die Spalte „Modennr.“ gibt die Nummerierung der Normalmoden nach der Nomenklatur von Mulliken [197] und Herzberg [98] wieder. Alle weiteren, die Symmetriedeskriptoren betreffenden Notationen folgen den neuesten IUPAC Empfehlungen [255].

S ₁ -Gleichgewichtsgeometrie			S ₁ -Übergangszustand	
ν_{korr} [cm ⁻¹]	$\Gamma_j^{(1)}(l'_i)$	Modennr.	ν_{korr} [cm ⁻¹]	Modennr.
37,8	a''	75	i85,8	75
68,0	a''	74	26,1	74
108,6	a'	50	72,0	73
126,2	a''	73	113,7	72
192,2	a''	72	180,4	71
239,9	a''	71	242,0	70
267,9	a'	49	253,8	69
307,9	a'	48	258,9	68
359,5	a''	70	386,7	67
403,7	a''	69	397,7	66
411,7	a''	68	401,0	65
477,1	a'	47	433,7	64
482,1	a''	67	512,6	63
524,5	a''	66	529,0	62
535,9	a'	46	538,7	61
556,1	a'	45	545,3	50
593,2	a'	44	606,7	59
632,7	a'	43	637,3	58
644,7	a''	65	672,8	57
678,2	a''	64	695,2	56
715,7	a''	63	705,1	55
723,4	a'	42	719,2	54
744,8	a''	62	761,1	53
775,3	a''	61	790,0	52

S ₁ -Gleichgewichtsgeometrie			S ₁ -Übergangszustand	
ν_{korrr} [cm ⁻¹]	$\Gamma_j^{(1)}(l'_i)$	Modennr.	ν_{korrr} [cm ⁻¹]	Modennr.
787,2	<i>a''</i>	60	807,7	51
800,8	<i>a'</i>	41	835,9	50
840,1	<i>a''</i>	59	836,1	49
846,9	<i>a'</i>	40	853,4	48
861,1	<i>a''</i>	58	924,4	47
909,7	<i>a'</i>	39	932,8	46
924,5	<i>a''</i>	57	939,8	45
957,0	<i>a''</i>	56	944,0	44
960,3	<i>a'</i>	38	965,4	43
963,1	<i>a''</i>	55	969,3	42
964,8	<i>a'</i>	37	972,9	41
971,7	<i>a''</i>	54	981,1	40
973,4	<i>a''</i>	53	1003	39
980,4	<i>a'</i>	36	1012	38
1049	<i>a'</i>	35	1053	37
1068	<i>a'</i>	34	1065	36
1095	<i>a'</i>	33	1074	35
1105	<i>a'</i>	32	1088	34
1117	<i>a''</i>	52	1121	33
1128	<i>a'</i>	31	1132	32
1149	<i>a'</i>	30	1159	31
1165	<i>a'</i>	29	1161	30
1178	<i>a'</i>	28	1179	29
1195	<i>a'</i>	27	1191	28
1225	<i>a'</i>	26	1216	27
1241	<i>a'</i>	25	1248	26
1271	<i>a'</i>	24	1293	25
1310	<i>a'</i>	23	1308	24
1322	<i>a'</i>	22	1328	23
1397	<i>a'</i>	21	1397	22
1407	<i>a'</i>	20	1406	21
1411	<i>a'</i>	19	1429	20
1430	<i>a'</i>	18	1457	19
1453	<i>a'</i>	17	1471	18
1499	<i>a'</i>	16	1486	17
1505	<i>a'</i>	15	1497	16

S ₁ -Gleichgewichtsgeometrie			S ₁ -Übergangszustand	
ν_{korr} [cm ⁻¹]	$\Gamma_j^{(1)}(l'_i)$	Modennr.	ν_{korr} [cm ⁻¹]	Modennr.
1508	<i>a'</i>	14	1578	15
1555	<i>a'</i>	13	1586	14
1596	<i>a'</i>	12	1606	13
2760	<i>a'</i>	11	2619	12
2764	<i>a''</i>	51	2808	11
2959	<i>a'</i>	10	2992	10
2961	<i>a'</i>	9	2994	9
2966	<i>a'</i>	8	2999	8
2968	<i>a'</i>	7	3002	7
2980	<i>a'</i>	6	3009	6
2985	<i>a'</i>	5	3014	5
2990	<i>a'</i>	4	3015	4
2995	<i>a'</i>	3	3024	3
2998	<i>a'</i>	2	3026	2
3024	<i>a'</i>	1	3039	1

Tabelle B.16: Normalmoden der S₁-Gleichgewichtsgeometrie und des S₁-Übergangszustands von 2-Phenylinden

Literaturverzeichnis

- [1] J. Troe, *Die Berechenbarkeit der Natur*, in: L. Perlitt [Hg.], *Bursfelder Universitätsreden*, Verlag Göttinger Tageblatt, Göttingen, 1998. **1**
- [2] J. Schroeder, T. Steinel und J. Troe, *J. Phys. Chem. A*, **2002**, *106*, 5510. **3, 81, 83, 84, 85, 89, 90, 92, 106, 107, 113, 125, 127, 128, 129, 132, 134, 213**
- [3] H. Mingareev, Diplomarbeit, Georg-August-Universität Göttingen, **2004**. **3, 57, 85, 92, 121, 124, 131**
- [4] K. Wack, Diplomarbeit, Georg-August-Universität Göttingen, **1992**. **3, 42, 101, 138, 139, 143**
- [5] C. Müller, Diplomarbeit, Georg-August-Universität Göttingen, **2000**. **3, 4, 21, 43, 47, 101, 111, 137, 138, 139, 143, 147, 149, 152, 154**
- [6] A. A. Heikal, J. S. Baskin, L. Bañares und A. H. Zewail, *J. Phys. Chem. A*, **1997**, *101*, 572. **3, 4, 137, 138, 147, 149, 154**
- [7] V. E. Bondybey, R. C. Haddon und J. H. English, *J. Chem. Phys.*, **1984**, *80*, 5432. **5, 186**
- [8] R. Rossetti, R. C. Haddon und L. E. Brus, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, *102*, 6913. **5, 186**
- [9] L. Dunoyer, *Comptes Rendus*, **1911**, *152*, 592. **7**
- [10] L. Dunoyer, *Le Radium*, **1911**, *8*, 142. **7**
- [11] O. Stern, *Les Prix Nobel en 1943*, **1944**. **7**
- [12] O. Stern, *Z. Phys.*, **1920**, *2*, 49. **7**
- [13] O. Stern, *Z. Phys.*, **1920**, *3*, 417. **7**

