Rotationsstruktur- und Starkeffekt-untersuchungen an ausgewählten aromatischen Molekülen im Überschall-düsenstrahl mittels hochauflösender UV-Laserspektroskopie

von

Dipl.-Phys. Michael Okruss

aus Potsdam

Von der Fakultät II - Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften
- Dr. rer. nat. -
genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender:	Prof. Dr. E. Sedlmayr
Berichter:	Prof. Dr. A. Hese
Berichter:	Prof. Dr. P. Zimmermann

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 6. April 2005

Berlin 2005

D 83

Zusammenfassung

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die Untersuchung grundlegender Eigenschaften isolierter Aromaten – insbesondere in elektronisch angeregten Zuständen – mit den Mitteln der hochauflösenden Laser-(Stark-)Spektroskopie im UV-Spektralbereich. Dazu wurden Messungen von (Stark-)Rotationsspektren vibronischer Übergänge an den organischen Molekülen 1-Fluornaphthalin, 2-Fluornaphthalin, Benzol sowie Pyrazin im Überschalldüsenstrahl vorbereitet, durchgeführt und analysiert.

1-Fluornaphthalin: An 1-Fluornaphthalin (1-FN) konnte erstmalig die Messung von Dipolmomenten in elektronisch angeregten Zuständen aromatischer Moleküle mit einer spektral hochauflösenden Messmethode demonstriert werden. Dazu wurden zunächst das Spektrum der schwingungslosen Hybridbande vom Typ a/b des fundamentalen elektronischen Übergangs $S_1(^1A') \leftarrow S_0(^1A')\ 0_0^0$ bei 313,8 nm rotationsaufgelöst gemessen und die auftretenden Übergänge identifiziert. In anschließenden Starkeffektuntersuchungen zeigten sich markante Abweichungen vom quadratischen Starkeffekt, so dass das „normale“ störungstheoretische Auswertungsverfahren zur Berechnung der feldabhängigen Niveauenergien nicht mehr anwendbar war und durch eine Diagonalisierung der gemeinsamen Energiematrix von Rotation und Starkeffekt ersetzt wurde. Mittels least-squares-Anpassung konnte damit eine Bestimmung der jeweils zwei Dipolmomentkomponenten in beiden elektronischen Zuständen erfolgen.

2-Fluornaphthalin: Durch Vergleich mit 1-FN konnte an 2-Fluornaphthalin gezeigt werden, wie die Fluorposition die Rotationskonstanten, das Übergangsmoment und die Dipolmomente beeinflusst. Die dem 1-FN entsprechende Bande bei 314,5 nm wurde erstmals rotationsaufgelöst gemessen und eine Neubestimmung der Rotationskonstanten und des Hybridbandencharakters vorgenommen. Die Messung der vier Dipolmomentkomponenten erfolgte analog zum Vorgehen bei 1-FN. Weiterhin wurde der schwingungsangeregte 8_0^1-Übergang bei 307,6 nm gemessen und aus den ermittelten Rotationskonstanten und Dipolmomenten der Einfluss der Schwingung auf diese Größen bestimmt. Mit den Dipolmomenten konnte das Phänomen vermiedener Kreuzungen im elektrischen Feld untersucht werden, indem solche Konstellationen zunächst in simulierten Spektren erzeugt und dann experimentell nachgewiesen wurden.

Benzol: An Benzol konnten erstmals Polarisierbarkeiten in einem elektronisch angeregten Zustand sowie verschiedene Bandenkonstanten gemessen werden. Dazu wurde der ersten Singulettübergang $S_1(^1B_{2u}) \leftarrow S_0(^1A_{1g})$, der erst durch Anregung der 6_0^1-Bande mit Schwingungsdrehimpuls bei 259 nm erlaubt wird, erstmalig vollständig rotationsaufgelöst aufgenommen. Die erforderliche Laserstrahlung konnte durch Entwicklung eines neuen externen Verdopplerrings realisiert werden. Durch eine erweiterte Bandenanalyse ließen sich außer den neuen Konstanten verbesserte Werte für bislang bekannte Parameter bestimmen. Für die Messung der Polarisierbarkeiten erfolgten Starkeffektuntersuchungen bei Feldstärken bis nahezu 250 kV/cm. Nach Feststellung eines quadratischen Starkeffekts konnten durch störungstheoretische Auswertung Polarisierbarkeiten für beide vibronischen Zustände angepasst werden.

Pyrazin: Der fundamentale elektronische Übergang $S_1(^1B_{3u}) \leftarrow S_0(^1A_g)\ 0_0^0$ vom Typ c bei 324 nm wurde rotationsaufgelöst gemessen und erstmalig der Einfluss eines elektrischen Feldes auf die Struktur untersucht. Pyrazin zeichnet sich durch eine starke S_1-T_1-Kopplung aus, wodurch jedes S_1- mit einem Satz von T_1-Niveaus vermischt und Unterbanden generiert werden. Starkeffektmessungen an den Komponenten der $P(1)$-Bande ergaben einen individuellen quadratischen Starkeffekt, der von einer Fluoreszenzabnahme überlagert wird, die bei 150 kV/cm zur Auslöschung der Bande führt. Der Effekt wurde als feldinduzierte Zunahme der Triplettzerfallsraten gedeutet. Die mittlere gemessene Verschiebung und Aufspaltung der $P(1)$-Linien korrespondiert mit S_0-Polarisierbarkeiten aus ab-initio-Rechnungen, deutet jedoch auf eine signifikant größere S_1-Polarisierbarkeit hin als durch die Rechenmodelle prognostiziert wird.

Inhaltsverzeichnis

1 Einführung **1**

1.1 Einordnung der Arbeit 1

1.2 Experimentelle Techniken 2

1.3 Zielstellung 3

2 Theoretische Grundlagen **5**

2.1 Molekulare Zustände und Energien 5

2.1.1 Der Hamiltonoperator für Moleküle 5

2.1.2 Die Born-Oppenheimer-Näherung 7

2.1.3 Die Kernbewegungen der Moleküle: Schwingung und Rotation 9

2.1.4 Rotationsenergien 9

2.1.5 Der asymmetrische Rotator 11

2.2 Molekulare Symmetrien 14

2.2.1 Symmetrieelemente und -operationen 14

2.2.2 Charaktertafeln 18

2.2.3 Symmetrieeigenschaften molekularer Zustände 20

2.2.4 Kernstatistische Gewichte 23

2.3 Molekulare Übergänge und Intensitäten 26

2.3.1 Moleküle im elektrischen Strahlungsfeld 26

2.3.2 Dipolmoment-Matrixelemente und Auswahlregeln 28

2.3.3 Strahlungslose Übergänge 31

2.4 Nichtstarrer Rotator 34

2.4.1 Zentrifugalaufweitung 34

2.4.2 Schwingungsabhängigkeit der Rotationskonstanten 35

2.4.3 Trägheitsdefekt 35

2.4.4 Corioliskopplung und Schwingungsdrehimpuls 36

2.4.5 Korrekturen zur Corioliskopplung 37
2.4.6 *l-Resonanz und l-Aufspaltung* 37
2.4.7 Übergänge in entartete Schwingungszustände 39
2.5 Der Starkeffekt 40
2.5.1 Der Hamiltonoperator im elektrischen Feld 40
2.5.2 Starkenergien über Störungsrechnung 41
2.5.3 Verschiebung und Aufspaltung von Rotationsniveaus 43
2.5.4 Diagonalisierung 45
2.5.5 Starkspektren 47
2.5.6 Einschränkungen in der Bestimmbarkeit der elektrischen Größen 49

3 Experimenteller Aufbau **51**
3.1 Lasersystem 51
3.1.1 Grundfrequenzerzeugung 51
3.1.2 Externer Resonator zur Frequenzverdopplung 53
3.1.3 Frequenzkontrolle 56
3.2 Strahlführung 59
3.3 Molekülstrahlapparatur 61
3.3.1 Kammer- und Pumpensystem 62
3.3.2 Überschalldüsenstrahl 63
3.3.3 Signalgewinnung 67
3.3.4 Felderzeugung 68
3.4 Signalverarbeitung und Versuchsablauf 71
3.4.1 Fluoreszenz-Nachweiselektronik 71
3.4.2 Versuchssteuerung 72

4 1-Fluornaphthalin **73**
4.1 Überblick 74
4.1.1 Dipolmomentmessungen im Grundzustand 74
4.1.2 Dipolmomentmessungen in elektronisch angeregten Zuständen 75
4.1.3 Fluornaphthalin und andere Naphthalinderivate 76
4.2 Experimentelle Details 78
4.2.1 Anpassung des Lasersystems 78
4.2.2 Anpassung von Strahlführung und Molekülstrahlapparatur 79
4.2.3 Anpassung für Feldmessungen 79

4.2.4 Anpassung des Detektionssystems . . . 79
4.3 Rotationsspektrum der $S_1 \leftarrow S_0(0_0^0)$-Bande . . . 80
4.3.1 Spektrenaufnahme . . . 80
4.3.2 Spektrensimulation und -vergleich . . . 81
4.4 Starkspektren . . . 85
4.4.1 Linienauswahl für Feldmessungen . . . 85
4.4.2 Messungen im elektrischen Feld . . . 87
4.5 Bestimmung von Dipolmomenten . . . 92
4.5.1 Diagonalisierung und Zustandsmischung . . . 92
4.5.2 Das Programm XSTASY . . . 96
4.5.3 Anpassung der Dipolmomente an die Messdaten . . . 97
4.5.4 Diskussion der Messergebnisse . . . 98
4.6 Starkspektrensimulationen . . . 102
4.7 Zusammenfassung . . . 104

5 2-Fluornaphthalin 107
5.1 Das Molekül 2-Fluornaphthalin . . . 108
5.2 Experimentelle Details . . . 109
5.3 Rotationsspektrum: Messung und Bandenparameter-Bestimmung . . . 110
5.3.1 Spektrenaufnahme und -aufarbeitung . . . 112
5.3.2 Anpassung von Rotationskonstanten und Bandenursprung . . . 113
5.3.3 Bestimmung von Mischungsverhältnis, Übergangsmomentorientierung und Rotationstemperatur . . . 115
5.3.4 Spektrensimulation . . . 118
5.3.5 Diskussion der Ergebnisse zum Rotationsspektrum . . . 121
5.4 Starkeffekt: Feldmessungen und Bestimmung von Dipolmomenten . . . 127
5.4.1 Linienauswahl und Spektrenaufnahme . . . 127
5.4.2 Auswertung der Starkspektren . . . 129
5.4.3 Ergebnisse . . . 131
5.4.4 Diskussion . . . 135
5.5 Experimenteller Nachweis vermiedener Kreuzungen . . . 139
5.5.1 $Q(1)$-Linien . . . 140
5.5.2 $Q(3)$-Linie . . . 141
5.5.3 Zusammenfassung . . . 144
5.6 Untersuchungen an der schwingungsangeregten 8_0^1-Bande . . . 144
5.6.1 Die 8_0^1-Schwingung im (Fluor-)Naphthalin-System . . . 147
5.6.2 Messung und Auswertung des 8_0^1-Rotationsspektrums . . . 147
5.6.3 Bestimmung der Dipolmomente . . . 150
5.7 Zusammenfassung . . . 155

6 Benzol **157**
6.1 Überblick . . . 158
6.1.1 Schwingungs- und Rotationsstruktur im Grundzustand . . . 158
6.1.2 Elektronische Anregung . . . 158
6.1.3 Polarisierbarkeiten . . . 162
6.2 Experimentelle Details . . . 163
6.2.1 Erzeugung durchstimmbarer cw-Laserstrahlung bei 518 nm . . . 164
6.2.2 Aufbau des externen Ringresonators für 518 nm . . . 165
6.2.3 Frequenzverdopplung im externen Ringresonator . . . 168
6.2.4 Anpassung der Molekülstrahlapparatur . . . 169
6.2.5 Zusammenfassung . . . 170
6.3 Rotationsspektrum der 6_0^1-Bande . . . 171
6.3.1 Spektrenaufnahme . . . 171
6.3.2 Erzeugung relativer Frequenzskalen . . . 172
6.3.3 Spektrenzusammensetzung . . . 176
6.3.4 Linienerfassung und -identifizierung . . . 177
6.3.5 Zur Anpassung der Bandenparameter . . . 181
6.3.6 Anpassungen im Einzelnen . . . 184
6.3.7 Ergebnisse . . . 191
6.3.8 Diskussion . . . 198
6.4 Polarisierbarkeiten . . . 207
6.4.1 Aufnahme von Starkspektren . . . 207
6.4.2 Vorläufige Polarisierbarkeiten aus Einzellinien . . . 208
6.4.3 Endgültige Polarisierbarkeiten aus erweitertem Datensatz . . . 212
6.4.4 Anwendungen der Polarisierbarkeiten . . . 219
6.4.5 Diskussion . . . 222
6.4.6 Zusammenfassung . . . 227

7 Pyrazin **229**
7.1 Übersicht . . . 230
7.2 Experimentelle Details . . . 231
7.3 Struktur des Bandenspektrums . . . 232
7.4 $P(1)$-Bande . . . 235
7.4.1 Absorptionsspektrum und Triplettkopplung . . . 235
7.4.2 Verhalten im elektrischen Feld . . . 236
7.4.3 Diskussion der Feldmessungen . . . 241
7.5 Zusammenfassung . . . 244

A Einheiten und Umrechnungsfaktoren **247**

Kapitel 1

Einführung

1.1 Einordnung der Arbeit

Moleküle sind die Bausteine des Menschen und der ihn umgebenden Materie. Die Erforschung ihrer Eigenschaften – der statischen in isolierten Zuständen und der dynamischen bei Wechselwirkung mit anderen Teilchen oder Feldern – gehört zu den grundlegenden naturwissenschaftlichen Aufgaben.

Der Aufbau sowie alle physikalischen und chemischen Eigenschaften eines Moleküls sind letztlich durch die elektronische Ladungsdichteverteilung bestimmt. Sämtliche Molekülmerkmale ergeben sich theoretisch aus der Lösung der Schrödingergleichung, wenn in diese die Coulomb-Wechselwirkungen zwischen allen Kernen und Elektronen eingehen und das fundamentale Pauliprinzip berücksichtigt wird. In der Praxis ist aber schon ein Drei-Teilchen-System, wie es das H_2^+-Molekül als einfachste aller Verbindungen repräsentiert, nicht mehr exakt lösbar. Nur durch sinnvolle Vereinfachungen und numerische Verfahren sind Entwicklungen von Lösungen und Berechnungen der Ladungsdichteverteilung möglich. Zur Beurteilung der Richtigkeit der daraus abgeleiteten Moleküleigenschaften ist eine Rückkopplung über experimentelle Daten unerlässlich. Bei zunehmender Molekülgröße wächst der Bedarf an solchen Informationen, da die Komplexität des Systems stark zunimmt und die Unsicherheit in der Richtigkeit berechneter Eigenschaften ansteigt.

Die Vielfalt molekularer Strukturen spiegelt sich in der Anzahl von über 10 Millionen gegenwärtig bekannten Stoffen wider. Der Großteil davon zählt zu den organischen Molekülen mit ketten- oder ringförmigen Kohlenstoffverbindungen und ist Gegenstand der Grundlagenforschung in der Molekülphysik und in der Chemie. Die anwendungsbezogene Bedeutung zeigt sich in der Rolle, die diese Moleküle in vielen benachbarten Disziplinen wie den Lebenswissenschaften, der Medizin, der Biologie oder der Umweltforschung einnehmen.

Mit der vorliegenden Arbeit soll ein Beitrag zur Erforschung der physikalischen Eigenschaften organischer, speziell kleiner aromatischer Moleküle, geleistet werden. Dazu wurden vier ausgesuchte Verbindungen unter teils gemeinsamen, teils individuellen Gesichtspunkten experimentell untersucht. Mit der Auswahl der Moleküle und der daran zu bearbeitenden Themen stellt die Arbeit eine Fortsetzung und Erweiterung der bisherigen Forschungstätigkeit der Arbeitsgruppe dar.

1.2 Experimentelle Techniken

Die derzeitigen molekularen Kenntnisse beruhen größtenteils auf der Anwendung spektroskopischer Methoden. In der Wechselwirkung des Moleküls mit der elektromagnetischen Strahlung zeigt sich seine energetische Struktur, und in dieser spiegeln sich die Moleküleigenschaften wider. Die molekulare Energie setzt sich aus drei Anteilen zusammen: der Coulombenergie der Valenzelektronen in den Molekülorbitalen, der Schwingungsenergie des Kerngerüsts sowie der Rotationsenergie der Kerne. In dieser Reihenfolge nimmt die Energie typischerweise um jeweils zwei bis drei Größenordnungen ab, so dass die drei Energieformen in erster Näherung unabhängig voneinander sind. Somit treten im Molekül elektronische Zustände auf, die eine Unterstruktur aus Schwingungszuständen aufweisen, welche sich wiederum aus den einzelnen Rotationsniveaus zusammensetzen. Die spektroskopische Abtastung dieser Struktur hängt von der Energie und der Bandbreite der verwendeten elektromagnetischen Strahlung ab. Reine Rotationsübergänge können mit Mikrowellenspektroskopie induziert werden, Schwingungsspektroskopie innerhalb eines elektronischen Zustands ist mit Infrarot-Strahlungsquellen möglich, elektronische Übergänge erfordern optische Anregung im UV/Vis-Bereich.

Der große Vorzug der optischen Anregung besteht im maximalen Informationsgewinn, der mit solch einer Messung erreichbar ist, denn es kann eine simultane Anregung eines elektronischen, eines Schwingungs- und eines Rotationsübergangs erfolgen. Dazu sind allerdings hohe Anforderungen an die Strahlungsquelle zu stellen. Sie muss über einen möglichst großen Teil des UV/Vis-Spektralbereichs bei geringer spektraler Bandbreite und gleichzeitig hoher spektraler Leistung betrieben werden können, damit einzelne Rotationsübergänge auch selektiv und effizient angeregt werden können. Eine Quelle, die alle Bedingungen erfüllt, ist ein Dauerstrich- oder cw-Farbstofflaser mit optionaler Frequenzverdopplung. Durch letztere erschließt sich auch der UV-Spektralbereich, in dem vorwiegend die ersten elektronischen Übergänge kleinerer Moleküle liegen.

Mit der UV/Vis-cw-Laserspektroskopie werden spektrale Informationen zugänglich, aus denen sich molekulare Eigenschaften sowohl des Grund- als auch des elektronisch angeregten Zustands gewinnen lassen. Dies bietet die große Chance, die Selektivität und Präzision von Messungen im Grundzustand auf elektronisch angeregte Zustände auszuweiten. Gewissermaßen als „Nebenprodukt“ liefert die Methode simultan Informationen über den Grundzustand, für den oft bereits Daten aus Messungen mit anderen Techniken vorliegen, womit sich die Chance zur Validierung der Ergebnisse bietet.

Spezifische Informationen aus der selektiven Anregung einzelner Rotationsübergänge bedingen freie, von der materiellen Umgebung isolierte Moleküle. Solche Bedingungen sind zwar in der Gasphase näherungsweise erfüllt, jedoch verhindert hier der Dopplereffekt die Auflösung der Rotationsstruktur. Als wirkungsvolle Methode zur effizienten Reduzierung der Dopplerbreite hat sich die Technik des Überschalldüsenstrahls bewährt, bei der die Molekülenergien zum Großteil in eine gerichtete Translationsbewegung umgewandelt werden. Eine Anregung senkrecht zur Strahlrichtung findet dann quasi dopplerfrei statt. Zusätzlich werden durch die Auskühlung der Freiheitsgrade nur die untersten Rotationszustände nennenswert besetzt. Dies führt zu einer drastischen Reduzierung der spektralen Liniendichte und trägt entscheidend zur Auswertbarkeit eines Rotationsspektrums bei.

Alles in allem bietet die hochauflösende Laserspektroskopie am Überschalldüsenstrahl in

Kombination mit einer Frequenzverdopplung eine gute Möglichkeit zur spektroskopischen Untersuchung kleiner organischer Moleküle. Für einen Überblick über die Fortschritte, die mit diesen Techniken in der elektronischen Spektroskopie an polyatomaren Molekülen gemacht wurden, sei auf Referenz [1] verwiesen.

1.3 Zielstellung

Eine Variante der hochauflösenden Laserspektroskopie ist die Laser-*Stark*-Spektroskopie, bei der die Anregung der Moleküle in einem elektrischen Feld stattfindet. Durch den Starkeffekt treten Aufspaltungen und Verschiebungen der Rotationsniveaus auf, die sich auf die messbaren Rotationsspektren auswirken. Der Effekt hängt von den elektrischen Eigenschaften, d. h. dem Dipolmoment und der Polarisierbarkeit des Moleküls, im jeweiligen vibronischen Zustand ab. Messung und Auswertung des Starkeffekts gestatten somit einen experimentellen Zugang zu diesen fundamentalen Moleküleigenschaften, in denen sich die elektronische Ladungsdichteverteilung bzw. deren Deformierbarkeit widerspiegelt.

Innerhalb der Arbeitsgruppe hat sich die Laser-Stark-Spektroskopie in Verbindung mit der Entwicklung externer Ringresonatoren zur effizienten Frequenzverdopplung zu einem Forschungsschwerpunkt entwickelt. In diesem Umfeld wurden erfolgreich Dipolmomente, insbesondere in angeregten Zuständen, von SO_2 und NO_2 ermittelt, und die Messung an Naphthalin gilt als erste Bestimmung von Polarisierbarkeiten an einem isolierten, polyatomaren Molekül. Mittlerweile konnten mit der Laser-Stark-Spektroskopie auch erstmals Polarisierbarkeiten für das fünffache Ringsystem Pentacen gemessen werden.

Mit der vorliegenden Arbeit wurde die UV-Laser-Stark-Spektroskopie konsequent fortgesetzt. Zunächst war eine Ausweitung der Dipolmomentbestimmung von kleinen anorganischen Molekülen auf vergleichsweise große aromatische Verbindungen vorgesehen. Solche Messungen waren bisher nicht bekannt. Für die Untersuchungen wurden die Moleküle 1- und 2-Fluornaphthalin (1-FN, 2-FN) ausgewählt, mit denen gleichzeitig der Einfluss der Substituentenposition auf die Dipolmomente und damit auf die Ladungsdichteverteilung analysiert werden sollte. Als dritter Aromat wurde das fundamentale organische Molekül Benzol ausgewählt. An dieser unpolaren Verbindung sollten erstmals hochaufgelöste Polarisierbarkeitsmessungen für den Grund- und den angeregten Zustand vorgenommen werden. Aufgrund der hohen Anregungsenergie erforderte diese Untersuchung die Entwicklung eines neuen externen Ringresonators. Der vierte untersuchte Aromat war das ebenfalls unpolare Molekül Pyrazin. Durch seine Singulett-Triplett-Kopplung im angeregten Zustand wurde es zu einem Prototyp für die Untersuchung strahlungsloser Übergänge. Es sollte untersucht werden, wie sich der Starkeffekt auf das gestörte Spektrum auswirkt und inwieweit daraus noch Aussagen über die Polarisierbarkeiten, für die es detaillierte Daten bislang nur aus ab-initio-Rechnungen gab, abgeleitet werden können.

Voraussetzungen für alle Starkeffektuntersuchungen sind die rotationsaufgelöste Messung des jeweiligen Bandenspektrums und die genaue Kenntnis der Rotationsstruktur. Wenn die spektrenbestimmenden Bandenparameter, insbesondere die Rotationskonstanten, hinreichend gut bekannt sind, können das Spektrum simuliert und daraus die Linien identifiziert werden. Die Messung des hochaufgelösten Rotationsspektrums bietet andererseits die Chance einer verbesserten Bandenanalyse, wenn die vorliegenden Bandenparameter aus Messungen mit niedrigerer

Auflösung stammen oder systematische Abweichungen gemessen werden. Im Falle der vier ausgewählten Aromaten ergab sich diese Situation für 2-FN und für Benzol. Die bisherigen Rotationskonstanten für 2-FN wurden aus Bandenkonturauswertungen abgeschätzt und sollten mit Hilfe der UV-Laserspektroskopie neu bestimmt werden. Die bislang bekannten Bandenparameter für Benzol stammen ebenfalls aus einer Messung mit geringerer spektraler Auflösung, so dass auch hier eine verbesserte Bestimmung der Konstanten möglich war. In der ausgewählten Bande tritt infolge einer entarteten Schwingung zusätzlich ein Schwingungsdrehimpuls auf, so dass außer den Rotationskonstanten noch weitere Parameter das Spektrum beeinflussen. Die entsprechenden Wechselwirkungen sind zum Teil sehr schwach und können nur mit einer hohen spektralen Auflösung nachgewiesen und ausgewertet werden.

Die Bestimmung der molekularen Eigenschaften erfolgt in der Regel durch Vergleich gemessener Übergangsfrequenzen der Rotationslinien bzw. deren Starkkomponenten mit Werten aus entsprechenden Modellrechnungen, in denen die zu messenden Größen als Parameter auftreten. Im Prinzip sind nur so viele Messdaten erforderlich, wie für die Aufstellung eines eindeutig lösbaren Gleichungssystems notwendig. In dem Fall würde sich aber der Einfluss experimenteller Fehler sehr stark auf die Ergebnisse auswirken und es wäre auch nicht sicher, ob der ausgewählte Liniensatz überhaupt repräsentativ für die Gesamtheit der Linien ist. Daher wurden die Messungen nach Möglichkeit so durchgeführt, dass die Anzahl der Messlinien immer groß gegenüber der Anzahl der zu bestimmenden Parameter war. Unter der Voraussetzung, dass jede einzelne Linie eine unabhängige Messung zur Bestimmung der interessierenden Größen repräsentiert, resultieren daraus stark überbestimmte Gleichungssysteme. Die Anwendung von least-squares-Verfahren liefert dann die wahrscheinlichsten Werte für die gesuchten Parameter, zusammen mit deren Fehlern und den gegenseitigen Korrelationen. Durch Vergleich der mittleren Abweichung zwischen Modell und Messung kann darüber hinaus eine Beurteilung der abgeschätzten Messfehler erfolgen.

Kapitel 2

Theoretische Grundlagen

Der Schwerpunkt der experimentellen Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit besteht in der Messung elektronisch angeregter, hochaufgelöster Spektren an ausgewählten Aromaten. Im Mittelpunkt des Interesses steht die Interpretation der an den isolierten Molekülen aufgenommenen Rotationsstruktur, ohne und mit Einwirkung eines äußeren elektrischen Feldes. Dadurch ist der Rahmen für das theoretische Fundament vorgegeben. Die jeweiligen Modelle werden so weit entwickelt, wie es zum Verständnis der experimentellen Befunde erforderlich ist. Bei der Untersuchung der Rotationsstrukturen sind es dann hauptsächlich das spektrale Auflösungsvermögen und die Messgenauigkeit, welche die benötigte „Modelltiefe“ vorgeben. Mit einer geeigneten Modellierung kann schließlich eine Bestimmung molekularer Größen durch Anpassung an die Messung erfolgen. Dies wird Gegenstand der jeweiligen Molekülkapitel sein.

Zur Analyse der rovibronischen Spektren isolierter Moleküle werden zunächst die diskreten molekularen Zustände und Energien mit Hilfe der Quantenmechanik entwickelt. Anschließend folgt eine Beschreibung der Symmetrieeigenschaften der untersuchten Aromaten. Mit diesen Betrachtungen können im dritten Abschnitt die molekularen Übergänge und Übergangsintensitäten charakterisiert werden. Zur korrekten Beschreibung der gemessenen Strukturen wird schließlich noch auf besondere Wechselwirkungen eingegangen, die im ersten Abschnitt unberücksichtigt blieben. Dies wird Gegenstand des vierten Abschnitts sein. Der letzte Teil widmet sich der Beschreibung des Starkeffekts, durch den im elektrischen Feld eine Veränderung der Niveaustruktur und damit des Rotationsspektrums auftritt.

2.1 Molekulare Zustände und Energien

2.1.1 Der Hamiltonoperator für Moleküle

Ein molekulares System aus Kernen und Elektronen kann prinzipiell durch den zugehörigen Hamiltonoperator H beschrieben werden. Dieser beinhaltet im allgemeinen Fall alle Energien und Wechselwirkungen des Systems einschließlich der äußeren Einflüsse. Bei letzteren kann zwischen intermolekularen Wechselwirkungen und externen Feldern unterschieden werden. Die in dieser Arbeit beschriebenen Untersuchungen wurden an isolierten Molekülen durchgeführt, so dass Wechselwirkungen mit der Umgebung vernachlässigbar sind. Die verbleibenden Beiträge

zu H können in der Regel nach ihrer Größenordnung sortiert werden. Dadurch lässt sich der Hamiltonoperator des Gesamtsystems als

$$H = H^0 + H' + H_{\text{ext}} \tag{2.1}$$

mit den Komponenten

$$\begin{aligned} H^0 &= T + V_{\text{est}} \,, \\ H' &= H_{\text{es}} + H_{\text{hfs}} \,, \\ H_{\text{ext}} &= H_{\text{Stark}} + H_{\text{mag}} \end{aligned} \tag{2.2}$$

ausdrücken. H^0 beinhaltet mit den kinetischen Energien T der Kerne und Elektronen[1] sowie deren elektrostatischen potenziellen Energien V_{est} die meist dominierenden Anteile an der Gesamtenergie. Der Term H' nimmt alle Anteile auf, die durch die magnetischen Momente der Elektronen- (H_{es}) und Kernspins (H_{hfs}) hervorgerufen werden. Zusätzlich enthält H_{hfs} die Beiträge, die durch die elektrischen Kernquadrupole erzeugt werden können. In H_{ext} sind Energien aufgrund äußerer elektrischer (H_{Stark}) oder magnetischer (H_{mag}) Felder zusammengefasst.

Die Entwicklung einer allgemein gültigen Lösung des Eigenwertproblems zum Hamiltonoperator in (2.1) ist aufgrund der Komplexität des Ansatzes nicht möglich. Es sind geeignete Näherungen und Vernachlässigungen erforderlich, die sich vor allem durch experimentelle Vorkehrungen, aber auch durch Ausnutzung spezieller Eigenschaften des betrachteten Moleküls begründen lassen. So ist es praktikabel, kleinere Beiträge zu H zunächst zu vernachlässigen und nachträglich durch störungstheoretische Methoden zu berücksichtigen.

Die in dieser Arbeit untersuchten elektronischen Zustände haben Singulettcharakter, d. h. der Gesamtelektronenspin der in allen Fällen geraden Elektronenanzahl hebt sich auf[2]. Der Anteil H_{es} kann daher im weiteren Verlauf fortgelassen werden. Zur Beurteilung des Einflusses von H_{hfs} ist zunächst der elektronische Drehimpuls der Moleküle zu betrachten. Dieser kann für Orbitale mit zylindrischer Symmetrie, wie sie bei linearen Molekülen vorliegen, von Null verschieden sein. Für nichtlineare Moleküle in nichtentarteten elektronischen Zuständen ist der Drehimpuls jedoch immer gleich Null, was für die hier behandelten Moleküle stets zutrifft. Eine Wechselwirkung der magnetischen Momente der Kerne, die einen Kernspin aufweisen, mit den Magnetfeldern der Elektronen tritt somit nicht auf. Wechselwirkungen der magnetischen Momente der Kerne mit anderen Kernspins und mit den Kernbewegungen sind dagegen nicht ausgeschlossen. Diese Einflüsse sind in der Regel sehr schwach gegenüber den spektrenprägenden Wechselwirkungen und können für die weiteren Untersuchungen vernachlässigt werden.

Bei der Behandlung der relevanten Beiträge zu H ist auch ein möglicher Einfluss der Kernquadrupolmomente zu diskutieren. Bahn- und Spindrehimpulse der Elektronen heben sich für die hier interessierenden Moleküle gegenseitig auf und führen daher zu nur sehr schwachen Magnetfeldern an den Orten der Kerne. Dem magnetischen Kernquadrupolmoment kommt demzufolge keine größere Bedeutung zu. Anders verhält es sich bei den elektrischen Quadrupoleffekten der

[1] Die Translationsenergie des Molekülschwerpunkts ist hierin nicht mehr enthalten – sie hat keinen Einfluss auf die in dieser Arbeit relevanten Moleküleigenschaften.

[2] Eine Ausnahme bildet die Singulett-Triplett-Wechselwirkung im angeregten Zustand von Pyrazin. Darauf wird in Abschnitt 2.3.3 näher eingegangen.

Molekülkerne, welche die molekulare Hyperfeinstruktur prägen. Generell existiert ein Quadrupolmoment nur für Kernspins $I_N \geq 1$, was von den untersuchten Aromaten nur auf Pyrazin mit $I_\mathrm{N} = 1$ zutrifft[3]. Gegenüber anderen Effekten im untersuchten Pyrazinspektrum ist dieser Einfluss jedoch vernachlässigbar.

Werden alle Näherungen und Einschränkungen zusammengefasst und zusätzlich noch $H_\mathrm{mag} = 0$ gesetzt, dann vereinfacht sich H zu

$$H = T + V_\mathrm{est} + H_\mathrm{Stark} \tag{2.3}$$

$$\text{mit} \qquad T = -\frac{\hbar^2}{2}\left(\sum_k \frac{\nabla_k^2}{M_k} + \sum_i \frac{\nabla_i^2}{m_\mathrm{e}}\right). \tag{2.4}$$

Bei den kinetischen Energien wird über alle Kerne mit den Massen M_k und alle Elektronen mit der Masse m_e summiert. Doch auch mit diesem effektiven Hamiltonoperator kann eine geschlossene Lösung der Schrödingergleichung noch nicht angegeben werden. Erst die Anwendung weiterer, nachfolgend beschriebener Näherungen führt zu lösbaren Darstellungen. Der feldabhängige Anteil H_Stark bleibt dazu zunächst unberücksichtigt.

2.1.2 Die Born-Oppenheimer-Näherung

Die Schrödingergleichung für ein System konstanter Gesamtenergie E ohne äußere Störung lautet

$$H\Psi = E\Psi\,. \tag{2.5}$$

H entspricht hier dem Ausdruck nach (2.3) ohne H_Stark, Ψ gibt die Gesamtwellenfunktion an. Die potenzielle elektrostatische Energie V_est teilt sich auf in einen Anteil V_e, der die potenzielle Energie der Elektronen sowohl untereinander als auch bezüglich der Kerne beschreibt, und einen Anteil V_n, der die gegenseitige Wechselwirkung der Kerne angibt:

$$V_\mathrm{est} = V_\mathrm{e} + V_\mathrm{n}\,. \tag{2.6}$$

Born und Oppenheimer [2] entwickelten eine Näherung, die es gestattet, die Anteile der Kerne und der Elektronen an der Wellenfunktion zu separieren und ihre Kopplung zu vernachlässigen. Es hat sich gezeigt, dass in den allermeisten Fällen die Voraussetzungen für diese Näherung gut erfüllt sind. Die resultierenden Schrödingergleichungen nehmen dadurch Formen an, die geschlossene Lösungen ermöglichen.

Die Born-Oppenheimer-Näherung beruht auf der Ausnutzung des großen Massenunterschieds zwischen Kernen und Elektronen. Daraus resultiert eine sehr viel höhere Beweglichkeit der Elektronen, falls die auftretenden Kräfte, welche die jeweiligen Bewegungen verursachen, von vergleichbarer Größe sind. Dies ist für die Kernschwingungen und die auf die Elektronen wirkenden elektrostatischen Kräfte der Fall. Als Konsequenz befinden sich die Elektronen praktisch zu jedem Zeitpunkt in einem Gleichgewichtszustand zur jeweiligen Kernkonstellation. Eine

[3] Der Pol höchstmöglicher Ordnung für einen Kernspin I beträgt 2^{2I}.

Veränderung der Kernpositionen erfordert daher Arbeit gegen die Coulomb-Abstoßung der Kerne als auch Arbeit zur Änderung der Elektronenenergie. Die Summe dieser beiden Energien wirkt als Potenzial, unter dem die Kernbewegung stattfindet.

Nach der Born-Oppenheimer-Näherung lässt sich eine separate Schrödingergleichung für die Bewegung der Kerne (Schwingung und Rotation) aufstellen:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2}\sum_k \frac{\nabla_k^2}{M_k} + V_\mathrm{n}\right)\Psi_\mathrm{vr} = (E - E_\mathrm{el})\Psi_\mathrm{vr} \tag{2.7}$$

$$\text{bzw.} \quad \left(-\frac{\hbar^2}{2}\sum_k \frac{\nabla_k^2}{M_k} + (E_\mathrm{el} + V_\mathrm{n})\right)\Psi_\mathrm{vr} = E\Psi_\mathrm{vr}\,. \tag{2.8}$$

E_el bezeichnet die Elektronenenergie und Ψ_vr die Kernwellenfunktion für Schwingung und Rotation. Die zweite Darstellung zeigt explizit, dass hier die Kernbewegung im gemeinsamen Potenzial aus Elektronenenergie und elektrostatischer Energie der Kerne untereinander dargestellt ist.

Analog dazu kann auch die Elektronenbewegung durch eine eigene Schrödingergleichung angegeben werden:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_\mathrm{e}}\sum_i \nabla_i^2 + V_\mathrm{e}\right)\Psi_\mathrm{e} = E_\mathrm{el}\Psi_\mathrm{e}\,. \tag{2.9}$$

Hier drückt Ψ_e die Elektronenwellenfunktion aus. Diese Gleichung beschreibt die Bewegung der Elektronen im Feld des fixierten Kerngerüsts. Mit den Bezeichnungen q_e und q_n für die Ortskoordinaten von Elektronen bzw. Kernen gelten die Abhängigkeiten $\Psi_\mathrm{e} = \Psi_\mathrm{e}(q_\mathrm{e}, q_\mathrm{n})$ und $E_\mathrm{el} = E_\mathrm{el}(q_\mathrm{e}, q_\mathrm{n})$.

Die Separation der allgemeinen Schrödingergleichung (2.5) ist eine Folge des Faktorisierungsansatzes

$$\Psi = \Psi_\mathrm{e}(q_\mathrm{e})\Psi_\mathrm{vr}(q_\mathrm{n}) \tag{2.10}$$

unter Vernachlässigung von Termen der Form $\nabla_\mathrm{n}\Psi_\mathrm{e}$ und $\nabla_\mathrm{n}^2\Psi_\mathrm{e}$, d. h. von Abhängigkeiten der elektronischen Wellenfunktion von den Kernkoordinaten. Die Kernbewegung vollzieht sich auf der multidimensionalen Potenzialoberfläche der Tiefe $E_\mathrm{el} + V_\mathrm{n}$. Für einen stabilen elektronischen Zustand definiert das Minimum der Oberfläche die eigentliche elektronische Energie E_e dieses Zustands. Die Gesamtenergie E des Moleküls ergibt sich folglich zu

$$E = E_\mathrm{e} + E_\mathrm{vr}\,, \tag{2.11}$$

wobei E_vr für die Schwingungs-Rotationsenergie steht. Bei Gültigkeit der Born-Oppenheimer-Näherung ist die elektronische Energie E_e unabhängig vom Schwingungs- und vom Rotationszustand des Moleküls. Diese Tatsache hat eine wichtige Auswirkung auf die Interpretation der Molekülspektren, kann damit doch in einer vibronischen Bande der elektronische Anteil der Energie als konstant für alle darin auftretenden Übergänge angenommen werden. Der Term E_vr beschreibt damit vollständig die energetische Struktur innerhalb einer Bande. Seine Abhängigkeit von der Kernbewegung wird im Folgenden beschrieben.

2.1.3 Die Kernbewegungen der Moleküle: Schwingung und Rotation

Zur näheren Untersuchung der Kernbewegungen wird von einer stabilen Gleichgewichtskonfiguration ausgegangen, aus der heraus kleine Kernauslenkungen erfolgen. Durch die Bindungen der Atome im Molekül sollte dies eine realistische Näherung sein. Zusätzlich rotiere das Molekül beliebig um drei zueinander senkrechte Achsen durch seinen Schwerpunkt. Die gesamte kinetische Energie lässt sich dann so formulieren, dass sie sich in einen reinen Schwingungsanteil, einen reinen Rotationsanteil und einen Mischterm aufteilt. Es soll hier nur das Ergebnis dieser klassischen Betrachtung angegeben werden, die genaue Herleitung wird beispielsweise von Kroto [3] durchgeführt. Für die kinetische Energie T_n der Kerne ergibt sich

$$T_\mathrm{n} = T_\mathrm{v} + T_\mathrm{r} + T_\mathrm{vr} \tag{2.12}$$

mit

$$T_\mathrm{v} = \frac{1}{2}\sum_k M_k \dot{\mathbf{d}}_k \cdot \dot{\mathbf{d}}_k, \quad T_\mathrm{r} = \frac{1}{2}\boldsymbol{\omega}^\dagger \mathbf{I}\boldsymbol{\omega}\,, \quad T_\mathrm{vr} = \sum_k M_k \boldsymbol{\omega}\cdot(\mathbf{d}_k \times \dot{\mathbf{d}}_k)\,. \tag{2.13}$$

Im ersten Summanden ist die Schwingungsenergie T_v des nichtrotierenden Moleküls angegeben. Der Vektor $\mathbf{d}_k$ bezeichnet die Auslenkung des k-ten Kerns aus der Gleichgewichtslage. Der mittlere Term beschreibt die Rotationsenergie T_r für ein starres Kerngerüst. Darin stehen die Komponenten von $\boldsymbol{\omega}$ für die Winkelgeschwindigkeiten um die molekülfesten Achsen und $\mathbf{I}$ für den Trägheitstensor. In Komponentenschreibweise ergibt sich analog

$$T_\mathrm{r} = \sum_{\alpha,\beta} \frac{1}{2} I_{\alpha\beta}\omega_\alpha\omega_\beta\,, \tag{2.14}$$

wobei jeweils über die drei molekülfesten Achsen summiert wird. Der dritte Summand aus (2.12) charakterisiert die Wechselwirkungsenergie T_vr zwischen Schwingung und Rotation und entspricht einer Corioliskopplung.

Überlagern sich Schwingung und Rotation nicht unbeeinflusst, müssen zur korrekten Beschreibung der Kernbewegung alle klassischen Ausdrücke in (2.13) in die quantenmechanischen Operatorformen transformiert werden. Das Verfahren ist nicht trivial und wird von Kroto [3] beschrieben. In der vorliegenden Arbeit tritt eine Schwingungs-Rotations-Kopplung im Benzolspektrum auf. In diesem Fall sind T_vr und T_r von vergleichbarer Größe und die Spektrenanalyse basiert auf den Ergebnissen der erwähnten Transformation. Die Besonderheiten in der untersuchten energetischen Struktur von Benzol werden in Abschnitt 2.4 näher erläutert. An dieser Stelle soll der „Normalfall“ weiterverfolgt werden, d. h. die Vernachlässigung der Wechselwirkung zwischen Schwingung und Rotation.

2.1.4 Rotationsenergien

Unter Vernachlässigung des Kopplungsterms können Schwingung und Rotation getrennt untersucht werden. Wird die Schrödingergleichung zur Bestimmung der Schwingungsenergien eines n-Teilchen-Systems in den Normalkoordinaten aufgestellt und nur kleine Auslenkungen aus der Gleichgewichtslage zugelassen, so zerfällt sie in eine Summe von $3n$ separaten Gleichungen [4].

Jede stellt eine Wellengleichung eines einzelnen harmonischen Oszillators mit definierter Eigenfrequenz dar. Die gesamte Schwingungsenergie ist dann die Summe der zu den Normalschwingungen gehörenden Oszillatorenenergien. Dabei ist zu berücksichtigen, dass zu jeder Normalschwingung eine Nullpunktsenergie existiert, in der das Heisenberg'sche Unsicherheitsprinzip zum Ausdruck kommt.

Mit gegebener Schwingungsenergie kann nun eine Beschreibung der Rotationsenergien erfolgen. Dazu ist aus dem klassischen Ausdruck für T_r in (2.14) der Hamiltonoperator für die Rotationsenergie abzuleiten. Durch $J_\alpha = \partial T_\mathrm{r}/\partial\omega_\alpha = \sum_\beta I_{\alpha\beta}\omega_\beta$ werden zunächst die Drehimpulskomponenten J_α eingeführt und mit $\boldsymbol{\mu} = \mathbf{I}^{-1}$ geht (2.14) über in

$$T_\mathrm{r} = \frac{1}{2}\mu_{\alpha\beta}J_\alpha J_\beta \; . \tag{2.15}$$

Der Trägheitstensor $\mathbf{I}$ kann über eine unitäre Transformation diagonalisiert werden. Die transformierten Achsen sind dann die *Hauptträgheitsachsen a*, *b* und *c* des Moleküls, die Diagonalelemente I_α von $\mathbf{I}$ die zugehörigen *Hauptträgheitsmomente*. Nach Konvention gilt zwischen beiden Sätzen die Zuordnung $I_a \leq I_b \leq I_c$. Die Summe in (2.14) ist dadurch auf drei Elemente reduziert. Der Übergang von der klassischen Rotationsenergie zum Hamiltonoperator H_rot der Rotation erfolgt, indem die Drehimpulskomponenten J_α durch Operatoren mit der Einheit $\hbar$ ersetzt werden. Damit wird (2.15) transformiert in die Operatorgleichung

$$H_\mathrm{rot} = AJ_a^2 + BJ_b^2 + CJ_c^2 \qquad \text{mit} \qquad A = \frac{\hbar^2}{2I_a} \quad \text{etc.} \tag{2.16}$$

Die Konstanten *A*, *B* und *C* werden als *Rotationskonstanten* des Moleküls bezeichnet und beinhalten die Größen $\hbar$ aus den Drehimpulsen, wodurch sie die Dimension einer Energie bekommen. Sie sind proportional zu den inversen Hauptmomenten des Trägheitsellipsoids. Das Ergebnis für H_rot zeigt, dass die Rotationsenergie eines starren Moleküls durch seine Geometrie und die Drehimpulse bezüglich seiner Hauptachsen festgelegt ist. Die Rotationskonstanten hängen ihrerseits vom jeweiligen Schwingungszustand $[v]$ ab: $A = A_{[v]}$ usw. Für größere Drehimpulse muss außerdem eine *Zentrifugalaufweitung* berücksichtigt werden, welche die Molekülgeometrie beeinflusst. Diese Effekte können durch Korrekturterme zu H_rot einbezogen werden (siehe Abschnitt 2.4).

Der Hamiltonoperator H_rot zeigt an, dass zur Bestimmung seiner Eigenwerte und damit der Rotationsenergien die Eigenwertgleichungen der Drehimpulsoperatoren angewendet werden können. Sie lauten

$$\begin{aligned}
J^2|J,K,M\rangle &= J(J+1)\,|J,K,M\rangle \; , \\
J_c|J,K,M\rangle &= K\,|J,K,M\rangle \; , \\
J_z|J,K,M\rangle &= M\,|J,K,M\rangle \; , \\
J^\mp|J,K,M\rangle &= \sqrt{(J\mp K)(J\pm K+1)}\,|J,K\pm 1,M\rangle \; , \\
J_\pm|J,K,M\rangle &= \sqrt{(J\mp M)(J\pm M+1)}\,|J,K,M\pm 1\rangle \; .
\end{aligned} \tag{2.17}$$

Der Index *c* bezieht sich auf das molekülfeste Achsensystem $\{a,b,c\}$, der Index *z* auf das raumfeste System $\{x,y,z\}$. Die Projektion des Drehimpulses auf eine ausgezeichnete Achse *c*

oder z nimmt nur ganzzahlige Werte K oder M mit $|K| \leq J$ und $|M| \leq J$ an. Die Shiftoperatoren sind über $J^{\mp} = J_a \mp iJ_b$ und $J_{\pm} = J_x \mp iJ_y$ definiert. Im isotropen Raum in Abwesenheit äußerer Felder kann die Energie des Moleküls nicht von der Orientierung der raumfesten z-Achse abhängen, so dass die Quantenzahl M zunächst weggelassen wird. H_{rot} vertauscht mit J^2 und kann daher in der Basis der Funktionen $|J,K\rangle$ aufgestellt werden. Den Matrixelementen von J lässt sich entnehmen, dass die Matrix zu H_{rot} diagonal in J, aber nicht unbedingt auch in K ist.

Die Eigenwerte zu H_{rot} lassen sich sofort angeben, wenn der Hamiltonoperator nur Summanden mit J^2 und einer Komponente von J enthält. Die Matrix ist dann diagonal und ihre Eigenwerte können direkt den obigen Beziehungen entnommen werden. Dieser Fall tritt bei bestimmten Relationen zwischen den Rotationskonstanten auf. Tabelle 2.1 gibt einen Überblick der möglichen Fälle, zusammen mit den daraus abgeleiteten Energien und den Zuordnungen der untersuchten Aromaten zu den Rotatortypen. So ergibt sich die Energie des oblaten symmetrischen Rotators über

$$H_{\text{rot}}^{\text{sym,obl}} \;=\; BJ_a^2 + BJ_b^2 + CJ_c^2 \;=\; BJ^2 + (C-B)J_c^2 \tag{2.18}$$

sofort aus den Drehimpulseigenwerten. J und K sind dabei Erhaltungsgrößen des Zustands, wobei K die Drehimpulskomponente bezüglich der ausgezeichneten Symmetrieachse c angibt. Die Rotationszustände sind durch die Angabe von J und K festgelegt und weisen im isotropen Raum eine $(2J+1)$-fache Entartung aufgrund der möglichen Einstellwerte von M auf. Die Energieformel reflektiert die Isotropie des Raumes, indem der Betrag der Energie nicht von der Richtung der Projektion K abhängt. So tritt für jeden Rotationszustand mit $K \neq 0$ eine zusätzliche, zweifache Entartung auf: $E(J,K) = E(J,-K)$.

Rotatortyp	Hauptträgheitsmomente	Energie	Molekül
Sphärisch	$I_a = I_b = I_c$	$BJ(J+1)$	
Linear	$I_a = 0,\ I_b = I_c$	$BJ(J+1)$	
Symmetrisch, prolat	$I_a < I_b = I_c$	$BJ(J+1) + (A-B)K^2$	
Symmetrisch, oblat	$I_a = I_b < I_c$	$BJ(J+1) + (C-B)K^2$	Benzol
Asymmetrisch	$I_a < I_b < I_c$	In der Regel nur numerische Lösung	1-FN, 2-FN, Pyrazin

Tab. 2.1: *Eigenschaften der verschiedenen Rotatortypen.*

Der allgemeine Fall ist jedoch der des asymmetrischen Rotators mit drei unterschiedlichen Rotationskonstanten. Algebraische Lösungen seines Eigenwertproblems existieren nur für sehr kleine Werte von J, so dass in der Regel numerische Methoden zur Berechnung der Rotationsenergien erforderlich sind. Generelle Aspekte des asymmetrischen Rotators werden im folgenden Abschnitt beschrieben.

2.1.5 Der asymmetrische Rotator

Der asymmetrische Rotator hat nach Definition drei verschiedene Hauptträgheitsmomente mit den Rotationskonstanten $A > B > C$. Der Hamiltonoperator H_{rot} lässt sich dadurch nicht mehr so umformen, dass nur J^2 und eine Komponente von J, wie in (2.18), auftreten. J^2 bleibt eine

Konstante der Bewegung, die Komponenten J_α haben jedoch keine physikalische Bedeutung mehr. Somit ist nur noch J eine gute Quantenzahl und H_{rot} bleibt diagonal in J (und damit auch in M), nicht aber in K.

Durch geeignete Umformung von H_{rot} wird der Zusammenhang mit dem symmetrischen Fall deutlich. Dazu werden die Rotationskonstanten A, B und C zunächst durch einen verallgemeinerten Satz $\{\tilde{A},\tilde{B},\tilde{C}\}$ mit unbestimmten Relationen ersetzt. H_{rot} geht dadurch über in

$$\begin{aligned} H_{\text{rot}} &= \tilde{A}J_a^2+\tilde{B}J_b^2+\tilde{C}J_c^2 \\ &= \frac{1}{2}(\tilde{A}+\tilde{B})(J_a^2+J_b^2)+\tilde{C}J_c^2+\frac{1}{2}(\tilde{A}-\tilde{B})(J_a^2-J_b^2) \\ &= \alpha J^2+\beta J_c^2+\gamma(J^{+2}+J^{-2}) \end{aligned} \tag{2.19}$$

mit

$$\alpha=\frac{1}{2}(\tilde{A}+\tilde{B})\,,\quad \beta=\tilde{C}-\frac{1}{2}(\tilde{A}+\tilde{B})\,,\quad \gamma=\frac{1}{4}(\tilde{A}-\tilde{B})\,. \tag{2.20}$$

In dieser Darstellung von H_{rot} zeigt sich, dass der dritte Term durch die Asymmetrie des Moleküls entsteht und die Abweichung vom symmetrischen Fall anzeigt. Das Verhältnis seines Vorfaktors zu den anderen Vorfaktoren ist demnach eine den Asymmetriegrad beschreibende Größe. Üblicherweise wird dazu das Verhältnis γ/β gewählt. Der Satz $\{\tilde{A},\tilde{B},\tilde{C}\}$ kann nun so durch die Rotationskonstanten A, B und C ersetzt werden, dass die Asymmetrie γ/β minimal wird. Dadurch wird die Nähe zu einem der beiden Grenzfälle des prolaten bzw. oblaten Rotators für eine Reduzierung des numerischen Rechenaufwands genutzt. Zur Feststellung des Maßes der Asymmetrie kann der Ray'sche Parameter κ [5] verwendet werden:

$$\kappa=\frac{2B-A-C}{A-C}\,. \tag{2.21}$$

Die Grenzwerte liegen bei $\kappa=-1$ für einen prolaten und $\kappa=+1$ für einen oblaten Rotator. Grundsätzlich kann aber jede mögliche Zuordnung getroffen werden. Tabelle 2.2 führt die drei für ein Rechtssystem möglichen Fälle mit dem zugehörigen Asymmetriecharakter auf.

Nachdem die Vorfaktoren in (2.19) gewählt sind, werden die einzelnen Matrixelemente zu H_{rot} benötigt. Beziehung (2.19) zeigt in Verbindung mit (2.17), wie die Matrix aufzubauen ist:

$$\begin{aligned} \langle J,K|J^2|J,K\rangle &= J(J+1)\,, \\ \langle J,K|J_c^2|J,K\rangle &= K^2\,, \\ \langle J,K+2|J^-J^-|J,K\rangle &= \langle J,K|J^+J^+|J,K+2\rangle \\ &= \sqrt{(J-K)(J+K+1)(J-K-1)(J+K+2)}\,, \\ \langle J,K-2|J^+J^+|J,K\rangle &= \langle J,K|J^-J^-|J,K-2\rangle \\ &= \sqrt{(J+K)(J-K+1)(J+K-1)(J-K+2)}\,. \end{aligned} \tag{2.22}$$

Die Untersuchung dieser Elemente liefert wichtige Merkmale der Matrix:

Verallg. Parameter	Eher prolat (I^r)	Stark asymm. (II^r)	Eher oblat (III^r)
$\tilde{A}$	B	C	A
$\tilde{B}$	C	A	B
$\tilde{C}$	A	B	C

Tab. 2.2: *Zuordnungen des allgemeinen Parametersatzes $\{\tilde{A},\tilde{B},\tilde{C}\}$ zu den Rotationskonstanten in Abhängigkeit von der Asymmetrie des Rotators für ein rechtshändiges Achsensystem.*

- Die Eigenfunktionen $|J,K\rangle$ des symmetrischen Rotators können weiterhin verwendet werden
- Die Matrix ist diagonal in J und wird damit für einen vorzugebenden J-Wert aufgestellt
- Mit $|\pm K| \leq J$ beträgt die Dimension $2J+1$
- Die Asymmetrie hebt die Entartung bezüglich K auf; es gibt $2J+1$ Eigenenergien zu J
- Durch die Asymmetrie werden nur K-Werte gleicher Parität gekoppelt
- Es liegt eine Symmetrie bezüglich der Haupt- und Nebendiagonalen vor

Zur Bestimmung der Eigenwerte und damit der Energien des asymmetrischen Rotators sind numerische Matrixdiagonalisierungsverfahren anzuwenden, deren Rechenaufwand empfindlich von der Dimension der Matrix abhängt. Trotz zunehmender Computerleistung lohnt es sich, den Rechenaufwand durch eine geeignete Umformung der Matrix zu verringern, wenn, wie in den vorliegenden Untersuchungen, eine große Anzahl solcher Berechnungen erforderlich wird. Dazu werden neue Basisvektoren, die so genannten *Wang-Funktionen* $|J,K,\pm\rangle$, konstruiert, die sich aus den in K entarteten Eigenvektoren $|J,K\rangle$ des symmetrischen Rotators zusammensetzen und der Symmetrie der Matrix angepasst sind:

$$|J,K,\pm\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\big(|J,+K\rangle \pm |J,-K\rangle\big)\,. \tag{2.23}$$

Die Ähnlichkeitstransformation in die neue Basis wird durch Anwendung der *Wang-Matrix* erreicht:

$$\mathbf{U}_J = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \cdot & & & & & & \cdot \\ & \cdot & & & & \cdot & \\ & & -1 & 0 & 0 & 0 & 1 & \\ & & 0 & -1 & 0 & 1 & 0 & \\ & & 0 & 0 & \sqrt{2} & 0 & 0 & \\ & & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & \\ & & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & \\ & \cdot & & & & & & \cdot \\ \cdot & & & & & & & \cdot \end{pmatrix} \tag{2.24}$$

Die Transformation ist wegen der Eigenschaft $\mathbf{U}_J = \mathbf{U}_J^{-1}$ der Wang-Matrix leicht durchführbar. Der Aufwand wird belohnt durch eine transformierte Rotationsmatrix $\tilde{\mathbf{H}}_{\mathrm{rot}} = \mathbf{U}_J\tilde{\mathbf{H}}_{\mathrm{rot}}\mathbf{U}_J$, die sich typischerweise aus vier Untermatrizen ähnlicher Dimension ($\approx 1/2\,J$) zusammensetzt.

Nachfolgend sollen die berechneten Energien des asymmetrischen Rotators mit denen des symmetrischen Rotators verglichen werden. Dazu ist in Abb. 2.1 die Entwicklung der Energien zwischen den beiden Grenzfällen der symmetrischen Rotatoren in Abhängigkeit vom Ray'schen Parameter κ für die niedrigsten Rotationsniveaus dargestellt. Es gibt, wie weiter oben erwähnt, im asymmetrischen Fall nur noch J als gute, d. h. physikalisch sinnvolle Quantenzahl. Um die $2J+1$ definierten Zustände trotzdem eindeutig zu nummerieren, werden häufig die Grenzwerte, die sich in den beiden symmetrischen Fällen für K ergeben, zur Kennzeichnung in der Form $J_{K_A K_C}$ mit $K_A = K_{\text{prolat}}$ und $K_C = K_{\text{oblat}}$ verwendet. Eine andere, oft benutzte Schreibweise bedient sich der Pseudoquantenzahl τ, die durch $\tau = K_A - K_C$ definiert ist. Der Vorteil dieser Nomenklatur ist, dass τ die Zustandsenergien ordnet: $E(J_{\tau_1}) < E(J_{\tau_2})$ für $\tau_1 < \tau_2$.

Eine wichtige Eigenschaft der Wellenfunktionen des asymmetrischen Rotators besteht in der Darstellung als Linearkombination von Wang-Funktionen in der Form

$$|J, K_A, K_C, \pm\rangle = \sum_K a_{JK} \big(|J, +K\rangle \pm |J, -K\rangle \big) \tag{2.25}$$

mit $K = 0, 2, \ldots, J$ oder $K = 1, 3, \ldots, J$, je nach Parität von J. Die erzeugenden Eigenfunktionen des symmetrischen Rotators sind danach alle entweder gerade oder ungerade in K, die Wang-Funktionen entweder alle symmetrisch oder antisymmetrisch.

Sind für den betreffenden asymmetrischen Rotator auch die bereits erwähnten Zentrifugalaufweitungskonstanten bekannt, so können diese über entsprechende Matrixelemente mit in die Berechnung der Niveauenergien eingehen. Ausdrücke hierfür sind unter anderem bei Birss und Ramsay [6] aufgeführt. Es werden darin Terme bis zur sechsten Potenz in den Drehimpulsoperatoren einbezogen. An den oben aufgeführten Eigenschaften der Matrix ändert sich durch diese Erweiterung jedoch nichts.

2.2 Molekulare Symmetrien

Die Symmetrieeigenschaften des Kerngerüsts sind Erhaltungsgrößen, durch die sich die Beschreibung des molekularen Systems oft sehr vereinfacht. Sie prägen die Struktur der elektronischen und der Kernwellenfunktionen. Sind alle Symmetrien bekannt, steht damit auch eine Basis zur Beschreibung der molekularen Eigenfunktionen zur Verfügung. Der volle Nutzen dieser Kenntnis zeigt sich etwa bei der Integration der Wellenfunktionen zur Bestimmung von Erwartungswerten. Durch Symmetriebetrachtungen der beteiligten Funktionen bzw. Operatoren kann dann auf einfache Weise die Existenz der Integrale geprüft werden, ohne diese explizit auswerten zu müssen („Regel des verschwindenden Integrals"). Für eine ausführliche Behandlung molekularer Symmetrien sei auf die Arbeiten von Bunker [7] oder Engelke [8] verwiesen.

2.2.1 Symmetrieelemente und -operationen

Die Symmetrie eines stabilen Moleküls ist durch das Kerngerüst vorgegeben. Darin können Symmetrieelemente wie Achsen oder Ebenen auftreten. Zu jedem Element lässt sich eine Symmetrieoperation definieren, bei deren Anwendung die Kernkonfiguration so transformiert wird, dass die

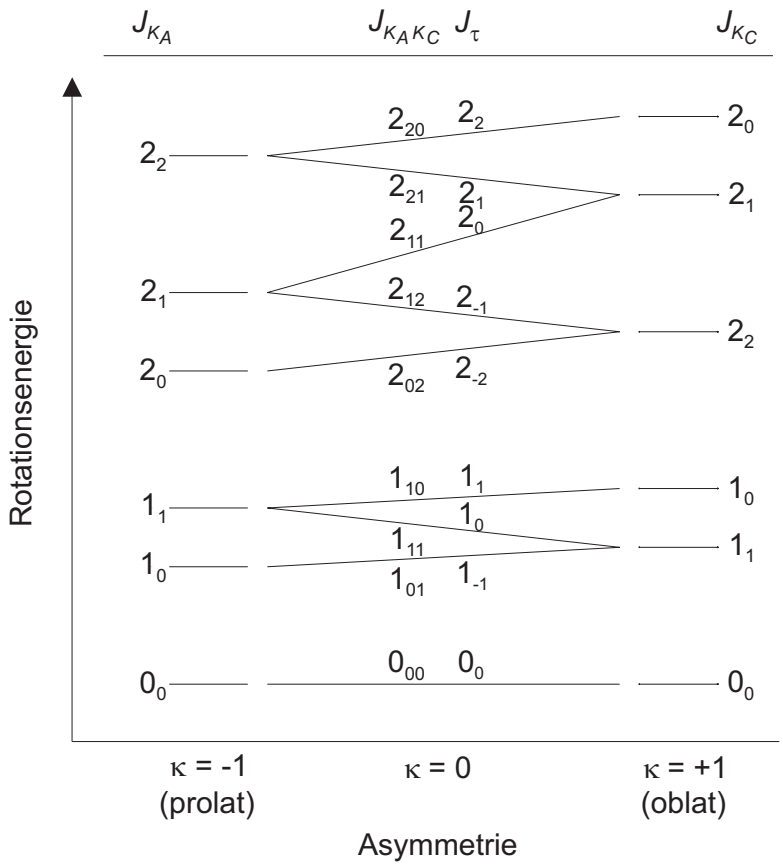


Abb. 2.1: *Energien der Rotationsniveaus in Abhängigkeit von der Asymmetrie des Rotators, ausgedrückt durch den Ray'schen Asymmetrieparameter* κ.

Abbildung ununterscheidbar von der Ausgangsanordnung ist. Es wird zwischen insgesamt fünf Symmetrieelementen unterschieden. Tabelle 2.3 führt sie zusammen mit den zugehörigen Operationen und deren Symbolschreibweise auf. Die Symbole werden oft noch mit Indices (a, b, c) versehen, die den Bezug zu den Hauptträgheitsachsen herstellen.

Prinzipiell gibt es noch weitere Operationen, die zu einer Ununterscheidbarkeit führen: Translation des Moleküls, Permutation identischer Kerne sowie Permutation der Elektronen. Die Translation beeinflusst keine internen Koordinaten und kann unberücksichtigt bleiben. Auf die Rolle der Permutation identischer Teilchen wird in Abschnitt 2.2.4 näher eingegangen.

Jedem Molekül lässt sich wenigstens ein Symmetrieelement zuordnen. Es zeigt sich, dass die Gesamtheit der Operationen, die für ein Molekül anwendbar sind, allen Ansprüchen einer mathematischen Gruppe genügt. Solch ein Satz von Symmetrieoperationen wird als *Punktgruppe* bezeichnet. Jedes stabile Molekül gehört zu genau einer Punktgruppe. Nachfolgend werden die Gruppen näher vorgestellt, denen die in der Arbeit untersuchten Aromaten zugeordnet sind.

Die Naphthalinderivate *1-FN* und *2-FN* gehören zur Punktgruppe C_s. Diese besitzt neben der Identität lediglich eine Spiegelebene als Symmetrieelement und gehört damit zu den Gruppen mit der niedrigsten Symmetrie. Spiegelebene ist in allen drei Fällen die Ebene des Doppelrings. Die mit der Punktgruppe definierten Operationen sind in Tab. 2.4 aufgeführt, die Kerngerüste von 1- und 2-FN zeigt Abb. 2.2.

Symmetrieelement	Symmetrieoperation	Symbol
Identität	Drehung um 360°	I, E
Symmetrieebene	Spiegelung an Ebene	σ
Symmetrieachse (n-fach)	Drehung um $360°/n$	C_n
Drehspiegelachse (n-fach)	Drehspiegelung: Drehung um $360°/n$ und Spiegelung an Ebene senkrecht zur Drehachse	S_n
Symmetriezentrum	Inversion am Schwerpunkt	i ($\equiv S_2$)

Tab. 2.3: *Symmetrieelemente, -operationen und deren Symbole.*

Operation	Wirkung
E	Identität
σ_{ab}	Spiegelung an der Molekülebene (ab)

Tab. 2.4: *Die Symmetrieoperationen der Punktgruppe C_s (1-FN, 2-FN).*

Pyrazin ist der Punktgruppe D_{2h} zugeordnet, die durch drei zueinander senkrechte C_2-Achsen charakterisiert ist. Daraus folgt die Existenz eines Symmetriezentrums und dreier Symmetrieebenen. Alle Operationen in der D_{2h}-Punktgruppe finden sich in Tab. 2.5, das Kerngerüst von Pyrazin ist in Abb. 2.2 zusammen mit den C_2-Symmetrieelementen dargestellt.

Benzol ist ein oblater symmetrischer Rotator und gehört zur hochsymmetrischen Punktgruppe D_{6h}. Entsprechend groß ist die Anzahl der Symmetrieoperationen. D_{6h}-Moleküle weisen eine sechsfache Symmetrieachse C_6 mit sechs vertikalen Spiegelebenen (σ_v, kollinear zur Hauptdrehachse) auf. Drei davon verlaufen durch die Mitten der C-C-Verbindungen und werden auch als diagonale Spiegelebenen (σ_d) bezeichnet. Ferner existieren eine horizontale Spiegelebene (σ_h, senkrecht zur Hauptdrehachse), ein Symmetriezentrum, eine drei- und zwei zweiwertige Drehachsen sowie zwei Drehspiegelungen. Tabelle 2.6 gibt einen Überblick über alle Symmetrieelemente. Das Benzol-Kerngerüst mit den C_n-Elementen ist in Abb. 2.2 integriert. Darin sind die Hauptachsen a und b willkürlich eingetragen – das Trägheitsmoment ist symmetriebedingt unabhängig von der Orientierung in der Ringebene.

Operation	Wirkung
E	Identität
C_{2c}	Drehung um 180° um die c-Achse
C_{2b}	Drehung um 180° um die b-Achse
C_{2a}	Drehung um 180° um die a-Achse
I	Inversion am Molekülschwerpunkt
σ_{ab}	Spiegelung an der (ab)-Ebene
σ_{ac}	Spiegelung an der (ac)-Ebene
σ_{bc}	Spiegelung an der (bc)-Ebene

Tab. 2.5: *Die Symmetrieoperationen der Punktgruppe D_{2h} (Pyrazin).*

Operation	Wirkung
E	Identität
C_6	Drehung um 60°, Achse ⊥ Ringebene (2-fach)
C_3	Drehung um 120°, Achse ⊥ Ringebene (2-fach)
C_2	Drehung um 180°, Achse ⊥ Ringebene
C_2'	Drehung um 180°, Achse ∥ Ringebene, durchstößt C-Atome (3-fach)
C_2''	Drehung um 180°, Achse ∥ Ringebene, durchstößt C-C-Bindungen (3-fach)
I	Inversion am Schwerpunkt des Moleküls
S_3	Drehspiegelung unter 120°, Drehachse ⊥ Ringebene (2-fach)
S_6	Drehspiegelung unter 60°, Drehachse ⊥ Ringebene (2-fach)
σ_h	Spiegelung an Ringebene
σ_v	Spiegelung an Ebene ⊥ Ringebene, Ebene schneidet C-Atome (3-fach)
σ_d	Spiegelung an Ebene ⊥ Ringebene, Ebene schneidet C-C-Bindungen (3-fach)

Tab. 2.6: *Die Symmetrieoperationen der Punktgruppe D_{6h} (Benzol).*

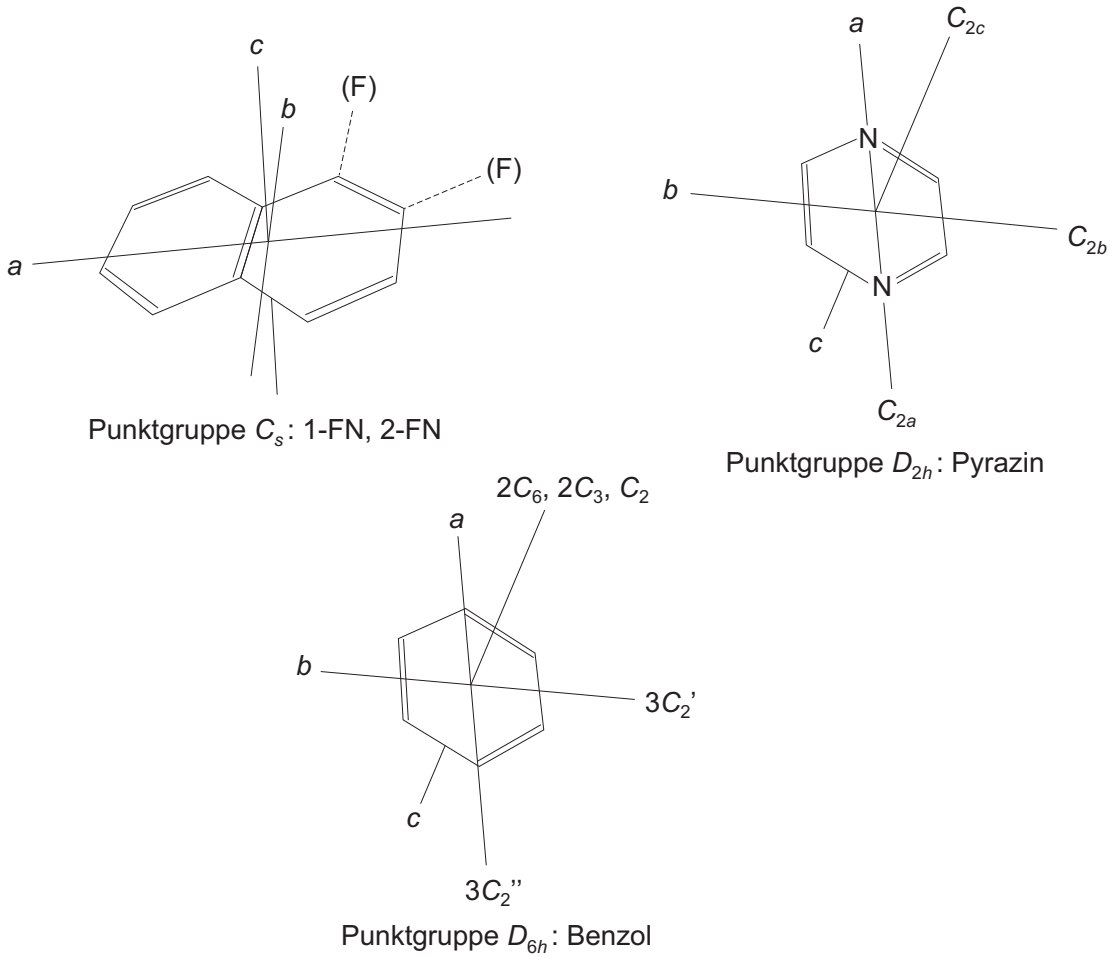


Abb. 2.2: *Kerngerüste der untersuchten Moleküle, zusammen mit den Hauptträgheitsachsen, der Punktgruppe und den C_n-Symmetrieelementen.*

2.2.2 Charaktertafeln

Werden die Symmetrieoperationen durch Matrizen beschrieben, dann lassen sich zunächst beliebig viele äquivalente Darstellungen für die Operationen einer Punktgruppe angeben. Diese werden als *reduzible Darstellungen* der Operationen bezeichnet. Durch geeignete Ähnlichkeitstransformationen können sie auf nicht weiter zu vereinfachende Formen, die so genannten *irreduziblen Darstellungen*, reduziert werden. Jeder Punktgruppe lässt sich auf diese Weise eine kleine Anzahl irreduzibler Darstellungen zuordnen. In Tab. 2.7 sind die für diese Arbeit relevanten Darstellungen aufgelistet.

Der Hamiltonoperator vertauscht mit allen Symmetrieoperatoren, woraus ein gemeinsamer Satz von Eigenfunktionen folgt. Jeder (nicht entarteten) Eigenfunktion lässt sich eindeutig eine irreduzible Darstellung der Punktgruppe zuordnen. Da jede Symmetrieoperation zu einem vom Ausgangszustand ununterscheidbaren Zustand führt, kann sich die Eigenfunktion nur im Vorzeichen ändern. Somit werden die Eigenwerte ± 1 für die Symmetrieoperatoren erhalten. Für einen gegebenen Zustand und damit eine bestimmte irreduzible Darstellung kann nun für jede Symmetrieoperation ein solcher Eigenwert angegeben werden. In der Gruppentheorie werden diese Werte als *Charaktere* bezeichnet. Folglich können zu jeder Punktgruppe so genannte *Charaktertafeln* aufgestellt werden, die für jede irreduzible Darstellung in der Gruppe die Charaktere der Operationen angeben. Im Matrizenbild entsprechen die Charaktere gerade den Spuren der Transformationsmatrizen der Symmetrieoperationen.

Von besonderem praktischen Wert sind die *direkten Produkte* einer Punktgruppe. Sie beschreiben die Symmetrie eines Produkts aus Wellenfunktionen, in dem auch Operatoren auftreten können. Die direkten Produkte lassen sich durch Multiplikation der Charaktere aus der Charaktertafel bestimmen und liegen für jede Punktgruppe tabelliert vor. In den Tabellen 2.8 bis 2.13 sind die Charaktertafeln der Punktgruppen C_s, D_{2h} und D_{6h} sowie die zugehörigen direkten Produkte aufgeführt. Die zusätzlichen rechten Spalten in den Charaktertafeln geben das Transformationsverhalten der Translations- und Rotationskoordinaten α und R_α mit $\alpha = a, b, c$ an.

Symbol	Index	Lage	Eigenschaft
A			symmetrisch unter n-facher Drehung
B			antisymmetrisch unter n-facher Drehung
E			zweidimensional (entartet)
	1	unten	symmetrisch unter σ_v oder C_2 senkrecht zu C_n
	2	unten	antisymmetrisch unter σ_v oder C_2 senkrecht zu C_n
	g	unten	symmetrisch unter i
	u	unten	antisymmetrisch unter i
	$'$	oben	symmetrisch unter σ_h, wenn i nicht vorhanden
	$''$	oben	antisymmetrisch unter σ_h, wenn i nicht vorhanden
	1	unten	Für D_{2h}: symmetrisch unter C_{2a}
	2	unten	Für D_{2h}: symmetrisch unter C_{2b}
	3	unten	Für D_{2h}: symmetrisch unter C_{2c}

Tab. 2.7: *Irreduzible Darstellungen für die in dieser Arbeit untersuchten Moleküle.*

C_s	E	σ_h		
A'	1	1	a, b, R_c	a^2, b^2, c^2, ab
A''	1	-1	c, R_a, R_b	bc, ac

Tab. 2.8: *Charaktertafel der C_s-Punktgruppe (1-FN, 2-FN).*

C_s	A'	A''
A'	A'	A''
A''		A'

Tab. 2.9: *Direkte Produkte der C_s-Punktgruppe.*

D_{2h}	E	$C_2(a)$	$C_2(b)$	$C_2(c)$	i	σ_{bc}	σ_{ac}	σ_{ab}		
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1		a^2, b^2, c^2
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	R_a	bc
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	R_b	ac
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	R_c	ab
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1		
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	a	
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	b	
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	c	

Tab. 2.10: *Charaktertafel der D_{2h}-Punktgruppe (Pyrazin).*

D_{2h}	A	B_1	B_2	B_3
A	A	B_1	B_2	B_3
B_1		A	B_3	B_2
B_2			A	B_1
B_3				A

Tab. 2.11: *Direkte Produkte der D_{2h}-Punktgruppe.*

D_{6h}	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3C_2'$	$3C_2''$	i	$2S_3$	$2S_6$	σ_h	$3\sigma_d$	$3\sigma_v$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		a^2+b^2, c^2
A_{2g}	1	1	1	1	-1	-1	1	1	1	1	-1	-1	R_c	
B_{1g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1		
B_{2g}	1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	1		
E_{1g}	2	1	-1	-2	0	0	2	1	-1	-2	0	0	(R_a, R_b)	(ac, bc)
E_{2g}	2	-1	-1	2	0	0	2	-1	-1	2	0	0		$(a^2-b^2), ab$
A_{1u}	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1		
A_{2u}	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	c	
B_{1u}	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1		
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1		
E_{1u}	2	1	-1	-2	0	0	-2	-1	1	2	0	0	(a, b)	
E_{2u}	2	-1	-1	2	0	0	-2	1	1	-2	0	0		

Tab. 2.12: *Charaktertafel der D_{6h}-Punktgruppe (Benzol).*

D_{6h}	A_1	A_2	B_1	B_2	E_1	E_2
A_1	A_1	A_2	B_1	B_2	E_1	E_2
A_2		A_1	B_2	B_1	E_1	E_2
B_1			A_1	A_2	E_2	E_1
B_2				A_1	E_2	E_1
E_1					$A_1, [A_2], E_2$	B_1, B_2, E_1
E_2						$A_1, [A_2], E_2$

Tab. 2.13: *Direkte Produkte der D_{6h}-Punktgruppe.*

2.2.3 Symmetrieeigenschaften molekularer Zustände

Die Symmetrien der elektronischen Wellenfunktionen Ψ_e sind durch die irreduziblen Darstellungen der Punktgruppe festgelegt. Da sich die Elektronenverteilung durch die erlaubten Symmetrieoperationen nicht ändert, sind die Eigenfunktionen entweder symmetrisch (Charakter +1) oder antisymmetrisch (Charakter -1). Für entartete Zustände setzt sich die Wellenfunktion aus einer Linearkombination der entarteten Funktionen zusammen. Der Charakter entspricht dann der Summe der Einzelcharaktere. Entartete irreduzible Darstellungen (E_{1g}, E_{2u}, ...) treten genau dann auf, wenn das Molekül mindestens eine dreiwertige Achse ($C_n, n \geq 3$) aufweist.

Auch die Symmetrieeigenschaften der Schwingungswellenfunktionen Ψ_v müssen einer irreduziblen Darstellung der Punktgruppe entsprechen. Zur Feststellung der Symmetrien der Normalschwingungen wird für jede Symmetrieoperation der Punktgruppe die Transformation der Normalkoordinaten untersucht. Um die Schwingungs- von den elektronischen Zuständen zu unterscheiden, werden in der Nomenklatur oft Kleinbuchstaben für die Schwingungssymmetrien benutzt.

Für den vibronischen Gesamtzustand $\Psi_{ev} = \Psi_e \cdot \Psi_v$ ergibt sich die Symmetrie aus dem direkten Produkt der beiden Einzelsymmetrien. Da die Punktgruppe eine vollständige mathematische Gruppe darstellt, gehört die Verknüpfung zweier irreduzibler Darstellungen ebenfalls der Gruppe an. Damit entspricht die Symmetrie des vibronischen Zustands einer erlaubten Darstellung der Punktgruppe. Dies gilt auch dann noch, wenn es eine Wechselwirkung zwischen Ψ_e und Ψ_v gibt und der obige Produktansatz für Ψ_{ev} nicht mehr erlaubt ist.

Die Symmetrieeigenschaften der Rotationswellenfunktionen Ψ_r werden zunächst für symmetrische Rotatoren am Beispiel von Benzol nach Wilson [9] beschrieben. Unter Anwendung von (2.23) kann dann auf die Symmetrien der Funktionen des asymmetrischen Rotators geschlossen werden.

Der Hamiltonoperator H_{rot} vertauscht mit den Drehimpulsoperatoren J^2, J_c und J_z (Abschnitt 2.1.4) und besitzt damit dieselben Eigenfunktionen:

$$\Psi_r = \Psi_{JKM} = \Theta_{JKM}(\theta)\, e^{iK\chi}\, e^{iM\phi}\,. \tag{2.26}$$

Die Symmetrien der Rotationszustände ergeben sich aus der Anwendung der Symmetrieoperationen der Punktgruppe auf Ψ_{JKM} und damit auf die Euler'schen Winkel θ, χ und ϕ. Es braucht

hier aber nicht die vollständige Punktgruppe, sondern lediglich eine *Rotationsuntergruppe* ausgewertet zu werden, welche nur die Identität und alle Drehoperationen beinhaltet. Der Grund liegt in der geraden Symmetrie der Rotationswellenfunktionen, wodurch alle (Dreh-)Spiegelungen äquivalent zu den Drehungen und die Inversion äquivalent zur Identität sind. Diese Relationen sind z. B. aus der oberen Hälfte von Tab. 2.12 direkt ablesbar. Für Benzol reduziert sich so die zu verwendende Punktgruppe von D_{6h} auf D_6. In Tab. 2.14 ist die Charaktertafel der Untergruppe nochmals explizit dargestellt.

Mit der Rotationsuntergruppe reduziert sich die Untersuchung des Verhaltens der Rotationswellenfunktion auf die Drehungen C_n um die Hauptsymmetrieachse und die Drehungen C_n' bzw. C_n'' um die dazu senkrechten Achsen. Nach Feststellung der zugehörigen Änderungen in den Euler'schen Winkeln ergibt sich nach Anwendung von C_n als neue Wellenfunktion

$$\Psi'_{JKM} = e^{2\pi iK/n}\,\Psi_{JKM}\,. \tag{2.27}$$

Der Charakter χ der Rotation (nicht zu verwechseln mit dem Euler'schen Winkel χ) hängt von K ab. Für $K = 0$ ergibt sich $\chi^{(C_n)} = 1$, für $K \neq 0$ muss zusätzlich die entartete Funktion Ψ_{J-KM} berücksichtigt werden. Der Charakter berechnet sich dann als Summe zu

$$\chi^{(C_n)} = e^{2\pi iK/n} + e^{-2\pi iK/n} = 2\cos(2\pi K/n) \qquad (K \neq 0)\,. \tag{2.28}$$

Die zweite Art von Drehungen (C_n', C_n'') verändert die Euler'schen Winkel derart, dass als neue Wellenfunktion

$$\Psi'_{JKM} = (-1)^{J+\zeta+M} e^{iK\pi}\,\Psi_{J-KM} \tag{2.29}$$

resultiert, wobei ζ das Maximum von $|K|$ und $|M|$ bezeichnet. Der Charakter ist jetzt Null, falls $K \neq 0$, und $(-1)^J$, falls $K = 0$. Mit dem bekannten Transformationsverhalten der beiden Rotationsformen ist es nun möglich, eine spezifische, von J und K abhängige Charaktertafel aufzustellen. In Tab. 2.15 sind die resultierenden Ausdrücke aufgeführt. Für die verschiedenen Kombinationen von J und K lassen sich durch Vergleich mit der Charaktertafel für die irreduziblen Darstellungen in D_6 (Tabelle 2.14) die gewünschten Symmetrien der Rotationswellenfunktionen ableiten. Im Einzelnen sind sie in Tab. 2.16 dargestellt.

Beim asymmetrischen Rotator ist das Verhalten der Rotationswellenfunktionen von Molekülen mit D_{2h}-Symmetrie (Pyrazin) und C_s-Symmetrie (1-FN, 2-FN) zu untersuchen. Analog zu D_6 kann für Pyrazin D_2 als Untergruppe für die Rotationsfunktionen gewählt werden. Diese

D_6	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3C_2'$	$3C_2''$		
A_1	1	1	1	1	1	1		a^2+b^2, c^2
A_2	1	1	1	1	-1	-1	c, R_c	
B_1	1	-1	1	-1	1	-1		
B_2	1	-1	1	-1	-1	1		
E_1	2	1	-1	-2	0	0	$(a,b)(R_a,R_b)$	(ab,bc)
E_2	2	-1	-1	2	0	0		$(a^2-b^2), ab$

Tab. 2.14: *Charaktertafel der D_6-Punktgruppe als Rotationsuntergruppe von D_{6h} (Benzol).*

	E	$2C_6$	$2C_3$	$2C_2$	$3C_2'$	$3C_2''$
$K=0$	1	1	1	1	$(-1)^J$	$(-1)^J$
$K=6p+k$	2	$(-1)^k 2\cos(2\pi k/3)$	$2\cos(2\pi k/3$	$2(-1)^k$	0	0

Tab. 2.15: *K- und J-abhängige Charaktertafel der D_6-Punktgruppe (p = 0, 1, 2, . . . , k = 1, 2, . . . , 5).*

J, K	Symmetrie
$K=0$, J gerade	A_1
$K=0$, J ungerade	A_2
$K=6p$	A_1+A_2
$K=6p\pm1$	E_1
$K=6p\pm2$	E_2
$K=6p\pm3$	B_1+B_2

Tab. 2.16: *Symmetrien der Rotationswellenfunktionen für einen symmetrischen Rotator mit D_6-Symmetrie (Benzol). $p=1,2,3,\ldots$ Für $K=1$ und $K=2$ ist $p=0$ zu setzen.*

Zuordnung gilt auch für die Rotation der C_s-Moleküle, obwohl die C_s-Punktgruppe einen deutlich niedrigeren Symmetriegrad hat. Die Ursache hierfür liegt in dem Bezug der Rotation zum Trägheitsellipsoid. Letzterer ist symmetrisch bezüglich einer C_2-Drehung um eine seiner Hauptachsen, selbst wenn das Kerngerüst des Moleküls diese Symmetrie nicht aufweist. Folglich ist es genau die D_2-Gruppe, die mit den drei C_2-Symmetrieelementen als Rotationsuntergruppe ausgezeichnet ist. In Tab. 2.17 ist diese Gruppe als Extrakt aus Tab. 2.10 dargestellt.

Die Rotationswellenfunktionen des asymmetrischen Rotators werden über die Wellenfunktionen der beiden symmetrischen Grenzfälle (prolat und oblat, siehe Abb. 2.1) beschrieben. Für den Rotationszustand $J_{K_AK_C}$ sind damit die Eigenschaften der Zustände J_{K_A} und J_{K_C} maßgeblich, unabhängig vom Asymmetriegrad. Die Wirkung der C_2-Drehungen auf die entsprechenden Eigenfunktionen ist nach [3] gegeben durch

$$C_2(a)|J,K_A,M\rangle = (-1)^{K_A}|J,K_A,M\rangle\,, \tag{2.30}$$

$$C_2(c)|J,K_C,M\rangle = (-1)^{K_C}|J,K_C,M\rangle\,. \tag{2.31}$$

Mit der Beziehung $C_2(b)=C_2(a)C_2(c)$ und Charaktertafel 2.17 lassen sich jetzt die Symmetrieeigenschaften der Zustände des asymmetrischen Rotators in der Rotationsuntergruppe D_2 angeben. Sie sind in Tab. 2.18 in Abhängigkeit von den Paritäten der Quantenzahlen K_A und K_C aufgeführt.

D_2	E	$C_2(a)$	$C_2(b)$	$C_2(c)$		
A	1	1	1	1		a^2, b^2, c^2
B_1	1	1	-1	-1	a, R_a	bc
B_2	1	-1	1	-1	b, R_b	ac
B_3	1	-1	-1	1	c, R_c	ab

Tab. 2.17: *Charaktertafel der D_2-Punktgruppe als Rotationsuntergruppe von D_{2h} (1-FN, 2-FN, Pyrazin).*

K_A	K_C	D_2-Symmetrie
gerade	gerade	A
gerade	ungerade	B_1
ungerade	ungerade	B_2
ungerade	gerade	B_3

Tab. 2.18: *Symmetrien der Rotationswellenfunktionen für einen asymmetrischen Rotator mit Rotationssymmetrie D_2 (1-FN, 2-FN, Pyrazin).*

2.2.4 Kernstatistische Gewichte

Als bisher nicht behandelte Symmetrieoperation wird nun der Einfluss des Austauschs identischer Teilchen (Permutation) näher untersucht. Hierdurch können für die Rotationsniveaus der betroffenen Moleküle von den Rotationsquantenzahlen abhängige Entartungen auftreten, die zu unterschiedlichen Besetzungen im Grundzustand führen und dadurch die spektralen Intensitäten beeinflussen. Unter Umständen kann der Effekt sogar zu einem Verbot der Besetzung von Niveaus bestimmter Symmetrie führen. Der Grund für die mögliche Entartung besteht darin, dass die Drehoperationen der Rotationsuntergruppe auch durch eine Folge von Austauschoperationen zweier identischer Kerne ersetzt werden können. Dabei ist allerdings das Pauliprinzip einzuhalten: Beim Austausch zweier Kerne mit halbzahligem Spin (Fermionen) muss sich die Wellenfunktion des gesamten Systems antisymmetrisch verhalten (Vorzeichenwechsel), beim Austausch zweier Kerne mit ganzzahligem Spin (Bosonen) hingegen symmetrisch (kein Vorzeichenwechsel).

Zur Untersuchung des Symmetrieverhaltens der Gesamtwellenfunktion ist zu den bereits beschriebenen Wellenfunktionen der Elektronen- und Kernbewegung noch die Wellenfunktion Ψ_n für die *Kernspins* heranzuziehen. Diese wird durch die Spineinstellungen der Molekülkerne beschrieben. Tritt der Kern eines Isotops mit Spin I n-fach im Molekül auf, so werden durch diese Gruppe $(2I+1)^n$ verschiedene Kernspinwellenfunktionen erzeugt. Relevant für die Entartung und die weitere Betrachtung sind aber nur die Kerne, die bei den definierten C_n-Drehungen auf sich selbst abgebildet werden und damit die Kernspinwellenfunktionen, die aus dieser Klasse hervorgehen.

Es ist für jede Symmetrieoperation der Rotationsuntergruppe die erforderliche Anzahl von Permutationen zweier identischer Kerne zu bestimmen, die äquivalent zur Anwendung der Operation ist. Diese Anzahl in Verbindung mit der Art der Kerne (Fermionen oder Bosonen) legt die Symmetrie von Ψ_n bezüglich der betreffenden Operation fest. Ein n-facher Austausch identischer Fermionen erfordert für gerade n eine symmetrische und für ungerade n eine antisymmetrische Gesamtwellenfunktion, während mit der Permutation von Bosonen stets eine symmetrische Funktion verbunden ist. Wenn so für jede Symmetrieoperation die notwendige Gesamtsymmetrie ermittelt ist, kann aus der Charaktertafel der Rotationsuntergruppe zum Molekül die entsprechende irreduzible Darstellung abgelesen werden. Die Gesamtwellenfunktion $\Psi = \Psi_\mathrm{e}\Psi_\mathrm{v}\Psi_\mathrm{r}\Psi_\mathrm{n}$ des Moleküls muss die Symmetrie dieser Darstellung annehmen.

Der Charakter zu jeder Symmetrieoperation entspricht gerade der Anzahl von Kernspinwellenfunktionen, die durch Anwendung der Operation in sich selbst übergehen, d. h. invariant gegenüber den entsprechenden Permutationen sind. Es gilt daher, diejenige Linearkombination aus

den irreduziblen Darstellungen der Rotationsuntergruppe zu finden, welche genau diese Charaktere bezüglich der Symmetrieoperationen aufweist. Da die Anzahl von Operationen und irreduziblen Darstellungen immer gleich ist, können die Koeffizienten eindeutig durch Lösen des Gleichungssystems bestimmt werden. Die so gefundene Linearkombination beschreibt die Symmetrie der Kernspinwellenfunktion Ψ_n.

Die ermittelten Koeffizienten entsprechen den kernstatistischen Gewichten, jedoch ist noch zu klären, wie sie den einzelnen Rotationswellenfunktionen bzw. -zuständen zuzuordnen sind. Die Antwort liefern die Symmetrien der einzelnen Wellenfunktionen in Verbindung mit ihrem direkten Produkt, das durch

$$\Gamma\Psi = \Gamma\Psi_\mathrm{e} \times \Gamma\Psi_\mathrm{v} \times \Gamma\Psi_\mathrm{r} \times \Gamma\Psi_\mathrm{n} \tag{2.32}$$

gegeben ist. Bei bekannten Symmetrien des vibronischen und des Rotationszustands ist aus der Linearkombination von Ψ_n diejenige Symmetrie zu wählen, die der Gesamtwellenfunktion durch Anwendung des direkten Produkts die weiter oben nach dem Pauliprinzip festgestellte Symmetrie verleiht. Der entsprechende Koeffizient der Linearkombination ist dann das kernstatistische Gewicht des Rotationszustandes bezüglich der gewählten vibronischen Wellenfunktion. Nachfolgend soll die Auswirkung der Kernstatistik auf die Niveaubesetzung der untersuchten Moleküle beschrieben werden.

(a) Benzol

Benzol besitzt von den vier Aromaten die höchste Symmetrie und die größte Anzahl austauschbarer Kerne. So können alle sechs C- und alle sechs H-Atome durch die Drehoperationen in der Rotationsuntergruppe D_6 ineinander überführt werden und bilden somit austauschbare Kerne. Der Kernspin des Kohlenstoffisotops ^{12}C ist Null, die Kerne sind Bosonen, und folglich ist Ψ immer symmetrisch. Es gibt nur eine – total symmetrische – Wellenfunktion für Ψ_n und daraus resultierend keine individuellen Gewichte. Die Kernstatistik des Kohlenstoffrings hat keinen Einfluss auf die Besetzung der Rotationsniveaus.

Ganz anders stellt sich die Situation für die sechs Fermionen der Wasserstoffatome mit jeweils Spin 1/2 dar, die insgesamt $2^6 = 64$ Kernspinfunktionen erzeugen. Hier sind die verschiedenen Drehoperationen durch eine unterschiedliche Anzahl von Permutationen zweier H-Atome realisierbar. Für die C_6-Drehung ist ein fünffacher Teilchenaustausch erforderlich, für die C_3-Drehung ein vierfacher Tausch und für die C_2-Drehung ein dreifaches Auswechseln. Für die horizontale Drehoperation C_2' (Drehachse schneidet C-Atome) muss zweimal getauscht werden, für C_2'' (Drehachse halbiert C-Bindungen) sind drei Permutationen notwendig. Wird jetzt noch die Identität E ohne Austausch hinzugefügt, dann folgt aus diesen Verhaltensweisen durch Vergleich mit der D_6-Charaktertafel in Tab. 2.14 sofort B_1 als benötigte Symmetrie der Gesamtwellenfunktion Ψ. Nun können, wie oben beschrieben, die Charaktere zu den Symmetrieoperationen durch Auszählen der Kernspinfunktionen, die durch die Operation in sich selbst überführt werden, bestimmt werden. Es ergeben sich 64, 2, 4, 8, 16 und 8 invariante Funktionen für die sechs Symmetrieelemente der Punktgruppe D_6. Anschließendes Lösen des Gleichungssystems liefert die Linearkombination

$$\Gamma\Psi_\mathrm{n} = 13A_1 + A_2 + 7B_1 + 3B_2 + 9E_1 + 11E_2 \tag{2.33}$$

aus den irreduziblen Darstellungen in D_6. Mit Hilfe der Symmetrien der Rotationszustände aus Tab. 2.16 und der direkten Produkte aus D_6 (Tab. 2.13) resultieren die in Tab. 2.19 dargestellten kernstatistischen Gewichte der Rotationsniveaus von Benzol, aufgeschlüsselt nach den möglichen Symmetrien des vibronischen Zustands $\Psi_e\Psi_v$. Die Variationen in den Entartungsgraden zeigen den prägenden Einfluss, den die kernstatistischen Gewichte auf die Niveaubesetzung und damit auf den Gesamtcharakter des Spektrums ausüben können.

	$\Gamma_{\Psi_e\Psi_v}$					
Ψ_{JKM}	A_1	A_2	B_1	B_2	E_1	E_2
$K = 0$, J gerade	7	3	13	1	9	11
$K = 0$, J ungerade	3	7	1	13	9	11
$K = 6p$	10	10	14	14	18	22
$K = 6p \pm 1$	11	11	9	9	25	19
$K = 6p \pm 2$	9	9	11	11	19	25
$K = 6p \pm 3$	14	14	10	10	22	18

Tab. 2.19: *Kernstatistische Gewichte der Rotationszustände von Benzol im Grundzustand; p = 1,2,3,... Für $K = 1$ und $K = 2$ ist $p = 0$ zu setzen.*

(b) Pyrazin

Das asymmetrische Molekül Pyrazin hat drei Gruppen von austauschbaren Kernen: vier C-, vier H- und zwei N-Kerne. Kohlenstoff hat als Spin-Null-Boson wiederum keinen Einfluss auf die Kernstatistik. Dagegen wirken sich die vier H-Atome als Fermionen und die beiden ^{14}N-Atome als Bosonen mit Spin 1 individuell auf die kernstatistischen Gewichte der Rotationsniveaus aus. Aus den Fermionen lassen sich $2^4 = 16$ Kernspinfunktionen bilden, aus den Bosonen $3^2 = 9$ Funktionen. Pyrazin gehört der Punktgruppe D_{2h} mit der Rotationsuntergruppe D_2 an. Die Prozedur zur Bestimmung der kernstatistischen Gewichte entspricht im Prinzip derjenigen für Benzol, mit dem einzigen Unterschied, dass nun das Verhalten beider Kerngruppen, H und N, gemeinsam zu betrachten ist und die drei Einstellmöglichkeiten der Kernspins der N-Atome einzubeziehen sind. Als Folge der Permutationen zur Realisierung der Symmetrieoperationen ergibt sich zunächst, dass die Gesamtwellenfunktion Ψ die Symmetrie A aufweisen muss. Die Anzahl invarianter Kernspinfunktionen unter Anwendung der einzelnen Symmetrieoperationen in D_2 beträgt 144, 36, 12 und 12. Daraus resultiert die Darstellung bzw. Linearkombination

$$\Gamma_{\Psi_n} = 17A + 13B_1 + 9B_2 + 9B_3 \tag{2.34}$$

für die Kernspinwellenfunktion. Unter Vorgabe der Symmetrie der vibronischen Wellenfunktion ($\Gamma(\Psi_E\Psi_V) = A$) können jetzt die kernstatistischen Gewichte der verschiedenen Rotationszustände mit Hilfe von Tab. 2.18 angegeben werden. Für den totalsymmetrischen vibronischen Grundzustand von Pyrazin ergeben sich die in Tab. 2.20 aufgeführten Gewichte.

(c) 1-FN, 2-FN

Die asymmetrischen Moleküle 1-FN und 2-FN gehören zur Punktgruppe C_s und besitzen keine C_n-Symmetrie. Es gibt keine Kerne, die durch eine Drehung ineinander überführt werden können.

K_A	K_C	Gewicht
gerade	gerade	17
gerade	ungerade	13
ungerade	ungerade	9
ungerade	gerade	9

Tab. 2.20: *Kernstatistische Gewichte der Rotationszustände von Pyrazin im Grundzustand.*

Damit entfällt für diese Moleküle die Kernstatistik und die Rotationsniveaus haben einheitliche Gewichte.

2.3 Molekulare Übergänge und Intensitäten

Infolge einer äußeren Störung kann im Molekül ein Übergang in einen anderen Zustand induziert werden. In den vorliegenden Messungen ist es das Strahlungsfeld des Lasers, das als Störung wirkt. Wenn die Photonenenergie der Energiedifferenz zweier Zustände des Moleküls entspricht, kann eine feldinduzierte Kopplung beider Zustände eintreten, die zu einem molekularen Übergang durch Absorption eines Photons führt. Voraussetzung dafür ist ein total symmetrischer Anteil im direkten Produkt aus den beiden Molekülzuständen und dem Störoperator, ansonsten würden sich die überlappenden Wellenfunktionen auslöschen und den Übergang verbieten.

2.3.1 Moleküle im elektrischen Strahlungsfeld

Die Energie W eines Moleküls im elektrischen Feld $\mathbf{E}$ kann formal durch eine Multipolentwicklung nach den raumfesten Feldkomponenten E_i beschrieben werden:

$$W = W^0 + \left(\frac{\partial W}{\partial E_i}\right)^0 E_i + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 W}{\partial E_i \partial E_j}\right)^0 E_i E_j + \ldots , \tag{2.35}$$

wobei nach der Summenkonvention über doppelt auftretende Indices zu summieren ist. Der erste energetische Anteil W^0 bezeichnet die feldfreie Energie. Der zweite Term beschreibt einen linear vom Feld abhängigen Anteil, alle weiteren Summanden sind von höherer Ordnung und nichtlinear in $\mathbf{E}$. Für die Änderung dW der molekularen Energie infolge einer Feldstärkeänderung $\mathrm{d}E_i$ folgt dann

$$\mathrm{d}W = \left[\left(\frac{\partial W}{\partial E_i}\right)^0 + \left(\frac{\partial^2 W}{\partial E_i \partial E_j}\right)^0 E_j + \ldots\right] \mathrm{d}E_i = -(\mu_i^0 + \alpha_{ij}^0 + \ldots)\, \mathrm{d}E_i = -m_i\, \mathrm{d}E_i\,. \tag{2.36}$$

Die Größe m_i wird als *elektrisches Dipolmoment* bezeichnet. $\mu_i^0 = -(\partial W/\partial E_i)^0$ ist das *permanente Dipolmoment* und $\alpha_{ij}^0 = -(\partial^2 W/\partial E_i \partial E_j)^0$ steht für die *lineare Polarisierbarkeit*.

Die Art der Wechselwirkung zwischen Feld und Molekül hängt sehr stark von der Feldfrequenz ab. Für die hier relevante monochromatische Laserstrahlung der Kreisfrequenz ω wird

$$E_i = E_i^0 \cos \omega t\,. \tag{2.37}$$

In Abhängigkeit von ω wird zwischen drei verschiedenen Effekten unterschieden. Für $\omega = 0$ liegt ein rein statisches Feld vor. Die Energie des Moleküls ist nach (2.35) durch $W = W^0 - \mu_i^0 E_i - \frac{1}{2}\alpha_{ij}^0 E_i E_j - \ldots$ mit $E_i = E_i^0$ gegeben. Die beiden letzten Terme stellen die *Starkenergien in erster und zweiter Ordnung* dar und bewirken die Verschiebung und Aufspaltung von Energieniveaus. Dieser Effekt ermöglicht die Messung statischer elektrischer Eigenschaften eines Moleküls und bildet ein Schwerpunkt der Untersuchungen dieser Arbeit. Er wird deshalb in einem eigenen Abschnitt (2.5) ausführlicher behandelt.

Falls $\omega = \omega_{nm}$ gilt, liegt eine Resonanz zwischen dem Feld und dem Molekül vor. In diesem Fall entspricht die Photonenenergie genau der energetischen Differenz der molekularen Zustände $|m\rangle$ und $|n\rangle$, wodurch ein Übergang induziert werden kann. Wird nur das permanente Dipolmoment als führender Term berücksichtigt, ergibt sich als feldabhängiger Teil der Energie

$$V = W - W^0 = -E_i^0 \mu_i^0 \cos \omega t \,. \tag{2.38}$$

Durch Transfer dieser Energie kann das Molekül im Strahlungsfeld über induzierte Absorption oder Emission in einen anderen Zustand übergehen. Die Emission kann dabei auch spontan, d. h. ohne Störung durch ein elektrisches Feld, auftreten. Induzierte Absorption und spontane Emission sind im Rahmen dieser Arbeit die entscheidenden Prozesse zur Gewinnung molekularer Informationen.

Im dritten Fall, $\omega \neq \omega_{nm}$, kann eine nichtresonante Wechselwirkung auftreten. Die Ursache dieses Prozesses wird deutlich, wenn in m_i aus (2.36) der oszillierende Ausdruck für E_i aus (2.37) eingesetzt wird, wobei hier nur die Komponente E_i von Null verschieden sei:

$$m_i = \mu_i^0 + \alpha_{ii}^0 E_i^0 \cos \omega t + \frac{1}{2}\beta_{iii}^0 E_i^{0\,2} \cos^2 \omega t + \ldots \,. \tag{2.39}$$

Jetzt ist zusätzlich der vierte Term der Entwicklung aus (2.35) mitgenommen worden, der eine *quadratische Polarisierbarkeit* beschreibt. Der Ausdruck zeigt, dass im elektrischen Dipolmoment feldinduzierte Komponenten auftreten. Das Molekül oszilliert durch das Moment der linearen Polarisierbarkeit exakt mit der Feldfrequenz und erzeugt damit Streu- und Brechungseffekte. Das Moment nächsthöherer Ordnung für die quadratische Polarisierbarkeit oszilliert mit der doppelten Feldfrequenz ($\cos^2 \omega t = 1/2(1 + \cos 2\omega t)$) und generiert damit die zweite Harmonische der einfallenden Strahlung. Der Effekt wird in dieser Arbeit zur Erzeugung von UV-Laserstrahlung im nichtlinearen Kristall ausgenutzt.

Im Folgenden wird der für die Intensitäten der Übergänge relevante Resonanzfall $\omega = \omega_{nm}$ weiter entwickelt. Wird ein reines Zwei-Niveau-System mit einem Übergang von $|m\rangle$ nach $|n\rangle$ angenommen und die zeitabhängige Schrödingergleichung mit dem ebenfalls zeitabhängigen Potenzial nach (2.38) aufgestellt, dann kann daraus unter Verwendung der Lambert-Beer-Beziehung für die Strahlungsdämpfung in einem absorbierenden Medium ein Ausdruck für den *Absorptionskoeffizienten* $\gamma(\omega)$ gewonnen werden [3]:

$$\gamma(\omega) = \frac{8\pi^3}{3hc}\,\omega \left(\frac{N_m}{g_m} - \frac{N_n}{g_n} \right) |\langle n|\boldsymbol{\mu}|m\rangle|^2 L(\omega, \omega_{nm}) \,. \tag{2.40}$$

Die Funktion L beschreibt das Linienprofil um die Resonanzfrequenz ω_{nm}, N_m und N_n sind die Teilchendichten in den jeweiligen Zuständen, g_m und g_n sind die Entartungen dieser Zustände

und $\langle n|\boldsymbol{\mu}|m\rangle$ ist das Matrixelement des *Dipolmomentoperators*. Ein Übergang von $|m\rangle$ nach $|n\rangle$ kann nur stattfinden, wenn die Resonanzbedingung $\omega = \omega_{nm}$ gilt und *das Matrixelement wenigstens einer Komponente des raumfesten elektrischen Dipolmoments von Null verschieden ist*. Dieses Gebot legt die *Auswahlregeln* fest, d. h. die Bedingungen für die Wellenfunktionen, unter denen das Matrixelement $\langle n|\boldsymbol{\mu}|m\rangle$ nicht verschwindet. Zur Aufstellung der Auswahlregeln sind zunächst die Matrixelemente der raumfesten Komponenten des Dipolmomentoperators $\boldsymbol{\mu}$ genauer zu spezifizieren.

2.3.2 Dipolmoment-Matrixelemente und Auswahlregeln

Für die Auswertung von $\langle n|\boldsymbol{\mu}|m\rangle$ wird zunächst ein reiner Rotationsübergang innerhalb eines vibronischen Zustands betrachtet, d. h. $|m\rangle = |J,K,M\rangle$ und $|n\rangle = |J',K',M'\rangle$ in der Basis der Eigenfunktionen des symmetrischen Rotators. Die Rotationszustände asymmetrischer Rotatoren können als Linearkombinationen von $|J,K,M\rangle$ beschrieben werden, so dass die Matrixelemente für diese Darstellung zu bestimmen sind.

Es wird nun Gebrauch von der *Richtungscosinusmatrix* **S** gemacht, die über die Euler'schen Winkel die Transformation zwischen einem raumfesten ($i = x,y,z$) und einem molekülfesten ($q = a,b,c$) kartesischen Koordinatensystem beschreibt. Damit können die Komponenten μ_i über die molekülfesten Komponenten μ_q ausgedrückt werden:

$$\mu_i = \sum_q S_{iq}\,\mu_q\,. \tag{2.41}$$

Hierdurch reduziert sich die Analyse auf die Matrixelemente von **S**, da die Komponenten μ_q messbare Moleküleigenschaften sind. Der Ausdruck zeigt, dass Moleküle ohne permanentes elektrisches Dipolmoment wie Benzol kein reines Rotationsspektrum aufweisen können.

Bereits ohne Kenntnis der genauen Abhängigkeiten der Matrixelemente von J, K und M lässt sich angeben, welche Elemente überhaupt von Null verschieden sein können. Die dazugehörigen Anforderungen an die Rotationsquantenzahlen stellen die Auswahlregeln für **S** dar. Diese können über entsprechende Operatoreigenschaften hergeleitet werden, wie unter anderem von Kroto [3] gezeigt ist. Jedoch folgen die Regeln auch direkt aus der Drehimpulserhaltung und der Tatsache, dass Photonen einen Drehimpuls von Eins mit sich führen. Nach der Absorption eines Photons ändert sich der Drehimpuls des Moleküls nicht oder um ± 1, und dasselbe muss auch für seine Komponenten gelten. Die einzige Ausnahme bildet der nach dem Erhaltungssatz verbotene Übergang zwischen $J = 0$ und $J' = 0$. Zusammengefasst lauten die Auswahlregeln für nichtverschwindende Elemente der Richtungscosinusmatrix:

$$\Delta J = 0,\pm 1, \qquad \Delta K = 0,\pm 1, \qquad \Delta M = 0,\pm 1\,. \tag{2.42}$$

Für die Herleitung der expliziten Struktur der Matrixelemente sei auf die entsprechende Literatur verwiesen [3]. Es soll hier nur das Ergebnis in Form der Tab. 2.21 dargestellt werden, für deren Konstruktion eine besondere Eigenschaft der Richtungscosinusmatrix ausgenutzt wurde: die Faktorisierung in Matrixelemente mit reduzierten Abhängigkeiten von den Rotationsquantenzahlen. Dadurch lassen sich die Elemente von **S** umformulieren zu

$$\langle J,K,M|S_{iq}|J',K',M'\rangle = \langle J|\mathbf{S}|J'\rangle\,\langle J,K|s_q|J',K'\rangle\,\langle J,M|s_i|J',M'\rangle\,. \tag{2.43}$$

Matrixelement	$J' = J+1$	$J' = J$	$J' = J-1$
$\langle J\|\mathbf{S}\|J'\rangle$	$[4(J+1)\sqrt{(2J+1)(2J+3)}]^{-1}$	$[4J(J+1)]^{-1}$	$[4J\sqrt{(2J+1)(2J-1)}]^{-1}$
$\langle J,K\|s_c\|J',K\rangle$	$2\sqrt{(J+K+1)(J-K+1)}$	2K	$-2\sqrt{(J+K)(J-K)}$
$\langle J,K\|s^{\pm}\|J',K\pm1\rangle$	$\mp\sqrt{(J\pm K+1)(J\pm K+2)}$	$\sqrt{(J\mp K)(J\pm K+1)}$	$\mp\sqrt{(J\mp K)(J\mp K-1)}$
$\langle J,M\|s_z\|J',M\rangle$	$2\sqrt{(J+M+1)(J-M+1)}$	2M	-2$\sqrt{(J+M)(J-M)}$
$\langle J,M\|s_{\mp}\|J',M\pm1\rangle$	$\mp\sqrt{(J\pm M+1)(J\pm M+2)}$	$\sqrt{(J\mp M)(J\pm M+1)}$	$\mp\sqrt{(J\mp M)(J\mp M-1)}$

Tab. 2.21: *Die nichtverschwindenden Elemente der Richtungscosinusmatrix nach Cross, Hainer und King [10]; $s^{\pm} = s_a \pm is_b$, $s_{\mp} = s_x \mp is_y$.*

Mit den Ausdrücken in Tab. 2.21 und den Gleichungen (2.41) bis (2.43) kann $|\langle n|\boldsymbol{\mu}|m\rangle|^2$ in (2.40) ausgewertet werden. So können für den symmetrischen Rotator mit dem Dipolmoment in Richtung der Symmetrieachse *c* sofort die Auswahlregeln angegeben werden, denn nur S_{ic} liefert einen Beitrag zur Übergangsintensität. Aus dem Aufbau des entsprechenden Matrixelements folgt direkt

$$\Delta J = 0, \pm 1, \qquad \Delta K = 0\,. \tag{2.44}$$

Mit Kenntnis der Entartungen und des permanenten Dipolmoments lassen sich somit relative Intensitäten von Rotationsübergängen bestimmen. Zur Gewinnung der Auswahlregeln beim asymmetrischen Rotator ist es ausreichend, die notwendigen Änderungen der Quantenzahlen K_A und K_C zu bestimmen, da J und M im Falle der Asymmetrie gute Quantenzahlen bleiben. Es können jetzt die Symmetrieeigenschaften der Rotationszustände und des Dipolmomentoperators herangezogen werden, um über die Symmetrie des resultierenden direkten Produkts festzustellen, ob das Matrixelement $\langle n|\boldsymbol{\mu}|m\rangle$ von Null verschieden sein kann. Die Symmetrien der Niveaus des asymmetrischen Rotators werden aus Tab. 2.18 entnommen, die Symmetrien der Komponenten des Dipolmoments sind Bestandteil der Charaktertafel von D_2 (Tabelle 2.17) und die direkten Produkte in D_2 entstammen Tab. 2.11. Nur diejenigen Kombinationen aus beiden Wellenfunktionen und der Dipolmomentkomponente, deren direktes Produkt die totalsymmetrische Darstellung *A* enthält, ergeben ein von Null verschiedenes Übergangsmatrixelement und damit einen erlaubten Übergang (*Methode des nichtverschwindenden Integrals*). In Tab. 2.22 sind alle so ausgezeichneten Kombinationen aufgeführt.

Ist ein Dipolmoment μ_q ungleich Null, wird die Klasse der zugehörigen Übergänge als *Bandentyp q* bezeichnet. Asymmetrische Rotatoren können auch zwei oder drei von Null verschiedene Dipolmomentkomponenten besitzen. In solchen Fällen treten im Rotationsspektrum mehrere Bandentypen auf, die zusammen als *Hybridbande* bezeichnet werden. Die in dieser Arbeit untersuchten Aromaten 1- und 2-FN weisen derartige Banden auf.

In Tab. 2.22 sind in den letzten beiden Spalten die erlaubten Änderungen von K_A und K_C bei einem Übergang angegeben. Die Werte resultieren daraus, dass sich die Eigenfunktionen gemäß (2.25) aus Linearkombinationen symmetrischer Rotatorfunktionen mit entweder nur geraden oder nur ungeraden *K*-Werten zusammensetzen. Bei geringem Asymmetriegrad sind die Anteile der Funktionen, die zu größeren Werten von ΔK führen, klein und diese Übergänge ent-

$K'_A K'_C$	$K_A K_C$	Dipolmoment	Bandentyp	ΔK_A	ΔK_C
$gg\ (A)$ $uu\ (B_2)$	$gu\ (B_1)$ $ug\ (B_3)$	$\mu_a\,(B_1)$	a	$0, \pm 2, \ldots$	$\pm 1, \pm 3, \ldots$
$gg\ (A)$ $gu\,(B_1)$	$uu\ (B_2)$ $ug\,(B_3)$	$\mu_b\,(B_2)$	b	$\pm 1, \pm 3, \ldots$	$\pm 1, \pm 3, \ldots$
$gg\ (A)$ $gu\,(B_1)$	$ug\ (B_3)$ $uu\,(B_2)$	$\mu_c\,(B_3)$	c	$\pm 1, \pm 3, \ldots$	$0, \pm 2, \ldots$

Tab. 2.22: *Auswahlregeln für Rotationsübergänge des asymmetrischen Rotators (g = gerade, u = ungerade für K_A und K_C).*

sprechend schwach, mit zunehmender Asymmetrie gehen sie aber immer stärker in die Intensität ein.

Die Intensitätsbestimmung von Rotationsübergängen beim asymmetrischen Rotator kann analog zu den Niveauenergien nur durch numerische Diagonalisierung der Matrizen für beide Zustände in der Basis symmetrischer Rotatoreigenfunktionen erfolgen. Die Komponenten der resultierenden Eigenvektoren entsprechen den Anteilen an den zugehörigen Basisfunktionen, und mit Hilfe der Richtungscosinusmatrix kann die Intensität des Übergangs ermittelt werden.

Es sollen nun verallgemeinert Übergänge zwischen Rotationsniveaus *verschiedener* vibronischer Zustände betrachtet werden, d. h. $\langle n|\boldsymbol{\mu}|m\rangle = \langle e',v',r'|\boldsymbol{\mu}|e,v,r\rangle$. In der Regel sind der vibronische und rotatorische Anteil der Wellenfunktion entkoppelt, wobei der vibronische Teil von den Ortskoordinaten der Kerne und Elektronen relativ zu den molekülfesten Achsen abhängt und der rotatorische Teil allein von den Euler'schen Winkeln. Mit der Beziehung $\mu_i = \sum_q S_{iq}\mu_q$ aus (2.41) ergibt sich

$$\langle e',v',r'|\mu_i|e,v,r\rangle = \sum_q \langle r'|S_{iq}|r\rangle\langle e',v'|\mu_q|e,v\rangle\,. \tag{2.45}$$

Als neues Element tritt jetzt ein *vibronisches Übergangsmoment* $\langle e',v'|\mu_q|e,v\rangle$ auf, für das die Symmetrie des direkten Produkts wieder angibt, ob es von Null verschieden ist. Jede Komponente q, die zu einem Übergangsmoment ungleich Null führt, bildet einen entsprechenden Bandentyp für den vibronischen Übergang. Bei Hybridbanden entstehen so verschiedene Vorfaktoren für die Intensitäten der Rotationsübergänge des zu $\langle r'|S_{iq}|r\rangle$ gehörenden Typs.

Die entscheidenden Faktoren für die Intensität eines Rotationsübergangs können jetzt zusammengefasst werden:

$$I_{(evr)',evr} = C(T)\,g_{evr}\,(2J+1)\,\exp\left(-\frac{W_\mathrm{r}}{k_\mathrm{B}T}\right)\,\Big|\sum_q \langle r'|S_{iq}|r\rangle\langle e',v'|\mu_q|e,v\rangle\Big|^2\,. \tag{2.46}$$

Hier bedeuten $C(T)$ ein Normierungsfaktor[4], g_{evr} das kernstatistische Gewicht des unteren Zustands, $2J+1$ die M-Entartung im isotropen Raum und $\exp(-W_\mathrm{r}/(k_\mathrm{B}T))$ die Besetzungswahrscheinlichkeit des unteren Zustands mit der Rotationsenergie W_r und der Rotationstemperatur T

[4]Genauer gilt $C(T) = 1/Z(T)$ mit Z als Zustandssumme über alle Rotationszustände des Moleküls.

bei Annahme einer Boltzmannverteilung. Ein intensitätsmindernder Korrekturterm zur Berücksichtigung der stimulierten Emission wird nur bei niedrigen Anregungsfrequenzen und hohen Temperaturen relevant und kann für die vorliegenden Untersuchungen vernachlässigt werden.

2.3.3 Strahlungslose Übergänge

(a) Allgemeine Beschreibung

Ein strahlungsloser Übergang ist ein Prozess, bei dem ein Molekül seinen elektronischen Zustand ändert, ohne dass es zur Absorption oder Emission von Strahlung kommt. Dieses Phänomen hat einen starken Einfluss auf die Lebensdauern angeregter Zustände in polyatomaren Verbindungen. Strahlungslose Übergänge dominieren aber auch photochemische und -physikalische Prozesse wie die Photodissoziation oder die Photosynthese. Eine umfassende Beschreibung findet sich z. B. bei Medvedev und Osherov [11], während Medvedev [12] insbesondere experimentelle Ergebnisse vorstellt und analysiert.

Strahlungslose Übergänge werden in zwei Kategorien eingeteilt, die als „intersystem crossing“ (ISC) und „internal conversion (IC) bezeichnet werden. ISC-Prozesse sind elektronische Übergänge mit Spinumkehr, d. h. zwischen Zuständen unterschiedlicher Multiplizität wie S_1 und T_1, während IC-Prozesse Übergänge innerhalb derselben Multiplizität bezeichnen. Die IC-Übergangsrate von S_n nach S_{n-1} nimmt mit kleinerer Energiedifferenz der elektronischen Zustände stark zu, so dass strahlende Übergänge aus elektronisch höher angeregten Zuständen durch IC-Prozesse stark gedämpft werden. Diese Eigenschaft kommt durch die *Regel von Kasha* [13] zum Ausdruck, nach der für die meisten organischen Moleküle die Emission immer aus dem ersten elektronisch angeregten Zustand einer Multiplizität erfolgt.

Ein typischer Fall strahlungsloser Übergänge in einem polyatomaren Molekül ist die Spin-Bahn-Wechselwirkung zwischen dem S_1- und dem T_1-System. Nach optischer Anregung $S_1 \leftarrow S_0$ kann das Molekül durch einen ISC-Prozess strahlungslos in einen isoenergetischen Schwingungszustand innerhalb von T_1 übergehen. Die diesen Prozess charakterisierenden Parameter sind die Niveaudichte ρ_T der Triplettzustände in T_1 sowie deren Zerfallsrate bzw. Energieunschärfe γ_T. Der Parameter $x_T = \rho_T \gamma_T$ ist damit ein Maß für die Überlappung der T_1-Niveaus. Es werden je nach Größe von x_T drei Fälle unterschieden:

- $x_T \gg 1$: Grenzfall des großen Moleküls („large molecule limit“ oder „statistical limit“)
- $x_T \sim 1$: Intermediärer Fall („intermediate case“)
- $x_T \ll 1$: Grenzfall des kleinen Moleküls bzw. Resonanz-Grenzfall („small molecule limit“)

Der mittlere Fall repräsentiert die Kopplung eines Singulettzustands $|S\rangle$ mit wenigen diskreten Niveaus in T_1, wodurch gemischte molekulare Eigenzustände mit sowohl Singulett- als auch Triplettcharakter entstehen. Das in dieser Arbeit untersuchte Molekül Pyrazin gilt als Prototyp des intermediären Falls, so dass diese Konstellation nachfolgend näher erläutert wird.

(b) Intermediärer Fall

Der intermediäre Fall ist in Abb. 2.3 skizziert. Dabei koppelt ein Singulettzustand $|S\rangle$ mit einem Satz $\{|T\rangle\}$ von nahezu isoenergetischen Triplettzuständen durch Spin-Bahn-Wechselwirkung der Stärke V_{ST}. Die Wellenfunktion $|n\rangle$ des n-ten resultierenden molekularen Eigenzustands kann als Linearkombinationen aus den Eigenzuständen nullter Ordnung ausgedrückt werden:

$$|n\rangle = a_n|S\rangle + \sum_{i=1}^{N} b_{ni}|T_i\rangle \; . \tag{2.47}$$

N ist die Anzahl koppelnder Triplettniveaus, für n gilt $n = 1,2,\ldots,N+1$. Die Zustände nullter Ordnung haben eigene Zerfallsraten γ_S und γ_{T_i}. Unter Vernachlässigung eines Zerfalls innerhalb von T_1 kann die Zerfallsrate von $|n\rangle$ ausgedrückt werden durch

$$\gamma_n = |a_n|^2\gamma_S + \sum_i |b_{ni}|^2\gamma_{T_i} \; . \tag{2.48}$$

γ_S und γ_{T_i} lassen sich in einen strahlenden (r) und einen nichtstrahlenden Anteil (nr) zerlegen:

$$\gamma_S = \gamma_S^{\mathrm{r}} + \gamma_S^{\mathrm{nr}} \; , \quad \gamma_{T_i} = \gamma_{T_i}^{\mathrm{r}} + \gamma_{T_i}^{\mathrm{nr}} \; . \tag{2.49}$$

Die *Absorptions*intensität A_n des n-ten Mischzustands ist gegeben durch

$$A_n \sim |a_n|^2|\mu_S|^2 I_L \tag{2.50}$$

mit dem Übergangsdipolmoment μ_S und der Intensität I_L der Strahlungsquelle. Im *Fluoreszenz*-Anregungsspektrum wird für den Mischzustand $|n\rangle$ dagegen die Anregungsintensität E_n beobachtet, die proportional zu A_n und zum Anteil der strahlenden Zerfallsrate $\gamma_n^{\mathrm{r}}/\gamma_n$ ist:

$$E_n \sim A_n \frac{\gamma_n^{\mathrm{r}}}{\gamma_n} \; . \tag{2.51}$$

Für γ_n^{r} kann bei Vernachlässigung von Phosphoreszenz ($\gamma_{T_i}^{\mathrm{r}} \approx 0$) aus den Gleichungen (2.48) und (2.49) die Beziehung $\gamma_n^{\mathrm{r}} = |a_n|^2\gamma_S^{\mathrm{r}}$ abgeleitet werden. Wird noch A_n ersetzt, folgt für die Anregungsintensität

$$E_n = \alpha \frac{|a_n|^4}{\gamma_n} \; . \tag{2.52}$$

Die Größe α nimmt alle vom individuellen Mischzustand $|n\rangle$ unabhängigen Terme auf ($\alpha = \beta I_L|\mu_S|^2\gamma_S^{\mathrm{r}}$ mit β als Proportionalitätskonstante). Wird weiter angenommen, dass der Singulettzerfall dominiert ($\gamma_S \gg \gamma_{T_i}$), dann gilt $\gamma_n = |a_n|^2\gamma_S$, und für die Anregungsintensität folgt

$$E_n = \frac{\alpha|a_n|^2}{\gamma_S} \; . \tag{2.53}$$

Für vernachlässigbaren Triplettzerfall sind damit Absorptions- und Anregungsspektrum proportional und die individuellen Linienintensitäten skalieren mit dem jeweiligen Singulettanteil $|a_n|^2$. Einsetzen von (2.48) in (2.53) zeigt, dass damit auch die Fluoreszenz-Anregungsintensität vom Mischzustand proportional zu seiner Zerfallsrate ist: $E_n \sim \gamma_n$.

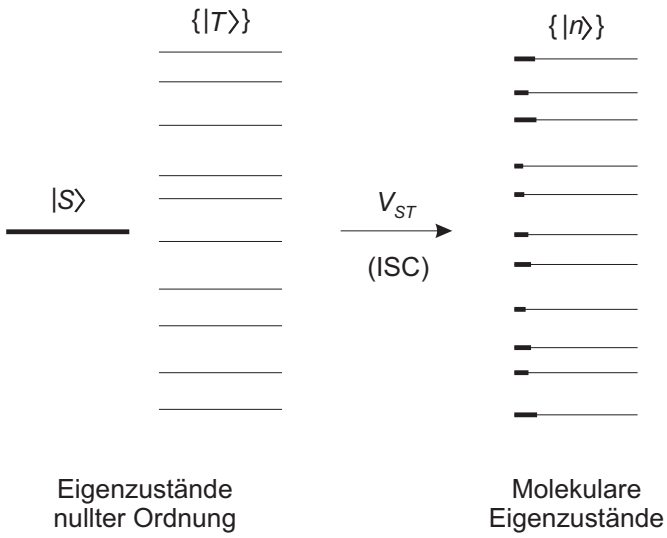


Abb. 2.3: *Kopplungsschema eines polyatomaren Moleküls für den intermediären Fall. Die fett markierten Teilstriche repräsentieren die Singulettanteile in den Singulett-Triplett-Mischzuständen.*

Wenn die Triplett-Zerfallsraten nicht vernachlässigt werden können, sind Absorptions- und Anregungsspektrum nicht mehr proportional. Es ist aber möglich, aus dem gemessenen Anregungsspektrum das Absorptionsspektrum abzuleiten, wenn zusätzlich die Zerfallsraten γ_n bekannt sind, wie (2.52) zeigt. Für die relativen Absorptionsintensitäten ergibt sich dann

$$|a_n|^2 = \sqrt{\frac{E_n \gamma_n}{\alpha}} \,. \tag{2.54}$$

(c) Entdiagonalisierung

Die Kenntnis des Absorptionsspektrums spielt eine wichtige Rolle bei der Rekonstruktion der Energien der Zustände nullter Ordnung (ohne Spin-Bahn-Kopplung) aus einem gemessenen Fluoreszenz-Anregungsspektrum. Sind die Lebensdauern der Mischzustände bekannt, kann nach (2.54) das Absorptionsspektrum bestimmt werden und darauf eine Entdiagonalisierungsprozedur angewendet werden, wie sie von Lawrance und Knight [14] vorgestellt wurde. Dieses Verfahren benutzt eine Green-Funktion, um aus den Mischzuständen die Energien nullter Ordnung der Zustände $|S\rangle$ und $\{|T_i\rangle\}$ zu berechnen. Dadurch werden auch alle Kopplungselemente V_{ST} bestimmbar sowie die Eigenvektoren der Mischzustände $|n\rangle$ in der Basis aus $|S\rangle$ und $\{|T_i\rangle\}$. Weiterhin folgen daraus die Koeffizienten a_n und $\{b_{ni}\}$, und aus dem Gleichungssystem aus (2.48) ergeben sich die Zerfallsraten γ_S und γ_{T_i} der Zustände nullter Ordnung.

Das Verfahren von Lawrance und Knight liefert damit eine - im Rahmen der Genauigkeit der eingehenden Messdaten - exakte und eindeutige Lösung des in Abb. 2.3 dargestellten Systems aus der Kopplung eines Singulettzustands mit einem Satz von Triplettzuständen. Einzige Voraussetzung für die Lösung ist die Kenntnis der Intensitäten im Absorptionsspektrum.

2.4 Nichtstarrer Rotator

Die Beschreibung der Rotationsenergien in den Abschnitten 2.1.4 und 2.1.5 basiert auf den Näherungen des starren Rotators und der Entkopplung von Schwingungs- und Rotationsbewegung. Damit lässt sich in vielen Fällen eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment erreichen. In spektral hochauflösenden Experimenten oder in Messungen mit Schwingungsanregungen, insbesondere entarteter Moden, können jedoch Abweichungen auftreten, die sich erst durch Berücksichtigung der vernachlässigten Effekte erklären lassen. Im gemessenen Benzolspektrum wird dies besonders deutlich. Für eine vollständige Charakterisierung dieser Messungen sind die erwähnten Näherungen aufzuheben und stattdessen geeignete Modelle der Wechselwirkungen anzuwenden. Nachfolgend werden mit Blick auf die Situation beim Benzol theoretische Ansätze beschrieben, die den nichtstarren Rotator sowie die Schwingungs-Rotations-Wechselwirkung berücksichtigen.

2.4.1 Zentrifugalaufweitung

Im bislang verwendeten Modell des starren Rotators wurden die relativen Kernkoordinaten unabhängig von der Größe des Drehimpulses bzw. der Rotationsenergie als konstant angenommen und die Auswirkung von Zentrifugalkräften auf die Geometrie des Kerngerüsts vernachlässigt. Mit zunehmender Rotationsenergie wird diese Näherung der tatsächlichen Situation immer weniger gerecht, so dass für höhere Drehimpulse Korrekturterme zur Rotationsenergie notwendig werden können. Die Zentrifugalaufweitung vergrößert das Trägheitsmoment des Moleküls bezüglich der Drehachse, entsprechende Korrekturen müssen daher effektiv einer Abnahme der betroffenen Rotationskonstanten entsprechen. Für den symmetrischen Rotator können Energiekorrekturen $\Delta E_{\mathrm{r}}^{\mathrm{Zentr.}}$ in J und K entwickelt werden. Bei Berücksichtigung von Produkten der Quantenzahlen bis zur vierten Potenz ergibt sich

$$\Delta E_{\mathrm{r}}^{\mathrm{Zentr.}}(J,K) = -D_J J^2(J+1)^2 - D_{JK} J(J+1)K^2 - D_K K^4 \,. \tag{2.55}$$

Die Größen D_J, D_{JK} und D_K werden *Zentrifugalaufweitungskonstanten* genannt. D_J ist immer positiv und führt zu einer geringeren Rotationsenergie, die Vorzeichen der beiden anderen Konstanten sind molekülabhängig. In den geraden Potenzen von J und K spiegelt sich die Unabhängigkeit der Zentrifugalaufweitung vom Rotationssinn wider. Die Zentrifugalaufweitung bewirkt für kleinere Rotationsquantenzahlen nur eine geringe Korrektur der Rotationsenergien, so dass die D-Konstanten um mehrere Größenordnungen kleiner als die Rotationskonstanten sind.

Im Spezialfall eines *planaren* symmetrischen Rotators wie Benzol sind analog zu den Rotationskonstanten die drei Zentrifugalaufweitungskonstanten nicht mehr unabhängig voneinander. Es gilt dann nach [15] die Relation

$$D_{JK} = -\frac{2}{3}(D_J + 2D_K) \,. \tag{2.56}$$

Eine Energiekorrekturformel für den allgemeinen Fall des asymmetrischen Rotators wird von Kroto [3] angegeben.

Die Wechselwirkung der Zentrifugalaufweitung mit einer Molekülschwingung ist ein Effekt, der nochmals deutlich kleiner als die hier beschriebene Korrektur ist. Er kann im Rahmen dieser Arbeit vernachlässigt werden.

2.4.2 Schwingungsabhängigkeit der Rotationskonstanten

Bei der Einführung der Rotationskonstanten in Abschnitt 2.1.4 wurde bereits auf die Abhängigkeit dieser Größen vom Schwingungszustand hingewiesen. Die in (2.16) durch die Hauptträgheitsmomente definierten Rotationskonstanten beziehen sich bei genauerer Betrachtung auf die *Gleichgewichtskonfiguration* (e) des Kerngerüsts, so dass die Definition durch

$$A_\mathrm{e} = \frac{\hbar^2}{2I_{A,\mathrm{e}}}\,, \quad B_\mathrm{e} = \ldots \tag{2.57}$$

zu ersetzten ist. Bei Schwingungsanregung ergeben sich die Rotationskonstanten als zeitliche Mittelwerte über eine Schwingungsperiode, die in der Regel *nicht* identisch mit den Gleichgewichtswerten sind. Diese Abhängigkeit kann durch schwingungsspezifische Koeffizienten α_i für jede Rotationskonstante beschrieben werden:

$$A_\mathrm{v} = A_\mathrm{e} - \sum_i \alpha_i^A \left(v_i + \frac{d_i}{2}\right)\,, \quad B_\mathrm{v} = \ldots \tag{2.58}$$

Die Koeffizienten α_i sind klein gegen die Rotationskonstanten, die Summe erstreckt sich über alle möglichen Schwingungsmoden des Moleküls, d_i gibt die Entartung der Schwingung ν_i an (für den symmetrischen Rotator gilt $d_i = 1$ oder 2). Es ist zu beachten, dass auch die quantenmechanischen Nullpunktsschwingungen mit $v_i = 0$ zu mittleren Rotationskonstanten führen, die sich von den Gleichgewichtsgrößen aus (2.57) unterscheiden, wenngleich diese Abweichungen als sehr klein anzunehmen sind.

2.4.3 Trägheitsdefekt

Das Hauptdiagonalelement I_{aa} des Trägheitstensors eines starren Rotators ist durch

$$I_{aa} = \sum_n m_n (r_{nb}^2 + r_{nc}^2) \tag{2.59}$$

definiert. Die Summation erstreckt sich über die n Teilchen (Kerne und Elektronen) des Moleküls mit den Massen m_n, die Größen r_{nb} sowie r_{nc} beschreiben die Abstände von der *ac*- bzw. *ab*-Ebene. Für I_{bb} und I_{cc} gelten analoge Ausdrücke, so dass sich aus den drei Definitionen die Beziehung

$$I_{cc} - I_{aa} - I_{bb} = -2\sum_n m_n r_{nc}^2 \tag{2.60}$$

ableiten lässt. Bei starren und *planaren* Molekülen mit c als Hauptsymmetrieachse gilt für alle Kerne $r_{nc} = 0$. Werden die Elektronen vernachlässigt, folgt daraus $I_{cc} = I_{aa} + I_{bb}$. Diese Relation wird als *Planaritätsbedingung* bezeichnet. Unter Schwingungsanregung ändern sich die Trägheitsmomente bzw. Rotationskonstanten, wie in Abschnitt 2.4.2 beschrieben, und (2.60) ist nicht mehr exakt gültig. Für planare Moleküle wird die Abweichung von Null als *Trägheitsdefekt* $\Delta^{[v]}$ bezeichnet. Im Schwingungsgrundzustand ergibt er sich zu

$$\Delta^0 = I_C^0 - I_A^0 - I_B^0\,. \tag{2.61}$$

Üblicherweise ist Δ^0 eine kleine positive Größe in Relation zu den Hauptträgheitsmomenten und $\Delta^{[v]}$ eine stark von der Schwingungsanregung abhängige Funktion [3]. Für nichtplanare Moleküle ist nach (2.60) Δ^0 negativ. Die Bestimmung des Tragheitsdefekts aus gemessenen Rotationskonstanten planarer Moleküle liefert somit ein Maß für den tatsächlichen Grad der Planarität im betrachteten vibronischen Zustand.

2.4.4 Corioliskopplung und Schwingungsdrehimpuls

Innerhalb eines schwingungsangeregten Moleküls können durch Überlagerung von Schwingungs- und Rotationsbewegung *Corioliskräfte* auf die Kerne wirken. Diese können so gerichtet sein, dass sie eine andere Normalschwingung des Moleküls anregen, wobei die Kopplung mit zunehmender Rotation stärker wird. Der Effekt ist von zweiter Ordnung und bleibt klein, solange die Differenzen der beteiligten Schwingungsenergien groß sind.

Anders ist die Situation bei symmetrischen Rotatoren, die aufgrund ihrer Symmetrie zweifach entartete Schwingungen aufweisen. In diesem Fall bewirkt die Rotation eine unterschiedliche Corioliskopplung für jede Schwingung, die zu einer *Aufhebung der Entartung und einer Aufspaltung erster Ordnung* führt. Diese vergrößert sich mit zunehmender Rotation um die Hauptsymmetrieachse (Projektionsquantenzahl K) und verschwindet für $K = 0$.

Ein zweiter wichtiger Effekt tritt ein, wenn sich die entarteten Schwingungen durch eine geeignete Phasenlage so überlagern, dass die Kerne effektiv eine Rotation ausführen. Diese ist unabhängig von der Molekülrotation und erzeugt einen *Schwingungsdrehimpuls* mit der ganzzahligen Quantenzahl l. Die möglichen Werte von l werden durch die Anzahl v der angeregten Schwingungsquanten vorgegeben. Jedes Quant kann einen Drehimpuls $\hbar$ mit zwei Einstellrichtungen generieren, so dass für l ein Wertebereich von

$$l = -v, -v+2, \ldots, v-2, v \tag{2.62}$$

resultiert. Die Richtung des Schwingungsdrehimpulses hängt von den überlagerten entarteten Schwingungen ab und braucht nicht mit der Hauptsymmetrieachse übereinzustimmen. Es ist jedoch nur die Projektion von l auf diese Achse ausgezeichnet; der Anteil wird durch die *Corioliskopplungskonstante* ζ ausgedrückt. Die Größe des Schwingungsdrehimpulses bezüglich K ergibt sich danach zu ζl mit $-1 \leq \zeta \leq +1$.

Der Schwingungsdrehimpuls bewirkt eine Aufspaltung der Rotationsniveaus (J,K) in $l+1$ Niveaus $(J,K,-l)$, $(J,K,-l+2)$, … , (J,K,l). Zur Quantifizierung der Aufspaltungsenergien kann von einem klassischen Ansatz ausgegangen werden, in dem der reine Rotationsdrehimpuls als Differenz von Gesamt- und Schwingungsdrehimpuls (**P** bzw. **p**) angesetzt wird:

$$E_{\mathrm{r}}^{\mathrm{klass.}} = \frac{(P_a - p_a)^2}{2I_a} + \frac{(P_b - p_b)^2}{2I_b} + \frac{(P_c - p_c)^2}{2I_c} \,, \tag{2.63}$$

mit I_q als Trägheitsmomente. Für den Fall des oblaten symmetrischen Rotators (Benzol) wird jetzt $I_a = I_b$ gesetzt. Da beim Schwingungsdrehimpuls nur die Komponente p_c bezüglich der Hauptsymmetrieachse relevant ist ($p_a = p_b$ = 0), ergibt sich

$$E_{\mathrm{r}}^{\mathrm{klass.}} = \frac{P_a^2 + P_b^2 + P_c^2}{2I_b} - \frac{P_c^2}{2I_b} + \frac{P_c^2}{2I_c} - \frac{2P_c p_c}{2I_c} + \frac{p_c^2}{2I_c} \,. \tag{2.64}$$

Nun erfolgt der Übergang zu den quantenmechanischen Größen unter Verwendung der Relationen

$$\begin{aligned} P_a^2 + P_b^2 + P_c^2 = P^2 &\rightarrow J(J+1)\hbar^2\,, \\ P_c^2 &\rightarrow K^2\hbar^2\,, \\ p_c &\rightarrow \zeta l\hbar\,. \end{aligned} \tag{2.65}$$

Damit wird (2.64) transformiert nach

$$\begin{aligned} E_\mathrm{r} &= \frac{\hbar^2}{2I_b}J(J+1) + \frac{\hbar^2K^2}{2I_c} - \frac{\hbar^2K^2}{2I_b} - \frac{\hbar^2K\zeta l}{I_c} + \frac{\hbar^2\zeta^2l^2}{2I_c} \\ &= B_{[v]}J(J+1) + (C_{[v]} - B_{[v]})K^2 - 2C_{[v]}K\zeta l + C_{[v]}\zeta^2l^2\,. \end{aligned} \tag{2.66}$$

Der letzte Summand ist unabhängig von der Rotation und wird üblicherweise der Schwingungsenergie zugeordnet. Dann ergibt sich als Energiekorrektur durch die Corioliskopplung erster Ordnung für ein Rotationsniveau des oblaten symmetrischen Rotators

$$\Delta E_\mathrm{r}^\mathrm{Cor.}(J,K,l) = -2C_{[v]}K\zeta l\,. \tag{2.67}$$

Die Aufspaltung ist unabhängig von J und proportional zu K und l. Bei einfacher Schwingungsanregung wird $l = \pm 1$, so dass zusammen mit der zweifachen K-Entartung des symmetrischen Rotators vier Zustände auftreten, von denen jeweils zwei mit gleichem Vorzeichen des Produkts Kl entartet bleiben. Diese Situation ist in Abb. 2.4 für die Benzolpunktgruppe D_{6h} und $K = 1$ veranschaulicht. Die Vorzeichen der Energiekorrekturen werden durch ζ bestimmt; in Hinblick auf die Verhältnisse beim Benzol ist in der Darstellung $\zeta < 0$ gesetzt.

2.4.5 Korrekturen zur Corioliskopplung

Wenn die Bewegungen der entarteten Schwingungen überwiegend senkrecht zur Hauptsymmetrieachse c erfolgen, wird ζ vergleichbar mit Eins. Für $l = \pm 1$ liegt die Corioliskopplung dann in der Größenordnung von CK und kann einen merklichen Anteil an der Rotationsenergie eines Zustands ausmachen. Wird mit hoher spektraler Auflösung gemessen, können Abweichungen von (2.67) durch bislang vernachlässigte Effekte höherer Ordnung auftreten. Hierzu zählt der Einfluss der Zentrifugalaufweitung auf die Corioliskopplung. Maes [16] entwickelte entsprechende Korrekturen zur Coriolisenergie erster Ordnung, wodurch zwei zusätzliche Terme in dritter Ordnung des rovibratorischen Hamiltonoperators entstehen:

$$\Delta E_\mathrm{r}^\mathrm{Cor.'}(J,K,l) = \eta_J J(J+1)Kl + \eta_K K^3 l\,. \tag{2.68}$$

2.4.6 *l-Resonanz und l-Aufspaltung*

Eine weitere Folge der Corioliswechselwirkung unter entarteten Schwingungen ist das Auftreten von *l-Resonanzen*, die erstmals von Nielsen [17] beobachtet wurden. Im Unterschied zu den

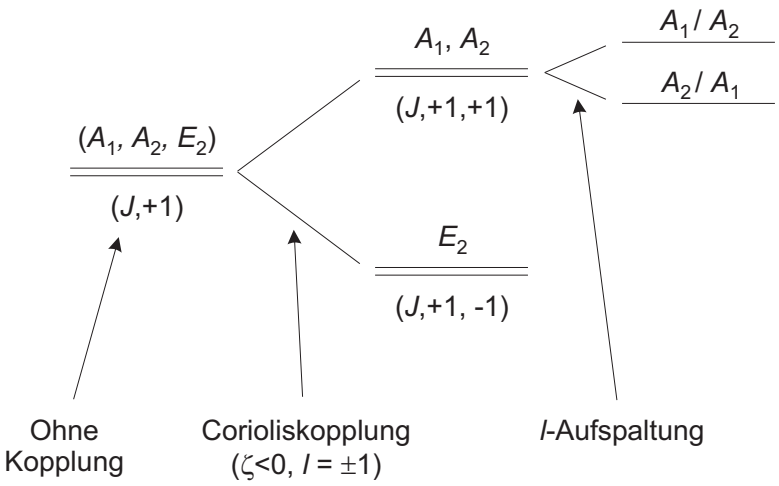


Abb. 2.4: *Aufspaltungen (J,K,l) des Rotationsniveaus $K=1$ des symmetrischen Rotators der Benzolpunktgruppe D_{6h} durch Corioliskopplung und l-Aufspaltung bei einfach angeregter, entarteter Schwingung mit Schwingungsdrehimpuls $l=\pm 1$. Zusätzlich angegeben sind die Gesamtsymmetrien der Niveaus im Falle einer E_1-Symmetrie der vibronischen Wellenfunktion, entsprechend den Verhältnissen in der untersuchten Benzolbande.*

bisher beschriebenen Schwingungs-Rotations-Wechselwirkungen werden durch die *l*-Resonanz Nichtdiagonalelemente der Energiematrix miteinander gekoppelt. Das zu der Resonanz zweiter Ordnung gehörende Matrixelement β hat die Form [3]

$$\beta = \langle J,K,v,l|\tilde{H}|J,K-2,v,l-2\rangle = \frac{1}{4}q\sqrt{\big((v+1)^2-(l-1)^2\big)F(J,K)} \tag{2.69}$$

mit

$$F(J,K) = \big(J(J+1)-K(K-1)\big)\big(J(J+1)-(K-1)(K-2)\big)\,. \tag{2.70}$$

Im Falle einfacher Schwingungsanregung gilt $v=1$ und $l=\pm 1$. Dadurch reduziert sich die Berechnung auf eine 2×2-Matrix, deren Eigenwerte analytisch bestimmbar sind. Als Betrag der halben Abstoßung der Rotationsniveaus $(J,K,+1)$ und $(J,K-2,-1)$ ergibt sich

$$\Delta E_{\mathrm{r}}^{l\text{-Dopp}} = \frac{1}{2}\left(\sqrt{4\beta^2+\delta^2}-\delta\right) \tag{2.71}$$

mit δ als Abstand der ungestörten Niveaus. Meist gilt $\delta \gg \beta$, so dass $\Delta E_{\mathrm{r}}^{l\text{-Dopp}} \approx (\beta/\delta)\cdot\beta$, womit die Abstoßung nur sehr schwach ist. Wenn das Matrixelement jedoch zwei entartete Rotationsniveaus koppelt, wird $\delta=0$, die Abstoßung mit $\Delta E_{\mathrm{r}}^{l\text{-Dopp}} = \beta$ maximal und die Entartung aufgehoben. Dieser Fall tritt zwischen den Niveaus $(J,+1,+1)$ und $(J,-1,-1)$ ein und wird als *l-Verdopplung* oder *l-Aufspaltung* bezeichnet. Jedes Niveau verschiebt sich dadurch um

$$\Delta E_{\mathrm{r}}^{l\text{-Dopp}} = \frac{1}{2}qJ(J+1)\,. \tag{2.72}$$

Der Parameter *q* ist die *l-Aufspaltungskonstante* des betreffenden Schwingungszustands. Eine schematische Darstellung der Aufspaltung, die den Verhältnissen in der untersuchten Benzolbande entspricht, zeigt der rechte Teil von Abb. 2.4. Die zugrunde liegenden Niveausymmetrien und daraus resultierenden Übergänge sollen nachfolgend diskutiert werden.

2.4.7 Übergänge in entartete Schwingungszustände

Zur Auswirkung der Schwingungs-Rotations-Wechselwirkung in entarteten Schwingungszuständen auf die messbaren Spektren ist neben dem Einfluss auf die Niveauenergien auch die Frage nach den Auswahlregeln für entsprechende Übergänge zu untersuchen. Dazu wird angenommen, dass die Übergänge aus dem nichtentarteten vibronischen Grundzustand des symmetrischen Rotators mit $l'' = 0$ in einen elektronisch angeregten Zustand mit einfach angeregter, entarteter Schwingung ($l' = 1$) erfolgen.

Die grundlegende ΔK-Auswahlregel kann aus den Symmetrien der *reinen* Rotationswellenfunktionen abgeleitet werden, wenn das vibronische Übergangsmoment der interessierenden Bande bekannt ist. Bei einem Moment parallel zur Hauptsymmetrieachse können nach der Regel des verschwindenden Integrals nur Übergänge mit $\Delta K = 0$ auftreten, bei einem Moment senkrecht dazu nur solche mit $\Delta K = \pm 1$. Werden dagegen die *Gesamtsymmetrien* der beiden Zustände betrachtet, so gilt die generelle Auswahlregel, dass sich die Spezies beim Übergang nicht ändern darf. Für die untersuchte Benzolbande ist der untere vibronische Zustand als Grundzustand totalsymmetrisch (A_{1g}), so dass die Gesamtsymmetrie des Niveaus $J''_{K''}$ durch dessen Rotationswellenfunktion gegeben ist. Für das obere Niveau $J'_{K'}$ ist die vibronische Spezies zu berücksichtigen. Aus der simultanen Anregung des elektronischen S_1-Zustands mit B_{2u}- und der ν_6-Schwingung mit e_{2g}-Symmetrie folgt nach Tab. 2.13 eine vibronische Spezies von $B_1 \times E_2 = E_1$. Die Gesamtsymmetrie ist dann das direkte Produkt aus E_1 und der Symmetrie der Rotationswellenfunktion von $J'_{K'}$. Mit Hilfe von Tab. 2.16 ergibt sich dann, dass *nur für* $\Delta K = \pm 1$ *die Forderung nach unveränderter Gesamtsymmetrie erfüllt wird und damit das vibronische Übergangsmoments parallel zur Ringebene orientiert sein muss.*

Im Falle einer Coriolisaufspaltung mit Schwingungsdrehimpuls, wie sie im oberen Zustand der Benzolbande auftritt, ist die Angabe der ΔK-Auswahlregel nicht ausreichend zur Charakterisierung des Übergangs. Ein zusätzliches Kriterium wird erforderlich, das angibt, welches der beiden Niveaus mit $K'l = \pm K'$ vom unteren Niveau $K'' = K' \pm 1$ aus angeregt werden kann. Die zugehörige Auswahlregel stellt einen direkten Zusammenhang mit der ΔK-Vorschrift her:

$$\Delta l = \Delta K \; . \tag{2.73}$$

Für einen nichtentarteten Zustand ist hier $l = 0$ zu setzen. Eine wichtige Konsequenz dieser Regel ist, dass durch die Coriolisaufspaltung *keine* zusätzlichen Linien im Spektrum auftreten, sondern in Abhängigkeit von ΔK entweder das obere oder das untere Niveau angeregt wird. Die genaue Zuordnung wird durch das Vorzeichen der Kopplungskonstante ζ bestimmt.

Wie oben erwähnt muss beim rovibronischen Übergang die Gesamtsymmetrie beider Zustände von gleicher Spezies sein. Die Konsequenzen für das Spektrum sollen für den Fall $K' = 1$ in Abb. 2.4 erläutert werden. Die reinen Rotationswellenfunktionen der Zustände mit $K = 1$ haben nach Tab. 2.16 einen E_1-Symmetrietyp. Für den oberen Zustand ist die Spezies E_1 der vibronischen Wellenfunktion zu berücksichtigen. Aus dem direkten Produkt folgen die in Abb. 2.4 aufgeführten Spezies $E_1 \times E_1 = (A_1, A_2, E_2)$. Infolge der Corioliskopplung werden diese in die A- und E-Symmetrietypen aufgespalten. Für einen Übergang nach A_1 oder A_2 haben nur die $K'' = 0$-Niveaus den geeigneten Symmetrietyp, so dass $\Delta K = +1$-Übergänge mit $\Delta l = +1$ resultieren. Es kann daher nur das obere Niveau besetzt werden, das demzufolge vom Typ (A_1, A_2)

sein muss. Das untere Niveau hat dann den Symmetrietyp E_2 und wird durch die Grundzustandsniveaus mit $K'' = 2$ derselben Spezies angeregt. Durch analoge Betrachtungen lassen sich auch alle anderen Übergänge mit $K' \neq 1$ analysieren.

Während in entarteten Schwingungsbanden die Corioliskopplung alle Rotationsniveaus mit $K \neq 0$ beeinflusst, wirkt sich die l-Aufspaltung nur auf Niveaus mit $K = 1$ und $l = 1$ aus. Es hebt die Entartung der beiden Zustände (J,1,1) und (J,-1,-1) mit $Kl = 1$ auf und erzeugt zwei getrennte Niveaus der Spezies A_1 und A_2[5]. Ihre Anordnung alterniert mit der Parität von J'. Da die Niveaus nur aus $K'' = 0$ anzuregen sind, werden je nach Größe von ΔJ nur die oberen oder nur die unteren Zustände der l-Aufspaltung besetzt.

Nach Hougen [18] muss für Moleküle der Punktgruppe D_{6h} das direkte Produkt aus der Gesamtsymmetrie des unteren und oberen Zustands die Spezies A_1 enthalten[6]. Übergänge aus $K'' = 0$ mit geradem J besetzen danach die A_1-Niveaus, während Übergänge mit ungeradem J in den A_2-Niveaus enden. Für gerade J' hat das untere Niveau der l-Aufspaltung die Spezies A_1, für ungerade J' die Spezies A_2. Die l-Aufspaltung erzeugt analog zur Coriolisaufspaltung keine zusätzlichen Linien im Spektrum – der Effekt äußert sich allein durch Veränderung der betroffenen Übergangsfrequenzen.

2.5 Der Starkeffekt

Die bislang vorgestellten Aspekte bilden die Grundlagen zur Analyse gemessener Rotationsspektren ohne Einfluss äußerer Felder. Der in den Gleichungen (2.1) und (2.3) eingeführte Anteil H_{Stark} am Hamiltonoperator, welcher die Wechselwirkung mit externen elektrischen Feldern aufnimmt, wurde im bisherigen Verlauf außer Acht gelassen. In diesem Abschnitt wird der Term wieder aufgegriffen, seine Wirkung auf die molekularen Energien untersucht und sein Einfluss auf die Rotationsspektren beschrieben.

2.5.1 Der Hamiltonoperator im elektrischen Feld

Der Starkeffekt beschreibt die Wechselwirkung eines elektrischen Feldes mit den Ladungen eines Atoms oder Moleküls. Hierdurch kommt es zu einer Störung in der elektronischen Struktur, die sich in Verschiebungen und Aufspaltungen von Rotationsniveaus und damit auch von Linien in Rotationsspektren auswirken kann. Zur Beschreibung dieser feldinduzierten Effekte dient der Anteil H_{Stark} am gesamten Hamiltonoperator, der mit den potenziellen Energien der Dipole im elektrischen Feld korrespondiert. Analog zur klassischen Definition des Dipolmoments wird quantenmechanisch der Dipolmomentoperator

$$\boldsymbol{\mu} = e\sum_n Z_n \mathbf{R}_n - e\sum_e \mathbf{r}_e \tag{2.74}$$

[5] Die Entartung der Niveaus mit dem Symmetrietyp E kann dagegen durch keine Kopplung aufgehoben werden.

[6] Die zugrunde liegende Auswahlregel für *alle* symmetrischen Rotatoren besagt, dass das direkte Produkt die Spezies des Produkts $c \times R_c$ beinhalten muss, mit c als Translationskoordinate in Richtung der Hauptsymmetrieachse und R_c als entsprechende Rotationskoordinate.

definiert. Die erste Summe erstreckt sich über die Kerne (n) mit den Ladungen Z_n an den Orten $\mathbf{R}_n$, die zweite über die Elektronen (e) an den Orten $\mathbf{r}_e$. Damit wird aus der klassischen Dipolenergie $W = -\boldsymbol{\mu}\mathbf{E}$ direkt das quantenmechanische Analogon

$$H_{\text{Stark}} = -\boldsymbol{\mu}\mathbf{E} \; . \tag{2.75}$$

Für das weitere Vorgehen wird vorausgesetzt, dass das elektrische Feld *statisch* und *homogen* ist, um den experimentellen Vorgaben zur Bestimmung permanenter Dipolmomente bzw. statischer Polarisierbarkeiten zu genügen. Die Bedeutung der Homogenität wird deutlich, wenn (2.75) mit der Multipolentwicklung in Abschnitt 2.3.1 verglichen wird: erst durch ein homogenes Feld verschwinden die höheren Ordnungen in der Entwicklung.

Der Dipolmomentoperator bezieht sich auf das molekülfeste Koordinatensystem $\{q\} = \{a,b,c\}$, während der elektrische Feldvektor in raumfesten Koordinaten $\{i\} = \{x,y,z\}$ angegeben ist. Zur Transformation zwischen beiden Systemen wird die in Abschnitt 2.3.2 eingeführte Richtungscosinusmatrix S_{iq} angewendet, die über die Euler'schen Winkel definiert ist. Mit der Festlegung der raumfesten z-Achse durch die Feldrichtung ($\mathbf{E} = E_z\mathbf{e}_z$) geht (2.75) über in

$$H_{\text{Stark}} = -E_z \sum_q S_{zq}\mu_q \; . \tag{2.76}$$

Die weitere Aufgabe besteht darin, die Eigenwerte von H_{Stark} zu finden. Dazu wird angenommen, dass die vibronischen und rotatorischen Wellenfunktionen separierbar sind und die Zustandsenergien sich additiv aus beiden Anteilen zusammensetzen. Ferner soll die feldinduzierte Energie klein gegen die auftretenden Differenzen in den Rotationsenergien sein, damit die quantenmechanische Störungsrechnung angewendet werden kann. Ist die letzte Bedingung nicht erfüllt, müssen Rotations- und feldinduzierte Energien zusammen behandelt werden. Dieser Fall wird später in Abschnitt 2.5.4 diskutiert.

2.5.2 Starkenergien über Störungsrechnung

Es wird als nächstes ein System betrachtet, dessen Eigenzustände $|\beta\rangle$ durch Angabe elektronischer, vibratorischer und rotatorischer Quantenzahlen hinreichend genau beschreibbar sind. Für dieses System sei die oben angesprochene Separation zulässig. Damit wird

$$|\beta\rangle = |e,v,r\rangle = |e,v\rangle \, |r\rangle \; . \tag{2.77}$$

In Störungsrechnung erster Ordnung ergibt sich für den Zustand $|\beta\rangle$ unter dem Störoperator H_{Stark} eine Energiekorrektur

$$\Delta W^{(1)}(\beta) = \langle\beta|H_{\text{Stark}}|\beta\rangle \; . \tag{2.78}$$

Durch Einsetzen der Gleichungen (2.76) und (2.77) folgt

$$\begin{aligned} \Delta W^{(1)}(e,v,r) &= -E_z \sum_q \langle e,v|\mu_q|e,v\rangle \, \langle r|S_{zq}|r\rangle \\ &= -E_z \sum_q \mu_q \langle r|S_{zq}|r\rangle \; , \end{aligned} \tag{2.79}$$

wobei ausgenutzt wurde, dass S_{zq} nur auf die Rotationsfunktion wirkt und $\boldsymbol{\mu}$ nur den vibronischen Anteil der Wellenfunktion betrifft. $\mu_q = \langle e,v|\mu_q|e,v\rangle$ wird als *permanentes elektrisches Dipolmoment* des Moleküls bezüglich seiner Hauptträgheitsachse q im vibronischen Zustand $|e,v\rangle$ bezeichnet.

Gleichung (2.79) beschreibt den *linearen Starkeffekt*, bei dem die Energieverschiebung des Zustands proportional zur Feldstärke ist. Die Elemente der Richtungscosinusmatrix verschwinden jedoch, solange nicht eine Entartung der Rotationszustände zu einer Mischsymmetrie führt, wie im Falle symmetrischer Rotatoren. Nur für diese Moleküle tritt ein linearer Starkeffekt auf, und auch nur dann, wenn sie ein permanentes Dipolmoment besitzen. Zur Auswirkung des Störoperators H_{Stark} auf alle anderen Spezies ist die Störungsrechnung in zweiter Ordnung anzuwenden. Die entsprechende Energiekorrektur für den Zustand $|\beta\rangle$ lautet

$$\Delta W^{(2)}(\beta) = \sum_{\beta' \neq \beta} \frac{|\langle \beta | H_{\text{Stark}} | \beta' \rangle|^2}{W_\beta - W_{\beta'}} \,. \tag{2.80}$$

Hier bezeichnet W_β die feldfreie Energie des Zustands $|\beta\rangle$. In der zweiten Ordnung der Störung ist die feldinduzierte Energiekorrektur durch Beiträge aller anderen Zustände bestimmt, für die $\langle \beta' | H_{\text{Stark}} | \beta \rangle$ nicht verschwindet, d. h. das direkte Produkt der drei Faktoren enthält die totalsymmetrische Darstellung. Der ursprüngliche Zustand verliert einen Teil seines Charakters, indem ihm über H_{Stark} Anteile anderer Zustände mit geeigneter Symmetrie *beigemischt* werden. Jede Kopplung führt grundsätzlich zu einer *Abstoßung* der beteiligten Niveaus, die Kopplungsstärke selbst ist umgekehrt proportional zum energetischen Abstand der ungestörten Zustände.

Nach Voraussetzung gelten $|\beta\rangle = |e,v\rangle|r\rangle$ und $W_\beta = W_{e,v} + W_r$. Wird dies zusammen mit (2.76) in (2.80) eingesetzt, die Wirkungsweise der Operatoren berücksichtigt und in der Summation der vibronische Zustand $|e,v\rangle$ des betrachteten Niveaus isoliert, so ergibt sich

$$\begin{aligned} \Delta W^{(2)}(e,v,r) = {} & E_z^2 \sum_{r' \neq r} \sum_q |\langle e,v|\mu_q|e,v\rangle|^2 \, \frac{|\langle r|S_{zq}|r'\rangle|^2}{W_r - W_{r'}} \\ & + E_z^2 \sum_{\substack{e',v' \neq e,v \\ r'}} \sum_q \frac{|\langle e,v|\mu_q|e',v'\rangle|^2 \, |\langle r|S_{zq}|r'\rangle|^2}{(W_{e,v} + W_r) - (W_{e',v'} + W_{r'})} \end{aligned} \tag{2.81}$$

als *quadratischer Starkeffekt* des Zustands $|e,v,r\rangle$. Die Energiekorrektur ist jetzt proportional zum Quadrat der Feldstärke. Im Unterschied zum linearen tritt der quadratische Starkeffekt bei *allen* Molekülen auf, solange die anfangs gemachten allgemeinen Voraussetzungen für die Wellenfunktion gelten.

Der erste Summand von (2.81) enthält das Quadrat des permanenten Dipolmoments und tritt nur für polare Moleküle auf. Für diese ist der zweite Summand vernachlässigbar, solange die Beziehung $|W_{e,v} - W_{e',v'}| \gg |W_r - W_{r'}|$ gilt. Für unpolare Moleküle ist er dagegen der erste durch das elektrische Feld induzierte Korrekturterm.

Unter Berücksichtigung der allgemein gültigen Näherung $W_{e,v} \gg W_r$ kann der zweite Summand in (2.81) übersichtlicher und praktikabler aufgestellt werden, wenn zusätzlich Gebrauch

von der Vollständigkeitsrelation $\sum_{r'}\langle|r|S_{zq}|r'\rangle\langle|r'|S_{zq}|r\rangle = \langle r|S_{zq}^2|r\rangle$ gemacht wird:

$$\begin{aligned}\Delta W^{(2)}(e,v,r) &= E_z^2\sum_q \mu_q^2 \sum_{r'\neq r}\frac{|\langle r|S_{zq}|r'\rangle|^2}{W_r - W_{r'}} \\ &\quad + E_z^2\sum_q(-\frac{1}{2})\alpha_{qq}\langle r|S_{zq}^2|r\rangle \end{aligned} \tag{2.82}$$

mit der Substitution

$$\alpha_{qq} = -2\sum_{e',v'\neq e,v}\frac{|\langle e,v|\mu_q|e',v'\rangle|^2}{W_{e,v}-W_{e',v'}}\,. \tag{2.83}$$

Der Term α_{qq} entspricht dem klassischen Analogon der *statischen, linearen Polarisierbarkeit*, die in Abschnitt 2.3.1 eingeführt wurde. Der quadratische Starkeffekt erzeugt damit für jeden Zustand eines Moleküls eine Energieänderung, die neben den Dipolmomenten von den Hauptdiagonalelementen des Polarisierbarkeitstensors $\boldsymbol{\alpha}$ abhängt, vorausgesetzt, dass der Tensor im selben Achsensystem wie der Trägheitstensor diagonal ist. Im Unterschied zum permanenten Dipolmoment μ_q ist die Polarisierbarkeit keine Eigenschaft eines einzelnen vibronischen Zustands, sondern resultiert aus dem Einfluss *aller* vibronischen Zustände des Moleküls.

2.5.3 Verschiebung und Aufspaltung von Rotationsniveaus

Für die weitere Behandlung von (2.82) wird $|r\rangle$ durch die Rotationsquantenzahl J und die Projektionsquantenzahlen K und M ausgedrückt: $|r\rangle = |J,K,M\rangle$ für den symmetrischen und $|r\rangle = |J,\tau,M\rangle$ für den asymmetrischen Rotator ($\tau = K_A - K_C$, siehe Abschnitt 2.1.5). Im Falle des symmetrischen Rotators können für die Summationen über q, J', K' und M' die Elemente der Richtungscosinusmatrix aus Tab. 2.21 entnommen werden. Wichtig ist, dass sich M unter der Wirkung des Feldes als „gute“ Quantenzahl verhält: Während J um die vom Feld aufgeprägte Richtung präzediert, bleibt M als Projektion konstant. Damit werden in der Richtungscosinusmatrix die Nebendiagonalelemente in M zu Null und die Summation über M reduziert sich auf das Diagonalelement.

Das untersuchte Benzolmolekül ist ein symmetrischer Rotator, bei dem die verschiedenen Summationen der Matrixelemente explizit durchzuführen waren. Wegen des fehlenden Dipolmoments braucht dafür nur der zweite Summand in (2.82) ausgewertet zu werden. Durch die hohe Symmetrie ist die Polarisierbarkeit in der Molekülebene richtungsunabhängig und folglich $\alpha_{bb} = \alpha_{aa}$. Daraus ergibt sich [19]

$$\begin{aligned}\Delta W^{(2)}(J,K,M) &= -\frac{1}{2}E_z^2\sum_q\alpha_{qq}\sum_{J',K',M'}|\langle JKM|S_{zq}|J'K'M'\rangle|^2 \\ &= -\frac{1}{2}E_z^2\left(\alpha_{aa} + (\alpha_{cc}-\alpha_{aa})A_{JK} + (\alpha_{cc}-\alpha_{aa})B_{JK}M^2\right)\end{aligned} \tag{2.84}$$

mit

$$A_{JK} = \frac{J^2-K^2}{4J^2-1} + \frac{(J+1)^2-K^2}{(2J+1)(2J+3)} ,$$
$$B_{JK} = \frac{K^2-J^2}{J^2(4J^2-1)} + \frac{K^2}{J^2(J+1)^2} + \frac{K^2-(J+1)^2}{(J+1)^2(2J+1)(2J+3)} . \tag{2.85}$$

Im allgemeinen Fall des asymmetrischen Rotators ist keine geschlossene Darstellung mehr möglich. Es lassen sich aber die Faktoren der Richtungscosinusmatrix, die K nicht enthalten, aus den Summen extrahieren, so dass die M-Abhängigkeit explizit angegeben werden kann. Als Resultat folgt für den ersten Summanden aus (2.82), der die Verschiebung durch das permanente Dipolmoment angibt, die feldinduzierte Energieänderung [20]

$$\Delta W_\mu^{(2)}(JKM) =$$
$$E_z^2 \sum_q \mu_q^2 \left(A_{JM} \sum_{\tau'} \frac{(s_q)^2_{J,\tau,J-1,\tau'}}{W_{J,\tau} - W_{J-1,\tau'}} + B_{JM} \sum_{\tau' \neq \tau} \frac{(s_q)^2_{J,\tau,J,\tau'}}{W_{J,\tau} - W_{J,\tau'}} + C_{JM} \sum_{\tau'} \frac{(s_q)^2_{J,\tau,J+1,\tau'}}{W_{J,\tau} - W_{J+1,\tau'}} \right) \tag{2.86}$$

und für den zweiten Summanden, der die Verschiebung durch die lineare Polarisierbarkeit (induziertes Dipolmoment) beschreibt, die Änderung [20]

$$\Delta W_\alpha^{(2)}(JKM) =$$
$$-\frac{1}{2} E_z^2 \sum_q \alpha_{qq} \left(A_{JM} \sum_{\tau'} (s_q)^2_{J,\tau,J-1,\tau'} + B_{JM} \sum_{\tau'} (s_q)^2_{J,\tau,J,\tau'} + C_{JM} \sum_{\tau'} (s_q)^2_{J,\tau,J+1,\tau'} \right) . \tag{2.87}$$

Dabei wurden die Abkürzungen

$$A_{JM} = \frac{J^2-M^2}{4J^2(4J^2-1)} , \quad B_{JM} = \frac{M^2}{4J^2(J+1)^2} , \quad C_{JM} = \frac{(J+1)^2-M^2}{4(J+1)^2(2J+1)(2J+3)} \tag{2.88}$$

verwendet. Die Matrixelemente $(s_q)_{J,\tau,J',\tau'}$ sind nicht mehr geschlossen darstellbar und müssen numerisch unter Vorgabe der Asymmetrie des Moleküls berechnet werden.

Die Ausdrücke für die Energiekorrekturen durch den quadratischen Starkeffekt lassen sich durch Umstellung und Zusammenfassung in eine prägnante Darstellung überführen:

$$\Delta W^{(2)}(J,K,M) = E_z^2 (A + BM^2) . \tag{2.89}$$

Durch die Koeffizienten A und B werden hier die Abhängigkeiten von J, K und μ_q bzw. α_{qq} aufgenommen. In dieser Form zeigt sich unmittelbar, wie der Starkeffekt zweiter Ordnung prinzipiell auf ein Energieniveau wirkt: Die Energiekorrektur ist quadratisch bezüglich der Feldstärke, es gibt einen M-unabhängigen Anteil und es gibt eine *teilweise Aufhebung der M-Entartung* mit einer *Aufspaltung* in J Unterniveaus, von denen jedes außer $M = 0$ zweifach entartet bleibt. Der Einfluss der in A und B enthaltenen J-Abhängigkeit lässt sich anhand der Koeffizienten in (2.88) abschätzen. Durch das Auftreten der vierten Potenz von J in allen Nennern muss der Starkeffekt mit höheren Rotationsquantenzahlen stark abnehmen.

2.5.4 Diagonalisierung

Die bisherigen Ergebnisse beruhen auf der Gültigkeit der Störungsrechnung mit kleinen feldinduzierten Änderungen der Rotationsenergien. Dann können die Eigenwerte von H_{Stark} separat bestimmt und die Energiekorrekturen additiv den Rotationsenergien hinzugefügt werden. Die Störungsrechnung kann jedoch zusammenbrechen, wenn kleine Rotationskonstanten, große permanente Dipolmomente oder hohe Feldstärken auftreten. Sie wird sicher zusammenbrechen, wenn diese Bedingungen kombiniert eintreten. Der störungstheoretische Ansatz wird aber auch ungültig, und dies ist der eher auftretende Fall, sobald ein durch das Feld gekoppeltes Energieniveau so eng benachbart ist, dass der Nenner im Ausdruck der Störungsrechnung zweiter Ordnung sehr klein wird. Gleichung (2.82) zeigt, dass dieser Fall nur für polare Moleküle auftreten kann. Effekte durch die Polarisierbarkeit sind in der Regel so klein, dass sie mit der Störungsrechnung hinreichend genau beschreibbar sind.

In der Praxis ist es die Abweichung von der E^2-Abhängigkeit einer Linienverschiebung, die die Grenzen der Störungsrechnung anzeigt. In diesem Fall ist eine Methode anzuwenden, die Rotations- und Starkenergie *zusammen* behandelt. Ermöglicht wird dies durch Aufstellung einer gemeinsamen Energiematrix aus den Elementen von H_{rot} und H_{Stark} und Bestimmung der Eigenenergien mittels numerischer Diagonalisierung. Mit den Energien werden auch die Eigenvektoren der Matrix bestimmt, welche die Zumischung der koppelnden Zustände anzeigen.

Im allgemeinen Fall des asymmetrischen Rotators kann die Rotationsmatrix zu H_{rot} aus den Gleichungen (2.19), (2.20) und (2.22) konstruiert werden. Die Matrix wird in der Basis der Funktionen des symmetrischen Rotators aufgestellt, ist diagonal in J (und M) und wird für jeden Wert von J separat aufgestellt. Durch die Asymmetrie treten Nebendiagonalelemente mit $K \pm 2$ auf. Die Dimension der Matrix ergibt sich durch diese K-Substruktur zu $2J+1$. Da der Starkeffekt Zustände mit $J \pm 1$ koppelt, hat die gemeinsame Energiematrix die Dimension $(2J+1)\cdot 3 = 6J+3$. Die Zustände mit $J \pm 1$ wechselwirken jedoch über H_{Stark} ihrerseits mit $(J \pm 2)$-Niveaus und so fort. In den vorliegenden Untersuchungen zeigte es sich, dass die Mitnahme dieser indirekten Kopplung durchaus erforderlich sein kann. Die Dimension der Matrix vergrößert sich in dem Fall auf $(2J+1)\cdot 5 = 10J+5$. Die Stark-Matrixelemente selbst sind in allgemeiner Darstellung über $3j$- und $6j$-Symbole in der Arbeit von Bowater, Brown und Carrington [21] formuliert und beinhalten zusätzlich Elektronen- und Kernspin. Eine reduzierte Darstellung geben Landsberg, Merer und Oka [22] an, indem sie planare asymmetrische Rotatoren ohne Hyperfeinstruktur, jedoch mit Elektronenspin voraussetzen. Eine spinlose Formulierung wurde von Schmidt, Bitto und Huber [23] gegeben und ist in dieser Form für die vorliegende Anwendung geeignet. Die Stark-Matrixelemente lauten danach

$$\langle J'K'M| - \mu_z E_z |JKM\rangle = -E_z \hat{J}\hat{J}'(-1)^{M+K'} Q (R\mu_a + S\mu_b) \tag{2.90}$$

mit den Abkürzungen

$$Q = \begin{pmatrix} J & J' & 1 \\ M & -M & 0 \end{pmatrix},$$

$$
\begin{aligned}
R &= \begin{pmatrix} J & J' & 1 \\ K & -K' & 0 \end{pmatrix}, \\
S &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\begin{pmatrix} J & J' & 1 \\ K & -K' & -1 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} J & J' & 1 \\ K & -K' & 1 \end{pmatrix}\right], \\
\hat{J} &= \sqrt{2J+1}\,.
\end{aligned}
\tag{2.91}
$$

Hier sind μ_a und μ_b die permanenten Dipolmomente in der Molekülebene. In den Ausdrücken ist M' durch M ersetzt worden, da die Matrix diagonal in M ist[7]. Das $3j$-Symbol Q ist proportional zu $\delta_{MM'}$ und vermittelt genau diese Eigenschaft. R und S beschreiben die Projektionen der zugehörigen Dipolmomentkomponenten auf die Richtung von **J**. Die Berechnung der $3j$-Symbole kann über geeignete Tabellenwerke, Umformungsrelationen und Rekursionsformeln erfolgen. Eine ausführliche Darstellung findet sich z. B. bei Edmonds [24]. Als Ergebnis dieser Anwendung ergeben sich für die Stark-Matrixelemente genau die Ausdrücke, die aus Tab. 2.21 durch Faktorisierung nach (2.43) folgen. Sie sind in den Tabellen 2.23 und 2.24 im Einzelnen aufgeführt und müssen jeweils noch mit $-E_z\mu_a$ bzw. $-E_z\mu_b$ multipliziert werden.

Nach der Berechnung der $2J+1$ Energien für alle Zustände mit vorgegebenem J und M sind die resultierenden Eigenfunktionen Linearkombinationen der feldfreien Zustände. Durch die Vermischung verliert die Zustandsbezeichnung streng genommen ihre Berechtigung, allein M bleibt eine gute Quantenzahl und kann daher für die Zuordnung der Energien zu den Zustän-

[7] Klassisch gesehen kann das Feld kein Drehmoment auf das Molekül in Richtung der z-Achse ausüben.

$\langle J,K,M\|S_{za}\|J',K',M\rangle$	$K'=K$
$J'=J+1$	$\sqrt{\frac{(J+M+1)(J-M+1)(J+K+1)(J-K+1)}{(J+1)^2(2J+1)(2J+3)}}$
$J'=J$	$\frac{MK}{J(J+1)}$
$J'=J-1$	$\sqrt{\frac{(J+M)(J-M)(J+K)(J-K)}{J^2(2J+1)(2J-1)}}$

Tab. 2.23: *Nichtverschwindende Elemente der Richtungscosinusmatrix für einen asymmetrischen Rotator mit Dipolmomentkomponente μ_a.*

$\langle J,K,M\|S_{zb}\|J',K',M\rangle$	$K'=K\pm1$
$J'=J+1$	$-\sqrt{\frac{(J+M+1)(J-M+1)(J\pm K+1)(J\pm K+2)}{4(J+1)^2(2J+1)(2J+3)}}$
$J'=J$	$\frac{\sqrt{M^2(J\pm K+1)(J\mp K)}}{2J(J+1)}$
$J'=J-1$	$\sqrt{\frac{(J+M)(J-M)(J\mp K)(J\mp K-1)}{4J^2(2J+1)(2J-1)}}$

Tab. 2.24: *Nichtverschwindende Elemente der Richtungscosinusmatrix für einen asymmetrischen Rotator mit Dipolmomentkomponente μ_b.*

den herangezogen werden. Als Folge des Wigner - von Neumann'schen Theorems [25] können sich zwei Rotationsniveaus mit gleichem M im elektrischen Feld nicht kreuzen und bilden stattdessen eine vermiedene Kreuzung („anticrossing"). Dieses Verhalten ist im Prinzip schon an (2.80) zu erkennen, wonach sich zwei wechselwirkende Niveaus immer abstoßen. Kommt es zu einer vermiedenen Kreuzung, ändern sich die betreffenden Komponenten der Eigenvektoren drastisch: Der Anteil des jeweils anderen Zustands nimmt stark zu, auf Kosten der ursprünglich dominierenden Komponente. Das hat zur Folge, dass die beiden Zustände ihre Identität austauschen und gewissermaßen eine Kreuzung vortäuschen. Um in solchen Fällen noch die richtige Zuordnung der berechneten Energien zu den Zuständen treffen zu können, ist eine Orientierung an der Nullfeldordnung der Energieniveaus zum gleichen M-Wert erforderlich. Diese Reihenfolge muss nach dem Theorem in jedem Fall beibehalten werden.

Die Energieberechnung aus der Diagonalisierung der gemeinsamen Energiematrix von H_{rot} und H_{Stark} beruht auf den Rotationseigenfunktionen $|J,K,M\rangle$ des symmetrischen Rotators. Wenn, wie anfangs erwähnt, die potenzielle Energie des elektrischen Dipols nicht mehr klein gegen die Rotationsenergien ist, sind diese Basisfunktionen nicht länger zur Beschreibung des Systems geeignet. Der Starkeffekt ist dann keine Störung der Rotation mehr, die allein durch Mischung der Rotationswellenfunktionen beschreibbar ist. Eine neue Funktionsbasis ist aufzustellen, die der hohen potenziellen Dipolenergie Rechnung trägt. So kann ein hinreichend starkes elektrisches Feld die Rotation polarer Moleküle so weit stören, dass die Molekülbewegung in eine *Librationsschwingung* übergeht und aus dem Rotations- ein *Pendelzustand* wird [26, 27]. Friedrich und Herschbach [28] konnten diese Zustände erstmals an ICl-Molekülen nachweisen.

2.5.5 Starkspektren

Nachdem die Auswirkung des Starkeffekts auf die Niveauenergien beschrieben ist, ist zu klären, welche dipolinduzierten Übergänge zwischen den Starkkomponenten auftreten können und mit welchen Intensitäten sie im Spektrum erscheinen. Hier ist wieder zu unterscheiden, ob die Voraussetzungen für die Störungsrechnung erfüllt sind oder eine Bestimmung der Energien und Eigenvektoren aus einer Diagonalisierung erfolgen muss.

Die Intensität eines rovibronischen Übergangs wurde bereits in (2.46) angegeben. Das elektrische Feld geht in diesen Ausdruck über die M-Abhängigkeit im Übergangsmatrixelement $\langle|r'|S_{iq}|r\rangle$ und die $(2J+1)$-fache M-Entartung des unteren Zustands ein. Letztere wird für Niveaus mit $M=0$ aufgehoben, für Niveaus mit $M\neq 0$ bleibt sie zweifach ($\pm M$) bestehen.

Im Falle der Gültigkeit der Störungsrechnung zweiter Ordnung legt der M-abhängige Faktor $\langle J,M|s_i|J',M'\rangle$ der Richtungscosinusmatrix (2.43) die erlaubten Starkkomponenten und deren relative Intensitäten fest. Als Auswahlregel für Starklinien gilt danach

$$\Delta M = 0,\ \pm 1 \tag{2.92}$$

$$\text{mit} \quad M' = 0 \nleftarrow M = 0\,, \quad \text{falls} \quad \Delta J = 0\,.$$

Die M-Auswahlregel kann durch geeignete Polarisation der anregenden Strahlung $\mathbf{E}_{h\nu}$ relativ zur Richtung des elektrischen Feldes $\mathbf{E}_{\mathrm{Stark}}$ noch einmal eingeschränkt werden:

$$\begin{aligned} \Delta M = 0\,, \quad &\text{falls} \qquad \mathbf{E}_{h\nu} \parallel \mathbf{E}_{\mathrm{Stark}}\,, \\ \Delta M = \pm 1\,, \quad &\text{falls} \qquad \mathbf{E}_{h\nu} \perp \mathbf{E}_{\mathrm{Stark}}\,. \end{aligned} \tag{2.93}$$

Der erste Fall wird auch als π- oder 0°-Polarisation bezeichnet, der zweite als σ- oder 90°-Polarisation. Eine gleichstarke Anregung aller ΔM-Übergänge lässt sich durch 45°-polarisierte Strahlung erreichen.

Die Intensität eines Rotationsübergangs verteilt sich unter dem Einfluss des elektrischen Feldes auf die erlaubten Komponenten $M' \leftarrow M$. Die zugehörigen relativen Intensitäten der Starkstruktur lassen sich bei Gültigkeit des quadratischen Starkeffekts als $|\langle J,M|s_i|J',M'\rangle|^2$ direkt der Tabelle der Matrixelemente zum Richtungscosinusoperator entnehmen. In Tab. 2.25 sind die Ausdrücke nach ΔJ geordnet zusammengefasst.

Gilt die Störungsrechnung, lassen sich neben den relativen Intensitäten auch die vom Feld generierten Linienverschiebungen der Starkkomponenten formal angeben. Mit (2.89) ergibt sich

$$\begin{aligned} \Delta W' - \Delta W &= E_z^2\left((A' + B'M'^2) - (A + BM^2)\right) \\ &= E_z^2(\Delta A + B'M'^2 - BM^2) \end{aligned} \tag{2.94}$$

mit $\Delta A = A' - A$. Daraus folgt für $M' = M$, $M \pm 1$

$$\begin{aligned} \Delta W' - \Delta W &= E_z^2(\Delta A + \Delta B M^2)\,, \qquad \text{falls} \quad \Delta M = 0\,, \\ \Delta W' - \Delta W &= E_z^2(\Delta A + B' \pm 2B'M + \Delta B M^2)\,, \quad \text{falls} \quad \Delta M = \pm 1 \end{aligned} \tag{2.95}$$

mit $\Delta B = B' - B$. Demnach treten die Übergänge $\Delta M = 0$ im Starkspektrum aufeinander folgend auf, während für die Komponenten $\Delta M = \pm 1$ eine Umkehrung bei einem bestimmten M-Wert auftreten kann.

Mit Hilfe der Gleichungen (2.94) und (2.95) sowie Tab. 2.25 können Starkspektren berechnet werden, wenn die Molekülparameter zum Rotationsspektrum und die elektrischen Größen bekannt sind. Dazu sind für jeden Rotationsübergang die Summe der relativen Starkintensitäten auf die feldfreie Linienintensität zu normieren und die Linienverschiebungen der Starkkomponenten zur Nullfeldposition zu addieren.

Ist die Störungsrechnung nicht mehr gültig, dann ist eine Aufteilung des Spektrums in einen feldfreien und einen feldabhängigen Anteil nicht mehr möglich und analog zur Berechnung der Niveauenergien ist zur Intensitätsbestimmung eine Diagonalisierung erforderlich. Die entscheidenden Größen sind jetzt die Eigenvektoren, die neben den Eigenenergien nach der Diagonalisierung zur Verfügung stehen. Ihre Komponenten geben die Zumischung anderer Zustände und damit auch die Intensitätsanteile anderer Übergänge an. Für zwei Zustände r und r' sind die feldabhängigen Eigenvektoren durch die Linearkombinationen

$$|r\rangle = \sum_j c_j |J,K,M\rangle\,, \quad |r'\rangle = \sum_k c'_k |J',K',M'\rangle \tag{2.96}$$

aus den Eigenfunktionen des symmetrischen Rotators gegeben, mit c_j und c_k als Entwicklungskoeffizienten aus der Diagonalisierung. Die Summation erfolgt über J und K bzw. J' und K' [29]. Die Intensität ist proportional zum Quadrat des in (2.45) auftretenden Matrixelements. Dieses

ΔJ	$\Delta M=-1$	$\Delta M=0$	$\Delta M=+1$
-1	$(J+M)(J+M-1)$	$4(J^2-M^2)^a$	$(J-M)(J-M-1)$
0	$(J+M)(J-M+1)$	$4M^2$	$(J-M)(J+M+1)$
$+1$	$(J-M+1)(J-M+2)$	$4((J+1)^2-M^2)^a$	$(J+M+1)(J+M+2)$

Tab. 2.25: *Relative Intensitäten der Komponenten $M' \leftarrow M$ eines Rotationsübergangs $J' \leftarrow J$ im elektrischen Feld bei Gültigkeit der Störungsrechnung zweiter Ordnung (quadratischer Starkeffekt).*

[a] Für $M=0$ ist wegen der fehlenden M-Entartung der Wert des Ausdrucks zu halbieren.

kann mit Berücksichtigung von (2.96) sowie der raumfesten Richtungen i, in denen die anregende Strahlung polarisiert sein kann, entwickelt werden:

$$\begin{aligned} I &\sim |\langle e',v',r'|\boldsymbol{\mu}|e,v,r\rangle|^2 \\ &= \sum_i \left|\langle e',v',r'|\mu_i|e,v,r\rangle\right|^2 \\ &= \sum_i \left|\sum_q \langle e',v',r'|S_{iq}|e,v,r\rangle\right|^2 \\ &= \sum_i \left|\sum_q \langle e',v'|\mu_q|e,v\rangle\langle r'|S_{iq}|r\rangle\right|^2 \\ &= \sum_i \left|\sum_q \langle e',v'|\mu_q|e,v\rangle \sum_{J',K'}\sum_{J,K} c_j c'_k \langle J',K',M'|S_{iq}|J,K,M\rangle\right|^2 . \end{aligned} \tag{2.97}$$

Die Summation über die molekülfesten Achsen q berücksichtigt das Auftreten von Hybridbanden bei Molekülen, die Übergangsmomente in Richtung mehrerer Hauptachsen aufweisen. Für eine gegebene Feldstärke und Polarisationsrichtung liefern die Entwicklungskoeffizienten c_j und c'_k zusammen mit den bekannten Elementen der Richtungscosinusmatrix und gegebenenfalls dem Mischungsverhältnis der Hybridbande die Intensität der Starkkomponente.

2.5.6 Einschränkungen in der Bestimmbarkeit der elektrischen Größen

In (2.89) wurde eine kompakte Darstellung des quadratischen Starkeffekts an einem Rotationszustand angegeben. Zur expliziten Beschreibung der Abhängigkeit der Zustandsenergie von der Polarisierbarkeit kann die Gleichung umgeschrieben werden zu

$$\Delta W^{(2)}(J,K,M) = -\frac{1}{2}E_z^2 \sum_q \alpha_{qq}(A_{q,J,\tau} + B_{q,J,\tau}M^2) \tag{2.98}$$

mit $A_{q,J,\tau}$ und $B_{q,J,\tau}$ als berechenbare *Starkkoeffizienten* des Rotationszustands. Für die eindeutige Bestimmung der insgesamt sechs Polarisierbarkeitskomponenten aus einer Messung von Linienverschiebungen rovibronischer Übergänge müssten demnach mindestens sechs Starklinien ausgewertet werden. Jedoch sind die Starkkoeffizienten eines Zustands nicht unabhängig voneinander und folglich kann das Gleichungssystem keine eindeutige Lösung haben. Die Ursache für

die gegenseitige Abhängigkeit liegt im Verhalten der Richtungscosinuselemente, deren Einfluss auf die Starkkoeffizienten durch Vergleich von (2.98) mit dem zweiten Teil von (2.82) deutlich wird. Für einen symmetrischen Rotator folgt aus Tab. 2.21, dass die Summe der quadrierten Elemente der Richtungscosinusmatrix über die molekülfesten Achsen q für den M-unabhängigen Anteil (entsprechend $A_{q,J,\tau}$) immer Eins und für den M-abhängigen (entsprechend $B_{q,J,\tau}$) immer Null ist. Diese Gesetzmäßigkeit in der Matrix lässt sich auch auf den asymmetrischen Rotator übertragen [30]. Damit gelten die Abhängigkeiten

$$\sum_q A_{q,J,\tau} = 1 \quad \text{und} \quad \sum_q B_{q,J,\tau} = 0\,. \tag{2.99}$$

Als Folge dieser Einschränkung lässt sich der Satz $\{\alpha_{qq}, \alpha'_{qq}\}$ von Polarisierbarkeiten lediglich *bis auf eine gemeinsame additive Konstante* aus Messungen der Linienverschiebungen im rovibronischen Spektrum bestimmen. Absolutwerte sind daher nicht messbar, dafür jedoch alle Differenzgrößen in den Polarisierbarkeiten wie Anisotropien innerhalb eines vibronischen Zustands oder Änderungen der mittleren Polarisierbarkeit infolge vibronischer Anregung.

Auch die Bestimmbarkeit der permanenten Dipolmomente ist einer Einschränkung unterworfen, wie der erste Summand in (2.82) anzeigt. Die Starkenergie hängt vom Quadrat der Dipolmomentkomponenten und nicht von deren Vorzeichen ab. Daher kann aus einer Starkeffektmessung die Richtung des Dipolmoments nicht ermittelt werden. Die Ursache wird bei einer klassischen Betrachtung deutlich. Danach erzeugt ein permanentes Dipolmoment im elektrischen Feld ein Drehmoment, das in eine Präzession um die Feldachse umgesetzt wird. Diese generiert einen weiteren Drehimpuls in Richtung des Feldes, dessen Energie aber nicht von der Umlaufrichtung der Präzession abhängt.

Kapitel 3

Experimenteller Aufbau

Der experimentelle Aufbau gliedert sich in die drei Komplexe Lasersystem, Molekülstrahlapparatur sowie Steuerungs- und Nachweiselektronik. Nachfolgend wird eine Beschreibung dieser Einheiten soweit gegeben, wie sie für alle vier untersuchten Moleküle zutrifft. Die individuellen Anpassungen sind dann Gegenstand der jeweiligen molekülspezifischen Kapitel. Ein Schema des Gesamtaufbaus ist in Abb. 3.1 dargestellt; die einzelnen Komponenten werden in den folgenden Abschnitten vorgestellt.

3.1 Lasersystem

3.1.1 Grundfrequenzerzeugung

Zur Messung der rotationsaufgelösten elektronischen Spektren der ausgewählten Aromaten durch Ein-Photonenanregung war durchstimmbare Laserstrahlung im UV-Bereich zwischen 259 und 324 nm mit einer spektralen Auflösung im Bereich von 10^8 bis 10^9 erforderlich. Diese hohen Anforderungen lassen sich durch eine Kombination aus einem cw-Farbstofflasersystem und einem externen Resonator zur Frequenzverdopplung erfüllen. Benutzt wurde ein kommerzieller cw-Ringlaser der Firma Coherent (CR 699-21), der von einem Ar^+-Laser von Spectra-Physics (2030 bzw. 2085-15) gepumpt wurde. Die Optik des Pumplasers wurde auf „single-line“-Modus eingestellt, als Pumplinien wurden die beiden intensivsten Übergänge bei 514 nm und 488 nm benutzt, die im Dauerbetrieb etwa sechs bzw. vier Watt Pumpleistung lieferten. Bei Bedarf ließen sich die Laserleistungen je nach verwendetem Pumplaser noch um 2 Watt erhöhen. Die 514-nm-Pumplinie wurde für die Spektrenanregung von 1-FN, 2-FN und Pyrazin eingesetzt, während die schwächere 488 nm-Linie zur Anregung der höherenergetischen Benzolbande erforderlich war.

Der Farbstoff–Ringlaser erreicht mit aktiver Stabilisierung eine Bandbreite von etwa 1 MHz bei Ausgangsleistungen im Bereich von 100 bis 1000 mW, je nach Justierung und Art bzw. Zustand der Farbstofflösung. Die Leistungsschwankung beträgt bei störungsfreiem Farbstoffkreislauf etwa 1 %. Nach manueller Einstellung der Laserwellenlänge ist mittels einer ansteuerbaren Etalonverkippung eine automatische Frequenzdurchstimmung möglich, die von der Durchlasskurve des Etalons auf 30 GHz begrenzt wird.

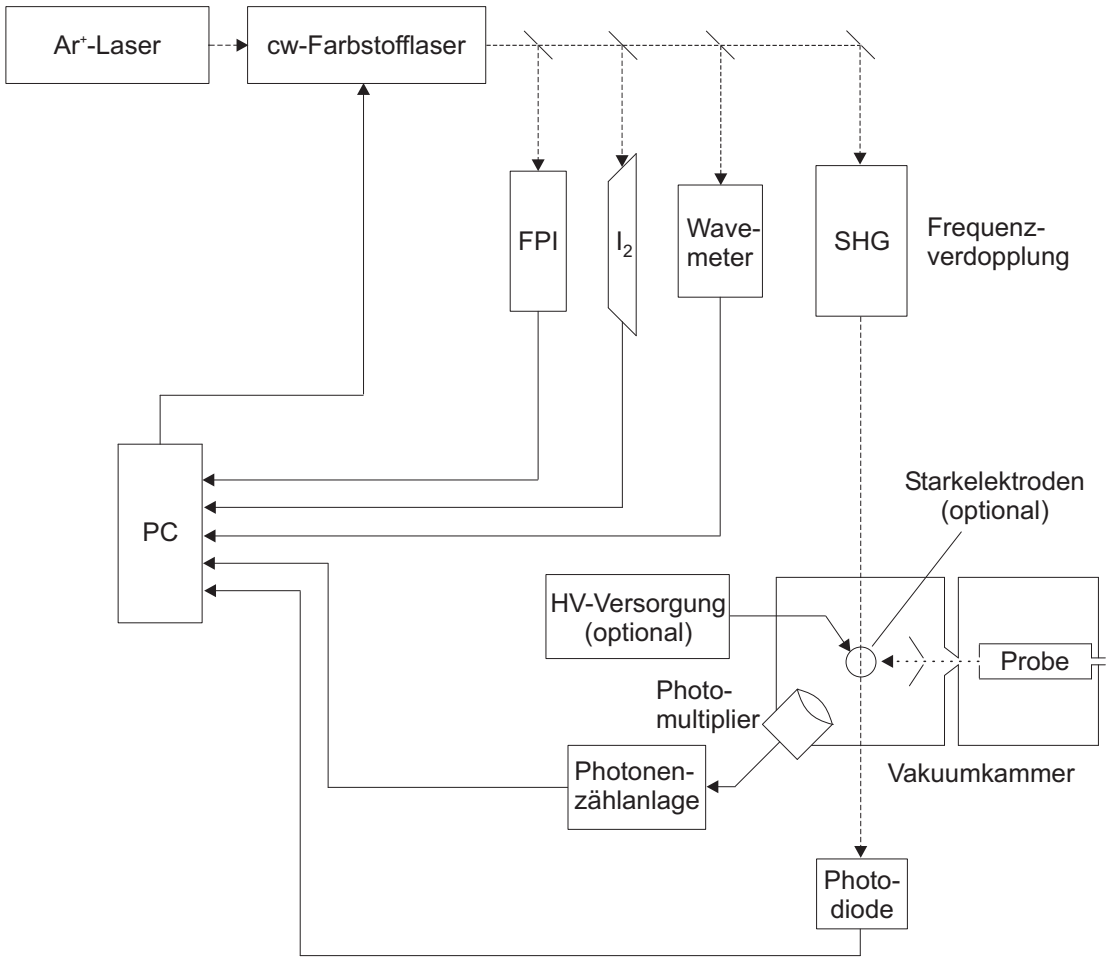


Abb. 3.1: *Schema des Gesamtaufbaus für die Untersuchungen an den Aromaten 1-FN, 2-FN, Benzol und Pyrazin mittels Laser-(Stark-)Spektroskopie.*

Die für den Laserbetrieb erforderlichen Farbstoffe haben typische Fluoreszenzbandbreiten von einigen 10 nm. Für die benötigte Wellenlänge ist ein effizienter Farbstoff auszuwählen und ein darauf abgestimmter Resonatorspiegelsatz hoher Reflektivität einzubauen. Der Farbstoff wird in der empfohlenen Konzentration mit dem zugehörigen Lösungsmittel vermischt und in einen Zirkulator gefüllt. Dieser baut einen typischen Druck von 6500 hPa zur Erzeugung eines stabilen, freien Farbstoffstrahls im Ringlaser auf und kühlt zusätzlich den durch den Fokus des Pumplasers erhitzten Farbstoff wieder ab. Laserleistung und -stabilität hängen empfindlich von den Eigenschaften des Zirkulators ab.

Die Zusammensetzung und der Zustand der Farbstofflösung sind kritische Parameter der Leistungsfähigkeit des gesamten Aufbaus. Die empfohlenen Kombinationen und Konzentrationen für Farbstoff und Lösungsmittel können nur als Anhaltspunkt angesehen werden und sind für einen optimalen Betrieb des Lasersystems anzupassen. So empfiehlt es sich, die Konzentration langsam zu erhöhen und dabei die Absorption der Pumplaserstrahlung durch den Farbstoffstrahl zu messen, bis etwa 90 % an Absorption erreicht sind. Neben der Konzentration ist auf ein geeignetes Lösungsmittel zu achten, das eine vollständige und nichtumkehrbare Auflösung der Farbstoffkristalle ermöglicht und außerdem genügend Viskosität für einen hohen Druckaufbau

im Zirkulatorsystem besitzt. Für viele Farbstoffe kommt hier Ethylenglykol zum Einsatz, und auch bei den cw-Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit wurde es standardmäßig verwendet. Im Einzelfall kann es jedoch erforderlich sein, eine regelrechte Rezeptur anzusetzen, in der auch sogenannte „triplet quencher“ zum Einsatz kommen, die besetzte Triplettzustände wieder abbauen. Notwendig wurde dieser Aufwand zur Erzeugung der Anregungswellenlänge für Benzol (Kap. 6).

3.1.2 Externer Resonator zur Frequenzverdopplung

Die Fluoreszenz der Laserfarbstoffe tritt im Sichtbaren bis zum nahen Infrarot auf. Zur elektronischen Anregung der im UV liegenden Molekülbanden war daher eine Frequenzverdopplung der Laserstrahlung erforderlich, die durch geeignete Laserkristalle in externen Ringresonatoren realisiert wurde. Der Prozess ist ein nichtlinearer Effekt zweiter Ordnung, der quadratisch von der Grundwellenleistung abhängt und aus der Multipolentwicklung (Abschnitt 2.3.1) folgt. Zur Erzeugung effizienter UV-Strahlung ist eine Leistungserhöhung in der Grundwelle erforderlich, die durch einen optischen Resonator erreichbar ist. Innerhalb dessen ist der Verdopplerkristall an einen Ort hoher Leistungsdichte zu platzieren. Der eingesetzte CR-699-Farbstofflaser bietet die Option, einen Kristall direkt in einen Fokus des Ringresonators einzusetzen. Jedoch wirken sich dann Störungen in der Oberwellenerzeugung direkt auf die Stabilität des Farbstofflasers aus und zusätzlich wird die Laserjustierung stark erschwert.

Eine effizientere Methode besteht im Aufbau eines externen Resonators, der keine Rückkopplung auf den Farbstofflaser ausübt und so eine unabhängige Optimierung beider Systeme erlaubt. Ringresonatoren sind dabei linearen Anordnungen vorzuziehen, da bei letzteren leicht störende Interferenzen der beiden Umlaufrichtungen auftreten. Die Idee zu einem externen Ringresonator entstand innerhalb der Arbeitsgruppe und wurde inspiriert durch die Arbeit von Ashkin [31]. Eine Beschreibung und erste Realisierung findet sich bei Brieger [32]. Für die Messungen der vorliegenden Arbeit an den Fluornaphthalinen und an Pyrazin wurde ein bewährter Resonator mit $LiIO_3$-Kristall benutzt, der innerhalb der Arbeitsgruppe von Böhm [33] entwickelt worden war. Für die Benzolmessungen im kurzwelligeren Spektralbereich war die Entwicklung eines zweiten Resonators mit KDP-Kristall (Kalium-Dihydrogen-Phosphat) erforderlich.

Detailliertere Beschreibungen zur Frequenzverdopplung mit einem $LiIO_3$-Kristall können den Arbeiten von Büsener [34], Böhm [33, 35] und von Moers [36] entnommen werden. Einzelheiten zum neu entwickelten externen Ringresonator mit KDP-Kristall finden sich in der Arbeit von Müller [19] sowie in Kap. 6. Die nachfolgenden Beschreibungen gelten gleichermaßen für den übernommenen $LiIO_3$- und den neuen KDP-Verdopplerring.