- [14] H. Schardin, *VDI-Forsch.-Heft*, **1934**, 367. 7
- [15] J. Hartmann und F. Lazarus, *Phil. Mag.*, **1940**, 31, 35. 7
- [16] D. E. Wilcox, A. Weir, J. A. Nicholls und R. Dunlap, *J. Aeronaut. Sci.*, **1957**, 24, 150. 7
- [17] J. A. Adamson, T. C. Nicholls, *J. Aero/Space Sci.*, **1959**, 2, 16. 7, 10
- [18] K. Bier und B. Schmidt, *Z. Angew. Phys.*, **1961**, 13, 493. 7, 10, 25
- [19] L. Prandtl, *Führer durch die Strömungslehre*, 2. Aufl., F. Vieweg & Sohn, Braunschweig, 1944. 7
- [20] E. Mach und P. Salcher, *Sitzungsber. d. Wiener Akad., math.-naturw. Klasse*, **1889**, 98 (IIa), 1303. 7
- [21] H. R. Murphy und D. R. Miller, *Rarefied Gas Dynamics*, **1984**, 14, 743. 8
- [22] H. R. Murphy und D. R. Miller, *J. Phys. Chem.*, **1984**, 88, 4474. 8
- [23] G. Scoles, *Atomic and Molecular Beam Methods*, Bd. 1, 1. Aufl., Oxford Univ. Press, New York, 1988. 8, 10, 16, 18
- [24] A. Kantrowitz und J. Grey, *Rev. Sci. Instrum.*, **1951**, 22, 328. 8
- [25] H. Pauly, *Atom, Molecule and Cluster Beams I*, 1. Aufl., Springer, Berlin, 2000. 8, 18
- [26] G. B. Kistiakowsky und W. P. Slichter, *Rev. Sci. Instrum.*, **1951**, 22, 333. 8
- [27] P. W. Marrone, *Phys. Fluids*, **1967**, 10, 521. 8
- [28] T. Ni-Imi, T. Fujimoto und N. Shimizu, *Rarefied Gas Dynamics*, **1991**, 17, 1482. 8
- [29] H. Kobayashi, T. Nakagawa und M. Nishida, *Rarefied Gas Dynamics*, **1984**, 14, 501. 9
- [30] A. Slenczka, G. Marowsky und M. Vodegel, *Appl. Phys.*, **1988**, B47, 41. 9
- [31] G. Tejeda, B. Maté, J. M. Fernández-Sánchez und S. Montero, *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, 76, 34. 9

- [32] B. Maté, I. A. Graur, T. Elizarova, I. Chirokov, G. Tejada, J. M. Fernández und S. Montero, *J. Fluid. Mech.*, **2001**, 426, 177. 9
- [33] B. Maté, G. Tejada und S. Montero, *J. Chem. Phys.*, **1998**, 108, 2676. 10
- [34] W. Tollmien, „Charakteristikentheorie“, *NACA TM 1242*, **1949**, ins Englische übersetzt von M. L. Mahler. 12
- [35] R. Courant und K. O. Friedrichs, *Supersonic Flow and Shock Waves*, 1. Aufl., Interscience Publishers, Inc., New York, 1948. 12
- [36] E. R. C. Miles, *Supersonic Aerodynamics: A Theoretical Introduction*, 1. Aufl., McGraw-Hill, New York, 1950. 12
- [37] A. B. Cambel und B. H. Jennings, *Gas Dynamics*, 1. Aufl., McGraw-Hill, New York, 1958. 12
- [38] J. B. Anderson, *AIAA J.*, **1972**, 10, 112. 16
- [39] H. Ashkenas und F. S. Sherman, in: J. H. de Leeuw, *Rarefied Gas Dynamics: Proceedings of the Fourth International Symposium*, Bd. II, 1. Aufl., Academic Press, New York, 1966, S. 84–105. 18
- [40] H. C. W. Beijerinck und N. F. Verster, *Physica*, **1981**, 111 C, 327. 19
- [41] J. B. Anderson und J. B. Fenn, *Phys. Fluids*, **1965**, 8, 780. 19, 20
- [42] E. W. Becker und W. Henkes, *Z. Physik*, **1956**, 146, 320. 20
- [43] W. Demtröder und H.-J. Foth, *Phys. Bl.*, **1987**, 43, 7. 20
- [44] I. F. Silvera und F. Tommasini, *Phys. Rev. Lett.*, **1976**, 37, 136. 21
- [45] G. Luijks, S. Stolte und J. Reuss, *Chem. Phys.*, **1981**, 62, 217. 21
- [46] R. Sedney, *The Method of Characteristics*, in: P. Wegener [Hg.], *Nonequilibrium Flows*, Bd. I, 1. Aufl., Marcel Dekker, New York, 1970, S. 159–221. 21
- [47] J. L. Palmer und R. K. Hanson, *AIAA J.*, **1998**, 36, 193. 21
- [48] P. K. Sharma, W. S. Young, W. E. Rodgers und E. L. Knuth, *Chem. Phys.*, **1975**, 62, 341. 21

- [49] P. N. Bajaj und P. K. Chakraborti, *Chem. Phys.*, **1986**, *104*, 41. **21**
- [50] R. J. Gallagher und J. B. Fenn, *J. Chem. Phys.*, **1974**, *60*, 3487. **22**
- [51] C. G. M. Quah, *Chem. Phys. Lett.*, **1979**, *63*, 141. **22**
- [52] S. Yamazaki, M. Taki und Y. Fujitani, *J. Chem. Phys.*, **1981**, *74*, 4476. **23**
- [53] S. P. Venkateshan, S. B. Ryali und J. B. Fenn, *J. Chem. Phys.*, **1982**, *77*, 2599. **23**
- [54] T. E. Gough und R. E. Miller, *J. Chem. Phys.*, **1983**, *78*, 4486. **23**
- [55] A. Amirav, U. Even und J. Jortner, *Chem. Phys.*, **1980**, *51*, 31. **23, 24**
- [56] N. Abuaf, J. B. Anderson, R. P. Andres, J. B. Fenn und D. R. Miller, *Rarefied Gas Dynamics*, **1967**, *5*, 1317. **24**
- [57] R. A. Larsen, S. K. Neoh und D. R. Herschbach, *Rev. Sci. Instrum.*, **1974**, *45*, 1511. **24**
- [58] P. S. H. Fitch, L. Wharton und D. H. Levy, *J. Chem. Phys.*, **1978**, *69*, 3424. **24**
- [59] W. Demtröder, *Laserspektroskopie*, 3. Aufl., Springer, Berlin, 1993. **24, 47**
- [60] R. E. Smalley, B. L. Ramakrishna, D. H. Levy und L. Wharton, *J. Chem. Phys.*, **1974**, *61*, 4363. **25**
- [61] R. E. Smalley, L. Wharton und D. H. Levy, *J. Chem. Phys.*, **1975**, *63*, 4977. **25**
- [62] W. Demtröder, F. Paech und R. Schmiedl, *Chem. Phys. Lett.*, **1974**, *26*, 381. **25**
- [63] J. M. Hollas, *Moderne Methoden in der Spektroskopie*, 1. Aufl., F. Vieweg & Sohn, Braunschweig, 1995. **26**
- [64] F. P. Salgado, J. Herbich, A. G. M. Kunst und R. P. H. Rettschnick, *J. Phys. Chem. A*, **1999**, *103*, 3184. **27**
- [65] W. Majewski, *Optics. Comm.*, **1983**, *45*, 201. **28**
- [66] W. Majewski und W. L. Meerts, *J. Mol. Spectrosc.*, **1984**, *104*, 271. **28**