Der externe, passive Ringresonator besteht aus vier Spiegeln in doppelt-*z*-förmiger Anordnung, wodurch kleine Einfallswinkel und damit geringe Abbildungsfehler erreichbar sind. Abbildung 3.2 zeigt den typischen Aufbau der Komponenten eines Verdopplerrings. Im Strahlengang befindet sich der nichtlineare Kristall mit Halterung. Teilstrahlen werden ausgekoppelt und einer Stabilisierungseinheit zugeführt. Diese generiert ein Korrektursignal, aus dem die Stellgröße für einen Piezo-getriebenen Spiegel („Tweeter“) abgeleitet wird. Damit wird ein permanentes Nachregeln der aktiven Ringlänge zur Aufrechterhaltung des Resonanzfalls erreicht. Das Stabilisierungsverfahren beruht auf der von Hänsch und Couillaud [37] vorgestellten Methode.

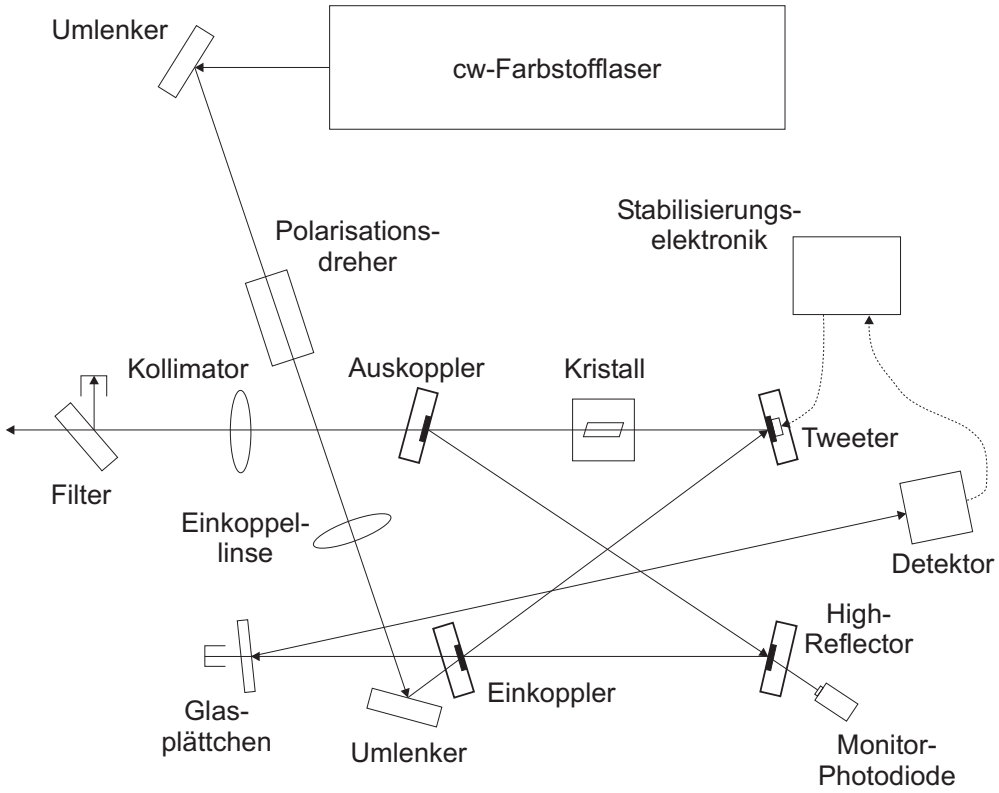


Abb. 3.2: *Aufbau eines externen Ringresonators zur effizienten Erzeugung schmalbandiger cw-Laserstrahlung im UV-Spektralbereich*

Das Prinzip des externen Resonators besteht darin, die Wellenfronten der eingekoppelten Strahlung des Farbstofflasers nach einem Ringumlauf auf sich selbst abzubilden und so eine konstruktive Überlagerung im Resonator zu erzielen. Es entsteht daraus im Ring eine Leistungsüberhöhung („enhancement“) gegenüber der eingestrahlten Leistung, die je nach Ringgüte einen Faktor von 10 bis 100 erreichen kann. Voraussetzung hierfür ist eine angepasste Einkopplung der Ausgangstaille des Farbstofflasers. Dazu muss eine Linse in Abstand und Brennweite so ausgelegt sein, dass sie diese Taille möglichst exakt auf die im Resonator ausbreitungsfähige abbildet. Zusätzlich zur Linse muss vor dem Resonator ein Polarisationsdreher aufgestellt werden, da die Ringebenen von Farbstofflaser und externem Resonator senkrecht zueinander stehen.

Bei der Konzeption der Ringgeometrie sind mit Vorgabe des gewünschten Wellenlängenbereichs zunächst der Kristall und die Spiegel entsprechend auszuwählen. Der entscheidende Ringparameter ist die bereits erwähnte Leistungsüberhöhung A, durch welche die Güte der beteiligten Komponenten und deren Anpassung an die Grund- und Oberwelle widergespiegelt wird:

$$A = \frac{I_{\mathrm{Ring}}}{I_{\mathrm{ein}}} \,. \tag{3.1}$$

$I_{\mathrm{R}ing}$ ist die Intensität im Resonator, I_{ein} die auf den Einkoppler fallende Intensität. Die Bandbreite der cw-Laserstrahlung ist im Normalfall klein gegen die Resonanzbandbreite des Resonators. Damit kann das Enhancement durch die Reflektivität R_1 des Einkoppelspiegels und den

Verlustfaktor V bei einem Ringumlauf beschrieben werden:

$$A = \frac{1-R_1}{\left(1-\sqrt{R_1(1-V)}\right)^2} \,. \tag{3.2}$$

Für eine gegebene Reflektivität R_1 ergibt sich für A ein Maximum, wenn $V = 1-R_1$ ist, also im Falle völliger Verlustfreiheit im Resonator. Dann gilt

$$A = A_{\max} = \frac{1}{V} \,. \tag{3.3}$$

Für die Verlustminimierung im externen Ring sorgen optimierte Resonatorspiegel sowie eine Anordnung und Krümmung der optischen Flächen, die eine gute Reproduzierbarkeit des Strahlprofils nach einem Umlauf gewährleisten. Die Entwicklung von Strahltaille und Krümmungsradius der Wellenfronten kann mit Hilfe der Theorie Gauß'scher Stahlen durch Transformationsmatrizen simuliert werden [35]. Durch den Astigmatismus der abbildenden Spiegel stimmen meridionale und sagittale Strahltaille (in der Ringebene und in der Normalebene) nicht überein. Die Ringberechnung muss für beide Ebenen separat erfolgen.

Der Kristall sowie die Ein- und Austrittsfenster erzeugen weitere Verluste im Resonator. Zur Verminderung von Reflexionsverlusten sollten die Fenster und die Ein- und Austrittsflächen des Kristalls unter Brewsterwinkel eingebaut sein. Im neuen Benzolring hat der KDP-Kristall einen entsprechenden Schnitt und ist gekapselt in einem stickstoffgespülten Gehäuse untergebracht. Dagegen ist der $LiIO_3$-Kristall im vorhandenen Ring so in einer Küvette gehaltert, dass verschiedene Einbauorientierungen zur optimalen Wellenlängenanpassung realisierbar sind. Die Küvette ist mit einer so genannten „index matching"-Flüssigkeit gefüllt und steht unter Brewsterwinkel im Strahlengang. Die Flüssigkeit soll den Brechungsindexsprung an der Grenzfläche zum Kristall klein halten und gleichzeitig eine hohe Durchlässigkeit für die UV-Oberwelle aufweisen. Dadurch kann für eine verlustarme Reflexion unabhängig von der Kristallorientierung gesorgt werden. Benutzt wurde die Flüssigkeit FC 43 (Fluoro-Carbon) mit hoher UV-Transparenz, deren Brechungsindex mit $n = 1,29$ aber immer noch deutlich kleiner als der von $LiIO_3$ ($n = 1,9$) ist.

Kristall und Fenster haben auch Einfluss auf die Strahlgeometrie im Resonator. Die Brechung an den Brewsterflächen führt zu einer Strahlaufweitung in der meridionalen Ebene, was die Fokuslage im Kristall beeinflusst. Außerdem sind die zugehörigen freien Weglängen längs des Kristalls in meridionaler und sagittaler Ebene unterschiedlich. Dieser Umstand lässt sich aber nutzen, um über den Längenparameter des Kristalls den Astigmatismus im Ring wenigstens lokal zu kompensieren.

Im Idealfall der Ringkonzeption existiert zwischen Tweeter und UV-Auskoppler ein scharfer, gemeinsamer Fokus für Meridional- und Sagittalebene. An diesem Ort sollte sich das Zentrum des Verdopplerkristalls befinden. Bei beiden Kristallen wurde Typ I Winkel-Phasenanpassung zur Frequenzverdopplung gewählt, d. h. aus zwei ordentlichen entsteht ein außerordentliches Photon. Die notwendige Anpassung des Brechungsindexes für die außerordentliche Oberwelle an denjenigen der ordentlichen Grundwelle wird über geeignete Wahl des Winkels zwischen Wellenvektor und optischer Achse (*Phasenanpassungswinkel*) erreicht. Dieser Winkel lässt sich als Funktion der beteiligten Brechungsindices berechnen, wenn die oben genannte Phasenanpassungsbedingung eingesetzt wird. Die Brechungsindices selbst werden aus der Sellmeier-Gleichung für die gewünschte Wellenlänge und Temperatur ermittelt, wobei die spezifischen,

kristallabhängigen Konstanten geeigneten Tabellenwerken entnommen werden. Die Phasenanpassung geht verloren, wenn durch Abstimmung der Wellenlänge oder Temperaturänderung im Kristall der Akzeptanzbereich verlassen wird. In der Praxis zeigte sich aber, dass innerhalb des einstellbaren Scanbereichs des Farbstofflasers die generierte Oberwellenleistung nicht zu stark abfiel, so dass eine automatische Nachführung des Kristallwinkels für die Messungen nicht erforderlich war. Ebenso konnten auftretende Temperaturschwankungen, wenigstens für die Zeit eines Scans, vernachlässigt werden und damit war auch eine Temperaturstabilisierung entbehrlich. Allerdings war mit jeder neuen manuellen Einstellung der Wellenlänge des Farbstofflasers die Phasenanpassung durch Kristalldrehung ebenfalls wieder zu optimieren.

Die Frage der erreichbaren Oberwellenleistung wurde ausführlich von Boyd und Kleinman [38] und speziell zum $LiIO_3$-Kristall auch von Büsener [34] behandelt. Die Leistung P_2 in der Oberwelle unter der Annahme Gauß'scher Strahlen ohne Absorption ist danach durch

$$P_2 \;=\; \frac{16\pi^2}{c\varepsilon_0}\frac{1}{\lambda^3 n_1^2 n_2}\, d_{\text{eff}}^2\, L\, h_m(B,\zeta)\, P_1^2 \;=\; cP_1^2 \tag{3.4}$$

gegeben. λ ist hier die eingestrahlte Grundwellenlänge, n_1 und n_2 sind die Brechungsindices für die Grund- und die Oberwelle. Die restlichen Parameter sind kristallspezifisch oder beschreiben Fokus und Richtung der Grundwelle. d_{eff} wird *nichtlinearer effektiver Koeffizient* genannt. Im Normalfall gilt $d_{\text{eff}} = d_{jk}\sin\vartheta$ mit d_{jk} als einzigem nichtverschwindenden Koeffizienten der d-Matrix[1] und ϑ als Phasenanpassungswinkel. L bezeichnet die Kristalllänge, und die dimensionslose Funktion $h_m(B,\zeta)$ nimmt die Abhängigkeiten von der Doppelbrechung des Kristalls (Parameter B) und der Geometrie der Wellenfront (ζ) auf. h_m ist eine Optimierungsfunktion, die beispielsweise für eine gegebene Kristalllänge die optimale Fokusgröße beschreibt, für die der Ring konzipiert sein sollte. Alle Faktoren werden zusammengefasst als *Konversionskoeffizient* c der Verdoppelung bezeichnet. Die umgesetzte Leistung hängt quadratisch von der Grundwellenleistung P_1 ab, womit die Bedeutung einer hohen Ausgangsleistung des eingespeisten Farbstofflasers und einer großen Leistungsüberhöhung im Ring deutlich wird.

3.1.3 Frequenzkontrolle

Zur Messung der rotationsaufgelösten UV-Molekülbanden ist eine Kontrolle der Laserfrequenz über acht bis neun Größenordnungen erforderlich. Dazu wurden mehrere, sich ergänzende Frequenzmessverfahren angewendet. Die dafür zum Einsatz gekommenen Geräte sind in Abb. 3.3 in ihrer Einbettung in den Versuch dargestellt.

Zur direkten Kontrolle der Absolutfrequenz diente ein kommerzielles Wavemeter der Firma Burleigh, Typ WA 20. Darin wird die Armlänge eines Michelson-Interferometers variiert, wodurch Schwebungen zwischen dem Probestrahl und dem internen He-Ne-Referenzlaser erzeugt und durch eine Photodiode registriert werden. Die Absolutgenauigkeit beträgt etwa 1 GHz und ist in der Regel ausreichend, um den Farbstofflaser manuell grob auf die Mittenfrequenz des

[1] Die Elemente der d-Matrix sind den Komponenten des Suszeptibilitätstensors zugeordnet. Durch die Kristallsymmetrien sind normalerweise nur wenige der 18 Komponenten der d-Matrix von Null verschieden. Für $LiIO_3$ und Typ I-Phasenanpassung ist dies nur d_{31}, für KDP d_{36}.

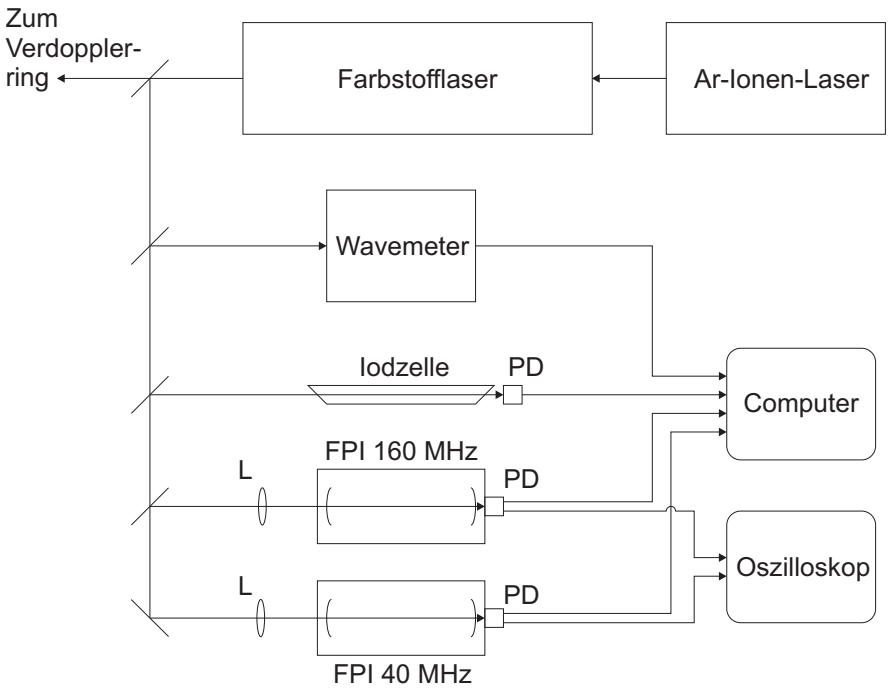


Abb. 3.3: *Mehrstufige Frequenzkontrolle mit absoluter Frequenzmessung (Wavemeter und Iodzelle) und feiner Relativmessung (160- und 40-MHz Fabry-Perot-Interferometer); PD: Photodiode, L: Einkoppellinse*

gewünschten Durchstimmbereichs zu justieren. Das Wavemeter besitzt eine IEEE-Schnittstelle, über die der angezeigte Frequenzwert in den Messrechner eingelesen werden kann.

Eine genauere Absolutmessung der Laserfrequenz konnte mit einer Iodabsorptionszelle erreicht werden. Die transmittierte Laserstrahlung wurde dazu durch eine Photodiode detektiert, deren Signal vom PC eingelesen wurde. Das I_2-Absorptionsspektrum ist für einen großen Teil des sichtbaren Spektrums reich an freistehenden Rotationslinien, die im Atlas von Gerstenkorn und Luc [39] tabelliert und mit einem Absolutfehler von 0,002 cm^{-1} oder 60 MHz angegeben sind. Alle Frequenzen sind jedoch noch mit einem einheitlichen Offsetwert nach [40] zu korrigieren.

Die Linearisierung der Frequenzskalen der Messungen erfolgte durch die Transmissionsmaxima („Marken“) zweier Fabry-Perot-Interferometer (FPI) mit Freien Spektralbereichen (FSR) von 40 und 160 MHz. Die Interferometer wurden in der Arbeitsgruppe entwickelt [30] und als Hohlspiegeloszillatoren ausgelegt. Der gewünschte Modenabstand konnte durch geeignete Wahl der Spiegelradien und -abstände realisiert werden. Spiegelgüte und Justierung entscheiden dann über die Bandbreite der Transmissionsmarken und damit die Finesse des FPI.

In Laserresonatoren sind im Normalfall die Spiegeldurchmesser klein gegen ihren Abstand, so dass Randeffekte durch Beugung nicht mehr zu vernachlässigen sind und außer longitudinalen Moden auch transversale Eigenschwingungen nennenswert angeregt werden können. Allgemeine Lösungen für einen Resonator mit zwei sphärischen Spiegeln verschiedener Radien haben Boyd und Gordon [41] entwickelt. Die Funktionen, welche die reproduzierbaren Feldverteilungen auf den Spiegeln beschreibenden, sind z. B. in [42] aufgeführt. Die Lösungen zeigen, dass

die Strahldurchmesser auf den Spiegeln nur dann endlich bleiben, wenn

$$0 < g_1 g_2 < 1 \qquad \text{mit} \qquad g_i = 1 - \frac{L}{R_i} \tag{3.5}$$

erfüllt ist. Hier bedeuten L die Resonatorlänge bzw. der Spiegelabstand und $R_i = R_1$ oder R_2 die beiden Spiegelradien. Für identische Spiegel resultiert die Forderung $L/R < 2$. Gleichung (3.5) wird auch Stabilitätsbedingung genannt und entsprechende Resonatoren als stabil bezeichnet. Die Eigenfrequenzen ergeben sich nach [43, 44] zu[2]

$$\nu_{mnp} = \frac{c}{2L}\left(1 + p + (m+n+1)\frac{\arccos\sqrt{g_1 g_2}}{\pi}\right) . \tag{3.6}$$

Die longitudinalen Moden sind durch den Index p gekennzeichnet, die transversalen durch m und n. Für den häufigen Fall gleicher Spiegelradien wird $g_1 = g_2$ und die Größen L und R können so gewählt werden, dass der hintere Bruch in (3.6) gerade einem ganzzahligen Verhältnis der Form K/N entspricht[3]. Der transversale Modenabstand wird dann $\Delta\nu_t = c/2L \cdot K/N$, während für den longitudinalen Abstand $\Delta\nu_l = c/2L$ gilt. Der FSR des Interferometers ergibt sich daraus zu $c/2L \cdot 1/N$.

Das eingesetzte 160-MHz-FPI ist in konfokaler Weise gebaut ($R = L$). Der FSR resultiert aus dem Verhältnis $K/N = 1/2$. Hier überlagert sich ein transmittierter Laserstrahl mit demjenigen, der zusätzlich viermal die Resonatorlänge durchläuft. Das 40-MHZ-FPI wurde durch durch das Verhältnis $K/N = 3/8$ realisiert. In diesem Fall kommt es zur Interferenz mit dem 16-fach passierten Strahl. Vor jedem FPI befindet sich eine Einkoppellinse, die das Modenspektrum auf achsennahe Moden großer Intensität beschränkt, um Beugungsverluste durch transversal anschwingende Eigenresonanzen zu vermindern („mode matching“). Die Registrierung der FPI-Transmissionen erfolgte über Photodioden, deren Signale während des Durchstimmens des Lasers in den Messrechner eingelesen wurden. Zur Interferometerjustierung wurden die Signale mit einem Oszilloskop angezeigt und manuell optimiert.

Im Betrieb ist ein thermisch hochstabiler Zustand im Interferometer aufrechtzuerhalten, um Drifteinflüsse auf das Markenspektrum möglichst klein zu halten. Dazu sind die Spiegel luftdicht auf einen hohlen Abstandshalter geklebt, der beim 160-MHz-FPI aus Quarz, beim 40-MHz-FPI aus Zerodur gefertigt ist. Beide Materialien zeichnen sich durch geringe Wärmeausdehnungskoeffizienten aus. Abstandshalter und Spiegel befinden sich in einem beheizbaren Kupferrohr, das von einem dicken Styropormantel und einem Kunststoffzylinder umhüllt ist. Die Temperatur des Rohres wird durch eine elektronische Stabilisierung auf 1/100 K genau bei 38 °C gehalten. Die Schaltung selbst ist ebenfalls temperaturgedämpft aufgebaut, um Driften der Bauelemente klein zu halten.

Der bei der FPI-Konzeption zugrunde gelegte FSR kann wegen der Toleranzen in den Bauelementen nur als Anhaltswert dienen. Eine genaue Kalibrierung ist für die Skalierung der aufgenommenen Spektren unerlässlich. Sie wurde für die benutzten Marker mit Hilfe der Polarisationsspektroskopie an Iod durchgeführt. Die Methode ist u. a. von Demtröder [45] beschrieben

[2] Unter der Voraussetzung unendlich ausgedehnter Spiegel und einer einfallenden Gauß'schen Strahlform (TEM_{00}).

[3] Mit teilerfremden Werten für K und N sowie mit $K < N$.

und in der Arbeit von Heitz [30] für den konkreten Fall erläutert. Der Vorteil von Iod liegt in der sehr genauen Kenntnis der Übergangsfrequenzen der Hyperfeinstrukturkomponenten einiger Iodlinien, die mit einer Genauigkeit größer 10^8 von Hlousek und Fairbank [46] vermessen wurden. Sie sind geeignete Referenzlinien, die mit der dopplerfreien Polarisationsspektroskopie aufgelöst werden können.

Eine FSR-Kalibrierung erfolgt durch Auszählen der Marken zwischen zwei Referenzlinien. Um den Interpolationsfehler zu verkleinern, der durch die beiden FSR-Anteile am Anfang und am Ende der Messung entsteht, ist eine große Markenanzahl abzuzählen. So sind für eine geforderte Absolutgenauigkeit im Bereich unter 1 kHz einige 10 000 Marken auszuwerten, was durch ein iteratives Verfahren erfolgt, bei dem in jedem Schritt nur die unmittelbaren Bereiche um die beiden Referenzlinien aufgenommen werden. Aus dem bekannten Abstand der Referenzlinien und dem „augenblicklichen“ FSR mit zugehörigem Fehler lässt sich eindeutig die Anzahl der dazwischenliegenden Marken bestimmen, solange der addierte FSR-Fehler deutlich unter einem Markenabstand bleibt. Mit dem neuen, genaueren Wert können dann Referenzlinien mit größerem spektralen Abstand gewählt werden. Der Vorgang wird wiederholt und schrittweise kann die Genauigkeit des FSR gesteigert werden. Als zusätzliche und wichtige Information lässt sich bei diesen Messungen auch die Drift des Interferometers bestimmen, indem im Verlauf der Messungen immer wieder die Position ein und derselben Referenzlinie relativ zur einer FPI-Marke aufgenommen wird.

In der Arbeit von Rakowsky [47] ist eine FPI-Kalibrierung im Detail beschrieben und durchgeführt. Darin wird auch eine Diskussion der systematischen Fehlerquellen geführt und deren Einfluss auf den FSR-Wert abgeschätzt. Der FSR ist nur konstant, wenn auch der Brechungsindex im Resonator, der Spiegelabstand und die eingestrahlte Wellenlänge konstant sind. Temperaturschwankungen erzeugen aber eine Änderung sowohl des Brechungsindexes als auch des Spiegelabstands, und Wellenlängenänderungen haben ebenfalls Auswirkung auf die Luftbrechung. Außerdem bewirken sie Änderungen des Phasensprungs bei den Reflexionen an den dielektrischen Spiegeloberflächen.

Die Frage nach der Absolutgenauigkeit des FSR und den Fehlereinflüssen ist in Relation zur jeweiligen Anwendung zu sehen. Hier hängt es wesentlich davon ab, über welche Spektralbereiche und Zeiten sich zusammengehörige Messungen erstrecken. So stellt die Aufnahme eines kompletten Spektrums aus vielen Einzelmessungen mit dem Ziel einer genauen Bestimmung der Bandenparameter hier eine höhere Anforderung als die Verfolgung einzelner Linien oder Liniengruppen im elektrischen Feld. In der Bandenanalyse von Benzol (Kap. 6) wird aus diesem Grund nochmals näher auf den zugrunde liegenden FSR eingegangen. In jedem Fall aber wurden die Werte benutzt, die aus den letzten Kalibrierungsmessungen [30] abgeleitet wurden:

$$\begin{aligned} \text{FSR(40-MHz-FPI)} &= 40,4523(3)\ \text{MHz}, \\ \text{FSR(160-MHz-FPI)} &= 162,0839(4)\ \text{MHz}. \end{aligned}$$

3.2 Strahlführung

Die im Verdopplerkristall generierte UV-Strahlung sollte zur elektronischen Anregung der Aromaten in das Zentrum der mehrere Meter entfernt befindlichen Experimentierkammer fokussiert

werden, wo sie sich mit dem Molekülstrahl kreuzt. Das divergent aus dem Kristall austretende UV-Strahlenbündel wurde durch eine Quarzlinse kollimiert und vor dem Kammereintritt wiederum durch eine Quarzlinse auf das Zentrum fokussiert. Die gesamte Strahlführung mit den zugehörigen Komponenten zeigt Abb. 3.4.

Nach dem Austritt aus dem externen Resonator sorgt ein Filter für die Abschwächung des noch durch den Auskoppler gelangenden Anteils der Grundwelle. Für die Messungen mit dem $LiIO_3$-Ring kam ein UG5-Filter zum Einsatz, während für das kurzwelligere UV aus dem KDP-Ring ein Kurzpasskantenfilter die Grundwelle zur Seite herausreflektiert. Die dielektrische Beschichtung entspricht der des Auskopplers im KDP-Ring. Der Vorteil gegenüber dem UG5-Filter besteht in der deutlich höheren Transmission für die KDP-Arbeitswellenlänge.

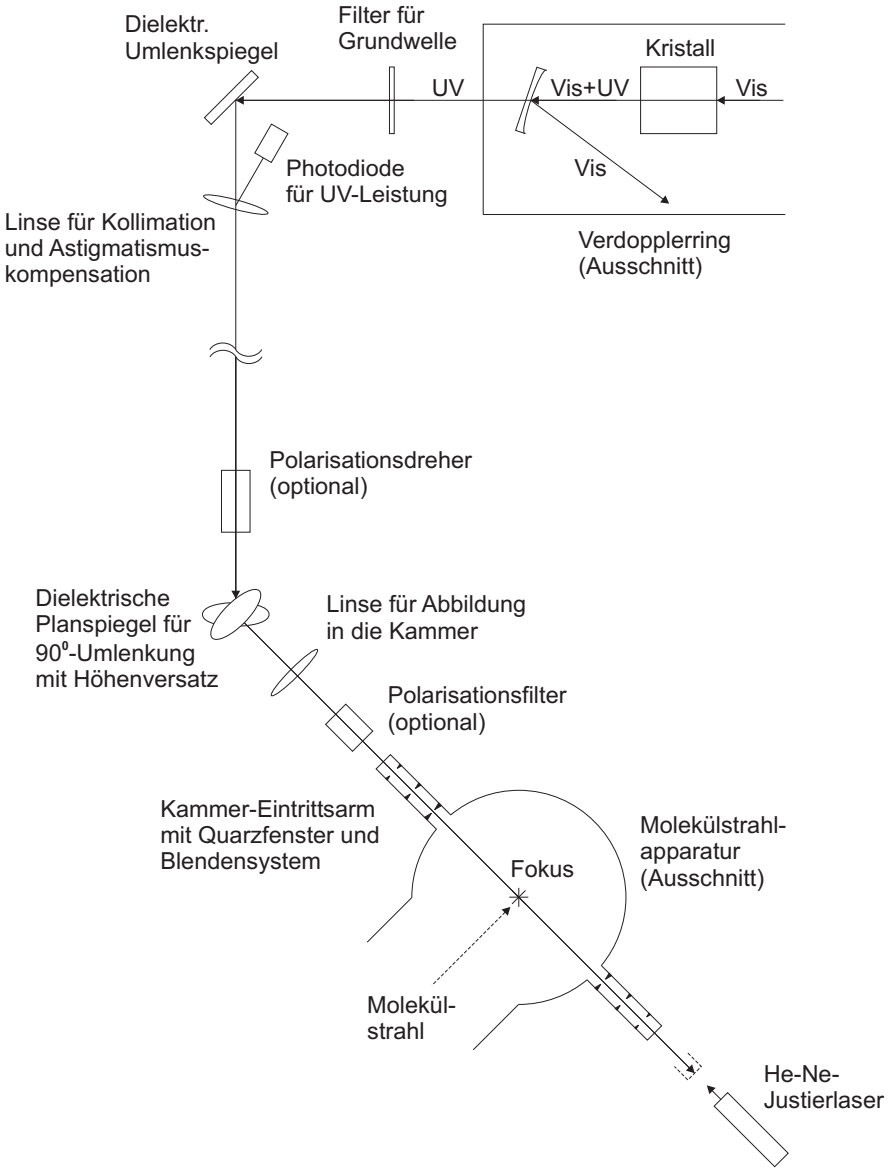


Abb. 3.4: *UV-Strahlengang und zugehörige Komponenten von der Erzeugung im Verdopplerkristall bis zur Wechselwirkung mit dem Molekülstrahl.*

Für alle Strahlumlenkungen wurden auf die UV-Wellenlänge optimierte dielektrische Spiegel verwendet. Der erste Spiegel erzeugt eine 90°-Umlenkung in horizontaler Ebene, während die beiden anderen übereinander angeordnet sind, jeweils auch um 90° umlenken und den Strahl erst in der Höhe versetzen und dann um 45° seitlich ablenken. Damit kann der UV-Strahl direkt vor der Einfädelung in die Kammer in Seite und Höhe verschoben werden, um einen optimalen Durchgang zu erreichen[4].

Die im $LiIO_3$-Kristall produzierte UV-Strahlung zeigte einen kräftigen Astigmatismus, der unkorrigiert keinen scharfen und lokalisierten Fokus in der Kammer zuließ. Daher wurde bei den betroffenen Messungen die erste Quarzlinse zur Kompensation ein wenig verkippt. Der entstandene Reflex konnte nutzbringend zur Relativmessung der UV-Leistung und damit zur Signalnormierung verwendet werden.

Für die Untersuchungen im elektrischen Feld war eine genaue Einstellung der UV-Polarisation erforderlich. Beim Austritt aus dem externen Ring ist die Strahlung vertikal polarisiert, durch die Umlenkungen ergibt sich eine 45°-Polarisation beim Eintritt in die Kammer. Mit einem Polarisationsfilter vor dem Eintrittsarm wurde nach Bedarf 0°- oder 90°-Polarisation eingestellt, was aber jeweils einen UV-Verlust von etwa 30 % bedeutete. Als nahezu verlustfreie Alternative kam bei den Feldmessungen mit dem KDP-Ring ein Polarisationsdreher zum Einsatz.

Der Eintrittsarm in die Molekülstrahlapparatur ist im Inneren mit einem System aus Lochblenden versehen, deren Öffnungen und Positionen so ausgelegt sind, dass sich ein idealer Gauß'scher Strahl bei einer Brennweite von 1000 mm der abbildenden Quarzlinse genau durchfädeln lässt. Die achsenferneren Bereiche des Strahlprofils werden so abgeschnitten, jedoch sind Beugungs- und Vorwärtsstreueffekte an den Innenkanten der Blenden in Kauf zu nehmen. Der Austrittsarm aus der Kammer ist wie der Eintritt innenseitig geschwärzt, jedoch mit größeren Blenden versehen, um einen ungehinderten Strahlenaustritt zu ermöglichen. Beide Armenden sind zur Vermeidung von Retroreflexen durch schräg aufgeklebte Quarzfenster abgeschlossen. Der entstehende Eingangsreflex kann zur Relativmessung der UV-Leistung mit einer Photodiode genutzt werden.

Spätestens nach dem Einbau der eng zusammenstehenden Starkelektroden in die Kammer war ein sauberes Durchfädeln der UV-Strahlung durch die Apparatur ohne Unterstützung durch einen entgegengesetzt laufenden Justierlaser praktisch nicht mehr möglich. Mittels der beiden übereinander liegenden Umlenkspiegel konnte der UV-Strahl präzise auf den Justierstrahl eines He-Ne-Lasers gelegt werden. Danach war lediglich noch eine Feinjustage über die Kontrolle des Streulichtpegels in der Kammer notwendig.

3.3 Molekülstrahlapparatur

Die Molekülstrahlapparatur besteht im Wesentlichen aus zwei evakuierbaren Kammern, die durch eine kleine Öffnung verbunden sind. In der Ofenkammer wird der Überschalldüsenstrahl

[4]Der wesentliche Aspekt beim Durchtritt durch die Vakuumkammer ist die Streulichtminimierung, insbesondere beim Einsatz der auf Hochglanz polierten und nur wenige Millimeter getrennten Starkelektroden.

erzeugt, die Experimentierkammer dient zur Anregung der Moleküle durch den UV-Laserstrahl und beinhaltet die Nachweisoptik für die laserinduzierte Fluoreszenz sowie nach Bedarf die Elektroden zur Erzeugung elektrischer Felder. Abbildung 3.5 zeigt ein Schema der Molekülstrahlapparatur in der Aufsicht. Nachfolgend werden die einzelnen Baugruppen näher erläutert.

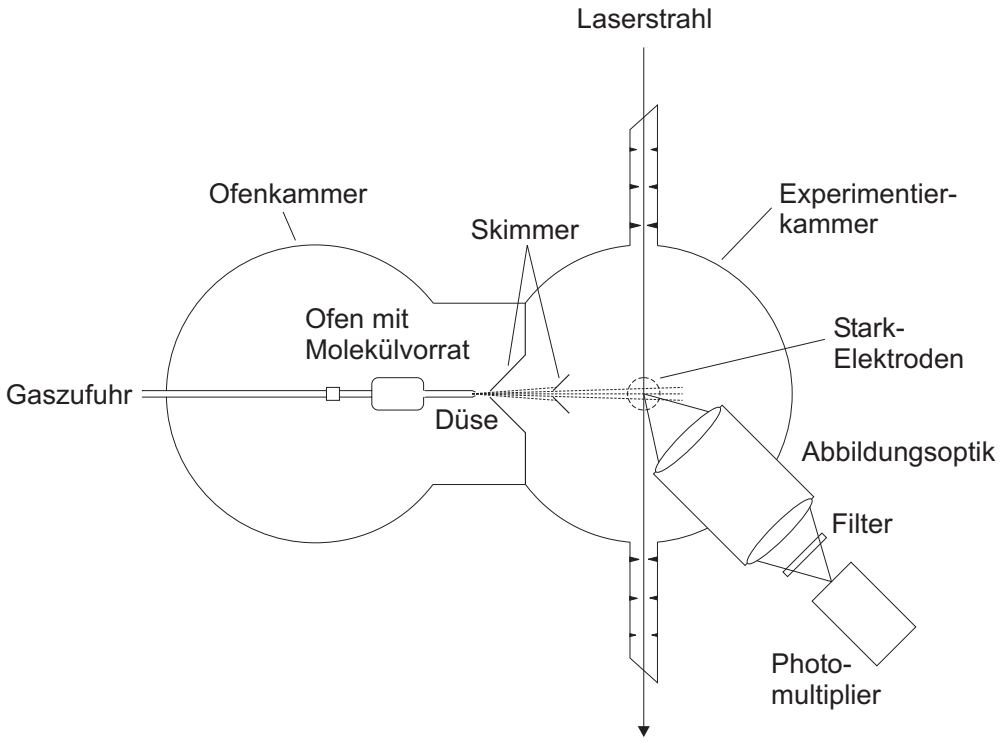


Abb. 3.5: *Aufsichtschema der Molekülstrahlapparatur mit evakuierbarer Ofen- und Experimentierkammer zur Erzeugung und Anwendung des Überschalldüsenstrahls.*

3.3.1 Kammer- und Pumpensystem

Den zentralen Teil der Apparatur bilden die beiden stehenden, zylindrischen Edelstahl-Vakuumkammern, die jeweils mit einem eigenen Pumpensystem verbunden sind. Abbildung 3.6 zeigt die prinzipielle Anordnung in der Seitenansicht. In der Ofenkammer wird der Molekülstrahl erzeugt, in der Experimentierkammer wird nach der Wechselwirkung mit dem Laserstrahl das zu messende Signal generiert und detektiert. Beide Kammern sind durch ein liegendes, ebenfalls zylindrisches Zwischenstück verbunden. Darin befindet sich ein kegelförmiger Strahlabschäler („Skimmer“), durch dessen 1,5 mm weite Spitzenöffnung der Molekülstrahlkern in die Experimentierkammer gelangt.

Unter jeder Kammer befindet sich eine angeflanschte Öldiffusionspumpe mit anmontiertem Schiebe- bzw. Klappventil. Die Ventile gestatten den Zugang zu den Kammern im laufenden Betrieb, ohne dass der langwierige Abkühl- bzw. Aufheizprozess des Pumpenöls abgewartet werden muss. Das erforderliche Vorvakuum wird durch Drehschieberpumpen erzeugt. Über entsprechende Ventile lassen sich wahlweise die Öldiffusionspumpen oder die Kammern evakuieren. Vor den

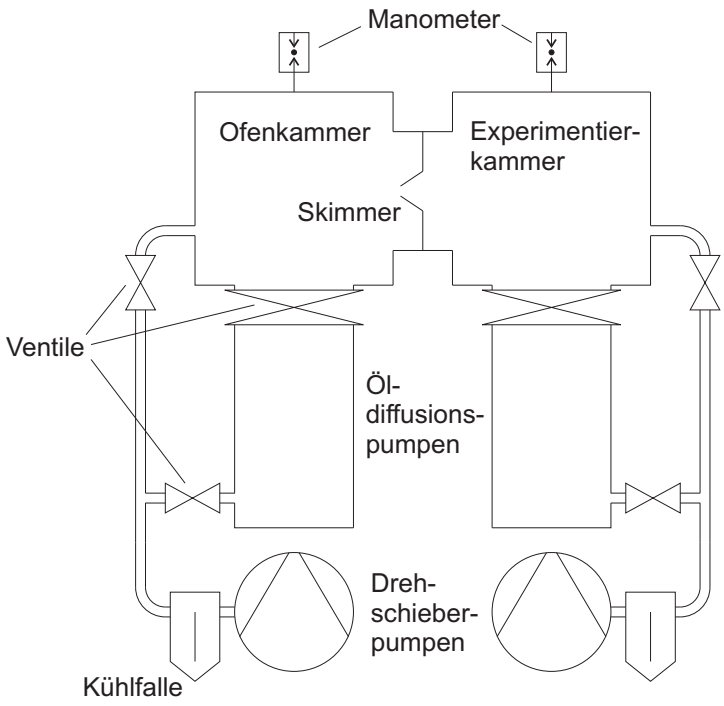


Abb. 3.6: *Schematische Darstellung des Kammer- und Pumpensystems in der Seitenansicht.*

Drehschieberpumpen befinden sich mit flüssigem Stickstoff gefüllte Kühlfallen zur Abscheidung toxischer oder aggressiver Gase.

Der Druck in den Kammern wurde mit jeweils zwei verschiedenen Manometern überwacht. Für Normal- bis Vorvakuumdruck im Bereich von 10^3 bis 10^{-2} hPa kamen Heizdrahtmanometer zum Einsatz, für niedrigere Drücke nach dem Zuschalten der Öldiffusionspumpen wurden Ionisationsmanometer benutzt. Die Diffusionspumpe an der Ofenkammer ist wegen des hohen Gasaufkommens mit einer Saugleistung von 6000 L/s ausgelegt, die Pumpe an der Experimentierkammer erreicht eine Leistung von 3000 L/s. Ohne Molekülstrahl wurden Enddrücke im Bereich von $1 \cdot 10^{-5}$ hPa erreicht. Im Betrieb mit Düsenstrahl nahm der Druck in der Experimentierkammer nur geringfügig zu, während in der Ofenkammer ein markanter Anstieg um eine Größenordnung gemessen wurde.

3.3.2 Überschalldüsenstrahl

(a) Prinzip

Mit Hilfe der Überschalldüsenstrahltechnik ist es möglich, die innere Energie der zu messenden Moleküle (Schwingung, Rotation) sehr effizient in eine gerichtete Translationsbewegung zu konvertieren [30, 48, 45, 49]. Durch die Auskühlung der inneren Energie werden die Moleküle in den niedrigsten Rotationszuständen des Schwingungsgrundzustands präpariert, so dass sich deren Rotationsspektren auf Übergänge mit kleinen Rotationsquantenzahlen beschränken. Die gerichtete Bewegung bewirkt eine schmale Geschwindigkeitsverteilung senkrecht zum Molekülstrahl, wodurch eine Laseranregung in dieser Richtung zu nahezu dopplerfreien Linienprofilen

führt. Beide Effekte in Verbindung mit einer genügend schmalen Laserbandbreite erlauben es, Molekülspektren rotationsaufgelöst aufzunehmen, was unter Normalbedingungen infolge hoher Liniendichten und -breiten nicht möglich ist.

Der Überschalldüsenstrahl wird erzeugt, indem die Moleküle aus ihrem Vorratsbehälter durch adiabatische Expansion aus einer engen Düsenöffnung ins Vakuum strömen. Der Druckunterschied in Verbindung mit einem schmalen Düsendurchlass bewirkt eine Umwandlung von thermischer Energie, die sich ursprünglich auf die Freiheitsgrade der Moleküle verteilte, in gerichtete Expansionsenergie. Diese Umverteilung wird über Stoßprozesse innerhalb und unmittelbar hinter der Düse hervorgerufen. Durch den Verlust an thermischer Energie befinden sich danach praktisch alle Moleküle im Schwingungsgrundzustand, und auch bezüglich der Rotation sind nur noch die untersten Zustände nennenswert besetzt. Nach Abklingen der Stoßprozesse in der Expansion sind die Moleküle quasi wechselwirkungsfrei präpariert und stehen als isolierte, freie Teilchen der Messung zur Verfügung.

Für die Ausbildung eines intern gekühlten Moleküldüsenstrahls müssen bestimmte Voraussetzungen erfüllt sein. Dazu zählt insbesondere, dass die Strömungsgeschwindigkeit die lokale Schallgeschwindigkeit übersteigen muss, woher die Bezeichnung *Überschalldüsenstrahl* („supersonic beam“) stammt. Die Forderung nach Überschallgeschwindigkeit resultiert aus der Flächen-Geschwindigkeits-Beziehung

$$\frac{\mathrm{d}A}{A} = (M^2 - 1)\frac{\mathrm{d}v}{v}\,, \tag{3.7}$$

die für eine ideale Düse[5] mit definiert verengender und auslaufender Zone gilt. Die Größe A gibt den Düsenquerschnitt an, v ist die Strömungsgeschwindigkeit und M die Machzahl, d. h. das Verhältnis der Strömungs- zur lokalen Schallgeschwindigkeit. Nach der Beziehung tritt im Verengungsbereich der Düse eine Geschwindigkeitszunahme ein. Falls diese zum Erreichen der Schallgeschwindigkeit am Beginn der auslaufenden Zone ausreicht, nimmt die Strömungsgeschwindigkeit weiter zu und ein Überschalldüsenstrahl baut sich auf. Ob eine Machzahl $M > 1$ im engsten Düsenbereich erreicht wird, hängt von der Druckdifferenz zwischen Vorratsvolumen und Außenbereich der Expansion sowie vom Düsendurchmesser ab. Zusätzlich muss der Hintergrunddruck kleiner sein als der Druck im expandierenden Strahl, andernfalls kommt es zu Verdichtungsstößen, die den Molekülstrahl in eine effusive Strömung mit $M < 1$ umwandeln.

Sind alle Bedingungen erfüllt, expandiert die Überschallströmung nach dem Austritt aus der Düse mit zunehmendem Abstand weiter, solange die Umrandungen der Umgebung genügend weit entfernt sind, um Wechselwirkungen auszuschließen. Dieser Strahl wird als *free jet* bezeichnet. Durch die Expansion tritt zunächst eine weitere Druckabnahme $\Delta p = p_2 - p_1$ ein, die mit einer Temperaturverringerung $\Delta T = T_2 - T_1$ verbunden ist. Der Zusammenhang wird durch die Isentropengleichung beschrieben:

$$\frac{p_1}{p_2} = \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}}\,. \tag{3.8}$$

[5] Als ideal wird hier ein spezielles „Laval“-Düsenprofil bezeichnet, welches als einziges eine vollständige theoretische Strömungsbeschreibung erlaubt.

γ wird als Isentropenkoeffizient bezeichnet und ist über die spezifischen Wärmekapazitäten des Gases definiert: $\gamma = c_p/c_v$.

Der Begriff der Temperatur des Düsenstrahls ist sehr differenziert zu sehen. So bezieht er sich in der Strömungslehre allein auf die mittlere Energie in den translatorischen Freiheitsgraden der Teilchen (Temperatur T_{trans}). Für die Molekülspektroskopie sind aber insbesondere die Schwingungs- und Rotationsenergien mit ihren zugehörigen Temperaturen T_{vib} und T_{rot} von Bedeutung. Hierbei sind die Größen der Wirkungsquerschnitte für die einzelnen elastischen und inelastischen Stöße entscheidend. Die Querschnitte für rein elastische Stöße sind größer als diejenigen für inelastische Stöße mit Rotationsübergängen, und diese wiederum sind größer als Querschnitte für inelastische schwingungsinduzierende Stöße. Im Molekülvorrat herrscht ein thermisches Gleichgewicht, in dem nach dem Gleichverteilungssatz alle Freiheitsgrade die gleiche mittlere Energie in sich tragen. Im Laufe der adiabatischen Expansion treten zunächst im Düsenbereich sehr viele Stöße auf, deren Anzahl aber mit weiterer Expansion abnimmt und gegen Null geht. Durch die unterschiedlichen Wirkungsquerschnitte stellen sich nach und nach verschiedene Endtemperaturen in der Ordnung $T_{\text{vib}} > T_{\text{rot}} > T_{\text{trans}}$ ein. Somit kühlen im „free jet“ die unterschiedlichen Freiheitsgrade unterschiedlich schnell und stark ab.

Eine wirkungsvolle Methode zur Steigerung der Abkühlung im Düsenstrahl besteht in der Anwendung der „seeded-beam“-Technik. Dabei wird meist ein einatomiges, inertes Edelgas als Trägergas verwendet und die zu untersuchenden Moleküle diesem nur zu einigen Prozent beigemischt. Die Atome können nur Translationsenergie übertragen und sorgen damit für eine weitere Abnahme der molekularen Schwingungs- und Rotationsenergien. Der Druckgradient im Querschnitt des Düsenstrahls treibt die leichteren Atome nach außen und umgekehrt die schwereren Moleküle in den Kernbereich nahe der Strahlachse. Eine Anwendung der seeded-beam-Technik im Vergleich zum reinen Molekülstrahl und zum Raumtemperaturspektrum ist in Abb. 3.7 am Beispiel von NO_2 gezeigt [50].

Nachdem sich in der Expansion mit Abnahme der Stöße die unterschiedlichen Endtemperaturen in den Freiheitsgraden eingestellt haben, ist aus dem Düsenstrahl ein Teilchenstrom mit einheitlicher Geschwindigkeit und geradliniger Bewegung geworden. Jetzt lässt sich durch *geometrische Kühlung* eine weitere Reduzierung der Translationstemperatur senkrecht zum Strahl erreichen, indem mittels geeigneter Blenden der äußere Strahlbereich mit den Teilchen mit der größten Transversalgeschwindigkeit abgeschnitten wird. Dadurch wird bei Laseranregung senkrecht zum Düsenstrahl die Dopplerverbreiterung der Rotationslinien nochmals deutlich reduziert.

Die Blenden sind beim Düsenstrahl möglichst als kegelförmige Strahlabschäler („Skimmer“) auszulegen, damit der Teilchenstrom nur minimal durch Reflexion und Streuung gestört wird. Der am weitesten von der Düse entfernte Skimmer legt die maximale Transversalgeschwindigkeit der Moleküle und damit die beobachtete Dopplerbreite fest. Eine Skimmeröffnung d im Abstand D von der Düse kann nur noch von Teilchen mit einer Geschwindigkeit von $v_x = (d/2D) \cdot v_z$ senkrecht zum Strahl passiert werden, wenn v_z die mittlere Geschwindigkeit in Strahlrichtung bezeichnet[6]. Der Quotient $d/2D$ ist das *Kollimationsverhältnis* für den Düsenstrahl.

[6]Genau genommen muss anstatt der Entfernung D der etwas kleinere Abstand zu der Stelle hinter der Düse angesetzt werden, an welcher der Energietransfer durch die Stöße zum Erliegen kommt.

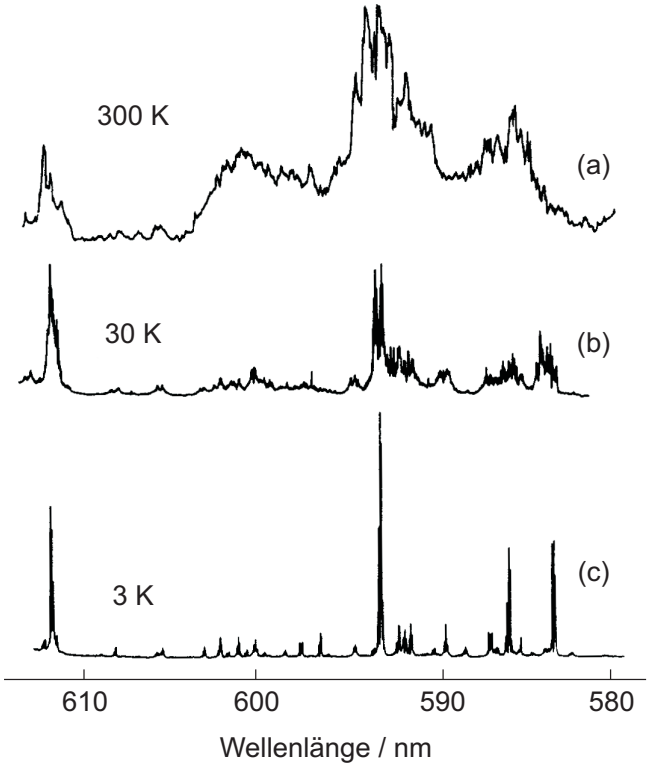


Abb. 3.7: *Beispiel zur Spektrenreduktion durch internes Kühlen im Überschalldüsenstrahl mit seeded-beam-Technik und cw-Laseranregung [50]; (a) NO_2-Raumtemperaturspektrum, (b) NO_2-Spektrum im Düsenstrahl, (c) NO_2-Spektrum von 5 % NO_2 in Argon.*

(b) Umsetzung

Die experimentelle Umsetzung des Düsenstrahlprinzips zeigt Abb. 3.8. In der Ofenkammer befindet sich ein beheizbarer Quarzkörper, der mit einer flexiblen Puffergaszuleitung verbunden ist. Als Trägergas für die „seeded-beam"-Technik wurde in allen Messungen Argon verwendet. Der Ofen beinhaltet für feste und flüssige Proben den Molekülvorrat, während gasförmige Messsubstanzen extern in einer Mischapparatur mit Argon versetzt und über die Puffergasleitung eingespeist werden. Der Molekülvorrat im Ofen kann bis über 200 °C aufgeheizt werden, um für schwer verdampfende Substanzen den partiellen Dampfdruck zu erhöhen. Die Temperatur kann dabei auf wenige Grad genau mit Hilfe der eingebauten Thermoelemente geregelt werden. Der auslaufende Kanal des Quarzkörpers ist am Ende plan geschliffen und mit der eigentlichen Düse versehen. Diese besteht aus einem Rubin-Uhrstein mit einer 70 µm engen Bohrung. Der Stein kann unter dem Mikroskop über dem Austrittskanal positioniert und mit temperaturbeständigem Klebstoff fixiert werden. Die gesamte Spitze kann wie der Vorratskörper mit einer Heizmanschette überzogen werden, um eine Verklebung der Düse zu vermeiden. Dazu wird dieser Bereich etwas höher geheizt als das Molekülreservoir. Der gesamte Quarzkörper ist zur Feinjustierung der Strahllage an einem dreiachsigen Translator angeschlossen.

Im Abstand von 1 cm hinter der Düse befindet sich der erste, kegelförmige Skimmer mit einer Öffnung von 1,5 mm, einer Höhe von 50 mm und einem Öffnungswinkel von 60°. Etwa 3 cm weiter, in der Experimentierkammer, ist ein zweiter Skimmer angebracht, der für die ei-

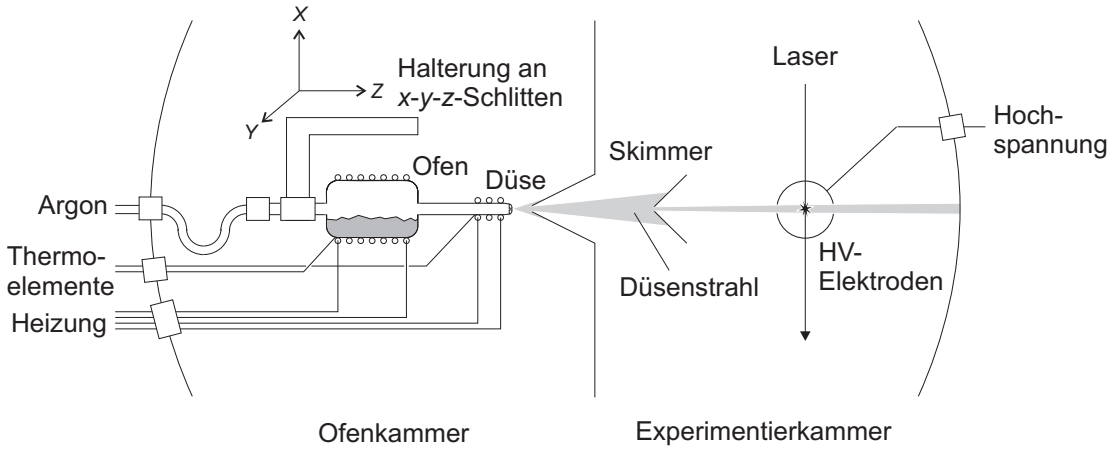


Abb. 3.8: *Erzeugung des Überschalldüsenstrahls mit Trägergas („seeded-beam“) und geometrischer Skimmerkühlung.*

gentliche geometrische Reduktion der beobachteten Dopplerbreite zuständig ist. Er besteht aus einem pyramidenförmigen, durchbohrten Träger, auf dem ein rechteckiges Profil aus Rasierklingenstücken aufgeklebt ist. Der Träger ist in eine justierbare Halterung gesteckt und kann daher leicht ausgetauscht werden, um verschiedene Strahlkollimationen zu realisieren. Die Messungen wurden mit Breiten von 0,5 mm oder 1,0 mm durchgeführt, was einem Kollimationsverhältnis von 180 bzw. 90 entspricht. Alternativ zu diesen Festbreitenskimmern kam eine Ausführung mit variabler Spaltposition und -breite zum Einsatz [51]. Damit konnte im laufenden Betrieb von außen schrittmotorgesteuert eine optimale Justierung durchgeführt werden. Aus Platzgründen konnte dieser Skimmer jedoch bei Feldmessungen mit eingebauten Elektroden nicht verwendet werden. Im Abstand von 2 cm hinter dem zweiten Skimmer wird der kollimierte Düsenstrahl mit dem senkrecht dazu einfallenden UV-Laserstrahl gekreuzt.

3.3.3 Signalgewinnung

Die Überlappung von Molekül- und Laserstrahl im Zentrum der Experimentierkammer bildet das Anregungsvolumen, in dem die Absorption stattfindet. Die angeregten Moleküle relaxieren in der Regel über Spontanemission wieder in den elektronischen Grundzustand, indem sie längerwellige Fluoreszenzstrahlung gleichverteilt in alle Richtungen aussenden. Die Spektrenaufnahme erfolgte durch Registrierung dieser Photonen mit Hilfe eines Photomultipliers in Abhängigkeit von der Laserfrequenz. Eine Sammeloptik mit großer Öffnung bildet dazu die Fluoreszenz auf die Kathode des Photomultipliers ab. Abbildung 3.9 zeigt ein entsprechendes Schema der Signalgewinnung.

Die Optik besteht aus zwei gleichen Quarzlinsen mit 80 mm Durchmesser, die sich an den Enden eines Messingrohrs befinden. Die optische Achse liegt in der Ebene von Düsen- und Laserstrahl und bildet mit diesen einen Winkel von 45°. Die vordere Linse hat eine Brennweite von 70 mm und sitzt in einer luftdichten Fassung, welche die Optik vom Vakuum in der Kammer trennt. Sie ist so positioniert, dass sich das Anregungsvolumen etwas hinter dem Brennpunkt befindet, so dass ein leicht konvergentes Strahlenbündel resultiert. Die hintere Quarzlinse bildet die Fluoreszenzstrahlung auf die Kathode eines Photomultipliers ab. Zur Anpassung der Abbildung

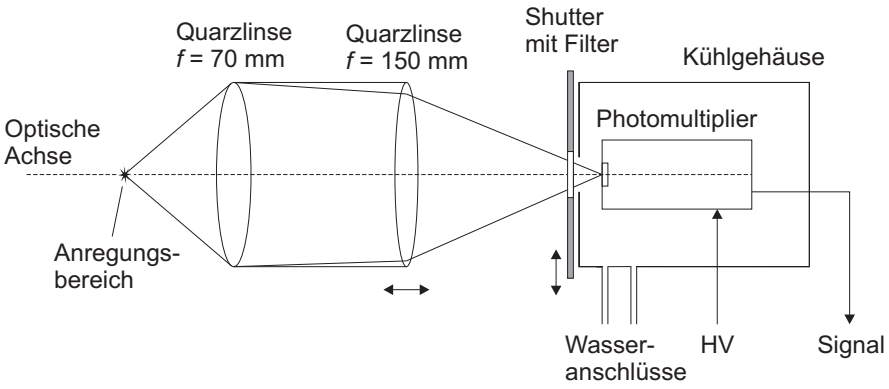


Abb. 3.9: *Detektion der laserinduzierten, integrierten Fluoreszenz mit Sammel- und Abbildungsoptik sowie nachgeschaltetem Photomultiplier.*

ist sie verschiebbar im Messingrohr eingesetzt. Vor der Photomultiplierkathode befindet sich ein Shutter mit einer Öffnung, in die sich nach Bedarf Kantenfilter zum Abschwächen von Streulicht einsetzen lassen. Zur Reduzierung des Dunkelstroms des Photomultipliers dient ein Kühlgehäuse mit Peltierelementen. Bei den Experimenten wurden zwei verschiedene Photomultiplier eingesetzt: das Modell RCA C31034 mit einem weiten Empfindlichkeitsbereich von 200 bis über 900 nm und das Modell RCA C31000M, das für den UV-Bereich ausgelegt und im Sichtbaren unempfindlich ist („solar blind“). Der erste Typ benötigt für eine optimale Funktionsweise eine relativ starke Abkühlung im Bereich um -20 °C, während der zweite schon bei Raumtemperatur effizient arbeitet. Die Photomultiplier liefern am Signalausgang für jedes erzeugte Photoelektron einen kurzen Puls mit einer Länge von einigen Nanosekunden und einer Amplitude im unteren Millivolt-Bereich.

Die Optik kann trotz der hohen Öffnung nur einen kleinen Teil der Fluoreszenz sammeln und auf den Photomultiplier abbilden. Der Raumwinkel verkleinert sich nochmals merklich, wenn bei Feldmessungen die Elektrodenplatten direkt über- und unterhalb des Angerungsvolumens montiert sind. Die Fluoreszenzausbeute kann bei kleinem Plattenabstand auf 4 % abnehmen. Zusätzlich entsteht an den Metallflächen der Elektroden Laserstreulicht, das über geeignete Kantenfilter vor dem Photomultiplier abgeblockt werden muss. Bei der Filterwahl ist stets ein Kompromiss einzugehen zwischen minimaler Transmission der Laserwellenlänge und maximalem Durchlass der Fluoreszenz.

3.3.4 Felderzeugung

Für die Starkeffektmessungen an den Molekülspektren war ein erforderlich, statische elektrische Felder von hoher Stärke und Homogenität im Bereich der Laseranregung zu generieren. Realisiert wurde dies durch ein Elektrodenpaar mit planen Stirnflächen, das über ein Kupfergestänge von oben in die Experimentierkammer eingehängt wird. Die gesamte Anordnung ist im oberen Teil von Abb. 3.10 dargestellt. Der Einsatz wird mit einem isolierenden Kunststoffflansch am Kammerdeckel befestigt, nachdem er so ausgerichtet wurde, dass das Elektrodenpaar über dem Schnittpunkt von Laser- und Molekülstrahl zentriert ist. Die mittlere Kupferstange dient als Halterung der oberen Elektrode und überträgt die Hochspannung. Durch einen keramischen Isolator

erfolgt die Durchführung in die Kammer. Die Masseleitung des HV-Netzteils ist mit den äußeren Stäben und der Bodenplatte des Kupfergestänges verbunden. An der Platte befindet sich die Halterung für die untere Elektrode. Die Anordnung der masseführenden Teile gewährleistet eine Abschirmung der innen liegenden Hochspannung. Aus Sicherheitsgründen gibt es keine Verbindung zu den anderen Gerätemassen oder zum Kammergehäuse. Die Elektroden sind zur flexiblen Feldstärkeeinstellung höhenverstellbar an ihren Halterungen montiert.

Im unteren Teil von Abb. 3.10 sind die beiden verwendeten Elektrodenkonfigurationen gezeigt. Die linke Anordnung kam für die Messungen mit hohen Feldstärken (10 bis 245 kV/cm) zum Einsatz. Hier stehen sich zwei polierte Edelstahlelektroden in einer typischen Distanz von 2 mm gegenüber. Der geringe Abstand ist zur Erzeugung hoher Feldstärken erforderlich, gewährleistet aber damit auch eine gute Feldhomogenität. Nachteilig wirken sich dagegen die Einschränkung des Fluoreszenzraumwinkels und das erhöhte Streulicht aus. Zur teilweisen Kompensation sind die Stirnflächen der Elektroden stark abgerundet. Die grobe Abstandseinstellung der Platten erfolgte über genormte Distanzplättchen verschiedener Stärken.

Die Erzeugung kleinerer Feldstärken (0 bis 10 kV/cm) wurde mit der Konfiguration rechts unten in Abb. 3.10 realisiert. In diesem Fall konnten größere Platten mit einem größeren Abstand benutzt werden. Für die Einstellung verschiedener Abstände ließen sich unterschiedlich dicke Teflondistanzringe verwenden. Die Elektrodenplatten bestehen aus Edelstahl sowie Messing und werden in beide Seiten des Teflonrings eingeklemmt. Der Ring selbst hat zwei Öffnungen an den Einlassstellen von Laser- und Molekülstrahl. Ausgangsseitig ist ein Ringsegment ausgespart, womit ein problemloser Austritt beider Strahlen gewährleistet und die Fluoreszenzbeobachtung ermöglicht wird.

Je nach Anforderung an die Feldstärke kamen drei verschiedene Hochspannungsnetzteile zur Anwendung. Für Untersuchungen bei schwächeren Feldern wurde ein Heinzinger-Gerät (0 bis 1,2 kV) verwendet, stärkere Felder wurden entweder mit einem weiteren Heinzinger-Netzteil (0 bis 40 kV) oder einem ehemaligen Versorgungsgerät aus der Elektronenmikroskopie (17,5 bis 50 kV) erzeugt. In diesen Fällen wurde ein Netzfilter verwendet, um die restlichen Laborgeräte vor Beschädigung durch mögliche kurzzeitige Spannungsspitzen, wie sie bei Überschlägen an oder in der Kammer auftreten können, zu schützen. Die Spannungsmessung erfolgte bis 1 kV mit einem Keithley-, darüber mit einem Heinzinger DVM65-Voltmeter, jeweils mit einer Messgenauigkeit von etwa 0,1 %. Drifteffekte der Spannungen konnten durch manuelles Nachregeln ebenfalls auf 0,1 % konstant gehalten werden.

Der Abstand der Starkelektroden ist ein kritisches Maß, das die Genauigkeit aller Feldmessungen entscheidend prägt. Mit kleinerem Plattenabstand nimmt der relative Fehler in der Feldstärke zu, so dass die Abstandsmessung insbesondere der kleinen Elektroden bei Anwendung hoher Felder möglichst genau vorzunehmen ist. Eine präzise und berührungsfreie Bestimmung kann durch Messung von Linienverschiebungen im Spektrum eines Moleküls mit genau bekannten Dipolmomenten erfolgen. Solch eine Kalibrierung wurde mit ausgewählten NO_2-Linien durchgeführt [30, 52]. Mit der Methode kann der Plattenabstand auf ca. 1/100 mm genau bestimmt werden, was jedoch mit dem Aufwand einer kompletten Feldmessung inklusive Laserabstimmung und Farbstoffwechsel verbunden ist.

Abschließend sollen experimentelle Erfahrungen im Umgang mit den hohen Feldstärken und den Starkelektroden nicht unerwähnt bleiben. Hier ist zuerst auf die generelle Vor- und Umsicht zum Schutz des Experimentators und der Geräte hinzuweisen. Zur Erzeugung hoher Feldstärken

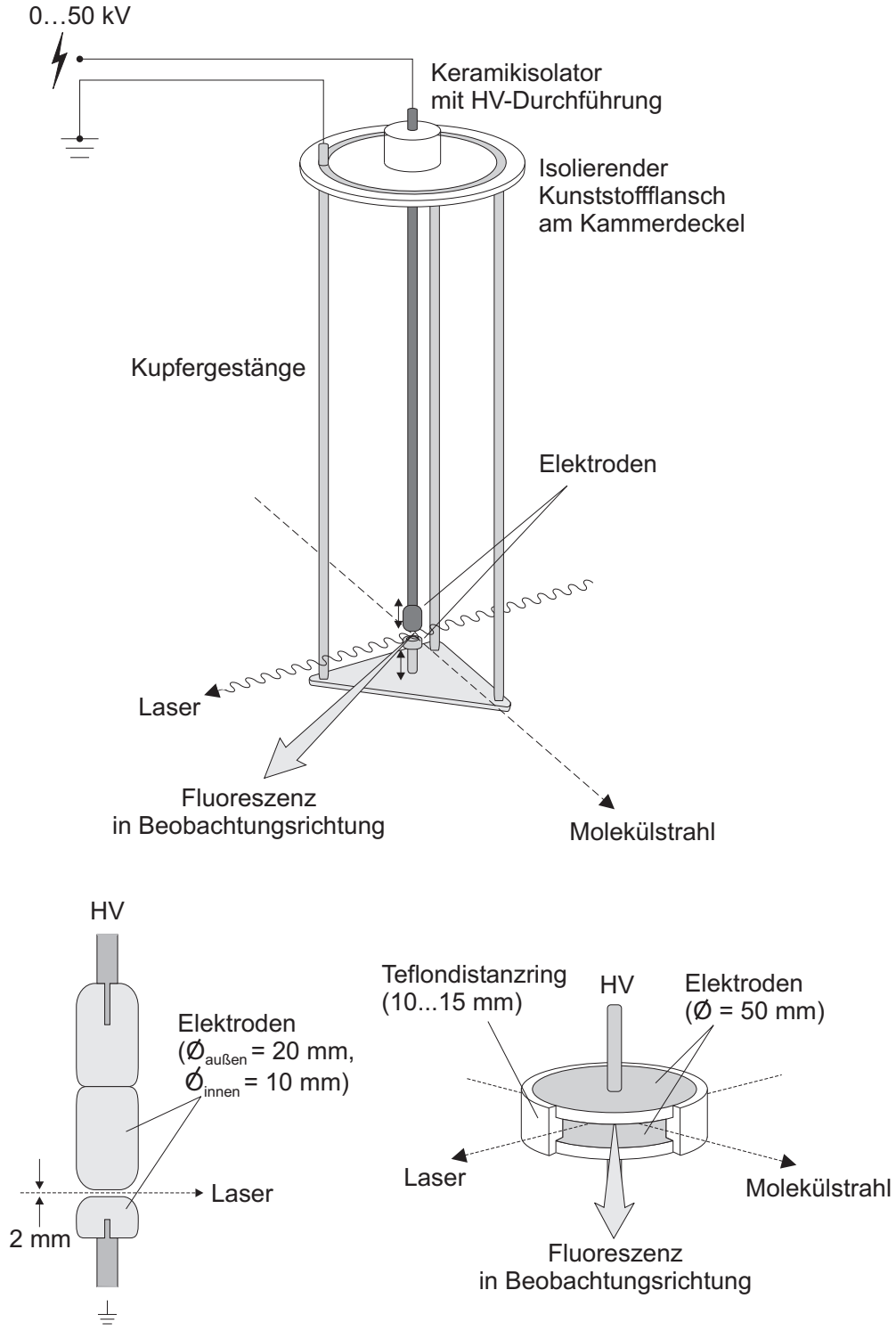


Abb. 3.10: *Erzeugung von Feldstärken bis zu 245 kV/cm im Anregungsvolumen. Oben: Gesamtansicht des Einsatzes für die Experimentierkammer, unten: Detaildarstellungen der Elektroden (links für hohe, rechts für niedrige Feldstärken).*

ist die Güte der Elektrodenoberflächen von entscheidender Bedeutung. Diese müssen extrem glatt und rückstandsfrei poliert sein, jegliche Berührung beim Einbau und bei der Justage ist zu vermeiden. Nach der Evakuierung darf zunächst keine hohe Spannung angelegt werden, damit verbliebene Verunreinigungen nicht durch Feldemission zu starken Entladungen führen. Dadurch könnte die Oberfläche beschädigt werden und die Platten wären nicht mehr hochspannungsfest. Entscheidend ist, die Spannung zuerst nur langsam zu erhöhen, um eine Hochspannungskonditionierung zu erreichen, bei der anfängliche Fremdkörper durch „sanfte“ Entladungen von der Oberfläche abgetragen werden.

3.4 Signalverarbeitung und Versuchsablauf

3.4.1 Fluoreszenz-Nachweiselektronik

Der Photomultiplier liefert proportional zur Beleuchtung seiner Kathode einen Strom kurzer und schwacher Pulse. Im Idealfall entspricht jeder Puls einem generierten Photoelektron, tatsächlich werden aber auch – insbesondere kleinere – Störpulse durch andere Mechanismen erzeugt. Die dem Photomultiplier nachgeschaltete Elektronik hat die Aufgabe, die schwachen „Roh“-Pulse zu verstärken, die Störungen herauszufiltern, die verbleibenden Pulse innerhalb eines Zeitintervalls zu zählen und diese Rate über einen Ausgang zur Verfügung zu stellen. Realisiert wurde dies durch eine Ortec-Photonenzählanlage, deren Prozessablauf in Abb. 3.11 skizziert ist. Nach der Vorverstärkung der niedrigen Signalpegel des Photomultipliers (0 bis 50 mV) werden im Diskriminator (EG&G TD101/N) die schwachen Pulse abgeschnitten und danach im Hauptverstärker (Ortec 574) die verbleibenden Signale in Rechteckpulse mit 1-V-Amplituden umgewandelt. Die Pulse werden schließlich durch einen Zähler (Ortec 9315) registriert, der von einem Timer eine Zeitbasis erhält (typisch 200 ms), innerhalb welcher die Zählung erfolgt. Nach Ablauf des Zeitintervalls wird die Zählrate am Ausgang angelegt und kann von dort aus weiterverarbeitet werden. Der Zeittakt ist ebenfalls am Ausgang abgreifbar.

Bei der standardmäßigen Integrationszeit von 200 ms ergaben sich typische Dunkelzählraten von 20 bis 30 Pulsen („counts“). Mit Lasereinstrahlung in die Kammer sorgt das Streulicht für eine Anhebung des Untergrunds proportional zur UV-Leistung. Die Zählrate hängt jetzt auch

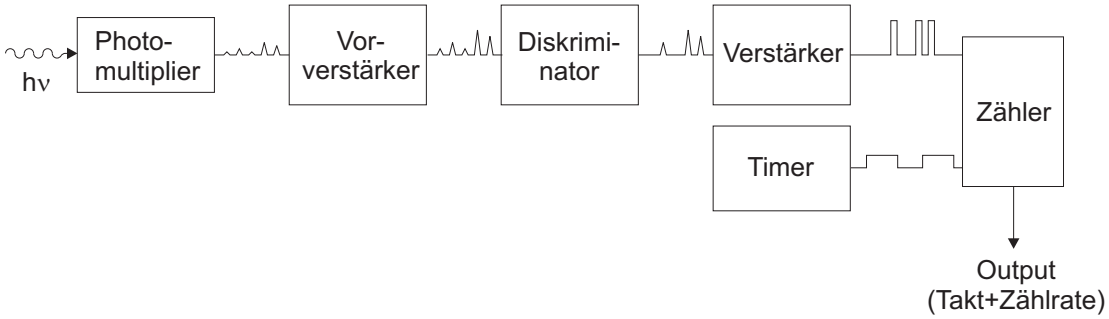


Abb. 3.11: *Elektronische Umwandlung der Fluoreszenzstrahlung in eine proportionale Zählrate mit einer Ortec-Photonenzählanlage.*

entscheidend vom eingesetzten optischen Filter vor dem Photomultiplier ab. Bei guter Anpassung des Filters an Laser- und Fluoreszenzwellenlänge betrugen die Untergrundzählraten 50 bis 100 counts. Im Vergleich dazu lieferten starke Rotationsübergänge in den Molekülspektren Signale von 2000 bis 3000 counts. Mit eingebauten Starkelektroden im Abstand von 2 mm war ein Untergrundanstieg auf einige 100 counts unvermeidbar.

3.4.2 Versuchssteuerung

Die Versuchssteuerung übernahm ein Messrechner mit digitalen und analogen Ein- und Ausgangskanälen. Seine Einbindung in die Apparatur kann Abb. 3.1 entnommen werden. Zur Durchführung einer Messung („Scan“) wurde das Steuergerät der Farbstofflaserelektronik vom Rechner mit einer digitalen Spannungsrampe von -5 bis +5 V mit einer einstellbaren Auflösung bis zu 12 Bit versorgt. In Verbindung mit dem am Steuergerät eingestellten Durchstimmbereich wurde damit das Frequenzinkrement eines Scans festgelegt. Als Zeitbasis der Messung diente der Takt der Photonenzählanlage. Nach jedem Messtakt wurden vom Rechner die Ortec-Zählrate sowie andere Eingangssignale eingelesen und die Rampenspannung für den Laser hochgesetzt.

Standardmäßig wurden neben der Zählrate das digitale Wavemetersignal sowie wenigstens ein FPI-Transmissionssignal eingelesen. Letzteres lag als analoge Spannung aus der Photodiode an und wurde im Bereich von 0 bis 10 V mit einer Auflösung von 12 Bit vom Rechner digitalisiert. Weitere Analogeingänge dieser Art konnten zur Messung des zweiten FPI, des Iodabsorptionssignals und der Laserleistung benutzt werden. Zur Kontrolle und zur Protokollierung der Messungen wurden die Analogeingänge simultan mit einem Mehrkanal-*x*-*t*-Schreiber aufgezeichnet. Für die Zählrate stand dazu ein separater Analogausgang der Photonenzählanlage zur Verfügung.

Ein in der Arbeitsgruppe entwickeltes Messprogramm wurde zur Initialisierung und Durchführung der einzelnen Messungen benutzt. Es erledigt die getaktete Ein- und Ausgabe auf den einzelnen Datenkanälen und stellt während einer Messung die eingehenden Daten graphisch dar. Nach Scanende können alle Informationen der Messung zusammengestellt und gespeichert werden. Sämtliche nachfolgenden Auswertungen basieren auf den so gewonnenen Rohdaten.

Kapitel 4

1-Fluornaphthalin

Nachfolgend werden Untersuchungen am aromatischen Molekül 1-Fluornaphthalin (1-FN) vorgestellt. Im Mittelpunkt der Arbeiten stehen Starkeffektmessungen am Rotationsspektrum des ersten elektronischen Übergangs $S_1 \leftarrow S_0$ mit dem Ziel der genauen Bestimmung aller Komponenten des permanenten elektrischen Dipolmoments in beiden Zuständen. Eine Motivation ist die Tatsache, dass bislang keine Messungen dieser fundamentalen elektrischen Eigenschaft an elektronisch angeregten Zuständen aromatischer Moleküle mit einer spektral hochauflösenden Methode vorlagen. Wenn alle Komponenten des Dipolmoments und damit seine Größe und Orientierung genau bekannt sind, lassen sich daraus Aussagen zur intramolekulare Ladungsverteilung im betreffenden Zustand ableiten. Dadurch kann ein Beitrag zur Aufklärung und zum Verständnis elektronisch angeregter Zustände von aromatischen Molekülen geleistet werden.

In vorangegangenen Arbeiten wurde demonstriert, dass mit der Laser-Stark-Spektroskopie Dipolmomente in elektronisch angeregten Zuständen kleiner polyatomarer Moleküle wie SO_2 [53, 54] und NO_2 [55, 56] messbar sind. Mit 1-FN sollten diese Untersuchungen auf deutlich größere Verbindungen mit aromatischem Charakter ausgeweitet werden. Das Molekül ist ein Vertreter der umfangreichen Gruppe der polaren Heterozyklen mit der Molekülebene als einziges Symmetrieelement. Als Folge davon treten elektronische Übergangsmomente auf, die nicht mehr parallel zu einer Hauptträgheitsachse sind. Das Rotationsspektrum bekommt dann einen Hybridbandencharakter mit unterschiedlichen Übergangstypen, wodurch die Liniendichte in der Bande stark zunimmt. Doch auch das permanente elektrische Dipolmoment ist bei der geringen Molekülsymmetrie nicht mehr in Richtung einer Hauptachse orientiert und muss komponentenweise bezüglich beider Achsen in der Molekülebene behandelt werden.

Die Stammverbindung Naphthalin ist der Prototyp der polyzyklischen Aromaten und zählt zu den meistuntersuchten größeren Molekülen. Hieran konnte in der Arbeitsgruppe erstmalig die Polarisierbarkeitsmessung einer isolierten, polyatomaren Verbindung demonstriert werden [57]. In der Weiterführung dieser Arbeiten sollten mit den Dipolmomenten von 1-FN die fundamentalen elektrischen Eigenschaften eines einfach substituierten Naphthalinsystems, sowohl im Grund- als auch im ersten elektronisch angeregten Zustand, experimentell bestimmt werden.

Zur Einordnung der Untersuchung wird zunächst ein Überblick über Dipolmomentmessungen im Grund- und in elektronisch angeregten Zuständen gegeben. Anschließend wird eine Auswahl bisheriger Arbeiten an Fluornaphthalin und verwandten Naphthalinderivaten vorgestellt, die in Zusammenhang mit der vorliegenden Arbeit stehen.

4.1 Überblick

Das permanente elektrische Dipolmoment ist eine messbare und vom vibronischen Zustand abhängige Moleküleigenschaft, die von der intramolekularen Ladungsverteilung erzeugt wird. Durch Messung von Größe und Orientierung des Dipolmoments lassen sich Aussagen über diese Verteilung gewinnen. Damit dient es zur Beurteilung der Qualität von Wellenfunktionen, die durch theoretische Näherungsmethoden erhalten werden. Daneben bestimmt das Dipolmoment das Molekülverhalten im elektrischen Feld, welches durch benachbarte Moleküle hervorgerufen wird, beispielsweise im Festkörper oder bei Stoßreaktionen. Es ist somit auch von Bedeutung für das Verständnis chemischer Eigenschaften und Reaktionen. Dipolmomente elektronisch angeregter Zustände geben darüber hinaus Auskunft über die Natur der elektronischen Übergänge und der resultierenden angeregten Zustände. Der mit der Anregung verbundene Ladungstransfer spiegelt sich in der Änderung von Größe bzw. Orientierung des Dipolmoments wider.

4.1.1 Dipolmomentmessungen im Grundzustand

Als fundamentale Moleküleigenschaft ist das Dipolmoment schon seit langem Forschungsgegenstand und verschiedene Techniken sind zu seiner Messung angewendet worden. Eine frühe Methode zur Dipolmomentbestimmung im Grundzustand, die auch heute noch Anwendung findet, besteht in der Messung von Dielektrizitätskonstanten und Brechungsindices, vornehmlich an verdünnten Lösungen eines polaren Moleküls in einem unpolaren Lösungsmittel. Unter gewissen Näherungen kann ein funktionaler Zusammenhang zwischen dem permanenten Dipolmoment und diesen Größen hergestellt werden, und durch Variation der Konzentration oder auch der Temperatur lässt sich das Dipolmoment ermitteln. Ein Nachteil dieser Methode besteht darin, dass die untersuchten Moleküle nicht frei sind, sondern in Dipol-Dipol-Wechselwirkung mit ihrer Umgebung stehen, so dass fehleranfällige Extrapolationen zu unendlicher Verdünnung vorzunehmen sind. Darüber hinaus können die Ergebnisse noch durch thermische und Isotopenmittelung beeinflusst sein. Insgesamt ergeben sich Unsicherheiten bis zu 10 % für die Absolutgenauigkeit des Verfahrens. Eine umfangreiche Zusammenstellung von Dipolmomenten, die mit dieser Methode gewonnen wurden, findet sich in den Tabellenwerken von McClellan [58, 59].

Mit der Entwicklung der Molekülstrahltechnik entstand eine Alternative zur Dipolmomentbestimmung über die Dielektrizitätskonstante, indem die Strahlablenkung in einem inhomogenen elektrischen Feld gemessen wurde [60]. Diese Methode erwies sich als besonders geeignet für schwer lösliche und hoch siedende Stoffe.

Die Techniken mit der höchsten Empfindlichkeit und Präzision beruhen auf Starkeffektmessungen an hochaufgelösten Molekülspektren. Dadurch wird ein experimenteller Zugang zu Dipolmomenten in spezifischen Quantenzuständen ermöglicht. Für Grundzustandsmessungen hat sich die Mikrowellenspektroskopie als eine Standardmessmethode mit außerordentlich großer Genauigkeit etabliert. Aufgrund des hohen Auflösungsvermögens lassen sich Dipolmomente mit sehr hoher Präzision im Bereich von $1{:}10^6$ bestimmen. Aufgrund der begrenzten Anzahl besetzter rovibronischer Zustände bei typischen Umgebungstemperaturen sind diese Messungen jedoch auf die untersten Schwingungs-Rotations-Niveaus im Grundzustand beschränkt. Eine umfassende Liste mikrowellengestützter Dipolmomente wurde von Townes und Shawlow [61] zusammengestellt.

4.1.2 Dipolmomentmessungen in elektronisch angeregten Zuständen

Die Dipolmomentmessung an elektronisch angeregten Zuständen stellt wegen der erforderlichen Bereitstellung der Moleküle im gewünschten Zustand und der im Allgemeinen kurzen Lebensdauern eine besondere Herausforderung dar. Ein Überblick über die elektrischen Eigenschaften von Molekülen in angeregten Zuständen sowie über Messmethoden und -ergebnisse findet sich bei Liptay [62]. Als Methode hat sich bereits früh die in Absorption oder Emission durchgeführte Messung des Starkeffekts an optischen Spektren etabliert. Werden dann, z. B. aus Mikrowellenuntersuchungen, Grundzustandsdaten übernommen, so lassen sich Abschätzungen der Dipolmomente in den angeregten Zuständen vornehmen.

In ersten Arbeiten an polyatomaren Molekülen wurden in speziellen, langen Starkzellen mit integrierten Elektroden thermische, gasförmige Proben der zu untersuchenden Spezies bei niedrigem Druck bereitgestellt. Absorptionsspektren wurden dann z. B. mit starken Bogenlampen über hochauflösende, langbrennweitige Spektrometer auf Photoplatte aufgenommen und ausgemessen. Durch die begrenzte spektrale Auflösung und die dopplerverbreiterten Profile waren die Starkeffektmessungen zunächst beschränkt auf die Spezialfälle nahezu symmetrischer Rotatoren, bei denen der lineare Starkeffekt dominiert und entsprechend starke Niveauaufspaltungen auftreten. Darüber hinaus durfte die Differenz zwischen den Dipolmomenten im Grund- und im angeregten Zustand nicht zu klein sein, um einen auswertbaren Effekt zu messen. Aber auch das Einhalten dieser Randbedingungen erlaubte keine komplette Auflösung der Starkstruktur einer Rotationslinie. Messbar waren lediglich Konturen aus mehreren Starklinien, an die durch Variation des oberen Dipolmoments ein Wert angepasst wurde. Weiterhin beschränkte der vorherrschende Starkeffekt erster Ordnung die Auswertung auf die Bestimmung der Dipolmomentkomponente μ_a parallel zur angenäherten Symmetrieachse.

Trotz der Einschränkungen konnten mit der beschriebenen Methode an einer Reihe polyatomarer Moleküle Abschätzungen der Dipolmomente elektronisch angeregter Zustände gemacht werden. Zu den Pionierarbeiten zählen die Arbeiten von Freeman und Klemperer am $^1A_2$-Zustand von Formaldehyd [63, 64]. Buckingham, Ramsay und Tyrrell [65] haben anschließend das Dipolmoment im Triplettzustand $^3A_2$ gemessen. Formaldehyd galt darüber hinaus als Prototyp zur Erforschung elektronischer Übergänge und Zustände an einfachen polyatomaren Verbindungen. Eine ähnliche Bedeutung kam dem Molekül Propynal zu. Die Messung des oberen Dipolmoments von Freeman, Lombardi und Klemperer [66] gilt als weitere Pionierarbeit. Ferner wurde am ebenfalls nahezu symmetrischen Rotator Formylfluorid (HFCO) die Dipolmomentkomponente μ_a von Lombardi, Campbell und Klemperer [67] gemessen. In diesem Fall konnte auch eine grobe Abschätzung der oberen μ_b-Komponente aus dem quadratischen Starkeffekt erfolgen. Doch auch für stark asymmetrische Moleküle wie Difluordiazirin (F_2CN_2) ließ sich durch Auswertung geeigneter Spektrenregionen, in denen der lineare Starkeffekt auftritt, ein Dipolmoment für den elektronisch angeregten Zustand angeben [68]. Der Starkeffekt erster Ordnung tritt auch in den Spektren geeigneter substituierter Benzolverbindungen dominant auf, so dass für einige Spezies ebenfalls Dipolmomente im angeregten Zustand messbar waren. Eine Übersicht über die untersuchten Moleküle und die daran erzielten Resultate hat Liptay [69] gegeben.

Die Grenzen der konventionellen Spektroskopie wurden mit der Entwicklung kohärenter, durchstimmbarer Laser aufgehoben. Dadurch wurde eine neue Qualität in der Dipolmomentmessung angeregter Zustände ermöglicht. Die Arbeit von Dixon und Webster [70] an Thioformaldehyd (H_2CS) gilt als die erste Bestimmung des Dipolmoments eines elektronisch angeregten

Zustands unter Einsatz der Laser-Stark-Spektroskopie. Für die Messung wurde ein Ar^+-Lasergepumpter durchstimmbarer cw-Farbstofflaser in Verbindung mit einer Starkzelle eingesetzt.

Ein anderer Zugang zur Messung von Dipolmomenten angeregter Zustände mit Hilfe von Lasern besteht in der Anwendung der Stark-Quanten-Beat-Spektroskopie. Dabei werden durch einen Laserpuls mehrere Starkniveaus eines im elektrischen Feld aufgespaltenen Rotationszustands kohärent angeregt. In der Abklingkurve der gemeinsamen Fluoreszenz zeigen sich dann Intensitätsmodulationen, aus denen die Energiedifferenzen der beteiligten Starkniveaus berechnet werden können. Die Methode wurde von Hese, Renn und Schweda erstmalig an Barium demonstriert [71] und in der Folge auf einige zweiatomige Moleküle erfolgreich angewendet (z. B. LiH [72]). Schmidt, Bitto und Huber [23] weiteten die Methode auf polyatomare Spezies aus, indem sie Quanten-Beats aus dem angeregten Zustand von Propynal aufnahmen und daraus beide Dipolmomentkomponenten des Zustands bestimmen konnten. Aber auch das Molekül Formaldehyd wurde mit Hilfe der Stark-Quanten-Beat-Spektroskopie erneut untersucht. Vaccaro, Zabludoff, Carrera-Patiño, Kinsley und Field [73] demonstrierten in ihrer Arbeit die hohe Präzision, die sich mit dieser Spektroskopie bei der Bestimmung der oberen Dipolmomente erreichen lässt. Sie ist vergleichbar mit den Mikrowellenmessungen an thermischen Proben im Grundzustand, wozu entscheidend die Sub-Dopplerauflösung der Methode beiträgt.

Eine wesentliche Eigenschaft der Stark-Quanten-Beat-Spektroskopie besteht in ihrer Selektivität, d. h. es lassen sich gezielt die Aufspaltungen des oberen Niveaus eines ausgewählten Übergangs messen. Die durch den Starkeffekt erzeugten Niveauverschiebungen sind jedoch nicht detektierbar, so dass ein beträchtlicher Teil des Informationsgehalts unzugänglich bleibt.

Die maximale spektrale Information, die der Starkeffekt bietet, kann erhalten werden, wenn als Messmethode die hochauflösende Laser-Stark-Spektroskopie im Sichtbaren/UV in Verbindung mit einer dopplerfreien Anregung benutzt wird. Das damit erreichbare spektrale Auflösungsvermögen erlaubt es, zumindest für kleine polyatomare Moleküle Starkspektren mit aufgelösten Starkkomponenten aufzunehmen, aus denen sich Dipolmomente bestimmen lassen. Der gemessene Starkeffekt ist eine Überlagerung der Effekte aus beiden beteiligten vibronischen Zuständen, wobei der untere in der Regel der schwingungslose elektronische Grundzustand ist. So können im Prinzip simultan die Dipolmomente beider Zustände gemessen werden. Eine sichere Auswertung der Starkspektren erfordert aber nicht allein dopplerbereinigte Linienbreiten, sondern auch genügend hohe Intensitäten für die Übergänge aus niedrigen Rotationsniveaus, da der Starkeffekt mit zunehmendem Gesamtdrehimpuls im Allgemeinen stark abnimmt. Dies kann durch Kühlung in einem Überschalldüsenstrahl erreicht werden, wodurch gleichzeitig eine wirkungsvolle Ausdünnung der hohen Liniendichte in den Rotationsspektren polyatomarer Moleküle erreicht wird. Der Düsenstrahl erzeugt außerdem eine stark gerichtete, störungsfreie Teilchenbewegung, so dass die zu untersuchenden Moleküle vollständig isoliert sind und Messungen an ihnen unbeeinflusst von Wechselwirkungen mit ihrer Umgebung sind.

4.1.3 Fluornaphthalin und andere Naphthalinderivate

Messungen der Dipolmomentbeträge im Grundzustand von Naphthalin und seinen Monohalogen-Substitutionsprodukten in den 1- und 2-Isomerformen wurden bereits 1930 von Parts [74] veröffentlicht. Die Ergebnisse wurden aus Messungen der Dielektrizitätskonstanten in Benzollösung abgeleitet. Parts zeigte, dass alle 2-Halogenderivate größere Dipolmomente

als die 1-Formen aufweisen. Nakata [75], Syrkin und Dyatkina [76], Le Fèvre und Sullivan [77] sowie Fong und Smyth [78] führten ähnliche Messungen durch, mit denen die größeren Dipolmomente für die 2-Halogenderivate bestätigt wurden. Im Vergleich der Ergebnisse zeigt sich aber, dass die Methode sehr anfällig gegen systematische Messfehler ist und Unsicherheiten von 5 % und mehr in sich birgt. Mit einer alternativen Methode, der Bestimmung der Kerrkonstante, haben Le Fèvre und Le Fèvre [79] Dipolmomente an gelösten Halogenderivaten gemessen. Ihre Ergebnisse sind vergleichbar mit denen aus den Messungen der Dielektrizitätskonstante.

Ein 2-FN-Mikrowellenspektrum wurde von Bak, Christensen, Hansen-Nygaard und Rastup-Andersen [80] aufgenommen und zur Bestimmung der Rotationskonstanten ausgewertet. Danach ist das Molekül ein planarer, asymmetrischer und eher prolater Rotator mit einem Asymmetriegrad von $\kappa = -0,84$. Für 1-FN hat Karlsson [81] erstmals ausführlich Mikrowellenmessungen durchgeführt und daraus die Rotationskonstanten des Grundzustands ermittelt. 1-FN ist danach ebenfalls ein planarer und prolater, aber mit $\kappa = -0,32$ stark asymmetrischer Rotator. Durch Berücksichtigung der Zentrifugalaufweitung konnte keine Verbesserung in der Anpassung, in die Rotationslinien bis $J = 20$ eingingen, erreicht werden.

Hollas und Thakur [82] führten Bandenkonturanalysen unter anderem am ersten elektronischen Singulettübergang von 2-FN durch. Sie bestätigten die Identifizierung der starken Struktur bei 31800 cm^{-1} als 0_0^0-Bande des $A \leftarrow X$-Systems, die für Naphthalin verboten ist. Die Konturanalyse ermöglichte eine Abschätzung der Änderungen der Rotationskonstanten im angeregten Zustand, wonach 2-FN auch ein planarer, asymmetrischer Rotator mit $\kappa = -0,84$ bleibt. Weiterhin wurde ein Hybridcharakter mit 80 % *b*-Typ- und 20 % *a*-Typ-Anteil bestimmt, aus dem ein Winkel von 63° zwischen dem elektronischen Übergangsmoment und der Längsachse resultiert. Für die substituierten Naphthaline 2-Hydroxy- und 2-Aminonaphthalin wurden ähnliche Winkel bestimmt. Im Vergleich mit Naphthalin zeigen diese Ergebnisse, dass die Substitution an der 2-Position eine starke Änderung in der Orientierung des Übergangsmoments bewirkt.

Auch für die 1-substituierten Naphthaline analysierten Hollas und Thakur die Bandenkonturen der ersten elektronischen Singulettübergänge [83]. Sie bestimmten unter anderem die Änderungen der 1-FN-Rotationskonstanten im elektronisch angeregten Zustand. Wie 2-FN bleibt danach auch 1-FN planar bei nur geringer Änderung der Asymmetrie. Der Hybridbandencharakter wurde zu 70 % als *a*-Typ und zu 30 % als *b*-Typ gemessen, entsprechend einem Winkel von 33° zur Längsachse für das elektronische Übergangsmoment. Für die anderen 1-substituierten Naphthaline wurden vergleichbare Winkel bestimmt. Der Vergleich mit Naphthalin zeigt für diese Fälle, dass die Substitution an der 1-Position eine wesentlich schwächere Änderung der Orientierung des Übergangsmoments bewirkt.

Singh und Thakur [84] haben mittels Bandenkonturanalyse die schwingungslosen elektronischen $S_1 \leftarrow S_0$-Übergänge von 1- und 2-Chlornaphthalin (1-ClN, 2-ClN) untersucht. Für beide Isomere wurden Werte für die Änderungen der Rotationskonstanten im S_1-Zustand ermittelt. Während für 2-ClN der Hybridcharakter der Bande zu 60 % *b*-Typ und 40 % *a*-Typ bestimmt werden konnte, ließen sich für 1-ClN keine konsistenten Werte finden. Der Störeffekt der Chlorsubstitution auf das elektronische Übergangsmoment von Naphthalin scheint sich danach deutlich von dem anderer Naphthalinderivate zu unterscheiden.

Zur Aufklärung der Unsicherheit in den Vorzeichen der Orientierungen der elektronischen Übergangsmomente, die sich experimentell durch Intensitätsbetrachtungen nicht bestimmen lassen, haben Singh und Thakur [85] Molekülorbital-Berechnungen durchgeführt und mit den ge-

messenen Daten verglichen. Danach sind für die 1- und 2-substituierten Naphthaline die physikalisch sinnvolleren Orientierungen diejenigen mit den negativen Winkeln.

Majewski, Plusquellic und Pratt [86] haben mit einem frequenzverdoppeltem Farbstoff-Ringlaser am Düsenstrahl ein vollständig rotationsaufgelöstes Fluoreszenz-Anregungsspektrum der 0_0^0-Bande des $S_1 \leftarrow S_0$-Übergangs von 1-FN aufgenommen. Etwa 4000 Rotationslinien konnten detektiert und durch Vergleich mit dem Modell des starren asymmetrischen Rotators identifiziert werden. Zentrifugalaufweitungseffekte waren für Werte bis 25 für J und K nicht messbar. Für die Rotationskonstanten des Grundzustands ergab sich eine gute Übereinstimmung mit den Mikrowellendaten von Karlsson [81]. Die Änderung der Konstanten in S_1 konnte infolge der höheren spektralen Auflösung mit wesentlich größerer Genauigkeit bestimmt werden als dies in der Bandenkonturanalyse von Hollas und Thakur möglich war. Der Hybridbandencharakter wurde zu 75 % *a*-Typ und 25 % B-Typ gemessen, woraus ein Winkel von 30° zwischen der Längsachse und dem Übergangsmoment für $S_1 \leftarrow S_0$ folgt.

Ein laserinduziertes Fluoreszenzspektrum von 1-Cyanonaphthalin wurde von Berden, Meerts und Kreiner [87] mittels Mikrowellen-UV-Doppelresonanztechnik gemessen. Durch die Doppelresonanz konnte eine präzise Bestimmung der Rotationskonstanten und des Bandenursprungs des Moleküls erfolgen. Die verwendete Technik ist besonders dann aussichtsreich, wenn das Rotationsspektrum eine hohe Liniendichte besitzt oder die Linienbreiten, z. B. durch kurze natürliche Lebensdauern, stark zunehmen.

4.2 Experimentelle Details

Das Hauptziel der vorliegenden Untersuchungen an 1-FN bestand in der Messung und Auswertung des Starkeffekts am Rotationsspektrum der schwingungslosen 0_0^0-Bande des $S_1 \leftarrow S_0$-Übergangs ($A^1A' \leftarrow X^1A'$) bei einer Wellenlänge von 313,8 nm. Der in Kap. 3 beschriebene experimentelle Aufbau war an diese Bedingungen anzupassen. Nachfolgend werden die dazu durchgeführten Abstimmungen beschrieben. Weitere Einzelheiten hierzu können der Arbeit von Rosenow [88] entnommen werden.

4.2.1 Anpassung des Lasersystems

Das in Abschnitt 3.1 vorgestellte Lasersystem war für 1-FN auf 313,8 nm abzustimmen. Hierfür konnte die intensivste Pumplinie des Ar^+-Lasers bei 514,5 nm verwendet werden. Als Pumplichtquelle wurde zunächst ein Laser des Herstellers Spectra Physics, Modell 2030, verwendet. Im Laufe der Untersuchungen wurde ein Wechsel notwendig und ein Gerät von Coherent, Modell Innova 20, kam für die restlichen Messungen zum Einsatz. Beide Typen ließen sich mit einer Pumpleistung von etwa 6 Watt auf dem 514,5 nm-Übergang im Dauereinsatz betreiben.

Als Farbstofflaser wurde – wie bei allen Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit – der cw-Ringlaser CR 699 der Firma Coherent eingesetzt. Zur Erzeugung der Fundamentalen bei 627,6 nm wurde er mit dem für den Farbstoff DCM optimierten Laserspiegelsatz ausgerüstet, jedoch mit Rhodamin B betrieben. Dieser Farbstoff ist für den erforderlichen Wellenlängenbereich alternativ zu DCM verwendbar, weist aber eine deutlich bessere Löslichkeit in Ethylenglykol auf.

Mit Rhodamin B wurden bei 627,6 nm typische Ausgangsleistungen zwischen 700 und 900 mW im „single-mode“-Betrieb des Farbstofflasers erreicht.

Zur Erzeugung der Frequenzmarken wurden das 40- und das 160-MHz-Fabry-Perot-Interferometer verwendet. Für die ausgewählte Wellenlänge weisen die Spiegel beider Interferometer eine hohe Reflektivität auf. Während das 160-MHz-FPI eher für die Aufnahme größerer Spektralbereiche ausgelegt ist, ist das 40-MHz-FPI mit seinen geringen Markenabständen und der schwachen Drift optimiert für die Starkeffektmessungen an kleineren Spektrenabschnitten.

Die Frequenzverdopplung der Laserstrahlung im externen Ringresonator zur Anregung des $S_1 \leftarrow S_0$-Übergangs wurde mit dem $LiIO_3$-Kristall realisiert. Bei 313,8 nm konnte eine UV-Spitzenleistung von über 12 mW erreicht werden, im Dauerbetrieb wurden typische Leistungen zwischen 6 und 8 mW erzielt.

4.2.2 Anpassung von Strahlführung und Molekülstrahlapparatur

Zum Blocken der Fundamentalen hinter dem Auskoppler des UV-Rings kam ein UG5-Filter von Schott mit 99 % UV-Transmission und 1 % Transmission für die Grundwellenlänge zum Einsatz. Zur Strahlumlenkung wurden drei für 337 nm optimierte dielektrische 90°-Umlenkspiegel verwendet, die bei 313,8 nm noch eine akzeptable Transmission aufweisen.

Für den Molekülstrahl erwies sich eine Trägergaszumischung von 450 hPa Argon bei einer moderaten Heizung des flüssigen 1-FN-Vorrats auf 50 °C als geeignet. Die Düsenspitze wurde auf einer Temperatur von 70 °C gehalten, um einem Verkleben der Öffnung entgegenzuwirken.

4.2.3 Anpassung für Feldmessungen

Zur Durchführung von Starkeffektmessungen wurden beide in Abschnitt 3.3.4 beschriebenen Elektrodenpaare verwendet. In der ersten Messphase kamen die kleinen Edelstahlelektroden in einem Abstand von 5 mm zum Einsatz. In der zweiten Phase sollte das an den Platten erzeugte Streulicht durch Abstandsvergrößerung reduziert werden. Dies war bei Benutzung der kleinen Elektroden nicht mehr möglich, ohne die Feldhomogenität zu beeinflussen. Es wurde daher das größere Plattenpaar mit einem 15 mm dicken Teflondistanzring für die weiteren Feldmessungen benutzt. Mit dieser Konfiguration konnten Messungen bis 6 kV/cm durchgeführt werden.