- [67] W. A. Majewski, D. F. Plusquellic und D. W. Pratt, *J. Chem. Phys.*, **1989**, *90*, 1362. [28](#)
- [68] B. B. Champagne, J. F. Pfanstiel, D. W. Plusquellic, D. F. Pratt, W. M. van Herpen und W. L. Meerts, *J. Phys. Chem.*, **1990**, *94*, 6. [28](#), [98](#), [101](#), [103](#), [109](#)
- [69] J. Yguerabide, *Meth. Enzymol.*, **1972**, *26*, 498. [29](#), [31](#)
- [70] D. V. O'Connor und D. Phillips, *Time-correlated Single Photon Counting*, Academic Press, London, 1984. [29](#), [31](#), [73](#), [74](#)
- [71] P. D. Coates, *J. Phys. E. Ser. 2*, **1968**, *1*, 878. [29](#)
- [72] L. M. Bollinger und G. E. Thomas, *Rev. Sci. Instrum.*, **1961**, *32*, 1044. [29](#)
- [73] J. A. Syage, W. R. Lambert, P. M. Felker und A. H. Zewail, *Chem. Phys. Lett.*, **1982**, *88*, 266. [30](#), [89](#), [101](#)
- [74] P. R. Bevington, *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences*, 1. Aufl., McGraw-Hill, New York, 1969. [30](#)
- [75] M. Köllner und J. Wolfrum, *Chem. Phys. Lett.*, **1992**, *200*, 199. [30](#)
- [76] G. A. Morton, *Appl. Opt.*, **1968**, *7*, 1. [30](#)
- [77] P. M. Felker, *J. Phys. Chem.*, **1992**, *96*, 7844. [30](#), [33](#)
- [78] H. Gugger und G. Calzaferri, *J. Photochem.*, **1980**, *13*, 295. [30](#)
- [79] G. M. Hieftje, G. R. Haugen und J. M. Ramsey, *Appl. Phys. Lett.*, **1977**, *30*, 463. [30](#)
- [80] A. M. North und I. Soutar, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, **1972**, *68*, 1101. [31](#)
- [81] M. Hirsch und D. Mahr, *Optics Comm.*, **1975**, *13*, 96. [31](#)
- [82] T. Steinel, Dissertation, Georg-August-Universität Göttingen, **2000**. [31](#)
- [83] G. R. Haugen und J. E. Lytle, *Anal. Chem.*, **1981**, *53*, 1554. [31](#)
- [84] L. E. Cramer und K. G. Spears, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, *100*, 221. [31](#)

- [85] C. Lienau, Dissertation, Georg-August-Universität Göttingen, **1991**. [31](#), [32](#), [74](#), [81](#), [82](#), [83](#), [84](#), [101](#), [102](#), [103](#), [108](#), [110](#), [124](#), [126](#), [138](#), [143](#)
- [86] D. W. Marquardt, *J. Soc. Ind. Appl. Math. (SIAM J)*, **1963**, *11*, 431. [31](#)
- [87] J.-G. Reich, *C curve fitting and modelling for scientists and engineers*, McGraw Hill, New York, 1992. [31](#)
- [88] J. S. Baskin und A. H. Zewail, *J. Phys. Chem.*, **1989**, *93*, 5701. [33](#), [36](#), [38](#), [101](#), [138](#)
- [89] P. M. Felker und A. H. Zewail, *J. Chem. Phys.*, **1987**, *86*, 2460. [33](#), [39](#), [40](#), [41](#), [138](#)
- [90] J. S. Baskin, P. M. Felker und A. H. Zewail, *J. Chem. Phys.*, **1987**, *86*, 2483. [33](#), [41](#)
- [91] M. J. Côté, J. F. Kauffman, P. G. Smith und J. D. McDonald, *J. Chem. Phys.*, **1989**, *90*, 2864. [33](#)
- [92] J. F. Kauffman, M. J. Côté, P. G. Smith und J. D. McDonald, *J. Chem. Phys.*, **1989**, *90*, 2874. [33](#)
- [93] T. C. Corcoran, L. L. Connell, G. V. Hartland, P. W. Joireman, R. A. Hertz und P. M. Felker, *Chem. Phys. Lett.*, **1990**, *170*, 139. [33](#)
- [94] N. F. Scherer, L. Khundkar, T. Rose und A. H. Zewail, *J. Phys. Chem.*, **1987**, *91*, 6478. [33](#)
- [95] P. M. Felker, J. S. Baskin und A. H. Zewail, *J. Phys. Chem.*, **1986**, *90*, 724. [33](#), [36](#), [40](#), [41](#), [138](#)
- [96] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Bd. II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules, Van Nostrand, New York, 1945. [36](#), [37](#), [107](#), [222](#)
- [97] S. R. Polo, *Can. J. Phys.*, **1957**, *35*, 880. [37](#), [161](#)
- [98] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Bd. III. Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules, Van Nostrand, New York, 1966. [39](#), [87](#), [107](#), [108](#), [161](#), [222](#), [226](#), [229](#), [232](#), [235](#)
- [99] M. P. Silverman, S. Haroche und M. Gross, *Phys. Rev. A*, **1978**, *18*, 1507. [41](#)

- [100] M. P. Silverman, S. Haroche und M. Gross, *Phys. Rev. A*, **1978**, *18*, 1517. [41](#)
- [101] D. Ernst, Dissertation, Georg-August-Universität Göttingen, **1999**. [43](#), [66](#), [70](#), [71](#)
- [102] F. K. Kneubühl und M. W. Sigrist, *Laser*, 4. Aufl., Teubner, Stuttgart, 1995. [44](#), [50](#)
- [103] K. Wack, Dissertation, Georg-August-Universität Göttingen, **1996**. [45](#), [68](#)
- [104] R. B. Green, R. A. Keller, G. G. Luther, P. K. Schenck und J. C. Travis, *Appl. Phys. Lett.*, **1976**, *29*, 727. [45](#)
- [105] D. S. King, P. K. Schenck, K. C. Smyth und J. C. Travis, *Appl. Opt.*, **1977**, *16*, 2617. [45](#)
- [106] D. S. King und P. K. Schenck, *Laser Focus*, **1978**, *100*, 51. [45](#)
- [107] J. E. M. Goldsmith und J. E. Lawler, *Contemp. Physics*, **1981**, *22*, 235. [45](#)
- [108] CRC, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 65th edition, CRC Press Inc., Boca Raton, Florida, 1985. [45](#), [46](#)
- [109] R. A. Keller, R. Engleman und B. A. Palmer, *Appl. Opt.*, **1980**, *19*, 836. [45](#)
- [110] B. R. Reddy, P. Venkateswarlu und M. C. George, *Optics Comm.*, **1990**, *75*, 267. [45](#), [46](#)
- [111] X. Zhu, A. H. Nur und P. Misra, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **1994**, *52*, 167. [46](#)
- [112] K. C. Smyth und P. K. Schenck, *Chem. Phys. Lett.*, **1978**, *55*, 466. [46](#)
- [113] B. R. Reddy, P. Venkateswarlu und M. C. George, *Optics Comm.*, **1989**, *73*, 117. [46](#)
- [114] C. Gerthsen und H. Vogel, *Physik*, 17. Aufl., Springer, Berlin, 1993. [47](#)
- [115] E. P. Ippen und C. V. Shank, *Techniques for Measurement*, in: S. L. Shapiro, *Topics in Applied Physics: Ultrashort Light Pulses – Picosecond Techniques and Applications*, Bd. 18, 1. Aufl., Springer, Berlin, 1977, S. 83–122. [47](#), [56](#)

- [116] W. Lauterborn und T. Kurz, *Coherent Optics: Fundamentals and Applications*, 2. Aufl., Springer, Berlin, 2003. 47, 62
- [117] D. B. McDonald, D. Waldeck und G. R. Fleming, *Optics Comm.*, **1980**, 34, 127. 47, 61
- [118] D. B. McDonald, J. L. Rossel und G. R. Fleming, *IEEE J. Quantum Electron.*, **1981**, QE-17, 1134. 47, 56, 61, 62, 63
- [119] G. J. Blanchard und M. J. Wirth, *Optics Comm.*, **1985**, 53, 394. 47, 61, 62, 63
- [120] E. Hecht, *Optik*, 1. Aufl., Addison-Wesley, Bonn, 1989. 50
- [121] J. M. Yarborough, *Appl. Phys. Lett.*, **1974**, 24, 629. 53
- [122] P. K. Runge und R. Rosenberg, *IEEE J. Quantum Electron.*, **1972**, QE-8, 910. 53
- [123] R. Pappalardo, H. Samelson und A. Lempicki, *Appl. Phys. Lett.*, **1970**, 16, 267. 53
- [124] D. M. Guthals und J. W. Nibler, *Optics Comm.*, **1979**, 29, 322. 54
- [125] Exciton, Inc., Dayton, Ohio 45437, *Laser Wavelength Chart*. 54
- [126] A. A. Michelson und E. W. Morley, *Phil. Mag.*, **1887**, 24, 449. 56
- [127] M. Maier, W. Kaiser und J. A. Giordmaine, *Phys. Rev. Lett.*, **1966**, 17, 1275. 56
- [128] H. A. Pike und M. Hercher, *J. Appl. Phys.*, **1970**, 41, 4562. 56, 60, 62
- [129] M. Born und E. Wolf, *Principles of Optics: Electromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction of Light*, 1. Aufl., Pergamon Press, London, 1959. 60
- [130] D. P. Millar und A. H. Zewail, *Chem. Phys.*, **1982**, 72, 381. 61, 62
- [131] Y. Jiang, S. A. Hambir und G. J. Blanchard, *Optics Comm.*, **1993**, 99, 216. 61, 62, 63
- [132] H. G. Zachmann, *Mathematik für Chemiker*, 5. Aufl., VCH, Weinheim, 1994. 62

- [133] R. Nörenberg, Dissertation, Georg-August-Universität Göttingen, **1996**, 70
- [134] I. Yamazaki, N. Tamai, H. Kume, H. Tsuchiya und K. Oba, *Rev. Sci. Instrum.*, **1985**, 56, 1187. 71
- [135] H. Kume, K. Koyama, K. Nakatsugawa, S. Suzuki und D. Fatlowitz, *Appl. Opt.*, **1988**, 27, 1170. 71
- [136] S. Cova, M. Ghioni, F. Zappa und A. Lacaita, *Rev. Sci. Instrum.*, **1993**, 64, 118. 72
- [137] J. Saltiel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 89, 1036. 81, 86
- [138] G. Orlandi und W. Siebrand, *Chem. Phys. Lett.*, **1975**, 30, 352. 81, 87, 88
- [139] J. Troe, *Chem. Phys. Lett.*, **1985**, 114, 241. 81, 91, 92, 126, 131
- [140] P. M. Felker und H. Zewail, *J. Phys. Chem.*, **1985**, 89, 5402. 81, 82, 83, 89, 90, 91, 129, 131
- [141] W.-Y. Chiang und J. Laane, *J. Chem. Phys.*, **1994**, 100, 8755. 81, 84, 101, 102, 103, 106, 108, 111, 112, 137
- [142] A. Meyer, J. Schroeder und J. Troe, *J. Phys. Chem. A*, **1999**, 103, 10 528. 81
- [143] W.-G. Han, T. Lovell, T. Liu und L. Noodleman, *Chem. Phys. Phys. Chem.*, **2002**, 3, 167. 81, 88, 89
- [144] D. M. Leitner, B. Levine, J. Quenneville, T. J. Martínez und P. G. Wolynes, *J. Phys. Chem. A*, **2003**, 107, 10 706. 81, 86, 87, 92, 133
- [145] A. Warshel, *J. Chem. Phys.*, **1975**, 62, 214. 82, 89, 90, 91, 92, 101, 112
- [146] S. Nordholm, *Chem. Phys.*, **1989**, 137, 109. 82
- [147] F. Negri und G. Orlandi, *J. Phys. Chem.*, **1991**, 95, 748. 82, 88, 91, 132, 133
- [148] G. Gershinsky und E. Pollak, *J. Chem. Phys.*, **1997**, 107, 812. 82
- [149] S. H. Courtney, M. W. Balk, L. A. Philips, S. P. Webb, D. Yang, D. H. Levy und G. R. Fleming, *J. Chem. Phys.*, **1988**, 89, 6697. 82, 83, 89, 114, 125, 131

- [150] T. S. Zwier, M. E. Carrasquillo und D. H. Levy, *J. Chem. Phys.*, **1983**, 78, 5493. [84](#), [89](#), [102](#), [103](#), [108](#), [110](#), [121](#)
- [151] J. A. Syage, P. M. Felker und A. H. Zewail, *J. Chem. Phys.*, **1984**, 81, 4685. [84](#), [101](#), [102](#), [103](#), [108](#), [109](#), [111](#), [112](#)
- [152] L. H. Spangler, R. van Zee und T. S. Zwier, *J. Phys. Chem.*, **1987**, 91, 2782. [84](#), [101](#), [102](#), [103](#), [108](#), [109](#), [110](#), [112](#)
- [153] T. Urano, H. Hamaguchi, M. Tasumi, K. Yamanouchi, S. Tsuchiya und T. L. Gustafson, *J. Chem. Phys.*, **1989**, 91, 3884. [84](#), [101](#), [102](#), [108](#), [112](#), [114](#), [115](#)
- [154] J. Schroeder, D. Schwarzer, J. Troe und F. Voß, *J. Chem. Phys.*, **1990**, 93, 2393. [85](#), [132](#), [135](#)
- [155] R. Störmer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1909**, 42, 4865. [86](#)
- [156] G. N. Lewis, T. T. Magel und D. Lipkin, *J. Am. Chem. Soc.*, **1940**, 62, 2973. [86](#)
- [157] T. Förster, *Z. Elektrochem.*, **1952**, 56, 716. [86](#)
- [158] R. H. Dyck und D. S. McClure, *J. Chem. Phys.*, **1962**, 36, 2326. [86](#)
- [159] P. Borrell und H. H. Greenwood, *Proc. Roy. Soc. London*, **1967**, 298 A, 453. [86](#)
- [160] D. Gegiou, K. A. Muszkat und E. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 90, 12. [86](#)
- [161] G. Olbrich, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **1982**, 86, 209. [86](#), [113](#)
- [162] J. Troe und K.-M. Weitzel, *J. Chem. Phys.*, **1988**, 88, 7030. [86](#), [91](#), [101](#)
- [163] V. Molina, M. Merchán und B. O. Roos, *J. Phys. Chem. A*, **1997**, 101, 3478. [86](#), [113](#)
- [164] J. Quenneville und T. J. Martínez, *J. Phys. Chem. A*, **2003**, 107, 829. [86](#), [87](#)
- [165] R. Improta, F. Santoro, C. Dietl, E. Papastathopoulos und G. Gerber, *Chem. Phys. Lett.*, **2004**, 387, 509. [86](#), [113](#)