Die genaue Messung des Plattenabstands erfolgte für die kleinen Elektroden über eine Feldeichung an NO_2, wie in Abschnitt 3.3.4 beschrieben. Für das große Plattenpaar mit 15 mm Abstand war diese Eichung wegen der erforderlichen hohen Feldstärken nicht möglich. In dem Fall wurde direkt die angegebene Dicke des Distanzrings verwendet.

4.2.4 Anpassung des Detektionssystems

Die Fluoreszenzmessung erfolgte in der ersten Messphase mit dem peltiergekühlten Photomultiplier RCA C31034, in der zweiten Phase mit dem nur im UV empfindlichen und daher ohne Kühlung betriebenen Typ RCA C31000. Als Beschleunigungsspannung wurden jeweils 2 kV angelegt. Zur Streulichtunterdrückung auf der Laserwellenlänge kam ein WG 335-Filter von

Schott mit 5 mm Dicke vor der Photokathode zum Einsatz. Als Integrationskonstante für jeden Messwert wurde eine Zeitintervall von 200 ms an der Photonenzählanlage eingestellt.

Zu jedem Fluoreszenzwert wurden weitere Signale in den Messrechner eingelesen: die Absolutfrequenz der fundamentalen Laserwellenlänge aus dem Wavemeter, die Transmissionssignale der beiden FPI, die UV-Leistung und die Transmission der Iodzelle. Eine Zusammenstellung der experimentellen Daten und Parameter zu den 1-FN-Messungen gibt Tab. 4.1.

Lasersystem	Pumplaserleistung / W	6
	Farbstoff	Rhodamin B
	Grundwelle / nm	627,6
	Leistung in der Grundwelle / mW	700 … 900
	Verdopplerkristall	$LiIO_3$
	Oberwelle / nm	313,8
	Leistung in der Oberwelle / mW	6 … 8
Molekülstrahl	Trägergas	Argon
	Trägergasdruck / hPa	450
	Ofentemperatur / °C	50
	Düsentemperatur / °C	70
	Düsendurchmesser / µm	70
Elektrisches Feld	Elektrodendurchmesser / mm	10 bzw. 50
	Elektrodenabstand / mm	5 bzw. 15
	Feldstärke / (kV/cm)	0 … 6
Nachweissystem	Photomultiplier	RCA C31034 bzw. RCA C31000M
	Streulichtfilter	Schott WG 335 (5 mm)
	Photonenzählanlage	Ortec
	PC-Eingangskanäle	Integrierte Fluoreszenz
		FPI-Transmissionen (40/160 MHz)
		Absolutfrequenz (Wavemeter)
		Iod-Transmission
		UV-Leistung

Tab. 4.1: *Experimentelle Daten und Parameter für die Messungen an 1-FN.*

4.3 Rotationsspektrum der $S_1 \leftarrow S_0(0_0^0)$ -Bande

4.3.1 Spektrenaufnahme

Mit der Abstimmung der Apparatur wurde die Messung einzelner Rotationslinien der 0_0^0-Bande bei 31866 cm^{-1} möglich. Als typische experimentelle Linienbreite wurde mit 13 MHz (FWHM) ein Wert gemessen, der um eine Größenordnung über der UV-Laserbandbreite lag. Zur präzisen Abtastung der Linienprofile wurde eine Laserfrequenzschrittweite von 1 MHz für die Fundamentale gewählt, entsprechend 6 bis 7 Messpunkten für die Aufnahme einer Linienbreite.

Das gemessene Linienprofil ist eine Faltung aus dem Lorentzprofil der natürlichen Linienbreite mit dem Apparate- und dem Laserprofil. Die natürliche Lebensdauer des angeregten Zustands beträgt 110 ns [89], entsprechend einer natürlichen Linienbreite von 1 bis 2 MHz. Als UV-Laserbandbreite können 2 MHz angesetzt werden, so dass die gemessene Linienbreite fast ausschließlich durch das Apparateprofil erzeugt wird. Der wesentliche Verbreiterungsmechanismus der Apparatur ist die verbleibende Geschwindigkeitsverteilung im Düsenstrahl in Richtung des Lasers, die den Messlinien ein gaußförmiges Profil aufprägt.

Nach Aufnahme erster Signale und deren Optimierung sollte zunächst ein rotationsaufgelöstes Übersichtsspektrum der Bande aufgenommen werden und dieses mit einem aus bekannten Bandenparametern simulierten Spektrum verglichen werden. Daraus sollte eine Identifizierung der Rotationsübergänge zur Auswahl geeigneter Linien für Starkeffektmessungen erfolgen.

Zur Messung des Übersichtsspektrums wurden insgesamt 25 Einzelspektren mit jeweils 1024 Messpunkten, entsprechend einem Spektralbereich von 2 GHz, mit kleinem Überlapp aufgenommen. Für die Erzeugung eines zusammenhängenden Gesamtspektrums wurden folgende Bearbeitungsschritte an allen Einzelspektren ausgeführt:

1. Abzug eines konstanten Dunkelsignals von allen Messwerten
2. Glättung durch Faltung mit einem Gaußprofil der halben gemessenen Linienbreite
3. Normierung auf die eingestrahlte UV-Laserleistung
4. Linearisierung der Frequenzskalen durch die 160-MHz-FPI-Marken
5. Zusammensetzung der einzelnen Spektren anhand der Überlappbereiche

Das Resultat ist in der oberen Spur von Abb. 4.1 zu sehen, in der das Übersichtsspektrum in der Umgebung des Bandenursprungs von -20 bis +20 GHz dargestellt ist. Einen Ausschnitt, in dem die quasi vollständige Auflösung der Rotationsstruktur der Bande erkennbar ist, zeigt der obere Teil von Abb. 4.2. Im unteren Diagramm ist eine weitere Vergrößerung dargestellt, in der die einzelnen Messpunkte sichtbar werden und die Abtastung der Linienprofile zu erkennen ist.

4.3.2 Spektrensimulation und -vergleich

Die zur Simulation des gemessenen Rotationsspektrums verwendeten 1-FN-Moleküldaten sind in Tab. 4.2 zusammengestellt. Abbildung 4.3 zeigt die Geometrie des Kerngerüsts im schwingungslosen elektronischen Grundzustand, zusammen mit den Hauptträgheitsachsen und dem elektronischen Übergangsmoment. Die Geometriedaten und die Hauptachsenorientierung wurden aus [90] bzw. [81] entnommen, die Orientierung des Übergangsmoments aus [86].

Mit Hilfe der Daten aus Tab. 4.2 und des Programms ASYROT-PC [6, 91] wurde eine Liste von Übergangsfrequenzen und -intensitäten auf der Basis des starren asymmetrischen Rotators mit einem vorgegebenen Maximalwert von $J_{\max} = 15$ berechnet. Das Programm berücksichtigt auch kernstatistische Gewichte, die als Faktoren in die Übergangsintensitäten eingehen und für alle vier möglichen Kombinationen der Paritäten von K_A und K_C im unteren Zustand angegeben

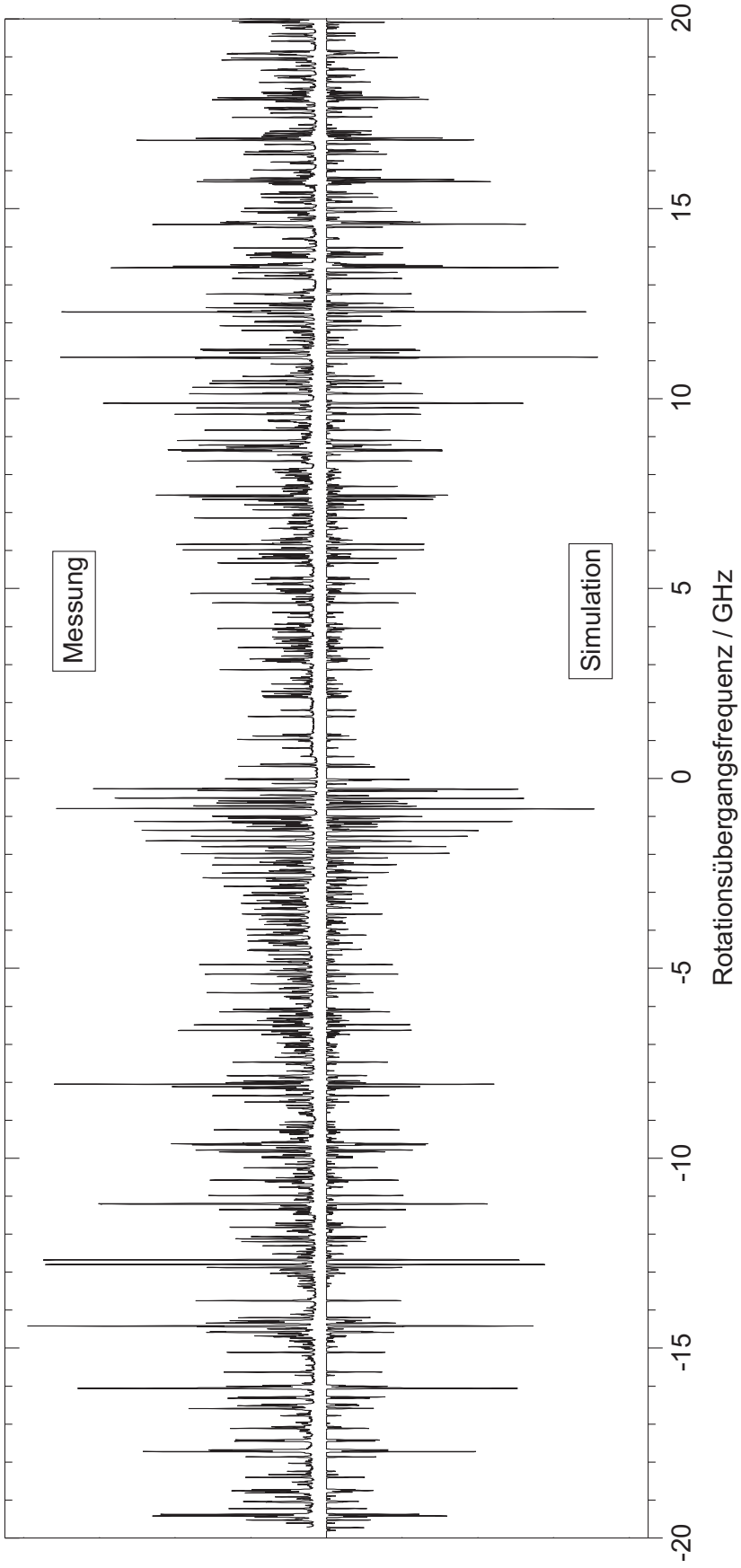


Abb. 4.1: *Zentraler Bereich der 0_0^0 - Bande des $S_1 \leftarrow S_0$ - Übergangs von 1-FN. Oben: Gemessenes Spektrum; unten: Simulation mit Bandenparametern aus [86] für eine Rotationstemperatur von 3 K. Der Nullpunkt der Frequenzskala markiert den Bandenursprung bei 31866,508 cm^{-1} .*

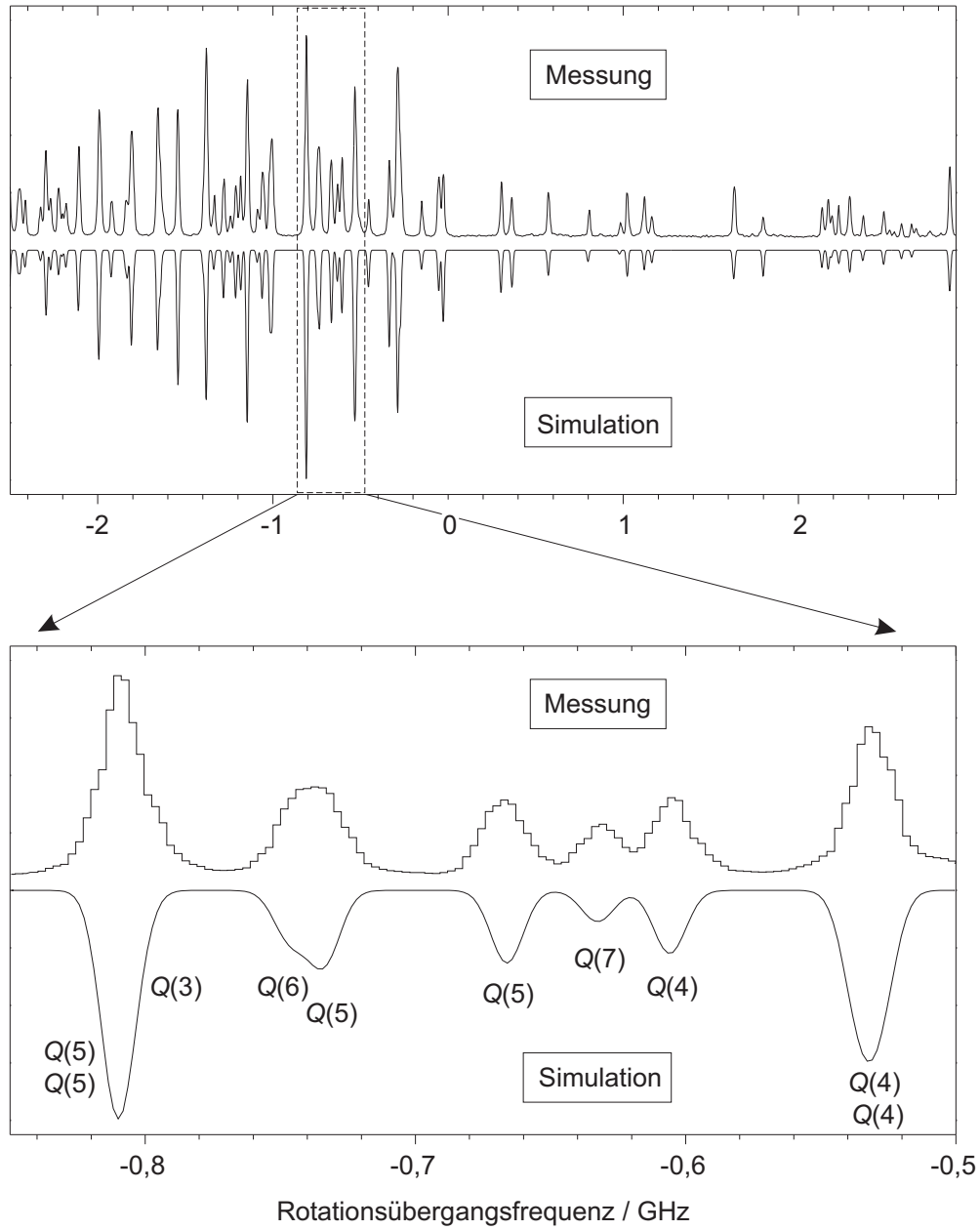


Abb. 4.2: *Oben: Ausschnitt aus dem Übersichtsspektrum der 0_0^0 - Bande ($S_1 \leftarrow S_0$) von 1-FN im Bereich des Bandenursprungs von 31866,508 cm^{-1} (Nullwert der Frequenzskala) mit entsprechender Spektrensimulation. Unten: Weitere Vergrößerung mit Darstellung der einzelnen Messpunkte und Bezeichnung der J-Übergänge.*

$X\ ^1A'$	Rotationskonstanten / MHz [81]	A''	1920,5617(8)
		B''	1122,2318(10)
		C''	708,4778(4)
	Asymmetrieparameter	κ"	-0,317
	Trägheitsdefekt / uÅ^2	Δ	-0,174
$A\ ^1A'$	Rotationskonstanten / MHz [86]	ΔA	-29,1(1)
		ΔB	-20,1(1)
		ΔC	-11,9(1)
	Asymmetrieparameter	$\Delta\kappa$	-0,004
	Trägheitsdefekt / uÅ^2	Δ	-0,250
	Bandenursprung / cm^{-1} [86]	ν_0	31866,508(2)
	Bandentyp [86]		75 % *a*-Typ, 25 % *b*-Typ
	Lebensdauer / ns [89]	τ	110

Tab. 4.2: *Moleküldaten von 1-FN für die 0_0^0-Bande des ersten elektronischen Singulettübergangs.*

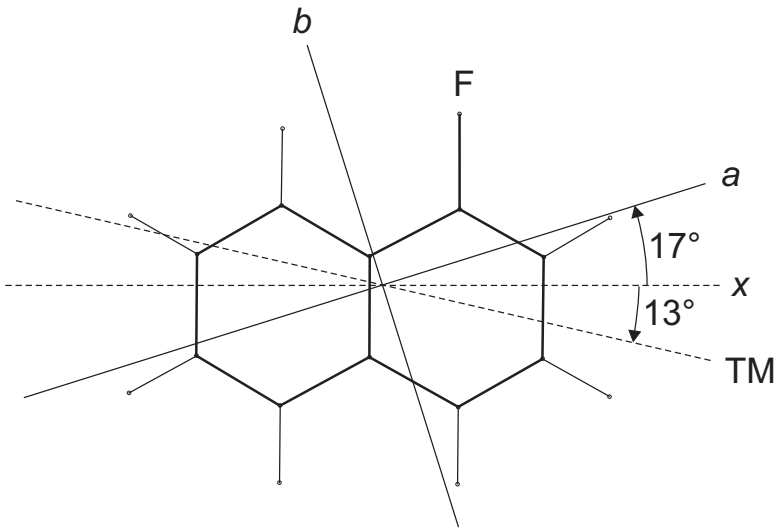


Abb. 4.3: *Kerngerüst des 1-FN-Moleküls im Grundzustand. Zusätzlich eingezeichnet sind die Hauptträgheitsachsen a und b sowie die Orientierungen des elektronischen Übergangsmoments TM und der Naphthalin-Längsachse x.*

werden können. Da 1-FN aufgrund der C_s-Symmetrie keine Kernstatistik aufweist (siehe Abschnitt 2.2.4), wurden alle Gewichte einheitlich gesetzt. Weiterhin sind ASYROT-PC der Bandentyp bzw. das Verhältnis der Bandentypen bei Hybridbanden sowie eine Rotationstemperatur zu übergeben. Letztere ist für die Bandensimulation die einzige unbekannte Größe. Sie kann durch Variation und Vergleich mit den gemessenen Intensitäten abgeschätzt werden, unter der Voraussetzung, dass die Energietransferprozesse bei der Expansion des Düsenstrahls auch zu einer hinreichend thermischen Besetzung der Rotationsniveaus führen.

Zur Erzeugung der endgültigen Spektrensimulation für den Vergleich mit der Messung wurde das mit ASYROT-PC berechnete Spektrum mit einem Gaußprofil der mittleren gemessenen Profilbreite gefaltet. Simulationen mit verschiedenen Rotationstemperaturen ergaben, dass für $T_{\mathrm{rot}} \approx 3$ K die beste Übereinstimmung mit den Intensitäten der gemessenen Bande besteht. Die jeweils unteren Spuren in den Abbildungen 4.1 und 4.2 zeigen die entsprechenden Ausschnitte aus dem simulierten Spektrum mit den Daten aus Tab. 4.2 und dieser Rotationstemperatur.

Die Gegenüberstellung liefert generell eine gute Übereinstimmung der Spektren. Insbesondere lässt der Vergleich im oberen Teil von Abb. 4.2 erkennen, dass in diesem Spektralbereich eine weitgehend eindeutige Zuordnung zwischen den Linien möglich ist und damit die Rotationsübergänge identifizierbar sind. Lediglich beim Vergleich der Linienintensitäten sind an einigen Stellen deutliche Unterschiede zwischen Messung und Simulation erkennbar. Hierfür könnten Abweichungen von der thermischen Besetzung der Rotationsniveaus im Grundzustand verantwortlich sein. Bei der Behandlung von 2-FN in Abschnitt 5.3.3 wird diese Problematik detaillierter untersucht. Auf die für 1-FN angestrebten Starkeffektmessungen zur Dipolmomentbestimmung haben die Intensitätsabweichungen jedoch keine besondere Auswirkung und wurden toleriert.

4.4 Starkspektren

4.4.1 Linienauswahl für Feldmessungen

Im letzten Abschnitt erwies sich das Spektrum der ausgewählten 1-FN-Bande als typisch für das eines ungestörten, starren und asymmetrischen Rotators. Es konnte damit erwartet werden, dass sich der Starkeffekt auf die Rotationslinien der Bande prinzipiell so auswirken wird wie in Abschnitt 2.5 beschrieben. Nachfolgend kam es darauf an, geeignete Linien auszuwählen, für die sich im elektrischen Feld die Verschiebung einzelner Starkkomponenten detektieren und auswerten lässt. Eine für diesen Zweck „ideale“ Rotationslinie erfüllt die folgenden Anforderungen:

- Hohe Intensität, so dass die einzelnen Komponenten nach der Aufspaltung noch mit akzeptablem Signal-Rausch-Verhältnis messbar sind
- Niedriger Gesamtdrehimpuls, so dass die Niveauaufspaltung groß wird und die Anzahl der Starkkomponenten klein bleibt
- Spektral freie Linienumgebung, so dass keine Interferenzen mit anderen Übergängen auftreten

Die beiden ersten der geforderten Eigenschaften sind nicht unabhängig voneinander, sondern treten im Überschalldüsenstrahl durch die starke Rotationskühlung stets zusammen auf. Allerdings bewirkt der $(2J''+1)$-Entartungsterm im Ausdruck für die Intensität in (2.46) bei typischen Rotationstemperaturen von einigen Kelvin eine Verlagerung des Intensitätsmaximums zu Werten im Bereich von $J'' \approx 5$. Die dritte geforderte Eigenschaft bedeutet eine drastische Einschränkung in der Linienauswahl, wie das dichte 1-FN-Übersichtsspektrum aus Abb. 4.1 bereits anzeigt. Die hohe Liniendichte ist eine Folge der Asymmetrieaufspaltung und des Hybridbandencharakters, verbunden mit den relativ kleinen Änderungen der 1-FN-Rotationskonstanten von nur 1 bis 2 % infolge der elektronischen Anregung. Wie stark daduch die spektrale Dichte beeinflusst wird, zeigt sich im Vergleich mit der in Kap. 6 untersuchten Bande des symmetrischen Rotators Benzol. In dessen Spektrum kann nur ein Viertel der Übergänge auftreten, und die deutlich größeren Relativänderungen in den Rotationskonstanten bewirken mit über 300 GHz eine mehrfach größere spektrale Ausdehnung der Bande (vgl. Abb. 6.11).

Der einzig verbleibende Spektralbereich, der sowohl eine geringe Liniendichte als auch Rotationsübergänge mit kleinen J-Werten aufweist, ist die in Abb. 4.4 dargestellte Region zwischen 0 und 2,5 GHz. In dieser Übergangszone zwischen auslaufendem Q- und beginnendem R-Zweig nahe dem Bandenursprung liegen hauptsächlich Linien vom Typ $J_{K_A K_C \pm 1} \leftarrow J_{K_A K_C}$ mit nahezu identischen Niveauenergien in beiden elektronischen Zuständen. Selektiert für die Starkeffektmessungen wurden schließlich die sechs dunkel hervorgehoben Übergänge[1].

Als polares und asymmetrisches Molekül sollte 1-FN – zumindest für kleine elektrische Feldstärken – einen quadratischen Starkeffekt gemäß Abschnitt 2.5.2 zeigen. Die Auswirkung auf eine Linie ist dann durch die Kopplung der beiden zugehörigen Niveaus mit allen anderen Rotationsniveaus der passenden Symmetrie im jeweiligen Zustand bestimmt. Werden für 1-FN zwei permanente Dipolmomentkomponenten μ_a und μ_b in der Molekülebene angenommen und Polarisierbarkeitseffekte vernachlässigt, dann folgt für die Änderung der Energie des Rotationszustands r im elektrischen Feld der Stärke E_z gemäß (2.82)

$$\Delta W^{(2)}(r) = E_z^2 \left(\mu_a^2 \sum_{r' \neq r} \frac{|\langle r|S_{za}|r'\rangle|^2}{W_r - W_{r'}} + \mu_b^2 \sum_{r' \neq r} \frac{|\langle r|S_{zb}|r'\rangle|^2}{W_r - W_{r'}} \right) . \tag{4.1}$$

Jede Dipolmomentkomponente liefert somit einen Beitrag zum Starkeffekt des Niveaus. Es koppeln nun genau die Rotationsniveaus r', für welche die Matrixelemente $\langle r|S_{zq}|r'\rangle$ nicht verschwinden. Als J-Auswahlregel ergibt sich $J' = J, J \pm 1$, da die Elemente S_{zq} der Richtungscosinusmatrix nur für $\Delta J = 0, \pm 1$ von Null verschieden sind. Die erlaubten Werte für K'_A und K'_C können mit Hilfe der Tabellen 2.17 und 2.18 ermittelt werden. Zusammen mit den Dipolmomentkomponenten μ_q ergeben sich daraus die in Tab. 2.22 aufgeführten erlaubten Kombinationen. Damit koppelt das Niveau $J_{K_A K_C}$ durch den quadratischen Starkeffekt über μ_a mit allen Niveaus $J'_{K_A K_C \pm 1}$ und über μ_b mit allen Niveaus $J'_{K_A \pm 1 K_C \pm 1}$[2].

[1] Die linke $Q(2)$-Linie wurde wegen der Überlappung ursprünglich nicht berücksichtigt. In den Feldmessungen zeigte sich jedoch eine sehr starke Verschiebung einer ihrer Komponenten, so dass sie nachträglich mit aufgenommen wurde.

[2] Nach der Paritätsregel sind genau genommen K_A durch $K_A + 2n$ und K_C durch $K_C + 2n$ ($n = 0, 1, \ldots$) zu ersetzen. Diese Kopplungen sind jedoch von höherer Ordnung und können hier vernachlässigt werden.

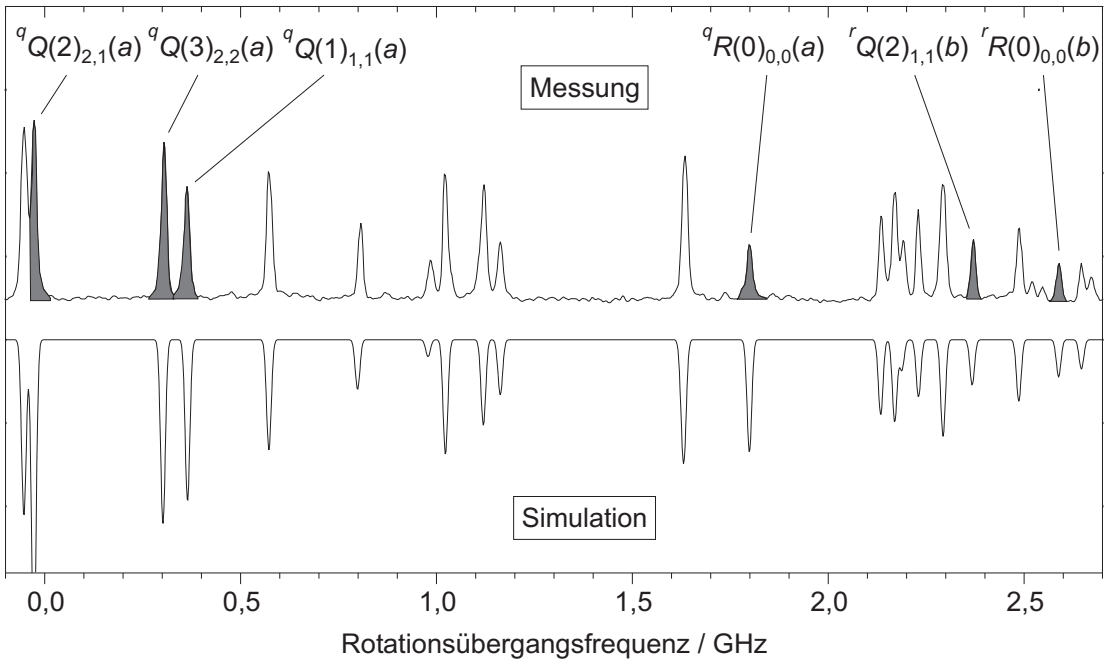


Abb. 4.4: *Ausschnitt aus dem 1-FN-Spektrum nahe dem Bandenursprung (0 GHz $\widehat{=}$ 31866,508 cm^{-1}). Die für die Starkeffektuntersuchungen zur Bestimmung der Dipolmomente ausgewählten Linien sind dunkel markiert, (a) bzw. (b) kennzeichnen den Übergangstyp.*

Zur Veranschaulichung der Kopplungen für die Niveaus der ausgewählten Übergänge ist in Abb. 4.5 das Termschema aller Grundzustandsniveaus mit $J \leq 4$ und $K_A \leq 3$ dargestellt. Für jedes zu messende Niveau sind die Kopplungen über μ_a und μ_b eingetragen. Im elektronisch angeregten S_1-Zustand ergibt sich aufgrund der nur um 1 bis 2 % abweichenden Rotationskonstanten eine qualitativ gleiche Niveauanordnung.

Gleichung (4.1) zeigt, dass beim quadratischen Starkeffekt die jeweiligen Kopplungsstärken umgekehrt proportional zum feldfreien Abstand der beiden Energieniveaus sind und die Kopplung immer eine Abstoßung der Niveaus bewirkt. Wenn aber der Niveauabstand klein wird oder gar Entartungen auftreten, bricht die Näherung wegen des kleinen Nenners zusammen. Der Starkeffekt zweiter Ordnung geht in solchen Fällen in einen *linearen Starkeffekt* über und die Änderung der Niveauenergie wird proportional zur Feldstärke. Das Termschema macht deutlich, dass dieser Fall für die Asymmetrieaufspaltung der Niveaus $J_{K_A K_C}$ und $J_{K_A K_C \pm 1}$, die durch μ_a gekoppelt werden, mit zunehmenden Werten für J und K_A eintritt und alle sechs selektierten Linien mehr oder weniger stark davon betroffen sind. Der Effekt wirkt sich für eine Linie verstärkt aus, falls er bei beiden Niveaus, wie im Falle der $^qQ(2)_{2,1}$-Linie, auftritt. Zur Übersicht sind in Tab. 4.3 für jeden Übergang in beiden Zuständen die am stärksten koppelnden Niveaus mit den zugehörigen Energiedifferenzen aufgeführt.

4.4.2 Messungen im elektrischen Feld

Bei ersten Feldmessungen zeigte sich, dass bereits kleine Feldstärken von wenigen kV/cm die Strukturen der Bande auflösen und zur Vermischung der Starkkomponenten führen. Zur ih-

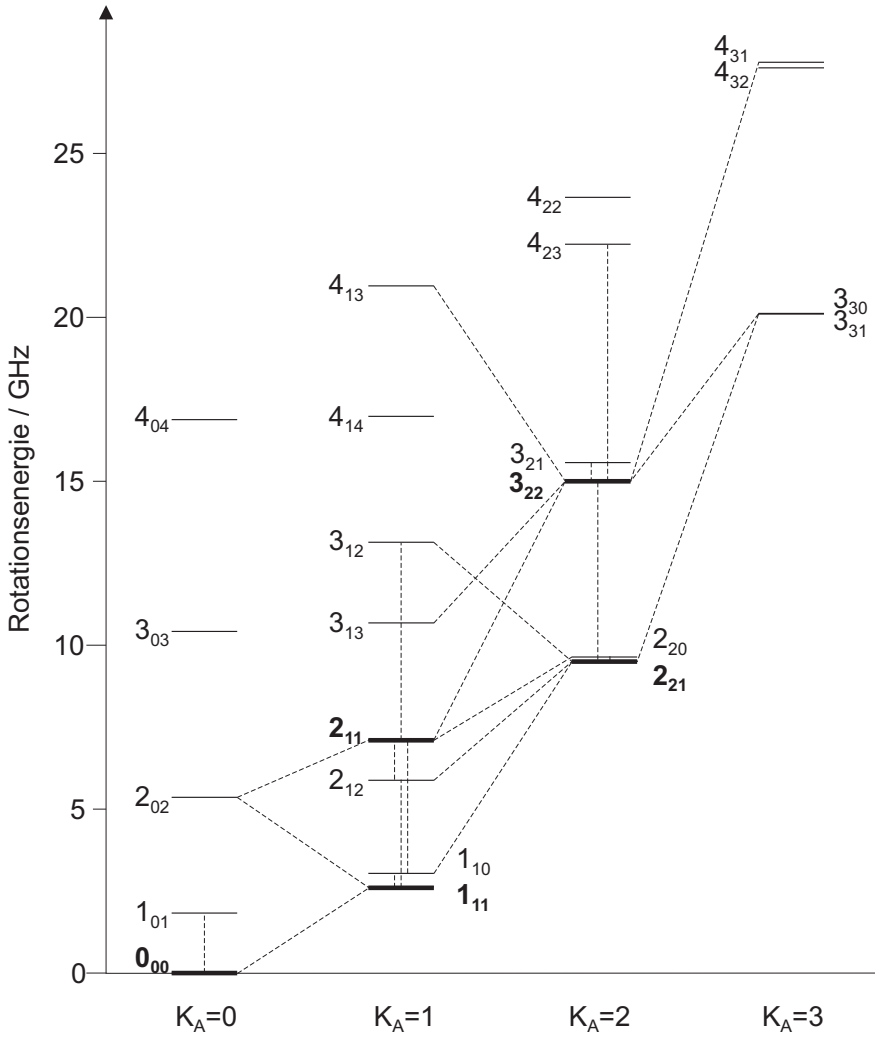


Abb. 4.5: *1-FN-Termschema aller Rotationszustände mit $J \leq 4$ und $K_A \leq 3$ im Grundzustand. Hervorgehoben sind die Niveaus der Linien, an denen Starkeffektmessungen durchgeführt wurden. Für diese sind zusätzlich die Kopplungen über μ_a ($\Delta K_A = 0$) und μ_b ($\Delta K_A = \pm 1$) eingetragen.*

	$A\,^1A'$			$X\,^1A'$		
Übergang	Zustand	Kopplung	ΔE / MHz	Zustand	Kopplung	ΔE / MHz
${}^qQ(2)_{2,1}(a)$	2_{20}	2_{21} (μ_a)	-120	2_{21}	2_{20} (μ_a)	+124
${}^qQ(3)_{2,2}(a)$	3_{21}	3_{22} (μ_a)	-546	3_{22}	3_{21} (μ_a)	+561
${}^qQ(1)_{1,1}(a)$	1_{10}	1_{11} (μ_a)	-406	1_{11}	1_{10} (μ_a)	+414
${}^qR(0)_{0,0}(a)$	1_{01}	1_{10} (μ_b)	1195	0_{00}	1_{01} (μ_a)	+1831
${}^rQ(2)_{1,1}(b)$	2_{20}	2_{21} (μ_a)	-120	2_{11}	2_{12} (μ_a)	-1241
${}^rR(0)_{0,0}(b)$	1_{11}	1_{10} (μ_a)	406	0_{00}	1_{01} (μ_a)	+1831

Tab. 4.3: *Liste aller für die Feldmessungen ausgewählten Rotationsübergänge mit den am stärksten koppelnden Niveaus und ihren Abständen.*

rer Identifizierung und zur Beobachtung ihrer Verschiebungen war daher auf ein entsprechend kleines Feldstärkeinkrement innerhalb einer Messreihe zu achten. Weitere Testmessungen ergaben, dass die Starkverschiebungen hauptsächlich zu größeren Übergangsfrequenzen hin erfolgen. Dies hatte Konsequenzen für die Auswahl der Referenzlinie, die zu jeder Starkeffektmessung als feldfreie Bezugslinie zur Bestimmung der Linienverschiebungen mit aufzunehmen war. Die Referenzlinie wurde so gewählt, dass sie bei der Durchstimmung zu höheren Laserfrequenzen hin vor den Messlinien erfasst und erst dann das elektrische Feld angelegt wurde.

Die Anzahl der im Feld auftretenden Starkkomponenten kann experimentell durch Vorgabe der Polarisation der UV-Laserstrahlung kontrolliert werden (siehe Abschnitt 2.5.5). Von den sechs selektierten Übergängen wurde für die vier *Q*-Linien π-Polarisation zur Reduzierung der Anzahl der Feldkomponenten auf Übergänge mit $\Delta M = 0$ gewählt. Für die beiden *R*-Linien wurde dagegen 45°-Polarisation eingestellt, da hier lediglich die *M*-Übergänge $0 \leftarrow 0$ und $1 \leftarrow 0$ auftreten können.

Aus den Erkenntnissen der Testmessungen resultierte folgender Ablauf für die Starkeffektmessungen an einer einzelnen Rotationslinie bzw. einem Satz spektral benachbarter Übergänge:

1. Auswahl einer Referenzlinie mit einer Übergangsfrequenz, die etwas kleiner als diejenige der Messlinie(n) ist
2. Einstellung des Polarisationsfilters
3. Grobe Einstellung des Lasersystems auf die Übergangsfrequenz
4. Genaue Einstellung des Scanbereichs durch Testmessungen und Feinjustierung am Steuergerät des Lasers
5. Beginn der Messung ohne Feld, bis die Referenzlinie aufgenommen wurde
6. Anlegen des elektrischen Feldes, Einstellung der gewünschten Feldstärke und Fortsetzung der Messung bis zum Ende des Scanbereichs
7. Wiederholungen der letzten beiden Punkte mit jeweils erhöhter Feldstärke

Zur Illustration einer auf diese Weise aufgenommenen Messreihe sind in den Abbildungen 4.6 und 4.7 die Feldmessungen an den ersten drei Messlinien ${}^qQ(2)_{2,1}$, ${}^qQ(3)_{2,2}$ und ${}^qQ(1)_{1,1}$ im Feldstärkebereich von 0 bis 3,8 kV/cm dargestellt. Bei eingestellter π-Polarisation treten für die $Q(3)$-Linie drei Komponenten auf (a,b,c), für $Q(1)$ eine Komponente (d) und für die $Q(2)$-Linie zwei Komponenten, von denen hier nur diejenige mit $M = 2$ (e) berücksichtigt wurde.

Die einzelnen Messungen veranschaulichen die zunehmende Komplexität der Starkspektren mit steigender Feldstärke trotz der Einschränkung auf Übergänge mit $\Delta M = 0$ und Reduzierung auf etwa ein Drittel aller Starkkomponenten. So war eine sichere Zuordnung der gemessenen Peaks zu den Übergängen (a) bis (e) erst nach Auswertung der Linienpositionen aller Scans möglich. Die in den Abbildungen enthaltenen Identifizierungen der Komponenten anderer Linien, die bei höheren Feldern in den Messbereich eintreten, konnten erst in einer späteren Phase der Auswertung mit Hilfe von Spektrensimulationen sicher vorgenommen werden.

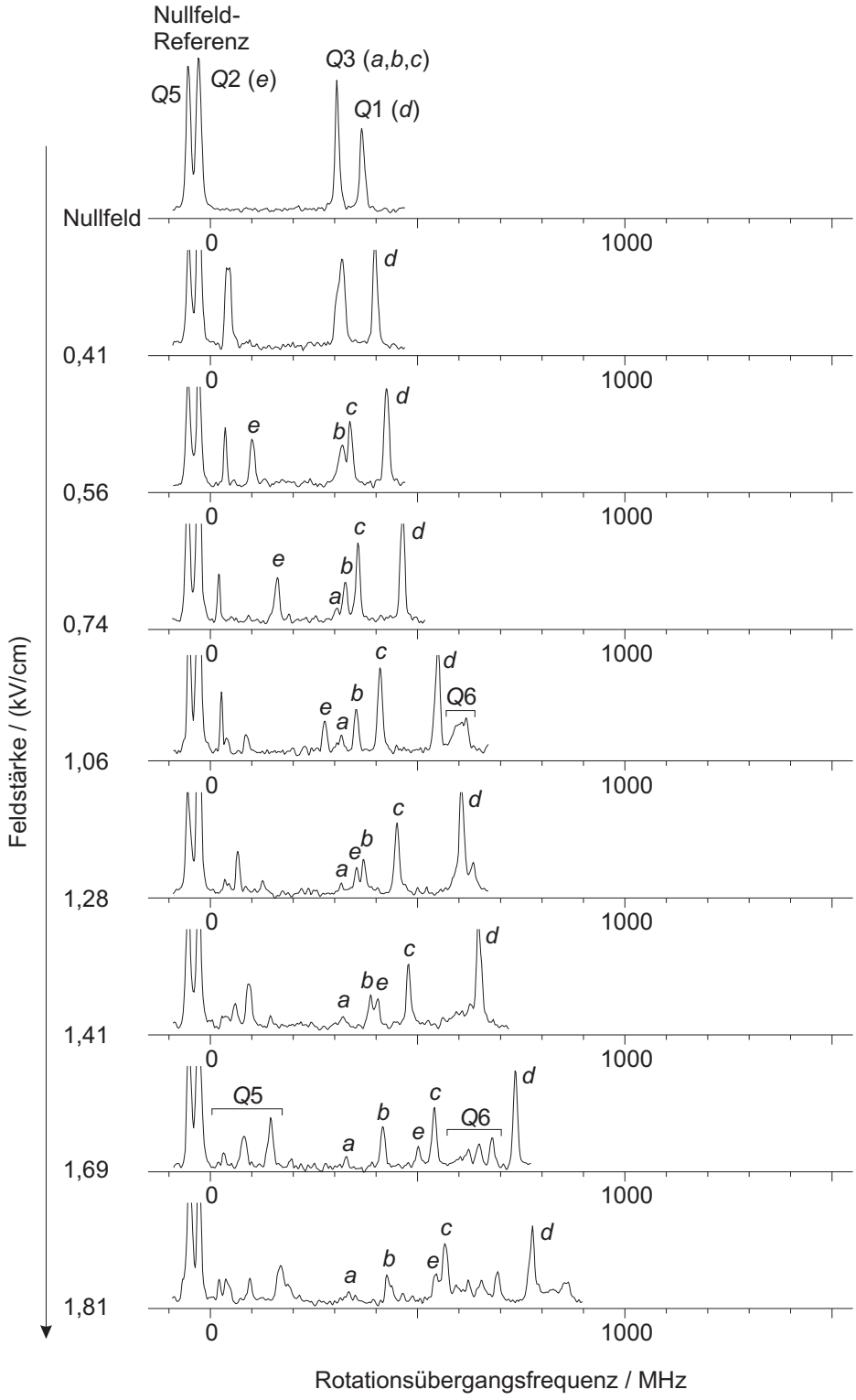


Abb. 4.6: *Erster Teil der Starkeffektmessungen mit π-polarisierter Laserstrahlung ($\Delta M = 0$) an den drei Übergängen $Q(2)$, $Q(3)$ und $Q(1)$ (0 MHz $\widehat{=}$ 31866,508 cm^{-1}, Bandenursprung). Markiert sind jeweils die in die Auswertung der Dipolmomente eingehenden Komponenten (a) bis (e) dieser Übergänge sowie ausgewählte Gruppen von Starkkomponenten, die aus benachbarten Q-Linien stammen. Zur Fortsetzung der Serie siehe Abb. 4.7.*

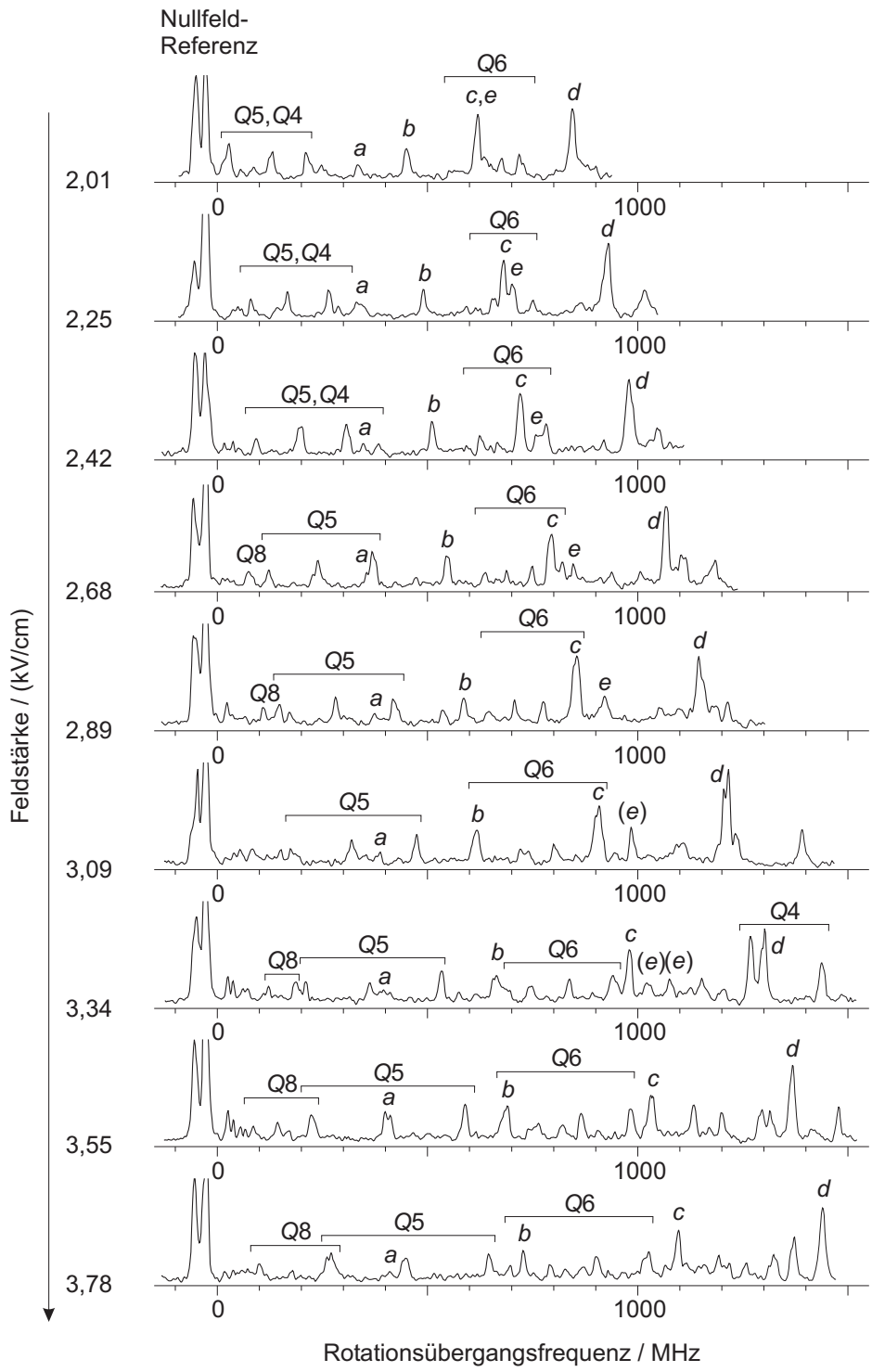


Abb. 4.7: *Fortsetzung der Serie von Starkeffektmessungen zur Aufnahme der Feldabhängigkeit der drei Messlinien $Q(2)$, $Q(3)$ und $Q(1)$ (vgl. Abb. 4.6).*

Nach Aufnahme der Starkspektren wurden diese einzeln aufgearbeitet (Linearisierung durch die FPI-Marken, Normierung auf die UV-Laserleistung) und anschließend Gaußfunktionen an die identifizierten Linienprofile der Starkkomponenten angepasst. Die so bestimmten Profilmitten wurden als experimentelle Übergangsfrequenzen übernommen, die zugehörigen Verschiebungen folgten aus den Differenzen zur feldfreien Referenzlinie. Durch anschließende graphische Darstellung der feldabhängigen Verschiebungen konnten Fehlzuordnungen als Ausreißer in der Regel gut erkannt und korrigiert werden. In den Abbildungen 4.8 und 4.9 sind die aufgearbeiteten experimentellen Daten dargestellt. Die Zuordnung der M-Übergänge wurde gemäß (2.89) derart vorgenommen, dass die Starkkomponenten mit den kleinsten gemessenen Verschiebungen den niedrigsten M-Quantenzahlen entsprechen.

Die Feldabhängigkeiten der Starkverschiebungen belegen, dass in Übereinstimmung mit den zuvor gemachten Prognosen für die Mehrzahl der Starkübergänge bereits bei relativ kleinen Feldstärken signifikante Abweichungen vom quadratischen Starkeffekt auftreten und die Störungsrechnung dadurch zusammenbricht. Stattdessen ist ein Übergang zu einer linearen Feldabhängigkeit zu beobachten. Mit diesem Befund stand fest, dass zur Beschreibung des Starkeffekts in der 1-FN-Bande die feldabhängigen Niveauenergien durch numerische Diagonalisierung der gemeinsamen Energiematrix der Hamiltonoperatoren von Rotation und Starkeffekt in beiden elektronischen Zuständen zu bestimmen waren (siehe Abschnitt 2.5.4).

4.5 Bestimmung von Dipolmomenten

Mit der Messung der Linienverschiebungen identifizierter Starkübergänge ist der experimentelle Teil zur Bestimmung der Dipolmomente abgeschlossen. Nach der Theorie in Abschnitt 2.5 sind die Niveauenergien im elektrischen Feld von den Rotationsquantenzahlen, der Feldstärke und den Dipolmomenten abhängig. Als unbekannte Größen verbleiben damit die vier Komponenten μ_a'', μ_b'', μ_a' und μ_b'. Es muss hierfür einen Wertesatz geben, mit dem eine bestmögliche Übereinstimmung zwischen den theoretischen und den gemessenen Verschiebungen der Starkkomponenten erzielt wird. Sind die verbleibenden Abweichungen einheitlich klein und nur statistisch verteilt, dann sollte der Satz die Dipolmomente in beiden vibronischen Zuständen repräsentieren.

4.5.1 Diagonalisierung und Zustandsmischung

Zur Berechnung der Feldenergien der aufgespaltenen Niveaus eines Rotationszustands mit Gesamtdrehimpuls J wurde die Energiematrix für J und jeden Wert von M mit zwei vorgegebenen Dipolmomentkomponenten aufgestellt. Die Stark-Matrixelemente koppeln J mit $J \pm 1$, so dass die Matrix wenigstens für $J-1 \leq J \leq J+1$ auszulegen ist, mit einer Dimension von $(2J+1)\cdot 3 = 6J+3$. Da auch die Kopplung nächsthöherer Ordnung zwischen $J \pm 1$ und $J \pm 2$ die Eigenwerte noch signifikant beeinflussen kann, wurde sie mitberücksichtigt, so dass die Matrix die Dimension $(2J+1)\cdot 5 = 10J+5$ bekommt. Die Diagonalisierung ergibt dann $10J+5$ Eigenwerte und Eigenvektoren, welche die Zusammensetzungen aller Niveaus mit Drehimpulsen zwischen $J-2$ und $J+2$ für die jeweiligen Werte von M, der Feldstärke sowie μ_a und μ_b beschreiben. Jedoch liefert nur der Satz zu den $2J+1$ Zuständen mit Gesamtdrehimpuls J korrekte Werte, da nur für diese Zustände die volle Wechselwirkung bis $J \pm 2$ eingegangen ist.

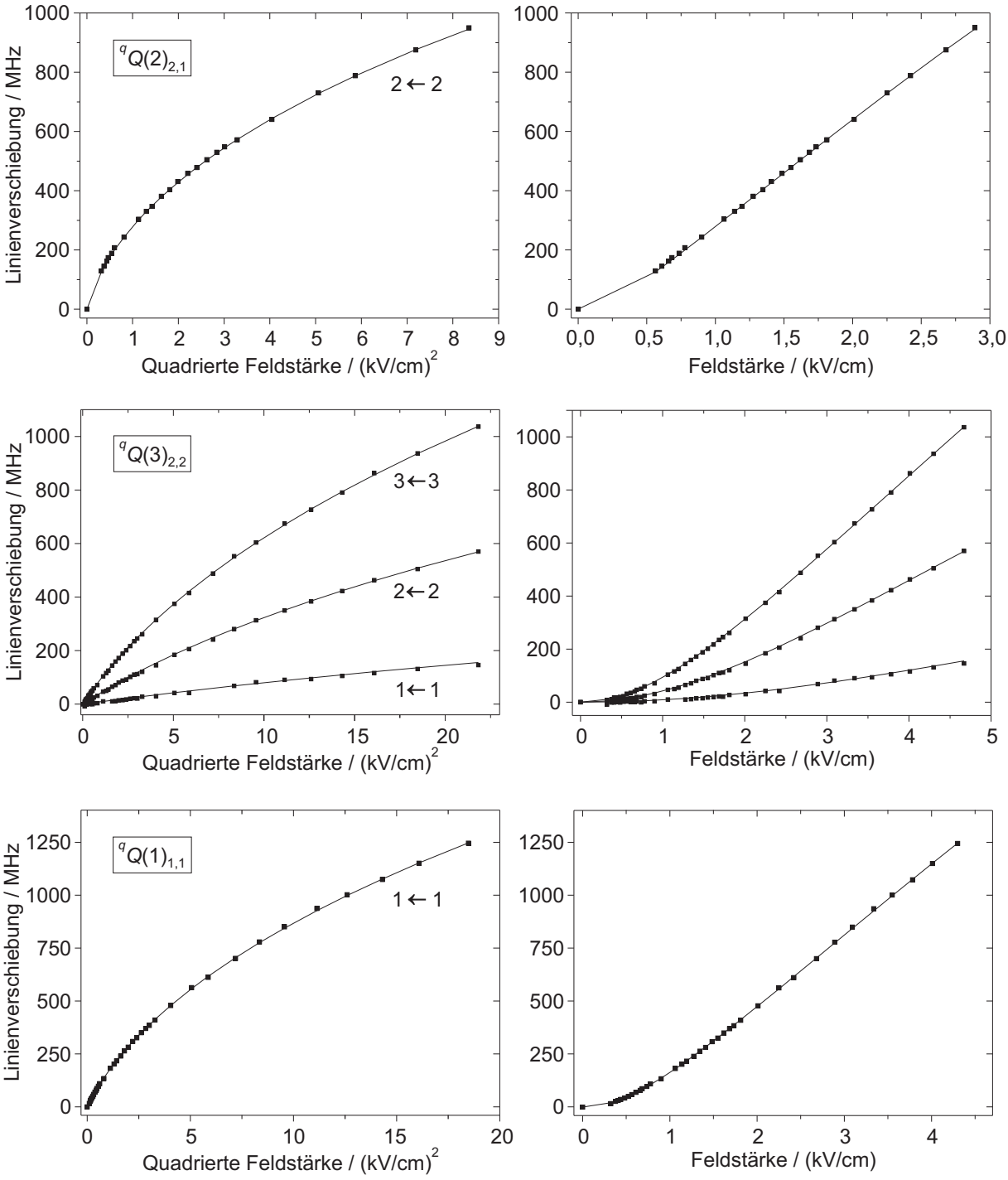


Abb. 4.8: *Starkeffekt an den Rotationslinien* $^qQ(2)_{2,1}$, $^qQ(3)_{2,2}$ *und* $^qQ(1)_{1,1}$ *für* $\Delta M = 0$ *bei quadratischer und linearer Feldstärkeauftragung; Punkte kennzeichnen die gemessenen, Linien die berechneten Verschiebungen.*

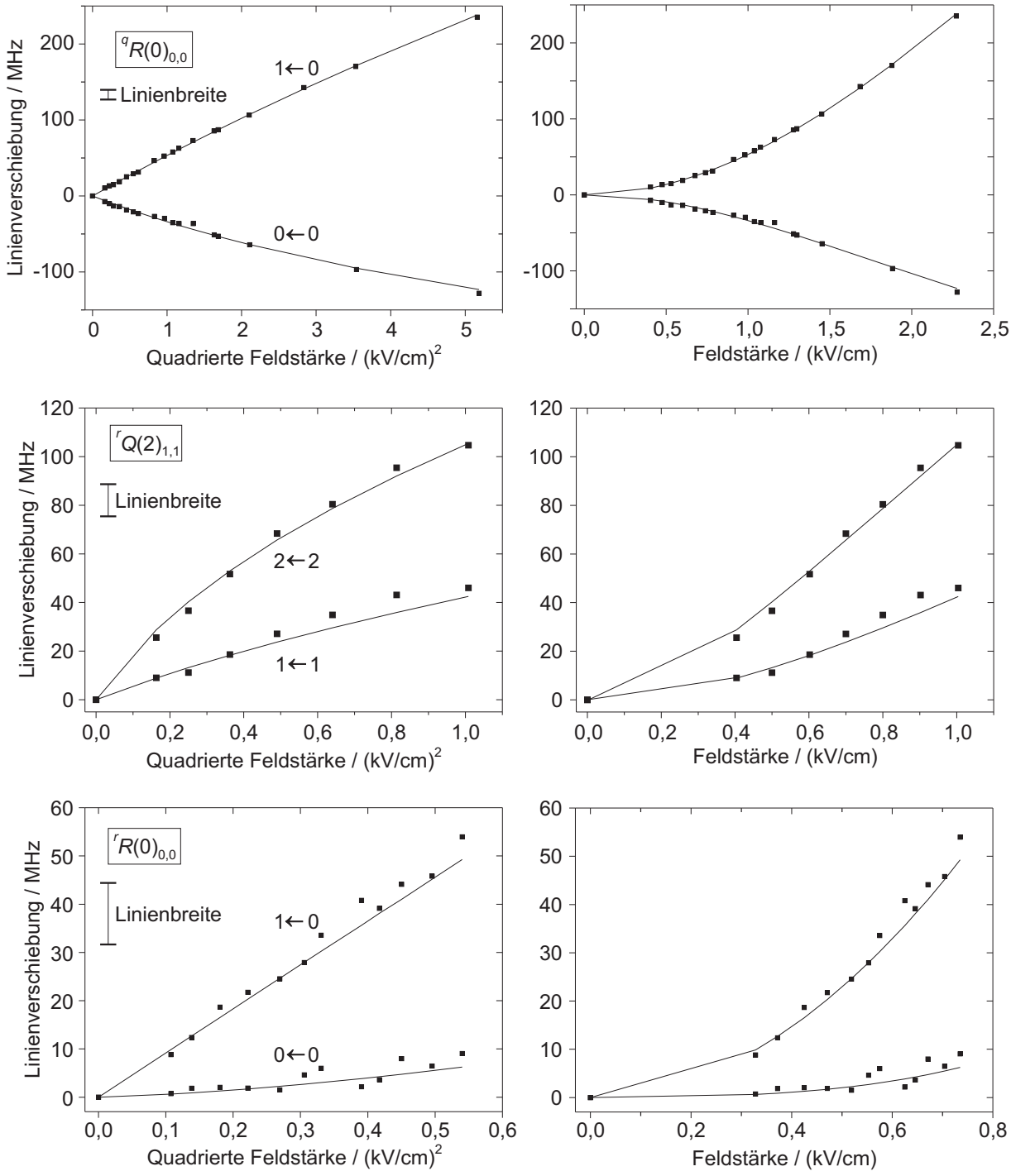


Abb. 4.9: *Starkeffekt an den Rotationslinien* $^{q}R(0)_{0,0}$, $^{r}Q(2)_{1,1}$ *und* $^{r}R(0)_{0,0}$ *für* $\Delta M = 0$ *bei quadratischer und linearer Feldstärkeauftragung; Punkte kennzeichnen die gemessenen, Linien die berechneten Verschiebungen.*

Aus der Diagonalisierung resultiert einen Satz von Eigenwerten und -vektoren in der Basis der Eigenfunktionen des symmetrischen Rotators. Über die Komponenten der Vektoren lassen sich die Zumischungen der einzelnen Basisfunktionen zum neuen Zustand ablesen. Dazu ist in Tab. 4.4 beispielhaft für das Starkniveau $M = 1$ des 2_{11}-Rotationszustands im Grundzustand, von dem eine der sechs Messlinien ausgeht, die Zusammensetzung aus den Basisfunktionen für eine Feldstärke von $E = 3$ kV/cm angegeben. Die fett hervorgehobene Zeile markiert den vorherrschenden Charakter des Zustands, der mit 93,5 % zum Großteil noch dem feldfreien 2_{11}-Niveau entspricht. Für die sechs Niveaus, die direkt über μ_a und μ_b mit 2_{11} koppeln und in Abb. 4.5 eingetragen sind, zeigt die Tabelle entsprechend hohe Zumischungen an.

Für das gewählte Beispiel ist die Zustandsmischung noch relativ schwach. Bei dichter zusammenliegenden Niveaus kann sie jedoch drastisch zunehmen. So ergeben sich im Falle der beiden Zustände 2_{21} und 2_{20} schon für Feldstärken von 2 kV/cm gegenseitige Anteile von 80 und 57 %.

Die Mischung bewirkt, dass die Zustände ihre Nullfeldidentität verlieren und durch die gemischten Symmetrien Übergänge zwischen quasi *allen* Rotationsniveaus erlaubt werden. Die Paritäten von K_A und K_C in der Zustandsbezeichnung gestatten dann nur noch bedingt Rückschlüsse auf die tatsächlichen Niveaueigenschaften. In den Feldspektren äußert sich die Zustandsmischung in einer entsprechenden Vermischung der Übergangsintensitäten.

Zustand symm. Rotator (J_K)	Zustand asymm. Rotator ($J_{K_A K_C}$)	Anteil / %	Kopplung
0_0	0_{00}	0	
1_{-1}	1_{11}	7,0	
1_0	1_{01}	1,8	
1_1	1_{10}	9,0	μ_a
2_{-2}	$2_{2,1}$	3,5	
2_{-1}	2_{12}	11,5	μ_a
2_0	2_{02}	21,7	μ_b
2_1	**2_{11}**	**93,5**	
2_2	2_{20}	18,7	μ_b
3_{-3}	3_{31}	1,6	
3_{-2}	3_{22}	7,8	μ_b
3_{-1}	3_{13}	4,3	
3_0	3_{03}	4,8	
3_1	3_{12}	6,7	μ_a
3_2	3_{21}	2,8	
3_3	3_{30}	0,6	
4_{-4}	4_{41}	< 1,0	
⋮	⋮	⋮	
4_4	4_{40}	< 1,0	

Tab. 4.4: *Zustandsmischung im elektrischen Feld am Beispiel der Starkkomponente $M = 1$ des Rotationsniveaus 2_{11}; Feldstärke: 3 kV/cm, Dipolmomente: 0,63 D (μ_a), 1,25 D (μ_b).*

Die Vermischung ist besonders bei der Niveauzuordnung der berechneten Feldenergien zu berücksichtigen. Bei schwächerer Mischung kann diese noch über die größte Komponente des Eigenvektors erfolgen (siehe Tab. 4.4). In anderen Fällen funktioniert diese Methode jedoch nicht mehr. Beim Effekt der *vermiedenen Kreuzungen* (siehe 2-FN, Abschnitt 5.5) brechen die bis dahin führenden Komponenten der sich nähernden Zustände ein und die jeweils andere Komponente beginnt zu dominieren. In diesem Fall würde eine Niveauzuordnung nach der stärksten Eigenvektorkomponente eine *tatsächliche* Kreuzung vorspiegeln. Dagegen spricht jedoch das bereits in Abschnitt 2.5.4 erwähnte Wigner - von Neumann'sche Theorem, nachdem sich „gleichartige" Niveaus, d. h. hier Niveaus mit gleichem M, nicht kreuzen dürfen. Diese Regel kann für eine eindeutige Zuordnungsvorschrift genutzt werden: *Die Sortierung der Zustände nach ihrer Nullfeldenergie muss für ein festes M bei jeder Feldstärke erhalten bleiben.* Gemäß dieser Vorschrift wurden nach jeder Diagonalisierung die berechneten Energien ihren Zuständen zugewiesen.

4.5.2 Das Programm XSTASY

Zur Bestimmung von Dipolmomenten aus gemessenen Linienverschiebungen wurde in der Arbeitsgruppe das Computerprogramm STASY entwickelt [36]. In seiner ursprünglichen Form diente es dazu, den Starkeffekt an einem Niveau oder an einer Linie für einen asymmetrischen Rotator mit einer Dipolmomentkomponente (μ_b) zu berechnen bzw. aus gemessenen Linienverschiebungen das Dipolmoment μ_b durch Anpassung an die Messdaten zu bestimmen. Im Verlauf der Messungen und Auswertungen an 1-FN ergaben sich neue Anforderungen an die Software, die zur Entwicklung einer stark erweiterten Version mit höherer Funktionalität, dem Programm XSTASY, führten. Zu den wesentlichen neuen Eigenschaften von XSTASY zählen:

- Verallgemeinerung auf polare Moleküle mit Hybridbanden und Dipolmomentkomponenten μ_a und μ_b
- Genauere Berechnungen, vor allem für höhere Felder, durch Einbeziehung der Kopplungen zwischen $J \pm 1$ und $J \pm 2$, d. h. Erweiterung der Dimension der Energiematrix von $6J+3$ auf $10J+5$
- Zuordnung der berechneten Energien zu den Zuständen nach der Ordnung im Nullfeld
- Berechnung des Starkeffekts an einem Niveau oder an einer Linie für ein vorgegebenes Feldstärkeintervall
- Berechnung von feld- und temperaturabhängigen Intensitäten der Starkkomponenten eines Übergangs
- Berechnung kompletter feldabhängiger Spektrenabschnitte
- Anpassung von μ_a und μ_b in beiden vibronischen Zuständen an die gemessenen Linienverschiebungen
- Anwendung des Levenberg-Marquardt-Verfahrens zur least-squares-Anpassung der Dipolmomente mit Bestimmung von Fitfehlern und Korrelationen der justierten Parameter

Alle an 1-FN durchgeführten feldabhängigen Berechnungen wurden mit Hilfe von XSTASY durchgeführt. Dazu zählt insbesondere die im folgenden Abschnitt beschriebene Bestimmung der Dipolmomente des Moleküls.

4.5.3 Anpassung der Dipolmomente an die Messdaten

Grundlage der Anpassung bildeten die insgesamt 231 gemessenen Linienverschiebungen der Starkkomponenten (Abb. 4.8 und 4.9). Zu jedem Messwert wurde die Energiematrix für den zugehörigen unteren und oberen Zustand mit den Rotationskonstanten, den Quantenzahlen J und M, der Feldstärke und den vorgegebenen Dipolmomenten aufgestellt, die Niveauenergie durch Diagonalisierung bestimmt und aus der Differenz die Übergangsfrequenz der Starkkomponente berechnet. Als Maß für die Richtigkeit der vier Dipolmomentkomponenten diente die Gesamtabweichung aus der Summe der quadrierten Differenzen zwischen berechneten und gemessenen Übergangsfrequenzen. Zur Ermittlung des Dipolmomentsatzes mit minimaler Abweichung wurde ein least-squares-Verfahren (nach Levenberg und Marquardt [92]) benutzt, das die vier Komponenten variiert und iterativ die Gesamtabweichung minimiert. Der so bestimmte Satz der besten Übereinstimmung ist statistisch gesehen der *wahrscheinlichste Parametersatz* und repräsentiert die Lösung des überbestimmten Gleichungssystems.

Das Fitverfahren nach Levenberg und Marquardt zeichnet sich durch Robustheit und schnelle Konvergenz aus. Es lässt sich auch auf nichtlineare Modelle anwenden und ist daher sehr allgemein einsetzbar. Jedoch sind zur Steuerung des iterativen Algorithmus Ausdrücke für die partiellen Ableitungen der zu berechnenden Niveauenergie nach allen zu justierenden Parametern der Routine zu übergeben. Da die Energien nur auf numerischem Wege aus der Diagonalisierung ermittelt werden können, lagen zunächst keine analytischen Ausdrücke für die Ableitungen vor. In diesem Fall kann aber das *Hellmann-Feynman-Theorem* [93] angewendet werden, mit dem sich die gewünschten Ausdrücke entwickeln lassen. Das Theorem basiert auf dem Ansatz

$$H = \sum_k \beta_k H_k \,, \tag{4.2}$$

wonach sich der Gesamt-Hamiltonoperator H als Summe einzelner Operatoren H_k mit Koeffizienten β_k, die die Molekülparameter enthalten, darstellen lässt. Für den vorliegenden Fall ist $H = H_{\mathrm{rot}} + H_{\mathrm{Stark}}$, wobei die Operatoren zu H_{rot} in (2.19) und zu H_{Stark} in (2.76) aufgeführt sind. *Das Theorem besagt, dass die partiellen Ableitungen D_{ik} der Energieeigenwerte E_i von H nach den Koeffizienten β_k durch das Diagonal-Matrixelement von H_k mit dem Zustand $|i\rangle$ gegeben sind:*

$$D_{ik} = \frac{\partial E_i}{\partial \beta_k} = \langle i | H_k | i \rangle. \tag{4.3}$$

$|i\rangle$ sind die Eigenfunktionen zu E_i. Nach der Diagonalisierung liefern die Eigenvektoren die Koeffizienten c_{ri} von $|i\rangle$ in der Basis der Eigenfunktionen $|b_r\rangle$ des symmetrischen Rotators:

$$|i\rangle = \sum_r c_{ri} |b_r\rangle, \quad \text{mit} \quad |b_r\rangle = |J,K,M\rangle. \tag{4.4}$$

Damit folgt für die partielle Ableitung

$$D_{ik} = \sum_{r',r} c^*_{r'i} c_{ri} \langle b_{r'} | H_k | b_r \rangle. \tag{4.5}$$

Die erforderlichen Ableitungen zu den Dipolmomenten lassen sich jetzt für jeden Zustand $|i\rangle$ bilden, indem die Matrix jeweils für den μ_a- und den μ_b-Summanden von H_{Stark} in (2.76) aufgestellt und die Summation mit den Entwicklungskoeffizienten ausgeführt wird.

Zur Vervollständigung der Eingabedaten für den Fit kann für jeden Messwert ein individueller Fehler in der experimentellen Übergangsfrequenz angegeben werden. Diese Werte dienen zur Gewichtung der Messdaten und haben eine wichtige Bedeutung für die richtige Interpretation der Fitergebnisse. Im Rahmen der Diskussion wird auf diese Problematik noch näher eingegangen. Aus den potenziellen Fehlerquellen der Messung wurde eine einheitliche Unsicherheit von 2,5 MHz für jede gemessene Übergangsfrequenz abgeschätzt und an den Algorithmus übergeben.

In den folgenden drei Tabellen sind alle relevanten Daten zur Anpassung zusammengefasst. Tabelle 4.5 enthält unter anderem Informationen über experimentelle Bedingungen, den eingehenden Datensatz und statistische Daten der Anpassung. In Tab. 4.6 sind die justierten Werte der Dipolmomente zusammen mit Vergleichsdaten aus der Literatur aufgeführt. Die nach dem Fit berechneten gegenseitigen Korrelationen der angepassten Parameter finden sich in Tab. 4.7.

Zur Beurteilung der ermittelten Dipolmomente sind in den Darstellungen der Messdaten (Abbildungen 4.8 und 4.9) die mit diesen Werten berechneten Verschiebungen durch Linien eingetragen. Um eine Relation der Abweichungen zur Messung zu bekommen, ist für die Graphen mit kleineren Verschiebungen zusätzlich die experimentelle Linienbreite (FWHM) dargestellt. In den anderen Diagrammen ist dieses Maß nicht größer als die Punktsymbole.

4.5.4 Diskussion der Messergebnisse

Die Anpassung der Dipolmomente durch XSTASY mit dem gewählten least-squares-Verfahren konvergierte schnell und lieferte nach wenigen Iterationen die Ergebnisse in den Tabellen 4.5 bis 4.7. Zur Beurteilung der Residuen sind diese in Abb. 4.10 in ihrer Abhängigkeit von der Feldstärke sowie in Histogrammform aufgetragen. Beide Diagramme zeigen eine insgesamt ausgewogene, statistische Verteilung der Restabweichungen. Dem linken Graph ist zu entnehmen, dass sich mit zunehmender Feldstärke die Streuung nicht erhöht, d. h. auch große Linienverschiebungen von 1 GHz und mehr werden durch das Modell noch gut beschrieben.

Das in Tab. 4.5 angegebene χ^2 ist das vom Fit minimierte Abweichungsmaß, das sich aus der Summe der Quadrate aller auf die Messfehler normierten Abweichungen ergibt (siehe auch Abschnitt 6.3.5). *Wenn das Modell gültig ist und die Messfehler realistisch abgeschätzt sowie statistischer Natur sind, muss die Fitprozedur den Wert für χ^2 so weit reduzieren können, dass er in etwa der Anzahl der Messdaten entspricht.* Wie die Tabelle zeigt, ist diese Bedingung mit $\chi^2 = 208$ bei 231 Messpunkten gut erfüllt. Das bedeutet, dass mit dem gewählten Modell und dem justierten Dipolmomentsatz alle zugrunde liegenden Feldmessungen bis auf die statistischen Messfehler genau wiedergegeben werden. Zu den Quellen der mittleren Messunsicherheit von 2,5 MHz sind die Bestimmung der Linienposition, die Linearisierung mit Hilfe der FPI-Marken und die Spannungsmessung zur Bestimmung der Feldstärke zu rechnen.

Die Standardabweichung der Übergangsfrequenzen von 2,4 MHz führt in Verbindung mit den großen Linienverschiebungen von teilweise mehr als 1 GHz zu sehr präzisen Werten für die Dipolmomente mit Fehlern im Promillebereich. Zur Beurteilung der *Richtigkeit* der Werte ist

Experiment	Laserbandbreite / MHz	< 2
	Laserschrittweite / MHz	≈ 2
	Typ. Linienbreite / MHz	13
	Anzahl Rotationslinien	6
	Anzahl Starkkomponenten	11
	Anzahl Messpunkte	231
	Feldstärkebereich / (kV/cm)	$0 \ldots 5$
	Bande	0_0^0, $S_1(^1A') \leftarrow S_0(^1A')$
Anpassung	Fitparameter	$\mu_a(X)$, $\mu_b(X)$, $\mu_a(A)$, $\mu_b(A)$
	Fitalgorithmus	Least-squares-Verfahren nach Levenberg und Marquardt
	Modell	Asymmetrischer starrer Rotator
	Niveauenergien	Aus Diagonalisierung von $H_{\text{rot}} + H_{\text{Stark}}$
	Rotationskonstanten	X: nach [81], A: nach [86]
	Abgeschätzter Messfehler / MHz	2,5 pro Messwert
	χ^2	208
	Standardabweichung / MHz	2,4 pro Messwert

Tab. 4.5: *Zusammenstellung von Daten und Informationen zur Anpassung der Dipolmomente von 1-FN.*

$A\ ^1A'$			$X\ ^1A'$			Quelle	Methode
μ_a / D	μ_b / D	$\lvert\mu\rvert$ / D	μ_a / D	μ_b / D	$\lvert\mu\rvert$ / D		
0,512(4)	1,293(2)	1,391(3)	0,631(3)	1,254(4)	1,404(4)	Diese Arbeit	Laser-Stark
					1,41	[74]	DK[a]
					1,42	[75]	DK
					1,42	[76]	DK
					1,35	[77]	DK
					1,39	[79]	KK[b]
					1,40	[78]	DK
			0,7919	1,3255	1,5440	[90]	HF/6-31G*[c]
			0,6504	1,0978	1,2760	[90]	MP2/6-31G*[c]

Tab. 4.6: *Ergebnis der Anpassung der 1-FN-Dipolmomente, zusammen mit Vergleichsdaten aus der Literatur. Die angegebenen Unsicherheiten entsprechen den reinen Fitfehlern. Bei Berücksichtigung systematischer Fehlerquellen ist eine* einheitliche *Abweichung im Bereich von 1 % möglich.*

[a] Messung der Dielektrizitätskonstante in Lösung.
[b] Messung der Kerrkonstante in Lösung.
[c] Ab-initio-Rechnungen.

	$\mu_a(A)$	$\mu_b(A)$	$\mu_a(X)$	$\mu_b(X)$
$\mu_a(A)$	100			
$\mu_b(A)$	16	100		
$\mu_a(X)$	-95	-36	100	
$\mu_b(X)$	75	34	-75	100

Tab. 4.7: *Gegenseitige prozentuale Korrelationen der justierten Dipolmomentkomponenten.*

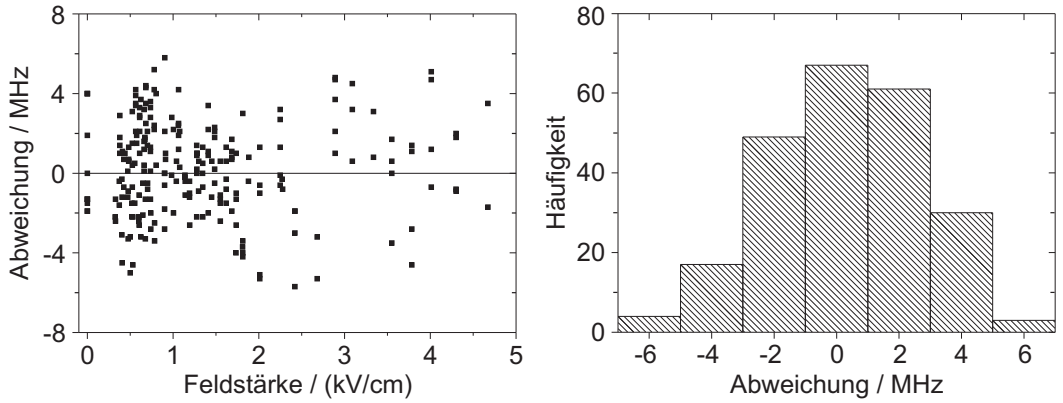


Abb. 4.10: *Restabweichungen zwischen gemessenen und berechneten Linienpositionen nach Justierung der Dipolmomente. Links: Abhängigkeit der Residuen von der Feldstärke; rechts: Residuendarstellung in Histogrammform.*

zusätzlich der Einfluss *systematischer* Fehler zu analysieren. Die folgenden Größen beeinflussen alle Messwerte gleichermaßen:

- Der Freie Spektralbereich (FSR) der Fabry-Perot-Interferometer
- Die verwendeten Rotationskonstanten der vibronischen Zustände
- Der Plattenabstand der Starkelektroden

Der FSR ist mit einer relativen Genauigkeit von 10^5 vermessen worden. Testläufe zeigten, dass sich kleine Relativänderungen des FSR in gleicher Weise auf die angepassten Dipolmomente auswirken. Damit kann diese Fehlerquelle praktisch vernachlässigt werden. Zum Test des Einflusses der Rotationskonstanten wurden diese um ihren in der Literatur angegebenen Fehler von 0,1 MHz [86] variiert. Für eine maximale Auswirkung wurden alle unteren Rotationskonstanten um 0,1 MHz vergrößert und alle oberen um denselben Betrag verkleinert. Für alle so angepassten Dipolmomente mit Ausnahme von $\mu_a(A)$ ergaben sich nur geringfügige Änderungen von 0,1 bis 0,2 %. Der Wert für $\mu_a(A)$ jedoch wurde mit einer Variation von 1,2 % gleich um eine Größenordnung stärker beeinflusst. Wird eine weniger symmetrische und damit wahrscheinlichere Verteilung der Fehler der Rotationskonstanten angenommen, verringert sich diese Abweichung, aber eine Unsicherheit im Bereich von 0,5 % verbleibt dennoch. Den größten Einfluss auf die Dipolmomente übt aber der Fehler im Maß des Plattenabstands aus. Die Feldstärke geht linear in

die Matrixelemente ein, so dass der Relativfehler im Plattenabstand in die Werte für die Dipolmomente übertragen wird. Wenn die Fertigungsgenauigkeit des eingesetzten Teflondistanzrings auf 0,1 mm abgeschätzt wird, resultiert bei einer Höhe von 15 mm ein systematischer Fehler von 1 % für jede Dipolmomentkomponente.

Ein weiterer Aspekt bei der Fehlerabschätzung sind die Korrelationen der Fitparameter (Tab. 4.7). Da das Rechenmodell in beiden vibronischen Zuständen gleich ist, müssen entsprechend starke Abhängigkeiten zwischen den Dipolmomenten auftreten. Besonders hoch ist die Antikorrelation der beiden μ_a-Werte. Konkret heißt das, dass beide Parameter um die Werte ihrer Fitfehler mit unterschiedlichen Vorzeichen variiert werden können, ohne dass die Gesamtabweichung der Anpassung signifikant größer wird. Der so modifizierte Dipolmomentsatz stellt ebenfalls eine Lösung der least-squares-Anpassung dar. Der Effekt lässt sich auch dadurch beschreiben, dass die Summe der beiden μ_a-Werte präziser bestimmbar ist als die Einzelwerte.

Die ermittelten Fitfehler für die Werte der vier Dipolmomente gelten nur für unkorrelierte Parameter – im Falle signifikanter Korrelationen werden sie stets größer. Eine geeignete Methode zur Ermittlung der „wahren“ Fitfehler sind die in Abschnitt 6.3.7 beschriebenen Monte-Carlo-Simulationen. Wie die dortigen Ergebnisse zeigen, können sich die Fehler bei Berücksichtigung der Korrelationen um ein Mehrfaches vergrößern.

In Tab. 4.6 werden die gemessenen Dipolmomente mit Ergebnissen aus anderen Untersuchungen verglichen. Die Momente des angeregten Zustands wurden in der vorliegenden Arbeit erstmalig gemessen. Ab-initio-Rechnungen hierfür sind nicht bekannt. Anders stellt sich die Situation für den Grundzustand dar. Hier liegen eine Reihe von Messungen für den Betrag des Dipolmoments vor. Die Ergebnisse wurden in Lösung aus der Bestimmung der Dielektrizitäts- bzw. der Kerrkonstante gewonnen. Mit einer Ausnahme weisen alle Werte eine gute Übereinstimmung mit der vorliegenden Messung auf. Obwohl die Unsicherheiten für die Methoden allgemein bei mehreren Prozent anzusetzen sind, wird hier offensichtlich, dass die Daten innerhalb von nur 1 % übereinstimmen und konform mit dem Resultat der Laser-Stark-Messung sind. Für einen komponentenweisen Vergleich stehen lediglich zwei ab-initio-Rechnungen zur Verfügung. Die Werte dokumentieren, dass die theoretischen Ergebisse stark von der jeweiligen Modellierung abhängig sind. Der Mittelwert der Beträge $|\mu|$ befindet sich dagegen mit 1,41 D in guter Übereinstimmung mit den Messergebnissen.

Nach Abschätzung der Fehlereinflüsse und Vergleich mit Literaturwerten konnten die gemessenen Dipolmomente angewendet werden, um aus ihren Orientierungen innerhalb des Kerngerüsts Informationen über die intramolekulare Ladungsverteilung im Grundzustand und deren Änderung infolge elektronischer Anregung zu gewinnen. Dazu wurde das in Abb. 4.3 eingeführte Grundzustandskerngerüst verwendet, das auf den Geometriedaten aus [90] beruht. Für den angeregten S_1-Zustand wurde wegen der geringen Änderungen von 1 bis 2 % in den Rotationskonstanten die S_0-Geometrie übernommen.

Zunächst galt es, die Unbestimmbarkeit der Vorzeichen der gemessenen Dipolmomente zu berücksichtigen. Die Komponenten gehen nur quadratisch in die Auswertung des Starkeffekts ein, womit prinzipiell zwei Orientierungen mit jeweils zwei Richtungen für die Dipolmomente beider Zustände möglich sind. Da Fluor aber die höchste Elektronegativität hat, ist nur diejenige Ausrichtung plausibel und physikalisch sinnvoll, die vom Fluoratom ausgehend zum Molekül zeigt. Es bleibt genau eine der vier Varianten über, die in Abb. 4.11 für das Dipolmoment μ'' des Grundzustands und dessen Änderung bei elektronischer Anregung veranschaulicht ist.

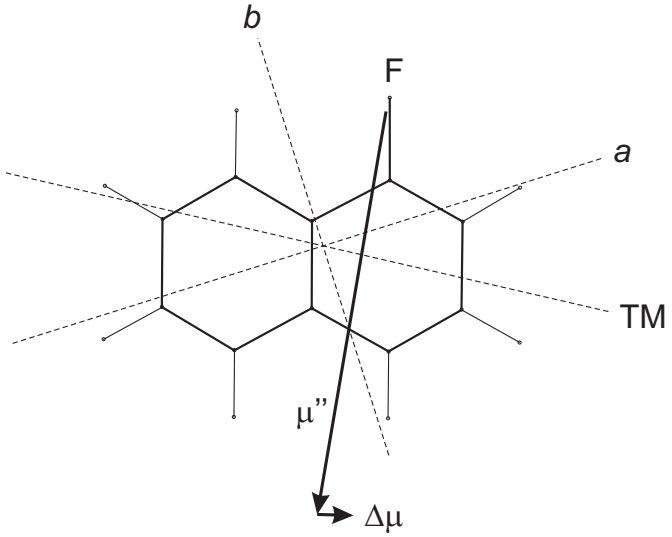


Abb. 4.11: *Richtungen der gemessenen 1-FN-Dipolmomente relativ zu den Hauptachsen (a,b) und zum elektronischen Übergangsmoment (TM).*

Abbildung 4.11 macht deutlich, dass das Dipolmoment μ'' nicht parallel zur C-F-Bindung ausgerichtet ist. Es zeigt eine signifikante Abweichung von etwa 10° in Richtung zum Molekülzentrum. Demnach erzeugt die 1-Fluor-Substitution außer einer lokalen Änderung der Elektronenladungsdichte in der Umgebung der C-F-Bindung auch einen Ladungsdichtetransfer innerhalb des restlichen Moleküls. Die Auslenkung von μ'' zum Zentrum hin ist ein Anzeichen dafür, dass der nichtsubstituierte Ring bzw. die beiden zentralen C-Atome zusätzliche Beiträge zum Ladungstransfer senkrecht zur C-F-Bindung liefern. Berechnungen (CNDO/2, CNDO/S, PPP) zur Ladungsverteilung von 1-FN im Grundzustand wurden von Shchegoleva, Zakharov und Kruglyak [94] durchgeführt. Danach wirkt das F-Atom als starker Akzeptor und das daran gebundene C-Atom als starker Donator für das σ-Elektronensystem. Dieser Einfluss nimmt im weiteren Verlauf des σ-Systems rapide ab. Für die delokalisierten π-Elektronen ergaben die Berechnungen dagegen eine schwache Donatoreigenschaft des F-Atoms.

Im S_1-Zustand bleibt der gemessene Betrag des Dipolmoments praktisch gleich, d. h. der Abstand der Ladungsschwerpunkte ändert sich beim Übergang $S_1 \leftarrow S_0$ nicht. Dagegen tritt eine Umorientierung des Dipolmoments von etwa 5° in Richtung zur C-F-Achse ein, die auf einen Ladungsdichtetransfer in S_1 senkrecht zum Dipolmoment hinweist. Berechnete 1-FN-Ladungsverteilungen für den angeregten Zustand sind bislang nicht bekannt. Es existiert nur eine Hartree-Fock-Rechnung [86], mit der die Zusammensetzung der vier maßgeblich zum $S_1 \leftarrow S_0$-Übergang beitragenden Molekülorbitale aus den einzelnen Atomorbitalen bestimmt wurde.

4.6 Starkspektrensimulationen

Zur Anwendung der ermittelten Dipolmomentkomponenten wurden Simulationen ausgewählter Spektralbereiche unter dem Einfluss des Starkeffekts durchgeführt. Im Vergleich mit den Messungen sollte geprüft werden, inwieweit die Dipolmomente über den selektierten Messdatensatz

hinaus zur Starkeffektbeschreibung in der 1-FN-Bande geeignet sind und wie gut die gemessenen Intensitäten der Starkkomponenten durch die Modellierung wiedergegeben werden.

Die Linienintensität im elektrischen Feld wurde in Abschnitt 2.5.5 behandelt. Bei Gültigkeit der Störungsrechnung können die relativen Intensitäten der Starkkomponenten Tab. 2.25 entnommen werden. Solange die Störungsrechnung gilt, sind die Intensitätsverhältnisse unabhängig von der Feldstärke. Wie die Messungen jedoch zeigen, traten schon für kleine Felder deutliche Abweichungen vom quadratischen Starkeffekt auf, so dass die Intensitätsbestimmung analog zur Energieberechnung durch Diagonalisierung erfolgen musste. Ausgangspunkt der Berechnung ist der allgemeine Intensitätsausdruck in (2.46). Die darin auftretenden Matrixelemente können gemäß Abschnitt 2.5.5 und (2.97) so umgeschrieben werden, dass die Eigenvektorkomponenten der beiden Zustände des Übergangs in Verbindung mit den Basisfunktionen des symmetrischen Rotators auftreten. Im Einzelnen gehen folgende Größen in die Berechnung der Intensitäten ein:

- Die aus der Diagonalisierung folgenden Eigenvektoren zu den Übergängen
- Die Elemente der Richtungscosinusmatrix
- Der Hybridbandencharakter (Mischungsverhältnis)
- Die Rotationstemperatur
- Die experimentelle Linienbreite
- Die Dipolmomentkomponenten
- Die Feldstärke

Die Spektrenberechnung erfolgte wie alle feldabhängigen Rechnungen mit XSTASY. Nach Vorgabe des Spektralbereichs und der Polarisation bestimmt XSTASY zunächst alle Übergänge und deren Übergangsfrequenzen, die im Nullfeld innerhalb des angegebenen Bereichs liegen. Dafür werden Zustände bis zu einem Maximalwert von $J = 10$ berücksichtigt[3]. *Da wegen der feldinduzierten Zustandsmischung Übergänge Intensität bekommen können, die normalerweise verboten sind, wählt das Programm grundsätzlich alle Differenzen der Zustandsenergien aus, die zu einer Übergangsfrequenz im gewünschten Bereich führen, unabhängig von der Symmetrie der Zustände. Die einzige Vorgabe ist hier* $\Delta J = 0$ *oder* ± 1. Für jeden so gefundenen Übergang werden die Übergangsfrequenzen und Intensitäten der Starkkomponenten für die vorgegebene Feldstärke berechnet und alle Informationen tabellarisch in eine Ausgabedatei geschrieben. Für die graphische Ausgabe wird das berechnete Spektrum schließlich mit einem Gaußprofil zur Berücksichtigung der Apparatefunktion gefaltet und daraus eine Plotdatei generiert.

Beim Vergleich des simulierten Feldspektrums mit der Messung sind zwei Einschränkungen in der Simulation zu beachten. Zum einen sind die berechneten Übergänge auf $J \leq 10$ beschränkt, zum anderen fehlen in der Simulation Linien, die sich im Nullfeld außerhalb des Inspektionsbereichs befinden und erst durch Verschiebung im Feld in diese Region eintreten.

[3] Auf größere Werte wurde aus Gründen des Rechenaufwands, der mit J extrem ansteigt, verzichtet.

Konkret wurden Spektrensimulationen für diejenigen Spektralbereiche und Feldstärken durchgeführt, die zu den Dipolmomentmessungen der ersten drei Linien ${}^qQ(2)$, $Q(3)$ und $Q(1)$ gehören (Abbildungen 4.6 und 4.7). Eine Auswahl der simulierten Spektren ist in Abb. 4.12 gezeigt, zusammen mit den entsprechenden Messungen. Wegen der zweiten der oben genannten Beschränkungen umfassen die tatsächlichen Berechnungen einen deutlich größeren als den dargestellten Spektralbereich. So sind für die Berechnung des Spektrums zur Feldstärke von 3,78 kV/cm alle Nullfeldübergänge – inklusive der verbotenen – mit Übergangsfrequenzen zwischen -1200 und +2700 MHz erfasst und ihre spektralen Starkstrukturen im Feld berechnet worden.

Die Anfangsbereiche der Spektren in Abb. 4.12 sind nicht miteinander vergleichbar, da das Feld jeweils erst nach Aufnahme der Referenzlinie ${}^qQ(2)$ angelegt wurde. Für die restlichen Verläufe zeigt sich, dass die markanten Strukturen der gemessenen Starkspektren in den Simulationen wiederzufinden sind, auch wenn in Einzelfällen deutliche Differenzen erkennbar sind. Als Hauptursache dieser Abweichungen werden die beiden oben erwähnten Einschränkungen in den Simulationsrechnungen angenommen.

In den Diagrammen sind die drei Starkkomponenten der $Q(3)$-Linie, die einzelne Komponente von $Q(1)$ sowie die Komponente $M = 2$ von ${}^qQ(2)$ für jede Feldstärke markiert. An diesen Übergängen, insbesondere der hervorgehobenen ${}^qQ(2)$-Linie, wird deutlich, wie stark der Einfluss des elektrischen Feldes auf die Intensitäten ist. Durch die Zustandsmischung werden diese so umverteilt, dass eine im Nullfeld starke Linie Intensität an mehrere schwache oder gar verbotene Linien überträgt. In der Folge kommt es zu einem allmählichen Intensitätsausgleich im Spektrum mit einer einhergehenden Trennung aller Starkkomponenten, so dass das Spektrum schließlich durch eine Vielzahl von Linien mit wenig differenzierten Intensitäten geprägt wird. Dieser Trend lässt sich in den Einzelspektren von Abb. 4.12 gut beobachten. Deutlich wird der Effekt auch aus dem Vergleich der Region zwischen 0 und 1500 MHz bei der höchsten Feldstärke mit dem entsprechenden Nullfeldabschnitt in Abb. 4.4.

Zusammengefasst konnten aus dem Spektrenvergleich von Messung und Simulation drei wesentliche Erkenntnisse gewonnen werden:

- Der ermittelte Dipolmomentsatz ermöglicht die Beschreibung gemessener Übergangsfrequenzen auch von Starkkomponenten, die nicht zur Anpassung verwendet wurden
- Der Satz lässt sich ebenfalls zur Beschreibung feldabhängiger Übergangsintensitäten verwenden
- In Einzelfällen markanter Intensitätsabweichungen ist durch Neudimensionierung der Berechnungsbasis eine verbessere Übereinstimmung zu erwarten

4.7 Zusammenfassung

Es wurden Starkeffektmessungen am Rotationsspektrum des rein elektronischen $S_1 \leftarrow S_0$-Übergangs von 1-FN bei 314 nm durchgeführt und ausgewertet. Mit der Anpassung der Dipolmomente an die gemessenen Linienverschiebungen erfolgte erstmals eine auf hoher spektraler Auflösung basierende Bestimmung dieser Größen im elektronisch angeregten Zustand eines aromatischen Moleküls.

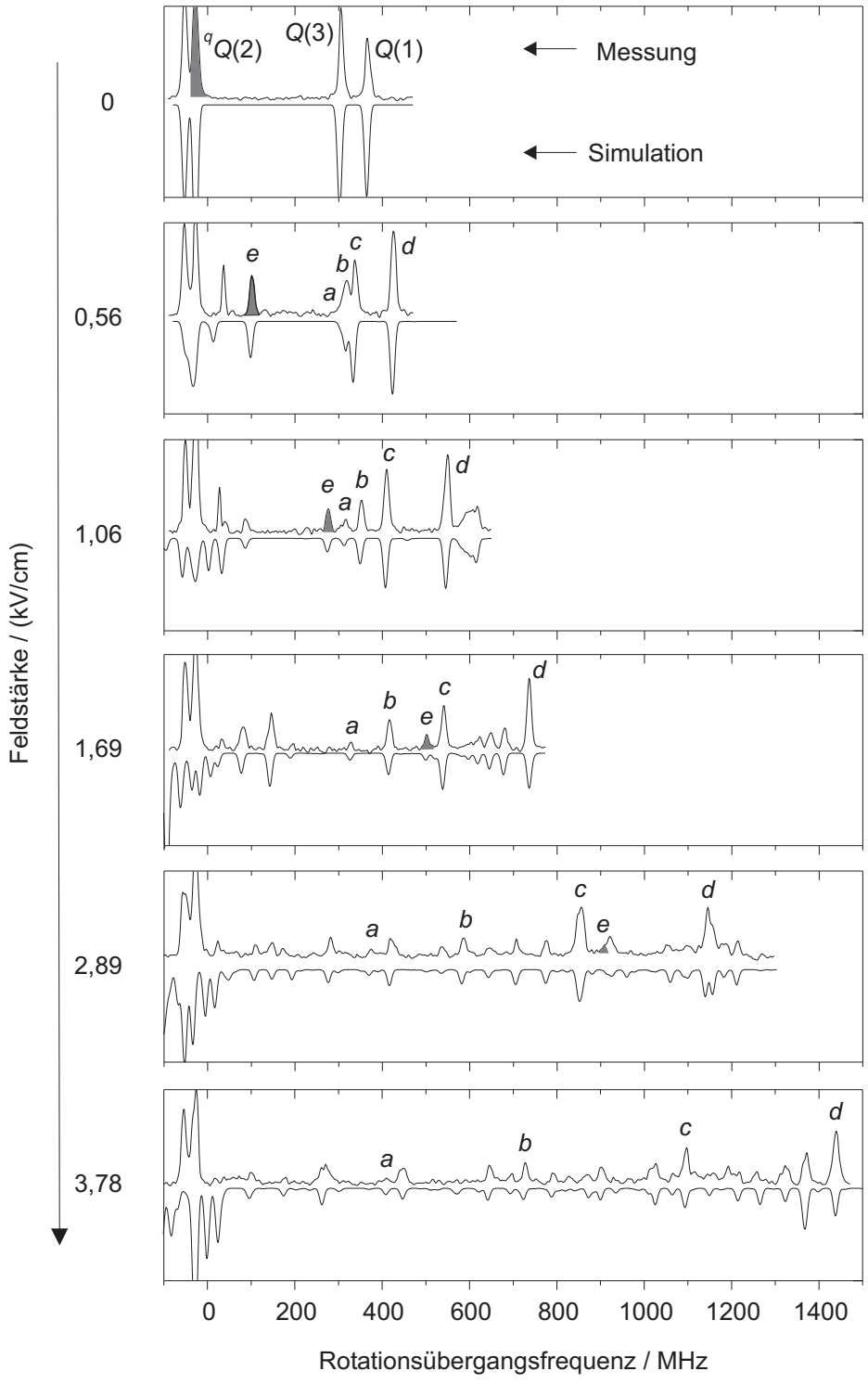


Abb. 4.12: *Vergleich gemessener Starkspektren (obere Spuren) mit Simulationen (untere Spuren) für Übergänge $\Delta M = 0$ nahe dem Bandenursprung bei 31866,508 cm^{-1} (0 MHz); $(a)-(c)$: Starkkomponenten von $Q(3)$, (d): Starkkomponente von $Q(1)$, (e): Starkkomponente $2 \leftarrow 2$ der Referenzlinie ${}^{q}Q(2)$. Die unmittelbare Umgebung der Referenzlinie wurde feldfrei gemessen und zeigt entsprechende Abweichungen von der Simulation.*

Zur Vorbereitung wurde das Lasersystem auf eine Wellenlänge von 314 nm umgerüstet und ein 1-FN-Überschalldüsenstrahl in der Molekülstrahlapparatur erzeugt. Damit gelang es, ein rotationsaufgelöstes Spektrum der 0_0^0-Hybridbande aufzunehmen. Eine Spektrensimulation mit Rotationskonstanten aus der Literatur lieferte eine gute Übereinstimmung mit der Messung und ermöglichte eine Identifizierung der Rotationsübergänge. Es wurde ein Satz von sechs Linien ausgewählt, an dem Starkeffektmessungen bei Feldstärken bis zu 5 kV/cm erfolgten.

Bereits für kleine Felder von 1 kV/cm traten markante Abweichungen der Linienverschiebungen von einer quadratischen Feldabhängigkeit auf, so dass eine störungstheoretische Beschreibung des Starkeffekts nicht mehr möglich war. Stattdessen musste eine numerische Methode über Diagonalisierung der Energiematrix zu $H = H_{\mathrm{rot}} + H_{\mathrm{Stark}}$ zur Bestimmung der Niveauenergien angewendet werden. Für die Diagonalisierung sowie generell alle feldabhängigen Rechnungen wurde das Programm XSTASY entwickelt, das eine überarbeitete und stark erweiterte Version des in der Arbeitsgruppe ursprünglich entstandenen Programms STASY ist.

Mit Hilfe der Diagonalisierung konnte eine least-squares-Anpassung der vier Dipolmomentkomponenten (jeweils μ_a und μ_b) in der Bande an die 231 im Feld gemessenen Übergangsfrequenzen der Starkkomponenten erfolgen. Die verbleibende Abweichung von 2,4 MHz pro Messwert (ein Fünftel der experimentellen Linienbreite) entspricht der abgeschätzten Unsicherheit in den Messdaten. In der Literatur existieren lediglich Messungen von $|\mu|$ im Grundzustand, die in guter Übereinstimmung mit dem neuen Wert sind. Die Dipolmomente für S_1 wurden dagegen erstmals gemessen. Aus den Dipolmomentkomponenten konnten, durch Übertragung auf das Kerngerüst, Aussagen über die Ladungsdichteverteilung im Molekül und über ihre Änderung bei elektronischer Anregung gemacht werden.

Die Dipolmomente erlaubten in Verbindung mit den Eigenvektoren aus der Diagonalisierung eine Simulation von Starkspektren, mit denen die markanten Strukturen in den Feldmessungen größtenteils wiedergegeben werden konnten. Die generelle Gültigkeit der Dipolmomente für die Bande konnte dadurch nachgewiesen werden.

Kapitel 5

2-Fluornaphthalin

In diesem zweiten Kapitel über fluorsubstituierte Naphthaline werden Untersuchungen am Isomer 2-Fluornaphthalin (2-FN) vorgestellt, die zur Erweiterung und Vertiefung der 1-FN-Arbeiten dienten. Auch für 2-FN bestand die wesentliche Aufgabe in der hochauflösenden Messung und der Analyse des $S_1 \leftarrow S_0$-Übergangs ohne und mit Einfluss eines elektrischen Feldes. Ergänzend sollten Untersuchungen an einer in S_1 schwingungsangeregten Bande erfolgen, um den als schwach geltenden Einfluss der Schwingung auf die Molekülkonstanten zu analysieren und damit auch die Empfindlichkeit der Messmethode zu testen.

Nachdem an 1-FN erstmals eine hochauflösende Messung von Dipolmomenten in einem elektronisch angeregten Zustand eines aromatischen Moleküls demonstriert wurde, sollte auch für 2-FN eine Dipolmomentbestimmung erfolgen.