- [166] L. Gagliardi, G. Orlandi, V. Molina, P.-A. Malmqvist und B. Roos, **2002**, *106*, 7355. [86](#), [89](#), [113](#)
- [167] J. von Neumann und E. Wigner, *Physik. Z.*, **1929**, *30*, 467. [87](#)
- [168] C. Zener, *Proc. Roy. Soc. London*, **1932**, *137A*, 696. [87](#), [90](#)
- [169] E. Teller, *J. Phys. Chem.*, **1937**, *41*, 109. [87](#)
- [170] K. Razi Naqvi und W. B. Brown, *J. Quant. Chem.*, **1972**, *VI*, 271. [87](#)
- [171] P. Tavan und K. Schulten, *Chem. Phys. Lett.*, **1978**, *56*, 200. [88](#)
- [172] G. Orlandi, P. Palmieri und G. Poggi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, *101*, 3492. [88](#)
- [173] F. Negri, G. Orlandi und F. Zerbetto, *J. Phys. Chem.*, **1989**, *93*, 5124. [88](#), [89](#), [106](#), [112](#)
- [174] G. Baranović, Z. Meić und A. H. Maulitz, *Spectrochimica Acta Part A*, **1998**, *54*, 1017. [89](#), [101](#)
- [175] F. Negri und G. Orlandi, *J. Raman Spectrosc.*, **1998**, *29*, 501. [89](#)
- [176] H. Watanabe, Y. A. Okamoto, K. Furuya, A. Sakamoto und M. Tasumi, *J. Chem. Phys.*, **2002**, *106 A*, 3318. [89](#), [106](#), [111](#), [112](#)
- [177] A. Amirav und J. Jortner, *Chem. Phys. Lett.*, **1983**, *95*, 295. [89](#), [121](#)
- [178] T. Majors, U. Even und J. Jortner, *J. Chem. Phys.*, **1984**, *81*, 2330. [89](#)
- [179] R. Daum, T. Hansson, R. Nörenberg, D. Schwarzer und J. Schroeder, *Chem. Phys. Lett.*, **1995**, *246*, 607. [89](#)
- [180] A. Amirav, M. Sonnenschein und J. Jortner, *Chem. Phys.*, **1986**, *102*, 305. [89](#)
- [181] O. K. Rice und H. C. Ramsperger, *J. Am. Chem. Soc.*, **1927**, *49*, 1617. [89](#)
- [182] L. S. Kassel, *J. Phys. Chem.*, **1928**, *32*, 225. [89](#)
- [183] L. R. Khundkar, R. A. Marcus und A. H. Zewail, *J. Phys. Chem.*, **1983**, *87*, 2473. [90](#)
- [184] L. D. Landau, *Phys. Z. Sowjetunion*, **1932**, *2*, 46. [90](#)

- [185] E. G. C. Stückelberg, *Helv. Phys. Acta*, **1932**, 5, 369. 90
- [186] R. G. Gilbert und S. C. Smith, *Theory of Unimolecular and Recombination Reactions*, Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1990. 93, 95
- [187] P. Ehrenfest und T. Ehrenfest, *Begriffliche Grundlagen der statistischen Auffassung in der Mechanik*, in: Encyklopädie d. mathematischen Wissenschaften IV 2, II, Heft 6, B. G. Teubner, Leipzig, 1912. 93
- [188] T. Urano, M. Maegawa, K. Yamanouchi und S. Tsuchiya, *J. Phys. Chem.*, **1989**, 93, 3459. 101, 102, 108
- [189] A. B. Myers, M. O. Trulson und R. A. Mathies, *J. Chem. Phys.*, **1985**, 83, 5000. 101
- [190] M. Traetteberg und E. B. Frantsen, *J. Mol. Struct.*, **1975**, 26, 69. 101
- [191] A. Bree und M. Edelson, *Chem. Phys.*, **1980**, 51, 77. 101
- [192] T. Suzuki, N. Mikami und M. Ito, *J. Phys. Chem.*, **1986**, 90, 6431. 101, 110, 112
- [193] B. Mannfors, *J. Mol. Struct.*, **1991**, 263, 207. 101
- [194] T. L. Gustafson, D. M. Roberts und D. A. Chernoff, *J. Chem. Phys.*, **1984**, 81, 3438. 106
- [195] H. Hamaguchi, T. Urano und M. Tasumi, *Chem. Phys. Lett.*, **1984**, 106, 153. 106
- [196] G. Herzberg und E. Teller, *Z. phys. Chem.*, **1933**, 21 B, 410. 107, 161
- [197] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, **1955**, 23, 1997. 107, 205, 222, 223, 226, 229, 232, 235
- [198] C. A. Taatjes, W. B. Bosma und T. S. Zwier, *Chem. Phys. Lett.*, **1986**, 128, 127. 108
- [199] W. E. Sinclair, H. Yu, D. Phillips und J. M. Hollas, *J. Chem. Phys.*, **1997**, 106, 5797. 109
- [200] D. W. Werst, W. R. Gentry und P. F. Barbara, *J. Phys. Chem.*, **1985**, 89, 729. 109

- [201] C. Monte, A. Roggan, A. Subaric-Leitis, W. Rettig und P. Zimmermann, *J. Chem. Phys.*, **1993**, *98*, 2580. [109](#)
- [202] L. H. Spangler, R. D. van Zee, S. C. Blankespoor und T. S. Zwier, *J. Phys. Chem.*, **1987**, *91*, 6077. [109](#)
- [203] F. Duschinsky, *Acta Physicochim. U.R.S.S.*, **1937**, *7* (4), 551. [109](#)
- [204] B. W. Keelan und A. H. Zewail, *J. Phys. Chem.*, **1985**, *89*, 4939. [113](#)
- [205] F. Lahmani, A. Tramer und C. Tric, *J. Chem. Phys.*, **1974**, *60*, 4431. [124](#)
- [206] T. Beyer und D. F. Swinehart, *Comm. Assoc. Comput. Machines*, **1973**, *16*, 379. [126](#)
- [207] C. Gehrke, J. Schroeder, D. Schwarzer, J. Troe und F. Voß, *J. Chem. Phys.*, **1990**, *92*, 4805. [132](#), [135](#)
- [208] T. Carrington und W. H. Miller, *J. Chem. Phys.*, **1984**, *81*, 3942. [134](#)
- [209] T. Carrington und W. H. Miller, *J. Chem. Phys.*, **1986**, *84*, 4364. [134](#), [183](#)
- [210] T. Taketsugu und M. S. Gordon, *J. Chem. Phys.*, **1995**, *103*, 10 042. [134](#)
- [211] T. Taketsugu und M. S. Gordon, *J. Chem. Phys.*, **1996**, *104*, 2834. [134](#)
- [212] J. M. Hollas und T. Ridley, *Chem. Phys. Lett.*, **1980**, *75*, 94. [137](#)
- [213] K. Okuyama, T. Hasegawa, M. Ito und N. Mikami, *J. Phys. Chem.*, **1984**, *88*, 1711. [137](#)
- [214] F. Weirich, Diplomarbeit, Georg-August-Universität Göttingen, **2001**. [138](#), [149](#)
- [215] L. Bañares, A. A. Heikal und A. H. Zewail, *J. Phys. Chem.*, **1992**, *96*, 4127. [138](#)
- [216] G. B. Dutt, W. Konitsky und D. H. Waldeck, *Chem. Phys. Lett.*, **1995**, *245*, 437. [138](#)
- [217] J. Qian, S. L. Schultz und J. M. Jean, *Chem. Phys. Lett.*, **1995**, *233*, 9. [138](#)
- [218] J. D. Lewis, T. B. Malloy Jr., T. H. Chao und J. Laane, *J. Mol. Struct.*, **1972**, *12*, 427. [143](#), [144](#)