Im Unterschied zu 1-FN lagen für 2-FN bislang keine hochauflösenden Messungen eines elektronischen Übergangs und damit auch keine entsprechenden Rotationskonstanten vor. Deren genaue Kenntnis ist aber sowohl für eine sichere Linienidentifizierung als auch für eine genaue Dipolmomentbestimmung erforderlich. So stellte sich zunächst die Aufgabe, das Rotationsspektrum zu messen und daran eine Anpassung der Rotationskonstanten vorzunehmen. Im Zuge dieser Analyse sollte zusätzlich eine Bestimmung des Ursprungs und des Hybridcharakters der Bande erfolgen.

Im Rahmen der Starkeffektuntersuchungen an 1-FN wurde das Phänomen vermiedener Kreuzungen erkannt und theoretisch untersucht. Einen direkten experimentellen Nachweis konnten die 1-FN-Messungen jedoch nicht liefern. Dies sollte für 2-FN nachgeholt werden. Mit den angepassten Dipolmomenten sollten vermiedene Kreuzungen durch Spektrensimulationen aufgefunden und gezielt nachgemessen werden. Die experimentelle Bestätigung des berechneten Linienverhaltens unter dem empfindlichen Einfluss einer vermiedenen Kreuzung wäre ein Beleg für die Güte des Modells und der darin eingehenden Molekülparameter.

Mit den 2-FN-Ergebnissen wurde die Möglichkeit eröffnet, im direkten Vergleich mit 1-FN den Einfluss der Fluorposition auf die Ladungsdichteverteilung in S_0 und S_1 zu untersuchen, indem die entsprechenden Dipolmomentkomponenten gegenübergestellt werden. Vor den 2-FN-Arbeiten wurde der Versuch unternommen, Messungen an 1-Chlornaphthalin (1-ClN) durchzuführen, um so die Auswirkung eines anderen Halogensubstituenten an der gleichen Position zu analysieren. Doch wie in Abschnitt 4.1.3 bereits erwähnt, nimmt 1-ClN eine besondere Stellung

unter den Naphthalinderivaten ein. Nach elektronischer Anregung tritt ein starker strahlungsloser Zerfall auf, verbunden mit einer entsprechend kurze Lebensdauer, so dass die Fluoreszenzausbeute gering wird und die natürliche Linienbreite stark zunimmt. Als Folge davon war unter cw-Laseranregung kein Spektrum mehr messbar, und selbst eine Anregung am „free jet“ (siehe Abschnitt 3.3.2) unmittelbar hinter der Düse ergab kein messbares Fluoreszenzsignal.

5.1 Das Molekül 2-Fluornaphthalin

2-FN ist unter Normalbedingungen eine weißlich-kristalline Substanz mit einer Schmelztemperatur von 60 °C. Hier zeigen sich deutliche Unterschiede zum ähnlich aufgebauten 1-FN, das bereits bei -13 °C schmilzt und in der flüssigen Phase eine gelbliche Färbung hat. Beide Substanzen weisen dagegen praktisch gleiche Siedepunkte um 210 °C auf. Bezüglich des Rotationsspektrums und der Dipolmomente wurde bereits in Abschnitt 4.1.3 des 1-FN-Kapitels die relevante Literatur mit aufgeführt, so dass hier nur noch eine kurze Zusammenfassung dieser Arbeiten gegeben wird.

Spektroskopische Untersuchungen im Grundzustand von 2-FN wurden von Bak [80] durchgeführt. Aus der Messung des Mikrowellenspektrums konnte eine präzise Bestimmung der Rotationskonstanten und des Trägheitsdefekts erfolgen. Durch den kleinen, negativen Wert für den Defekt wurde die vermutete Planarität des Moleküls im Grundzustand bestätigt. In Abb. 5.1 ist die Lage der Hauptträgheitsachsen in der Ringebene, basierend auf den Mikrowellendaten, wiedergegeben. Ein elektronisch angeregtes Spektrum von 2-FN wurde erstmals von Hollas und Thakur [82] gemessen. Ihre Bandenkonturanalyse des $S_1(A\,^1A') \leftarrow S_0(X\,^1A')\ 0_0^0$-Übergangs lieferte Werte für die Änderung der Rotationskonstanten im angeregten Zustand sowie für den Bandenursprung. Zusätzlich konnte eine Abschätzung des Hybridcharakters der Bande und damit des Betrags des Winkels Θ zwischen dem elektronischen Übergangsmoment TM und der Hauptträgheitsachse *a* des Moleküls erfolgen. Das Vorzeichen dieses Winkels haben Singh und Thakur [85] aus Plausibilitätsbetrachtungen mit Hilfe von Molekülorbital-Berechnungen bestimmt. In Abb. 5.1 ist das resultierende Übergangsmoment als TM_{HT} mit eingetragen.

Messungen der Lebensdauer und der strahlungslosen Zerfallsrate von 2-FN im S_1-Zustand wurden von Jacobson, Guest, Novak und Rice [89] vorgenommen. Zusätzlich konnten Werte für die Übergangsfrequenzen des schwingungslosen Bandenursprungs und mehrerer Banden mit einfach angeregter S_1-Schwingung gefunden werden.

Dipolmomentmessungen lagen bislang nur aus Bestimmungen der Dielektrizitätskonstante und der Kerrkonstante in Lösung vor. Mit diesen Methoden konnte lediglich der Betrag des Dipolmoments im elektronischen Grundzustand ermittelt werden. Im Einzelnen haben Parts [74], Nakata [75] sowie Syrkin und Dyatkina [76] das Dipolmoment durch Messung der Dielektrizitätskonstante in Benzollösung bestimmt, während Le Fèvre und Sullivan [77] Kohlenstoff-Tetrachlorid als Lösungsmittel benutzten. Eine Bestimmung des Dipolmoments aus der Messung der Kerrkonstante wurde schließlich von Le Fèvre und Le Fèvre [79] durchgeführt.

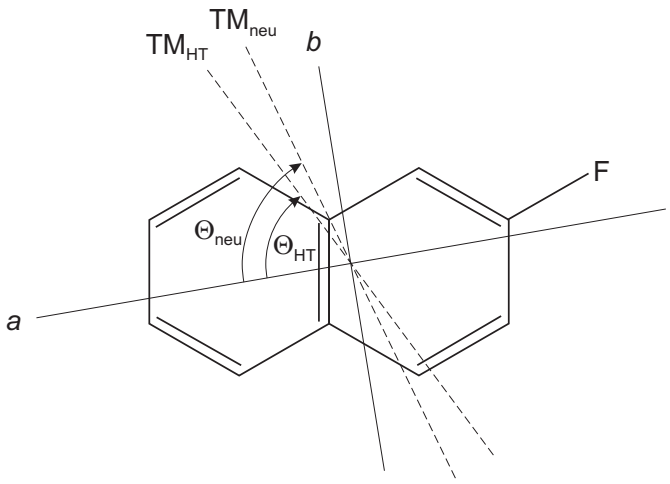


Abb. 5.1: *Das planare Molekül 2-Fluornaphthalin mit seinen in der Ringebene liegenden Hauptträgheitsachsen a und b sowie der Orientierung des vibronischen Übergangsmoments nach [82] bzw. [85] (TM_{HT}) und nach der vorliegenden Messung (TM_{neu}).*

5.2 Experimentelle Details

Bedingt durch die Ähnlichkeit der Moleküle 1-FN und 2-FN erfolgte die Anpassung der Messapparatur hauptsächlich so, wie sie bereits für 1-FN beschriebenen wurde. Weitere Details hierzu können der Arbeit von Rückert [95] entnommen werden.

Der Bandenursprung des $S_1 \leftarrow S_0$ 0_0^0-Übergangs von 2-FN liegt mit 31800 cm^{-1} lediglich 67 cm^{-1} unterhalb des Wertes für 1-FN, so dass für die Bereitstellung der erforderlichen Wellenlängen um 314,5 nm das Lasersystem im Wesentlichen so eingerichtet wurde, wie es für die 1-FN-Untersuchungen benutzt worden war. Als Hauptunterschied kam ein neuer Ar^+-Pumplaser zum Einsatz. Das Modell 2085-15 vom Hersteller Spectra Physics löste das defekte Vorgängermodell 2030 ab. Der neue Laser zeichnete sich besonders durch eine höhere Leistung sowie eine aktive Strahllagestabilisierung aus. Mit einer Pumpleistung von 7 W (514 nm) wurde mit dem Farbstofflaser im „single-mode“-Betrieb unter Verwendung von Rhodamin B eine Grundwellenausgangsleistung von 500 bis 600 mW bei 629 nm erreicht.

Der externe Ringresonator zur Frequenzverdopplung kam für die Messungen an 2-FN so wie für 1-FN beschrieben zum Einsatz. Jedoch blieb die Leistungsüberhöhung im Ring deutlich unter dem für 1-FN gemessenen Wert – typische UV-Leistungen lagen zwischen 2,5 und 3,5 mW. Der im Vergleich zu 1-FN fehlende Faktor 2 ist vermutlich Folge eines verschlechterten Zustands des $LiIO_3$-Verdopplerkristalls.

Die Verwendung von 2-FN im Überschalldüsenstrahl erforderte eine Anpassung der Temperatur des Molekülvorrats sowie des Argon-Trägergasdrucks. Bei ersten Testmessungen wurden bereits ohne Heizung der Moleküle deutliche Fluoreszenzsignale beobachtet. Es wurde schließlich eine moderate Heiztemperatur von 60 °C für den Ofen gewählt und die Düsentemperatur, wie schon bei 1-FN, auf einen um 20 °C höheren Wert eingestellt.

Bei der Wahl des Argondrucks ist immer ein Kompromiss einzugehen. Ein hoher Druck im Bereich von 1000 hPa erzeugt zwar eine starke Rotationskühlung, aber infolge der Verdün-

nung auch eine starke Abnahme der Fluoreszenz. Ein niedriger Druck bei 400 hPa bewirkt dagegen genau den umgekehrten Effekt. Diese Abhängigkeiten wurden zur Vorbereitung der 2-FN-Messungen durch Aufnahme einer entsprechenden Messreihe überprüft. Dazu wurde nach dem Auffinden der Bande ein Teilspektrum wiederholt für verschiedene Argondrücke aufgenommen, wie in Abb. 5.2 gezeigt. Die Diagramme machen deutlich, wie sich die Linienanzahl zu größeren Drücken und niedrigeren Rotationstemperaturen hin verringert und die Intensitäten sich auf wenige Linien mit kleinen Drehimpulsen J konzentrieren. Für die Gesamtintensität im Spektrum ist der Verlauf dagegen nicht monoton. Es existiert ein Maximum im Bereich von 400 hPa, während bei 1050 hPa die Gesamtintensität um den Faktor 3 geringer ist. Für die 2-FN-Messungen ohne Feld wurde ein Argondruck von 600 hPa gewählt. Die Feldmessungen wurden dagegen bei einem niedrigeren Wert von 450 hPa aufgenommen, um den Signalverlust, der sich infolge der Einengung des Raumwinkels der Fluoreszenz beim Einbau der Elektroden ergibt, teilweise zu kompensieren.

Die Geometrie der beiden Skimmer zur Kollimation des Düsenstrahls entsprach derjenigen für die 1-FN-Messungen. Die Breite des zweiten, rechteckigen Skimmers, der zur Reduzierung der Dopplerbreite in Richtung des Laserstrahls dient, wurde nach Prüfung des Einflusses auf die gemessen Linien auf 0,5 mm festgelegt. Ein höherer Wert führte zu deutlichen Linienverbreiterungen, ein niedrigerer dagegen zu einer merklich geringeren Signalstärke. Trotz der gleichen Geometrie wurden mit etwa 17 MHz um 4 MHz größere Linienbreiten als für 1-FN gemessen. Zum Teil sind hierfür die unterschiedlichen Lebensdauern verantwortlich, wodurch die 2-FN-Übergänge eine um 1,5 MHz größere natürliche Linienbreite aufweisen. Durch die Faltung mit dem weitaus breiteren Apparateprofil geht diese Differenz jedoch viel schwächer in die gemessene Profilbreite ein. Möglicherweise beruht der gemessene Unterschied auf Ungenauigkeiten in den realisierten Breiten der mehrfach neu zusammengesetzten Skimmerflächen.

Bezüglich der Signaldetektion wurde keine Änderung gegenüber den 1-FN-Messungen vorgenommen. So kam wiederum das Schott WG 335 Kantenfilter mit 5 mm Dicke zum Abblocken des Laserstreulichts zum Einsatz, und der Wert für die Integrationsszeit der Fluoreszenz blieb mit 200 ms unverändert. Zum Anlegen des elektrischen Feldes wurden bei allen Messungen die großen Elektroden mit 50 mm Durchmesser verwendet. Eine Zusammenfassung aller für die 2-FN-Messungen relevanten Daten und Einstellungen gibt Tab. 5.1.

5.3 Rotationsspektrum: Messung und Bandenparameter-Bestimmung

Das Ziel einer genauen Bestimmung der Dipolmomente in der ausgewählten 0_0^0-Bande des $S_1 \leftarrow S_0$-Übergangs lässt sich nur mittels gut bekannter Rotationskonstanten für die beiden vibronischen Zustände erreichen. Erst damit wird die sichere Linienidentifizierung im dichten, linienreichen Rotationsspektrum einer Hybridbande eines größeren Moleküls möglich. Außerdem gehen die Rotationskonstanten mit in die Berechnung der feldabhängigen Übergangsfrequenzen ein, wenn – wie im Falle von 1-FN – die Störungsrechnung nicht mehr gültig ist und eine numerische Diagonalisierung erfolgen muss. Da für 2-FN bislang keine rotationsaufgelöste Messung einer vibronischen Bande existierte, bot sich die Chance, erstmals Bandenparameter

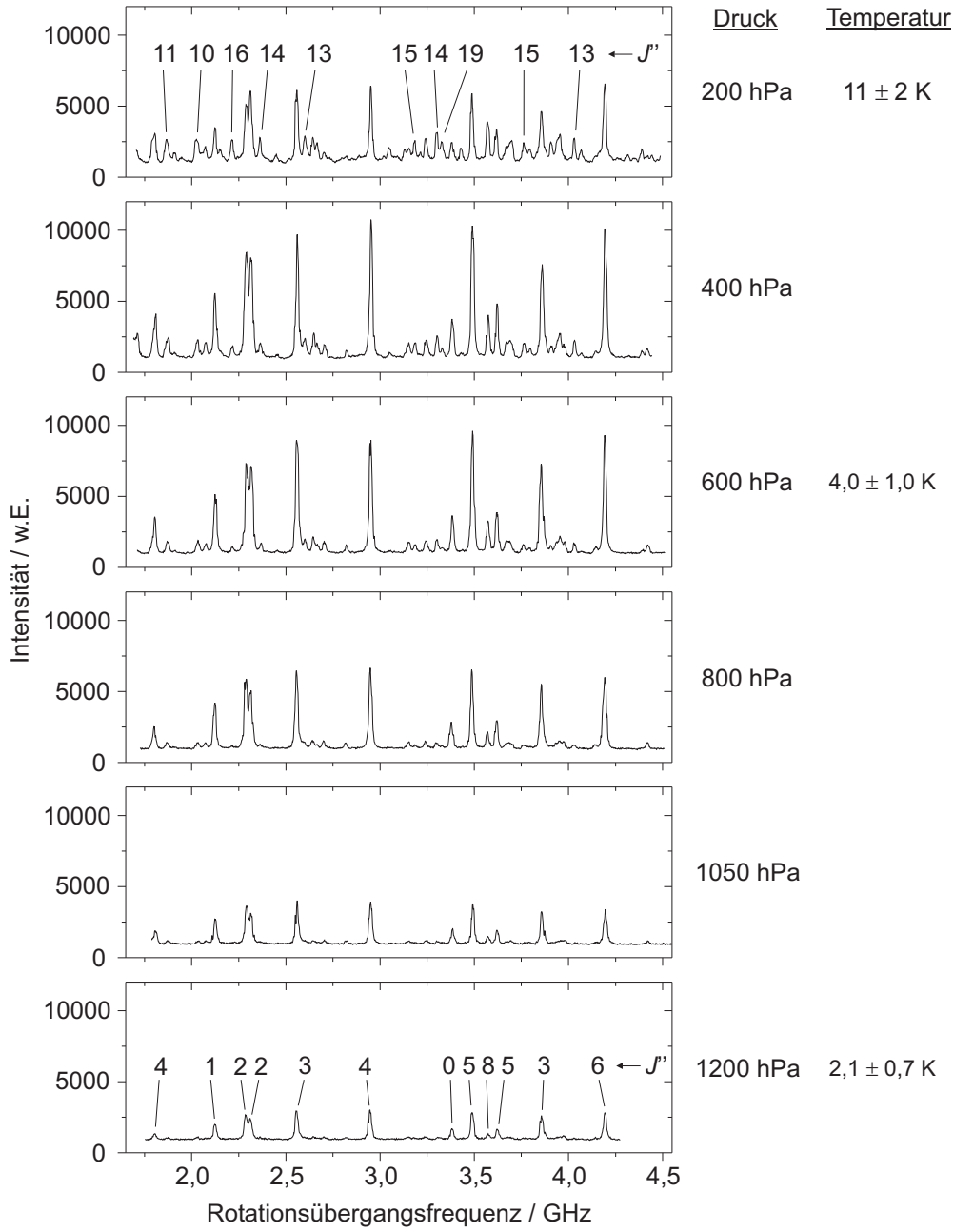


Abb. 5.2: *Messung des Einflusses des Argon-Partialdrucks im Düsenstrahl auf die Intensitäten im Fluoreszenz-Anregungsspektrum der $S_1 \leftarrow S_0$ (0_0^0)-Bande von 2-FN. Für drei Drücke sind die ermittelten Rotationstemperaturen eingetragen. Im oberen und im unteren Spektrum sind für markante Linien die Drehimpulse J'' der Grundzustandsniveaus angegeben. Die Übergangsfrequenzen beziehen sich auf den Bandenursprung bei 31800 cm^{-1} .*

Lasersystem	Pumplaserleistung / W	7 (bei 514 nm)
	Farbstoff	Rhodamin B
	Grundwelle / nm	629,0
	Grundwellenleistung / mW	500 - 600
	Verdopplerkristall	$LiIO_3$
	Oberwelle / nm	314,5
	Oberwellenleistung / mW	2,5 - 3,5
Molekülstrahl	Trägergas	Argon
	Trägergasdruck / hPa	600 / 450 (ohne / mit Feld)
	Ofentemperatur / °C	60
	Düsentemperatur / °C	80
	Düsendurchmesser / µm	70
Elektrisches Feld	Elektrodendurchmesser / mm	50
	Elektrodenabstand / mm	15
	Feldstärke / (kV/cm)	≤ 6
Nachweissystem	Photomultiplier	RCA C31034 bzw. RCA C31000M
	Streulichtfilter	Schott WG 335, 5 mm
	Photonenzählanlage	Ortec
	PC-Eingangskanäle	Fluoreszenz
		FPI-Transmissionen (40/160 MHz)
		Wavemeter
		Iod-Transmission
		UV-Leistung

Tab. 5.1: *Experimentelle Daten zu den Messungen an 2-FN.*

aus einem hochaufgelösten Spektrum zu gewinnen, was neben den Rotationskonstanten auch den Bandenursprung und die Orientierung des vibronischen Übergangsmoments betrifft.

5.3.1 Spektrenaufnahme und -aufarbeitung

Mit den experimentellen Anpassungen konnten Fluoreszenzsignale in der Umgebung des von Hollas und Thakur gemessenen Bandenursprungs [82] detektiert werden. Nach der Signaloptimierung wurde ein Satz von Spektren aufgenommen, der den wesentlichen Teil der 0_0^0-Bande abdeckt. Jede Einzelmessung bestand aus 4096 Messpunkten bei einem Spektralbereich von 10 GHz, so dass sich ein Frequenzinkrement von etwa 2,5 MHz ergab. Zum sicheren Anschluss zweier Folgespektren wurde jeweils ein Überlappbereich, der mehrere Rotationslinien enthält, aufgenommen. Insgesamt waren so 14 Einzelmessungen zur Messung der gesamten Bande erforderlich.

Nach der Aufnahme wurden die Teilspektren zur weiteren Auswertung aufgearbeitet. Folgende Schritte wurden für alle Einzelmessungen durchgeführt:

- Linearisierung der Frequenzskala jeder Einzelmessung anhand der Transmissionsmarken des 40-MHz-FPI. Mittels einer Glättung des FPI-Markenspektrums wurde höherfrequentes Rauschen unterdrückt und den resultierenden Abständen der Markenmaxima jeweils der Freie Spektralbereich des Interferometers zugewiesen. Damit konnte jedem Messpunkt eine relative Übergangsfrequenz zugeordnet werden.
- Subtraktion der Dunkelzählrate des Photomultipliers vom gemessenen Signal.
- Glättung des Signals der UV-Leistung. Dieses wird im Unterschied zum Fluoreszenzsignal nicht über die Dauer einer Einzelmessung von 200 ms integriert. Die Glättung dient so zur Anpassung der Zeitkonstanten beider Signale.
- Normierung des Fluoreszenzsignals auf die geglättete UV-Leistung.
- Anpassung der Intensitäten im Überlappbereich zweier Spektren durch Multiplikation des Signals vom Folgespektrum mit einem entsprechenden Faktor.
- Glättung des resultierenden Signals zur Dämpfung höherfrequenten Rauschens.

Anschließend wurden an alle hinreichend freistehenden Linien jedes Teilspektrums Gaußprofile angepasst, womit eine Katalogisierung der relevanten Messdaten (Zentren, Intensitäten, Breiten) von insgesamt ca. 1200 Rotationslinien erfolgte. Als letzter Schritt auf dem Weg zu einem Gesamtspektrum der Bande waren die Einzelspektren zusammenzusetzen. Dies wurde jeweils mit Hilfe der angepassten Linienzentren im Überlappbereich zweier Folgemessungen realisiert, indem ihre Mittelwerte im gemeinsamen Spektralabschnitt übereinandergelegt wurden. Das Ergebnis der Zusammensetzung zeigt der obere Teil von Abb. 5.3.

5.3.2 Anpassung von Rotationskonstanten und Bandenursprung

Das Programm ASYROT-PC wurde bereits zur Berechnung der Übergangsfrequenzen und -intensitäten des 1-FN-Rotationsspektrums eingesetzt (Abschnitt 4.3.2). Es bietet aber auch die Möglichkeit, die Rotationskonstanten durch einen least-squares-Fit an experimentell gewonnene Übergangsfrequenzen anzupassen. Hiervon wurde für die 2-FN-Bande Gebrauch gemacht. Zunächst wurde mit dem Programm ein simuliertes Spektrum auf der Grundlage der bisher bekannten Rotationskonstanten generiert. Für den Grundzustand wurden die aus dem Mikrowellenspektrum von Bak [80] bestimmten Konstanten verwendet, für den elektronisch angeregten Zustand die aus der Bandenkonturanalyse von Hollas und Thakur [82] folgenden Werte. Aus dieser Arbeit wurde auch das Mischungsverhältnis der Hybridbande übernommen. Mit einer angenommenen Rotationstemperatur $T_{\mathrm{rot}} = 4$ K erfolgte schließlich die Spektrenberechnung und nach Faltung mit einem Gaußprofil der experimentellen Linienbreite von 17 MHz war ein Vergleich der Simulation mit der Messung möglich.

Die Gegenüberstellung ergab in der Umgebung des Bandenursprungs eine genügende Übereinstimmung, um eine Zuordnung der gemessenen zu den berechneten Übergängen vorzunehmen. Für Linien größerer Übergangsfrequenz war dies nicht mehr möglich. Die Ungenauigkeiten in den übernommenen Konstanten erzeugten bei diesen Übergängen Frequenzdifferenzen,

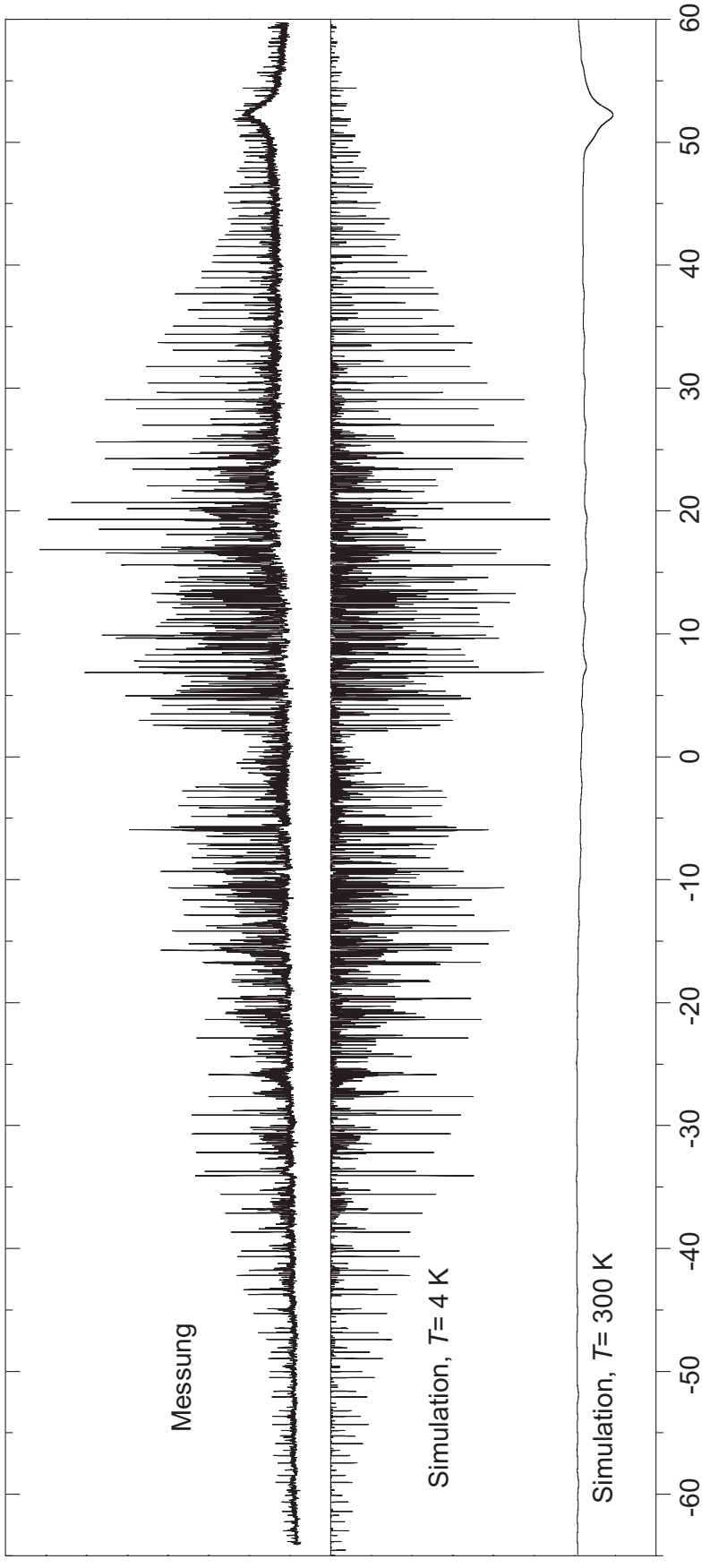


Abb. 5.3: *Oben: Gemessenes rotationsaufgelöstes Spektrum der* $S_1(A^1A') \leftarrow S_0(X^1A')$ 0_0^0*-Bande von 2-FN. Mitte: Berechnetes Spektrum für eine Rotationstemperatur von 4 K und eine Linienbreite von 17 MHz. Unten: Spektrensimulation für Raumtemperatur und eine entsprechende Dopplerbreite von 1,0 GHz. Nullpunkt der Frequenzskala ist der Bandenursprung bei 31800* cm^{-1} .

die aufgrund der hohen Liniendichte zu Vertauschungen in den Linienpositionen führten. Somit wurden im ersten Schritt nur Linien im Spektralbereich von ± 2 GHz um den Ursprung den berechneten Übergängen zugeordnet, und auf dieser Basis erfolgte die erste Anpassung der Rotationskonstanten. Justiert wurden hier nur die Parameter des angeregten Zustands, da die Mikrowellendaten des Grundzustands bereits eine hohe Genauigkeit aufweisen sollten.

Das Verfahren wurde iterativ fortgesetzt, indem mit den jeweils angepassten Konstanten ein neues Spektrum erzeugt und mit der Messung verglichen wurde. Auf diese Weise konnten immer mehr Linien sicher zugeordnet und der Anpassungsroutine übergeben werden. Der Spektralbereich wurde schließlich auf ± 25 GHz ausgeweitet und beinhaltete etwa 400 gemessene Übergänge, die in die Anpassung eingegangen sind. Eine nächste Iteration mit 800 Linien im Bereich von ± 50 GHz führte zu keiner weiteren Verkleinerung der Standardabweichung, so dass die Anpassung hier abgebrochen wurde. Für die endgültigen Werte wurden jetzt auch die Rotationskonstanten des Grundzustands zur Justierung freigegeben und der Fit nochmals durchgeführt. Die Ergebnisse sind zusammen mit anderen Daten und Informationen zur Anpassung in den folgenden Tabellen zusammengefasst. Tabelle 5.2 führt die Rahmenbedingungen für den Fit auf, Tab. 5.3 zeigt die justierten Werte der Rotationskonstanten, zusammen mit Vergleichsdaten aus der Literatur, und in Tab. 5.4 sind die aus der Anpassung folgenden gegenseitigen Korrelationen der Konstanten eingetragen. Dazu wird gemäß (2.20) die Darstellung mit der Zuordnung I^r verwendet (Tab. 2.2).

5.3.3 Bestimmung von Mischungsverhältnis, Übergangsmomentorientierung und Rotationstemperatur

Im Rahmen der theoretischen Grundlagen wurde ein Ausdruck für die relative Intensität einer Rotationslinie eines vibronischen Übergangs bezüglich einer raumfesten Richtung i des elektrischen Strahlungsfeldes hergeleitet (2.46). Darin enthalten sind die Komponenten $\langle e', v'|\mu_q|e, v\rangle$ des vibronischen Übergangsmoments in Richtung der molekularen Hauptachsen. Bei Molekülen mit höherer Symmetrie ist das Moment normalerweise in Richtung einer Hauptachse orientiert und nur Rotationsübergänge des entsprechenden Typs können im Spektrum mit merklicher Intensität auftreten. Das Betragsquadrat $|\langle e', v'|\mu_q|e, v\rangle|^2$ ist in dem Fall ein für alle Übergänge des Spektrums konstanter Intensitätsfaktor.

Bei geringerer Kerngerüstsymmetrie kann das Übergangsdipolmoment andere Orientierungen annehmen und jede Komponente in Richtung einer Hauptachse ermöglicht Rotationsübergänge vom jeweiligen Typ. So tritt für 2-FN, wie schon für 1-FN, eine Hybridbande aus *a*- und *b*-Typ-Übergängen auf, die aus der fluorbedingten Umorientierung des Übergangsmoments innerhalb der Molekülebene generiert wird. Der Quotient der Betragsquadrate der Übergangsmomente wird als *Mischungsverhältnis* der Hybridbande, der Anteil an der *a*- bzw. *b*-Bande als *Hybridcharakter* bezeichnet. Das Mischungsverhältnis ist ein Maß für die Relation der auftretenden Intensitäten der beiden Übergangstypen im Spektrum. In die Intensität jeder Rotationslinie geht damit ein vom Übergangstyp abhängiger Faktor ein.

Das Mischungsverhältnis steht in direktem Zusammenhang mit dem Winkel Θ, den das Übergangsmoment der Bande mit der Hauptträgheitsachse a des Moleküls bildet:

$$\tan^2\Theta = \frac{|\langle e', v'|\mu_b|e, v\rangle|^2}{|\langle e', v'|\mu_a|e, v\rangle|^2} \,. \tag{5.1}$$

Experiment	Laserbandbreite / MHz	< 2
	Laserschrittweite / MHz	2,4
	Experimentelle Linienbreite / MHz	≈ 17
	Anzahl der Einzelspektren	14
	Angepasster Spektralbereich / GHz	$-20 \ldots 20$
	Anzahl der Rotationslinien	403
	Rotationstemperatur / K	4
	Bande	$S_1(A\,^1A') \leftarrow S_0(X\,^1A')\ 0_0^0$
Anpassung	Fitparameter	A'', B'', C'', A', B', C', ν_0
	Programm	ASYROT-PC [6, 91]
	Fitalgorithmus	Iterative least-squares-Anpassung
	Modell	Asymm. starrer Rotator
	Niveauenergien	Aus Diagonalisierung von H_{rot}
	Abgeschätzter Messfehler / MHz	2 pro Messwert
	Standardabweichung / MHz	1,8 pro Messwert

Tab. 5.2: *Zusammenstellung charakteristischer Daten für die Anpassung der Bandenparameter an das 2-FN-Rotationsspektrum.*

Zustand	Konstante / MHz	Diese Arbeit (Laser)	Hollas u. Thakur [82] (Bandenkontur[a])	Bak [80] (Mikrowelle)
$X\,^1A'$	A''	2844,84(8)	2848(9)	2845,27(28)
	B''	808,20(2)	810(9)	808,170(6)
	C''	629,53(2)	631(9)	629,500(4)
	Δ'' / uÅ^2	-0,174(30)	0	-0,132(19)
$A\,^1A'$	ΔA	-81,02(2)	-80,9(6)	
	ΔB	-5,79(2)	-5,7(4)	
	ΔC	-7,47(2)	-7,5(3)	
	Δ' / uÅ^2	-0,254(30)	0,0(5)	
	ν_0 / cm^{-1}	31800,068(6)[b]	31800,12(4)	

Tab. 5.3: *Ergebnisse für die Rotationskonstanten und den Bandenursprung des $S_1 \leftarrow S_0\ 0_0^0$-Übergangs von 2-FN, zusammen mit Vergleichsdaten aus der Literatur.*

[a] Die $X\,^1A'$-Werte wurden aus geometrischen Daten des Kerngerüsts bei Annahme exakter Planarität berechnet.
[b] Die Messung des Bandenursprungs erfolgte durch Vergleich mit einem simultan aufgenommenen Iodspektrum.

	α''	β''	γ''	α'	β'	γ'	ν_0
α''	100						
β''	16	100					
γ''	-1	-5	100				
α'	99	20	-2	100			
β'	20	69	7	17	100		
γ'	2	14	73	5	-1	100	
ν_0	13	27	-5	6	-2	8	100

Tab. 5.4: *Prozentuale Korrelationskoeffizienten der Bandenparameter. Der Zusammenhang mit den Rotationskonstanten ergibt sich aus* (2.20) *mit der Zuordnung* I^r.

Der Absolutwert des Winkels lässt sich bestimmen, indem das Verhältnis der Betragsquadrate der Übergangsintegrale aus einem Vergleich der gemessenen mit den berechneten Intensitäten ermittelt wird. Zu diesem Zweck wird für die Intensität eines Rotationsübergangs $r' \leftarrow r$ vom Typ q der Ausdruck

$$I_q^{\mathrm{calc}}(r' \leftarrow r) \;=\; C(T)\, g\,(2J+1)\, \exp\left(-\frac{W_r}{k_{\mathrm{B}}T}\right) |\langle r'|S_{iq}|r\rangle|^2\, |\langle e',v'|\mu_q|e,v\rangle|^2 \qquad (5.2)$$

gemäß (2.46) verwendet. Zur Berechnung von I_q^{calc} werden detaillierte Kenntnisse der individuellen Rotationsübergänge benötigt. Die kernstatistischen Gewichte g der Rotationszustände von 2-FN sind nach Abschnitt 2.2.4 einheitlich Eins und der Drehimpuls J des unteren Zustands ist mit der Anpassung der Rotationskonstanten bekannt. Zur Berechnung der Rotationsenergie W_r des unteren Niveaus und des Elements $\langle r'|S_{iq}|r\rangle$ der Richtungscosinusmatrix wurde eine modifizierte Programmversion von ASYROT-PC eingesetzt [95]. Die Normierungskonstante $C(T)$ ist dagegen eine vom Rotationsübergang unabhängige Größe. Sie entspricht dem Kehrwert der Zustandssumme Z über alle Rotationszustände und kompensiert einen Anstieg in der Intensität des Gesamtspektrums bei steigender Rotationstemperatur T. Für die Herstellung eines funktionalen Zusammenhangs mit der Temperatur wurde 2-FN näherungsweise als prolater Rotator angesehen (κ = -0,84). Mit Hilfe der Energieformel (2.1) ließen sich dann temperaturabhängige Zustandssummen der Form $\sum_r \exp(-W_r/(k_{\mathrm{B}}T)$ berechnen. Zur Berücksichtigung der Asymmetrieaufspaltung wurden diese noch mit einem Faktor Zwei multipliziert. Als zumindest bis $T = 20$ K verwendbare Näherungsformel ergab sich

$$C(T) = \frac{1}{Z(T)} = \frac{1}{3+17\,T}\,. \qquad (5.3)$$

Zur vollständigen Bestimmung der Intensität sind noch die Werte für die Rotationstemperatur T und das quadrierte Übergangsdipolmoment $|\langle e',v'|\mu_q|e,v\rangle|^2$ erforderlich. Für den direkten Vergleich mit einer gemessenen Linienintensität wird außerdem ein für alle Übergänge konstanter Skalierungsfaktor F zwischen Rechnung und Messung benötigt. Wird dieser mit $|\langle e',v'|\mu_q|e,v\rangle|^2$ zu $F_q = F\,|\langle e',v'|\mu_q|e,v\rangle|^2$ zusammengefasst, so gilt für die *gemessene* Übergangsintensität

$$I_q^{\mathrm{exp}}(r' \leftarrow r) \;=\; C(T)\,(2J+1)\, \exp\left(-\frac{W_r}{k_{\mathrm{B}}T}\right) |\langle r'|S_{iq}|r\rangle|^2\, F_q\,. \qquad (5.4)$$

Gleichung (5.4) bildet die Basis zur Bestimmung des Mischungsverhältnisses der 2-FN-Hybridbande. Sie entspricht einem überbestimmten Gleichungssystem, das jeder gemessenen Intensität einen Modellwert, der von den Parametern T und F_q abhängt, zuordnet. Zu deren Justierung kann das least-squares-Verfahren nach Levenberg und Marquardt angewendet werden, das auch einen nichtlinear auftretenden Parameter wie T mittels einer iterativen Prozedur anpassen kann (siehe Abschnitt 4.5.3 und 6.3.5). Der Quotient F_b/F_a liefert dann das Mischungsverhältnis und mit (5.1) den Winkel θ zwischen Übergangsmoment und *a*-Achse.

Von den gemessenen und identifizierten Rotationslinien im Spektralbereich zwischen -60 und +60 GHz um den Bandenursprung stand ein Potenzial von mehr als 750 Übergängen für die Bestimmung des Mischungsverhältnisses zur Verfügung. Davon gehören über 620 zum *b*-Typ, der im Spektrum um eine Größenordnung intensiver als die *a*-Typ-Linien erscheint. Zur Justierung der drei Parameter T, F_a und F_b wurden bis auf einzelne Werte, die als statistische Ausreißer erkannt und entfernt wurden, alle Linienintensitäten verwendet. Für die Berücksichtigung der signalabhängigen Unsicherheiten in den Intensitäten wurde zunächst ein Anteil von 10 % jedes Messwerts als individueller Fehler angesetzt und diese Werte als Gewichte der Justierungsprozedur mit übergeben (siehe auch (6.7)). Der gewählte 10 %-Anteil wurde zuvor aus Reproduzierbarkeitsmessungen abgeschätzt. In den ersten Ergebnissen der Anpassung zeigte sich jedoch eine mehrfach höhere Streuung der Messdaten um die berechneten Intensitäten. Diese Abweichung entspricht einem Messfehleranteil von über 30 %. Als Hauptursache der zusätzlichen Streuung wird das Zusammensetzen der Teilspektren angenommen, wofür Intensitätsfaktoren zum Angleich der Überlappbereiche verwendet wurden. Nach einer entsprechenden Erhöhung des Messfehleranteils wurde die Justierung erneut durchgeführt; die Ergebnisse zu dieser Anpassung sind in den Tabellen 5.5 und 5.6 zusammengestellt.

5.3.4 Spektrensimulation

Mit der Bestimmung der Rotationskonstanten in beiden vibronischen Zuständen sowie des Hybridcharakters und der Rotationstemperatur lagen alle erforderlichen Auswertungen für eine vollständige Simulation des Bandenspektrums vor. Die Berechnung erfolgte analog zum Vorgehen für die 1-FN-Simulation in Abschnitt 4.3.2, d. h. es wurde eine Liste mit Übergangsfrequenzen und -intensitäten mit Hilfe von ASYROT-PC erstellt, aus der anschließend ein Spektrum durch Faltung mit einem Gaußprofil der gemessenen Linienbreite generiert wurde. Zur Übersicht sind in Tab. 5.7 alle in die Spektrensimulation eingehenden Parameter zusammengefasst.

Das Resultat der Simulation ist zusammen mit der Messung in Abb. 5.3 dargestellt. Für einen genaueren Vergleich zeigt Abb. 5.4 drei Ausschnitte aus unterschiedlichen Spektralbereichen in einheitlicher Intensitätsskalierung. Im experimentellen Spektrum nach Abb. 5.3 tritt eine auffällige Untergrundanhebung im Bereich von 50 bis 55 GHz auf, für die es in der Simulation keine Anzeichen gibt. Tatsächlich zeigt die Messung einen signifikant erhöhten Untergrund schon ab etwa 15 GHz, der nach dem scharfen Maximum bei 52 GHz wieder abfällt und bei 60 GHz verschwunden ist. Die Ursache hierfür konnte durch Vergleich mit einer Bandenkonturmessung an einer leicht geheizten Zelle von Hollas und Thakur [82] gefunden werden. Diese Kontur entspricht sehr gut dem gemessenen Untergrund, und insbesondere die Position des markanten Peaks bei 52 GHz stimmt in beiden Spektren mit einer Genauigkeit besser als 0,1 GHz überein. Es ist daher davon auszugehen, dass der erhöhte Messuntergrund durch Fluoreszenz von

	a-Typ-Linien	*b*-Typ-Linien
Frequenzbereich[a] / GHz	-26,4 … +24,5	-50,5 … +50,5
Linienanzahl	134	624
Mittl. Rotationsenergie im Grundzustand / GHz	96(70)	127(84)
Mittl. Drehimpuls J im Grundzustand	8,2(39)	10,0(45)
Fitmethode	Least-squares[b]	
Fitmodell	Nach (5.4)	
Simultan angepasste Fitparameter	F_a, F_b, T	
Fitergebnis für F_a	2330(70)	
Fitergebnis für F_b	29600(500)	
Fitergebnis für T / K	3,7(1)	
Resultierendes Mischungsverhältnis F_b/F_a	12,70(44)	
Mittlere relative Intensitätsabweichung / %	32	
Korrelation (F_a, F_b) / %	6	
Korrelation (F_a, T) / %	-10	
Korrelation (F_b, T) / %	-56	

Tab. 5.5: *Zusammenstellung der Daten für die Anpassung der berechneten an die gemessenen Linienintensitäten von a- und b-Typ-Übergängen in der 2-FN-Bande.*

[a] Relativ zum Bandenursprung bei 31800,07 cm^{-1} .
[b] Nichtlinearer, iterativer Fit nach Levenberg und Marquardt.

Hybridcharakter		Winkel	Methode	Quelle
a-Typ / %	*b*-Typ / %	θ / Grad		
7,3(2)	92,7(2)	± 74,3(3)	Laserspektroskopie	Diese Arbeit
20(10)	80(10)	± 63(7)	Bandenkontur	[82]
3	97	-80	ab-initio-Rechnung	[85]

Tab. 5.6: *Aus den Anpassungen nach Tab. 5.5 resultierende Werte für den Hybridcharakter und die Übergangsmoment-Orientierung in der $S_1 \leftarrow S_0$ 0_0^0-Bande von 2-FN, zusammen mit Vergleichsdaten aus der Literatur.*

Parameter	Wert
Rotationskonst. / Bandenursprung	Nach Tab. 5.3 (eigene Werte)
Mischungsverhältnis	Nach Tab. 5.6 (eigener Wert)
Rotationstemperatur / K	4
Kernstatistische Gewichte	jeweils 1
Linienprofil	Gauß
Linienbreite / MHz	17 (FWHM)
Max. J, K_A	30
Max. ΔK_A	2

Tab. 5.7: *Liste der zur Simulation der 2-FN-Bande verwendeten Parameter.*

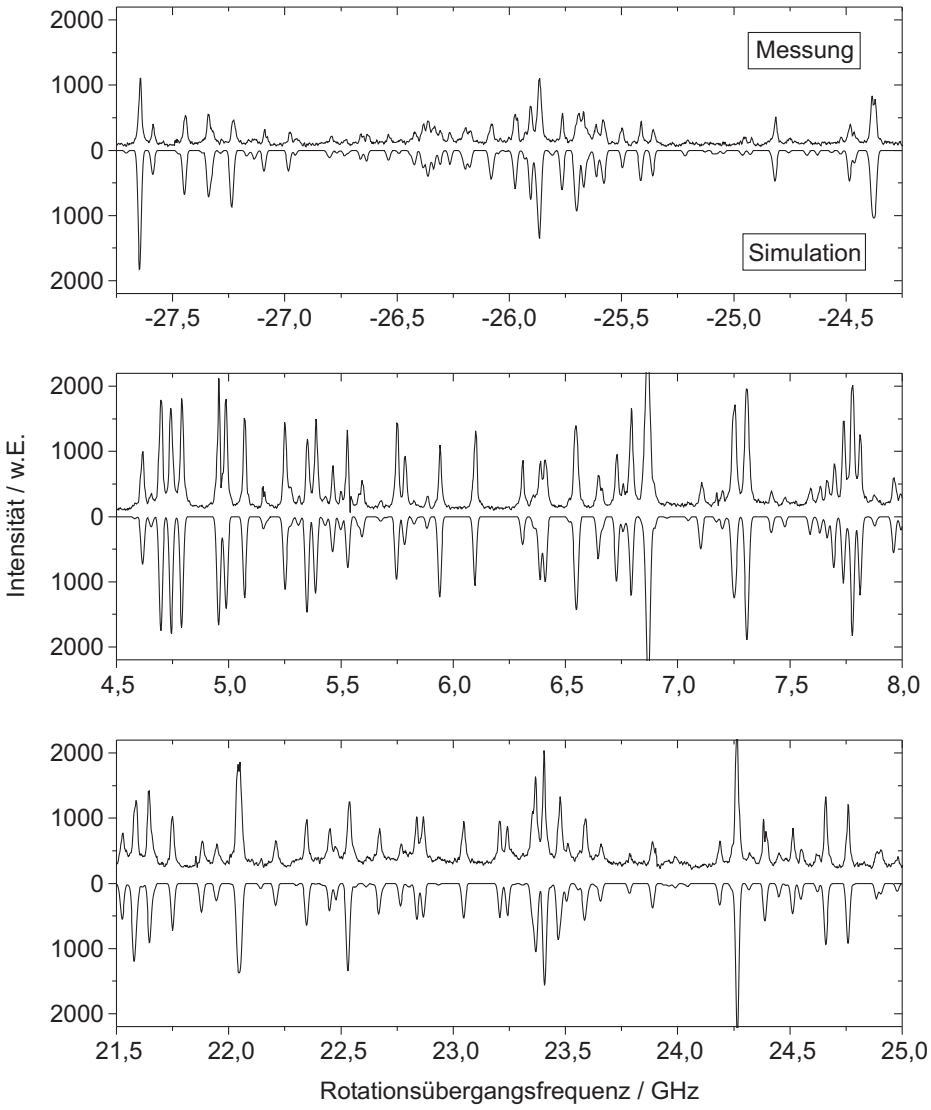


Abb. 5.4: *Vergleich gemessener Spektren (obere Spuren) mit Simulationen (0 GHz ≙ 31800,068 cm^{-1}).*

2-FN-Hintergrundgas in der Kammer erzeugt wird. Zur genaueren Kontrolle wurde ein zweites Bandenspektrum simuliert, diesmal mit einer Rotationstemperatur $T_{\mathrm{rot}} = 300$ K und Linienprofilen mit einer entsprechenden Breite von 1,0 GHz. Zur Berücksichtigung der stärkeren Besetzung höherenergetischer Rotationszustände wurden die Maximalwerte für J und K_A auf 100 bzw. 50 heraufgesetzt. Das resultierende Spektrum ist als unterste Spur in Abb. 5.3 mit eingetragen. Die Reproduktion des Peaks bei 52 GHz belegt, dass der zusätzliche Untergrund tatsächlich von thermischen 2-FN-Molekülen im Anregungsvolumen der Kammer verursacht wird.

5.3.5 Diskussion der Ergebnisse zum Rotationsspektrum

(a) Rotationskonstanten und Trägheitsdefekt

Zur Beurteilung der Anpassung der Rotationskonstanten sind in Abb. 5.5 die Residuen der 403 in den Fit eingegangenen Linien dargestellt. Im linken Diagramm sind sie in Abhängigkeit von der Übergangsfrequenz, im rechten Diagramm als Histogramm aufgetragen. Die Graphiken zeigen im Wesentlichen statistische Verteilungen der Residuen ohne Signifikanz für systematische Abweichungen. Auch konnte keine Abhängigkeit der Residuen von den Rotationsquantenzahlen J und K festgestellt werden. Dies bedeutet, dass der gemessene Liniensatz ein Ensemble bildet, das sich durch das Modell des starren asymmetrischen Rotators hinreichend gut beschreiben lässt. Eventuelle, nicht im Modell enthaltene energetische Korrekturen (z. B. Zentrifugalaufweitung) liegen damit zumindest unterhalb der experimentellen Messgenauigkeit. Die verbleibende mittlere Abweichung von etwa 2 MHz pro Linie kann als Summe der statistischen Fehler angesehen werden, die in den Einzelwert einer gemessenen Linienposition eingehen. Hierfür kommt in erster Linie die Unsicherheit in der Bestimmung des Linienzentrums in Betracht.

Die angegebenen Varianzen der Rotationskonstanten entsprechen den von ASYROT-PC ausgegebenen Werten, welche aus der Kovarianzmatrix nach der Anpassung ermittelt wurden. Ebenfalls aus dieser Matrix stammen die in Tab. 5.4 aufgeführten Korrelationskoeffizienten. Signifikant korreliert sind danach insbesondere die α- sowie die β- und γ-Parameter. Dies ist eine Konsequenz der gleichartigen mathematischen Beschreibung der Rotationsenergien von Grund- und

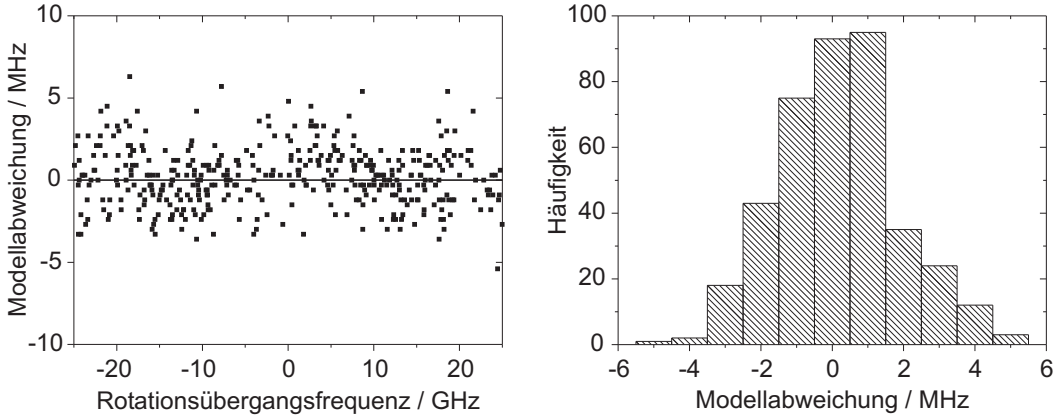


Abb. 5.5: *Verschiedene Darstellungen der nach der Anpassung der Rotationskonstanten verbleibenden Abweichungen der berechneten Übergangsfrequenzen von den Messwerten.*

angeregtem Zustand. Die hohen Korrelationen schränken die unabhängige Bestimmbarkeit der beiden beteiligten Größen ein. So bedeutet der 99%-Wert zwischen α'' und α', dass die Substitutionen $\alpha'' \rightarrow \alpha'' + \Delta\alpha''$ und $\alpha' \rightarrow \alpha' + \Delta\alpha'$ zu einem äquivalenten Fitergebnis führen, mit $\Delta\alpha$ als Varianz von α. Dies impliziert andererseits, dass die Differenz $\alpha' - \alpha''$ invariant gegenüber einer additiven Konstante der Größe $\Delta\alpha$ in den Parametern ist und entsprechend empfindlich durch die Anpassung justierbar ist. Die Parameter des angeregten Zustands werden daher häufig in der Differenzdarstellung angegeben und diese Form wurde auch für die vorliegenden Daten in Tab. 5.3 gewählt.

Zur Abschätzung der *Gesamtfehler* in den Konstanten ist eine Überprüfung der gemessenen Übergangsfrequenzen auf *systematische* Abweichungen hin erforderlich. Diese werden hauptsächlich hervorgerufen durch

- Fehler bei der Zusammensetzung der Einzelspektren
- ungenaue Kenntnis des Freien Spektralbereichs des FPI
- verbleibende thermische Drifteffekte der Transmissionsmarken des FPI

Bei der Erzeugung des Gesamtspektrums akkumulieren sich die Fehler jeder Teilspektrenzusammensetzung[1]. Für letztere wird eine Unsicherheit von 1 MHz angenommen, so dass für die insgesamt 14 Scans ein Gesamtfehler von etwa 4 MHz entsteht[2].

Der Wert des Freien Spektralbereichs des FPI wurde im Rahmen der Kalibrierungsmessung mit einem relativen Fehler von $7 \cdot 10^{-6}$ ermittelt. Diese Unsicherheit überträgt sich direkt auf die Rotationskonstanten, da eine Änderung des FSR eine Umskalierung der Frequenzachse bewirkt. Für die gemessenen Konstanten ergeben sich somit Fehler im Bereich von 0,02 MHz für *A*, 0,006 MHz für *B* und 0,004 MHz für *C*.

Die Drift der Marken des 40-MHz-FPI wurde, ebenfalls im Rahmen der Kalibrierungsmessung, zu 1,4 MHz/h, bezogen auf das frequenzverdoppelte Spektrum, gemessen. Bei einer typischen Dauer von 15 Minuten für die Aufnahme eines Einzelspektrums ergibt sich eine mittlere Drift von etwa 0,4 MHz. Da aber die Einzelmessungen nicht anhand der Marken, sondern anhand der Linien im Überlappbereich zweier Spektren zusammengesetzt wurden, akkumuliert sich dieser Fehler nicht. Er bleibt somit deutlich kleiner als die oben beschriebene Unsicherheit durch die Spektrenzusammensetzung und kann demgegenüber vernachlässigt werden.

Zur Bestimmung der Auswirkung des Fehlers durch das Zusammensetzen der Teilspektren auf die Bandenparameter wurden der Satz der gemessenen Übergangsfrequenzen mehrfach um bis zu 10 MHz pro Linie variiert und die Konstanten jeweils neu angepasst. Die daraus folgenden Standardabweichungen zusammen mit denjenigen aus der ursprünglichen Anpassung und den Fehlern aus der Unsicherheit im Freien Spektralbereich ergeben die Gesamtfehler für die Bandenparameter, die in Tab. 5.3 aufgeführt sind.

[1] Diese Fehlerquelle hat eigentlich systematischen und statistischen Charakter, da sie sich für alle Linien eines Einzelspektrums gleich auswirkt, die Wirkung auf verschiedene Einzelspektren aber wiederum stochastisch ist.

[2] Dies ist eine vereinfachte Annahme, die zu einem nach oben abgeschätzten Gesamtfehler führt, da der angegebene Fehler so nur für die Linienpositionen des letzten angefügten Teilspektrums gilt. Eine differenziertere Behandlung wird in der Auswertung des Rotationsspektrums von Benzol (z. B. in Abschnitt 6.3.5) vorgenommen.

In der Literatur sind Vergleichsdaten zu den Rotationskonstanten aus einer Mikrowellenmessung im Grundzustand und aus einer Bandenkonturuntersuchung des elektronischen Übergangs bekannt (siehe Tab. 5.3). Die Grundzustandswerte aus der Bandenkonturmessung basieren auf Berechnungen aus geometrischen Moleküldaten und sind mit entsprechend hohen Fehlern behaftet. Als sehr genau sind dagegen die Mikrowellendaten einzuschätzen, die in guter Übereinstimmung mit der eigenen Anpassung sind. Dieser Befund, verbunden mit der hohen Empfindlichkeit in der Differenzbestimmung der Rotationskonstanten, lässt auf ein entsprechend hohes Maß an Genauigkeit in den erstmalig durch eine hochauflösende Messmethode justierten Konstanten des elektronisch angeregten Zustands schließen. Die hier gemessenen Änderungen sind konsistent mit den Werten aus der Bandenkonturanalyse. Darüber hinaus zeigt sich deutlich, wie die höhere spektrale Auflösung direkt in eine höhere Genauigkeit dieser Werte umgesetzt wird, was ebenfalls auf die Bestimmung des Bandenursprungs zutrifft.

Für den Trägheitsdefekt Δ liefert die Anpassung jeweils leicht negative Werte, wobei für $A\,^1A'$ ein um 50% höherer Defekt bestimmt wurde. Ein Wert ungleich Null ist aber nicht zwingend gleichbedeutend mit einer Abweichung des Kerngerüsts von der Planarität. So liefern auch die Elektronenverteilung und die Zentrifugalaufweitung Beiträge zu Δ, und damit kann auch ein Molekül mit exakt planarer Kernanordnung und ohne Schwingungsanregung einen Trägheitsdefekt $\Delta \neq 0$ aufweisen. Die für die 2-FN-Bande gemessenenen Defekte sind um einen Faktor 10^3 kleiner als das kleinste Hauptträgheitsmoment $I_a = \hbar^2/2A$, so dass diese Werte eher ein Ausdruck der *hohen* Planarität des 2-FN-Kerngerüsts in beiden schwingungslosen elektronischen Zuständen sind.

(b) Mischungsverhältnis und Rotationstemperatur

Zur Beurteilung der Qualität einer Anpassung an einen großen Datensatz ist die Überprüfung der Residuenstrukturen ein wichtiges Kriterium. Wenn darin signifikante Abhängigkeiten erkennbar sind, ist dies ein Zeichen für nicht bzw. nicht richtig berücksichtigte Messfehler oder für ein fehlerhaftes Modell. Werden die vorliegenden Residuen als relative Intensitätsabweichungen gegen die gemessenen Intensitäten aufgetragen, so zeigt sich eine markante, kontinuierliche Verkleinerung der relativen Abweichung. Für schwache Linien beträgt sie im Mittel fast 40 %, für starke Linien durchschnittlich 20 %. Dies ist ein Indiz dafür, dass der für die Gewichtung der Daten angenommene relative Fehler die Unsicherheiten in den schwachen Linien nicht ausreichend beschreibt. Als Ursache wird das Untergrundrauschen angenommen, das bei geringen Übergangsintensitäten einen starken Einfluss auf die Messwerte ausübt. Dieser Effekt müsste in einem verfeinerten Modell der zugewiesenen Fitgewichte mit berücksichtigt werden.

Die Bestimmung des Mischungsverhältnisses setzt die Existenz einer einheitlichen Rotationstemperatur für die betrachteten Grundzustands-Rotationsniveaus, d. h. ein thermisches Gleichgewicht zwischen den Zustandsbesetzungen, voraus. Wenn dies zutrifft, bildet die Menge der über 750 gemessenen Linien ein statistisches Ensemble. Anpassungen an nicht zu kleine Teilmengen davon sollten dann nicht zu signifikant abweichenden Ergebnissen für die Werte der Fitparameter führen, sondern lediglich erhöhte Varianzen zur Folge haben. Um dies zu prüfen, wurde die Abhängigkeit der justierten Werte von den Rotationsenergien im Grundzustand aufgenommen. Abb. 5.6 zeigt im oberen Diagramm, wie sich Rotationstemperatur und Mischungsverhältnis entwickeln, wenn ein oberer Grenzwert für die Rotationsenergie gesetzt und variiert

wird. Im unteren Diagramm ist die zugehörige Anzahl gemessener *a*- und *b*-Typ-Linien dargestellt. Die Kurven belegen, dass mit der Einbeziehung höherer Grundzustandsenergieniveaus die justierte Temperatur monoton um über 1 K ansteigt, ohne dass eine signifikante Änderung in der Justierung des Mischungsverhältnisses auftritt. *Nach diesem Befund ist die Rotationstemperatur im Molekülstrahl nicht konstant, sondern steigt mit zunehmender Rotationsenergie an.* Der Effekt hat eine direkte Auswirkung auf die Bestimmbarkeit des Mischungsverhältnisses. Wenn die zur Auswertung verwendeten Gruppen von *a*- und *b*-Typ-Linien nicht dieselbe Rotationstemperatur repräsentieren, sind zur Anpassung des Verhältnisses jeweils eigene Temperaturen als Fitparameter anzusetzen.

In der durchgeführten Anpassung wurde für alle Übergänge eine einheitliche Rotationstemperatur justiert, die eine mittlere Temperatur im Molekülstrahl darstellt. Zwei versuchsweise für *a*- und *b*-Typ-Linien getrennte Anpassungen erbrachten Ergebnisse, die alle innerhalb der in Tab. 5.5 angegebenen Schwankungen lagen. Beide Teilmengen repräsentieren damit die mittlere Temperatur, so dass die vorliegende Anpassung trotz der festgestellten Temperaturabhängigkeit als verlässlich angesehen wird.

Die Justierung an die über 750 gemessenen Intensitäten ergab ein Mischungsverhältnis von F_b/F_a = 12,70(44) und einen daraus folgenden Winkel von ± 74,3(3)° für die Orientierung θ des Übergangsmoments in Bezug zur *a*-Hauptachse. Nach einer Abschätzung verringert sich der relative statistische Fehler des Mischungsverhältnisses von 3,5 % um den Faktor F_b/F_a, wenn – wie in der Literatur üblich – statt des Mischungsverhältnisses der Hybridcharakter angegeben wird. Daraus resultieren die geringen Fehler von nur wenigen Promille für *a*- und *b*-Typ-Anteil und damit auch für den daraus abgeleiteten Winkel θ.

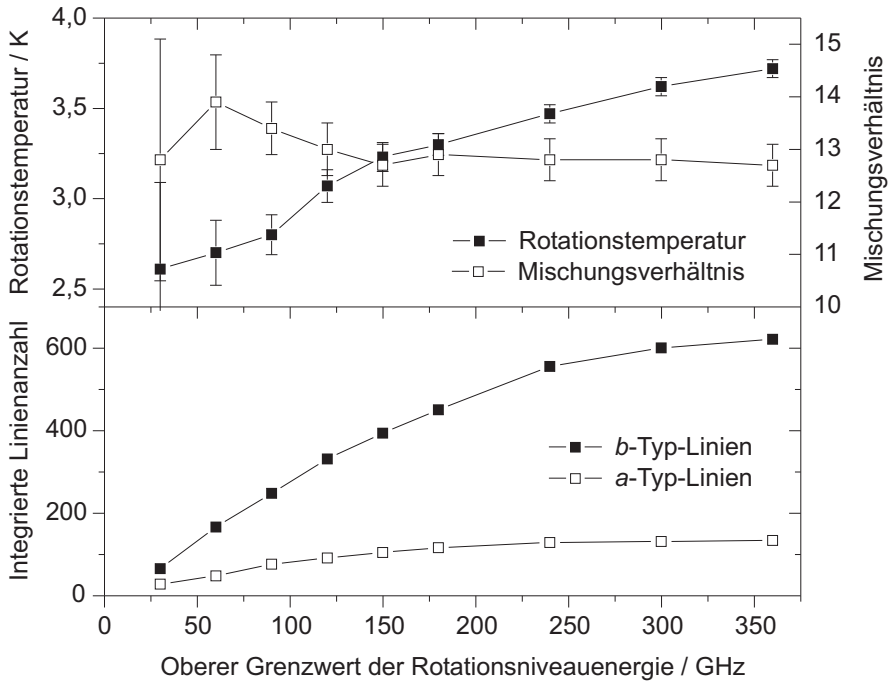


Abb. 5.6: *Oben: Abhängigkeit der Rotationstemperatur und des Mischungsverhältnisses von der maximal zur Justierung verwendeten Rotationsenergie im Grundzustand. Unten: Entwicklung der in die Justierung eingehenden Gesamtanzahl von a- und b-Typ-Linien.*

Im Literaturvergleich (Tab. 5.6) liefert die neue Messung eine stärkere *b*-Achsen-Polarisation des Übergangsmoments als diejenige nach der Bandenkonturanalyse, wie in Abb. 5.1 für negative Winkel dargestellt. Die Abbildung macht auch deutlich, dass das neue Übergangsmoment etwa senkrecht zur C-F-Achse orientiert ist. Da die *a*-Achse um +10° von der Naphthalinhauptachse abweicht und das Übergangsmoment des Stamm-Moleküls parallel zur Längsachse ausgerichtet ist, bewirkt die 2-Fluor-Substitution eine erhebliche Umorientierung des Übergangsmoments von $-64°$ (oder +84°). Das Vorzeichen des Winkels kann nicht durch eine Intensitätsmessung bestimmt werden. Singh und Thakur favorisieren jedoch im Rahmen ihrer ab-initio-Untersuchung [85] einen negativen Winkel, den sie aus Plausibilitätsbetrachtungen mittels Molekülorbitalberechnungen ableiten. Ihre Ergebnisse (Tab. 5.6) zeigen keine großen Abweichungen von den neuen Messwerten und bestätigen die starke *b*-Polarisation des Übergangsmoments.

Im Rahmen der Konturanalyse von Hollas und Thakur wurde auch der Hybridcharakter der 2-substituierten Naphthaline 2-HN (Hydroxy-) und 2-AN (Amino-) untersucht. Für beide wurden Werte von $\pm$ 71,6° für θ gemessen, wogegen das Resultat für 2-FN mit $\pm$ 63,4° signifikant geringer ausfällt. Der in der vorliegenden Arbeit bestimmte Wert von $\pm$ 74° liefert dagegen eine gute Übereinstimmung mit 2-HN und 2-AN und stärkt die These, dass die Orientierung des vibronischen Übergangsmoments für die monosubstituierten Naphthaline relativ unabhängig von der substituierenden Spezies ist und praktisch nur von der Position des Substituenten abhängt.

(c) Vergleich von 2-FN und 1-FN

Die neuen Ergebnisse zu den Bandenparametern von 2-FN geben Anlass zu einem Vergleich mit den entsprechenden Werten für das zuvor untersuchte und eng verwandte Molekül 1-FN (siehe Tab. 4.2 und Abb. 4.3).

Änderung der Rotationskonstanten: Durch die rein elektronische Anregung verringern sich die Rotationskonstanten von 1-FN sehr einheitlich um 1,5 bis 1,8 %. Bei diesen geringen Unterschieden kann von einer nur unwesentlich veränderten Geometrie des Moleküls im angeregten Zustand ausgegangen werden. Das Kerngerüst erfährt lediglich eine leichte, gleichmäßige Ausdehnung in allen Richtungen. Dagegen zeigt das 2-FN-Molekül bei der elektronischen Anregung ein anderes Verhalten. Zwar nehmen auch hier alle Rotationskonstanten leicht ab, aber die Änderungen ΔB und ΔC sind mit -0,7 % und -1,3 % deutlich kleiner als die Änderung ΔA, welche -2,8 % beträgt. 2-FN erfährt damit eine signifikante Erhöhung des Hauptträgheitsmoments bezüglich der molekularen Längsachse *a*. Unter dem Einfluss der elektronischen Anregung werden die Atomkerne also bevorzugt senkrecht dazu ausgelenkt, wobei ungewiss bleibt, welche Kerne den Effekt tatsächlich prägen.

Änderung des Trägheitsdefekts: Die entsprechenden Daten zu 1- und 2-FN zeigen eine frappierende Übereinstimmung mit Abweichungen im Bereich von nur 1 %. Aufgrund der im Vergleich zu den herrschenden Trägheitsmomenten kleinen Trägheitsdefekte kann bei beiden Molekülen nicht auf eine Abweichung von der Planarität infolge der Anregung geschlossen werden. Die sehr hohe Übereinstimmung belegt, dass trotz der unterschiedlichen Änderungen der Rotationskonstanten die Moleküle sich bezüglich ihrer Planarität in beiden elektronischen Zuständen ganz konform verhalten.

Orientierung des Übergangsmoments: Das $S_1 \leftarrow S_0$-Übergangsmoment des Stamm-Moleküls Naphthalin ist in Richtung seiner Längsachse orientiert. Durch die 1-Fluor-Substitution

ändert sich diese Orientierung um -13°, durch den 2-Fluor-Ersatz sogar um -64°, wenn die negativen Winkel als richtig angenommen werden. Für andere 1- und 2-substituierte Naphthaline konnten ähnliche Winkel gemessen bzw. berechnet werden. Die Substitution bewirkt demnach an der 1-Position ein überwiegend *a*-polarisiertes Übergangsmoment mit einer relativ schwachen Störung der Naphthalin-Molekülorbitale und an der 2-Position eine überwiegende *b*-Polarisation des Übergangsmoments mit einer starken Orbitalstörung.

Die Erklärung dieser Effekte geht zurück auf die Arbeit von Moffitt [96], der zuerst darauf hinwies, dass die Substitution eines H-Atoms in aromatischen Kohlenwasserstoffen zu starken Veränderungen in den elektronischen Spektren führt. Zum Verständnis ist zunächst die elektronische Struktur der Stammverbindung, in diesem Fall Naphthalin, zu betrachten. Zur Unterscheidung von den Hauptachsen *a* und *b* der Derivate werden hier die Bezeichnungen *x* und *y* verwendet. Der S_2-Zustand von Naphthalin kann durch *y*-polarisierte Strahlung aus S_0 angeregt werden. S_1 und S_3 werden aus der Wechselwirkung zweier entarteter, höherenergetischer Konfigurationen erzeugt. Die antisymmetrische Kombination S_1 liegt energetisch unter S_2, die symmetrische Kombination S_3 darüber. Sowohl S_1 als auch S_3 können durch *x*-polarisierte Strahlung aus S_0 erreicht werden. Die beiden Koeffizienten des antisymmetrischen Zustands sind entgegengesetzt gleich, so dass sich die Übergangsmomente gerade aufheben und der $S_1 \leftarrow S_0$-Übergang keine Intensität hat, obwohl er symmetrieerlaubt ist. Im symmetrischen Fall addieren sich die Momente und der $S_1 \leftarrow S_0$-Übergang wird stark erlaubt.

Nach Majewski, Plusquellic und Pratt [86] führt die 1-Fluor-Substitution zu einer solchen Abnahme von Molekülorbitalenergien, dass sich die Zusammensetzung von S_1 und S_3 ändert. Dadurch heben sich die Übergangsmomente für den $S_1 \leftarrow S_0$-Übergang nicht mehr auf und *x*-polarisierte Strahlung kann S_1 aus dem Grundzustand anregen. Die beobachtete Drehung des Übergangsmoments von 13° beim 1-FN kann nach Hartree-Fock-Rechnungen in [86] nicht durch Ladungsumverteilungen im Doppelring erzeugt werden. Vielmehr wird eine Zumischung von S_2 zu S_1 angenommen, womit ein in *y*-Richtung orientiertes Übergangsmoment verbunden ist.

Johnson, Jordan, Plusquellic und Pratt [97] haben Molekülorbitalberechnungen für 1- und 2-Hydroxynaphthalin (HN) durchgeführt. Zumindest die qualitativen Ergebnisse sollten auch für FN gelten, zumal die Orientierungen der Übergangsmomente sehr ähnlich sind. Ihre berechneten Molekülorbitale für Naphthalin und HN zeigen, dass die Knotenebenen von Naphthalin in der 1-Formation größtenteils erhalten bleiben und sich die Koeffizienten der Atomorbitale nur wenig ändern. Demgegenüber treten für die 2-Formation in beiden Merkmalen signifikante Unterschiede zu Naphthalin auf. Durch die 1-Position verlaufen für zwei der vier relevanten Molekülorbitale Knotenebenen, während an der 2-Position überwiegend eine höhere π-Elektronendichte vorherrscht. Diese Ergebnisse zeigen, dass die 2-Substitution zu stärkeren Veränderungen in den Molekülorbitalen von Naphthalin führen muss, während die 1-Substitution nur einen schwachen Einfluss ausübt.

Die Berechnung der S_1-Wellenfunktion in [97] für 2-HN ergab, dass die x-polarisierten S_1- und S_3-Anteile nahezu gleich große Koeffizienten mit unterschiedlichen Vorzeichen besitzen, woraus ein relativ schwaches in *x*-Richtung orientiertes Übergangsmoment folgt. Dagegen hat die S_1-Wellenfunktion einen beträchtlichen *y*-Achsen-polarisieren S_2-Anteil, der in Verbindung mit der hohen Oszillatorenstärke des $S_2 \leftarrow S_1$-Übergangs zu einer starken und hauptsächlich *y*-Achsen-polarisierten 0_0^0-Bande im $S_1 \leftarrow S_0$-Übergang führt. Mit dem experimentellen Befund für 2-FN aus der vorliegenden Arbeit werden diese Ergebnisse bestätigt.

5.4 Starkeffekt: Feldmessungen und Bestimmung von Dipolmomenten

Der vorangegangene Abschnitt hat gezeigt, dass sich das Rotationsspektrum der $S_1 \leftarrow S_0$ 0_0^0-Bande von 2-FN durch das Modell des starren, asymmetrischen Rotators sehr genau beschreiben lässt und dass keine spektralen Störungen in der Bandenstruktur auftreten. Es lagen damit gute Voraussetzungen für Starkeffektuntersuchungen in der Bande vor. Das primäre Ziel dieser Messungen bestand in der Bestimmung der Dipolmomente in beiden vibronischen Zuständen. Von Interesse ist dabei vor allem die Änderung des Dipolmoments durch die elektronische Anregung. Solche Messungen können einen wertvollen Beitrag zur Aufklärung der Strukturen elektronisch angeregter Zustände in aromatischen Verbindungen leisten.

An 1-FN konnte bereits demonstriert werden, dass sich mittels UV-Laser-Stark-Spektroskopie am Düsenstrahl trotz der dichten Rotationsstruktur alle Komponenten der beteiligten Dipolmomente mit hoher Präzision bestimmen lassen. Die 2-FN-Dipolmomentsmessungen wurden daher in ganz analoger Weise durchgeführt. Sie dienten damit auch der Verifizierung des an 1-FN angewendeten Verfahrens. Die Ergebnisse sollten im Vergleich mit 1-FN zeigen, wie sich die unterschiedliche Fluorposition auf die Dipolmomente und ihre Änderungen infolge elektronischer Anregung auswirkt.

Durch die Anlehnung der Methodik von Messung und Auswertung an die 1-FN-Untersuchung werden in diesem Abschnitt hauptsächlich die 2-FN-spezifischen Unterschiede und Anpassungen beschrieben. Ansonsten gelten die im 1-FN-Kapitel gemachten Angaben bzw. wird auf entsprechende Stellen verwiesen.

5.4.1 Linienauswahl und Spektrenaufnahme

Bezüglich der Auswahl geeigneter Rotationslinien zur Messung der Dipolmomente gelten im Prinzip die für 1-FN in Abschnitt 4.4.1 angegebenen Kriterien. Bei 2-FN bietet ebenfalls nur der Spektralbereich in der Umgebung des Bandenursprungs geeignete Voraussetzungen für die Auswahl potenzieller Messlinien. Es wurden daraus zwei Bereiche selektiert, die in Abb. 5.7 ohne Feld dargestellt sind. Die zur Dipolmomentbestimmung verwendeten Linien sind hervorgehoben und bezeichnet. Ebenfalls eingetragen sind für beide Messbereiche die jeweiligen Referenzlinien. Deren Aufnahme erfolgte stets bei abgeschaltetem Feld, um über eine ungestörte Bezugslinie zur Messung aller feldinduzierten Linienverschiebungen eines Scans zu verfügen.

Analog zum 1-FN-Termschema (Abb. 4.5) sind die untersten Energieniveaus des 2-FN-Grundzustands in Abb. 5.8 veranschaulicht. Die Energieberechnungen erfolgten mit den in Abschnitt 5.3.2 bestimmten Rotationskonstanten. Die zur Dipolmomentmessung vorgesehenen Niveaus sind hervorgehoben und ihre feldinduzierten Kopplungen eingezeichnet. 2-FN hat mit κ = -0,839 deutlich mehr prolaten Charakter als 1-FN (-0,317), so dass die Asymmetrieaufspaltung der J_K-Terme weitaus schwächer ist. Damit verbunden sind stärkere μ_a-Kopplungen, und in den Messungen ist ein Übergang vom quadratischen zum linearen Starkeffekt schon bei geringen Feldstärken zu erwarten.

Für alle Feldmessungen wurde ein Scanbereich von 3 GHz (UV) am Steuergerät des Farbstofflasers eingestellt. Bei einer Digitalisierung der ansteuernden Spannungsrampe in 2048 Ein-

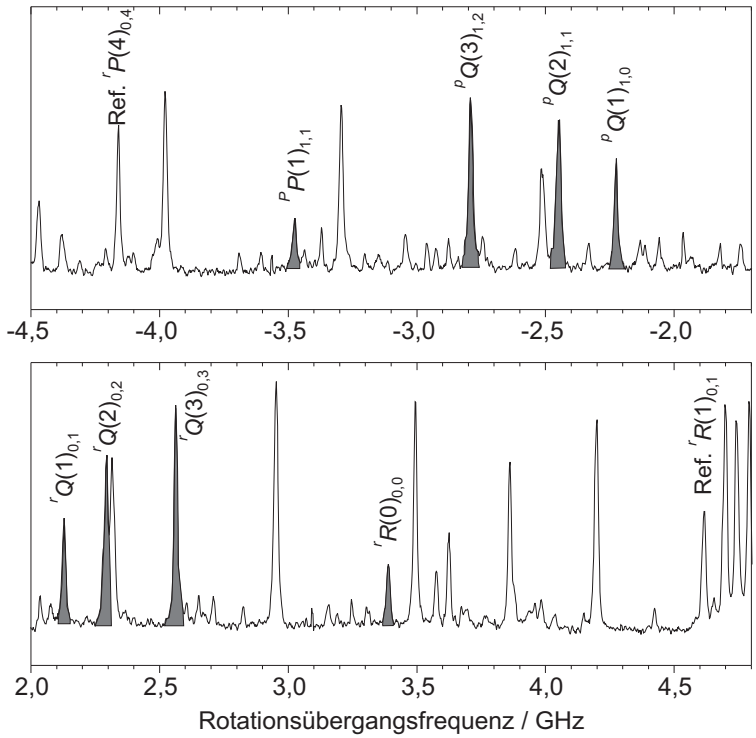


Abb. 5.7: *Ausgewählte Rotationslinien zur Messung der 2-FN-Dipolmomente. Alle Linien sind vom Übergangstyp b; 0 GHz ≙ 31800,07 cm^{-1} (Bandenursprung).*

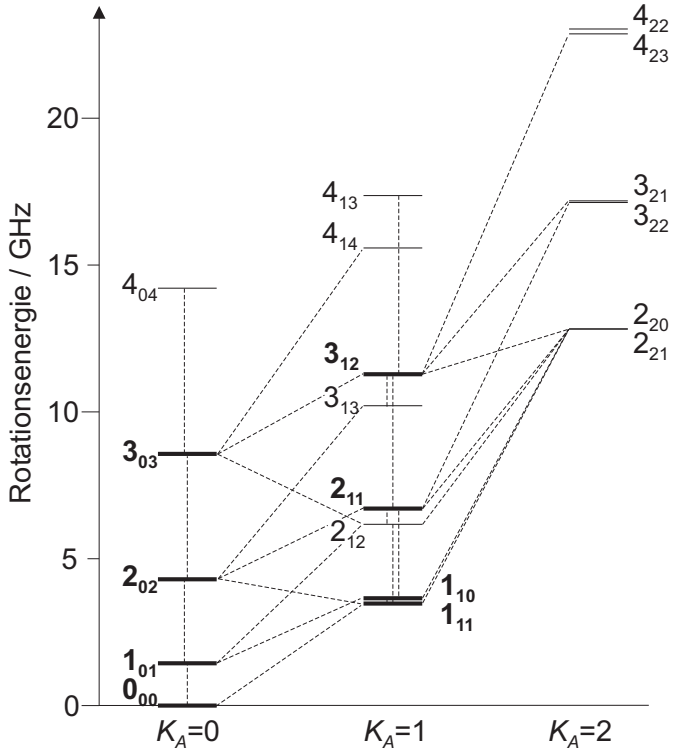


Abb. 5.8: *Termschema des Grundzustands von 2-FN mit feldinduzierten Kopplungen.*

zelwerte wurde so ein Frequenzinkrement von etwa 1,5 MHz erreicht. Dies entspricht etwa der Laserbandbreite, so dass für die Messungen die höchstmögliche Spektralauflösung zur Verfügung stand. Bei einer typischen Linienbreite von 17 MHz (FWHM) ergaben sich 10 Messpunkte für die Abtastung des Linienzentrums, so dass eine sehr präzise Bestimmung der Linienposition möglich war.

Zur Reduzierung der Komplexität der Starkspektren erfolgten sämtliche Messungen mit π-polarisierter Laserstrahlung. Dadurch lassen sich nur feldinduzierte Übergänge mit $\Delta M = 0$ anregen und beobachten, und die Linienanzahl im Feld verringert sich auf etwa ein Drittel gegenüber dem Einsatz unpolarisierter Strahlung.

Die beiden selektierten Spektralbereiche wurden jeweils mit schrittweise erhöhter Feldstärke von 0 bis 6,0 kV/cm bei einem Inkrement von 0,2 kV/cm aufgenommen. Die feine Schrittweite wurde aufgrund der Erfahrungen mit den 1-FN-Spektren gewählt. Dort zeigte sich bei größeren Inkrementen, dass aufgrund der teilweise empfindlichen Feldstärkeabhängigkeiten der Starkstrukturen einzelne Übergangskomponenten nicht mehr sicher zu verfolgen waren.

Die Messungen im ersten Spektralintervall wurden stets ohne Feld gestartet. Nach Registrierung der Referenzlinie wurde die Feldstärke dann sofort auf den gewünschten Wert eingestellt. Die Aufnahmen im zweiten Spektralbereich wurden dagegen erst nach dem Anlegen der jeweiligen Feldstärke gestartet. Kurz vor der Registrierung der Referenzlinie wurde das Feld dann abgeschaltet. Da bei hohen Feldern großen Linienverschiebungen erwartet wurden, galt es, bei der Wahl der Referenzlinien genügend große Sicherheitsabstände zwischen ihnen und der ersten bzw. letzten Messlinie im Nullfeld einzuhalten.

In Abb. 5.9 sind zur Veranschaulichung der feldabhängigen Entwicklung des Rotationsspektrums für den zweiten Messbereich das Nullfeldspektrum sowie ein Spektrum bei mittlerer und bei hoher Feldstärke exemplarisch dargestellt. Darin eingetragen sind die vier ausgewählten Messübergänge dieses Intervalls. Von den drei *Q*-Linien wurden zur Auswertung jeweils nur die stärksten Komponenten verwendet. Die einzige Komponente der *R*-Linie wurde wegen der starken Verschiebung bei hohen Feldern nicht mehr erfasst.

5.4.2 Auswertung der Starkspektren

Nach Aufnahme der beiden Spektralbereiche für alle Feldstärken waren sämtliche Spektren zunächst geeignet aufzuarbeiten, bevor eine Auswertung der Liniendaten erfolgen konnte. Die folgenden Schritte wurden ausgeführt:

- Normierung der Intensitäten auf die UV-Laserleistung
- Linearisierung der Frequenzskalen anhand der FPI-Marken
- Glättung der Spektren zur Dämpfung hochfrequenter Signalanteile
- Kalibrierung der Frequenzskalen mit den aus den Rotationskonstanten folgenden Übergangsfrequenzen der Referenzlinien

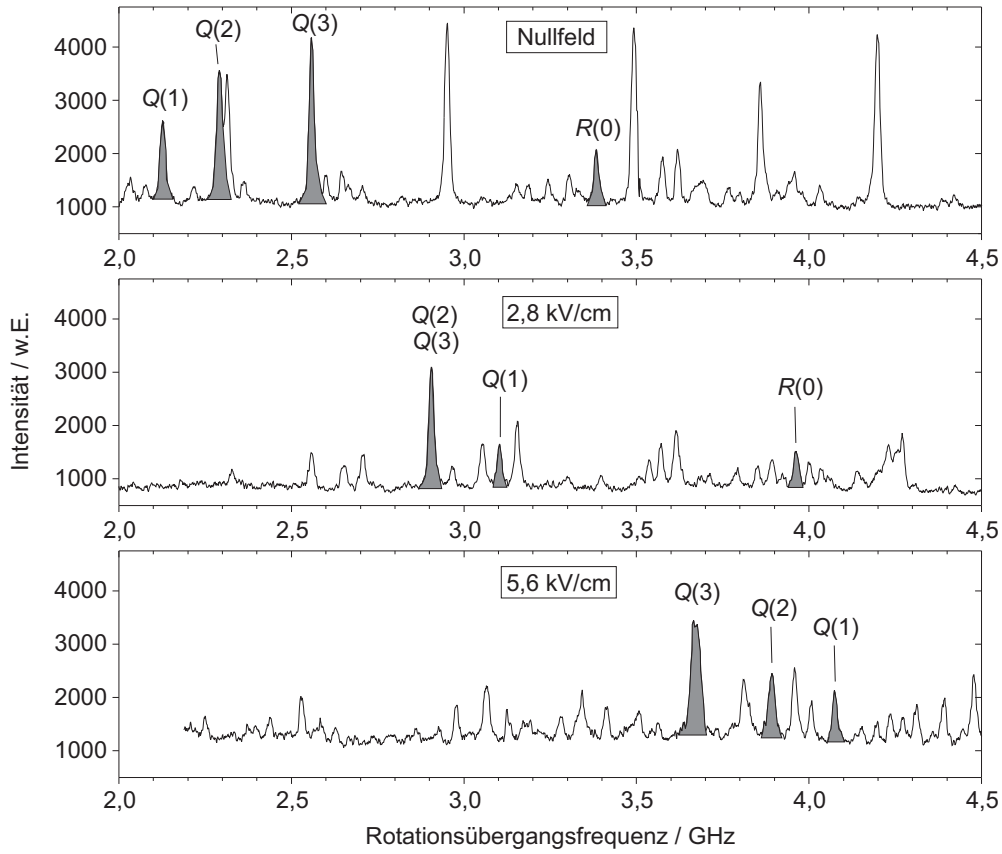


Abb. 5.9: *Nullfeld- sowie Feldspektren bei mittlerer und hoher Feldstärke für π-Polarisation im zweiten Messbereich. Markiert sind die hieraus zur Bestimmung der Dipolmomente ausgewählten Linien. Zugehörige M-Übergänge:* $2 \leftarrow 2$ *für* $Q(2)$, $3 \leftarrow 3$ *für* $Q(3)$ *und* $1 \leftarrow 1$ *für* $Q(1)$.

Anschließend wurden an alle Linien Gaußprofile angepasst und dadurch die Übergangsfrequenzen und Intensitäten der Starkkomponenten erfasst. Um bei zunehmender Feldstärke die Verschiebungen der einzelnen Komponenten sicher verfolgen zu können und sie über ihre Herkunft im Nullfeld zu identifizieren, wurde ein graphisches Verfahren angewendet, in das Erfahrungen über das Linienverhalten aus den 1-FN-Feldmessungen eingingen. So wurde für die Linienpositionen angenommen, dass für kleine Felder ein quadratischer Starkeffekt vorherrscht, der dann in einen linearen Effekt übergeht. Für die Intensitäten wurde eine moderate Abnahme mit ansteigendem Feld unterstellt. Durch das Auftragen der Linienpositionen über den quadrierten Feldstärken mit intensitätsproportionalen Punktgrößen konnten dann zusammenhängende Punktfolgen gefunden werden, die jeweils zu ein und demselben Starkübergang gehören.

Mit der graphischen Methode konnte ein vorläufiger Datensatz aus sicher identifizierten Starkkomponenten mit feldabhängig gemessenen Linienverschiebungen gefunden werden. Dieser Satz stand für eine erste Dipolmomentanpassung zur Verfügung. In Tab. 5.8 sind alle darin auftretenden Linien mit ihren ausgewerteten Starkkomponenten aufgeführt (vgl. Abb. 5.7). Zur vorläufigen Justierung wurden jedoch nur Feldstärken bis zu 3,0 kV/cm einbezogen, da die 1-FN-Untersuchungen zeigten, dass bei diesen Feldern bereits erste vermiedene Kreuzungen auftreten können und damit die Gefahr von Fehlzuordnungen stark zunimmt.

Spektralbereich / GHz	Rotationsübergang	Starkkomponente $M' \leftarrow M''$	Max. Feldstärke / (kV/cm)
-4 . . . -2	${}^{p}P(1)_{1,1}$	$0 \leftarrow 0$	3,0
	${}^{p}Q(3)_{1,2}$	$2 \leftarrow 2$	2,6
		$3 \leftarrow 3$	6,0
	${}^{p}Q(2)_{1,1}$	$1 \leftarrow 1$	3,0
		$2 \leftarrow 2$	6,0
	${}^{p}Q(1)_{1,0}$	$1 \leftarrow 1$	6,0
+2 . . . +4	${}^{r}Q(1)_{0,1}$	$1 \leftarrow 1$	6,0
	${}^{r}Q(2)_{0,2}$	$2 \leftarrow 2$	6,0
	${}^{r}Q(3)_{0,3}$	$2 \leftarrow 2$	2,4
		$3 \leftarrow 3$	6,0
	${}^{r}R(0)_{0,0}$	$0 \leftarrow 0$	4,6

Tab. 5.8: *Liste der in die Dipolmomentanpassung einbezogenen Übergänge mit ihren ausgewerteten Starkkomponenten und der jeweils maximalen Feldstärke. Alle Übergänge sind vom Typ b.*

Nach der least-squares-Anpassung an den vorläufigen Datensatz mit dem Programm XSTASY (Abschnitt 4.5.2) wurden, ebenfalls mit XSTASY, Spektrensimulationen für die höheren Feldstärken mit den angepassten Dipolmomenten durchgeführt und diese mit den gemessenen Spektren verglichen. Damit konnte eine relativ sichere Zuordnung auch der Komponenten in höheren Feldern erfolgen. Es stand nun ein vollständiger Datensatz aus allen Messungen zur endgültigen Anpassung der Dipolmomente bereit. Die zugehörigen gemessenen Linienverschiebungen sind in den Abbildungen 5.10 und 5.11 durch Symbole in Abhängigkeit von der Feldstärke dargestellt.

5.4.3 Ergebnisse

Nach der ersten Justierung an den gesamten Datensatz und der Beurteilung der individuellen Residuen wurden einzelne Messwerte als statistische Ausreißer erkannt und aus den Eingangsdaten entfernt. Die Justierung wurde wiederholt und lieferte die endgültigen Ergebnisse, die in den folgenden Tabellen 5.9 bis 5.11 aufgeführt sind. Tabelle 5.9 gibt eine Zusammenstellung von Daten und Informationen zur Anpassung. Die justierten Werte für die Dipolmomente selbst sind zusammen mit Vergleichsdaten aus der Literatur in Tab. 5.10 aufgeführt. Zur Beurteilung der gegenseitigen Abhängigkeiten zeigt Tab. 5.11 die Korrelationen zwischen den vier Parametern.

Eine detaillierte Darstellung der verbleibenden Abweichungen zwischen gemessenen und berechneten Linienpositionen aller Starkkomponenten gibt Abb. 5.12. Im linken Diagramm sind alle 235 Residuen feldstärkeabhängig dargestellt, in der rechten Grafik die Abweichungen aufgeschlüsselt nach den 11 vermessenen Starkkomponenten, wobei für jede Komponente das mittlere Residuum und die zugehörige Streuung eingetragen sind. Die Zahlen in Klammern bezeichnen die Quantenzahlen M in den Fällen, in denen für einen Rotationsübergang mehrere Übergänge mit $\Delta M = 0$ eingehen.

Die Energieberechnung der feldverschobenen Zustände ist invariant gegenüber dem Vorzei-

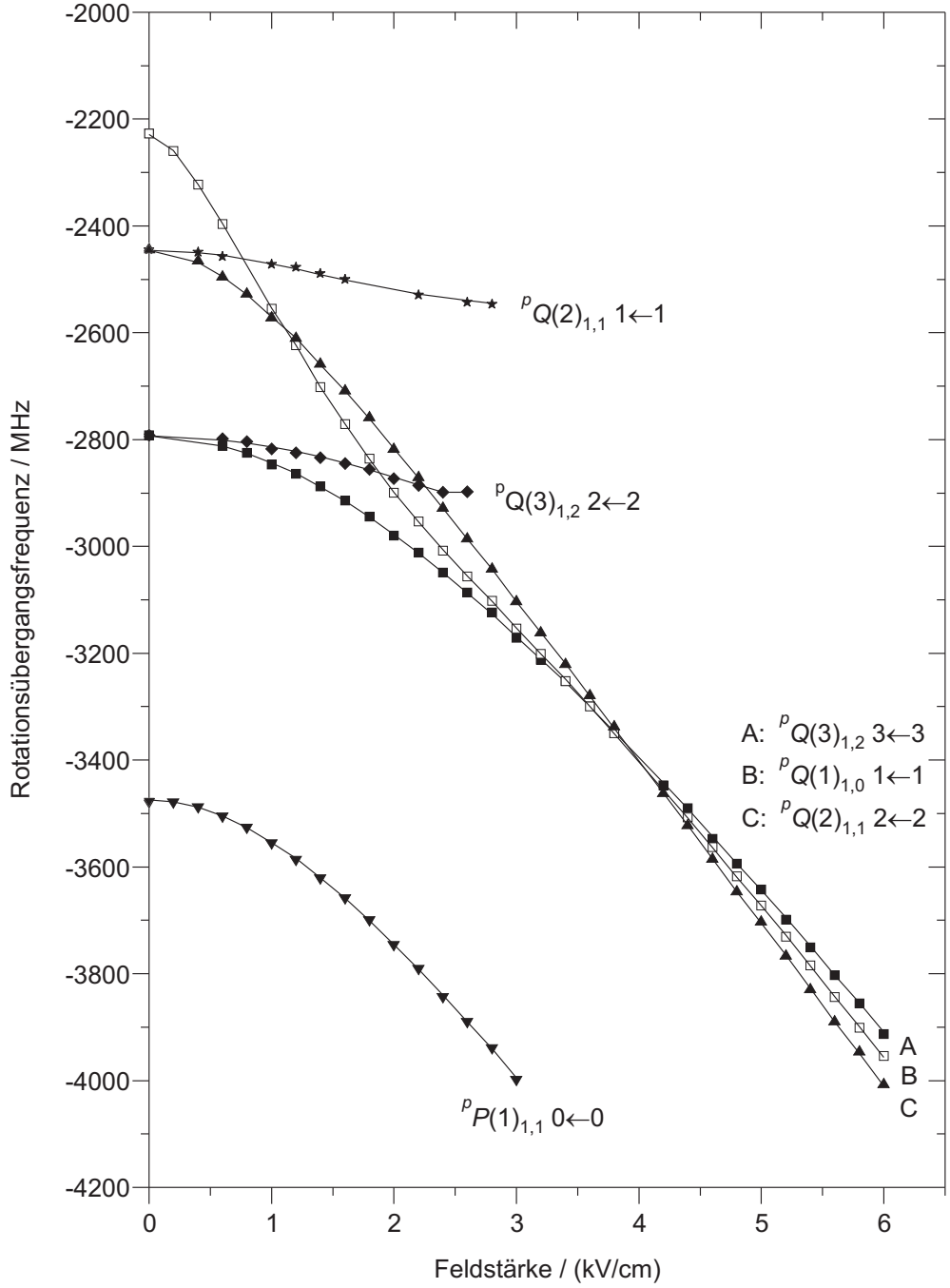


Abb. 5.10: *Verschiebungen der in die Dipolmomentbestimmung von 2-FN eingehenden Starkkomponenten aus dem ersten Messbereich. Die Messpunkte sind durch Symbole dargestellt, die Linien verbinden die nach der Justierung resultierenden berechneten Positionen.*

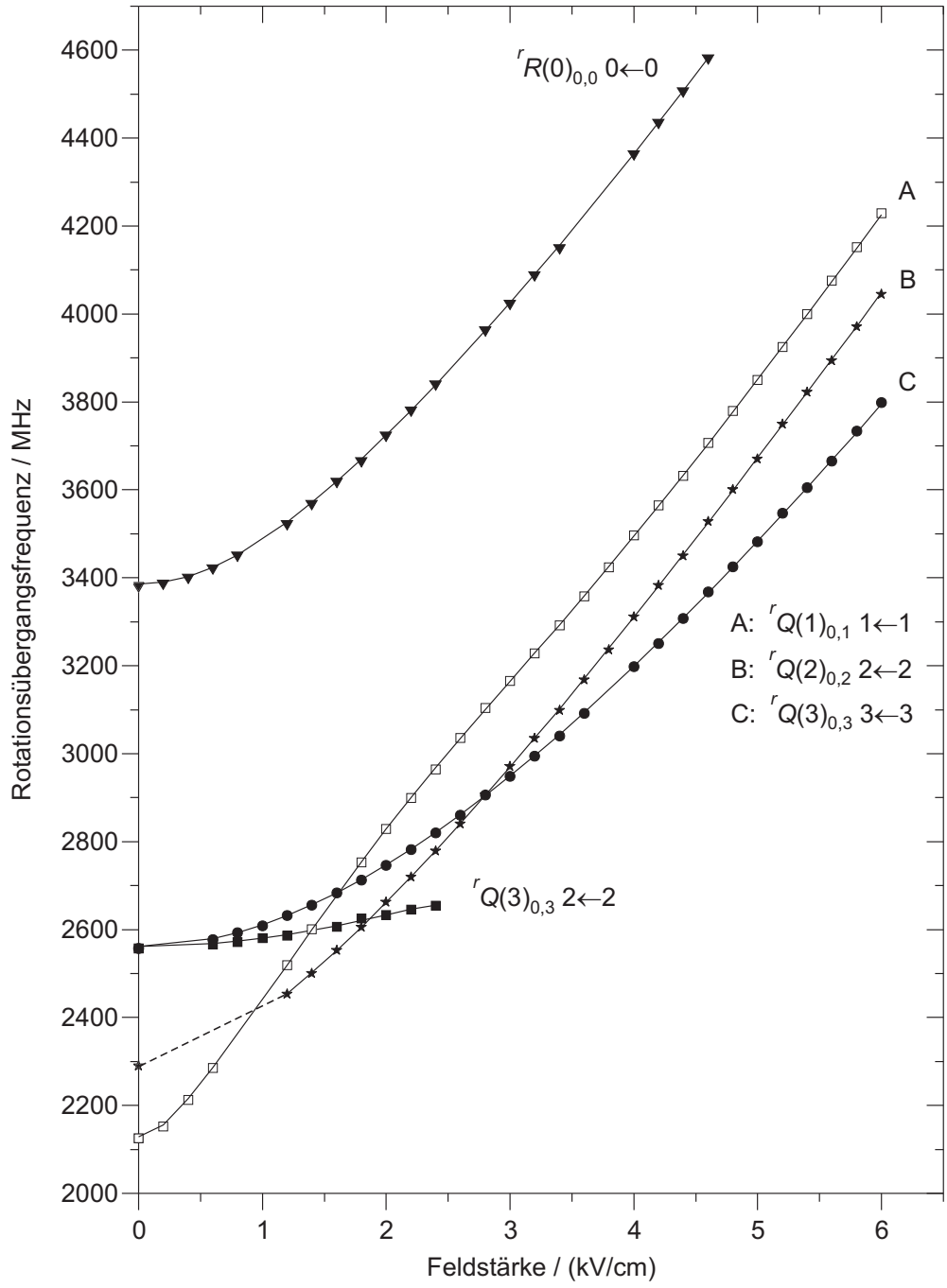


Abb. 5.11: *Verschiebungen der in die Bestimmung der Dipolmomente von 2-FN eingehenden Starkkomponenten aus dem zweiten Messbereich. Die Symbole geben die gemessenen, die Linien die aus der Anpassung folgenden berechneten Positionen an.*

Experiment	Laserbandbreite / MHz	< 2
	Laserschrittweite / MHz	$\approx 1,5$
	Typ. Linienbreite / MHz	17
	Anzahl Rotationslinien	8
	Anzahl Starkkomponenten	11
	Anzahl Messpunkte	235
	Feldstärkebereich / (kV/cm)	$0 \ldots 6$
	Bande	$S_1(A\,^1A') \leftarrow S_0(X\,^1A')\,0_0^0$
Anpassung	Fitparameter	$\mu_a(X)$, $\mu_b(X)$, $\mu_a(A)$, $\mu_b(A)$
	Fitalgorithmus	Least-squares (Levenberg u. Marquardt)
	Modell	Asymmetrischer starrer Rotator
	Niveauenergien	Aus Diagonalisierung von $H_{\text{rot}} + H_{\text{Stark}}$
	Rotationskonstanten	Aus eigener Anpassung (Abschnitt 5.3.2)
	Angenommener Messfehler / MHz	2 (pro Messwert)
	χ^2	186
	Standardabweichung / MHz	1,8 (pro Messwert)

Tab. 5.9: *Zusammenstellung von Informationen und Daten zur Anpassung der Dipolmomente von 2-FN.*

$S_1(A\,^1A')$			$S_0(X\,^1A')$			Quelle	Methode
μ_a / D	μ_b / D	$\lvert\mu\rvert$ / D	μ_a / D	μ_b / D	$\lvert\mu\rvert$ / D		
1,461(1)	0,487(1)	1,540(2)	1,557(1)	0,581(1)	1,662(2)	Diese Arbeit	Laser-Stark
					1,56	[74]	DK[a]
					1,49	[75]	DK
					1,52	[76]	DK
					1,43	[77]	DK
					1,47	[79]	KK[b]
					1,41	[98]	ab-initio
			1,546	0,967	1,824	[99]	ab-initio

Tab. 5.10: *Ergebnis der Anpassung der 2-FN-Dipolmomente aus dem gemessenen Starkeffekt, zusammen mit Literaturdaten. Die Unsicherheiten entsprechen den rein statistischen Fitfehlern.*

[a] Messung der Dielektrizitätskonstante in Lösung.
[b] Messung der Kerrkonstante in Lösung.