- [219] K. S. Pitzer und W. D. Gwinn, *J. Chem. Phys.*, **1942**, *10*, 428. 146
- [220] C. Peng und H. B. Schlegel, *Israel J. Chem.*, **1994**, *33*, 449. 152, 211, 220
- [221] C. Peng, P. Y. Ayala, H. B. Schlegel und M. J. Frisch, *J. Comp. Chem.*, **1996**, *17*, 49. 152, 211, 220
- [222] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, 1. Aufl., John Wiley & Sons, New York, 1999. 152, 211, 220
- [223] C. L. Perrin und J. B. Nielson, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **1997**, *48*, 511. 155
- [224] H. Falk, *Angew. Chem.*, **1999**, *111*, 3306. 155
- [225] J. Jethwa, D. Ouw, K. Winkler, N. Hartmann und P. Vöhringer, *Z. Phys. Chem.*, **2000**, *10*, 1367. 156
- [226] G. Smulevich, *J. Chem. Phys.*, **1985**, *82*, 14. 156
- [227] G. Smulevich und M. P. Marzocchi, *Chem. Phys.*, **1986**, *105*, 159. 156
- [228] G. Smulevich, P. Foggi, A. Feis und M. P. Marzocchi, *J. Chem. Phys.*, **1987**, *87*, 5664. 156
- [229] G. D. Gillispie, N. Balakrishnan und M. Vangsness, *Chem. Phys.*, **1989**, *136*, 259. 156, 159, 160, 161, 163, 165
- [230] M. P. Marzocchi, A. R. Mantini, M. Casu und G. Smulevich, *J. Chem. Phys.*, **1998**, *108*, 534. 156
- [231] E. R. Lippincott und R. Schroeder, *J. Chem. Phys.*, **1955**, *23*, 1099. 156
- [232] R. Schroeder und E. R. Lippincott, *J. Phys. Chem.*, **1957**, *61*, 921. 156
- [233] M. Klöppel-Riech, Dissertation, Georg-August-Universität Göttingen, **2000**. 165
- [234] A. L. Sobolewski und W. Domcke, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1999**, *1*, 3065. 166, 167
- [235] M. L. Ferreira und J. Rodríguez-Otero, *J. Mol. Struct.*, **2001**, *542*, 63. 166
- [236] E. M. Fluder und J. R. de la Vega, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, *100*, 5265. 167, 182, 184, 185

- [237] N. Balakrishnan und G. D. Gillispie, *J. Phys. Chem.*, **1989**, *93*, 2337. 170, 171, 175
- [238] R. Englman und J. Jortner, *Mol. Phys.*, **1970**, *18*, 145. 174
- [239] T. P. Carter, M. H. Van Benthem und G. D. Gillispie, *J. Phys. Chem.*, **1983**, *87*, 1891. 175
- [240] H. Mori, J. Furusawa und H. Sekiya, *Bull. Polish Acad. Sci.*, **2002**, *50*, 451. 179, 180, 183, 187
- [241] A. Fernández-Ramos, Z. Smedarchina, M. Z. Zgierski und W. Siebrand, *J. Chem. Phys.*, **1998**, *109*, 1004. 182
- [242] K. Fukui, *J. Phys. Chem.*, **1970**, *74*, 4161. 182
- [243] N. Shida, P. F. Barbara und J. E. Almlöf, *J. Chem. Phys.*, **1989**, *91*, 4061. 183
- [244] H. Mori, H. Sekiya, W. Miyoshi, K. Mogi und Y. Sakai, *J. Chem. Phys.*, **2003**, *119*, 4159. 183
- [245] E. M. Fluder und J. R. de la Vega, *Chem. Phys. Lett.*, **1978**, *59*, 454. 184
- [246] J. D. Swalen und J. A. Ibers, *J. Chem. Phys.*, **1962**, *36*, 1914. 184
- [247] R. L. Somorjai und D. F. Hornig, *J. Chem. Phys.*, **1962**, *36*, 1980. 184
- [248] J. Laane, *Appl. Spectroscopy*, **1970**, *24*, 73. 184, 186
- [249] M. D. Harmony, *Chem. Phys. Lett.*, **1971**, *10*, 337. 184
- [250] T. D. Davis und R. E. Christofferson, *Chem. Phys. Lett.*, **1973**, *20*, 317. 184
- [251] M. C. Flanigan und J. R. de la Vega, *J. Chem. Phys.*, **1974**, *61*, 1882. 184
- [252] R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.*, **1964**, *41*, 2614. 185
- [253] T. Steinel, Unveröffentlichte Ergebnisse. 213, 214
- [254] J. W. Ochterski, *Vibrational Analysis in Gaussian*, Gaussian, Inc., 1999. 222, 226, 229, 232, 235

- [255] C. J. H. Schutte, J. E. Bertie, P. R. Bunker, J. T. Hougen, I. M. Mills, J. K. G. Watson und B. P. Winnewisser, *Pure & Appl. Chem.*, **1997**, *69*, 1641. [222](#), [223](#), [226](#), [229](#), [232](#), [235](#)
- [256] C. J. Brester, *Kristallsymmetrie und Reststrahlen*, Dissertation, Utrecht, **1923**. [222](#)
- [257] C. J. Brester, *Z. Physik*, **1924**, *24*, 324. [222](#)

Abbildungsverzeichnis

1.1	Kontinuierliche Überschallexpansion	8
1.2	Mach-Zahl M und weitere Strömungsgrößen als Funktionen des reduzierten Abstands von der Düsenöffnung	17
1.3	Molekularkinetisches Schema der Überschallexpansion	20
1.4	Prinzip der Fluoreszenzanregungsspektroskopie	25
1.5	Prinzip des Zeitkorrelierten Einphotonenzählens	29
1.6	Simulierte Rotationskohärenzsignale von <i>trans</i> -Stilben	35
1.7	Prinzip der Rotationskohärenzspektroskopie	38
2.1	Altes Pikosekundenlasersystem	44
2.2	Schaltbild des Aufbaus für die optogalvanische Wellenlängenkalibrierung	45
2.3	Optischer Aufbau für das alte Pikosekundenlasersystem	48
2.4	Neues Pikosekundenlasersystem bei Verwendung der Laserfarbstoffe Exalite 400 E, Coumarin 47 und Coumarin 120	51
2.5	Neues Pikosekundenlasersystem bei Verwendung der Laserfarbstoffe Sulforhodamin B und Rhodamin 6G	52
2.6	Leistungskurven der UV-Farbstoffe	54
2.7	Schematischer Aufbau des Autokorrelators dieser Arbeit	57
2.8	Autokorrelationssignale und Anpassungen nach dem „noise burst model“ für Coumarin 47 und Coumarin 120	58
2.9	Autokorrelationssignale und Anpassungen nach dem „noise burst model“ für Sulforhodamin B und Rhodamin 6G	59
2.10	Gaußförmige Anpassung an das Autokorrelationssignal von Rhodamin 6G	64
2.11	Optischer Aufbau des neuen Pikosekundenlasersystems	65
2.12	Optischer Aufbau des Nanosekundenlaser-Experimentes	66
2.13	Schematischer Aufbau der Elektronik bei Aufnahme von FA-Spektren mit den ps-Lasersystemen	68