	$\mu_a(A)$	$\mu_b(A)$	$\mu_a(X)$	$\mu_b(X)$
$\mu_a(A)$	100			
$\mu_b(A)$	-71	100		
$\mu_a(X)$	17	-18	100	
$\mu_b(X)$	-13	26	-75	100

Tab. 5.11: *Normierte prozentuale Korrelationen der vier justierten Dipolmomentkomponenten.*

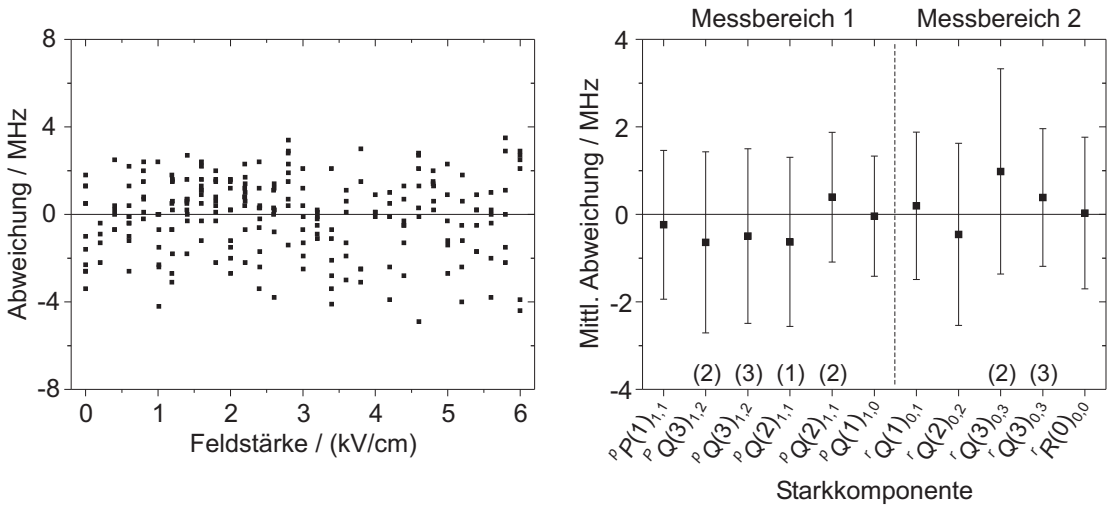


Abb. 5.12: *Statistik der verbleibenden Abweichungen zwischen gemessenen und berechneten Linienpositionen nach der Anpassung der Dipolmomente von 2-FN. Links: Abhängigkeit der Residuen von der Feldstärke, rechts: Aufschlüsselung nach den einzelnen Messlinien.*

chen der Dipolmomentkomponenten, da nur deren Quadrate auftreten. Das Resultat der Anpassung lässt so vier mögliche Orientierungen des Dipolmoments relativ zum Kerngerüst zu. Mit Hilfe von Plausibilitätsbetrachtungen zu den Elektronegativitäten der einzelnen Atome kann aber eine physikalisch sinnvolle Orientierung favorisiert werden. Da Fluor das Element mit der stärksten Elektronegativität ist, wird das Dipolmoment hauptsächlich vom Fluoratom zur gegenüberliegenden Seite des Moleküls gerichtet sein. Eine Berechnung der Ladungsverteilung von 2-FN im Grundzustand von Shchegoleva [94] unterstützt diese Annahme. In Abb. 5.13 sind das Dipolmoment im Grundzustand und dessen Änderung infolge elektronischer Anregung entsprechend eingetragen. Zum Vergleich ist auch das neu bestimmte elektronische Übergangsmoment TM_{neu} mit dargestellt. Es steht mit 85 bzw. 87° nahezu senkrecht zu den Richtungen der Dipolmomente $\mu(X)$ und $\mu(A)$.

Die gewonnenen elektrischen Konstanten können analog zu Abschnitt 4.6 zur Berechnung kompletter Feldspektren mit XSTASY eingesetzt werden. In der Gegenüberstellung mit den experimentellen Spektren kann damit überprüft werden, inwieweit der an einzelne Komponenten justierte Dipolmomentsatz die gesamte gemessene Struktur beschreibt und der Satz als repräsentativ für das ganze Bandenspektrum gelten kann. In Abb. 5.14 sind dazu Vergleiche zwischen gemessenen und simulierten Spektralbereichen im Nullfeld sowie bei einer mittleren und einer hohen Feldstärke dargestellt. Zu beachten ist, dass nur Übergänge bis $J = 10$ in die Berechnung eingingen und somit einige Messlinien in der Rechnung fehlen. Im Nullfeldspektrum sind diese Linien durch Sterne markiert.

5.4.4 Diskussion

(a) Fehlerabschätzung zu den Dipolmomenten

Statistische Effekte: Zur Beurteilung der statistischen Fehler wurden die in Abb. 5.12 dargestellten Residuen untersucht. Wie die linke Grafik zeigt, ist die Verteilung der verbleibenden

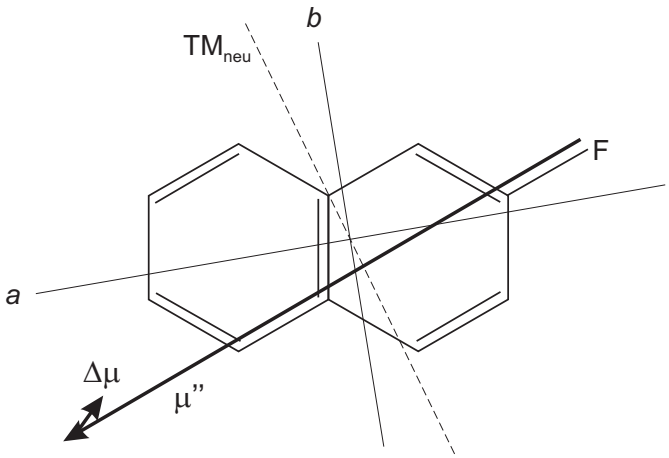


Abb. 5.13: *Orientierung des 2-FN-Dipolmoments im Grundzustand S_0 sowie dessen Änderung in S_1. TM_{neu} ist das neu bestimmte elektronische Übergangsmoment.*

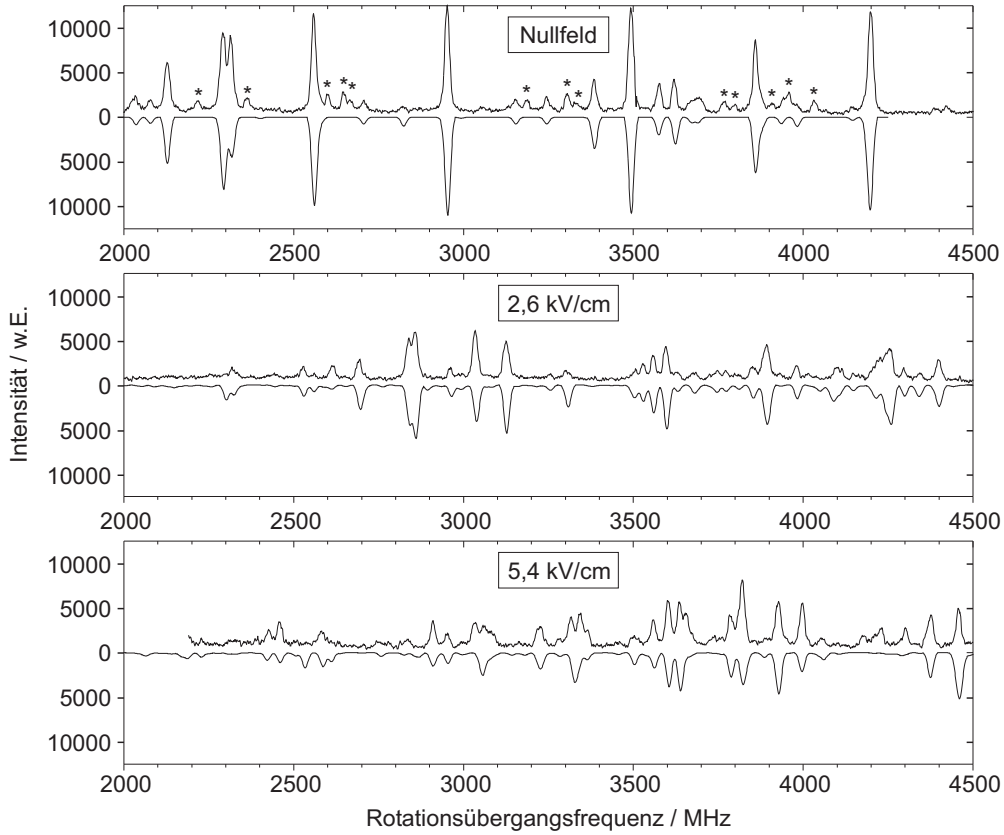


Abb. 5.14: *Gegenüberstellung von gemessenen Spektren (obere Spuren) und Simulationsrechnungen mit dem justierten Dipolmomentsatz (untere Spuren). Die markierten Nullfeldlinien gehören zu Übergängen mit $J > 10$, die in der Simulation nicht berücksichtigt wurden.*

Abweichungen unabhängig von der Feldstärke, d. h. Modell und Dipolmomentsatz können für den gesamten untersuchten Feldstärkebereich als gültig angesehen werden. Dass dies auch für die einzelnen Messlinien gilt, belegt das rechte Diagramm mit den individuellen Linienstatistiken.

Die mittlere Unsicherheit in der Messung einer Linienverschiebung wurde mit 2 MHz abgeschätzt und dieser Wert als einheitlicher Messfehler dem least-squares-Fit zur Gewichtung übergeben (siehe auch (6.7)). Die Übereinstimmung mit der Standardabweichung von 1,8 MHz aus der Anpassung zeigt, dass diese Abschätzung, die etwa dem Frequenzinkrement der Messung oder einem Zehntel der experimentellen Linienbreite entspricht, realistisch ist. Damit können auch die aus der Kovarianzmatrix ermittelten statistischen Fehler der Fitparameter als realistisch angenommen werden (vgl. Abschnitt 6.3.5).

Die in Tab. 5.10 aufgeführten reinen Fitfehler der vier Dipolmomentkomponenten aus der Kovarianzmatrix liegen bei 0,001 D, entsprechend einer relativen Abweichung von nur 1 ‰. Das geringe Maß kann als Bestätigung der guten Übereinstimmung zwischen Messdaten und Modell gewertet werden. Es drückt auch die Präzision und die Empfindlichkeit aus, mit welcher der Fitalgorithmus den Parametersatz an die Messungen anpassen kann.

Die gegenseitigen Korrelationen der vier Werte für die Dipolmomente aus Tab. 5.11 sind nur für die Abhängigkeiten zwischen den Komponenten innerhalb eines Zustands von beachtlicher Größe. Diese Antikorrelationen besagen, dass die Summe der beiden Komponenten eines Dipolmoments präziser durch die Justierung bestimmbar ist als ihre Differenz.

Systematische Effekte: Die wesentlichen systematischen Einflüsse auf die Messdaten wurden bereits im Rahmen der Diskussion der 1-FN-Messungen in Abschnitt 4.5.4 behandelt. Aufgrund der Ähnlichkeit der experimentellen Bedingungen sowie der Durchführung und Auswertung der Messungen gelten die dort vorgenommenen Abschätzungen auch für 2-FN. Das heißt insbesondere, dass der dominierende systematische Fehler in den 2-FN-Ergebnissen durch die ungenaue Kenntnis des Plattenabstands der Starkelektroden verursacht wird. Der relative Fehler des Abstands überträgt sich direkt auf die relativen Fehler der Dipolmomente und so kann die Absolutgenauigkeit nicht viel besser als 1 % sein. *Andererseits betrifft dies aber alle vier Dipolmomente in gleicher Weise, und infolge der ähnlichen Werte von μ_a und μ_b in beiden vibronischen Zuständen sind die Änderungen $\Delta\mu_a$ und $\Delta\mu_b$ quasi frei von dieser Unsicherheit*. Werden nun alle Fehlerquellen zusammengenommen und die Dipolmomente des angeregten Zustands relativ zu denen des Grundzustands angegeben, so ergeben sich die in Tab. 5.12 aufgeführten Werte für die Dipolmomente.

Zustand	Komponente	Größe / D
$X\ ^1A'$	μ_a	1,557(17)
	μ_b	0,581(7)
	$\lvert\mu\rvert$	1,662(18)
$A\ ^1A'$	$\Delta\mu_a$	-0,096(2)
	$\Delta\mu_b$	-0,094(2)
	$\Delta\lvert\mu\rvert$	-0,122(2)

Tab. 5.12: *Ergebnisse der Anpassung der vier Dipolmomentkomponenten von 2-FN unter Berücksichtigung sowohl statistischer als auch systematischer Fehlerquellen.*

(b) Vergleich mit Literaturdaten

Eine Zusammenstellung von Literaturwerten für die Dipolmomente von 2-FN gibt Tab. 5.10. Die einschlägige Literatur entspricht praktisch derjenigen für 1-FN, da in diesen Arbeiten jeweils eine Reihe von substituierten Naphthalinen untersucht wurden. Alle Messungen erfolgten jedoch in Lösung am Grundzustand des Moleküls. Für den elektronisch angeregten Zustand S_1 ($A\,^1A'$) wurden in der vorliegenden Arbeit wie schon für 1-FN erstmalig Dipolmomente gemessen.

Während bei 1-FN alle Literaturangaben für $|\mu|$ im Grundzustand relativ nahe zusammenliegen und der Mittelwert von 1,40(2) D sehr genau der Messung dieser Arbeit entspricht, ergibt sich für 2-FN eine andere Situation. Die Literaturdaten zeigen hier eine größere Streuung (Mittelwert 1,49(5) D), die ein Anzeichen dafür ist, dass die Messungen an den 2-FN-Lösungen eine besondere Problematik in sich bergen. Das in dieser Arbeit mittels Laser-Stark-Spektroskopie bestimmte Dipolmoment ist mit 1,66(2) D um 10 % größer als das Mittel aus den Lösungsmessungen. Möglicherweise gibt es einen systematischen und 2-FN-spezifischen Effekt, der durch das Lösungsmittel selbst oder auch durch Mittelung über andere Quantenzustände hervorgerufen wird. Andererseits treten diese Einflüsse in ganz ähnlicher Weise auch bei den gut übereinstimmenden 1-FN-Messungen in Lösung auf. Eine Klärung der Diskrepanz für das Dipolmoment im Grundzustand von 2-FN muss damit offen bleiben.

In Tab. 5.10 sind neben den Messungen auch zwei Ergebnisse aus ab-initio-Rechnungen am Grundzustand enthalten, die sich zum Teil erheblich von den gemessenen Werten unterscheiden. Die gewählten Basisfunktionen bzw. Rechenverfahren scheinen hier noch nicht optimal an die tatsächlichen Verhältnisse im 2-FN-Molekül angepasst zu sein.

(c) Simulation von Starkspektren

In Abb. 5.14 sind Simulationen von Starkspektren dargestellt. Anhand der drei Darstellungen kann grob beurteilt werden, unter welchen Bedingungen die Berechnung von Linienverschiebungen und -intensitäten anwendbar ist, um experimentelle Starkspektren zu analysieren oder umgekehrt um für spezielle Fragestellungen wie vermiedene Kreuzungen Spektren mittels Simulation vorherzusagen.

Eine Problematik der Simulation wird im Nullfeldspektrum deutlich. Aus Gründen der Rechenkapazität wurden nur Übergänge mit $J \leq 10$ berechnet, wodurch viele schwächere Linien unberücksichtigt blieben. Da diese in eine große Anzahl entsprechend schwächerer Komponenten aufspalten, entstehen mit zunehmender Feldstärke lokale Untergrundstrukturen.

Eine zweite Problematik besteht in der Festlegung des zu berechnenden Spektralbereichs. Da sich insbesondere bei höheren Feldern Linienkomponenten aus der weiteren spektralen Umgebung des zu simulierenden Bereichs in diesen hineinbewegen, muss ein entsprechend erweiterter spektraler Abschnitt als der tatsächlich gewünschte in die Berechnung einbezogen werden.

Der Spektrenvergleich bei der mittleren Feldstärke von 2,6 kV/cm zeigt eine insgesamt gute Übereinstimmung. Nur in Ausnahmefällen kommt es zu auffallenden Abweichungen, die hauptsächlich die Intensitäten und nicht die Übergangsfrequenzen betreffen. Hier könnte sich die in Abschnitt 5.3.3 festgestellte Abhängigkeit der Rotationstemperatur von der Niveauenergie auswirken, da für die Simulationen eine einheitliche Temperatur $T_{\mathrm{rot}} = 4$ K zugrunde gelegt wurde.

Bei der hohen Feldstärke von 5,4 kV/cm nehmen die Abweichungen stark zu. Zwar finden sich fast alle berechneten Strukturen in der Messung wieder, aber zusätzlich treten gemessene Strukturen ohne Entsprechung in der Simulation auf. In diesen Fällen kann es sich um die oben erwähnten Linien aus weiter entfernten Spektralbereichen handeln[3]. Da die gerechneten Strukturen immer noch eine gute Übereinstimmung bezüglich der Linienpositionen aufweisen, kommen als Ursache der Differenzen im simulierten Spektrum vornehmlich unpassende Intensitäten und nicht berechnete Linien in Frage.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass auf der Basis der ermittelten Dipolmomente gemessene Spektren zumindest bis zu Feldstärken von 2-3 kV/cm gut simuliert werden können und die gerechneten Spektren zur Identifizierung von Messungen und zur Vorhersage von Spektren geeignet sind. Bei hohen Feldern wird die Simulation durch eine wachsende Anzahl von gemessenen, aber nicht berechneten Strukturen immer unsicherer. Eine Verbesserung in der Übereinstimmung könnte durch eine differenzierte Rotationstemperatur gemäß Abschnitt 5.3.3 erreicht werden.

(d) Geometrische Interpretation und Vergleich mit 1-FN

In Analogie zur 1-FN-Diskussion ist nach Abschätzung aller Fehler und Vergleich mit der Literatur eine geometrische Interpretation der gemessenen Dipolmomente möglich. Wieder kann aus Plausibilitätsgründen von den vier möglichen Richtungen der Dipolmomente genau diejenige favorisiert werden, bei welcher eine Verbindung zwischen dem Fluoratom und dem Doppelring erfolgt. Entsprechend sind die Dipolmomente in Abb. 5.13 in das 2-FN-Kerngerüst eingetragen, zusammen mit dem neu bestimmten elektronischen Übergangsmoment (TM).

Im Unterschied zu 1-FN nimmt μ'' jetzt eine parallele Orientierung zur C-F-Achse an und zeigt somit genau auf das Zentrum des zugehörigen Rings. Das Fluoratom „sieht“ in der 2-Position beide Ringe quasi hintereinander, so dass der Einfluss des hinteren Rings auf die Richtung des Dipolmoments als sehr gering anzunehmen ist. Im elektronisch angeregten S_1-Zustand ist die Änderung des Dipolmoments relativ klein und vergleichbar mit 1-FN. Die Anregung bewirkt für 2-FN jedoch keine reine Drehung, sondern hauptsächlich eine Abnahme von μ'' bei einer nur kleinen Änderung der Orientierung. Die durch die 2-Substitution erzeugte Trennung der Ladungsschwerpunkte wird demnach in S_1 wieder verringert, ohne dass es zu einer signifikanten Änderung in der Ladungsdichteverteilung senkrecht zum Dipolmoment kommt. In Bezug auf die Orientierung des Übergangsmoments zeigt sich, wie schon für 1-FN, eine nahezu senkrechte Ausrichtung der Dipolmomente.

5.5 Experimenteller Nachweis vermiedener Kreuzungen

Vermiedene Kreuzungen treten in Starkspektren auf, wenn sich zwei durch das Feld gekoppelte Niveaus mit gleicher Raumprojektionsquantenzahl M bei zunehmender Feldstärke so weit an-

[3]Die gezeigte Simulation ist tatsächlich das Ergebnis einer Berechnung aller Linien mit $J \leq 10$ für den Spektralbereich von -500 MHz bis +7200 MHz. Damit wurden mögliche Linienverschiebungen von $\pm$ 2700 MHz berücksichtigt. Zum Vergleich dazu betragen die größten Verschiebungen der vermessenen Linien etwa 2000 MHz bei 6 kV/cm.

nähern, dass die Kopplung quasi zu einem Austausch der stärksten Eigenvektorkomponenten und damit der Identität der Zustände führt. Es erfolgt dann eine starke Abstoßung zwischen den Niveaus, so dass sich bei weiterer Erhöhung der Feldstärke ihr Abstand wieder vergrößert. Diesem Phänomen liegt das Wigner - von Neumann'sche Theorem [25] zugrunde, nach dem sich gleichartige Terme nicht kreuzen dürfen.

Je nach Wechselwirkung der Niveaus kann die Ausprägung einer vermiedenen Kreuzung sehr unterschiedlich ausfallen. Ist die Kopplung schwach, näheren sich die Niveaus relativ ungestört, bis es innerhalb eines kleinen Feldstärkeintervalls zu einer starken Wechselwirkung und einer Umkehrung der bisherigen Niveauverschiebungen kommt. Im Spektrum kann sich eine vermiedene Kreuzung dadurch äußern, dass bei geringer Feldstärkeänderung eine vorher schwache oder nicht existierende Linie stark an Intensität gewinnt, auf Kosten einer Linie, deren Intensität entsprechend stark einbricht. Der spektrale Abstand der Linien zeigt dann an, wie weit sich die koppelnden Niveaus angenähert haben.

Es ist nicht bekannt, dass in organischen Molekülen vermiedene Kreuzungen in Starkspektren beobachtet wurden. Daher wurde für 2-FN versucht, mit Hilfe der ermittelten Dipolmomente vermiedene Kreuzungen durch Simulationen vorherzusagen und daraufhin gezielt im Experiment nachzuweisen. Es wurden zwei Fälle im Detail untersucht, indem die Feldstärkebereiche der größten Wechselwirkung aus Spektrensimulationen ermittelt und anschließend in mehreren Scans mit fein abgestuften Feldstärken aufgenommen wurden. Die beiden Konstellationen beschreiben Wechselwirkungen zwischen Starkniveaus mit jeweils $M = 1$ bzw. $M = 2$ im elektronisch angeregten Zustand.

5.5.1 $Q(1)$-Linien

Der erste Fall behandelt die Wechselwirkung der Starkniveaus 1_{10} und 1_{11} mit jeweils $M' = 1$ im angeregten Zustand, vermittelt über μ_a. Dazu sind in Abb. 5.15 (a) für beide elektronischen Zustände die feldabhängigen Energien der untersten Starkniveaus mit $M = 1$ aufgetragen. Zustände mit $M \neq 1$ brauchen nicht berücksichtigt zu werden, da diese sich nach dem Wigner - von Neumann'schen Theorem wechselwirkungsfrei im Feld kreuzen können. Die beiden 1_1-Niveaus liegen aufgrund der schwachen Asymmetrie des Moleküls im Nullfeld relativ dicht zusammen, so dass bereits bei sehr kleinen Feldern eine starke Abstoßung auftritt und beide Niveaus einen linearen Starkeffekt zeigen. Der 1_{10}-Zustand wird ab etwa 1,5 kV/cm seinerseits wieder durch das nächsthöhere Niveau 2_{02} gestört, da er durch die starke 1_{11}-Zumischung die notwendige Symmetrie erhalten hat, um mittels μ_b mit 2_{02} in Wechselwirkung zu treten. Der ursprüngliche 1_{11}-Zustand erfährt dagegen bis wenigstens 6 kV/cm keine weitere Störung.

Zur experimentellen Untersuchung der 1_{10} - 1_{11}-Wechselwirkung wurden die beiden in Abb. 5.15 (a) eingetragenen $Q(1)$-Übergänge mit Übergangsfrequenzen bei +2000 MHz ausgewählt. Das gemeinsame Grundzustandsniveau 1_{01} hat die niedrigste Rotationsenergie im $M = 1$-System und weist einen rein quadratischen Starkeffekt auf. Der *c*-Typ-Übergang nach 1_{11} ist im Nullfeld symmetrieverboten und kann erst durch Zumischung im Feld Intensität bekommen. In Abb. 5.15 (b) sind die berechneten feldabhängigen Verläufe der Intensitäten und der relativen Übergangsfrequenzen beider $Q(1)$-Linien dargestellt. Während die relativ starke Intensität des erlaubten *b*-Typ-Übergangs kontinuierlich über mehrere kV/cm abnimmt, baut sich die Intensität des verbotenen *c*-Typ-Übergangs bereits zwischen 0 und 1 kV/cm nahezu vollständig auf.

Für die Messungen wurden schwache Felder im Bereich zwischen 0 und 0,3 kV/cm gewählt, um die „Geburt“ der verbotenen *c*-Typ-Linie, die die empfindlichste Phase der Wechselwirkung ausmacht, im Detail zu beobachten. Die einzelnen Stadien sind in Abb. 5.16 abgebildet, wobei die oberen Spuren die gemessenen und die unteren die simulierten Spektren darstellen. Im Nullfelddiagramm sind alle auftretenden Linien in abgekürzter Notation bezeichnet, in den Felddiagrammen nur noch diejenigen, die in der Simulation nennenswerte Intensität haben. Wie an anderer Stelle schon erwähnt, sind alle Berechnungen auf Niveaus mit $J \leq 10$ limitiert, so dass für mehrere Messlinien des Bereichs keine Simulationen existieren.

Der erlaubte *b*-Typ-Übergang entspricht der starke Linie am rechten Ende des Teilspektrums, die bis 0,2 kV/cm als Referenzlinie verwendet wurde. Die senkrechten Linien markieren jeweils das Ausschalten des elektrischen Feldes, so dass der nachfolgende Spektralbereich in diesen Fällen nicht mit der Simulation vergleichbar ist. Die beiden Diagramme mit den höchsten Feldstärken erlauben dagegen einen Vergleich, und es zeigt sich hier eine gute Übereinstimmung zwischen gemessener und berechneter $Q(1)$-Linie. Der im Nullfeld verbotene *c*-Typ-Übergang ($Q1^*$) lässt sich mit seiner berechneten Übergangsfrequenz und -intensität bereits bei 0,1 kV/cm im Spektrum nachweisen. In den darauf folgenden Aufnahmen nimmt die Intensität in Übereinstimmung mit der Simulation kontinuierlich zu.

Ebenfalls auffällig ist in der Spektrensequenz die Evolution der $P(8)$- und $P(10)$-Linien, insbesondere zwischen 0 und 0,1 kV/cm. Die Ziffern vor den Bezeichnungen geben dabei die Anzahl intensiver Komponenten an. Bei beiden Übergängen kommt es ebenfalls zu starken, über μ_a vermittelten Wechselwirkungen, die zu einem schnellen Auseinanderlaufen der Starkkomponenten und zur Generierung verbotener *c*-Typ-Übergänge führen.

5.5.2 $Q(3)$-Linie

Im Rahmen der Dipolmomentmessungen wurde im zweiten Messbereich der Übergang ${}^rQ(3)_{0,3}$ ($2 \leftarrow 2$) beobachtet und in die Auswertung übernommen. Die Linie konnte jedoch nur bis zu einer Feldstärke von 2,5 kV/cm verfolgt werden (siehe Abb. 5.11), da in diesem Bereich eine abrupte, starke Intensitätsabnahme eintrat. Das Phänomen ist ein deutlicher Hinweis auf die Bildung einer vermiedenen Kreuzung, an der eines der Starkniveaus des Übergangs beteiligt ist.

Zur Aufklärung des Verhaltens der $Q(3)$-Linie sind im oberen Diagramm von Abb. 5.17 berechnete feldabhängige Energien von Starkniveaus mit $M = 2$ für beide elektronische Zustände dargestellt. Die Eintragung des gemessenen *b*-Typ-Übergangs ${}^rQ(3)_{0,3}$ lässt erkennen, dass das Auftreten einer vermiedenen Kreuzung im angeregten Zustand mit dem Starkniveau 2_{21}, $M = 2$, bei 2,5 kV/cm verantwortlich für das Verschwinden der gemessenen Intensität sein muss. In diesem Fall ist es die Komponente μ_b, welche die Wechselwirkung zwischen 3_{12} und 2_{21} vermittelt. Der Zustand 2_{21} unterliegt seinerseits einer starken Kopplung mit 2_{20} über μ_a. Die Asymmetrieaufspaltung zwischen 2_{20} und 2_{21} beträgt lediglich 12 MHz (vgl. Abb. 5.8) und führt schon bei geringer Feldstärke zu einem ausgeprägt linearen Starkeffekt beider Niveaus.

Wegen der Wechselwirkung zwischen 3_{12} und 2_{21} sollte der Übergang $2_{21} \leftarrow 3_{03}$ auf Kosten von ${}^rQ(3)_{0,3}$ Intensität erhalten. Dies belegen auch die Berechnungen der Intensitäten und Übergangsfrequenzen beider Linien, die in Diagramm (b) von Abb. 5.17 gezeigt sind. Die Übergänge tauschen quasi ihre Identität innerhalb eines sehr schmalen Feldstärkeintervalls aus. Die Wechselwirkung findet erst bei einer Annäherung der Niveaus auf 10 - 15 MHz statt. Anschließend

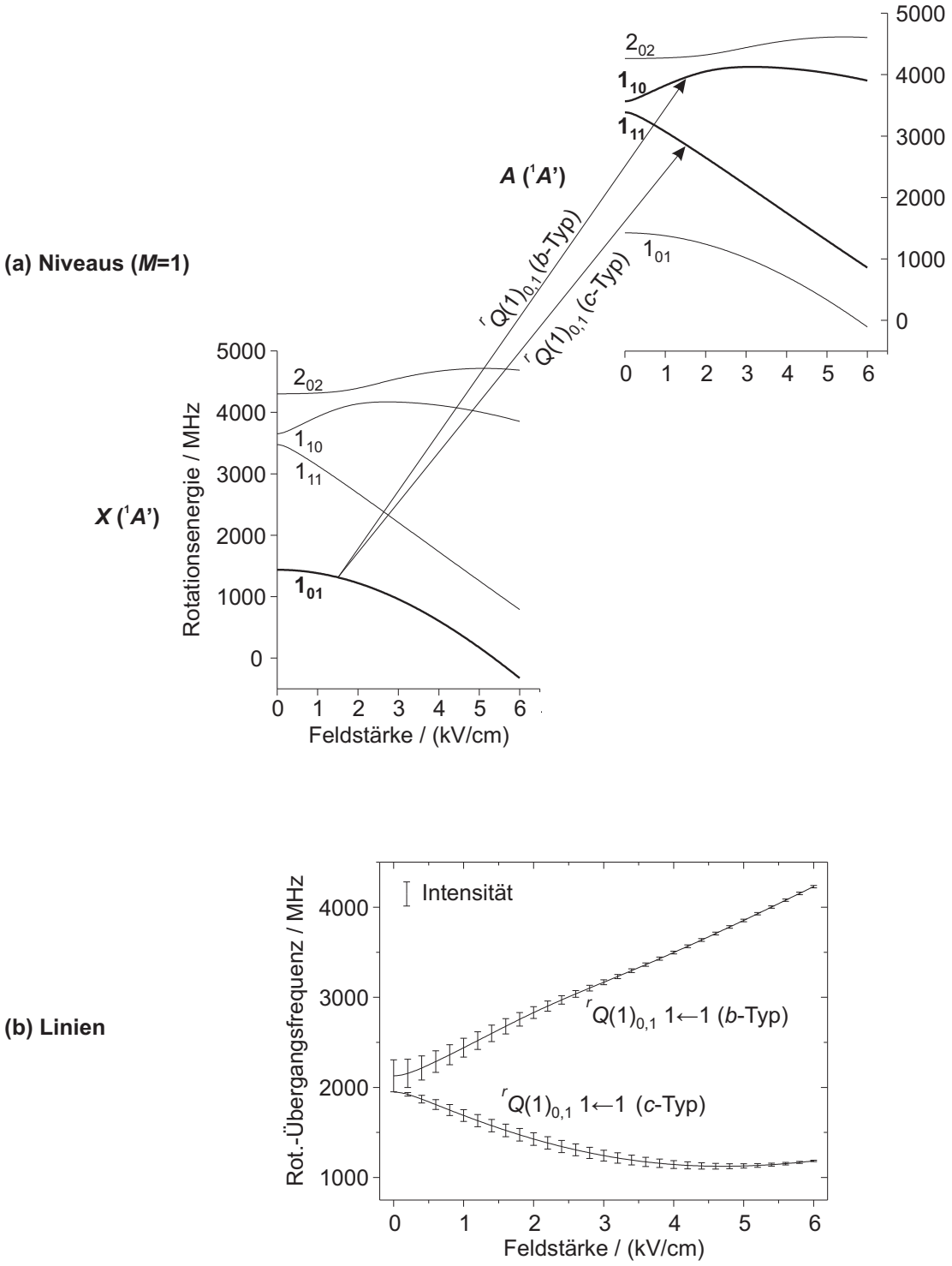


Abb. 5.15: *(a) Berechnete Feldabhängigkeit der untersten M=1-Starkniveaus in beiden elektronischen Zuständen, zusammen mit den beobachteten Übergängen. (b) Berechnete Feldabhängigkeit der Übergangsfrequenzen und -intensitäten der beiden in (a) eingetragenen Linien.*

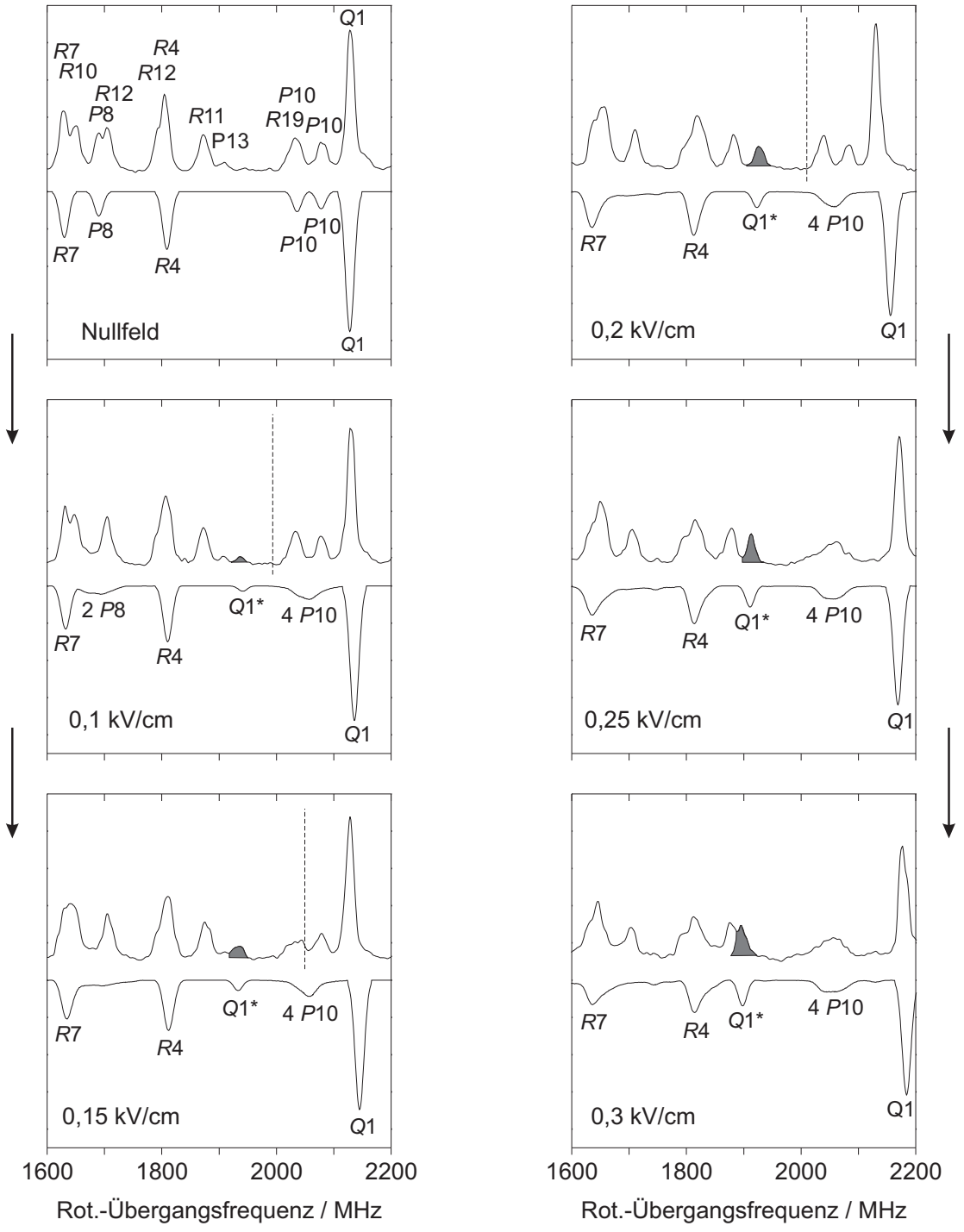


Abb. 5.16: *Beobachtung (obere Spuren) und Simulation (untere Spuren) der Entstehung der im Nullfeld verbotenen c-Typ-Linie* $1_{01} \leftarrow 1_{11}$ *(*$Q1^*$*). Berechnete Übergänge sind auf* $J \leq 10$ *beschränkt, senkrechte Markierungen von 0,1 bis 0,2 kV/cm kennzeichnen das Abschalten des elektrischen Feldes. 0 MHz* $\widehat{=}$ *31800,07* cm^{-1} *(Bandenursprung).*

sollte der Übergang $2_{21} \leftarrow 3_{03}$ im Spektrum als Linie beobachtbar sein, ungeachtet der nach der Nomenklatur gleichen Symmetrie der Rotationszustände. An diesem Beispiel wird deutlich, wie sich der Charakter der Zustände im Feld verändern kann und die Nomenklatur in solchen Fällen nur noch sehr eingeschränkt die wahren Eigenschaften beschreibt.

Basierend auf den Berechnungen wurde der Spektralbereich des $Q(3)$-Übergangs bei 2,5 kV/cm in kleinen Feldstärkeschritten gemessen. Die Ergebnisse sind zusammen mit den Simulationen in Abb. 5.18 zusammengefasst. Die Messungen belegen die drastische Veränderung der Intensitäten von $Q(3)$ und $P(3)$ innerhalb der kleinen Feldvariation von 2,4 auf 2,6 kV/cm, während sich die zugehörigen Übergangsfrequenzen nur moderat verschieben. Die Reproduktion der empfindlichen Feldabhängigkeit der Intensitäten in den berechneten Spektren kann als Merkmal für die Genauigkeit der vier ermittelten Dipolmomentkomponenten gewertet werden, auch wenn es in Einzelfällen zu Diskrepanzen zwischen Messung und Simulation kommen kann, wie an der mit einem Fragezeichen versehenen Linie im ersten Diagramm zu sehen ist. Dieser Übergang wurde innerhalb der gesamten Serie mit etwa gleicher Intensität ohne Entsprechung im simulierten Spektrum beobachtet. Zur Klärung der Herkunft wurde versucht, diese Linie in den Spektren zur Dipolmomentmessung zu kleineren Feldstärken hin zu verfolgen. Durch Überlappung mit stärkeren Übergängen war dies jedoch nur bedingt möglich. Eventuell handelt es sich um einen Übergang mit $J > 10$, der dadurch nicht in der Simulation berücksichtigt ist. Dafür spricht, dass im Nullfeldspektrum mehrere solcher Linien im fraglichen Spektralbereich messbar sind.

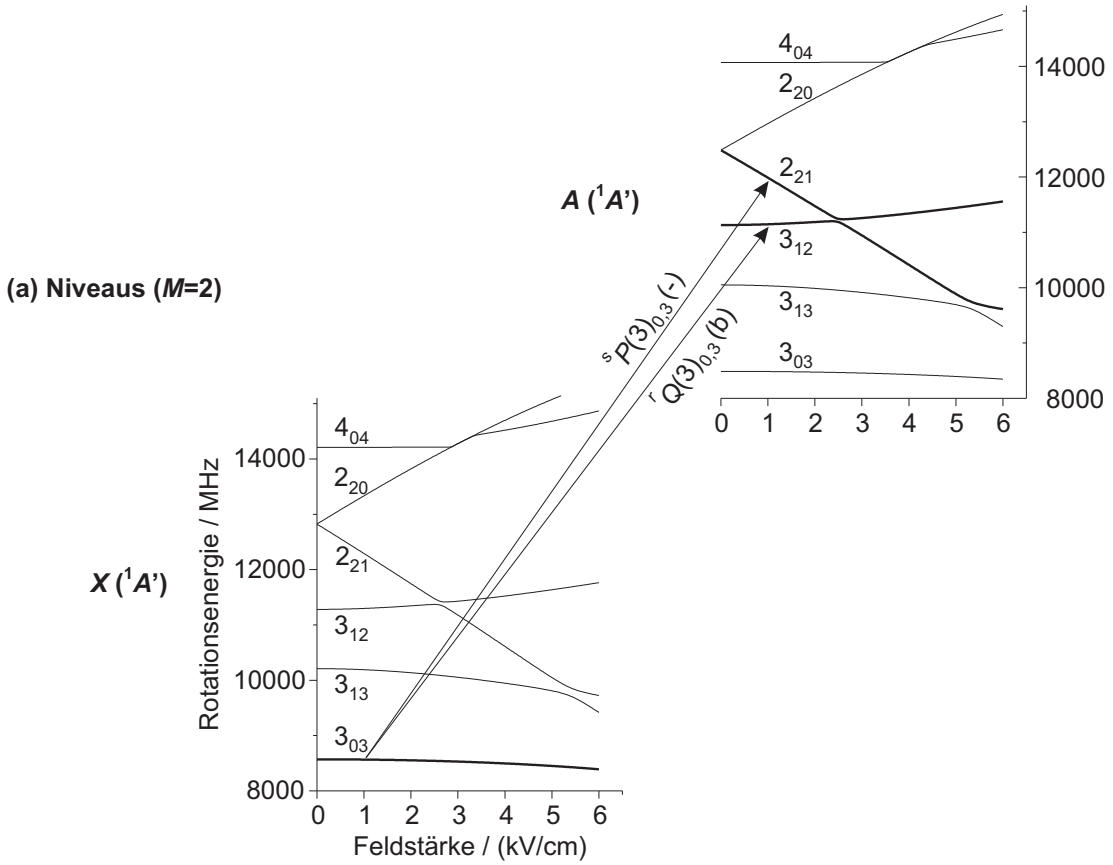
5.5.3 Zusammenfassung

Die beiden untersuchten vermiedenen Kreuzungen in den 2-FN-Starkspektren haben ihre Ursache in der schwachen Asymmetrieaufspaltung der $J_{K_A K_C}$-Niveaus mit $K_A \lesssim J$ (siehe Abb. 5.8) und der damit verbundenen starken μ_a-Kopplung. Bei weniger prolaten Molekülen wie 1-FN wird dieser Effekt entsprechend schwächer auftreten. Für 2-FN bedeuten die vermiedenen Kreuzungen eine stärkere Vermischung der Zustände mit ansteigender Feldstärke, wodurch eine gewisse Nivellierung in den Intensitäten der Starkspektren entsteht.

Im Feldstärkebereich maximaler Annäherung zweier Niveaus, die eine vermiedene Kreuzung bilden, kann sich eine außerordentlich empfindliche Feldabhängigkeit der zugehörigen Linienintensitäten ergeben. So erhöht sich die Intensität der $P(3)$-Linie (Abschnitt 5.5.2) zwischen 2,43 und 2,50 kV/cm, d. h. bei dreiprozentigem Feldanstieg, um einen Faktor 3.

5.6 Untersuchungen an der schwingungsangeregten 8^1_0-Bande

Alle bisherigen Ergebnisse an 2-FN bezogen sich auf die schwingungsfreie 0^0_0-Bande des elektronischen $A\,^1A' \leftarrow X\,^1A'$-Übergangs. *Offen blieb damit, wie sich eine angeregte Schwingung auf Rotations- und Starkspektren auswirkt.* In diesem Fall erzeugt die Schwingungsenergie eine neue Gleichgewichtskonfiguration des Kerngerüsts, womit eine Veränderung der Rotationskonstanten verbunden ist. Dies kann wiederum Auswirkungen auf die Ladungsschwerpunkte im Molekül haben, so dass auch eine Modifizierung des permanenten elektrischen Dipolmoments infolge der Schwingung möglich wird.



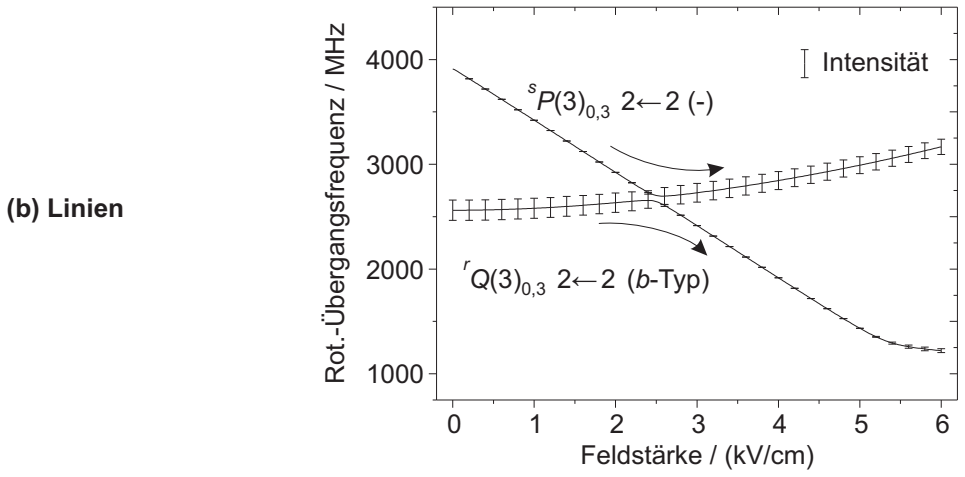


Abb. 5.17: *(a) Berechnete Feldabhängigkeit der Energien von $M = 2$-Starkniveaus mit Darstellung der gemessenen Übergänge. (b) Berechnete feldabhängige Übergangsfrequenzen und -intensitäten für die beiden in Diagramm (a) eingetragenen Linien.*

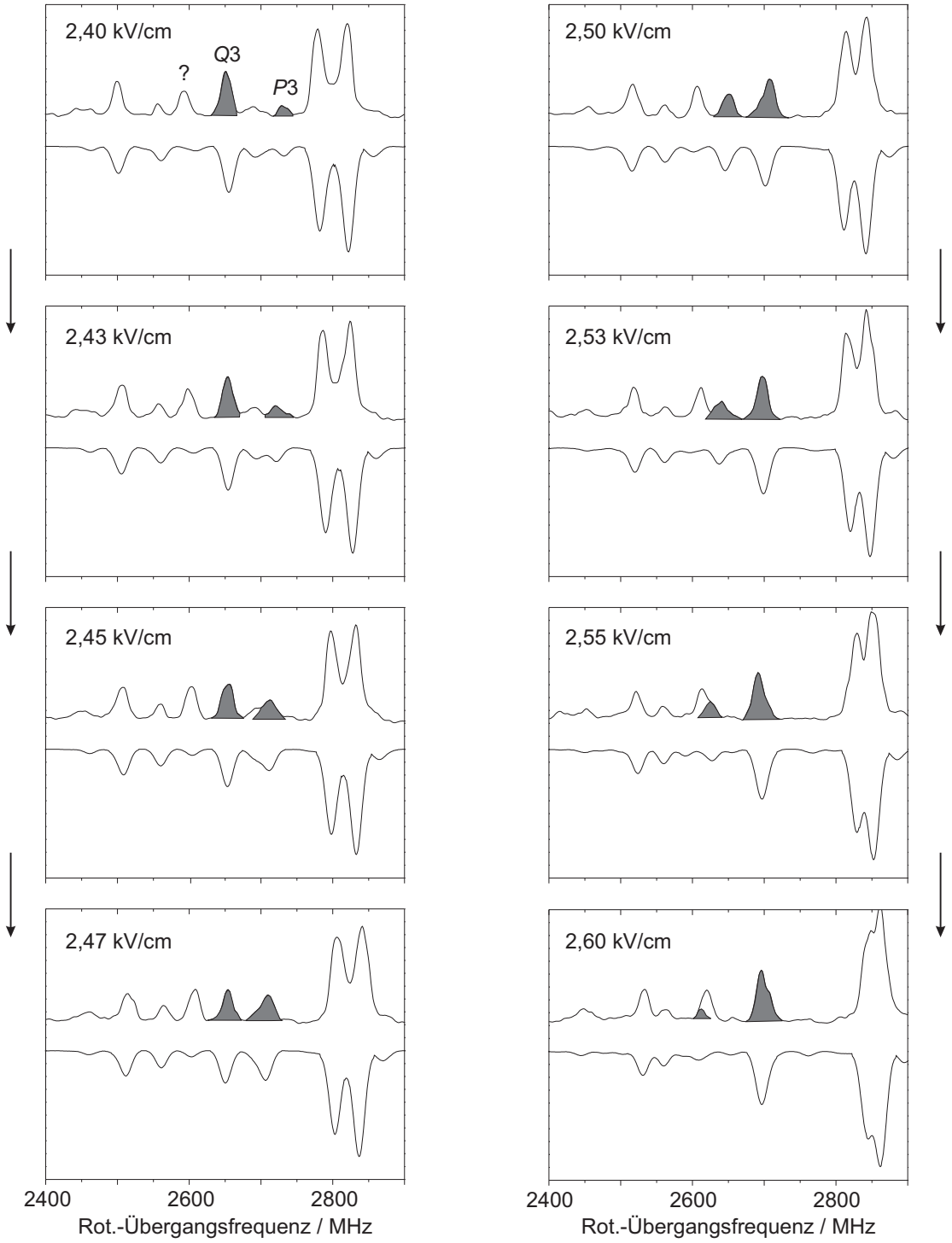


Abb. 5.18: *Experimenteller Nachweis einer vermiedenen Kreuzung durch Messung der Intensitätsänderung der $Q(3)$- und der $P(3)$-Linie. Obere Spektren: Messungen, untere Spektren: Simulationen. 0 MHz $\widehat{=}$ 31800,07 cm^{-1} (Bandenursprung)*

Zur Messung der spektralen Unterschiede, die durch eine Schwingungsanregung hervorgerufen werden, wurde exemplarisch die 8_0^1-Bande ausgewählt. Das Ziel bestand darin, Rotationskonstanten und Dipolmomente in dieser Bande zu bestimmen und durch Vergleich mit den Werten des schwingungsfreien Übergangs quantitative Aussagen zum Einfluss der Schwingung zu machen. Der untere vibronische Zustand ist für beide Banden gleich, so dass die 8_0^1-Messung auch als Überprüfung der bereits ermittelten Grundzustandskonstanten verwendet werden kann. Da die Mess- und Auswertungsverfahren denen der 0_0^0-Untersuchungen entsprachen, werden nachfolgend in der Hauptsache nur die Ergebnisse angegeben und diskutiert.

5.6.1 Die 8_0^1-Schwingung im (Fluor-)Naphthalin-System

Bei einer Übergangsfrequenz von 713 cm^{-1} oberhalb des 0_0^0 ($S_1 \leftarrow S_0$)-Ursprungs von 2-FN, entsprechend einer Anregungswellenlänge von 307,6 nm, lässt sich Fluoreszenz aus einem vibronischen Zustand mit vergleichbarer Intensität messen. Jacobson, Guest, Novak und Rice [89] haben dieser Bande die 8_0^1-Normalschwingung des Naphthalinsystems zugeordnet, da letztere mit 700 cm^{-1} [100] eine ganz ähnliche Schwingungsfrequenz aufweist. Für 1-FN wurde in [89] mit 672 cm^{-1} ebenfalls eine vergleichbare Fundamentalfrequenz gemessen. Aus dieser Ähnlichkeit lässt sich schließen, dass das Fluoratom nur in geringem Maße zur Energie der 8^1-Schwingung von 2-FN beiträgt. Die atomaren Verschiebungen in der $\nu_8(S_0)$-Mode von Naphthalin wurden von Freeman und Ross [101] berechnet und dargestellt. In Abb. 5.19 sind diese Ergebnisse veranschaulicht; sie zeigen an der 2-Position eine entsprechend kleine Auslenkung des H-Atoms. Wie stark sich dagegen die Naphthalin-Schwingungsenergien ändern, wenn der Substituent maßgeblich an der Mode beteiligt ist, zeigen die Messungen von Singh, Bhatti und Singh [102]. Die Veränderung der Kraftkonstante von der C-H- zur C-F-Bindung führt für die beteiligten Moden zu Schwingungsfrequenzen, die nur noch ein Drittel der Naphthalinwerte betragen.

Die möglichen Schwingungen des Naphthalin- wie auch des Fluornaphthalin-Kerngerüsts können in 48 Normalmoden zerlegt werden. Die ν_8-Mode zählt zu den insgesamt neun totalsymmetrischen (a_g bzw. a') und planaren Normalschwingungen. Ihre Nummerierung korrespondiert mit der Platzierung, geordnet nach absteigender Schwingungsfrequenz.

5.6.2 Messung und Auswertung des 8_0^1-Rotationsspektrums

Die Anregung der 8_0^1-Bande erforderte eine Verringerung der UV-Laserwellenlänge von 314,5 auf 307,6 nm. Hierauf konnte das Lasersystem noch direkt, d. h. ohne Wechsel von Optik, Kristall und Laserfarbstoff, abgestimmt werden. Die Messbedingungen für die Aufnahme des Bandenspektrums entsprachen bis auf die Wellenlängen und einen auf 800 hPa erhöhten Argondruck den Angaben in Tab. 5.1. Nach Detektierung von Fluoreszenzsignalen der Bande und Optimierung aller Einstellungen wurde ein Spektralbereich von etwa 100 GHz in acht aufeinander folgenden Scans mit entsprechenden Überlappregionen zur Anbindung aufgenommen. Jedes Einzelspektrum bestand aus 4096 Messpunkten bei einem Frequenzinkrement von knapp 4 MHz, woraus eine Abtastung der Profilbreiten (FWHM) der Rotationslinien mit etwa 5 Messpunkten resultierte. Die Aufarbeitung der Teilspektren sowie die Zusammensetzung zu einem Gesamtspektrum erfolgte entsprechend Abschnitt 5.3.1. Eine Darstellung des gemessenen Rotationsspektrums der 8_0^1-Bande zeigen die jeweils oberen Spuren der Diagramme in Abb. 5.20.

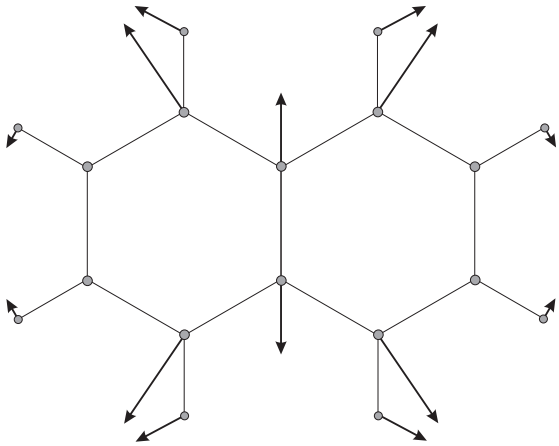


Abb. 5.19: *Qualitative Darstellung der Verschiebungsvektoren in der ν_8-Normalschwingung im Grundzustand von Naphthalin (nach [101]).*

Eine erste Gegenüberstellung mit dem Rotationsspektrum der 0_0^0-Bande zeigte bereits, dass die 8^1-Schwingung im angeregten Zustand nur einen schwachen Einfluss auf die Bandenstruktur ausübt. Die Diskrepanzen in den Rotationskonstanten sollten sich am geringsten im Bereich des Bandenursprungs auf die Übergangsfrequenzen auswirken, so dass hier die beste Übereinstimmung anzunehmen war. Die zunächst noch mit einem willkürlichen Offset versehene 8_0^1-Frequenzskala wurde daher so verschoben, dass die Linienfrequenzen in unmittelbarer Umgebung des 0_0^0-Ursprungs mit denen im 8_0^1-Spektrum übereinstimmen. Im Vergleich der Gesamtspektren wurde so eine zu den Bandenenden hin zunehmende Abweichung der Übergangsfrequenzen von bis zu 90 MHz festgestellt.

Auf Grundlage der neuen Frequenzskala für die 8_0^1-Bande wurden an etwa 950 Rotationslinien Gaußprofile zur genauen Ermittlung der Linienpositionen angepasst. Die Bestimmung der Rotationskonstanten erfolgte daraufhin wieder mit Hilfe von ASYROT-PC (siehe 5.3.2), indem iterativ eine zunehmende Anzahl von beobachteten und identifizierten Linien in die Anpassung aufgenommen wurde. Folgende Schritte wurden dabei durchgeführt:

- Übergabe von 32 identifizierten Linien in Ursprungsnähe an das Programm und Anpassung der oberen Konstanten mit fixierten Grundzustandswerten aus der 0_0^0-Bande
- Wiederholung des ersten Schrittes, jetzt jedoch mit Vorgabe der neu angepassten oberen Werte sowie mit Freigabe auch der unteren Konstanten zur Variation
- Übergabe aller gemessenen Übergangsfrequenzen zur Identifizierung an das Programm
- Automatische Zuordnung durch ASYROT-PC von 443 gemessenen Linienpositionen aufgrund guter Übereinstimmung ($\pm$6 MHz) mit den berechneten Werten auf Basis der im letzten Schritt ermittelten Rotationskonstanten
- Neue Anpassung mit den 475 bisher übergebenen und identifizierten Messlinien
- Automatische Zuordnung von weiteren 23 beobachteten Linien durch Vergleich mit den berechneten Positionen auf Grundlage der neuen Konstanten

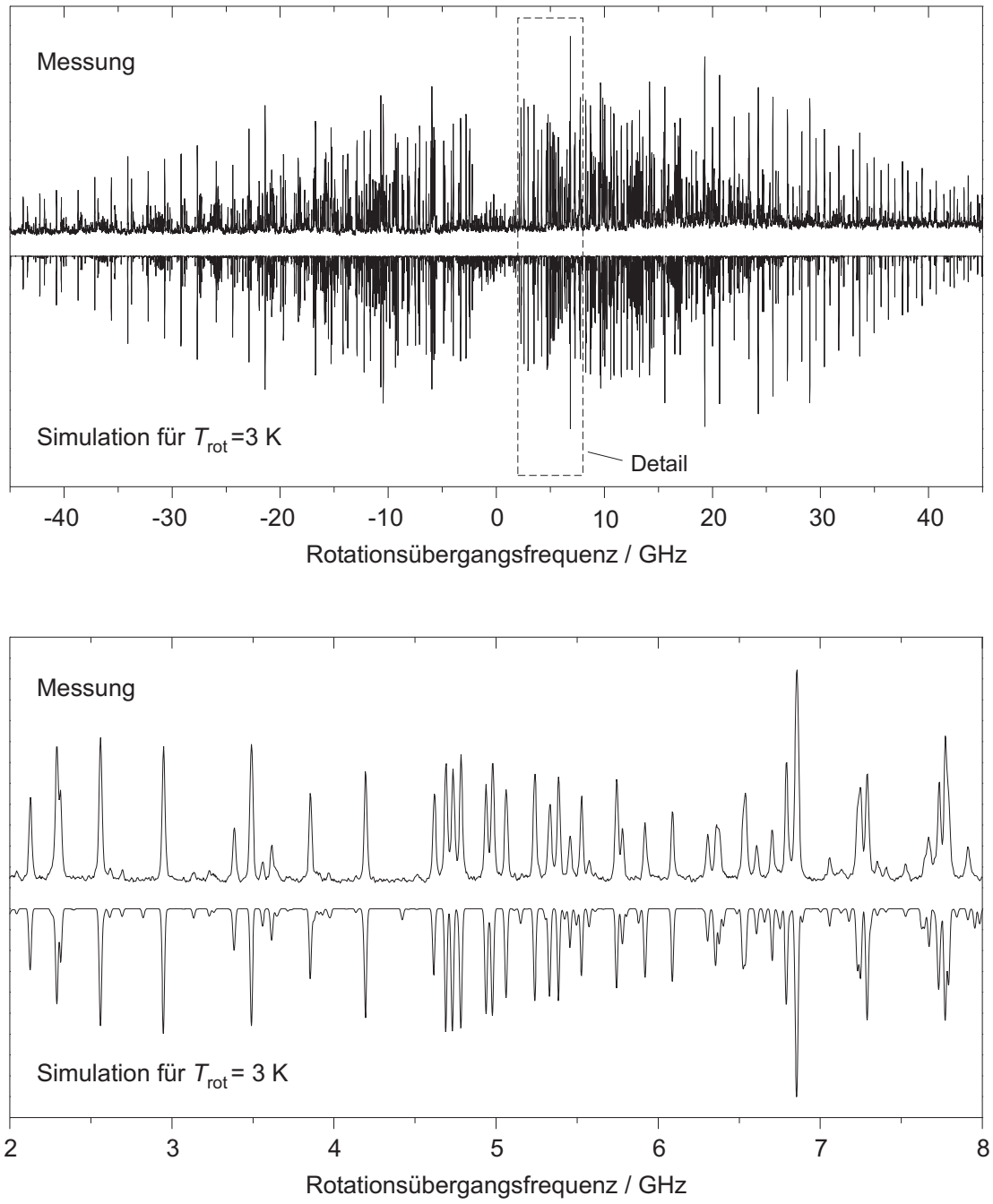


Abb. 5.20: *Gemessenes und simuliertes Rotationsspektrum der $8_0^1(S_1 \leftarrow S_0)$-Bande von 2-FN im Überschalldüsenstrahl. Oberes Diagramm: Gesamtspektrum; unteres Diagramm: Detail nahe dem Bandenursprung von 32512,22 cm^{-1} .*

- Letztmalige Anpassung aller Konstanten mit dem endgültigen Satz von 498 gemessenen Linien in der 8_0^1-Bande

Eine Zusammenfassung der relevanten Daten zur Bestimmung der Rotationskonstanten liefert Tab. 5.13. Die justierten Werte der Konstanten selbst mit ihren Fehlern und den Vergleichsdaten aus der 0_0^0-Bande sind in Tab. 5.14 angegeben.

Die Resultate belegen, dass sich die Rotationsstruktur der 8_0^1-Bande mit entsprechend justierten Konstanten ähnlich gut wie diejenige der schwingungslosen 0_0^0-Bande beschreiben lässt. Eine leichte Zunahme in der Standardabweichung wird verständlich, wenn das erhöhte Frequenzinkrement des Lasers berücksichtigt wird. Für die Simulation des Bandenspektrums erwies sich eine Rotationstemperatur $T_{\mathrm{rot}} = 3$ K als geeignet, um die beobachteten Intensitäten korrekt wiederzugeben. Die gegenüber der Messung der 0_0^0-Bande um 1 K niedrigere Temperatur sollte eine Folge des von 600 auf 800 hPa erhöhten Argondrucks und damit einer stärkeren Kühlung im Düsenstrahl sein. Abbildung 5.20 zeigt das simulierte Rotationsspektrum der Bande im Vergleich mit der Messung.

Werden zunächst die Werte für die drei Grundzustandsparameter in Tab. 5.14 betrachtet, so reproduziert die 8_0^1-Messung im Rahmen der Messfehler die Ergebnisse aus der 0_0^0-Bande. *Diese Übereinstimmung zweier unabhängiger Messungen an unterschiedlichen Banden zeigt, dass die Rotationskonstanten des 2-FN-Grundzustands hochgenau mit einer Restabweichung von weniger als 0,01 % ermittelt werden konnten.* Bezüglich der angeregten Zustände ist ein deutlicher Einfluss der 8^1-Schwingung auf die Rotationskonstanten zu erkennen. Die mit Abstand größte Änderung betrifft die Konstante A', die sich infolge der Schwingungsanregung um mehr als 1 MHz verringert. Geometrisch gesehen bedeutet das eine leichte Vergrößerung des Trägheitsmoments von 0,4 ‰ um die Längsachse des Moleküls. Die Änderungen der Rotationskonstanten B' und C' sind dagegen um eine Größenordnung kleiner. Um beide Achsen ergibt sich aber ebenso eine Vergrößerung der Trägheitsmomente. Insgesamt zeigen die Ergebnisse, dass durch die zusätzliche Energie der totalsymmetrischen 8^1-Schwingung eine neue Gleichgewichtslage des Kerngerüsts eingenommen wird, bei der alle Atome etwas größere mittlere Abstände voneinander einnehmen, verbunden mit einer Zunahme der drei Hauptträgheitsmomente.

Zur Bestimmung des Absolutwertes des Bandenursprungs in der letzten Spalte von Tab. 5.14 wurde der angezeigte Wert des Wavemeters im Bandenzentrum verwendet. Dieser ist mit einem Absolutfehler von etwa 1 GHz oder 0,03 cm^{-1} behaftet. Der neue Wert korrigiert die Literaturangabe in [89] für die Schwingungsenergie der 8^1-Schwingung um etwa 1 cm^{-1} nach unten.

5.6.3 Bestimmung der Dipolmomente

Nachdem die Auswirkung der 8^1-Schwingung auf die Rotationskonstanten untersucht wurde, sollte experimentell nachgewiesen werden, ob diese Schwingung auch zu einer messbaren Änderung der Dipolmomente im angeregten Zustand führt. Die dazu notwendigen Starkeffektmessungen und deren Auswertung lehnten sich stark an das Vorgehen bei der Untersuchung der 0_0^0-Bande von 2-FN an. Es wurde wiederum mit π-polarisierter Laserstrahlung angeregt, um die Starkkomponenten mit $\Delta M = \pm 1$ zu Gunsten übersichtlicherer Feldspektren zu unterdrücken.

Experiment	Laserschrittweite / MHz	≈ 4
	Typ. Linienbreite / MHz	20
	Anzahl Einzelspektren	8
	Angepasster Spektralbereich / GHz	$-45 \ldots +45$
	Linienanzahl für Anpassung	498
	Rotationstemperatur / K	3
Anpassung	Fitparameter	A'', B'', C'', A', B', C', ν_0
	Fitalgorithmus	Iterative least-squares-Anpassung
	Modell	Asymmetrischer starrer Rotator
	Abgeschätzter Messfehler / MHz	2 (pro Messwert)
	Standardabweichung / MHz	2,4 (pro Messwert)

Tab. 5.13: *Daten und Informationen zur Anpassung der Rotationskonstanten an die 8_0^1-Bande von 2-FN.*

Bande	ΔA	ΔB / MHz	ΔC	A''	B'' / MHz	C''	ν_0 / cm^{-1}
8_0^1	-82,20(2)	-5,94(2)	-7,62(2)	2844,81(6)	808,16(2)	629,50(2)	32512,22(3)
0_0^0	-81,02(2)	-5,79(2)	-7,47(2)	2844,84(8)	808,20(2)	629,53(2)	31800,07(1)
Diff. / MHz	-1,18(3)	-0,15(3)	-0,15(3)	-0,03(10)	-0,04(3)	-0,03(3)	712,15(3)

Tab. 5.14: *Ergebnis der Anpassung von Rotationskonstanten und Ursprung an die 8_0^1-Bande von 2-FN, zusammen mit den Vergleichsdaten aus der Messung der 0_0^0-Bande.*

Auch die untersuchten Spektralbereiche entsprachen denjenigen der 0_0^0-Bandenmessung, da diese bezüglich Liniendichte und Rotationsquantenzahlen die besten Voraussetzungen für Starkeffektmessungen bieten. Die beiden Bereiche liegen symmetrisch zum Bandenursprung, wodurch das eine Intervall die „inversen“ Übergänge des anderen enthält.

Abb. 5.21 zeigt die gemessenen Spektralbereiche jeweils im Nullfeld und unter der höchsten eingestellten Feldstärke. Die stets ohne Feld aufgenommenen Referenzlinien am Anfang oder am Ende der Scans sind dunkel markiert. Zur Verdeutlichung der gemessenen Effekte zeigen die Pfeile die jeweiligen Verschiebungen der zur Auswertung herangezogenen Starkkomponenten. Eine detaillierte Liste aller ausgewerteten Übergänge enthält Tab. 5.15. Einige davon konnten bei den niedrigsten Feldstärken noch nicht beobachtet werden, da sie erst durch vermiedene Kreuzungen Intensität bekamen (vgl. Abschnitt 5.5).

Die Bestimmung der vier Dipolmomentkomponenten erfolgte wieder über ein least-squares-Fitverfahren, für das die berechneten Übergangsfrequenzen zu den gemessenen Starkkomponenten jeweils aus der Diagonalisierung der Matrix zu $H_{\mathrm{rot}} + H_{\mathrm{Stark}}$ gewonnen wurden. Im Unterschied zur Auswertung der 0_0^0-Bande konnte die Anpassung jetzt in nur einem Durchgang unter Verwendung aller gemessenen Linien erfolgen, da aufgrund der ähnlichen Spektren keine Unsicherheit in der Identität der Starkkomponenten bestand. Dies galt insbesondere für die Übergänge, die erst durch vermiedene Kreuzungen im Spektrum erscheinen. Mit den Untersuchungen

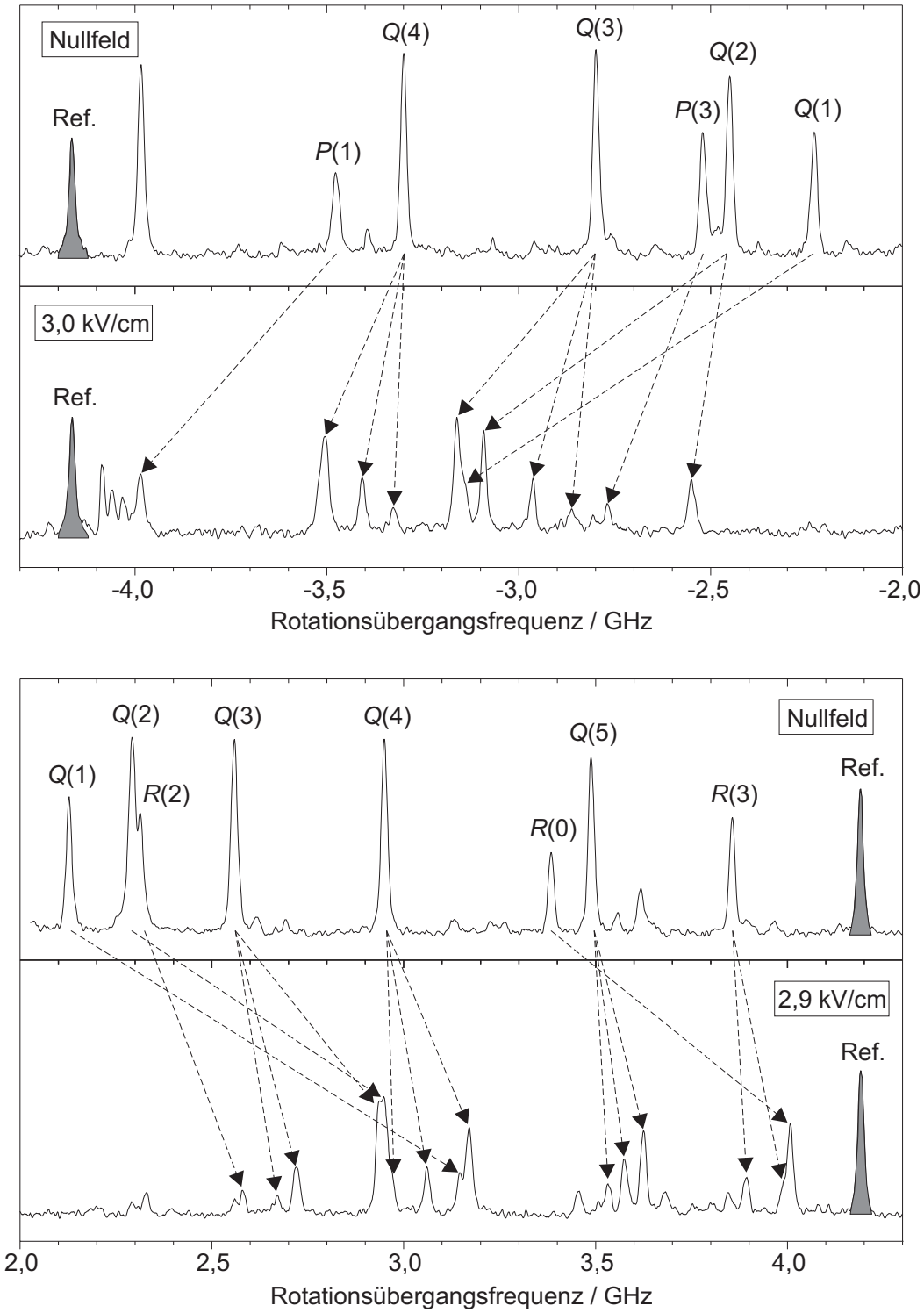


Abb. 5.21: *Für Starkeffektmessungen ausgewählte Spektralbereiche aus der 8_0^1-Bande von 2-FN. Darin eingetragen sind die maximal gemessenen Verschiebungen der Starkkomponenten zur Bestimmung der Dipolmomente (0 GHz $\widehat{=}$ Bandenursprung bei 32512 cm^{-1}).*

Spektralbereich / GHz	Übergang	Typ	Starkkomponente $M' \leftarrow M''$	Min. Feldstärke / (kV/cm)	Max. Feldstärke / (kV/cm)
-4 . . . -2	${}^{p}P(1)_{1,1}$	*b*	$0 \leftarrow 0$	0,0	3,0
	${}^{o}R(3)_{2,1}$	*a*	$2 \leftarrow 2$	1,2	3,0
			$3 \leftarrow 3$	1,2	3,0
	${}^{p}Q(4)_{1,3}$	*b*	$4 \leftarrow 4$	0,0	3,0
	${}^{q}P(2)_{0,2}$	*a*	$1 \leftarrow 1$	1,8	3,0
	${}^{p}Q(3)_{1,2}$	*b*	$1 \leftarrow 1$	0,0	2,6
			$2 \leftarrow 2$	0,0	2,4
			$3 \leftarrow 3$	0,0	3,0
	${}^{r}P(3)_{0,3}$	*b*	$1 \leftarrow 1$	0,0	3,0
	${}^{p}Q(2)_{1,1}$	*b*	$1 \leftarrow 1$	0,0	1,5
			$2 \leftarrow 2$	0,0	3,0
	${}^{p}Q(1)_{1,0}$	*b*	$1 \leftarrow 1$	0,0	3,0
+2 . . . +4	${}^{r}Q(1)_{0,1}$	*b*	$1 \leftarrow 1$	0,0	2,9
	${}^{r}Q(1)_{0,1}$	*b*	$1 \leftarrow 1$	0,0	2,9
	${}^{r}Q(2)_{0,2}$	*b*	$2 \leftarrow 2$	0,0	2,9
	${}^{p}R(2)_{1,2}$	*b*	$1 \leftarrow 1$	0,0	2,9
			$2 \leftarrow 2$	0,6	1,5
	${}^{r}Q(3)_{0,3}$	*b*	$1 \leftarrow 1$	0,0	2,4
			$2 \leftarrow 2$	0,0	2,4
			$3 \leftarrow 3$	0,0	2,9
	${}^{r}Q(4)_{0,4}$	*b*	$4 \leftarrow 4$	0,0	2,9
	${}^{s}P(4)_{0,4}$	*a*	$2 \leftarrow 2$	1,8	2,7
			$3 \leftarrow 3$	1,8	2,9
	${}^{r}R(0)_{0,0}$	*b*	$0 \leftarrow 0$	0,0	2,7
	${}^{r}Q(5)_{0,5}$	*b*	$3 \leftarrow 3$	0,0	3,0
			$4 \leftarrow 4$	0.0	2,9
			$5 \leftarrow 5$	0,0	2,9
	${}^{p}R(3)_{1,3}$	*b*	$1 \leftarrow 1$	0,0	2,9
			$2 \leftarrow 2$	0,0	2,4
			$3 \leftarrow 3$	0,0	1,8

Tab. 5.15: *Liste der Starkkomponenten, die zur Bestimmung der Dipolmomente in der 8_0^1-Bande von 2-FN ausgewertet wurden.*

und Ergebnissen aus Abschnitt 5.5 wurde eine sichere Beschreibung dieser Konstellationen ermöglicht. Alle für die Anpassung der Dipolmomente relevanten Daten und Informationen sind in Tab. 5.16 zusammengestellt, und die anschließende Tab. 5.17 beinhaltet die Ergebnisse der Anpassung zusammen mit den Vergleichsdaten aus der 0_0^0-Messung.

Zwischen den berechneten und den gemessenen Linienpositionen tritt eine mittlere Abweichung von 2,12 MHz auf. Dies ist in guter Übereinstimmung mit dem angenommenen Messfehler von 2 MHz für die Bestimmung der Position einer einzelnen Starklinie. Die Residuen können daher als eine rein statistische Streuung angesehen werden. Sie erzeugen einen Fitfehler von nicht mehr als 0,001 bis 0,002 D für die angepassten Werte der Dipolmomentkomponenten. Die um eine Größenordnung höheren Fehler in den Grundzustandswerten von Tab. 5.17 beruhen auf der vergleichsweise großen Unsicherheit in der Kenntnis des Elektrodenabstands und damit der Feldstärke von 1 % (siehe Abschnitt 5.4.4). Dieser Fehler tritt andererseits systematisch in allen Komponenten auf, so dass er in die angegebenen Differenzen in den oberen Zuständen nicht eingeht. Bezüglich der Grundzustandsdifferenzen heben sich die Fehler jedoch nicht auf, da für die 8_0^1-Messungen der Elektrodenabstand verändert wurde.

Für alle Dipolmomentkomponenten weist Tab. 5.17 ein sehr hohes Maß an Übereinstimmung in beiden Banden aus. Die Grundzustandswerte wurden in den zwei Messungen unabhängig voneinander ermittelt und ergeben im Rahmen der Messfehler identische Ergebnisse. *Was die Änderungen aufgrund der vibronischen Anregung betrifft, so zeigen die Resultate sehr deutlich, dass die* 8^1*-Schwingung keinen messbaren Effekt auf die Dipolmomente ausübt.* Die bereits anhand der Rotationskonstanten festgestellte Geometrieveränderung infolge der Schwingung hat demnach praktisch keine Auswirkung auf die Ladungsschwerpunkte des Moleküls.

Experiment	Laserbandbreite / MHz	< 2
	Laserschrittweite / MHz	$\approx 1,5$
	Typ. Linienbreite / MHz	20
	Anzahl Rotationslinien	18
	Anzahl Starkkomponenten	29
	Anzahl Messpunkte	202
	Feldstärkebereich / (kV/cm)	$0 \ldots 3$
	Bande	8_0^1 ($A\ ^1A' \leftarrow X\ ^1A'$)
Anpassung	Fitparameter	$\mu_a(X)$, $\mu_b(X)$, $\mu_a(A)$, $\mu_b(A)$
	Fitalgorithmus	Least-squares-Verfahren nach Levenberg und Marquardt
	Modell	Asymmetrischer starrer Rotator
	Niveauenergien	Aus Diagonalisierung von $H_{\text{rot}} + H_{\text{Stark}}$
	Rotationskonstanten	Aus eigener Anpassung (Abschnitt 5.6.2)
	Mittl. Messfehler / MHz	2 (pro Messwert)
	χ^2	227
	Standardabweichung / MHz	2,12 (pro Messwert)

Tab. 5.16: *Zusammenstellung der Rahmenbedingungen sowie relevanter Daten zur Anpassung der Dipolmomente an die* 8_0^1*-Bande von 2-FN.*

Bande	$\Delta\mu_a$ / D	$\Delta\mu_b$ / D	μ''_a / D	μ''_b / D
8^1_0	-0,094(2)	-0,092(2)	1,557(20)	0,579(8)
0^0_0	-0,096(2)	-0,094(2)	1,557(17)	0,581(7)
Differenz / D	0,002(3)	0,002(3)	0,000(26)	-0,002(11)

Tab. 5.17: *Ergebnisse der Dipolmomentanpassung an die 8^1_0-Bande von 2-FN mit den Vergleichsdaten aus der Messung der 0^0_0-Bande. Die angegebenen Fehler beinhalten die systematische Unsicherheit von 1 % aufgrund der ungenauen Kenntnis vom Abstand der Starkelektroden.*

5.7 Zusammenfassung

Ein Schwerpunkt für 2-FN war die Dipolmomentmessung in der 0^0_0-Bande des elektronischen Übergangs $S_1(^1A') \leftarrow S_0(^1A')$. Das rotationsaufgelöste Spektrum bei 314,5 nm konnte aufgenommen und eine Bandenanalyse durchgeführt werden. Aus etwa 400 Linien ließ sich eine Neubestimmung der Rotationskonstanten mit höherer Genauigkeit vornehmen. Die Analyse erbrachte auch genauere Werte für den Ursprung und das Mischungsverhältnis der aus *a*- und *b*-Typ-Übergängen bestehenden Hybridbande, wobei eine Abhängigkeit der Rotationstemperatur im Molekülstrahl von der Rotationsenergie festgestellt wurde. Aus dem Mischungsverhältnis resultierte ein verbesserter Wert für die Orientierung des vibronischen Übergangsmoments.

Mit den neuen Daten aus der Bandenanalyse konnte ein Vergleich mit den entsprechenden Werten für 1-FN angestellt werden. Dadurch ließ sich der Einfluss der Position des Fluorsubstituenten auf die Rotationskonstanten, auf den Trägheitsdefekt und auf die Orientierung des Übergangsmoments feststellen.

Zur Bestimmung der Dipolmomente wurden an ausgewählten Linien Starkeffektmessungen durchgeführt. Hierzu existierten in der Literatur bislang lediglich Messungen an Lösungen im Grundzustand. Die meisten beobachteten Linienverschiebungen zeigten schon bei kleinen Feldstärken starke Abweichungen vom quadratischen Starkeffekt, so dass analog zu 1-FN eine Berechnung der Niveauenergien mittels Diagonalisierung der Energiematrix von $H_{\mathrm{rot}} + H_{\mathrm{Stark}}$ erfolgen musste. Zur Bestimmung der vier Dipolmomentkomponenten wurde eine least-squares-Anpassung an die gemessenen Verschiebungen vorgenommen, mit einer verbleibenden mittleren Abweichung von weniger als 10 % der experimentellen Linienbreite.

Für die gemessenen Dipolmomente beider Zustände ergab sich eine Orientierung parallel zur C-F-Bindung. Durch die elektronische Anregung ändert sich so praktisch nur die Größe des Dipolmoments, die um 7 % abnimmt. Der durch das F-Atom erzeugte Transfer negativer Ladungsdichte wird damit im angeregten S_1-Zustand zu einem kleinen Teil rückgängig gemacht.

Auf der Grundlage der ermittelten Dipolmomente wurde das Phänomen der feldinduzierten vermiedenen Kreuzungen untersucht. Bei diesem Effekt können zwei Zustände unter gewissen Bedingungen innerhalb einer geringen Feldvariation eine starke gegenseitige Vermischung erfahren und ihre Identität verändern. Solche Konstellationen wurden simuliert und anschließend gezielt nachgemessen. Die prognostizierten Veränderungen in den Intensitäten und Frequenzen der beeinflussten Übergänge konnten in guter Übereinstimmung experimentell bestätigt werden.

Ein weiteres Objekt der 2-FN-Arbeiten war die in S_1 schwingungsangeregte 8_0^1-Bande. An diesem vibronischen Übergang sollte untersucht werden, welchen Einfluss die Schwingung auf die Rotationsstruktur und die Starkspektren hat. Dazu wurden analog zur 0_0^0-Bande Rotationskonstanten und Dipolmomente gemessen. Die Auswertung bestätigte die für 0_0^0 ermittelten Rotationskonstanten im Grundzustand. Für S_1 ergaben sich dagegen signifikante Abweichungen hin zu kleineren Konstanten, die sich als leichte Vergrößerung aller mittleren Kernabstände des Moleküls interpretieren lassen. Bezüglich der Dipolmomente zeigte sich für S_0 ebenfalls eine gute Übereinstimmung mit den Werten aus der 0_0^0-Analyse. Im angeregten Zustand jedoch konnte keine signifikante Änderung der Dipolmomente gemessen werden, d. h. die 8^1-Schwingung übt keinen nennenswerten Einfluss auf die molekularen Ladungsschwerpunkte aus.

Kapitel 6

Benzol

Benzol ist der Prototyp der aromatischen Verbindungen und dadurch Gegenstand zahlloser physikalischer und chemischer Untersuchungen. Wohl über keine andere organische Verbindung existiert eine derart große Anzahl an Publikationen, und auch in Lehrbüchern wird das hochsymmetrische Molekül häufig zur Illustration eines molekularen Orbitalaufbaus oder zur Demonstration einer vibronischen Spektrenanalyse benutzt. In der Spektroskopie zählt die $S_1 \leftarrow S_0$-Anregung zu den meistuntersuchten elektronischen Übergängen polyatomarer Moleküle. Der energetisch tiefste Übergang dieses Systems, ${}^1B_{2u} \leftarrow {}^1A_{1g}$, repräsentiert den ersten umfassend erforschten Übergang in einem Molekül, der rein elektronisch verbotenen ist, aber durch vibronische Kopplung bei simultaner Schwingungsanregung erlaubt wird.

Die fundamentalen elektrischen Eigenschaften des Moleküls sind seine statischen Polarisierbarkeiten. Mit Ausnahme einer Abschätzung für S_1 bezogen sich alle bisherigen Bestimmungen dieser Größen nur auf den Grundzustand und beruhten ausschließlich auf Messungen an Teilchen in unspezifizierten Quantenzuständen in Flüssigkeiten oder Gasen. Diese Situation motivierte die folgenden Untersuchungen, zu deren Zielen die Messung der Polarisierbarkeiten sowohl im Grund- als auch im elektronisch angeregten $S_1({}^1B_{2u})$-Zustand mittels hochauflösender UV-Laser-Stark-Spektroskopie an selektierten Quantenzuständen isolierter Moleküle gehörte.

Ein experimenteller Zugang zu hochaufgelösten elektronischen Benzolspektren ist wegen der erforderlichen hohen Übergangsfrequenzen beträchtlich erschwert. Die direkte Anregung des ersten vibronisch erlaubten Übergangs in den ${}^1B_{2u}$-Zustand, die durch simultane Anregung der 6_0^1-Bande erlaubt wird, erfordert eine Laserwellenlänge von 259 nm, zu deren Erzeugung die Entwicklung eines neuen externen Ringresonators zur cw-Frequenzverdopplung erforderlich war. Mit diesem Instrument bot sich auch die Chance, das in niedrigerer Auflösung bereits bekannte 6_0^1-Rotationsspektrum in einer neuen Qualität aufzunehmen und zu analysieren. Motivation hierfür sind Schwingungs-Rotations-Wechselwirkungen, die aus Bandenanalysen im Grundzustand bekannt sind, in elektronisch angeregten Zuständen bislang aber nicht beobachtet wurden.

Die Schwerpunkte des kommenden Kapitels sind damit festgelegt. Nach einem allgemeinen Überblick wird zunächst der neu entwickelte externe Ringresonator vorgestellt. Anschließend werden Aufnahme und Analyse des Rotationsspektrums der $S_1 \leftarrow S_0$-Bande beschrieben. Den dritten Komplex der Benzoluntersuchungen bilden Starkeffektmessungen an diesem Übergang zur simultanen Bestimmung der Polarisierbarkeiten im Grund- und im elektronisch angeregten Zustand.

6.1 Überblick

6.1.1 Schwingungs- und Rotationsstruktur im Grundzustand

Das Benzolmolekül gehört zur hochsymmetrischen Punktgruppe D_{6h}, deren Symmetrieeigenschaften bereits in Tab. 2.12 angegeben wurden. Die Gruppe weist insgesamt 30 Normalschwingungen auf, von denen 10 zweifach entartet sind. Von den verbleibenden 20 Moden sind vier IR- und sieben Raman-aktiv. Mikrowellenübergänge sind aufgrund des vorhandenen Symmetriezentrums nicht erlaubt, so dass Informationen über den vibronischen Grundzustand nur indirekt über eine Schwingungsanregung zu erhalten sind.

Die schwingungstheoretischen Grundlagen für Benzol wurden insbesondere von Wilson [103] auf Grundlage der Wigner'schen Gruppentheorie ausgearbeitet. Kurz darauf wurde eine erste umfangreiche Analyse der Grundzustandsstruktur von Angus, Bailey, Hale, Ingold, Leckie, Raisin, Thomson und Wilson [104] durchgeführt. Mit der Messung und Auswertung des hochaufgelösten Spektrums der IR-aktiven ν_{20}-Bande von Benzol demonstrierten Pliva und Pine [105] schließlich die Anwendbarkeit von Rovibrationsanalysen, die bisher hauptsächlich an kleinen Molekülen vorgenommen worden waren, auf komplexere Verbindungen.

In der Folge wurden weitere hochaufgelöste Spektren IR-aktiver Banden mit unterschiedlichen experimentellen Methoden analysiert [106, 107, 108, 109, 110, 111]. Gemeinsam ist diesen Arbeiten, dass der schwingungslose Grundzustand stets mit ausgewertet wurde und damit ein umfangreicher Datensatz aus unabhängigen Messungen für die wichtigsten Grundzustandskonstanten von Benzol vorliegt. Bauder und Mitarbeiter [112] realisierten ein alternatives Verfahren zur Bestimmung der Grundzustandswerte, indem sie das schwache Dipolmoment in unterschiedlich deuterierten Benzolmolekülen durch Mikrowellenspektroskopie bestimmten und die Ergebnisse auf das undeuterierte Molekül extrapolierten.

6.1.2 Elektronische Anregung

Die sechs p_z-Atomorbitale von Benzol bilden vier Molekülorbitale, von denen zwei entartet sind. Nach zunehmender Energie sortiert haben sie die Spezies a_{2u}, e_{1g}, e_{2u} und b_{2g}. Für den Grundzustand ergibt sich die Konfiguration $(a_{2u})^2\ (e_{1g})^4 = {}^1A_{1g}$. Die niedrigsten elektronisch angeregten Zustände folgen damit aus der Übertragung eines e_{1g}-Elektrons in ein e_{2u}-Orbital. Diese Elektronenkonfiguration erzeugt die drei Singulettzustände ${}^1B_{1u}$, ${}^1B_{2u}$ und ${}^1E_{1u}$, zusammen mit den korrespondierenden Triplettsystemen.

Mit Hilfe der Charaktertafel und den direkten Produkten für die Punktgruppe D_{6h} (Tab. 2.12 und 2.13) lassen sich jetzt die erlaubten Übergänge zu den elektronisch angeregten Zuständen vorhersagen. Wenn das direkte Produkt die totalsymmetrische Darstellung A_g enthält, ist das Integral des Übergangsmatrixelements von Null verschieden und damit der Übergang erlaubt und prinzipiell im Spektrum beobachtbar. So folgt aus der Kombination aus der Grundzustandssymmetrie ${}^1A_{1g}$ und der Transformationseigenschaft des Dipolmomentoperators in der Punktgruppe D_{6h}, dass *nur der Übergang nach* ${}^1E_{1u}$ *rein elektronisch erlaubt ist* und damit am intensivsten im Spektrum auftreten muss. Im oberen Teil von Abb. 6.1 ist ein in niedriger Auflösung gemessenes Absorptionsspektrum des $S_1 \leftarrow S_0$-Systems von Benzol logarithmisch dargestellt [113].

Dem elektronisch erlaubten Übergang ${}^1E_{1u} \leftarrow {}^1A_{1g}$ entspricht darin der absorptionsstärkste Bereich um 180 nm. Das Spektrum zeigt aber auch deutliche Bandensysteme bei 200 und 260 nm, wenngleich diese um eine bzw. drei Größenordnungen schwächer sind. Sie stammen von den beiden anderen, elektronisch verbotenen Singulettübergängen und werden durch Symmetriebeimischung aus geeigneter S_1-Schwingungsanregung generiert. In diesem Fall erzeugt eine Schwingung mit e_{2g}-Symmetrie in ${}^1B_{1u}$ und ${}^1B_{2u}$ vibronische Zustände der Spezies E_1 und diese koppeln mit dem elektronisch angeregten, erlaubten ${}^1E_{1u}$-System. Bei passender Symmetrie des Dipolmomentoperators wird dieses System vom Grundzustand aus angeregt und erscheint im Spektrum. Die Wechselwirkung nimmt mit dem energetischen Abstand der Zustände ab, so dass das 200-nm-Bandensystem deutlich intensiver als das bei 260 nm auftritt.

Benzol hat vier Fundamentalschwingungen mit e_{2g}-Symmetrie. Dies sind die Moden ν_6 bis ν_9, die alle Raman-aktiv sind und in ${}^1B_{2u}$ stark unterschiedliche Anregungsfrequenzen zwischen 521 cm^{-1} (ν_6) und 3077 cm^{-1} (ν_7) aufweisen [114]. Ein Spektrum des ${}^1B_{2u} \leftarrow {}^1A_{1g}$-Übergangs bei 260 nm in höherer Auflösung (nach [115]) im unteren Teil von Abb. 6.1 zeigt, dass die Bandenstruktur von der vibronischen Kopplung mit der reinen Streckschwingung ν_6 geprägt ist. Ihre beiden entarteten Schwingungsformen sind in Abb. 6.2 dargestellt. Die totalsymmetrische ν_1-Mode mit ihren Progressionen wird ebenfalls angeregt – durch die a_g-Spezies verändert sie die Gesamtsymmetrie des Übergangs nicht. Dagegen ist der rein elektronische 0_0^0-Übergang bei etwa 38000 cm^{-1} (ν_{00}) verboten und hat entsprechend geringe Intensität.

Das zu den Schwingungen im 260-nm-System gehörende Energieniveauschema nach [115] ist in Abb. 6.3 gezeigt. Hervorgehoben ist die 6_0^1-Bande (ν_6), deren Rotationsspektrum Gegenstand der vorliegenden Benzolmessungen ist. Durch die zweifache Entartung der Schwingung tritt ein *Schwingungsdrehimpuls l* auf, der starke Auswirkungen auf das Rotationsspektrum hat. Auf ihn wird in der Analyse des 6_0^1-Rotationsspektrums näher eingegangen.

Pionierarbeit auf dem Gebiet der elektronisch angeregten Benzolzustände leistete Sklar, der erstmalig ihre Energien berechnete [116]. Sklar identifizierte auch als Erster das bereits beobachtete Bandensystem bei 260 nm mit dem elektronisch verbotenen Übergang ${}^1B_{2u} \leftarrow {}^1A_{1g}$. Darauf basierende Arbeiten, Diskussionen und weiterführende Analysen wurden unter anderem von Goeppert-Mayer und Sklar [117], Sponer, Nordheim, Sklar und Teller [118] sowie Garforth, Ingold und Poole [119] durchgeführt.

Eine neue Qualität erreichten die Untersuchungen der elektronisch angeregten Banden von Benzol mit der Arbeit von Callomon, Dunn und Mills [115] (CDM). Ihre profunde Analyse des 260-nm-Systems berücksichtigte auch die Rotationsstruktur und den wichtigen Einfluss des Schwingungsdrehimpulses in entarteten Schwingungsmoden. Trotz der unaufgelösten Rotationsstruktur der vibronischen Banden konnten CDM mittels Konturanalyse bereits relativ genaue Aussagen über die Größen molekularer Parameter ableiten. Ihre Arbeiten wurden von Atkinson und Parmenter [120, 121] aufgenommen und weitergeführt.

Beck, Liverman, Monts und Smalley [122] gelang erstmals die Messung einzelner Rotationslinien durch Aufnahme eines sehr stark rotationsgekühlten Spektrums der 6_0^1-Bande im Überschalldüsenstrahl. Ein ergiebigeres Rotationsspektrum mit einer Vielzahl aufgelöster Übergänge wurde von Riedle, Neusser und Schlag [123] demonstriert, indem sie die 14_0^1-Bande in einer Absorptionszelle bei Raumtemperatur mittels Zweiphotonenspektroskopie aufnahmen. Riedle und Neusser [124] sowie Sieber, Riedle und Neusser [125] führten diese Experimente erfolgreich fort.

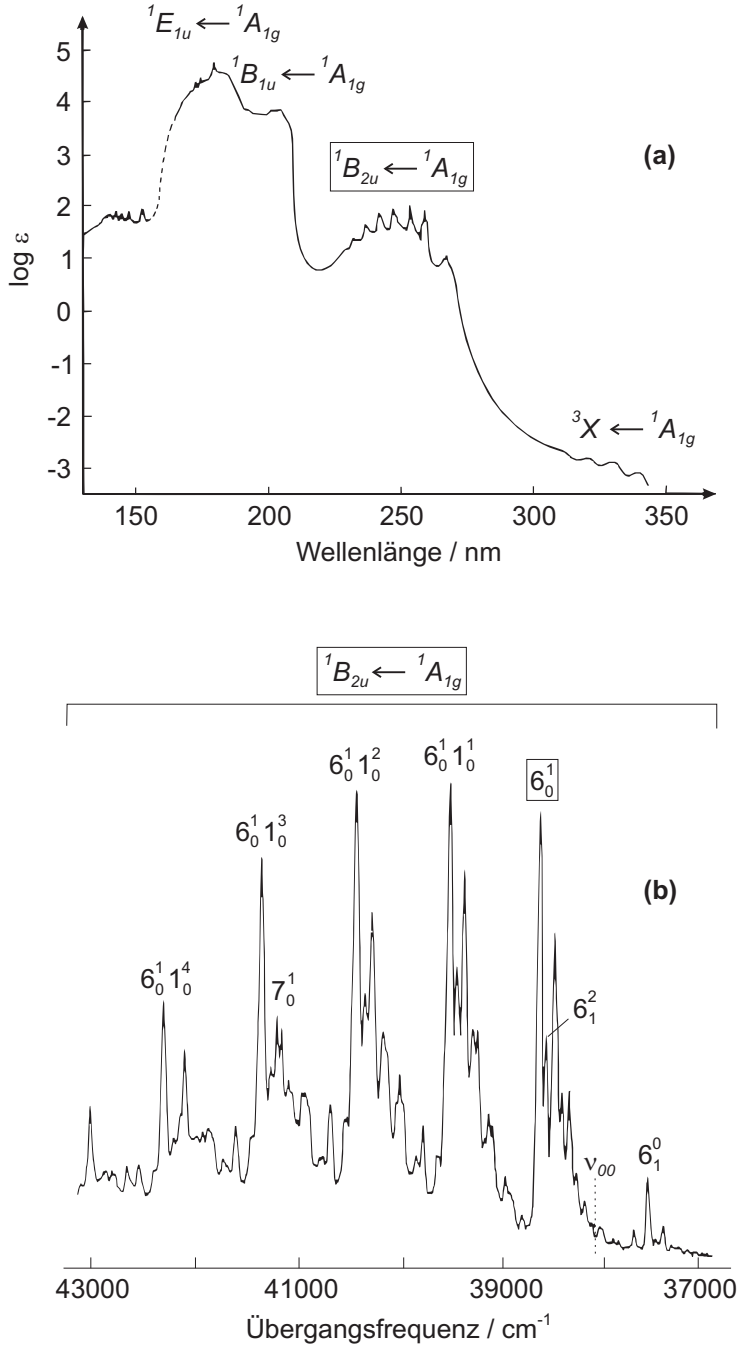


Abb. 6.1: *Gasphasen-Absorptionsspektren von Benzol: (a) Gesamtspektrum des elektronischen $S_1 \leftarrow S_0$-Übergangs in niedriger Auflösung; (b) Elektronisches $^1B_{2u} \leftarrow {}^1A_{1g}$-Subsystem in höherer Auflösung.*

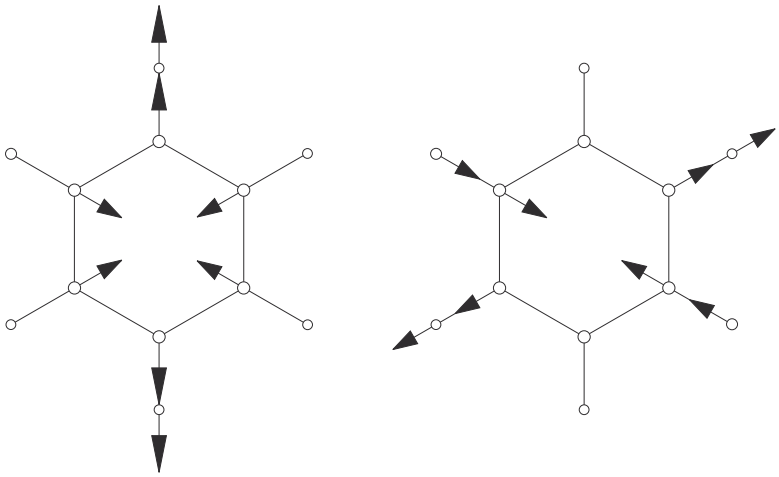


Abb. 6.2: *Die beiden Schwingungsformen der entarteten ν_6-Schwingung des Benzolmoleküls (Punktgruppe D_{6h}, Schwingungssymmetrie e_{2g}).*

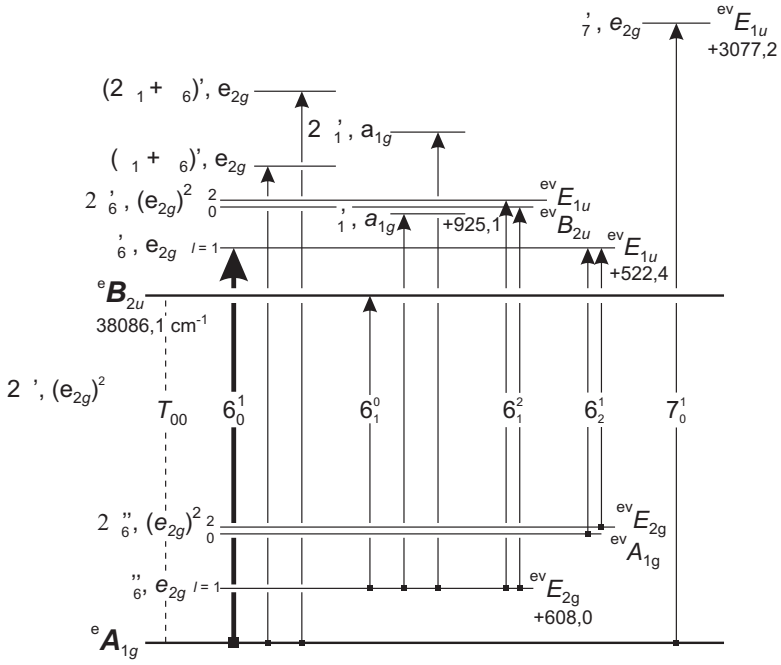


Abb. 6.3: *Energieniveauschema der relevanten Schwingungen im 260-nm-System nach [115]. Ein vorgestellter oberer Index kennzeichnet den Bezug der Symmetrie entweder zum elektronischen (e) oder zum vibronischen (ev) Zustand. Die Quantenzahl l gibt die Größe des Schwingungsdrehimpulses an.*

Aufgrund der molekularen Umgebung in der Zelle waren jedoch alle gemessenen Linienprofile durch eine entsprechende Druckverbreiterung beeinflusst.

Ein hochaufgelöstes Rotationsspektrum an *isolierten* Benzolmolekülen wurde erstmals von Riedle, Knittel, Weber und Neusser [126] durch Messung der 6_0^1-Bande aufgenommen, indem ein gepulst nachverstärkter cw-Laser frequenzverdoppelt und mit der Düsenstrahltechnik gekoppelt wurde. Dieses System wurde dann auch von Riedle und Pliva [127] zur Analyse der vibronischen $6_0^1 10_0^2$- und $6_0^1 16_0^2$-Übergänge genutzt sowie von Helm, Neuhauser und Neusser [128], die entartete Vier-Wellen-Mischung an der $6_0^1 1_0^1$-Bande demonstrierten. Die gepulste Nachverstärkung erhöhte allerdings drastisch die cw-Laserbandbreite, so dass die gemessenen Linienbreiten gegenüber der Zweiphotonenspektroskopie um eine Größenordnung zunahmen.

6.1.3 Polarisierbarkeiten

Es existieren verschiedene Methoden zur Messung elektrischer Polarisierbarkeiten, wobei zu beachten ist, welche Komponenten des Polarisierbarkeitstensors mit der jeweiligen Methode bestimmbar sind und welche Art bzw. welcher Beitrag der Polarisierbarkeit gemessen wird. So ist zu unterschieden zwischen statischer und dynamischer Polarisierbarkeit, in Abhängigkeit von der Frequenz des angelegten elektrischen Feldes, sowie zwischen rein elektronischer und vibronisch/vibratorischer Polarisierbarkeit.

Die klassischen Methoden zur Bestimmung von Polarisierbarkeiten beruhen auf der Messung von Brechungsindices. Für hinreichend verdünnte Gase gilt eine sehr direkte und einfache Beziehung zwischen dem Brechungsindex und der mittleren Polarisierbarkeit des Gases. Für eine Vielzahl von Spezies konnten damit Polarisierbarkeitsdaten für unterschiedliche Strahlungsfrequenzen bestimmt werden; sie finden sich in einschlägigen Tabellenwerken wie z. B. Landolt-Börnstein. Zur Bestimmung der Anisotropie der Polarisierbarkeit kann der Kerreffekt (elektrische Doppelbrechung) genutzt werden. Aus der gemessenen Kerrkonstante lässt sich unter bestimmten Näherungen die Anisotropie berechnen. Mit der Kenntnis der mittleren Polarisierbarkeit können damit bei linearen und symmetrischen Rotatoren die zwei unterschiedlichen Hauptpolarisierbarkeiten abgeleitet werden.

Als Alternative zu Kerreffektmessungen lässt sich der Effekt der Depolarisation Rayleighgestreuter Strahlung zur Anisotropiebestimmung nutzen. Während das Streulicht sphärischer Moleküle linear polarisiert ist, tritt bei anisotropen Molekülen eine teilweise Depolarisation auf, die idealerweise nur von der Anisotropie der Spezies und ihrer mittleren Polarisierbarkeit abhängt. Die Kenntnis der letzteren ist bei dieser Methode also zwingend erforderlich.

Einen ganz anderen physikalischen Zugang zu den Polarisierbarkeiten bieten Starkeffektmessungen an einzelnen Rotationslinien in elektrischen Feldern. Im Falle einer Mikrowellenanregung können aus den beobachteten Linienverschiebungen Aussagen über die Komponenten der Polarisierbarkeit im Grundzustand gewonnen werden, bei optischer Laseranregung sind darüber hinaus auch Polarisierbarkeiten angeregter elektronischer Zustände messbar. Werden die Moleküle im Düsenstrahl untersucht, findet praktisch keine Wechselwirkung mit der Umgebung statt – die Messungen erfolgen an freien, isolierten Molekülen.

In der Literatur liegen einige Polarisierbarkeitsbestimmungen am elektronischen Grundzustand von Benzol, in flüssiger und gasförmiger Phase, sowohl aus Kerrkonstanten- als auch aus

Depolarisationsmessungen, vor. Sundararajan [129] hat durch Brechungsindexmessungen an orientierten kristallinen Molekülen für eine Reihe von organischen Spezies die Hauptkomponenten der Polarisierbarkeiten gemessen, wobei als Strahlungsquelle die grüne Hg-Bogenlinie diente. In dieser Studie wurden auch Daten für Benzol, allerdings nichtkristallin im flüssiger Phase, angegeben. Depolarisationsmessungen an Gasen verschiedener Moleküle, darunter Benzol, führten Bridge und Buckingham [130] durch. Als Quelle diente die rote He-Ne-Laserlinie bei 632,8 nm. Diese Methode verwendeten auch Alms, Burnham und Flygare [131], jedoch erfolgten die Messungen hier bei vier prominenten Laserwellenlängen, womit sich die Dispersion der Anisotropien bestimmen ließ. Über eine Extrapolation zur Frequenz Null konnten auch statische Werte angegeben werden. Eine ähnliche Untersuchung, in der ebenfalls gasförmiges Benzol benutzt wurde, demonstrierten Bogaard, Buckingham, Pierens und White [132], während Proutiére und Camail [133] die Anisotropie der Polarisierbarkeit von Benzol aus dem Kerreffekt an der flüssigen Phase ermittelten.

Über Polarisierbarkeiten elektronisch *angeregter* Zustände von Benzol ist bislang sehr wenig bekannt. Lediglich in der Arbeit von Mathies und Albrecht [134] findet sich eine experimentelle Abschätzung der Änderung der Polarisierbarkeitskomponenten durch Anregung in den $^1B_{2u}$-Zustand. Dabei wurde eine auf $T = 77$ K abgekühlte Benzollösung einem extrem starken elektrischen Feld ausgesetzt und mit einer Xe-Bogenlampe über einen Monochromator bestrahlt. Die beobachtete Extinktionsänderung bei eingeschaltetem Feld kann auf die Änderungen der Polarisierbarkeiten bezogen werden, woraus Abschätzungen der Änderung der Spur des Polarisierbarkeitstensors und der Polarisierbarkeit in der Ringebene abgeleitet wurden. Jedoch war dazu die vereinfachende Annahme einer konstant bleibenden Polarisierbarkeit senkrecht zur Molekülebene erforderlich.

In der Literatur finden sich dagegen für die dem Benzol folgenden Polyacene, die aufgrund niedrigerer Anregungsenergien leichter zu untersuchen sind, einige Polarisierbarkeitsmessungen in elektronisch angeregten Zuständen. So wurden in der oben erwähnten Arbeit von Mathies und Albrecht ebenfalls Naphthalin und Anthracen untersucht. Andere Messungen erfolgten durch Anwendung des Starkeffekts. Hierzu zählen die Bestimmung von Polarisierbarkeitsänderungen für Tetracen und Pentacen in Kristallen von Meyling, Bounds und Munn [135], die Messung von Polarisierbarkeiten isolierter Naphthalinmoleküle im Düsenstrahl von Heitz, Weidauer, Rosenow und Hese [57] sowie die Bestimmung von Polarisierbarkeiten an isolierten Pentacenmolekülen, ebenfalls im Düsenstrahl, von Heinecke, Hartmann und Hese [136].

Auch das durch vierfache Stickstoffsubstitution aus Benzol hervorgehende s-Tetrazin war Gegenstand von Polarisierbarkeitsbestimmungen in elektronisch angeregten Zuständen und wurde von Heitz, Weidauer und Hese [137] isoliert im Düsenstrahl gemessen. Ein weiteres Diazin ist das zweifach substituierte Pyrazin. Die S_1-Polarisierbarkeitsmessung dieses Moleküls ist ein Thema der vorliegenden Arbeit, das in Kapitel 7 behandelt wird.

6.2 Experimentelle Details

Um den in Kap. 3 beschriebenen experimentellen Aufbau für Benzolmessungen einzusetzen, war ein neuer externer Ringresonator zur Frequenzverdopplung zu konzipieren und aufzubauen. Der bestehende Verdopplerring ist für den Einsatz eines $LiIO_3$-Kristalls im Wellenlängenbereich von

290-330 nm ausgelegt und für eine elektronische Anregung von Benzol bei 259 nm ungeeignet. Für das Farbstofflasersystem wurde eine Anpassung an die entsprechende Grundwellenlänge von 518 nm erforderlich. Zur Abstimmung der Molekülstrahlapparatur konnten Erfahrungen aus Voruntersuchungen mit einem gepulsten Laser genutzt werden.

6.2.1 Erzeugung durchstimmbarer cw-Laserstrahlung bei 518 nm

Die optimale Einstellung des Farbstofflasers wird durch optische Bauteile erreicht, deren Reflektivitäts- bzw. Transmissionseigenschaften auf die erforderliche Grundwellenlänge ausgelegt sind. Für Wellenlängen um 518 nm stand jedoch kein speziell abgestimmter Optiksatz zur Verfügung, so dass optische Komponenten für den langwellig anschließenden Spektralbereich zum Einsatz kamen. Für die beiden Faltungsspiegel des Rings wurde die Optik des Rhodamin 110-Spiegelsatzes verwendet, der Tweeter stammte aus dem Coumarin 102-Satz.

Eine effiziente Fluoreszenzausbeute im Bereich von 518 nm ist durch Pumpen mit der intensivsten Ar^+-Linie bei 514 nm nicht zu erreichen. Eine Alternative bot der zweitstärkste Ar^+-Übergang bei 488 nm mit einer 30 % geringeren Pumpleistung. Die Fluoreszenzausbeute aller damit anregbaren Laserfarbstoffe ist bei 518 nm jedoch relativ gering. Ausgewählt wurde Coumarin 6, das unter diesen Bedingungen noch die größte Effizienz aufweist.

Als sehr problematisch hat sich die Erzeugung einer geeigneten Mischung aus Coumarin 6 und einem Lösungsmittel für den Farbstoffkreislauf des Lasers erwiesen. Versuche mit dem Standardlösungsmittel Benzylalkohol für Coumarin 6 ergaben nur eine schwache Löslichkeit und eine inakzeptable Ausgangsleistung von weniger als 30 mW. Dazu trug auch die niedrige Viskosität von Benzylalkohol bei, wodurch der Zirkulator keinen hohen Druck im Farbstoffkreislauf aufbauen konnte. Ein Versuch mit dem stark viskosen Ethylenglykol, das standardmäßig für Farbstoffe bei größeren Wellenlängen benutzt wird, scheiterte an der Unlöslichkeit von Coumarin 6. In einem Gemisch aus Ethylenglykol und Benzylalkohol wurde zwar eine Löslichkeit zusammen mit einer Viskositätserhöhung erreicht, jedoch bildete diese Mixtur im Betrieb allmählich ein heterogenes, schlierenreiches Gemisch. Ein erster Durchbruch war die Verwendung von Propylenkarbonat als Lösungsmittel. Dieses lässt sich problemlos mit Ethylenglykol mischen und bildet eine stabile und homogene Lösung. Der einzige Nachteil besteht in der geringeren Löslichkeit von Coumarin 6 im Vergleich zu Benzylalkohol. Das Gemisch hatte nun die richtige Konsistenz, doch konnte damit noch keine akzeptable Leistungsausbeute bei 518 nm erreicht werden. Dies gelang erst mit der Verwendung des „Triplett-Quenchers“ 9-Methylanthracen (9MA). Diese Moleküle bauen durch Stöße die sich in Coumarin 6 schnell bildende Triplettbesetzung ab, wodurch die Farbstoffmoleküle wieder am Laserprozess teilnehmen können. Durch Hinzufügen von 9MA ließ sich die Ausgangsleistung eindrucksvoll um einen Faktor 2-3 steigern, woraus im Einmodenbetrieb des Lasers eine Leistung von etwa 250 mW bei neu angesetzter Farbstoff-Lösungsmittelmischung und 6 W Pumpleistung resultierte. Mit dieser Strahlungsleistung wurde der vom Hersteller für Coumarin 6 angegebene Maximalwert für 518 nm erreicht. Im Dauerbetrieb erwies sich der Farbstoff jedoch nicht als besonders stabil – nach mehreren Messtagen war die Leistung auf 100 mW abgefallen. Dieses Niveau war dann für eine längere Zeit stabil, bis eine weitere Leistungsabnahme den Austausch der gesamten Mischung erforderlich machte.

6.2.2 Aufbau des externen Ringresonators für 518 nm

Grundsätzliche Aspekte des externen Resonators sind bereits in Abschnitt 3.1.2 angesprochen worden. An dieser Stelle wird daher besonders auf die Realisierung und die Eigenschaften des für die Benzoluntersuchungen verwendeten Rings eingegangen. Weitergehende Informationen finden sich in der Arbeit von Müller [19].

Für den Ringaufbau wurden entsprechend Abb. 3.2 vier Resonatorspiegel, die einen doppelt-*z*-förmigen Strahlenverlauf erzeugen, gewählt. Hierdurch werden die Ablenkwinkel an den abbildenden Spiegeln und damit der unvermeidliche Astigmatismus klein gehalten. Drei der Spiegel sind sphärisch, während der Einkoppler plan ist. Dieser hat bei 518 nm und 12 - 15° Einfallswinkel einen Transmissionsgrad von 4 - 5 %. Der Tweeter hat einen Radius von 10 cm und ist hochreflektierend. Seine maximale Reflektivität liegt bei einer etwas höheren Wellenlänge als 518 nm, da er für den Einsatz mit dem Farbstoff Rhodamin 110 ausgelegt ist. Die Anforderung an den UV-Auskoppler besteht gleichermaßen in einer hohen Reflektivität für die Grundwelle und einer hohen Transmission für die frequenzverdoppelte UV-Strahlung. Zum Einsatz kam ein sphärischer Spiegel mit einem Radius von 15 cm, einer Reflektivität von 99,7 % bei 518 nm und einem Transmissionsgrad von 95 % bei 259 nm. Als dritter sphärischer Spiegel dient der „High-Reflector“, der identisch mit dem UV-Auskoppler gewählt wurde. Die Einkoppellinse, welche die Ausgangstaille des Lasers in den Resonator abbildet, wurde auf eine Brennweite von 300 mm ausgelegt.

Das wichtigste Kriterium des Ringresonators ist die Reproduktion von Strahltaille und Krümmungsradius nach einem vollständigen Umlauf. Je besser diese Übereinstimmung ist, desto höher ist die erreichbare konstruktive Interferenz der überlagerten Wellen. Mit Hilfe der Ausbreitungstheorie Gauß’scher Strahlen und der Matrizentransformationen kann die Entwicklung der Strahlgeometrie entlang eines Lichtwegs, der verschiedene optische Bauelemente mit bekannten Parametern enthält, berechnet werden. Dabei sind die meridionale und sagittale Ebene getrennt voneinander zu betrachten, um die astigmatischen Eigenschaften der Optik zu berücksichtigen. Die Grundlage dazu bilden für sphärische Flächen die funktionalen Zusammenhänge

$$f_{\mathrm{mer}} = \frac{R}{2}\cos\frac{\phi}{2} \tag{6.1}$$

$$\text{sowie} \qquad f_{\mathrm{sag}} = \frac{R}{2}\frac{1}{\cos\frac{\phi}{2}}\,, \tag{6.2}$$

welche die Abhängigkeit der meridionalen und sagittalen Brennweiten f_{mer} und f_{sag} vom Spiegelradius R und vom Winkel ϕ zwischen einfallendem und reflektiertem Strahl beschreiben.

Mit einer in der Arbeitsgruppe entwickelten Software konnten Ringgeometrien berechnet werden, die unter Berücksichtigung der eingesetzten optischen Bauteile das Kriterium der Reproduzierbarkeit gut erfüllten. Bei der Berechnung der verschiedenen Abstände und Winkel traten fünf frei wählbare Größen auf: der Abstand Tweeter - Auskoppler, der Abstand Auskoppler - High-Reflector sowie die Einfallswinkel auf die drei Komponenten. Nach Vorgabe dieser Daten wurden die verbleibenden Parameter berechnet, wobei sich in der Regel mehrere geometrische Lösungen ergaben, die einen sich reproduzierenden Strahlverlauf generieren. Es kam nun darauf an, diejenige Lösung zu finden, die außer der Stabilität noch weitere Nebenbedingungen,

die sich in der Praxis ergeben, möglichst gut erfüllt. Dazu zählen die Anpassung der Einkoppeltaille an die Einkoppellinse, die Erzeugung einer auf den Kristall abgestimmten Fokusgröße, die geometrische Verträglichkeit mit dem bestehenden $LiIO_3$-Ringresonator, welcher sich quasi am selben Ort befindet und funktionsfähig bleiben sollte, sowie die Einhaltung eines bestimmten Einfallswinkels auf den Einkoppler, welcher nur dann die erforderliche Transmission aufweist.

In der Software werden die optischen Eigenschaften des Verdopplerkristalls und der durch ihn verursachte Strahlenversatz berücksichtigt. Nach diversen Programmläufen mit variierten Werten der Vorgabeparameter konnte eine Ringgeometrie gefunden werden, die beinahe alle Randbedingungen gut erfüllt[1]. In Abb. 6.4 ist die resultierende Anordnung maßstabsgetreu wiedergegeben. Die Zeichnung diente in Originalgröße als direkte Vorlage zur Positionierung der einzelnen Komponenten. Zur Veranschaulichung der Astigmatismuskompensation ist in Abb. 6.5 die Entwicklung der Strahltaille, jeweils für meridionale und sagittale Ebene, entlang des Lichtwegs im Ring für einen vollen Umlauf dargestellt.

Nach dem Aufbau des Resonators wurde zunächst eine Grundjustage vorgenommen, in welcher der Strahlquerschnitt nach einem Umlauf grob mit sich selbst in Deckung gebracht wurde. Der Tweeter wurde mit einer Hochspannungsrampe versorgt, so dass die Ringlänge periodisch variierte und durch die Monitordiode hinter dem High-Reflector der Resonanzfall auf dem Oszilloskop beobachtet werden konnte. Dieses Resonanzsignal wurde dann durch Feinjustage an den Mikrometerschrauben der Spiegel maximiert. Bei der Erstjustierung des Rings nach dem Aufbau mussten nach dieser Optimierung sämtliche Komponenten mittels der angebrachten Linearversteller in ihren Lagen zueinander variiert werden, wonach eine erneute Feineinstellung zu erfolgen hatte. Diese Prozedur war solange zu wiederholen, bis eine Anordnung mit maximalem Resonanzsignal gefunden wurde. War der Ring soweit justiert, konnte die schon für den bestehenden externen Ring eingesetzte elektro-optische Ringlängenstabilisierung ohne Veränderung verwendet werden, um die Länge des Resonators permanent mit dem Resonanzfall abzugleichen. Bei der Stabilisierung wird nach der Methode von Hänsch und Couillaud [37] ein Korrektursignal aus dem Phasenunterschied zwischen der am Einkoppler reflektierten und der im Ring umlaufenden Welle generiert, mit dem der Tweeter versorgt wird. Nach dem Einrichten und Aktivieren der Stabilisierung befand sich der Ring in einem stabilen Resonanzzustand, so dass nach kurzzeitigen Störungen der Geometrie und damit der Resonanz die Ringlänge sehr schnell wieder nachgeregelt wurde. Auch Veränderungen durch Verschiebung des Kristalls im geregelten Zustand wurden sofort wieder ausgeglichen[2].

Zur Beurteilung der Ringgüte diente die gemessene Leistungsüberhöhung („enhancement“) im Resonator, d. h. das Verhältnis zwischen der im Ring gespeicherten und der in den Ring injizierten Strahlungsleistung (3.1). Messungen ohne eingesetzten Kristall ergaben Verstärkungsfaktoren von 40, mit KDP-Kristall nahm der Wert auf etwa 20 ab. Nach (3.2) konnten so bei bekannter Reflektivität des Einkopplers die Verluste pro Umlauf im Ring abgeschätzt werden. Es ergab sich ohne Einsatz des Kristalls ein Verlust von 2,3 %, mit Kristall nahm der Verlust auf 4,9 % zu.

[1] Allein der meridionale Fokus im Kristall ist in Größe und Lage mit deutlicherer Abweichung berechnet – als Konsequenz ergab sich ein leicht elliptisches Querschnittsprofil der UV-Strahlung.

[2] Ein seitliches Verschieben des KDP-Kristalls war im Betrieb nach einigen Minuten Bestrahlung erforderlich, um wieder die volle Leistung zu erreichen. Vermutlich sind thermische Effekte im Kristall hierfür verantwortlich.

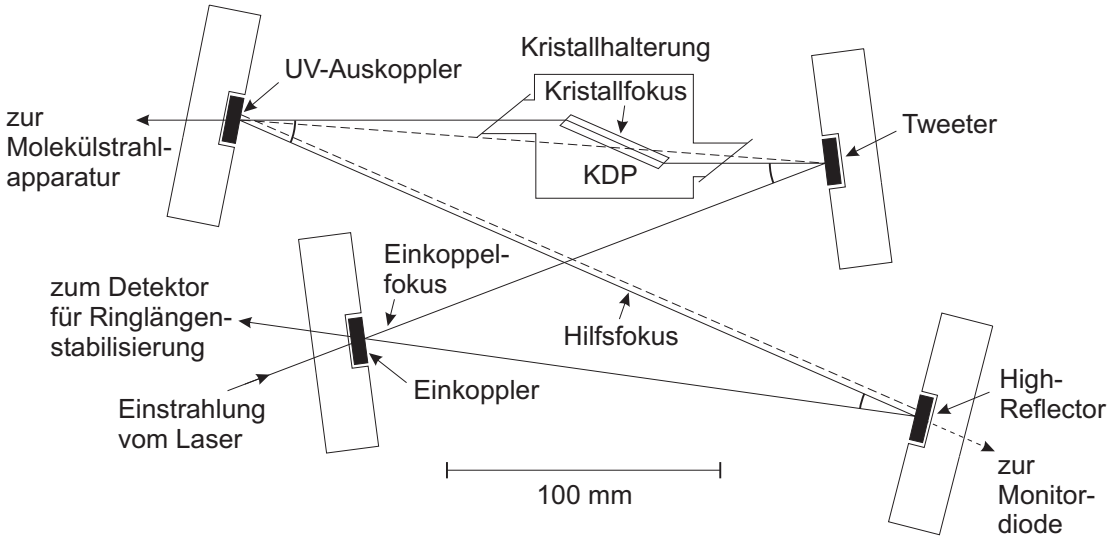


Abb. 6.4: *Maßstabsgetreuer Aufbau des externen Ringresonators zur Frequenzverdopplung. Zusätzlich eingetragen sind die drei vorgegebenen Winkel sowie gestrichelt die beiden vorgegebenen Abstände. Alle anderen Größen folgen aus der Berechnung.*

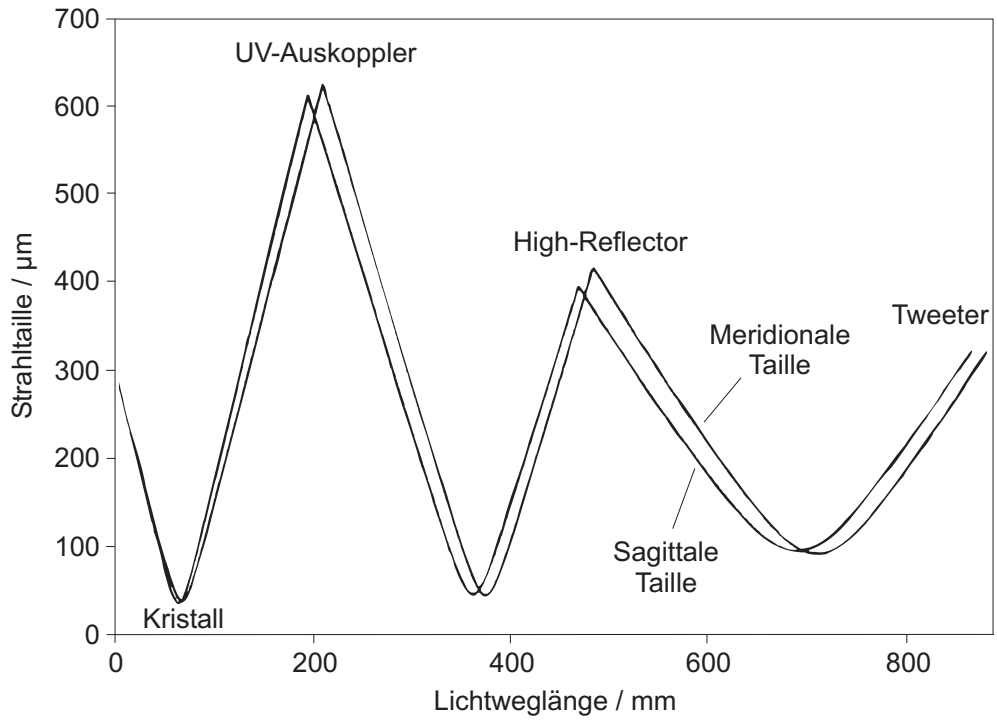


Abb. 6.5: *Berechnete Entwicklung der beiden Strahltaillen über einen vollen Ringumlauf von 850 mm.*

6.2.3 Frequenzverdopplung im externen Ringresonator

Die hohe Strahldichte im Fokus zwischen Tweeter und UV-Auskoppler wurde zur Erzeugung frequenzverdoppelter Laserstrahlung genutzt. Bei der Grundwellenlänge von 518 nm bot sich der Einsatz eines KDP-Kristalls (KH_2PO_4) an, der in diesem Bereich seine höchste Konversionseffizienz aufweist. KDP hat die Kristallsymmetrien $\hat{4}2m$ und ist einachsig negativ. Daraus resultieren eine optische Achse sowie zwei Hauptbrechzahlen n_o und n_e[3] mit $n_o > n_e$, welche eine unterschiedliche Abhängigkeit von Wellenlänge und Temperatur haben. Zur Beschreibung dieser Zusammenhänge wird in der Regel die Sellmeier-Gleichung benutzt. Im Falle von KDP finden sich bei Dmitriev, Gurzadyan und Nikogosyan [138] geeignete Ausdrücke für die temperaturabhängigen Dispersionsrelationen der beiden Hauptbrechzahlen.

Die zur effizienten Frequenzverdopplung benötigte Angleichung der Brechzahlen für Grund- und Oberwelle wurde über Typ-I-Phasenanpassung realisiert[4]. Die Brechzahl n des außerordentlichen Strahls hängt von den beiden Hauptbrechzahlen und dem Winkel ϑ mit der optischen Achse des Kristalls ab:

$$\frac{1}{n} = \frac{\cos^2\vartheta}{n_o^2} + \frac{\sin^2\vartheta}{n_e^2} \; . \tag{6.3}$$

Der Wert von n variiert damit zwischen $n = n_o$ für $\vartheta = 0°$ und $n = n_e$ für $\vartheta = 90°$. Die Winkelabhängigkeit von n kann jetzt zur Anpassung der Brechzahlen von Grund- und Oberwelle ausgenutzt werden. Dies geschieht durch Gleichsetzen der rechten Seite von (6.3) für die Oberwelle mit dem Wert von n_o für die Grundwelle. Der resultierende Winkel ϑ_0 ist dann der *Phasenanpassungswinkel* für die zugrunde liegende Wellenlänge.

Für die interessierende 6_0^1-Benzolbande bei 38606,1 cm^{-1}, entsprechend einer Grundwellenlänge von 518,1 nm, lieferte die Berechnung bei Raumtemperatur einen Phasenanpassungswinkel von $\vartheta_0 = 88,67°$. Bei einem angenommenen Intervall von ± 6 cm^{-1} für die gesamte Bande ergibt sich eine Variation von $\pm 0{,}4°$. Der nahezu 90° große Winkel zeigt an, dass die experimentelle Anforderung sich im Grenzbereich der mit KDP über Phasenanpassung erreichbaren Wellenlängen bewegt. Graphisch betrachtet gibt es gerade noch einen Schnittpunkt zwischen der Brechzahlellipse für n zu dem außerordentlichen Strahl der Oberwelle mit dem Brechzahlkreis für n_o zum ordentlichen Strahl der Grundwelle. Für $\vartheta = 90°$ läge nur noch ein Berührungspunkt vor und die Grenzwellenlänge für effiziente Frequenzverdopplung zur gewählten Temperatur wäre erreicht.

Die Eigenschaften von KDP erlauben im Prinzip auch eine Phasenanpassung über die unterschiedliche Temperaturabhängigkeit der beiden Hauptbrechzahlen. Dabei ist für den Kristall diejenige Temperatur zu wählen, für die sich ein Phasenanpassungswinkel $\vartheta_0 = 90°$ ergibt. Im vorliegenden Fall des Benzolübergangs ist dieser Winkel bereits bei $T = 26,0$ °C und somit noch im Raumtemperaturbereich erreicht. Die gesamte Bande würde dann eine Temperatureinstellung zwischen 24,8 °C und 27,3 °C erfordern. Es zeigte sich aber, dass eine Phasenanpassung über die Einstellung des Winkels zur optischen Achse unkomplizierter, schneller und genauer vorgenommen werden konnte, so dass auf eine Temperaturanpassung verzichtet wurde.

[3] Die Indices *o* und *e* stehen allgemein für den ordentlichen bzw. außerordentlichen Strahl.

[4] Bei diesem Typ werden zwei Photonen der ordentlichen Grundwelle in eines der außerordentlichen Oberwelle konvertiert.

Zur Realisierung der Frequenzverdopplung im Resonator musste der KDP-Kristall aufgrund des berechneten Phasenanpassungswinkels mit nahezu senkrecht zur Ringebene stehender optischer Achse in den Strahlengang gebracht werden, da die Ringebene gleichzeitig Polarisationsebene der Laserstrahlung ist. Die *x*-Achse des Kristalls liegt dabei in der Ringebene und bildet einen Winkel von $\phi = 45°$ zur Strahlrichtung. Für diesen folgt ein maximaler Wert des nichtlinearen effektiven Koeffizienten d_{eff}[5] aus (3.4). Die Endflächen sind im Brewsterwinkel geschnitten, so dass Reflexionsverluste der einfallenden Strahlung minimal sind und der Strahl im Kristall parallel zu den Seitenkanten verläuft. Die Abmessungen des KDP betragen $40 \times 5 \times 5$ mm^3. Es wurde auf eine relativ große Länge Wert gelegt, um eine möglichst lange Überlappzone zwischen Grund- und Oberwelle zur effizienteren UV-Konvertierung zu realisieren. Die wirksame Länge für die Wechselwirkung der Strahlen ergibt sich aus dem unvermeidlichen *Doppelbrechungswinkel* („walk-off"-Winkel) des Auseinanderlaufens beider Wellen. Dieser resultiert daraus, dass bei der außerordentlichen Oberwelle die Ausbreitungsrichtung der Phasenflächen und des Energieflusses im Gegensatz zur ordentlichen Grundwelle nicht genau übereinstimmen. Bei den berechneten Werten für den walk-off-Winkel und den Strahldurchmesser im Bereich des Fokus zeigte sich, dass eine Kristalllänge von 40 mm noch wirksam genutzt werden konnte.

Im Ausdruck für die Leistung in der Oberwelle (3.4) tritt die Optimierungsfunktion h_m auf. In Abhängigkeit von der Länge l des Kristalls und der Grundwellenlänge λ_G wird sie maximal, wenn sich für den Fokus ein Wert von

$$w_{\text{opt}} = \sqrt{\frac{l\lambda_G}{4,6\,\pi}} \tag{6.4}$$

ergibt. Im vorliegenden Fall resultierte daraus eine optimale Fokusgröße von $w_{opt} = 38$ µm.

Nach dem Einbau des Kristalls und der Justierung von Kristall und Resonator konnte UV-Strahlung hinter dem Auskoppler und dem Spiegel zum Ablenken der Grundwellenlänge detektiert werden. Nach Optimierung wurde eine maximale UV-Leistung von 4,2 mW bei einer Grundwellenleistung von 220 mW und einer Verstärkung im Ring von 20 gemessen. Die tatsächlich im Kristall generierte Oberwellenleistung wurde aufgrund der Verluste an mehreren Grenzflächen bis zum UV-Detektor um einen Faktor Zwei höher abgeschätzt. Bei einer eher typischen Laserleistung von 130 mW wurden noch 1,3 mW an UV generiert – ein Wert, in dem die quadratische Abhängigkeit zwischen Grund- und Oberwellenleistung zum Ausdruck kommt.

6.2.4 Anpassung der Molekülstrahlapparatur

Zur Düsenstrahlerzeugung wurden einige Milliliter der bei Raumtemperatur flüssigen Benzolmoleküle in den Ofen eingebracht (siehe Abb. 3.8). Aufgrund des hohen Dampfdrucks von 100 hPa und der Toxizität von Benzol war darauf zu achten, solche Arbeiten nur unter einem Abzug durchzuführen. Auf eine Heizung des Ofens konnte wegen des hohen Dampfdrucks verzichtet werden, und auch die Beheizung der Düsenspitze war in diesem Fall nicht notwendig. Wie Voruntersuchungen an einem gepulsten Lasersystem zeigten, führt der hohe Partialdruck von Benzol

[5] Für KDP gilt $d_{\text{eff}} = 2d_{36}\sin\phi\cos\phi\sin(\vartheta_0 + \delta)$ mit δ als Winkel zwischen den Ausbreitungsrichtungen von Grund- und Oberwelle.

zu einer relativ hohen Rotationstemperatur, so dass der Ofen in diesem Fall eigentlich als Kühlung betrieben werden müsste. Andererseits bewirkt die höhere Temperatur ein linienreicheres Spektrum mit einer größeren Spanne in den Werten der Rotationsquantenzahlen, was eher als Vorteil für die geplante Bandenanalyse gewertet wurde.

Für den zweiten Skimmer zur geometrischen Kühlung wurde eine Breite von 0,75 mm in Richtung des anregenden Laserstrahls gewählt. Dieses Maß erwies sich als ein brauchbarer Kompromiss zwischen Moleküldichte im Wechselwirkungsvolumen und gemessener Linienbreite. Als Photomultiplier zur Registrierung der integrierten Fluoreszenz kam ein RCA C31034 zum Einsatz, dessen Dunkelstromrate durch Peltierkühlung auf -23 °C stark reduziert wurde. Zur Abschwächung des Laserstreulichts wurde ein Kantenfilter (Schott WG280, 3 mm Dicke) vor der Kathode des Photomultipliers platziert.

6.2.5 Zusammenfassung

Der entscheidende experimentelle Schritt bestand in der Generierung der erforderlichen Laserstrahlung. Das Ziel, effiziente und durchstimmbare cw-Laserstrahlung bei 259 nm zur direkten vibronischen Anregung der 6_0^1-Benzolbande zu erzeugen, wurde erreicht, indem der Farbstofflaser auf Coumarin 6-Betrieb umgestellt und ein externer Ringresonator mit KDP-Kristall zur Frequenzverdopplung entwickelt wurde. Zur Stabilisierung des externen Resonators konnte das für den bereits bestehenden UV-Ring eingesetzte Equipment genutzt werden. Der neue Resonator wurde durch die kompakte Bauweise in den existierenden Aufbau integriert, so dass der bestehende $LiIO_3$-Ring bei Bedarf schnell wieder aktiviert werden konnte. Eine Zusammenstellung der wichtigsten Daten zur UV-Erzeugung ist in Tab. 6.1 gegeben.

Systemkomponente	Eigenschaften
Pumplaser	Ar^+, 488 nm, 7 W
Farbstofflaser	Lasertyp: CR 699, abgestimmt auf 518 nm Farbstoff: Coumarin 6 Lösungsmittel: Ethylenglykol / Propylenkarbonat Triplett-Quencher: 9-Methylanthracen Ausgangsleistung, 518 nm: Max. 250 mW, typisch 100-150 mW („single-mode“)
Externer UV-Ring	Resonator: Vier Spiegel in Doppel-*z*-Anordnung Nichtlinearer Kristall: KDP Ringverstärkung: 20 UV-Erzeugung: Durch Winkel-Phasenanpassung UV-Leistung: Max. 4,2 mW, typisch 1 mW

Tab. 6.1: *Zusammenfassung der wichtigsten Daten zur Erzeugung durchstimmbarer cw-Laserstrahlung bei 259 nm.*

6.3 Rotationsspektrum der 6_0^1-Bande

6.3.1 Spektrenaufnahme

Nach Voruntersuchungen mit einem gepulsten Lasersystem nimmt die 6_0^1-Bande einen Spektralbereich von etwa 300 GHz ein. Da die Laseransteuerung einen maximalen Durchstimmbereich von 30 GHz für die Fundamentale erlaubte, musste die Aufnahme der Bande in mehreren Teilspektren erfolgen. Zur Festlegung des Spektralbereichs einer Einzelmessung waren die Frequenzstabilität des Farbstofflasers, der Akzeptanzbereich des KDP-Kristalls und die digitale Auflösung der Spannung zur Laseransteuerung zu berücksichtigen. Bei Einstellung größerer Durchstimmbereiche am Lasersteuergerät traten wiederholt Modensprünge auf, die sich auch durch aufwändiges Justieren nicht vermeiden ließen. Zur Sicherheit wurde daraufhin ein relativ kleiner Abstimmbereich von 6 GHz für die Fundamentale festgesetzt. Diese Spanne gewährleistete ein gleichförmiges Durchstimmen des Lasers, bei dem auch der Akzeptanzbereich des Verdopplerkristalls eingehalten wurde. Bei der Festlegung des Frequenzinkrements zweier aufeinander folgender Messpunkte wurde darauf geachtet, dass das Profil einer Rotationslinie genügend fein abgetastet wurde, um eine möglichst genaue Bestimmung der Übergangsfrequenz des Linienzentrums zu ermöglichen. Für die gemessenen Linienbreiten von 25 - 30 MHz (FWHM) wurde dies mit einer gewählten Auflösung von 11 Bit für die vom Messrechner generierte und zum Lasersteuergerät übertragene Spannungsrampe erreicht. Daraus resultierten 2048 Messpunkte mit einem Inkrement von 3 MHz in der Fundamentalen bzw. 6 MHz im UV.

Jede Messung beinhaltete neben der Registrierung der integrierten Fluoreszenz das Einlesen weiterer Kanäle zur Frequenzkontrolle und -kalibrierung sowie zur Signalnormierung auf die UV-Laserleistung. So wurden nach einer Fluoreszenz-Integrationszeit von 200 ms die Transmissionen der Iodzelle und des 160-MHz-FPI sowie die relative UV-Leistung über einzelne A/D-Wandler mit in den Messrechner eingelesen, bevor die Laserfrequenz erhöht wurde und ein neuer Zyklus startete. Zu Beginn und zum Ende der Messung wurde zusätzlich der Wert des Wavemeters zur Kontrolle der absoluten Laserfrequenz eingelesen. Das 40-MHz-FPI konnte bei den Benzolmessungen generell nicht eingesetzt werden, da die Interferometerspiegel nicht für Wellenlängen um 520 nm ausgelegt sind. Zur Veranschaulichung einer Einzelmessung sind in Abb. 6.6 alle simultan eingelesenen Kanäle als Folgen von jeweils 2048 Messpunkten dargestellt.

Zur Aufnahme des Hauptteils der 6_0^1-Bande waren insgesamt 36 Einzelmessungen aufzunehmen, zu bearbeiten und zusammenzufügen. Beginnend in der Nähe des Bandenursprungs wurden zunächst 13 spektral anschließende Messungen bis zum Bandenende aufgenommen. Danach erfolgte eine Wiederholung der ersten Messung zur Kontrolle von Drifteffekten. Anschließend wurde der Laser auf den Bandenanfang abgestimmt, von wo aus weitere 23 Spektrenaufnahmen bis zum Anschluss an die erste Messung erfolgten. Nach jeder Messung war der Laser so auf eine neue Startfrequenz einzustellen, dass sich ein genügend großer Überlapp mit dem vorausgegangenen Spektrum ergab, in dem sich nach Möglichkeit mehrere Linien und FPI-Marken befanden. Durch einen hohen spektralen Informationsgehalt im Überlappbereich kann der Fehler beim Zusammensetzen der Teilspektren minimiert werden. Mit jeder neuen Startfrequenz des Lasers war auch ein Nachstellen des frequenzabhängigen Phasenanpassungswinkels des KDP-Kristalls verbunden, um wieder die maximale UV-Leistung zu erreichen. Wie Abb. 6.6 zeigt, nimmt durch die Frequenzabhängigkeit die UV-Leistung während einer Einzelmessung um ein Drittel ab.

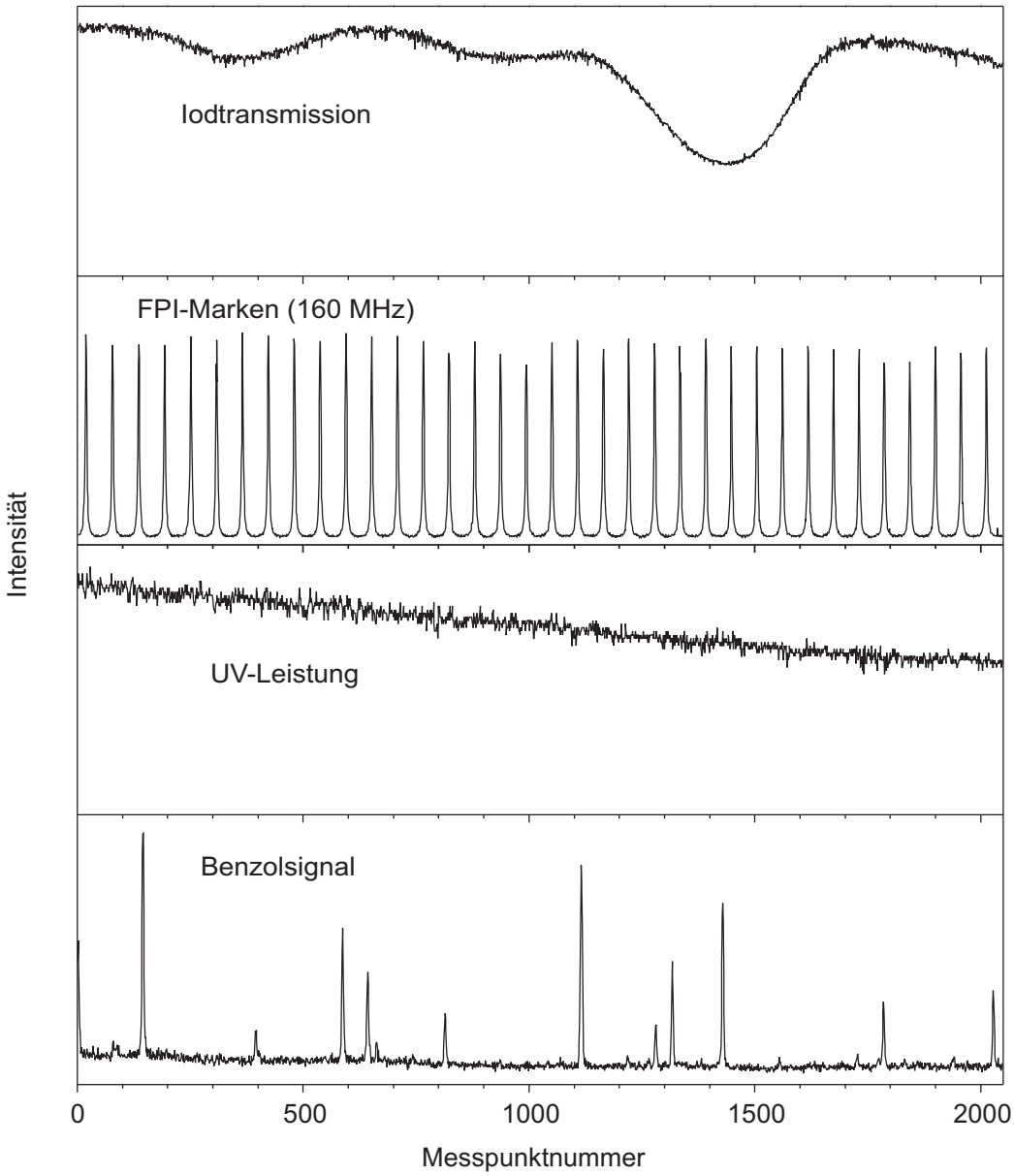


Abb. 6.6: *Simultan registrierte Daten einer aus 2048 Messpunkten bestehenden Einzelmessung. Der Abstand zweier Messpunkte beträgt 3 MHz für die Fundamentale (Iod- und FPI-Signale) bzw. 6 MHz für die Oberwelle (UV- und Benzol-Signale).*

6.3.2 Erzeugung relativer Frequenzskalen

Die Aufnahme des Gesamtspektrums in Form vieler Einzelmessungen unter möglichst identischen Bedingungen erwies sich als eine aufwändige Prozedur, da dafür die Funktionstüchtigkeit und Stabilität des gesamten experimentellen Aufbaus, insbesondere des komplexen Lasersystems, über Stunden hinweg gewährleistet sein musste. Apparaturbedingt kam es zu mehreren Unterbrechungen bei der Spektrenaufnahme, bis schließlich alle Daten der 36 Einzelmessungen im Messrechner für die Weiterverarbeitung verfügbar waren.

Entscheidend für die Güte der Bandenanalyse ist neben der spektralen Auflösung die Ge-

nauigkeit der dem Spektrum unterlegten Frequenzskala. Diese basiert auf dem Spektrum der FPI-Transmissionsmaxima, die hochäquidistante Frequenzintervalle markieren. Es wurde daher ein Verfahren entwickelt, bei dem sich mit Hilfe der etwa 35 Marken jedes Einzelspektrums eine möglichst genaue Transformation der 2048 Messpunkte in entsprechende Frequenzwerte vornehmen ließ. Dazu war zunächst die präzise Bestimmung der Maxima der einzelnen FPI-Marken erforderlich. Zur Veranschaulichung der FPI-Spektren zeigt Abb. 6.7 einen Ausschnitt aus einem Markenspektrum, in dem die diskreten Messpunkte aufgelöst sind. Darin ist erkennbar, dass die FWHM-Halbwertsbreite einer Marke mit vier bis fünf Messpunkten abgetastet wurde. Diese Auflösung ist hinreichend fein, um das wahre Markenprofil aus der Messung zu rekonstruieren. Zu diesem Zweck wurden für alle Marken eines Spektrums mittels nichtlinearer least-squares-Anpassung Lorentzprofile mit linearem Untergrund bestimmt und die resultierenden Profilmitten als Markenpositionen in jetzt kontinuierlichen Messpunkteinheiten übernommen. Die Anpassungskurve aus den Lorentzprofilen ist ebenfalls in Abb. 6.7 dargestellt und zeigt eine genaue Reproduktion der einzelnen Messwerte.

Die aus der Anpassung folgenden Abstände der Markenpositionen sind in Abb. 6.8 für ein typisches Einzelspektrum über der Markennummer aufgetragen. Zwei Effekte sind erkennbar: eine signifikante Abnahme der Markenabstände im ersten Drittel der Messung sowie eine gewisse Streuung in den Abständen. Letztere kann nicht statistischer Natur sein, da die Variationen mit einigen Zehnteln des Messpunktabstands um einen Faktor 10 größer sind als die Unsicherheit in der Bestimmung einer einzelnen Markenposition mittels Lorentzprofilanpassung. Es wurde daher davon ausgegangen, dass die ermittelten Positionen tatsächlich spektrale Intervalle von der Größe des Freien Spektralbereichs des FPI markieren und die Variationen durch Instabilitäten in der Durchstimmpräzision des Farbstofflasersystems verursacht wurden. Die vergrößerten Markenabstände zu Beginn der Messung deuten dagegen auf eine Nichtlinearität in der Umsetzung der Spannungsrampe in die entsprechenden Verstellungen der Laseroptikkomponenten hin.

Die Zuordnung relativer Frequenzwerte zu den einzelnen Messpunkten mittels der FPI-Markenpositionen kann nur durch Interpolation erfolgen. In der Regel wird dafür eine lineare Abhängigkeit der Messpunktfrequenzen von den Markenpositionen angesetzt. Wenn jedoch, wie im vorliegenden Fall, nichtäquidistante Markenabstände auftreten, führt dies zu fehlerbehafteten Zuordnungen, die durch die künstliche Änderung des Frequenzinkrements an der Stelle einer FPI-Marke hervorgerufen werden. Zur Vermeidung dieses Effekts wurde für die Benzolspektren eine nichtlineare Polynominterpolation mit Hilfe von *Spline*-Funktionen durchgeführt. Dieses Verfahren erzeugt kontinuierliche Veränderungen des Frequenzinkrements und sollte daher besser an das wahre Frequenzverhalten in den Messungen angepasst sein. Zur Veranschaulichung des Prinzips sind in Abb. 6.9 vier aufeinander folgende Marken dargestellt. Es wird nun eine neue FPI-Marke in der Mitte künstlich erzeugt, indem durch die vier gemessenen Marken ein kubisches Polynom gelegt wird. Im – stark übertriebenen – Beispiel wird so der Messpunktnummer 613 die Frequenz von 10,3 FSR-Einheiten zugeordnet anstatt 10,5 Einheiten, die sich bei linearer Interpolation ergeben würden. Mit Hilfe der Polynominterpolation durch kubische Spline-Funktionen wurde in einem Durchgang zwischen jeweils zwei Marken einer Einzelmessung eine neue Stützstelle für die Frequenzskala erzeugt. Durch sukzessives Anwenden des Verfahrens wurde die Anzahl neuer Stützstellen jeweils verdoppelt. Diese Prozedur wurde solange wiederholt, bis die Gesamtzahl der Stützstellen die Anzahl der Messpunkte erreicht hatte.

Mit den aus der Splineinterpolation erzeugten Zwischenwerten lag für jede Messung ein Satz

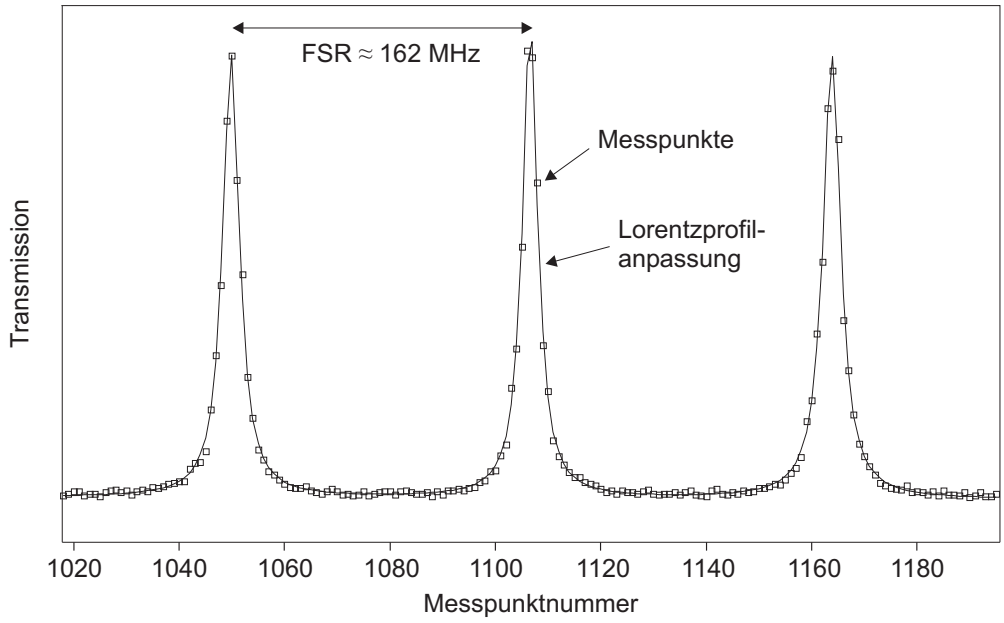


Abb. 6.7: *Ausschnitt aus einem gemessenen FPI-Spektrum mit drei Transmissionsmarken. Die durchgezogene Kurve ist das Ergebnis einer Anpassung von Lorentzfunktionen an die Markenprofile zur genauen Bestimmung der Markenpositionen.*

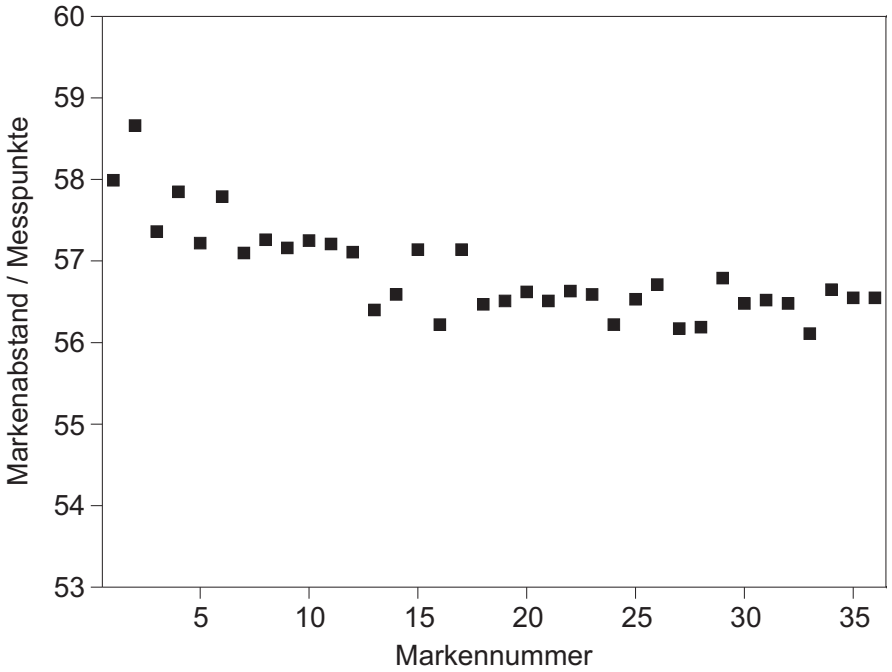


Abb. 6.8: *Abstand aufeinander folgender FPI-Transmissionsmarken in einer typischen Einzelmessung nach Anpassung von Lorentzfunktionen an die Markenprofile.*

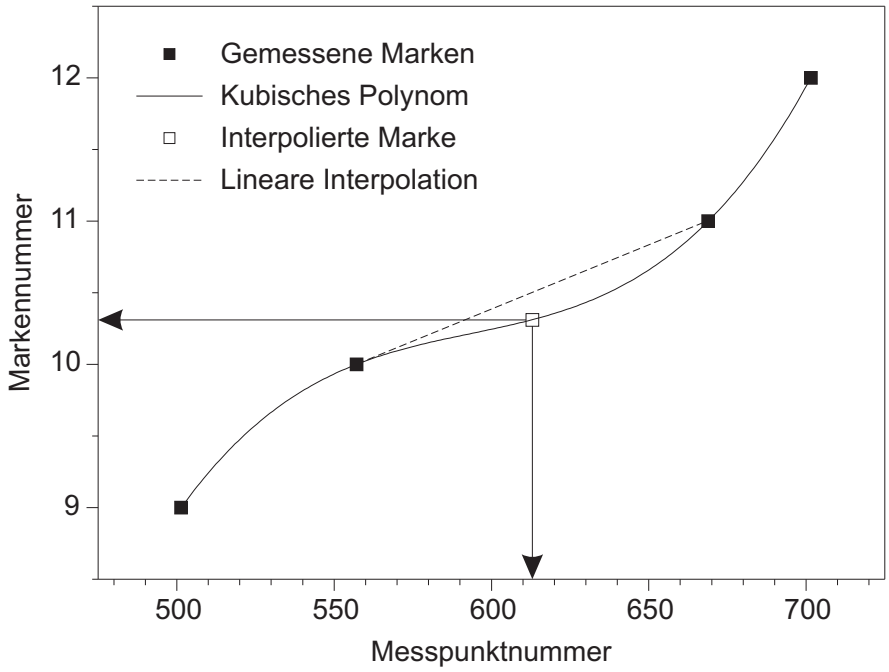


Abb. 6.9: *Prinzip der Erzeugung zusätzlicher Frequenzstützstellen durch Anwendung einer Polynominterpolation aus vier gemessenen Markenpositionen („Spline“-Interpolation). Zur Verdeutlichung ist die Änderung der Markenabstände stark übertrieben eingezeichnet.*

von 2300 bis 2400 Frequenzwerten in FSR-Einheiten zusammen mit den dazu berechneten nichtganzzahligen Messpunktnummern vor. Die Abbildung der echten, ganzzahligen Messpunkte auf die FSR-Frequenzwerte konnte nun problemlos durch einfache lineare Interpolation vorgenommen werden, da beide Wertemengen in Umfang und Inkrement sehr ähnlich sind. Auf diese Weise wurden die Messpunkte aller aufgenommenen Kanäle in allen Einzelmessungen in FSR-bezogene Frequenzwerte umgerechnet. Zum Abschluss der Transformation wurde für sämtliche Skalen die FSR-Einheit des Interferometers in den tatsächlichen MHz-Wert umgerechnet und die Startfrequenz jeder Einzelmessung auf Null gesetzt.

Obwohl der FSR ein sehr konstantes und genau vermessenes Frequenzmaß ist, ist die *Absolut*frequenz der Transmissionsmaxima einer temperaturbedingten, messbaren Drift unterworfen, die trotz der Stabilisierung des Interferometers auf $\pm 0{,}01$ K durch Temperaturschwankungen in der Regelelektronik selbst entsteht. Dieser Effekt tritt bei Messungen, die sich – wie im vorliegenden Fall – über eine größere Zeitspanne im Bereich mehrerer Stunden erstrecken, merklich auf und war entsprechend zu erfassen und zu korrigieren. Dies erfolgte durch wiederholte Messung einer ausgewählten Rotationslinie, deren Übergangsfrequenz als Referenz zur Messung und Korrektur der driftenden Markenpositionen verwendet wurde. In Abb. 6.10 ist die thermische Drift der FPI-Marken in Abhängigkeit von der Aufnahmezeit des Gesamtspektrums dargestellt.

Die Markendrift macht sich auf zwei Arten bemerkbar. Zunächst bewirkt sie, dass die Marken im Überlappbereich zweier aufeinander folgender Messungen zu verschiedenen Absolutfrequenzen gehören, wobei das Maß der Abweichung von der Drift während der Messunterbrechung abhängt. Die andere Auswirkung zeigt sich im Einzelspektrum selbst, indem die während der Messzeit auftretende Drift zu einer scheinbaren Veränderung des FSR führt. Der erste Effekt wirkt

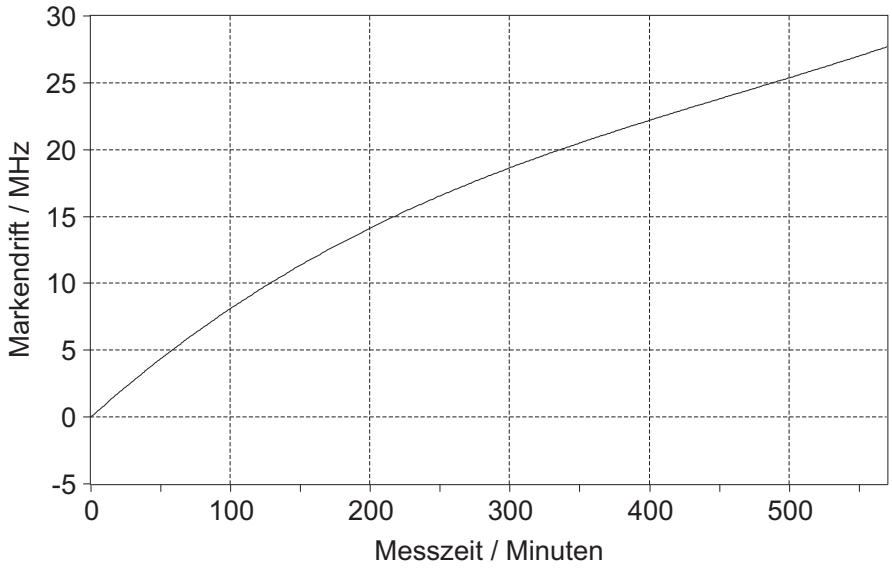


Abb. 6.10: *Thermische Drift der Absolutfrequenz der FPI-Transmissionsmarken (FSR ≈ 160 MHz) während der Aufnahmezeit der 36 Einzelspektren der 6_0^1-Bande.*

sich nur beim Zusammenfügen der Einzelmessungen zu einem Gesamtspektrum aus, und auch nur dann, wenn die Einzelspektren anhand der Marken im Überlappbereich verbunden werden. Der zweite Effekt führt zu einer Verzerrung des Markenspektrums und damit der Frequenzskala einer Einzelmessung. Im vorliegenden Fall wurde eine Entzerrung dadurch erreicht, dass für jedes Einzelspektrum die Driftwerte von Anfangs- und Endzeitpunkt aus der Kurve in Abb. 6.10 abgegriffen wurden und der Frequenzbereich des Einzelspektrums so umskaliert wurde, dass sich der Skalenendwert um die (negative) Differenz der beiden Driftwerte veränderte.

6.3.3 Spektrenzusammensetzung

Nach Erzeugung der Frequenzskalen wurden Korrekturen an den gemessenen Intensitäten vorgenommen. Zuerst wurde das vom Photomultiplier innerhalb der Integrationszeit von 200 ms generierte thermische Dunkelsignal von den Messwerten subtrahiert, anschließend erfolgte eine Normierung der Signale auf die UV-Leistung des Lasers. Zur Rekonstruktion des ursprünglichen Signalniveaus war danach die Multiplikation jedes Spektrums mit dem Mittelwert des zugehörigen UV-Signals erforderlich. Die 36 Einzelspektren waren damit soweit vorbehandelt, dass ihre Zusammensetzung zu einem Gesamtspektrum der 6_0^1-Bande vorgenommen werden konnte.

Zur Verbindung zweier überlappender Teilspektren stehen die im Überlappbereich doppelt gemessenen FPI-Marken und Rotationslinien zur Verfügung. Ein Anschluss anhand der FPI-Marken war im vorliegenden Fall jedoch problematisch und wurde nicht realisiert. Bei dieser Methode wäre zunächst die erwähnte Markendrift in den Zeiträumen zwischen den Messungen anhand der Kurve in Abb. 6.10 herauszurechnen. Die weitaus größere Unsicherheit entstände aber durch unvermeidliche Variationen im Winkel zwischen Laser- und Molekülstrahl infolge der Nachjustierung des Lasers nach Einstellung eines neuen Durchstimmbereichs vor jeder Einzelmessung. Diese Unsicherheit würde zu einer unkorrelierten *Dopplerverschiebung* jedes Einzelspektrums führen. Der Effekt lässt sich abschätzen, indem für die relative Frequenzänderung,

die ein Molekül in Abhängigkeit vom Strahlenwinkel und seiner eigenen Geschwindigkeit sieht, durch einfache geometrische Betrachtung ein Ausdruck hergeleitet wird. Es ergibt sich

$$\left|\frac{\Delta\nu}{\nu}\right| = \frac{u}{c}\cos\phi \tag{6.5}$$

mit u als Molekülgeschwindigkeit, c als Lichtgeschwindigkeit und ϕ als Winkel zwischen den Ausbreitungsrichtungen von Molekül- und UV-Laserstrahl. Bei einem typischen Wert von $u = 500$ m/s und einer auf 1° genau angenommenen Winkelreproduzierbarkeit der Nachjustierung ergibt sich eine relative Frequenzänderung von $3 \cdot 10^{-8}$ entsprechend einer Absolutverschiebung von 35 MHz für $\nu = 38600$ cm^{-1}. Wie weiter unten deutlich wird, ist dieser Wert vergleichbar mit der gemessenen Breite der Rotationslinien und daher nicht zu vernachlässigen.

Als Konsequenz aus den vorangegangenen Betrachtungen wurden für die Spektrenzusammensetzung nur die relativen Übergangsfrequenzen der gemeinsamen Rotationslinien in den Überlappbereichen herangezogen. Mittels Anpassung von Gaußprofilen an die gemessenen Linien im Überlappbereich ließen sich Intensitätsschwerpunkte für beide Überlappspektren bestimmen. Die Frequenzskala des zweiten Spektrums wurde dann so verschoben, dass beide Schwerpunktsfrequenzen übereinstimmten. Auf diese Weise erfolgte eine sukzessive Zusammensetzung aller 36 Einzelmessungen zu einem Gesamtspektrum der 6^1_0-Bande. Abbildung 6.11 zeigt dieses Spektrum, das sich aus etwa 55000 spektralen Kanälen zusammensetzt. Ein Ausschnitt aus dem dichtesten Spektralbereich ist in Abb. 6.12 dargestellt und macht deutlich, dass durch die Messung eine *vollständige* Auflösung der Rotationsstruktur erfolgt. In Abb. 6.13 ist eine weitere Ausschnittsvergrößerung mit Auflösung der einzelnen Messpunkte gezeigt, in der die Abtastung der Rotationslinienprofile erkennbar wird.

6.3.4 Linienerfassung und -identifizierung

Der nächste Schritt der Bandenanalyse bestand in der Aufnahme aller Linienparameter, d. h. in der Ermittlung von Übergangsfrequenz, Profilbreite, Intensität und lokalem Untergrund für jede gemessene Linie. Wegen der Dominanz der Dopplerverbreiterung in den Linienformen wurden dafür Gaußprofile ausgewählt und abschnittsweise an die Rotationsstruktur angepasst, wie in Abb. 6.13 gezeigt. Am Ende dieser Prozedur lagen die Profildaten von über 870 registrierten Rotationslinien zur Weiterverarbeitung vor.

Zur Identifizierung der Rotationsübergänge konnte auf bereits in der Literatur vorliegende Bandenanalysen mit geringerer spektraler Auflösung zurückgegriffen werden [126, 115]. Diese Arbeiten basieren auf den Annahmen, dass Benzol in beiden elektronischen Zuständen ein oblater symmetrischer Rotator ist und infolge der entarteten 6^1-Schwingung im angeregten Zustand ein Schwingungsdrehimpuls $l = \pm 1$ sowie eine entsprechende Corioliskopplungskonstante ζ auftreten (siehe Abschnitt 2.4.4). Zusammen mit der Auswahlregel $\Delta K = \pm 1$ für Rotationsübergänge in der 6^1_0-Bande (vgl. Abschnitt 2.4.7) und den bekannten Bandenparametern konnte eine erste Bestimmung der relativen Übergangsfrequenzen im Spektrum erfolgen. Zur Erzeugung eines kompletten synthetischen Bandenspektrums wurden darüber hinaus Linienintensitäten benötigt, die im Prinzip aus (2.46) bestimmbar sind, wenn die kernstatistischen Gewichte der Rotationsniveaus im Grundzustand sowie die Rotationstemperatur bekannt sind.

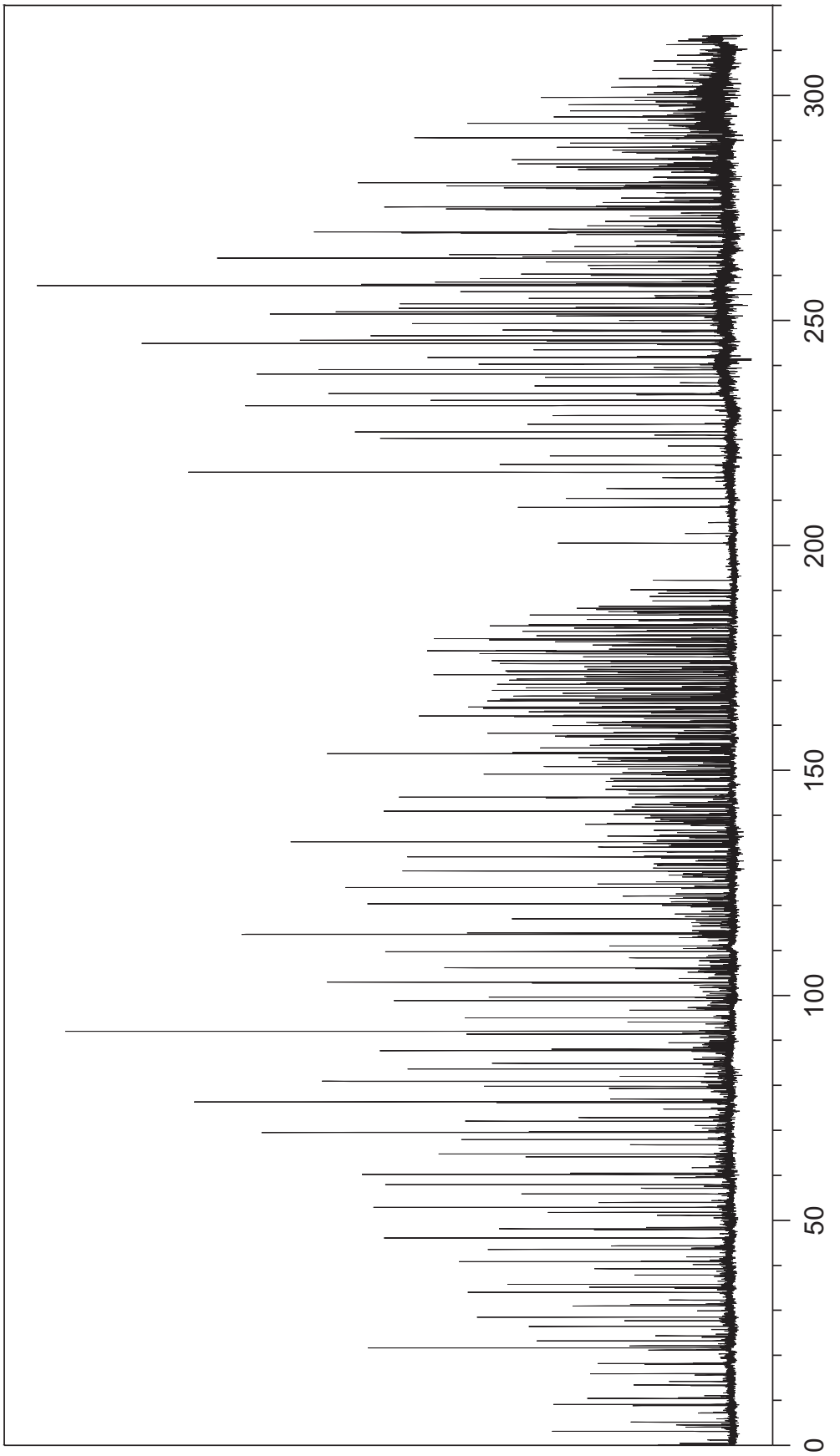


Abb. 6.11: *Gemessenes Rotationsspektrum der 6_0^1-Bande ($S_1 \leftarrow S_0$) von Benzol als Zusammensetzung von 36 Teilspektren mit einer Gesamtzahl von etwa 55 000 Messpunkten. Der Ursprung der Frequenzskala ist willkürlich gewählt.*

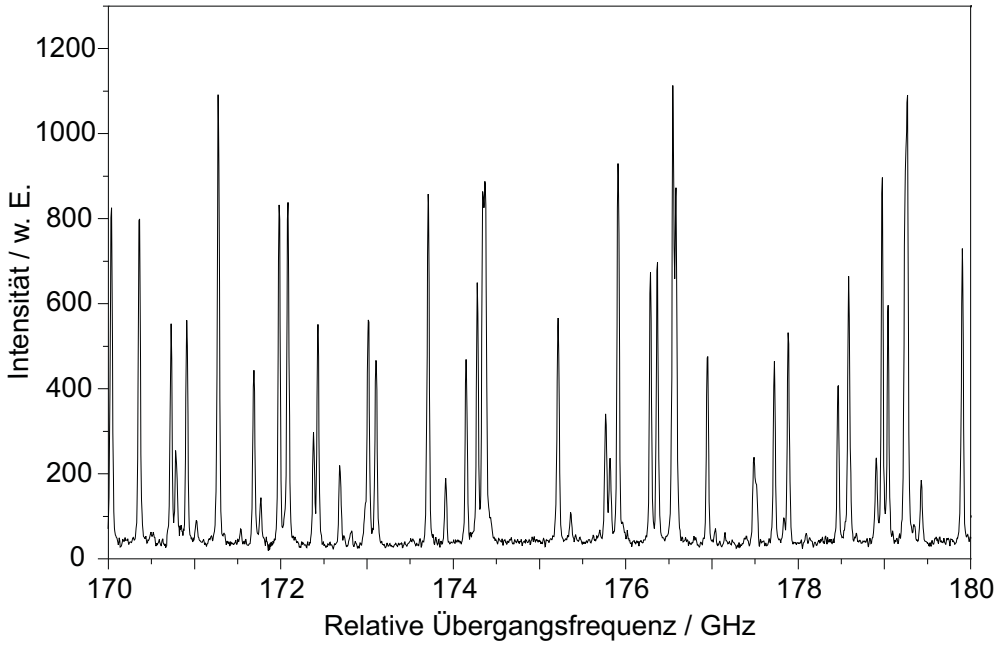


Abb. 6.12: *Ausschnitt aus dem gemessenen Gesamtspektrum der 6_0^1-Bande im Bereich der höchsten Liniendichte (Q-Zweig).*

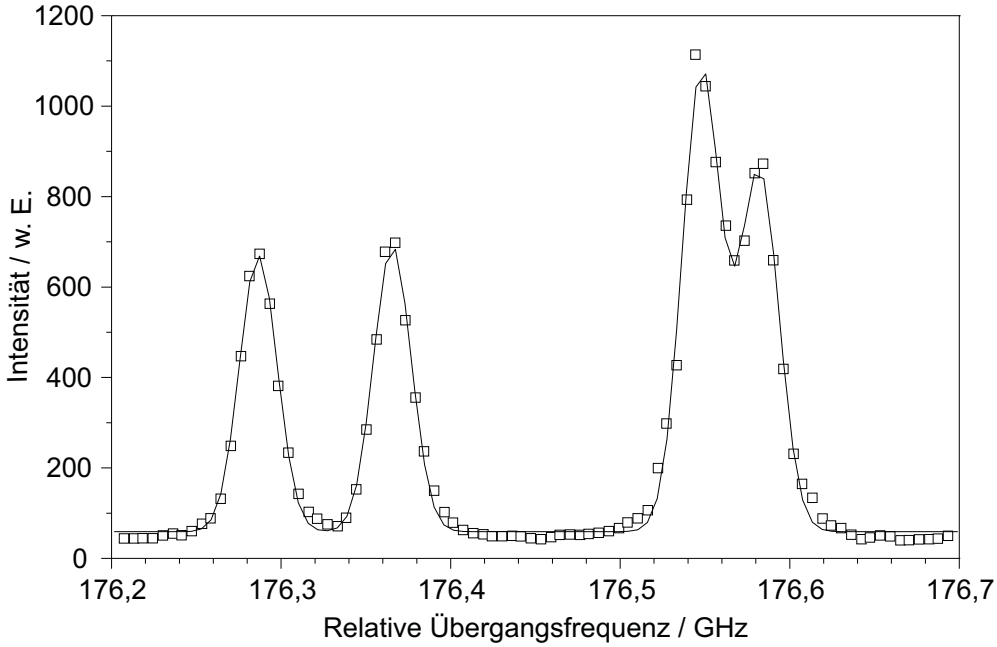


Abb. 6.13: *Weitere Vergrößerung aus dem aufgenommenen Gesamtspektrum der Benzolbande mit Auflösung der einzelnen Messpunkte. Die durchgezogene Linie kennzeichnet die simultane Anpassung von vier Gaußprofilen an die Messdaten.*

Die konkrete Berechnung von Übergangsfrequenzen und -intensitäten erfolgte zunächst durch das Programm ASYROT-PC [6, 91]. Dieses berücksichtigt jedoch keine Corioliswechselwirkung und erlaubt auch keine Einbeziehung der K-abhängigen kernstatistischen Gewichte, wie sie für Benzol auftreten (Tab. 2.19). Da aber die Corioliskopplung als additiver Term in die Niveauenergien des angeregten Zustands eingeht und die Kernstatistik für jedes S_0-Rotationsniveau einen zusätzlichen Intensitätsfaktor für jeden Übergang aus diesem Niveau liefert, konnten beide Effekte nachträglich einbezogen werden, indem die Ausgabedaten von ASYROT-PC mit einem eigenen Programm entsprechend umgerechnet wurden.

Für die erste Bandensimulation wurden die von Riedle [126] verwendeten Bandenparameter eingesetzt. Als Rotationstemperatur wurde $T = 25$ K angenommen, nachdem die Variation der Temperatur für diesen Wert die beste Übereinstimmung mit den gemessenen Intensitäten ergab. Das so berechnete Spektrum wurde noch mit einer Gaußfunktion der mittleren experimentellen Linienbreite von 27 MHz gefaltet und stand damit für den Vergleich mit der Messung bereit.

In Abb. 6.14 sind synthetisches und gemessenes Spektrum ausschnittsweise gegenübergestellt. Für die Übergangsfrequenz wird ab jetzt eine Skala verwendet, deren Ursprung den jeweils berechneten Nullpunkt der *reinen* Rotationsübergangsfrequenz (ohne vibronischen Anteil) angibt, mit einem Offset von 38606,1 cm^{-1} zur absoluten Übergangsfrequenz. Im Vergleich wird deutlich, dass mit den bekannten Bandenparametern bereits eine sichere Identifizierung der großen Mehrheit der registrierten Rotationsübergänge möglich war.

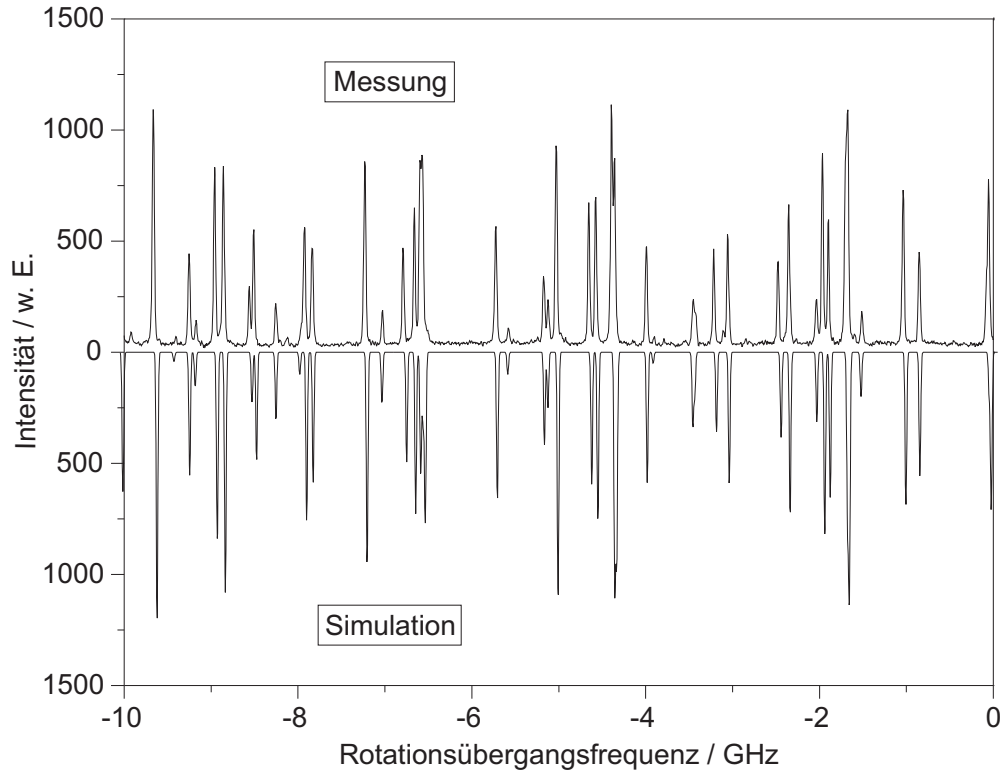


Abb. 6.14: *Gegenüberstellung eines Ausschnitts des gemessen Bandenspektrums mit einer auf Literaturwerten [126] basierenden Spektrensimulation in der niederenergetischen Umgebung des Bandenursprungs (0 GHz $\widehat{=}$ 38606,1 cm^{-1}).*

Der in der Simulation verwendete Ausdruck für die Übergangsfrequenzen $\Delta E_{\mathrm{calc}} = h\nu_{\mathrm{calc}}$ lautet mit den in Kap. 2 eingeführten Termen

$$\begin{aligned} h\nu_{\mathrm{calc}} &= E_r' - E_r'' \\ &= B'J'(J'+1) + (C'-B')K'^2 + 2(C_0'\zeta')K'l \\ &\quad - \left[B''J''(J''+1) + (C''-B'')K''^2\right] \end{aligned} \tag{6.6}$$

mit E_r' und E_r'' als obere bzw. untere Rotationsenergie. Der Energieterm zur Corioliswechselwirkung wird an dieser Stelle zur Anpassung an die einschlägige Literatur gegenüber der Einführung in Abschnitt 2.4.4 umformuliert. Dadurch bezieht sich die Rotationskonstante C in diesem Term jetzt auf den schwingungslosen Zustand ($v = 0$), was durch den Index „0“ angezeigt wird, und die gesamte Schwingungsabhängigkeit wird mit in der Kopplungskonstante ζ' aufgenommen.

6.3.5 Zur Anpassung der Bandenparameter

Die mittlere Restabweichung in den Übergangsfrequenzen zwischen Messung und Simulation betrug für die Übernahme von Modell und Bandenparametern aus [126] etwa 30 MHz und lag damit im Bereich der gemessenen Linienbreiten. Zur Analyse der Residuen, welche deutlich größer als die Laserbandbreite und die gewählte Frequenzschrittweite waren, ist in Abb. 6.15 ihre Abhängigkeit von der Übergangsfrequenz aufgetragen. Ausgeblendet sind darin die größten Abweichungen, die für die beiden markanten Äste in der Mitte oben sowie rechts unten auftraten und sich bis +250 MHz bzw. -200 MHz erstrecken[6].

Das Residuenbild bringt strukturierte Muster in unterschiedlichen Spektralbereichen hervor, in denen sich ein stark nichtstatistischer Charakter der Restabweichungen widerspiegelt. Zur Klärung der Strukturen wurde davon ausgegangen, dass die Integrität der experimentellen Daten gewährleistet war, d. h. dass durch Datenaufnahme und -vorbehandlung keine relevanten systematischen Fehler generiert wurden. Dann konnten die Abweichungen nur durch Unzulänglichkeiten des zugrunde liegenden Modells hervorgerufen werden. Hier kamen zwei Möglichkeiten in Betracht. Zum einen konnte eine nicht ausreichende Genauigkeit der verwendeten Bandenparameter die Strukturen erzeugen. Als andere Ursache war das Auftreten energetischer Beiträge höherer Ordnung denkbar, die im Modell bislang nicht enthalten waren. Doch konnten auch beide Möglichkeiten zusammentreffen.

Im weiteren Verlauf der Bandenanalyse kam es darauf an, das beschreibende Modell physikalisch sinnvoll zu variieren bzw. zu erweitern und die enthaltenen Parameter so zu optimieren, dass sich eine bestmögliche Übereinstimmung mit der Messung einstellte. Als Maß dieser Übereinstimmung sollte stets die mittlere Abweichung der berechneten Übergangsfrequenzen dienen. Im Idealfall werden alle messbaren Wechselwirkungen im Modell erfasst, so dass das Residuenbild keine systematischen Strukturen mehr enthält und jegliche Reduzierung des Modells zu einer signifikanten Zunahme der mittleren Abweichung führt.

[6] Als nützlicher Nebeneffekt ließen sich in der Residuendarstellung Datenpunkte, die vereinzelt und bezugslos mit großen Abweichungen auftraten, als Ausreißer erkennen. Nachforschungen ergaben, dass in diesen Fällen fehlerhafte Linienidentifizierungen vorgenommen wurden.

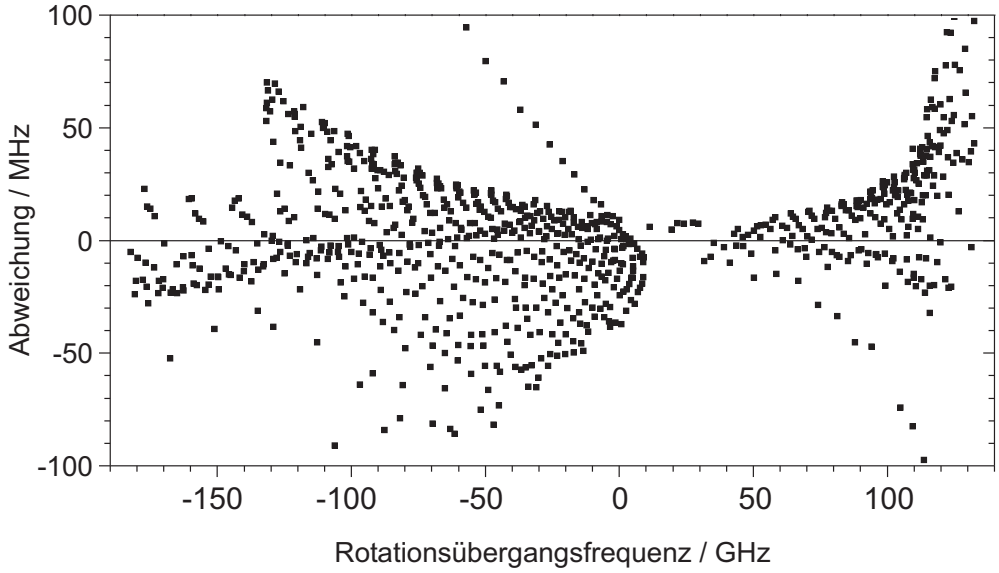


Abb. 6.15: *Abweichungen der berechneten von den gemessenen Linienpositionen als Funktion der Rotationsübergangsfrequenz, basierend auf dem Modell des oblaten symmetrischen Rotators mit einbezogener Corioliskopplung* (6.6) *und mit Bandenparametern aus [126].*

Die Anpassung von Modellparametern an Messdaten erfolgt in der Regel durch least-squares-Verfahren. Zur Bestimmung des Parametersatzes, der ein globales Minimum für die Summe der Fehlerquadrate erzeugt, können unterschiedliche Strategien verfolgt werden. Für die hier vorzunehmende Anpassung wurde, wie schon für die Auswertungen bei 1- und 2-FN, mit dem Algorithmus nach Levenberg und Marquardt [92] ein iteratives Standardverfahren verwendet, das sehr allgemein gültig ist und sich durch Robustheit sowie schnelle Konvergenz auszeichnet. Eine erfolgreiche Anwendung setzt allerdings voraus, dass geeignete numerische Ausdrücke für die partiellen Ableitungen der Modellfunktion nach allen zu justierenden Parametern aufgestellt werden können, da diese die Entwicklung der Parameterwerte im Verlauf der Iterationen steuern. Nach erfolgreicher Konvergenz, d. h. Erfüllung des Abbruchkriteriums, liefert die Prozedur außer den angepassten Fitparametern noch die Elemente der *Kovarianzmatrix*, aus denen die Fitfehler der Parameter und ihre gegenseitigen Korrelationen ermittelt werden können.

Die Summe χ^2 der Fehlerquadrate ist die zentrale Größe der least-squares-Anpassung. Für die vorliegende Analyse nimmt sie die Form

$$\chi^2 = \sum_i^N \left(\frac{\nu_i^{\mathrm{exp}} - \nu_i^{\mathrm{calc}}(\mathbf{a})}{\sigma_i} \right)^2 \tag{6.7}$$

an. Der Index i durchläuft die N gemessenen Übergangsfrequenzen ν_i^{exp}, die Modellfunktion liefert für einen gegebenen Vektor **a**, der den aktuellen Parametersatz beschreibt, die Übergangsfrequenzen $\nu_i^{\mathrm{calc}}(\mathbf{a})$. Die Werte σ_i beschreiben die statistischen Einzelfehler in den Messdaten, so dass jede Abweichung auf den zugehörigen Messfehler normiert wird und eine individuelle Gewichtung der Messwerte erfolgt. Aufgabe der Fitprozedur ist es, das *globale* Minimum für die Funktion $\chi^2(\mathbf{a})$ zu finden. Im Idealfall experimenteller Werte mit rein statistischen Messfehlern

und eines exakt geltenden Modells gilt für dieses Minimum

$$\chi^2_{\min} = \chi^2(\mathbf{a}_{\min}) = N\,, \tag{6.8}$$

wie aus (6.7) hervorgeht. *Ist χ^2_{min} deutlich von der Anzahl der Datenpunkte verschieden, so sind die statistischen Fehler in den Messdaten über- oder unterschätzt.* In diesen Fällen ist die Kovarianzmatrix nicht geeignet, um aus ihr zuverlässige Werte für die Fehler der Fitparameter abzuleiten.

Zur Abschätzung realistischer Messfehler σ_i wurden drei hauptsächliche Fehlerquellen angenommen:

- Der Fehler σ_i^I in der Frequenzinterpolation zwischen zwei Transmissionsmaxima der Fabry-Perot-Interferometer
- Der Fehler σ_i^P in der Bestimmung des Linienzentrums durch die Anpassung von Gaußfunktionen an die gemessenen Linienprofile
- Der Fehler σ_i^Z in der Zusammensetzung der Einzelmessungen zu einem Gesamtspektrum

Der erste Fehler wurde aus der Variation der Markenabstände innerhalb einer Einzelmessung (Abb. 6.8) abgeschätzt, indem die Streuung der Punkte um ein angepasstes Polynom zweiten Grades als Maß für den Interpolationsfehler angenommen wurde. Es resultierte je nach Spektrum ein Wert im Bereich von 0,5 bis 1 MHz, der für alle Linien einer Einzelmessung gleich ist.

Der zweite Fehler wurde mit der Anpassung der Gaußprofile für jede Rotationslinie automatisch mitbestimmt. Er lag ebenfalls im Bereich von 0,5 bis 1 MHz.

Für die Abschätzung des Fehlers aus der Spektrenzusammensetzung war ein größerer Aufwand erforderlich, da sich diese Unsicherheit in den Frequenzskalen akkumuliert. Aus der Zusammensetzung zweier Einzelspektren ergab sich ein Fehler in der Frequenzskala des Folgespektrums, der durch die Unsicherheiten in den Schwerpunkten der beiden Liniengruppen im Überlappbereich gegeben war und aus den beiden oben genannten Fehlerquellen resultierte. Zur Fehlerabschätzung der nächsten Skala wurde zuerst wieder der alleinige Zusammensetzungsfehler bezüglich der Vorgängerskala bestimmt und anschließend die Unsicherheiten aller vorangegangenen Zusammensetzungen nach den Gesetzten der Fortpflanzung unabhängiger Fehler addiert. Auf diese Weise erfolgte eine sukzessive Behandlung sämtlicher Frequenzskalen, so dass schließlich für alle gemessenen Linien einer Einzelmessung ein einheitlicher Wert für die Unsicherheit infolge der Spektrenzusammensetzung resultierte. Als Ergebnis dieser Abschätzung ergab sich für σ_i^Z ein Fehler, der monoton von 0 MHz im ersten auf 5 MHz im letzten Teilspektrum zunimmt.

Mit der Abschätzung der einzelnen statistischen Messwertfehler konnte unter Voraussetzung unabhängiger Fehlerquellen ein Ausdruck für die Unsicherheit σ_i der Übergangsfrequenz jeder der über 870 aufgenommenen Rotationslinien angegeben werden:

$$\sigma_i = \sqrt{(\sigma_i^I)^2 + (\sigma_i^P)^2 + (\sigma_i^Z)^2}\,. \tag{6.9}$$

Diese Werte wurden in den least-squares-Ausdruck nach (6.7) zur Gewichtung der Messdaten eingesetzt.

6.3.6 Anpassungen im Einzelnen ...

Ausgehend vom bisherigen Modell nach (6.6) und den Residuen nach Abb. 6.15 wurden schrittweise weitere, in Abschnitt 2.4 vorgestellte Wechselwirkungen berücksichtigt und jeweils eine Anpassung der Bandenparameter des erweiterten Modells an das gemessene Bandenspektrum durchgeführt. Die einzelnen Phasen dieser Erweiterung werden im Folgenden beschrieben.

(a) ... der übernommenen Parameter

Von den im Ausgangsmodell enthaltenen Bandenparametern wurden in [126] nur die Konstanten des angeregten Zustands (B', C', ζ') bestimmt. Die Grundzustandskonstante B'' wurde aus [105] übernommen und C'' aus der *Planaritätsbedingung* $C'' = B''/2$ (siehe Abschnitt 2.4.3) bestimmt. Die strenge Gültigkeit der Planarität in S_0 wurde auch für die vorliegende Analyse angenommen, so dass C'' stets über B'' festgelegt war. Im Rahmen der Diskussion der Ergebnisse aus der Bandenanalyse in Abschnitt 6.3.8 wird auf diesen Punkt noch genauer eingegangen.

In der ersten Phase der erweiterten Analyse wurde das Ausgangsmodell noch nicht modifiziert und statt dessen eine eigene Anpassung der enthalten Bandenkonstanten vorgenommen. Das Resultat dieses Schrittes ist in Abb. 6.16, wiederum in der Residuendarstellung, gezeigt[7]. Infolge der eigenen Anpassung konnte die Standardabweichung von 35 auf 24 MHz verkleinert werden. *Abbildung 6.16 zeigt jedoch, dass die Systematik der Abweichungen dennoch erhalten blieb und sich auf diese Weise zusätzliche, schwache Wechselwirkungen manifestieren, die als Folge der hohen spektralen Auflösung messbar wurden.*

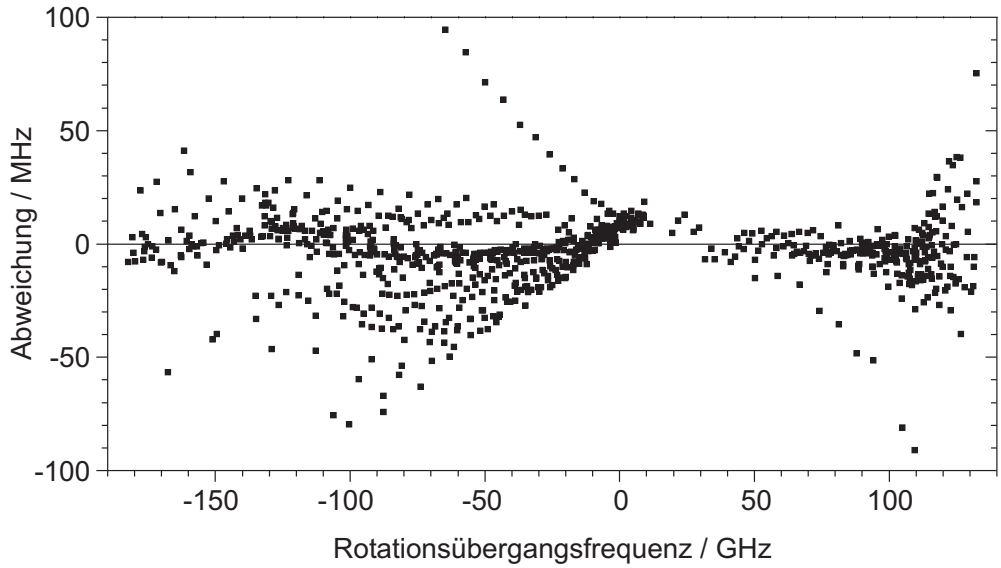


Abb. 6.16: *Abweichungen der berechneten von den gemessenen Linienpositionen als Funktion der Rotationsübergangsfrequenz, basierend auf dem Modell nach* (6.6) *und nach eigener Anpassung der darin enthaltenen Bandenparameter.*

[7] Die beiden markanten Äste erstrecken sich auch jetzt noch von +250 bis -200 MHz.

(b) . . . mit l-Aufspaltung

Zu den auffälligen Residuenstrukturen zählen die beiden Zweige, die in der Nähe des Ursprungs beginnen und sich nach links oben bzw. rechts unten fortsetzten. Es zeigte sich, dass die zugehörigen Übergänge die Niveaus $K'' = 0$ und $K' = 1$ verbinden. Nach der Auswahlregel $\Delta l = \Delta K$ (2.73) werden dadurch im oberen Zustand nur Niveaus mit $l = 1$ besetzt, da im nichtentarteten Grundzustand kein Schwingungsdrehimpuls auftritt ($l'' = 0$). Entsprechend können Übergänge zwischen $K'' = 2$ und $K' = 1$ nur Zustände mit $l = -1$ anregen. Durch den Effekt der *l-Aufspaltung* (Abschnitt 2.4.6) wird die Entartung der beiden (K,l)-Zustände (1,1) und (-1,-1) aufgehoben. Dabei kann gemäß Abschnitt 2.4.7 für einen gegebenen ΔJ-Zweig nur das untere oder nur das obere der beiden aufgespaltenen Niveaus angeregt werden. Zur Veranschaulichung der Situation sind in Abb. 6.17 die ersten Niveaus der beiden vibronischen Zustände zusammen mit den möglichen Übergängen dargestellt. Die Coriolisaufspaltung in S_1 ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingetragen (siehe dazu Abb. 2.4).

Um die Auswirkung der l-Aufspaltung auf das Rotationsspektrum zu prüfen, sind in Abb. 6.18 für die gemessenen Übergänge zwischen $K'' = 0$ und $K' = 1$ die nach (2.72) berechneten Energieänderungen der oberen Zustände in Abhängigkeit von der Übergangsfrequenz aufgetra-

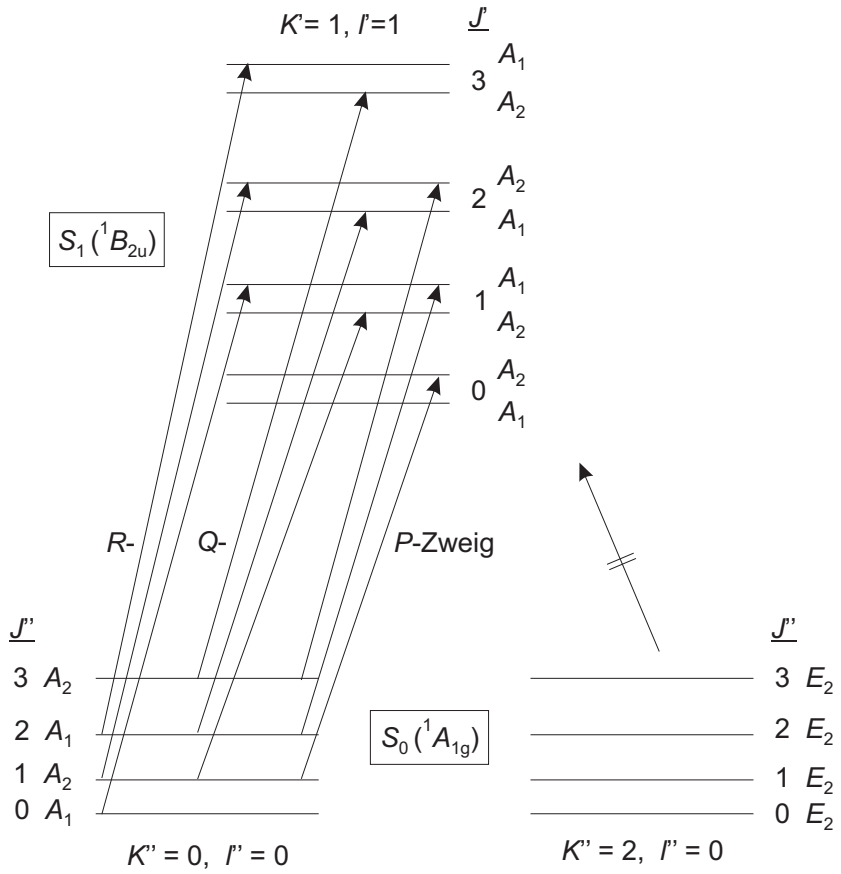


Abb. 6.17: *Einfluss der l-Aufspaltung in den oberen Niveaus $(K'l') = (1,1)$ auf das Rotationsspektrum. Zu jedem Niveau sind die Rotationsquantenzahl J und die Symmetrie eingetragen, erlaubte Übergänge sind durch Pfeile markiert.*

gen. Die l-Aufspaltungskonstante q wurde hierzu auf 1 MHz gesetzt und das Vorzeichen der Verschiebung dem Schema in Abb. 6.17 entnommen. Das Vorzeichen von q selbst ist dagegen nicht bestimmbar, wie aus der Herleitung von (2.72) in Abschnitt 2.4.6 folgt.

Die berechneten Energieänderungen stimmen qualitativ mit den Abweichungen im Residuenbild überein. Damit stand fest, dass diese Strukturen durch die l-Aufspaltung im oberen Zustand verursacht werden und das Bandenmodell gemäß Abschnitt 2.4.6 zu erweitern war. Die Beschränkung auf den Spezialfall der starken Wechselwirkung für die entarteten Niveaus mit $(1,1)$ und $(-1,-1)$ wurde dazu aufgehoben und nach (2.69) für alle Paare $(K',l),(K'-2,l-2)$ im angeregten Zustand die Energieänderung nach (2.71) berechnet. Das bisherige Modell nach (6.6) wurde um diesen Energieterm ergänzt und der least-squares-Fit passte als weiteren Bandenparameter die l-Aufspaltungskonstante q an. Das Fitresultat ist in Abb. 6.19, wiederum im Residuenbild, dargestellt. Die durch l-Aufspaltung erzeugten Zweige waren damit komplett verschwunden und die Standardabweichung reduzierte sich deutlich von 24 auf 15 MHz.