2.14 Schematischer Aufbau der Elektronik bei Aufnahme von FA-Spektren mit dem ns-Lasersystem	70
2.15 Blockschaltbild des zeitlichen Messablaufs bei Aufnahme von FA-Spektren mit dem ns-Lasersystem	71
2.16 Messelektronik für das Einphotonenzählen und elektronische Signalverarbeitung	72
2.17 Linearitätskurve des Zeit-Amplituden-Wandlers	73
2.18 Typische Gerätefunktion der TCSPC-Apparatur mit dem neuen MCP-Photomultiplier	75
2.19 Gasversorgung und Pumpensystem	76
2.20 Düse und Düsenhalterung	78
2.21 Strukturformeln der verwendeten Chemikalien	79
3.1 Isotopomere von <i>trans</i> -Stilben	83
3.2 Schematisches Potentialdiagramm der Photoisomerisierung von <i>trans</i> -Stilben	88
3.3 Fluoreszenzanregungsspektrum von <i>trans</i> -Stilben	99
3.4 Fluoreszenzanregungsspektrum von <i>trans</i> -Stilben (aufgeteilt) . . .	100
3.5 FA-Spektrum von <i>trans</i> -Stilben: Vergleich des FA-Spektrums dieser Arbeit mit dem FA-Spektrum von Chiang und Laane	106
3.6 Vergleich des FA-Spektrums von 2-Phenylinden aus meiner Diplomarbeit mit dem FA-Spektrum von <i>trans</i> -Stilben von Chiang und Laane	111
3.7 Vergleich des FA-Spektrums von <i>trans</i> -Stilben-d10 dieser Arbeit mit dem FA-Spektrum von Urano	115
3.8 Fluoreszenzanregungsspektrum und Fluoreszenzlebensdauern τ_{fl} von <i>trans</i> -Stilben-d10	116
3.9 Abklingkurve von <i>trans</i> -Stilben-d10 mit monoexponentieller Anpassung: $E_{exc} = 36,9 \text{ cm}^{-1}$, $\tau_{fl} = 2,5975 \text{ ns}$	118
3.10 Abklingkurve von <i>trans</i> -Stilben-d10 mit biexponentieller Anpassung: $E_{exc} = 1684,5 \text{ cm}^{-1}$, $\tau_{fl} = 0,8616 \text{ ns}$	119
3.11 Abklingkurve von <i>trans</i> -Stilben-d10 mit biexponentieller Anpassung: $E_{exc} = 2261,8 \text{ cm}^{-1}$, $\tau_{fl} = 0,3392 \text{ ns}$	120
3.12 Fluoreszenzanregungsspektrum und Fluoreszenzlebensdauern τ_{fl} von <i>trans</i> -Stilben-d12	122
3.13 Komponenten der Anpassung an die Fluoreszenzabklingkurven von <i>trans</i> -Stilben-d12	123

3.14	Gemittelte Geschwindigkeitskonstanten des strahlungslosen Prozesses k_{nr} und aus der Hauptkomponente τ_1 bestimmte Geschwindigkeitskonstanten $k_{nr,1}(E) = \frac{1}{\tau_1(E)} - k_{rad}$ von <i>trans</i> -Stilben-d12	125
3.15	RRKM-Anpassungen an die Geschwindigkeitskonstanten des strahlungslosen Prozesses k_{nr} von <i>trans</i> -Stilben-d10	127
3.16	RRKM-Anpassungen an die Geschwindigkeitskonstanten des strahlungslosen Prozesses k_{nr} von <i>trans</i> -Stilben-d12	128
3.17	Optimierte RRKM-Anpassung an die Hauptkomponente τ_1 der Fluoreszenzabklingkurven von <i>trans</i> -Stilben-d12 unter Verwendung des Frequenzsatzes von Schroeder, Steinel und Troe	129
3.18	Geschwindigkeitskonstanten des strahlungslosen Prozesses k_{nr} aller <i>trans</i> -Stilben-Isotopomere	130
3.19	Reaktionskoordinate im adiabatischen Übergangszustand von <i>trans</i> -Stilben nach Leitner	133
4.1	Rotationskohärenzsignal von 2-Phenylinden bei paralleler Detektionsrichtung	141
4.2	Rotationskohärenzsignal von 2-Phenylinden bei senkrechter Detektionsrichtung	142
4.3	Torsionspotential und Torsionsenergieniveaus von 2-Phenylinden im S_1 -Zustand und im S_0 -Zustand	148
4.4	Die ersten fünf Torsionswellenfunktionen des S_1 -Zustands: <i>gerade</i> Symmetrie, <i>ungerade</i> Symmetrie	150
4.5	Vergleich des simulierten Torsionspotentials des S_1 -Zustands von 2-Phenylinden mit dem mit der CIS/6-31G(d)-Methode berechneten Potential; <i>Ab initio</i> berechnetes Torsionspotential von 2-Phenylinden im S_0 -Zustand (MP2/6-31G)	151
5.1	Schematisches Potentialdiagramm des H-Atomtransfers von 1,8-DHAQ: Asymmetrische Lippincott-Schroeder-Potentiale	157
5.2	Schematisches Potentialdiagramm des H-Atomtransfers von 9-HPA: Symmetrische Doppelminimumspotentiale	158
5.3	Vergleich des FA-Spektrums von 1,8-DHAQ dieser Arbeit mit dem FA-Spektrum von Gillispie	160
5.4	Experimentell bestimmte Rotationskontur des 0_0^0 -Übergangs von 1,8-DHAQ nach Gillispie und simulierte Rotationskonturen dieser Arbeit	163
5.5	Definitionen der Bindungslängen der intramolekularen Wasserstoffbrücke	167

5.6	FA-Spektrum und geschätzte Hauptkomponenten der Anpassungen an die Fluoreszenzabklingkurven von 1,8-DHAQ	168
5.7	<i>Ab initio</i> berechnete Potentialkurven des Wasserstoffatomtransfers in 1,8-DHAQ: S ₁ -Zustand (CIS/6-31G(d,p)), S ₀ -Zustand (B3LYP/6-31G(d,p))	169
5.8	Vergleich des FA-Spektrums von 1-AAQ dieser Arbeit mit dem FA-Spektrum von Balakrishnan	171
5.9	FA-Spektrum und Fluoreszenzlebensdauern $\bar{\tau}_f$ von 1-AAQ	172
5.10	<i>Ab initio</i> berechnete Potentialkurven des Wasserstoffatomtransfers in 1-AAQ: S ₁ -Zustand (CIS/6-31G(d)), S ₀ -Zustand (B3LYP/6-31G(d,p))	173
5.11	Abklingkurve von 1-AAQ mit monoexponentieller Anpassung: $E_{exc} = 1157,7 \text{ cm}^{-1}$, $\bar{\tau}_f = 1,1525 \text{ ns}$	176
5.12	Abklingkurve von 1-AAQ mit biexponentieller Anpassung: $E_{exc} = 939,5 \text{ cm}^{-1}$, $\bar{\tau}_f = 1,2432 \text{ ns}$	177
5.13	Energieabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der Fluoreszenz k_f und Anpassung nach Fermis Goldener Regel	178
5.14	Vergleich des FA-Spektrums von 9-HPA dieser Arbeit mit dem FA-Spektrum von Mori	180
5.15	<i>Ab initio</i> berechnete S ₀ -Potentialkurven des Wasserstoffatomtransfers in 9-HPA	181
5.16	<i>Ab initio</i> berechnete S ₁ -Potentialkurven des Wasserstoffatomtransfers in 9-HPA	183
B.1	Atomnummern von <i>trans</i> -Stilben-d10 im S ₀ -Zustand	203
B.2	Atomnummern, Trägheitsachsen und Koordinatensystem von 1,8-DHAQ im S ₀ -Zustand	205
B.3	Atomnummern, Trägheitsachsen und Koordinatensystem von 1-AAQ im S ₀ -Zustand	207
B.4	Atomnummern, Trägheitsachsen und Koordinatensystem von 9-HPA im S ₀ -Zustand	209
B.5	Atomnummern und Geometrie des S ₀ -Übergangszustands von 2-Phenylyliden	211
B.6	Atomnummern von <i>trans</i> -Stilben-d10 im S ₁ -Zustand	213
B.7	Atomnummern von 1,8-DHAQ im S ₁ - und S ₂ -Zustand	215
B.8	Atomnummern und Geometrie des S ₁ -Übergangszustands von 2-Phenylyliden	220

Tabellenverzeichnis

1.1	RKS-Entwicklungskoeffizienten $f_i(J_0, K_0, \hat{\mathbf{e}}_{\text{fl}})$	40
2.1	Neon-Übergänge im Wellenlängenbereich 588–640 nm	46
2.2	Puls dauern Δt_{P} und spektrale Bandbreiten $\Delta \tilde{\nu}_{\text{N}}$	62
2.3	Verwendete Chemikalien	79
3.1	Vibronische Übergänge und Zuordnungen des FA-Spektrums von <i>trans</i> -Stilben	103
3.2	Charaktertafeln der Punktgruppen $C_{2\text{h}}$ und C_2	108
3.3	Charaktertafel der Punktgruppen C_i und C_s	113
4.1	Experimentelle und berechnete Energiedifferenzen der Torsionsübergänge des FD-Spektrums und des FA-Spektrums von 2-Phenylinden	147
4.2	Experimentelle und berechnete relative Intensitäten der Torsionsübergänge des FD-Spektrums und des FA-Spektrums von 2-Phenylinden	149
4.3	Parameter der Anpassungen gemäß Gl. (4.1) an die <i>ab initio</i> berechneten Torsionspotentiale des S_0 -Zustands und des S_1 -Zustands von 2-Phenylinden	152
5.1	Charaktertafel der Punktgruppe $C_{2\text{v}}$	161
5.2	Entwicklungskoeffizienten für die Berechnung der Rotationsterm-energien mit $K < 5$	164
5.3	Entwicklungskoeffizienten für die Berechnung der Rotationsterm-energien mit $K > 5$	165
A.1	Übergänge in den Fluoreszenzanregungsspektren von 1,8-Dihydroxyanthrachinon, 1-Aminoanthrachinon und 9-Hydroxyphenalenon	193

A.2	Zeit- und Amplitudenkomponenten der Anpassungen an die Fluoreszenzabklingkurven von 1,8-Dihydroxyanthrachinon	195
A.3	Zeit- und Amplitudenkomponenten der Anpassungen an die Fluoreszenzabklingkurven von 1-Aminoanthrachinon	197
A.4	Fluoreszenzlebensdauern von 1-Aminoanthrachinon	199
A.5	Fluoreszenzlebensdauern und Geschwindigkeitskonstanten des strahlungslosen Zerfalls von <i>trans</i> -Stilben-d10	202
B.1	S ₀ -Gleichgewichtsgeometrie von <i>trans</i> -Stilben-d10	204
B.2	S ₀ -Gleichgewichtsgeometrie von 1,8-DHAQ	206
B.3	S ₀ -Gleichgewichtsgeometrie von 1-AAQ	208
B.4	S ₀ -Gleichgewichtsgeometrie von 9-HPA	210
B.5	Geometrie des S ₀ -Übergangszustands von 2-Phenylinden	212
B.6	S ₁ -Gleichgewichtsgeometrie von <i>trans</i> -Stilben-d10	214
B.7	S ₁ -Gleichgewichtsgeometrie von 1,8-DHAQ	216
B.8	S ₂ -Gleichgewichtsgeometrie von 1,8-DHAQ	217
B.9	S ₁ -Gleichgewichtsgeometrie von 1-AAQ	218
B.10	S ₁ -Gleichgewichtsgeometrie von 9-HPA	219
B.11	Geometrie des S ₁ -Übergangszustands von 2-Phenylinden	221
B.12	Normalmoden im S ₀ -Zustand von 1,8-DHAQ, 1-AAQ und 9-HPA	225
B.13	Normalmoden der S ₀ -Gleichgewichtsgeometrie und des S ₀ -Übergangszustands von 2-Phenylinden	228
B.14	Normalmoden im S ₁ -Zustand von 1-AAQ und 9-HPA	231
B.15	Normalmoden im S ₁ - und S ₂ -Zustand von 1,8-DHAQ	234
B.16	Normalmoden der S ₁ -Gleichgewichtsgeometrie und des S ₁ -Übergangszustands von 2-Phenylinden	237

Lebenslauf

Am 19. Juni 1974 wurde ich, Christian Werner Müller, als Sohn von Erich Müller und dessen Ehefrau Gabriela Müller, geb. Nedelcu, in Bukarest/Rumänien geboren. Ich besitze die deutsche Staatsbürgerschaft.

Von 1981 bis 1985 besuchte ich die Grundschule, von 1985 bis 1991 die Gesamtschule in Spangenberg.

Von 1991 bis 1994 besuchte ich das Geschwister-Scholl-Oberstufengymnasium in Melsungen, an dem ich am 15. Juni 1994 das Zeugnis der Allgemeinen Hochschulreife erhielt. Von Juli 1994 bis Juni 1995 leistete ich den gesetzlichen Wehrdienst. Im Oktober 1995 immatrikulierte ich mich an der Georg-August-Universität Göttingen im Diplomstudiengang Chemie und bestand am 23. Oktober 1997 die Diplom-Vorprüfung.

Von Oktober bis Dezember 1998 studierte ich im Rahmen eines Erasmus-Programms an der Universidade da Coruña (Spanien).

Im August 1999 immatrikulierte ich mich an der Georg-August-Universität Göttingen im Magisterstudiengang Philosophie und bestand am 21. November 2003 die Zwischenprüfung.

Im Februar 2000 begann ich unter der Leitung von Prof. Dr. J. Troe am Institut für Physikalische Chemie der Universität Göttingen meine Diplomarbeit mit dem Titel „Zeitaufgelöste Fluoreszenzspektroskopie an 2-Phenylinden im Überschalldüsenstrahl“, welche ich im November 2000 mit der Diplomprüfung abschloss.

Anschließend beschäftigte ich mich zunächst als wissenschaftlicher Mitarbeiter des Sonderforschungsbereichs 357 „Molekulare Mechanismen unimolekularer Prozesse“ später als wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Physikalische Chemie der Universität Göttingen mit experimentellen und theoretischen Untersuchungen zur Fluoreszenzspektroskopie unimolekularer Reaktionen im Überschalldüsenstrahl. Als Ergebnis dieser Tätigkeit entstand die vorliegende Arbeit.