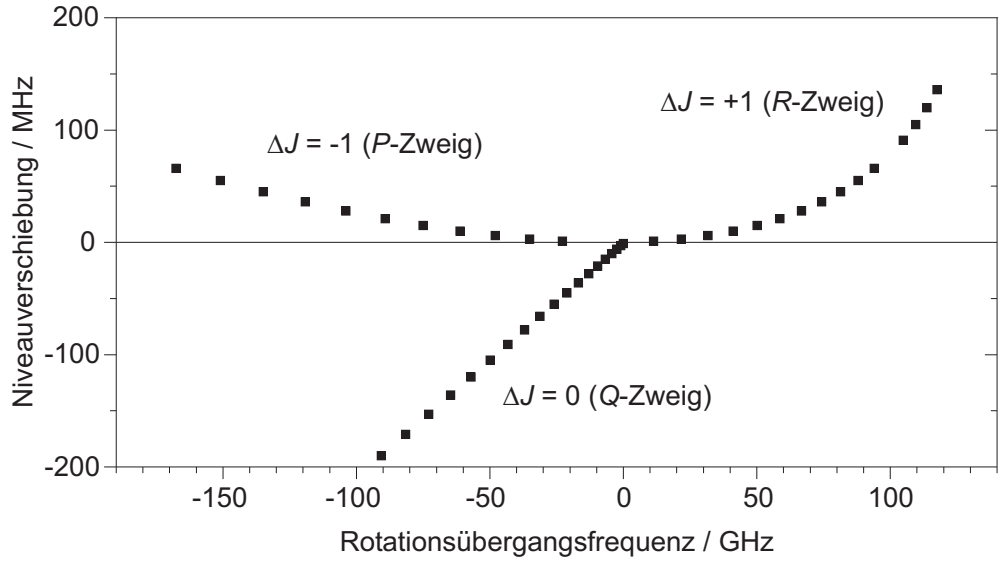


Abb. 6.18: *Berechnete Verschiebungen der oberen Zustände zu den Messlinien $K' = 1 \leftarrow K'' = 0$ in Abhängigkeit von der Rotationsübergangsfrequenz (nach* (2.72) *mit $q = 1$ MHz).*

(c) . . . mit Korrekturen zur Corioliskopplung

Die Energien aller Niveaus mit $K' \neq 0$ im 6^1-Zustand sind stark durch die Corioliskopplung beeinflusst, wie das Basismodell nach (6.6) zeigt. Demnach war zu erwarten, dass auch Korrekturterme zu dieser Kopplung, die in Abschnitt 2.4.5 vorgestellt wurden, noch einen messbaren Einfluss auf das Spektrum haben. Diese Terme bewirken von J' und K' abhängige Änderungen der Niveauenergien in 6^1 und sind durch die beiden Konstanten η_J und η_K parametrisiert.

Zur Abschätzung des Effekt der Terme auf das Spektrum wurden für verschiedene Wertekombinationen von η_J und η_K die Energiekorrekturen aller gemessenen Übergänge berechnet und gegen die Rotationsübergangsfrequenz aufgetragen. Die Charakteristiken der resultierenden Verteilungen zeigten große Ähnlichkeiten mit den Residuen in Abb. 6.19, womit der Einfluss

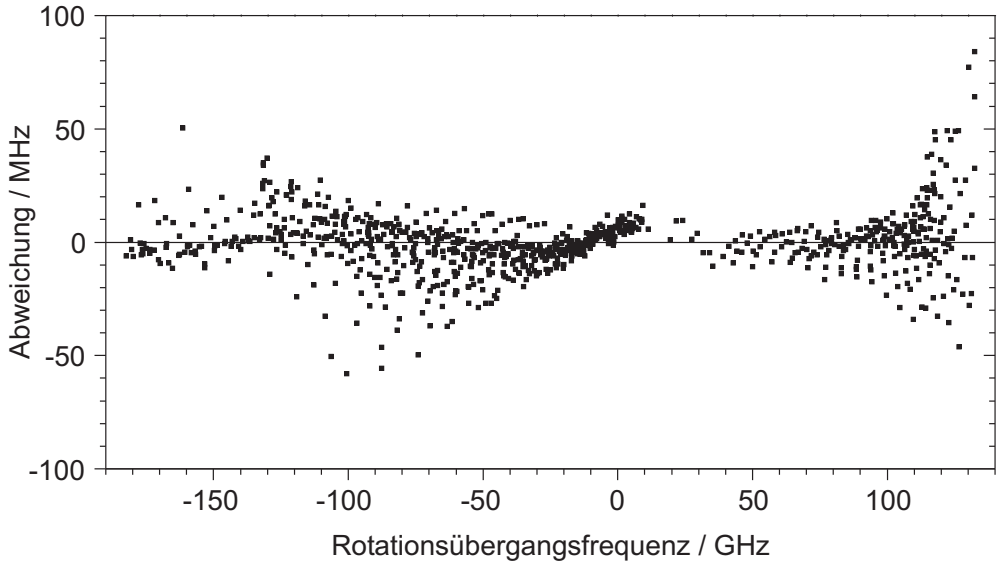


Abb. 6.19: *Abweichungen der berechneten von den gemessenen Linienpositionen in Abhängigkeit von der Rotationsübergangsfrequenz, basierend auf dem Modell nach* (6.6) *mit zusätzlicher l-Aufspaltung im oberen Zustand und nach Anpassung der enthaltenen Bandenparameter.*

der Corioliskorrekturen auf das Bandenspektrum bestätigt wurde. Für $\eta_J \approx -0,01$ MHz und $\eta_K \approx +0,01$ MHz ergab sich die beste Übereinstimmung mit den gemessenen Abweichungen. Die zugehörigen Energiekorrekturen der oberen Niveaus sind in Abb. 6.20 dargestellt.

Mit der Übereinstimmung war erwiesen, dass die Corioliskorrekturen einen wesentlichen Beitrag zu den bestehenden Differenzen leisten. Die Energieterme nach (2.68) mit den beiden Parametern wurden ins Modell integriert und eine neue least-squares-Anpassung vorgenommen. Abbildung 6.21 zeigt die neuen Abweichungen, aus denen hervorgeht, dass die Strukturen jetzt

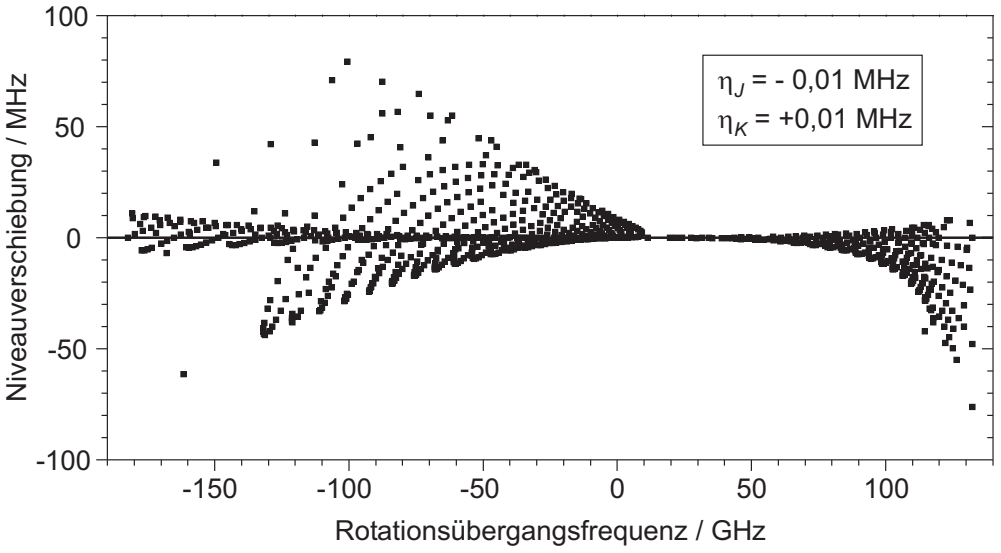


Abb. 6.20: *Einfluss der Corioliskopplungskorrekturen auf die oberen Niveauenergien der gemessenen Linien für eine ausgewählte Wertekombination von η_J und η_K.*

fast vollständig eliminiert waren. Entsprechend nahm die Standardabweichung von 15 auf 7,6 MHz ab. Ohne Berücksichtigung der drei Ausreißer am rechten Bildrand und eines weiteren, außerhalb der Darstellung liegenden Punktes[8] reduzierte sie sich weiter auf 5,2 MHz, d. h. weniger als ein Fünftel der gemessenen Linienbreiten. Die Justierung von η_J und η_K durch den Fit lieferte mit -0,012 bzw. +0,013 MHz Werte, die denen der Abschätzung nach Abb. 6.20 sehr ähnlich sind.

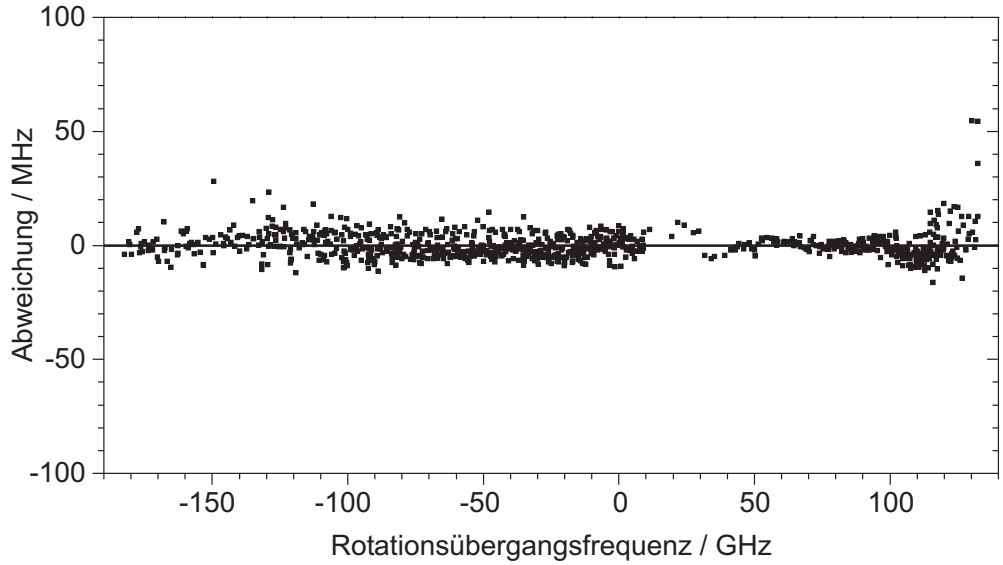


Abb. 6.21: *Abweichungen zwischen berechneten und gemessenen Linienpositionen in Abhängigkeit von der Rotationsübergangsfrequenz, basierend auf dem Modell nach* (6.6) *mit zusätzlicher l-Aufspaltung sowie Corioliskopplungskorrekturen im oberen Zustand und nach Anpassung der enthaltenen Bandenparameter.*

(d) . . . mit Zentrifugalaufweitung

Das letzte Ergebnis schien zunächst zum Ziel geführt zu haben. Die strukturierten Abweichungen zwischen Messung und Modell wurden praktisch eliminiert und in den Residuen nach Abb. 6.21 verblieb eine überwiegend ungeordnete Streuung. Dennoch kamen bei genauerer Analyse des Fitergebnisses Unzulänglichkeiten in Form systematischer Effekte zu Tage:

- Das Histogramm der Abweichungen, das im Idealfall einer Normalverteilung entspricht, zeigte asymmetrische Flanken und lief zu den positiven Abweichungen hin weit aus
- Der Bereich der positiven Abweichungen wurde von Übergängen mit höheren *J*-Werten dominiert
- Der Steuerparameter χ^2 der Anpassung war mit einem Wert von 3100 noch deutlich größer als die Anzahl der Messlinien mit 871

[8] Diese Punkte sind, wie weiter unten zu sehen sein wird, keine Ausreißer im statistischen Sinne und auch keine Fehlzuordnungen, sondern tatsächlich durch das bisherige Modell noch nicht hinreichend repräsentiert.

Der dritte Befund ist von besonderer Bedeutung. Zeigt er doch an, dass – eine realistische Fehlerabschätzung der Messwerte vorausgesetzt – die Streuung im Residuenbild noch deutlich zu groß war (siehe Abschnitt 6.3.5). Es wurde gefolgert, dass im Modell noch eine Wechselwirkung fehlte, die bei größeren J-Quantenzahlen zum Tragen kommt. Die in Abschnitt 2.4.1 vorgestellte Zentrifugalaufweitung erfüllt dieses Kriterium durch die enthaltene J^4-Abhängigkeit sehr gut. Sie beschreibt eine Korrektur der Rotationskonstanten und ist damit gewissermaßen das Pendant zu den Korrekturen der Corioliskopplung. Der Einfluss des J^4-Terms in der Zentrifugalaufweitung führt z. B. für einen $R(25)$-Übergang bei einem aus der Literatur entnommenen Wert für D_J'' und der Annahme $D_J' = D_J''$ zu einer Linienverschiebung von -70 MHz – ein Effekt, der sich im hochaufgelöst gemessenen Bandenspektrum deutlich abzeichnen muss.

Die Zentrifugalaufweitung wird durch drei additive energetische Beiträge beschrieben, die über die Konstanten D_J, D_{JK} und D_K parametrisiert sind (siehe Abschnitt 2.4.1). Da Benzol im Grundzustand als planarer und symmetrischer Rotator gilt, sind die drei Konstanten jedoch nicht unabhängig und D_K kann als Funktion von D_J und D_{JK} ausgedrückt werden (vgl. Abschnitt 2.4.1). Diese Abhängigkeit konnte für den vibronisch angeregten Zustand nicht a priori angesetzt werden, da Abweichungen von der Planarität nicht auszuschließen waren. Das Modell wurde somit um insgesamt fünf Bandenparameter ergänzt.

Um die Auswirkung der durch Zentrifugalaufweitung erzeugten Energiekorrekturen der Niveaus auf das Spektrum abzuschätzen, wurden diese für alle Messlinien berechnet, indem für die unteren Konstanten Werte in Anlehnung an Literaturdaten verwendet und für die oberen Konstanten kleine Variationen dieser Werte in einem realistischen Bereich von 5 % angesetzt wurden. In Abb. 6.22 sind solche Berechnungen für den Fall gleicher Konstanten in beiden vibronischen Zuständen gezeigt. Die Strukturen ähneln denjenigen für die Korrekturen der Corioliskopplung in Abb. 6.20. In beiden Fällen markieren sich P-, Q- und R-Zweig durch eine eigene Unterstruktur mit vergleichbarem Einfluss auf die Übergangsfrequenzen. Ein qualitativer Unterschied besteht nur im Vorzeichen der Korrekturen für den P- und den R-Zweig. Die Variation der oberen Konstanten hatte nur signifikanten Einfluss, sofern D_J' und D_{JK}' relativ zueinander verändert wurden. Dann traten Umstrukturierungen innerhalb des Q- und des R-Zweigs auf.

Wegen der ähnlichen Effekte wurde in der Bandenanalyse ein Schritt zurückgegangen und die Zentrifugalaufweitung anstelle der Corioliskorrektur ins Modell integriert. Die resultierenden Abweichungen mit einer Streuung von 11 MHz zeigt Abb. 6.23. Das Bild offenbart eine asymmetrische Verteilung der Residuen mit einer signifikant höheren Punktdichte im positiven Bereich. Entsprechend lag χ^2 mit 6500 um eine Größenordnung über dem optimalen Wert.

Die Berücksichtigung der fünf Zentrifugalaufweitungskonstanten hat die Residuen aus Abb. 6.19 nur relativ wenig korrigiert, verglichen mit der Auswirkung durch die beiden Korrekturkonstanten der Corioliskopplung. Lediglich die größeren negativen Abweichungen im Q-Zweig konnten nivelliert werden. Die justierten Parameter des Grundzustands wichen um einen Faktor zwei von den Literaturdaten ab, und für D_J' wurde mit 40 % von D_J'' ein unrealistisch niedriger Wert bestimmt. Diese Fehlanpassungen waren offensichtlich die Folge einer Interferenz mit den gemessenen Corioliskorrekturen. Es stand damit fest, dass nur eine gemeinsame Anpassung mit Berücksichtigung beider Effekte im Modell zu realistischen Daten für die justierten Bandenparameter führen konnte. Der least-squares-Fit wurde daraufhin erneut durchgeführt, diesmal aber unter Berücksichtigung aller angegebenen Bandenparameter und Wechselwirkungen. Die auf dieser Grundlage bestimmten Ergebnisse werden im folgenden Abschnitt beschrieben.

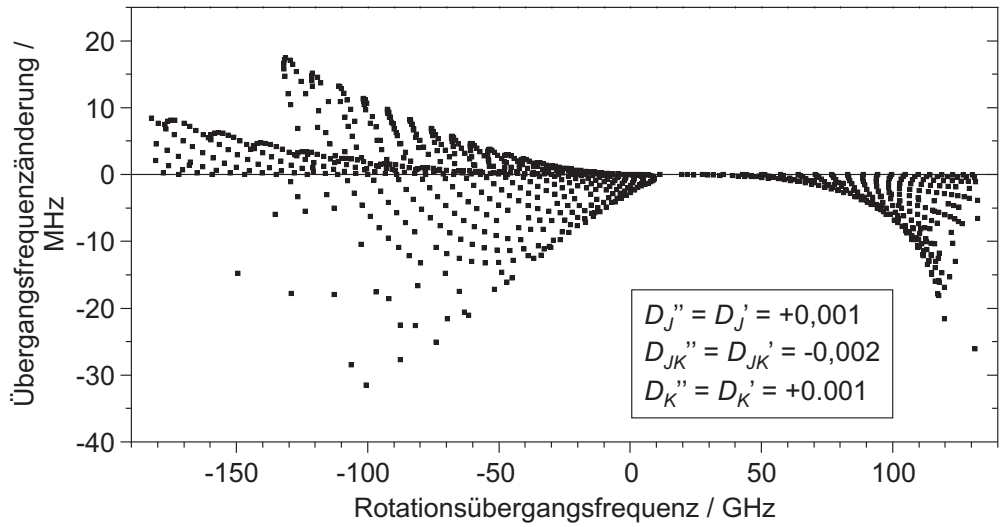


Abb. 6.22: *Abschätzung des Einflusses der Zentrifugalaufweitung auf die gemessenen Übergangsfrequenzen. Für die D-Konstanten wurden Werte in Anlehnung an vorliegende Grundzustandsdaten übernommen und diese ebenfalls für den angeregten* 6^1*-Zustand eingesetzt. Für* D_K *wurde eine lineare Abhängigkeit von* D_J *und* D_{JK} *gemäß* (2.56) *angenommen.*

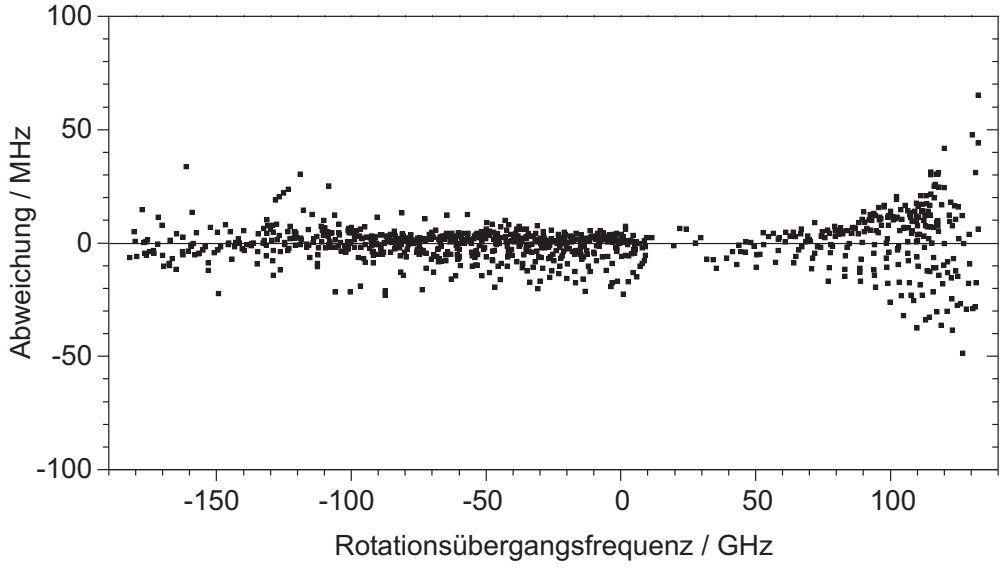


Abb. 6.23: *Abweichungen der berechneten von den gemessenen Linienpositionen in Abhängigkeit von der Rotationsübergangsfrequenz, basierend auf dem Modell nach* (6.6) *mit zusätzlicher l-Aufspaltung sowie Zentrifugalaufweitung in beiden vibronischen Zuständen und nach Anpassung der enthaltenen Bandenparameter.*

6.3.7 Ergebnisse

(a) Gesamtanpassung

Mit den vorangegangenen Untersuchungen stand das Modell fest, das zur Beschreibung der Übergangsfrequenzen der hochaufgelösten 6_0^1-Bande benötigt wird. Es umfasst zusätzlich zum Basismodell aus (6.6) die *l*-Aufspaltung und eine erweiterte Corioliskopplung im angeregten Zustand sowie die Zentrifugalaufweitung in beiden Zuständen. Der least-squares-Algorithmus passte damit insgesamt 13 Bandenparameter an 871 gemessene Übergangsfrequenzen an. Die Ergebnisse der Anpassung werden in den folgenden Abbildungen und Tabellen vorgestellt.

Zunächst gibt Abb. 6.24 eine Darstellung der Residuen aller Linien. Im Vergleich mit den Restabweichungen ohne Berücksichtigung der Zentrifugalaufweitung (Abb. 6.21) werden Ähnlichkeiten deutlich, jedoch ist eine abermalige, signifikante Abnahme der Streuung erkennbar, und bislang verbliebene Abweichungen einzelner Ausreißer konnten durch die Einbeziehung der Zentrifugalaufweitung beseitigt werden.

Als Standardabweichung der Anpassung wurden 3,1 MHz ermittelt, was weniger als 10 % der mittleren gemessenen Linienbreite entspricht. Zum Vergleich ist in Abb. 6.24 ein Gaußprofil der Breite eines typischen Messlinienprofils zusätzlich eingetragen. Die vom Fit minimierte Steuergröße χ^2 hat mit 739 einen Wert erreicht, der vergleichbar mit der Anzahl der Datenpunkte bzw. Übergangsfrequenzen im Fit ist. *Das bedeutet, dass die verbliebene Streuung in etwa den abgeschätzten Messfehlern (Abschnitt 6.3.5) entspricht und somit keine weitere signifikante Abnahme der Streuung zu erwarten war.* Zur Überprüfung auf eventuelle systematische Reststrukturen zeigt das untere Diagramm von Abb. 6.24 die Residuen in vergrößertem Maßstab. Insgesamt ist eine statistisch dominierte Verteilung erkennbar, mit einer schwachen Reststrukturierung im Bereich positiver Übergangsfrequenzen. Auch die Histogrammdarstellung nach Abb. 6.25 unterstreicht die statistische Natur der Residuen, wie die angepasste und eingetragene Normalverteilungskurve anzeigt. Alle charakteristischen Daten und Informationen zur damit endgültigen Anpassung der Bandenparameter sind in Tab. 6.2 zusammengefasst.

(b) Bandenursprung

Im Modell wurde durch den Offsetparameter ν_0 der willkürlich festgelegte Nullpunkt der experimentellen Frequenzskala berücksichtigt. Durch Vergleich mit dem mitregistrierten Iodabsorptionsspektrum sollte daraus der Ursprung ν_{00} der 6_0^1-Bande, d. h. *die rein vibronische Übergangsfrequenz* ermittelt werden[9]. Aus dem Iodspektrum, das wie das Benzolspektrum aus den Einzelmessungen zusammengesetzt ist, wurden vier Absorptionslinien selektiert, mit Hilfe des Iodatlasses [39] identifiziert und die Übergangsfrequenzen durch einen Offsetwert nach [40] korrigiert. Für die Bestimmung der Linienpositionen der in der Absorptionszelle infolge des Dopplereffekts auf mehrere 100 MHz verbreiterten Profile wurde eine Polynomanpassung an die Minimumbereiche der Profile vorgenommen. Als Wert für den Bandenursprung ν_{00} wurde der Mittelwert aus den vier angepassten Minima gewählt.

[9] Es ist hier zu berücksichtigen, dass der in der Corioliswechselwirkung auftretende Energieterm $C'\zeta^2$ als für alle Rotationsübergänge konstanter Beitrag im Wert von ν_{00} enthalten ist.

Experiment	UV-Laserbandbreite / MHz	< 2
	UV-Laserschrittweite / MHz	ca. 5
	Gesamtmessbereich / GHz	315
	Anzahl der Einzelspektren	36
	Anzahl der Messlinien	871
	Maximalwerte für J, K	30, 25
	Mittl. Messfehler / MHz	3,8
	Mittl. exp. Linienbreite / MHz	28
Anpassung	Verfahren	Nichtlinearer Least-squares-Algorithmus (nach Levenberg und Marquardt)
	Modell	Symmetrischer Rotator (oblat) mit Zentrifugalaufweitung, im angeregten Zustand zusätzlich Schwingungsdrehimpuls
	Modellfunktion	$\nu_{\text{calc}} = E' - E'' + \nu_0$
		$E'' = B''J''(J''+1) + (C''-B'')K''^2 - D''_J J''^2 (J''+1)^2 - D''_{JK} J''(J''+1)K''^2 - D''_K K''^4$
		$E' = B'J'(J'+1) + (C'-B')K'^2 + 2(C'_0\zeta)K'l - D'_J J'^2(J'+1)^2 - D'_{JK}J'(J'+1)K'^2 - D'_K K'^4 + \eta_J J'(J'+1)K'l + \eta_K K'^3 l + E_{l-\text{Dopp}}$
	Fitparameter	B'', D''_J, D''_{JK}, B', C', $(C'_0\zeta)$, D'_J, D'_{JK}, D'_K, η_J, η_K, q, ν_0
	Nebenbedingungen	$C'' = B''/2$ $D''_K = 1/2\,D''_J - 3/4\,D''_{JK}$
	χ^2	739
	Mittl. Abweichung / MHz	3,11

Tab. 6.2: *Daten und Informationen zur Messung des Rotationsspektrums der 6_0^1-Bande von Benzol.*

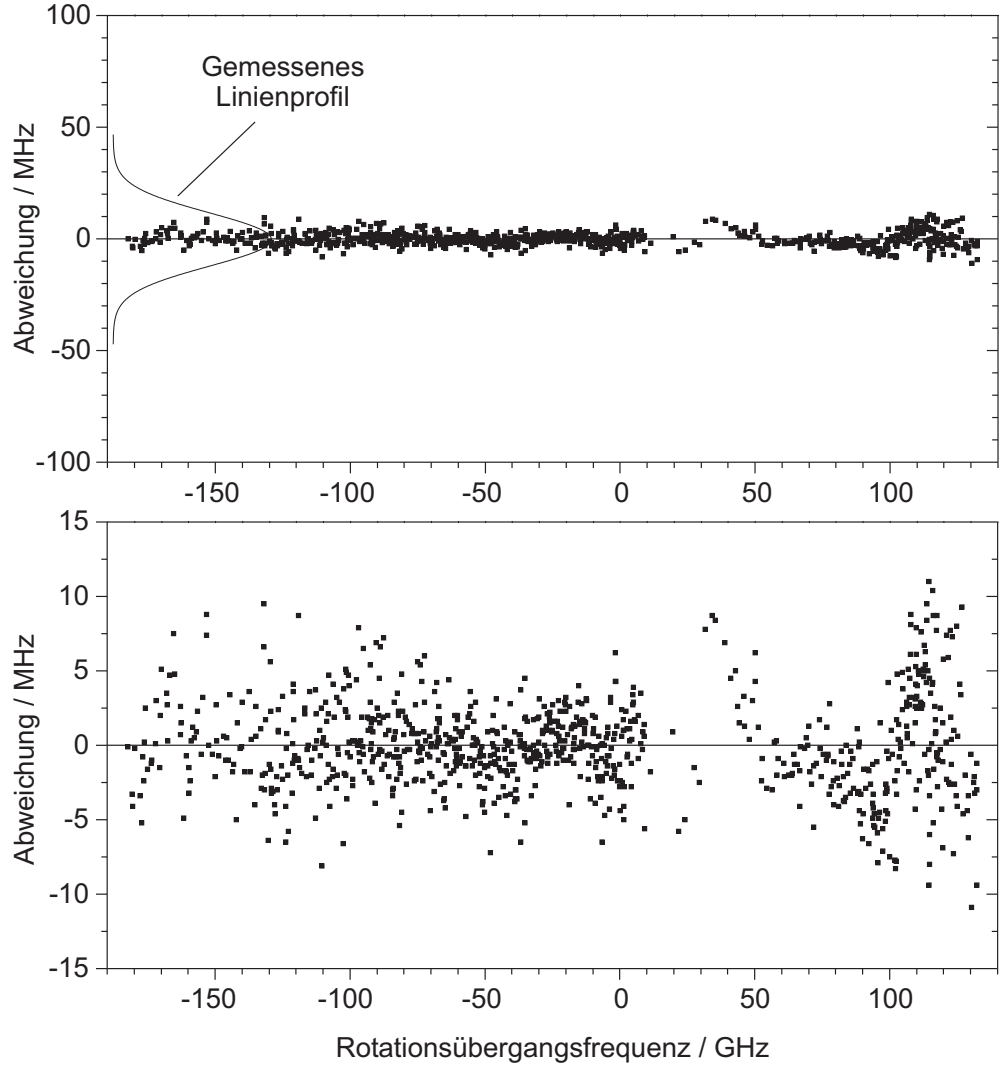


Abb. 6.24: *Oben: Abweichungen der berechneten von den gemessenen Linienpositionen in Abhängigkeit von der Rotationsübergangsfrequenz nach least-squares-Anpassung aller Bandenparameter; Modell nach* (6.6) *mit zusätzlicher Berücksichtigung von l-Aufspaltung und Corioliskopplungskorrekturen im angeregten sowie Zentrifugalaufweitung im Grund- und angeregten Zustand. Unten: Vergrößerte Darstellung der Abweichungen.*

Zur Messfehlerabschätzung für ν_{00} wurde die Streuung der vier unabhängigen Einzelmessungen betrachtet. Diese ist mit $\pm 0,002$ cm^{-1} viel kleiner als der im Iodatlas angegebene Absolutfehler, der mit Frequenzverdopplung bei $\pm 0,004$ cm^{-1} liegt. Um die Präzision in der Bestimmung des Linienzentrums zu prüfen, wurde eine ausgewählte Iodlinie mehrfach gemessen und die Linienposition jeweils bestimmt. Daraus ergab sich eine Streuung von lediglich $\pm 0,00025$ cm^{-1}, die anzeigt, dass der Atlasfehler in der Schwankung der vier gemessenen Einzelwerte dominiert. Der Fehler in ν_{00} wurde daraufhin zu $\pm 0,002$ cm^{-1} abgeschätzt.

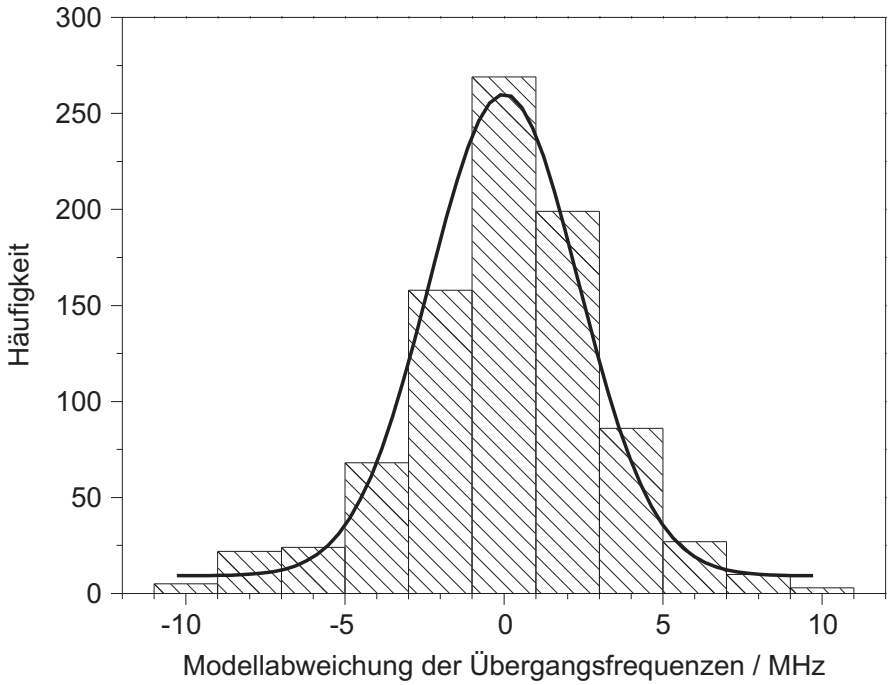


Abb. 6.25: *Histogramm der nach der endgültigen Anpassung verbleibenden Restabweichungen zwischen den gemessenen und den berechneten Übergangsfrequenzen. Die durchgezogene Kurve ist das Profil einer angepassten Normalverteilung.*

(c) Bandenparameter

In Tab. 6.3 sind die Werte der 13 justierten Bandenparameter mit ihren Fitfehlern in der ersten Spalte aufgeführt. Dazu sind Vergleichsdaten aus sieben weiteren Arbeiten angegeben. Sechs davon sind Bandenanalysen von Schwingungsspektren im elektronischen Grundzustand, mit denen die drei unabhängigen unteren Konstanten verglichen werden können. Die Vergleichsmöglichkeiten für den vibronisch angeregten 6^1-Zustand sind dagegen auf eine Arbeit [126] und fünf Konstanten beschränkt. Zu den verbleibenden fünf oberen Bandenkonstanten existieren keine Vergleichsdaten – sie wurden mit der vorliegenden Arbeit erstmals gemessen.

Die angegebenen Fehler der eigenen Werte wurden der *Kovarianzmatrix* (siehe unten) nach Abschluss der iterativen Anpassung entnommen. Sie beziehen sich auf einen 1σ- bzw. 68,3%-Vertrauensbereich für *unkorrelierte Konstanten*. Alle Fehlerangaben in den Literaturdaten, mit Ausnahme derjenigen in [105], sind ebenfalls 1σ-Werte, jedoch ohne Angaben über die Berücksichtigung von Korrelationen. Dagegen wird in [105] ein 90 %-Vertrauensbereich, entsprechend etwa 2σ, für korrelierte Parameter angeführt.

(d) Korrelationen

Alle gegenseitigen Korrelationen der justierten Fitparameter sind in Tab. 6.4 zusammengestellt. Sie leiten sich wie die Fitfehler direkt aus der Kovarianzmatrix **C** ab. Der Fehler Δa_i eines Fitparameters a_i ist formal durch $\sqrt{C_{ii}}$ gegeben, seine Korrelation mit dem Fitparameter a_j durch das normierte Matrixelement $C^{\mathrm{n}}_{ij} = C_{ij}/\sqrt{C_{ii}C_{jj}}$.

Parameter / MHz	Diese Arbeit	Ref. [105]	Ref. [112]	Ref. [107]	Ref. [126]	Ref. [108]	Ref. [109]	Ref. [110]
B''	5689,242 (15)	5688,916 (42)	5688,916 (42)[a]	5689,248 (45)		5689,266 (6)	5689,278 (1)	5689,241 (13)
C''	$B''/2$	$B''/2$	2843,784 (30)[b]	$B''/2$	fixiert[c]	$B''/2$	$B''/2$	$B''/2$
D_J''	0,00100 (4)	0,00118 (2)		0,00119 (1)		0,001232 (1)	0,00124 (1)	0,00148 (9)
D_{JK}''	-0,00197 (11)	-0,00207 (7)		-0,00204 (5)		-0,002066 (3)	-0,00206 (2)	-0,00253 (20)
D_K''	0,00098(8)[d]	0,00096(5)[d]		0,00094(4)[d]		0,000934(2)[d]	0,00093(2)[d]	0,00116(16)[d]
B'	5449,976 (15)				5449,567 (60)			
C'	2724,248 (8)				2724,064 (90)			
$C_0'\zeta'$	1575,847 (15)				1576,420 (6)[e]			
D_J'	0,00116 (4)							
D_{JK}'	-0,00217 (11)							
D_K'	0,00104 (7)							
η_J'	-0,01520 (20)							
η_K'	0,01522 (26)							
q'	0,7608 (42)				0,5255 (60)[e]			
ν_{00} / cm^{-1}	38606,098 (2)				38606,089 (8)			

Tab. 6.3: *Gemessene Parameter der 6_0^1-Bande des $S_1(^1B_{2u}) \leftarrow S_0(^1A_{1g})$-Übergangs von Benzol, zusammen mit Vergleichswerten aus der Literatur.*

[a] Wert aus [105] übernommen
[b] Abgeschätzt durch Extrapolation an deuteriertem Benzol
[c] Alle Grundzustandswerte aus [105]
[d] Aus $D_K = -3/4\,D_{JK} - 1/2\,D_J$ (2.56)
[e] Wert aus Folgeanalyse [127]

	B''	D''_J	D''_{JK}	B'	C'	$C'_0\zeta'$	ν_0	D'_J	D'_{JK}	D'_K	η'_J	η'_K	q'
B''	100												
D''_J	78	100											
D''_{JK}	-25	-68	100										
B'	98	75	-22	100									
C'	88	74	-40	87	100								
$C'_0\zeta'$	5	2	18	6	3	100							
ν_0	35	21	-2	22	10	0	100						
D'_J	79	99	-66	78	75	3	15	100					
D'_{JK}	-25	-68	99	-23	-39	18	-1	-66	100				
D'_K	4	47	-95	1	26	-24	-5	45	-96	100			
η'_J	-5	-44	79	-3	-24	-15	7	-43	78	-78	100		
η'_K	-1	32	-68	-3	20	-25	-7	30	-68	73	-86	100	
q'	14	26	-24	10	15	-3	11	21	-19	15	-12	8	100

Tab. 6.4: *Normierte prozentuale Korrelationskoeffizienten zwischen den angepassten Bandenkonstanten.*

Wie die Tabelle zeigt, sind viele Korrelationen deutlich von Null verschieden, so dass die gegenseitigen Abhängigkeiten der Parameter nicht vernachlässigbar sind. Der Einfluss der Korrelationen auf die Anpassung wird deutlich, wenn jeder Fitparameter a_i zusammen mit seinen Korrelationskoeffizienten C^{n}_{ij} ($j = 1,\ldots,13$) betrachtet wird. Die Gesamtabweichung $\chi^2_{\min}$ der Anpassung bleibt minimal, wenn a_i um seinen Fitfehler $\Delta a_i = \sqrt{C_{ii}}$ und alle anderen Parameter a_j um die Anteile $C^{\mathrm{n}}_{ij}\,\Delta a_j$ variiert werden:

$$\chi^2_{\min}(a_1, a_2, \ldots, a_n) \;\approx\; \chi^2_{\min}(a'_1, a'_2, \ldots, a'_n) \qquad \text{mit} \qquad a'_j = a_j + C^{\mathrm{n}}_{ij}\,\Delta a_j\,. \tag{6.10}$$

Der neue Parametersatz $\mathbf{a}'$ beschreibt eine gleichwertige Lösung des Fitproblems. Geometrisch betrachtet spiegelt sich hier das Maß der vieldimensionalen Krümmung im Minimum von $\chi^2(\mathbf{a})$ wider: Wenn $\partial^2(\chi^2_{\min})/\partial a_i^2$ klein ist, kann a_i stärker variieren und umgekehrt. Der Einfluss der Korrelationen wird anhand von (6.10) erkennbar. Durch Zunahme der Koeffizienten C^{n}_{ij} wird die Anpassung toleranter und erlaubt eine größere Variation der Parameterwerte unter Aufrechterhaltung von $\chi^2_{\min}$. Die *wahren* Fitfehler mit Berücksichtigung der Korrelationen sind daher stets größer als die über $\sqrt{C_{ii}}$ definierten Werte.

Von den Korrelationskoeffizienten in Tab. 6.4 sind besonders diejenigen auffällig, die sehr hohe Werte von nahezu 100 % aufweisen. Dies trifft zuerst auf die Korrelationen zwischen den beiden B-, D_J- und D_{JK}-Parametern zu. Diese Paare zeichnen sich dadurch aus, dass sie im Modell in gleich strukturierten Termen im Grund- und im angeregten Zustand auftreten. Damit erfahren sie eine entsprechend starke Kopplung in der Anpassung. Ähnlich hohe Korrelationen entstehen zwischen D'_K und den beiden D_{JK}-Parametern. Hier spiegelt sich die Planaritätsbedingung für die Zentrifugalaufweitungskonstanten wider. Das Modell nimmt Planarität nur für S_0 an, so dass im angeregten Zustand alle drei D-Konstanten frei justierbar sind. Die hohen Korrelationen sind daher ein Anzeichen für eine geringe Planaritätsabweichung des Moleküls in S_1.

(e) Monte-Carlo-Simulationen

Zur Abschätzung der *wahren* Fitfehler der justierten Konstanten existieren statistische Methoden, welche die Korrelationen über die Kovarianzmatrix auswerten und Korrekturfaktoren für die Parameter liefern. Als zuverlässigstes Verfahren gelten jedoch *Monte-Carlo-Simulationen* [92, 139], bei denen die einzelnen Streuungen der Fitparameter allein durch Auswertung einer Vielzahl simulierter Messungen abgeschätzt werden, ohne Verwendung der Kovarianzmatrix.

Das Prinzip der Monte-Carlo-Simulationen beruht auf der Generierung einer großen Anzahl synthetischer Messdatensätze, an welche die Fitparameter jeweils angepasst werden. Die damit erzeugte Menge justierter Parametersätze wird anschließend statistisch ausgewertet. Konkret wird nach der Originalanpassung auf die berechneten Übergangsfrequenzen eine Normalverteilung mit der Breite der Gesamtabweichung durch künstliches Rauschen aufgeprägt. Zu dieser synthetisch erzeugten Wiederholungsmessung wird per least-squares-Anpassung ein neuer Parametersatz bestimmt und gespeichert. Die Prozedur wird durch Erzeugung weiterer simulierter Messungen wiederholt, bis eine genügend große Anzahl justierter Parametersätze für eine statistische Auswertung vorliegt. In der zweiten Phase erfolgt eine Auswahl der Sätze anhand der jeweils resultierenden Gesamtabweichungen σ_i, die in etwa symmetrisch um den Wert σ_0 der Originalabweichung verteilt sind. Zur Bestimmung von beispielsweise 1σ-Vertrauensbereichen der Fitparameter werden diejenigen 68,3 % der Sätze ausgewählt, welche die kleinsten Abweichungen $|\sigma_i - \sigma_0|$ aufweisen. Aus dieser Untermenge ergibt sich für jeden Fitparameter sein 1σ-Standardfehler für korrelierte Konstanten aus der Spanne zwischen dem kleinsten und dem größten Parameterwert.

Zur Anwendung der Monte-Carlo-Simulationen wurden 10 000 synthetische Messdatensätze generiert und eine entsprechende Anzahl von Parametersätzen gewonnen. Die zugehörige 68,3 %-Teilmenge umfasste einen Wertebereich von $\sigma = 3,11 \pm 0,7$ MHz in der Gesamtabweichung. In Tab. 6.5 sind die Variationen der Fitparameter innerhalb dieser Menge aufgeführt, zusammen mit den Variationen, die direkt aus der Kovarianzmatrix folgen. *Die Berücksichtigung der Korrelationen erzeugt danach eine signifikante Erhöhung der Fitfehler aller Parameter um einen Faktor 4 bis 7.*

(f) Kombinationsdifferenzen

Zur Verifizierung der Grundzustandsparameter wurde eine Auswertung von *Kombinationsdifferenzen* geeigneter Linienpaare durchgeführt. Bei dieser alternativen Methode zur Bestimmung von Bandenkonstanten aus einem vibronisch angeregten Spektrum werden aus den gemessenen Übergängen Kombinationen mit gleichen oberen bzw. unteren Niveaus zusammengestellt. Jede Differenz dieser Übergangsfrequenzen ist eine direkte Messung der Energiedifferenz zweier Rotationsniveaus im jeweiligen vibronischen Zustand. Lassen sich genügend viele solcher Differenzen für einen Zustand bilden, können dessen Konstanten *unbeeinflusst von der Struktur des anderen Zustands* bestimmt werden. Dieser Vorteil wird jedoch mit einem um den Faktor $\sqrt{2}$ größeren Messfehler in jeder Energiedifferenz erkauft und auch die deutlich geringere Anzahl solcher Differenzen gegenüber der Gesamtzahl gemessener Linien vermindert die Güte der so angepassten Konstanten.

Parameter	Justierter Wert / MHz	Fehler für *unkorrelierte* Par. (Kovarianzmatrix)	Fehler für *korrelierte* Par. (Monte-Carlo-Simulation)
B''	5689,242	(15)	(72)
D''_J	0,00100	(4)	(15)
D''_{JK}	-0,00197	(11)	(57)
B'	5449,976	(15)	(67)
C'	2724,248	(8)	(37)
$C'_0\zeta'$	1575,847	(15)	(85)
D'_J	0,00116	(4)	(15)
D'_{JK}	-0,00217	(11)	(57)
D'_K	0,00104	(7)	(41)
η'_J	-0,01520	(20)	(115)
η'_K	0,01522	(26)	(181)
q'	0,7608	(42)	(219)

Tab. 6.5: *Vergleich der 1σ-Standardfehler für unkorrelierte und für korrelierte Fitparameter.*

Aus den 871 gemessenen Übergängen konnten 216 unterschiedliche Energiedifferenzen von Rotationsniveaus im vibronischen Grundzustand extrahiert werden. Die Ergebnisse der least-squares-Justierung der drei Grundzustandskonstanten an diese Daten zeigt Tab. 6.6. Als Standardabweichung einer gemessenen Differenz ergab sich mit 4,4 MHz sehr genau der prognostizierte Wert aus der mit $\sqrt{2}$ multiplizierten Streuung der Originalanpassung. Die drei Konstanten selbst stimmen im Rahmen ihrer Fehler (1σ, ohne Korrelationen) sehr gut mit den Werten der vorangegangenen Anpassung überein. In ihren um den Faktor zwei erhöhten Varianzen spiegelt sich statistisch korrekt die um den Faktor vier geringere Anzahl eingehender Messdaten wider. Insgesamt bestätigt die Auswertung der Kombinationsdifferenzen die Werte der zuvor bestimmten Grundzustandskonstanten.

Parameter	Justierter Wert / MHz	Korrelation mit B'' / %	Korrelation mit D''_J / %	Korrelation mit D''_{JK} / %
B''	5689,220 (26)	100	77	-27
D''_J	0,00096 (7)		100	-72
D''_{JK}	-0,00196 (21)			100

Tab. 6.6: *Ergebnis der Anpassung der Grundzustandskonstanten an 216 gemessene Kombinationsdifferenzen der Übergangsfrequenzen mit* 1σ*-Fehlern für unkorrelierte Konstanten.*

6.3.8 Diskussion

(a) Einfluss von Unsicherheiten im Freien Spektralbereich

Der Freie Spektralbereich (FSR) des Fabry-Perot-Interferometers ist der maßgebende Parameter in der Bestimmung der Übergangsfrequenzen. Die Kenntnis der Genauigkeit dieser Größe ist

daher wichtig zur Beurteilung der Qualität der gewonnenen Bandenparameter.

Effekte, die auf der Frequenzinterpolation zwischen benachbarten FPI-Marken sowie der thermischen Drift des Interferometers beruhen, wurden bereits angesprochen und in die Auswertung integriert. Keine Berücksichtigung fanden bisher

- der Kalibrierungsfehler des FSR
- die Wellenlängenabhängigkeit des FSR
- thermische Fluktuationen im Interferometer

Für das FPI lag eine Kalibrierungsmessung bei 587 nm mit einem Wert von 162,0839(4) MHz vor. Infolge der deutlich unterschiedlichen Anregungswellenlänge von 518 nm musste von einem Einfluss des Brechungsindexes der Luft auf den FSR ausgegangen werden. Die Berechnung lieferte einen Korrekturwert von 0,4 kHz. Der Einfluss thermischer Fluktuationen im Interferometer konnte mit der Beziehung $\Delta\mathrm{FSR}/\Delta T \approx 0,2$ kHz/K abgeschätzt werden. Bei einer Temperaturstabilisierung auf $\pm 0,01$ K ließ sich dieser Effekt vernachlässigen.

Mit Berücksichtigung der Frequenzverdopplung wurde ein Geamtfehler im Bereich von 1 - 1,5 kHz für den FSR abgeschätzt, entsprechend $\Delta\mathrm{FSR}/\mathrm{FSR} \approx 4 \cdot 10^{-6}$. *Dieser systematische Fehler überträgt sich aufgrund der Linearität des Fitmodells direkt auf jeden Bandenparameter.* Der Vergleich mit den „wahren“, d. h. korrelationsbehafteten Fitfehlern in Tab. 6.5 zeigt aber, dass die entsprechenden Relativfehler um wenigstens einen Faktor drei größer sind, so dass sich die FSR-Unsicherheit nicht signifikant auf die Werte der Bandenparameter auswirkt.

(b) Trägheitsdefekt

Der Trägheitsdefekt $\Delta^{[v]}$ wurde in Abschnitt 2.4.3 vorgestellt. Er ist ein aus den Rotationskonstanten bestimmbares Maß für die Abweichung des Moleküls von der Planarität in einem vibronischen Zustand. Nach (2.60) und (2.61) gilt stets $\Delta^{[v]} \leq 0$. Für planare Moleküle in schwingungslosen Zuständen bewirken Effekte wie die Zentrifugalaufweitung und die Elektronenmasse typischerweise eine kleine *positive* Abweichung des Trägheitsdefekts im Bereich von 0,05 bis 0,5 u$\mathrm{Å}^2$ [3]. Im Falle von Benzol wird $I_a = I_b$, so dass für den Trägheitsdefekt im Grundzustand $\Delta^0 = I_c^0 - 2I_b^0$ gilt. Die im Modell verankerte Randbedingung $C'' = B''/2$ beruht – wie auch die Abhängigkeit für D_K'' – auf der Annahme eines verschwindenden Trägheitsdefekts $\Delta^0 = 0$ im Grundzustand. Offen blieb bislang die Frage nach der Richtigkeit dieser Annahme und nach der Bestimmbarkeit von C'' und D_K''.

Eine Freigabe von C'' und D_K'' zur Anpassung zeigte, dass in dem Fall die justierten Werte bestimmter Parameter abhängig von den Startwerten wurden. Eine genauere mathematische Analyse erbrachte, dass eine durch Variation von C'' oder D_K'' im unteren Zustand erzeugte Energieänderung *exakt* im angeregten Zustand durch entsprechende Änderungen bestimmter oberer Konstanten reproduziert werden kann. Die beteiligten oberen Terme sind gerade die J-unabhängigen Anteile der Modellfunktion. Die Herleitung zeigte, dass das Auftreten aller Potenzen von K', d. h. von K'^0 im ν_0-Term bis zu K'^4 im Ausdruck für D_K', der Grund dafür ist, dass ein energetischer Anteil $\Delta C'' K''^2$ bzw. $\Delta D_K'' K''^4$ in den oberen Termen nachgebildet werden kann. Die genauen Beziehungen können Tab. 6.7 entnommen werden.

Konstante	Änderung unten	Änderungen oben
C''	$\Delta C''$	$\Delta\nu_0 = \Delta C''$ $\Delta C' = \Delta C''$ $\Delta(C_0'\zeta') = -\Delta C''$
D_K''	$\Delta D_K''$	$\Delta\nu_0 = -\Delta D_K''$ $\Delta C' = -6\,\Delta D_K''$ $\Delta(C_0'\zeta') = 2\,\Delta D_K''$ $\Delta D_K' = \Delta D_K''$ $\Delta\eta_K' = 4\,\Delta D_K''$

Tab. 6.7: *Zur Unbestimmbarkeit der Konstanten C'' und D_K'' im verwendeten Modell: Eine Änderung der Rotationsenergie im unteren Zustand durch beliebige Variation einer dieser Konstanten kann durch die dazu angegebenen Änderungen im oberen Zustand exakt reproduziert werden.*

Die aufgezeigten linearen Abhängigkeiten im Modell bezüglich der Parameter C'' und D_K'' verhindern eine eindeutige Bestimmung dieser Größen. Folglich ist auch der Trägheitsdefekt im Grundzustand unbestimmbar, so dass sich eine Überprüfung der Planaritätsbedingung $\Delta^0 = 0$ der Messung entzieht. Diese Unsicherheit überträgt sich zudem unmittelbar in der in Tab. 6.7 angegebenen Weise auf die Konstanten des angeregten Zustands.

Direkte Messungen von C'' sind bislang nicht bekannt. Es gibt allerdings eine Abschätzung von Oldani [112], die auf der Extrapolation der Trägheitsdefekte deuterierter Benzolmoleküle beruht. Der Trägheitsdefekt von Benzol ergab sich daraus zu $\Delta^0 = +0,0434(15)$ uÅ^2. Wird diese Abschätzung auf den in der vorliegenden Arbeit bestimmten Wert von B'' bezogen, dann ergibt sich eine Korrektur von $\Delta C'' = -0,69(3)$ MHz bezüglich des Wertes $C'' = B''/2$ aus der Planaritätsbedingung, mit entsprechenden Korrekturen der oberen Konstanten gemäß Tab. 6.7. Für den oberen Zustand liefert die Anpassung $\Delta' = I_c' - 2I_b' = +0,050(1)$ uÅ^2 bei Annahme von $\Delta^0 = 0$. Mit der Abschätzung nach Oldani vergrößert sich dieser Trägheitsdefekt auf $\Delta' = +0,097(1)$ uÅ^2. Eine Zusammenfassung dieser Zusammenhänge wird in Tab. 6.8 gegeben.

Unabhängig vom Ansatz für C'' resultiert aus der Messung, dass der Trägheitsdefekt infolge der vibronischen Anregung um etwa 0,05 uÅ^2 zunimmt. Die Absolutwerte bleiben aber unsicher, solange keine direkte Bestimmung von C'' vorliegt.

Konstante	Wert für C'' aus $B''/2$	Wert für C'' aus Extrapolation
C'' / MHz	2844,62	2843,93
Δ^0 / uÅ^2	0	+0,043
C' / MHz	2724,25	2723,56
Δ' / uÅ^2	+0,050	+0,097

Tab. 6.8: *Trägheitsdefekt Δ und Rotationskonstante C in Abhängigkeit von C''. Mittlere Spalte: C'' nach Fitergebnis aus Tab. 6.3, rechte Spalte: C'' nach extrapoliertem Wert aus [112].*

(c) „Symmetric top“-Charakter im angeregten Zustand

Benzol gilt aufgrund seiner Kerngerüstsymmetrie als oblater, symmetrischer Rotator. Durch vibronische Anregung muss diese Symmetrie nicht grundsätzlich erhalten bleiben. Eine mögliche Abweichung kann jedoch nur sehr klein sein, da sich die auf der Symmetrie basierende Modellfunktion zur Beschreibung der Messung bewährt hat. Es sollte überprüft werden, ob sich durch die hohe spektrale Auflösung Indizien für eine Asymmetrie des Rotators zeigen.

Als ein empfindlicher Asymmetrieindikator ist die Aufhebung der zweifachen K-Entartung in den Rotationsniveaus geeignet. Für eine leichte Asymmetrie kann über die Störungstheorie in erster Ordnung ein Ausdruck für die Aufspaltung eines Niveaus mit $K = 1$ für einen nahezu oblaten Rotator hergeleitet werden [3]:

$$\delta E = 1/2\,(A-B)\,J(J+1)\,. \tag{6.11}$$

Die Aufspaltung ist proportional zur Differenz der beiden Rotationskonstanten in der Molekülebene und für größere J auch zu J^2. Die Effekte für Niveaus mit $K > 1$ beruhen auf Korrekturen in höheren Ordnungen und sind klein gegen die Aufspaltungen für $K = 1$. Zur Untersuchung der Asymmetrie des vibronisch angeregten Zustands wurden daher nur Übergänge mit $K' = 1$ analysiert. Insgesamt 94 Messlinien erfüllen dieses Kriterium. Davon sind 49 vom Typ $K' = 1 \leftarrow K'' = 0$, so dass Niveaus angeregt werden, die durch l-Aufspaltung verschoben sind (siehe Abschnitt 2.4.4 und Abb. 6.17). Nach der Auswahlregel für ΔK und Δl (2.73) würde eine leichte Asymmetrie für diese Übergänge zu einer Aufspaltung der oberen Niveaus $(K', l) = (+1, +1)$ und $(K', l) = (-1, -1)$ führen. Dadurch wäre die Entartung, welche die starken Niveauverschiebungen bei der l-Aufspaltung erzeugt, aufgehoben und der Effekt ließe sich nicht mehr gemäß (2.72) beschreiben. Dies steht im Widerspruch zur guten Anpassung für alle Messlinien, die durch l-Aufspaltung beeinflusst sind. Asymmetrieeffekte sind daher zumindest so schwach, dass sie durch diese Liniengruppe nicht nachweisbar sind.

Anders ist die Situation für die verbleibenden 45 Linien vom Typ $K' = 1 \leftarrow K'' = 2$, die Niveaus mit $K'l = -1$, d. h. $(K', l) = (+1, -1)$ und $(K', l) = (-1, +1)$, anregen. Diese Paare sind nicht durch l-Aufspaltung betroffen, so dass nur eine Asymmetrie die Entartung aufheben könnte. Eine genauere Untersuchung der Linienprofile ergab jedoch keine Anzeichen einer Aufspaltung, wie die Auftragung der Linienbreiten in Abhängigkeit von J' in Abb. 6.26 belegt. Aufgrund der geringeren Linienintensitäten für größere J-Werte zeichnet sich lediglich eine erhöhte Streuung in deren Breiten ab. Eine Asymmetrie war somit durch die Messung nicht nachweisbar. Mit Hilfe des Diagramms konnte aber eine obere Schranke für deren Maß abgeschätzt werden. Wenn hierfür die halbe experimentelle Linienbreite als gerade noch nicht detektierbare Aufspaltung für die Linie mit dem höchsten J'-Wert angesetzt wird, folgt mit Hilfe von (6.11)

$$A' - B' \leq 50\ \text{kHz} \tag{6.12}$$

als maximale Abweichung des angeregten vibronischen Zustands vom oblaten symmetrischen Rotator ($A' = B'$). In [123] wurde im Rahmen der Analyse der 14_0^1-Bande von Benzol eine Abschätzung von $A' - B' \leq 450$ kHz angegeben. Dieser deutlich größere Wert resultiert aus einer höheren Linienbreite von 90 MHz und einer oberen Grenze für die nicht messbare Aufspaltung von einer anstatt einer halben Linienbreite.

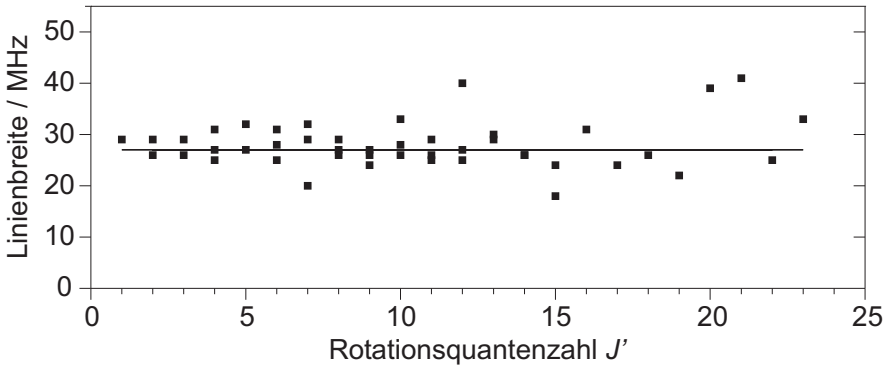


Abb. 6.26: *Abhängigkeit der gemessenen Linienbreite (FWHM) von der Rotationsquantenzahl J' des angeregten Zustands für alle Messlinien vom Typ $K' = 1 \leftarrow K'' = 2$. Die durchgezogene Linie markiert die mittlere Linienbreite der Übergänge.*

(d) Störungen

Im angeregten 6^1-Zustand von Benzol kann es zu Störungen der Energien der Rotationsniveaus kommen, wenn eine andere Fundamental- oder Kombinationsschwingung eine ähnliche Anregungsenergie besitzt. Haben beide Zustände dieselbe Symmetrie, so tritt eine *Fermiresonanz* auf, die zu einer Abstoßung der Schwingungszustände führt. Hierbei können lokale Störungen in den Rotationsniveaus auftreten, falls zwei Zustände mit gleichem J und $\Delta K = 0, \pm 1$ dicht zusammen liegen. Doch auch bei unterschiedlichen Schwingungssymmetrien kann in Verbindung mit der Molekülrotation eine Wechselwirkung entstehen, die sich als Störung auf die Rotationsenergien auswirkt. Die Ursache hierfür liegt im Auftreten von Corioliskräften, die entsprechende *Coriolisresonanzen* generieren können. Ob die beiden Schwingungen tatsächlich wechselwirken können, entscheidet die Symmetrie des Rotationszustands. Die Auswahlregel hierzu besagt, dass eine Coriolisresonanz nur dann auftreten kann, wenn das Produkt der Symmetrien der Schwingungszustände die Symmetrie der Rotation enthält.

Lokale Rotationsstörungen können sich durch irreguläre Abweichungen in den Residuen der angepassten Übergangsfrequenzen abzeichnen. Im IR-Spektrum der ν_{20}-Bande (ν_{12} nach Herzberg-Klassifikation) wurden solche Störungen detektiert [105, 110]. Sie resultieren aus Fermi- oder Coriolisresonanzen, die durch Kombinationsschwingungen gleicher Anregungsenergie verursacht werden.

Zur gemessenen 6^1-Schwingung in $S_1(^1B_{2u})$ mit e_{2g}-Symmetrie und einer Energie von 521,4 cm^{-1} lassen sich keine isoenergetischen Kombinationsschwingungen bilden. Dagegen hat die ν_{11}-Schwingung mit 515 bis 518 cm^{-1} eine sehr ähnliche Anregungsenergie und ist als potenziellen Störer anzusehen. Sie besitzt a_{2u}-Symmetrie, so dass eine Kopplung nur durch Coriolisresonanzen möglich ist. Dazu muss das direkte Produkt aus e_{2g} und a_{2u} die Symmetrie eines Rotationszustands enthalten. Nach den Tabellen 2.13 und 2.16 haben nur die Rotationszustände mit $K' = 6p \pm 2$ die erforderliche Symmetrie. Zur Überprüfung der Messung auf entsprechende Störungen wurden für alle Übergänge zu Niveaus mit $K' = 6p \pm 2$ die Abweichungen zwischen gemessenen und berechneten Übergangsfrequenzen analysiert. Es zeigten sich keine Anzeichen einer Strukturierung, so dass ein Einfluss ν_{11}-induzierter Coriolisresonanzen auf die oberen Rotationsniveaus ausgeschlossen wurde.

(e) Vergleich mit Literaturdaten

In Tab. 6.3 sind Literaturmessdaten zum Vergleich mit den Werten dieser Arbeit zusammengestellt. Die 6_0^1-Bande des $S_1(^1B_{2u}) \leftarrow S_0(^1A_{1g})$-Übergangs ist Gegenstand einer Untersuchung [126], die restlichen Arbeiten beinhalten Rotationsstrukturanalysen im elektronischen Grundzustand. Fünf davon beruhen auf IR-Schwingungsanregungen [105,107,108,109,110], eine auf der Mikrowellenanregung von deuteriertem Benzol [112]. Somit existiert eine breite Basis zur Einordnung der drei unabhängigen Grundzustandsparameter, während sich die Vergleichsmöglichkeiten für die 10 restlichen Konstanten auf einen einzigen Satz aus vier Parametern beschränken.

Rotationskonstante B'' Die Rotationskonstante B'' mit den Nebenbedingungen $A'' = B''$ und $C'' = B''/2$ (Symmetrie und Planarität) ist der fundamentale Grundzustandsparameter von Benzol. Der gemessene Wert ist in Einklang mit allen Literaturdaten außer [105], für dessen deutliche Abweichung nachträglich ein Kalibrierungsfehler verantwortlich gemacht wurde. Die verbleibenden fünf Angaben für B'' zeigen mit einer relativen Abweichung im Bereich von 10^{-6} ein hohes Maß an Übereinstimmung. Unterstrichen wird die Konformität dadurch, dass die Messungen an verschiedenen Spektren mit unterschiedlichen Methoden vorgenommen wurden.

Im Falle vernachlässigbarer systematischer Fehler sollten die angegebenen Vertrauensbereiche überlappen. Stattdessen markieren sich Differenzen bis zum Dreifachen der Fehlerangaben. Mehrere Ursachen kommen hierfür in Frage:

- Die Verwendung unterschiedlicher Datensätze, die sich zum Teil deutlich in der Anzahl ausgewerteter Linien und in den Bereichen für die Rotationsquantenzahlen unterscheiden
- Die verbleibenden Fehler in der Kalibrierung der Wellenlängenskalen, die sich empfindlich auf den Wert von B'' auswirken (siehe Abschnitt 6.3.8 (a))
- Die gewählte Methode zur Fehlerabschätzung

Der letzte Punkt ist in Zusammenhang mit dem weiter oben diskutierten Einfluss der Korrelationen auf die Fitfehler zu sehen. Mit Ausnahme von [105] sind die Unsicherheiten der Literaturwerte als 1σ-Standardabweichungen bezeichnet, ohne Angaben zu den Korrelationen. Letztere führen, wie gezeigt wurde, zu mehrfach größeren Fitfehlern, wodurch sich die Inkonsistenzen in den Fehlerabschätzungen erklären ließen.

In Hinblick auf den vorliegenden Wertesatz stellte sich die Frage nach der “wahren“ Größe von B''. Die Verschiedenartigkeit der einzelnen Analysen, zusammen mit den angesprochenen Fehlerquellen, ließen es nicht sinnvoll erscheinen, die experimentellen Resultate – etwa anhand der jeweiligen Fehlerabschätzungen – zu gewichten. Als wahre Größe wurde der Wert angenommen, der alle Einzelergebnisse in angemessener Weise repräsentiert:

$$B''_{\text{wahr}} = 5689,26 \pm 0,02 \text{ MHz}\,.$$

Zentrifugalaufweitungskonstanten D_J'' und D_{JK}'' Für den Parameter D_J'' liegen aus vier Messungen in der Literatur konsistente Werte vor. Der deutlich höhere Wert in [110] wurde in der Originalarbeit bereits als problematisch eingeschätzt. Der eigene Wert ist dagegen signifikant kleiner. Eine Berücksichtigung der Korrelationen würde aber auch hier zu einer Harmonisierung aller Daten führen. Bezüglich D_{JK}'' ist die Übereinstimmung dagegen von vornherein sehr gut, wiederum mit Ausnahme des deutlich höheren Wertes in [110].

Rotationskonstante B' Der Vergleichswert für die obere Rotationskonstante B' aus [126] liegt signifikant unterhalb des in dieser Arbeit ermittelten Wertes. Die Abweichung erscheint aber plausibel, wenn berücksichtigt wird, dass der mit B' hochgradig korrelierte Parameter B'' aus [105] übernommen wurde und dieser mit einem Kalibrierungsfehler versehen ist. Zur Überprüfung wurde B'' auf den Wert aus [105] gesetzt, d. h. um 0,33 MHz vermindert, und eine neue Anpassung mit fixiertem B'' durchgeführt. Das resultierende B' zeigte mit 0,32 MHz eine gleich große Abnahme und lag mit 5449,661 MHz in der Nähe der Angabe in [126].

Der Test ergab eine Zunahme der Standardabweichung der gesamten Anpassung um 1,2 MHz. Die gleiche Erhöhung konnte mit einem Fit erzeugt werden, bei dem beide *B*-Parameter mit einer Differenz von 0,06 MHz fixiert wurden. Hier zeigt sich der Einfluss der hohen positiven Korrelation. Die Anpassung wird unempfindlich gegenüber einer Variation der Summe beider *B*-Parameter, reagiert aber um so sensibler auf eine Variation von ΔB. In diesem Fall wird die Angabe der Differenz der *B*-Werte sinnvoll:

$$\Delta B = B' - B'' = -239,27(2)\ \text{MHz}\,.$$

Aus den Werten nach [126] folgt $\Delta B = -239,35(6)$ MHz in guter Konsistenz. Die kleinere Unsicherheit in der eigenen Differenz sollte ein Folge der höheren spektralen Messauflösung und der größeren Anzahl ausgewerteter Rotationslinien sein.

Rotationskonstante C' Für den Vergleich der Ergebnisse zur oberen Rotationskonstante C' wird die Diskussion zum Trägheitsdefekt in Abschnitt 6.3.8 relevant. Das untere Pendant C'' ist nicht bestimmbar und wird aus der Planaritätsbedingung auf $C'' = B''/2$ gesetzt. Das obere C ist nach Tab. 6.7 fest an C'' gekoppelt. Es übernimmt die Genauigkeit der Planaritätsannahme und hängt darüber direkt von B'' ab. Der signifikant kleinere Wert für C' in [126] beruht somit ebenfalls auf dem Kalibrierungsfehler in [105]. Unabhängig bestimmbar ist nur die Differenz $\Delta C = C' - C''$, die sich für die vorliegende Arbeit zu $\Delta C = -120,37$ MHz und für [126] zu $\Delta C = -120,39$ MHz ergibt. Wie schon für ΔB zeigten sich also auch für ΔC konsistente Werte. Wegen der höheren Auflösung und des größeren Liniensatzes wird die Differenz der eigenen Anpassung mit den kleineren Fehlern favorisiert, so dass ein neuer Wert für ΔC resultiert:

$$\Delta C = C' - C'' = -120,37(1)\ \text{MHz}\,.$$

Corioliskopplungskonstante ζ' Die Corioliskopplungskonstante ζ' wird üblicherweise mit C_0' kombiniert als Produkt $C_0'\zeta'$ betrachtet und angepasst, mit C_0' als schwingungsbereinigter Rotationskonstante im oberen Zustand. Ein Vergleichswert für $C_0'\zeta'$ ist in [127] bestimmt worden

und liegt um 0,57 MHz über dem neuen Wert. Die große Differenz relativiert sich bei Berücksichtigung der Eigenschaften von C''. Nach Tab. 6.7 gilt $\Delta(C_0'\zeta') = -\Delta C''$. Da der Wert für C'' in [127] um 0,86 MHz kleiner ist, muss sich für $C_0'\zeta'$ ein um 0,86 MHz größerer Wert ergeben. Um diesen Effekt bereinigt, reduziert sich die Abweichung von +0,57 auf -0,29 MHz.

Auch korrigiert unterscheiden sich die beiden Daten für $\Delta(C_0'\zeta')$ noch signifikant voneinander. Auffällig ist, dass der in [127] angegebene Fehler um eine Größenordnung unter denen für die Rotationskonstanten liegt und damit auch deutlich kleiner als die Unsicherheit des Wertes aus der vorliegenden Arbeit ist. Dies steht im Widerspruch zu den unterschiedlichen Messbedingungen und den Verhältnissen für die Parameter B' und C'. Wenn für $\Delta(C_0'\zeta')$ ein realistischerer Fehler im Bereich der Streuung von B' und C' angesetzt wird und zusätzlich die Korrelationen berücksichtigt werden, lässt sich eine Übereinstimmung beider Angaben zu $\Delta(C_0'\zeta')$ erreichen.

l-Aufspaltungskonstante q' Die Konstante q der l-Aufspaltung wurde um 45 % größer bestimmt als in [127]. Diese Differenz ist zu groß, um durch statistische oder systematische Messfehler hervorgerufen zu werden. Für eine unterschiedliche theoretische Beschreibung bzw. Definition des Effektes gibt es keine Anhaltspunkte. Zur Verifizierung wurde die Auswertung so modifiziert, dass die gemessenen Übergänge $K' = 1 \leftarrow K'' = 0$, deren obere Niveaus eine l-Aufspaltung zeigen, aus der Anpassung der Bandenparameter ausgeschlossen wurden. Der Fit justierte alle Konstanten außer dem fixierten $q' = 0$ an den verminderten Datensatz. Mit diesen Werten wurden dann die Übergangsfrequenzen der ausgeschlossenen Linien berechnet. Die Absolutwerte der Differenzen der gemessenen Linienpositionen zu diesen berechneten Werten sind in Abb. 6.27 gegen $1/2\, J'(J'+1)$ aufgetragen. Nach (2.72) spiegelt dann die Steigung der durch lineare Regression ermittelten Geraden genau die Größe q wider. Auf diese Weise konnte mit 0,76 MHz der Wert der l-Aufspaltungskonstante bestätigt werden. Die Frage nach der Ursache für die deutlich kleinere Abschätzung in [127] ließ sich somit nicht abschließend klären.

Bandenursprung ν_{00} Für den Bandenursprung ν_{00} ist in [127] ein Vergleichswert angegeben, der ebenfalls auf der Auswertung eines Iod-Absorptionsspektrums basiert. Beide Werte sind konsistent, wobei der kleinere Fehler der vorliegenden Arbeit auf die höhere spektrale Auflösung zurückgeführt werden kann.

Zentrifugalaufweitungskonstanten D_J', D_{JK}' und D_K' Die drei Bandenparameter D_J', D_{JK}' und D_K' konnten in dieser Arbeit erstmalig gemessen werden. Für sie ergeben sich relativ große Fitfehler von 3,5 - 6,5 %, die durch die Differenzmessung kleiner energetischer Beiträge der Zentrifugalaufweitung entstehen. Da die drei zugehörigen Energieterme im Grund- und im angeregten Zustand den gleichen Aufbau haben und für den planaren, symmetrischen Rotator nur zwei der drei Konstanten unabhängig sind, treten zum Teil sehr hohe Korrelationen zwischen den D-Parametern auf. Dadurch wird, wie schon für B und C, eine Differenzdarstellung der Werte sinnvoll, bei der sich die Fitfehler nicht vergrößern:

$$\begin{aligned} \Delta D_J &= +0,00016(4)\ \text{MHz} \quad (+16\%) \\ \Delta D_{JK} &= -0,00020(11)\ \text{MHz} \quad (-10\%) \\ \Delta D_K &= +0,00006(7)\ \text{MHz} \quad (+6\%) \end{aligned}$$

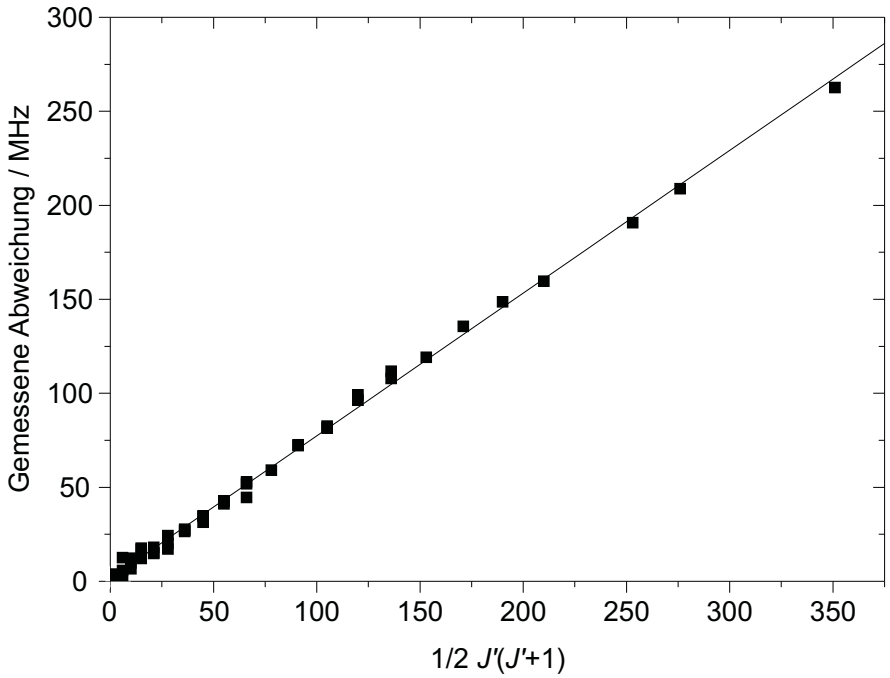


Abb. 6.27: *Alternative Bestimmung der l-Aufspaltungskonstante q' durch Auftragung der Abweichungen der gemessenen Übergangsfrequenzen der durch l-Aufspaltung beeinflussten Linien von den berechneten Werten in Abhängigkeit vom Produkt $1/2\ J'(J'+1)$. Die Geradensteigung entspricht dann dem Wert der Konstante q'.*

Im Grundzustand wurde wegen der Annahme vollständiger Planarität D_K'' als Funktion von D_J'' und D_{JK}'' angesetzt. Um eine mögliche Abweichung der Planarität im angeregten Zustand messen zu können, wurde K' als Fitparameter freigegeben. Der daraufhin justierte Wert von 0,00104(7) MHz stimmt sehr gut mit dem Wert von 0,00105 MHz aus (2.56) überein. Das Ergebnis unterstreicht das hohe Maß an Planariät auch im elektronisch angeregten Zustand von Benzol.

Die Zentrifugalaufweitungskonstanten erzeugen für jeden Rotationszustand eine negative Energiekorrektur, mit Maximalwerten um 600 MHz. Durch ihre Änderung im oberen Zustand vergrößert sich der Absolutwert des mittleren Energiebeitrag der Zentrifugalaufweitung von 38 auf 47 MHz, so dass im Spektrum ein mittlerer Effekt von -9 MHz in der Übergangsfrequenz auftritt. Die Änderungen zeigen, dass infolge der vibronischen Anregung die Zentrifugalaufweitung zunimmt und sich dadurch der Einfluss der Rotation auf das Kerngerüst verstärkt.

Corioliskopplungskonstanten η_J' und η_K' Die Justierung der beiden Korrekturparameter zur Corioliskopplung, η_J' und η_K', führte zu gleich großen Werten, jedoch mit unterschiedlichen Vorzeichen. Ihre relativen Fitfehler betragen 1 - 2 %. Sie sind deutlich kleiner als die Relativfehler der *D*-Konstanten, da die η-Parameter nur im Schwingungszustand 6^1 auftreten und ihr Einfluss nicht durch Differenzbildung im Spektrum abgeschwächt wird. Im Unterschied zur Zentrifugalaufweitung sind die Energiebeiträge durch die Kopplungskorrektur sowohl positiv als auch negativ und erstrecken sich von -120 bis +120 MHz. Die mittlere Korrektur liegt bei -3 MHz, allerdings mit einer Streuung von 24 MHz.

6.4 Polarisierbarkeiten

Mit der vorangegangenen Analyse der 6_0^1-Bande konnte gezeigt werden, dass die Rotationsstruktur im vibronisch angeregten Zustand ungestört ist und alle Niveauenergien durch das Modell des symmetrischen Rotators mit Zentrifugalaufweitung und Schwingungsdrehimpuls exakt (im Rahmen der Messgenauigkeit) beschreibbar sind. Damit waren gute Bedingungen gegeben, um Starkeffektuntersuchungen am Rotationsspektrum durchzuführen und mittels der in Abschnitt 2.5 beschriebenen Theorie die statischen Polarisierbarkeiten von Benzol zu bestimmen. Das besondere Interesse galt hier den experimentell schwer zugänglichen Polarisierbarkeiten im elektronisch angeregten Zustand, für die bislang mit Ausnahme einer Abschätzung einer einzelnen Komponente keine Messungen vorlagen.

6.4.1 Aufnahme von Starkspektren

Zur Vorbereitung der Starkeffektmessungen wurde die Experimentierkammer der Molekülstrahlapparatur gemäß Abschnitt 3.3.4 vorbereitet. Dabei wurden die Optionen zur Erzeugung hoher elektrischer Felder gewählt, da aufgrund des fehlenden permanenten Dipolmoments mit einem schwachen Starkeffekt zu rechnen war. Zum Einsatz kamen die Kondensatorplatten mit den schmalen Elektroden nach Abb. 3.10 (unten links), die mit Hilfe eines Distanzplättchens auf einen Abstand von etwa 2 mm eingestellt wurden. Mit neu polierten Platten wurde eine maximale Feldstärke von 245 kV/cm erreicht, nach ersten Überschlägen mit Beschädigungen der Plattenoberflächen sank die nutzbare Feldstärke auf Werte zwischen 150 und 200 kV/cm ab. Die genaue Messung des Plattenabstands erfolgte über Eichmessungen an NO_2 durch Messung der Starkkomponenten des ${}^qR(0)_{00}$-Übergangs bei 593 nm (siehe Abschnitt 3.3.4).

Zur Reduzierung der möglichen Anzahl von etwa 3J-vielen Starkkomponenten einer Linie wurde ein verlustarmer Polarisationsdreher direkt vor der Molekülstrahlapparatur eingesetzt. Mit diesem wurde je nach Anforderung an die Messung eine 0°(π)-, 90°(σ)- oder 45°-Polarisation zum elektrischen Feld eingestellt.

Zur präzisen Messung der Polarisierbarkeitseffekte, die schwach im Vergleich zu spektralen Einflüssen permanenter Dipolmomente sind, wurde das Frequenzinkrement des Farbstofflasers so weit herabgesetzt, dass es etwa der UV-Laserbandbreite entsprach. Eingestellt wurde ein Durchstimmbereich von 2 GHz (UV) mit 1024 Messpunkten und einer Integrationszeit von 200 ms pro Messpunkt. Zur Linearisierung der Frequenzskalen kam wieder das 160-MHz-FPI zum Einsatz. Für ein Starkspektrum über 2 GHz (UV) ergaben sich somit etwa sieben Transmissionsmarken. Den zu den Markenmaxima gehörenden Messpunkten wurden Vielfache des FSR als Frequenzen zugewiesen; die Zuordnung zu den dazwischen liegenden Punkten erfolgte durch lineare Interpolation.

Für die Messung des Starkeffekts an einer ausgewählten Rotationslinie im homogenen und statischen elektrischen Feld wurden mehrere Messungen ihrer spektralen Umgebung mit jeweils ansteigender Feldstärke durchgeführt. Als feldunabhängige Bezugsposition zur Messung der Starkverschiebung bzw. -aufspaltung wurde eine benachbarte, freistehende und nicht zu kleine Referenzlinie selektiert, welche stets feldfrei aufgenommen wurde. Der typische Ablauf der Messung eines Starkspektrums erfolgte so, dass nach der Wahl des zu messenden Übergangs und

der bei kleinerer Übergangsfrequenz liegenden Referenzlinie die Messung zunächst ohne elektrisches Feld bei einer Anregungsfrequenz etwas unterhalb derjenigen der Referenzlinie gestartet wurde. Nach Messung der Referenzlinie wurde das Feld zugeschaltet und auf die gewünschte Stärke eingestellt. Zur anschließenden Auswertung des Starkspektrums wurden Gauß-Profile an die Referenzlinie und die Starkkomponenten angepasst und die feldabhängigen Differenzen der Übergangsfrequenzen zwischen den Profilmitten bestimmt.

6.4.2 Vorläufige Polarisierbarkeiten aus Einzellinien

Zur Demonstration der Auswirkung des Starkeffekts auf das Rotationsspektrum der 6_0^1-Bande zeigt Abb. 6.28 einen gemessenen Spektralbereich im Nullfeld sowie unter einer relativ hohen Feldstärke von 165 kV/cm (π-Polarisation). In der Gegenüberstellung wird die grundsätzliche Problematik der Starkeffektmessungen sichtbar: *Die erreichbaren Verschiebungen und Aufspaltungen der Rotationslinien im elektrischen Feld bewegen sich im Bereich der gemessenen Linienbreiten, so dass die Voraussetzungen zur „normalen“ Auswertung des Starkeffekts mittels Identifizierung und Messung individueller Starkkomponenten nicht mehr gegeben sind.*

Um trotz der schwachen Effekte und unaufgelösten Starkstrukturen Polarisierbarkeiten zu messen, wurden zunächst diejenigen Linien ausgewählt, die bei entsprechender Einstellung der

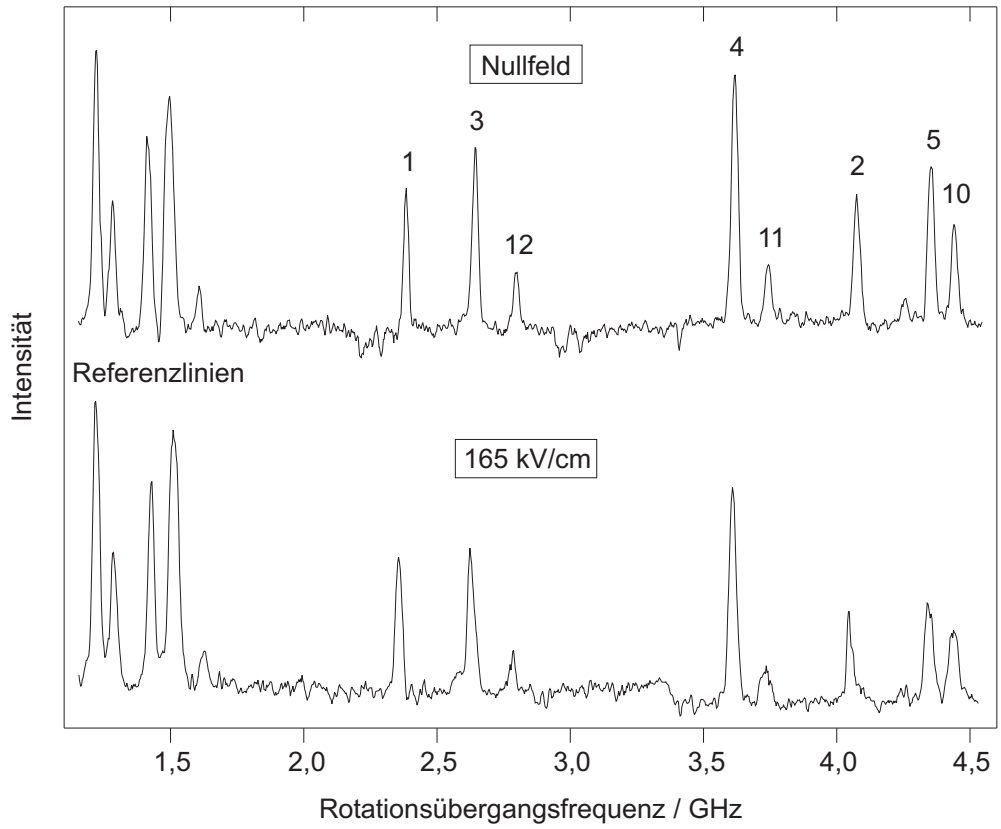


Abb. 6.28: *Gemessener Einfluss des Starkeffekts auf das Rotationsspektrum der 6_0^1-Bande von Benzol in der Nähe des Bandenursprungs von 38606 cm^{-1} (0 GHz). Die Ziffern entsprechen den Rotationsquantenzahlen J'' der Übergänge.*

Laserpolarisation keine Aufspaltung aufweisen, d. h. Linien, für die im Feld nur eine Starkkomponente existiert. Dies trifft auf Übergänge mit $J = 0$ oder $J = 1$ in beiden Zuständen zu, von denen genau vier im Spektrum erscheinen: ${}^rQ(1)_0$, ${}^rR(0)_0$, ${}^pQ(1)_1$ und ${}^pP(1)_1$. Die erste Linie ist von einem Q-Übergang höherer Intensität im Abstand von nur einer Linienbreite überlagert und nicht auswertbar. Dagegen liegen die restlichen Übergänge hinreichend frei, um Starkeffektmessungen an ihnen durchzuführen, auch wenn die Auswertung der ${}^pP(1)_1$-Linie durch eine Q-Linie im Abstand von 50 MHz bei höheren Feldern gestört sein kann.

Der ${}^rR(0)_0$-Übergang wurde sowohl mit π- als auch mit σ-Polarisation aufgenommen. Im ersten Fall tritt nur die $0 \leftarrow 0$-Starkkomponente ($M' \leftarrow M''$) auf, im zweiten Fall nur der $1 \leftarrow 0$-Übergang. Für die ${}^pQ(1)_1$-Linie ergibt sich bei π-Polarisation eine einzelne Starkkomponente ($1 \leftarrow 1$), da der Übergang $0 \leftarrow 0$ für Q-Linien verboten ist. Beim ${}^pP(1)_1$-Übergang tritt wieder für beide Polarisationen eine einzelne Komponente im Feld auf. Für σ-Polarisation ist dies die Komponente $0 \leftarrow 1$, für π-Polarisation die Komponente $0 \leftarrow 0$. Diese fünf Starkübergänge bildeten den *Basissatz* der Messlinien; sie sind im oberen Teil von Tab. 6.9 zusammengefasst.

Die Starkübergänge der drei Rotationslinien des Basissatzes wurden für verschiedene Feldstärken bis zu 195 kV/cm gemessen[10] und ihre Verschiebungen gegenüber den Nullfeldpositionen ausgewertet. In Abb. 6.29 sind diese gegen das Quadrat der Feldstärke aufgetragen, zusammen mit einem Linienprofil der Breite einer typischen Messlinie. Im Vergleich mit den ebenfalls eingetragen Ausgleichsgeraden zeigt sich, dass alle Komponenten einen quadratischen Starkeffekt aufweisen. Das Feld übt nur einen schwachen Einfluss auf die Niveauenergien aus, so

[10] Die maximal nutzbare Feldstärke variierte je nach Zustand der Kondensatorplatten und Ausbildung von Interferenzen mit benachbarten Rotationslinien.

	Übergang	$\Delta M = -1$	$\Delta M = 0$	$\Delta M = +1$
Basissatz	${}^rR(0)_0$		0	0
	${}^pQ(1)_1$		1	
	${}^pP(1)_1$	1	0	
Zusätzliche Linien	${}^pR(3)_1$		0,1,2	
	${}^rR(4)_3$		0,1,2,3,4	
	${}^rR(1)_1$	1		0,1
	${}^pQ(2)_2$		2	
	${}^pQ(8)_5$		5,6,7,8	
	${}^pP(2)_1$		1	
	${}^pQ(10)_3$		7,8,9,10	
	${}^rR(2)_0$		0,1	
	${}^pQ(7)_4$		4,5,6,7	
	${}^pQ(4)_1$		2,3,4	
	${}^pQ(3)_2$		2,3	
	${}^pQ(4)_3$		2,3,4	

Tab. 6.9: *Liste der zur Bestimmung der Polarisierbarkeiten gemessenen Starkübergänge. Die Zahlen in den ΔM-Spalten geben die Quantenzahlen M'' an.*

dass sich der Starkeffekt über Störungsrechnung zweiter Ordnung ($\sim E^2$) entkoppelt von den Rotationsenergien beschreiben lässt.

Die feldinduzierte Energie eines Zustands $|JKM\rangle$ ist beim quadratischen Starkeffekt durch (2.89) gegeben. Darin enthalten die Koeffizienten A und B gemäß (2.84) und (2.85) die Rotationsquantenzahlen J und K sowie die Komponenten α_{aa} und α_{cc} des Polarisierbarkeitstensors. Bezeichnet ΔW_{Linie} die Verschiebung einer Starklinie, so folgt aus (2.89)

$$\Delta W_{\text{Linie}}/E_Z^2 = A' - A'' + B'M'^2 - B''M''^2 \; . \tag{6.13}$$

Die rechte Seite der Gleichung beschreibt die individuellen Steigungen, wie sie in Abb. 6.29

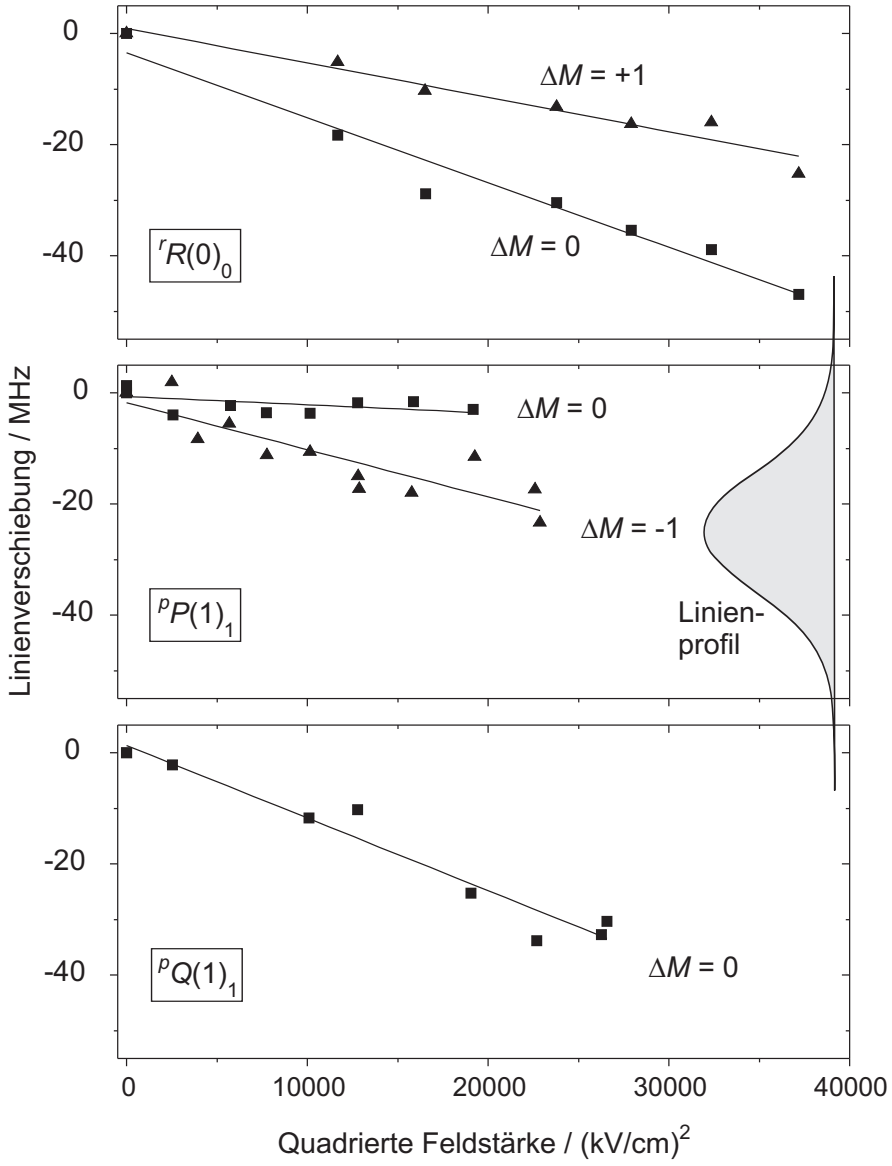


Abb. 6.29: *Gemessene Verschiebungen der fünf Starkkomponenten des Basissatzes in Abhängigkeit von der quadrierten Feldstärke. Eingetragen sind zusätzlich ein typisches Messlinienprofil sowie für jede Komponente eine Ausgleichsgerade aus linearer Regression.*

dargestellt sind. Um die vier in den Koeffizienten A und B auftretenden Polarisierbarkeiten zu bestimmen, wären demnach genau vier gemessene Steigungen von vier identifizierten Starkkomponenten erforderlich. Jedoch unterliegt die Bestimmbarkeit der Polarisierbarkeiten mittels Auswertung von Spektrallinien generell der in Abschnitt 2.5.6 beschriebenen Einschränkung. Durch die zusätzlichen Bedingungen nach (2.99) können nicht alle Polarisierbarkeiten unabhängig gemessen werden. Sie sind nur bis auf eine gemeinsame additive Konstante bestimmbar, so dass von den vier Polarisierbarkeiten eine vorzugeben ist.

Zur Bestimmung der verbleibenden drei Polarisierbarkeitskomponenten sind drei Starkübergänge zu messen und die zugehörigen Steigungen zu bestimmen. Der Basissatz lieferte mit fünf gemessenen Steigungen ein leicht überbestimmtes Gleichungssystem, für dessen Lösung wieder das least-squares-Verfahren nach Levenberg und Marquardt [92] zur Anwendung kam. Als Eingabedaten für den Fit dienten die Geradensteigungen, als Modellfunktion wurde der rechte Term aus (6.13) verwendet, in dem drei der vier Polarisierbarkeiten durch den Algorithmus justiert wurden. Die Komponente α''_{aa} ($\equiv\ \alpha''_{bb}$) wurde fixiert und ihr Wert aus der Messung von Alms, Burnham und Flygare [131] übernommen.

Die Auswertung verlief in zwei Phasen. Zunächst galt es, die von der Anpassung benötigten Eingabedaten, d. h. Steigungen und zugehörige Messfehler, bereitzustellen, wobei letztere zur wirklichkeitsgetreuen Gewichtung der Eingabedaten erforderlich sind. Um diese Daten aus den Messpunkten des Basissatzes zu gewinnen, wurden in einem ersten Durchgang einheitliche Gewichte angesetzt und Geraden durch lineare Regression angepasst. Die Abweichungen der Messpunkte von der Geraden wurden als deren Messfehler angenommen. Aus allen Punkten einer Starkkomponente wurde anschließend ein mittlerer Messfehler gebildet. Die Geradenanpassungen wurden mit diesen Unsicherheiten als individuelle Gewichtung bzw. Normierung (siehe (6.7)) wiederholt. Mit diesem Verfahren ist automatisch auch (6.8) erfüllt, und die vom Fitalgorithmus gelieferten Fehler in den Geradenparametern konnten als realistisch angenommen werden.

In der zweiten Auswertungsphase wurden die Geradensteigungen und ihre Unsicherheiten als Eingabedaten zur eigentlichen Anpassung der Polarisierbarkeiten im unteren und oberen vibronischen Zustand eingesetzt. Die Resultate sind in der Spalte „Basissatz“ von Tab. 6.10 zusammen mit weiteren Daten zur Statistik der Anpassung aufgeführt.

Das Ergebnis zeigt, dass es mit den gemessenen Verschiebungen der fünf isolierten Starkkomponenten möglich ist, die drei unabhängigen Polarisierbarkeitskomponenten mit Unsicherheiten zwischen 4 und 12 % anzupassen. Zur Überprüfung der Konsistenz von Messung und Modell enthält die Tabelle zwei zusätzliche Fehlerangaben, die sich auf die ermittelten Steigungen beziehen. So ergibt sich durch die Streuung der Messpunkte im Basissatz ein mittlerer Fehler von 0,95 MHz/(100 kV/cm)^2 in den daran angepassten Geradensteigungen. Dies ist gleichzeitig der mittlere Messfehler der Eingabedaten zur Anpassung der Polarisierbarkeiten. Nach der Justierung lieferten die mit den neuen Polarisierbarkeiten berechneten Steigungen für den Basissatz eine mittlere Abweichung von 0,92 MHz/(100 kV/cm)^2 von den gemessenen Steigungen. Das bedeutet, dass der Gesamtfehler der Anpassung sehr genau mit dem mittleren Fehler der Fit-Eingabedaten übereinstimmt. Messdaten, Messfehler und Modell konnten daher als konsitent angenommen werden.

	Basissatz	Erweiterter Satz
Anzahl isolierter Starkkomponenten	5	5
Anzahl überlagerter Starkkomponenten	0	39
Mittlerer Fehler der an die Messpunkte angepassten Geradensteigungen / MHz/(100 kV/cm)^2	0,95	1,37
α''_{aa} / a.u. (aus [131] übernommen)	79,2	79,2
α''_{cc} / a.u.	49,2$\pm$5,8	47,7$\pm$1,4
α'_{aa} / a.u.	82,8$\pm$3,3	80,9$\pm$0,6
α'_{cc} / a.u.	59,7$\pm$2,7	63,0$\pm$1,1
Mittlere Abweichung der aus den ermittelten Polarisierbarkeiten resultierenden Geradensteigungen von den an die Messpunkte angepassten Steigungen / MHz/(100 kV/cm)^2	0,92	1,53
Korrelation von α''_{cc} und α'_{aa} / %	89	70
Korrelation von α''_{cc} und α'_{cc} / %	66	89
Korrelation von α'_{aa} und α'_{cc} / %	28	39

Tab. 6.10: *Ergebnisse der Polarisierbarkeitsanpassungen für den Basis- und den erweiterten Datensatz.*

6.4.3 Endgültige Polarisierbarkeiten aus erweitertem Datensatz

Obwohl der Basissatz aus fünf Starkübergängen eine Bestimmung der Polarisierbarkeiten erlaubte, repräsentiert er doch nur einen sehr kleinen Teil der im Rotationsspektrum gemessenen Polarisierbarkeitseffekte. Die große Mehrheit der Rotationslinien besteht im elektrischen Feld aus mehreren, nicht auflösbaren Starkkomponenten, deren einhüllende Profile dennoch messbare Verschiebungen erfahren. Wenn diese spektralen Informationen wenigstens teilweise genutzt und in die Auswertung der Polarisierbarkeiten integriert werden könnten, dann wären die Ergebnisse auf eine breitere Grundlage gestellt und der erweiterte Messdatensatz ließe eine Reduzierung der Polarisierbarkeitsfehler erwarten.

Anhand von drei gemessenen *R*-Linien soll die Situation nach der vorläufigen Polarisierbarkeitsanpassung aufgezeigt und ein Verfahren zur Nutzung weiterer Informationen vorgestellt werden. Dazu ist im oberen Teil von Abb. 6.30 ein gemessener Ausschnitt des Rotationsspektrums der 6^1_0-Bande gezeigt, einmal im Nullfeld und einmal unter dem Einfluss eines starken Feldes von 206 kV/cm und π-polarisierter Laserstrahlung. Trotz der hohen Feldstärke sind die Aufspaltungen noch nicht ausreichend für eine Isolierung einzelner Starkkomponenten, lediglich eine einheitliche Verschiebung ist erkennbar.

Um einen Zugang zu den unaufgelösten Starkkomponenten in den Profilen zu bekommen, wurden mit Hilfe der vorläufigen Ergebnisse aus dem Basissatz Starkspektren simuliert und den Messungen gegenübergestellt. Die Berechnung der Starkspektren erfolgte durch modulare Programme, die im Zusammenspiel den Prozess von den Molekülparametern bis zum feldabhängigen Rotationsspektrum bewältigen. Dazu wird auch von den in Abschnitt 6.3 gewonnenen Bandenparametern Gebrauch gemacht. Das Vorgehen kann wie folgt zusammengefasst werden:

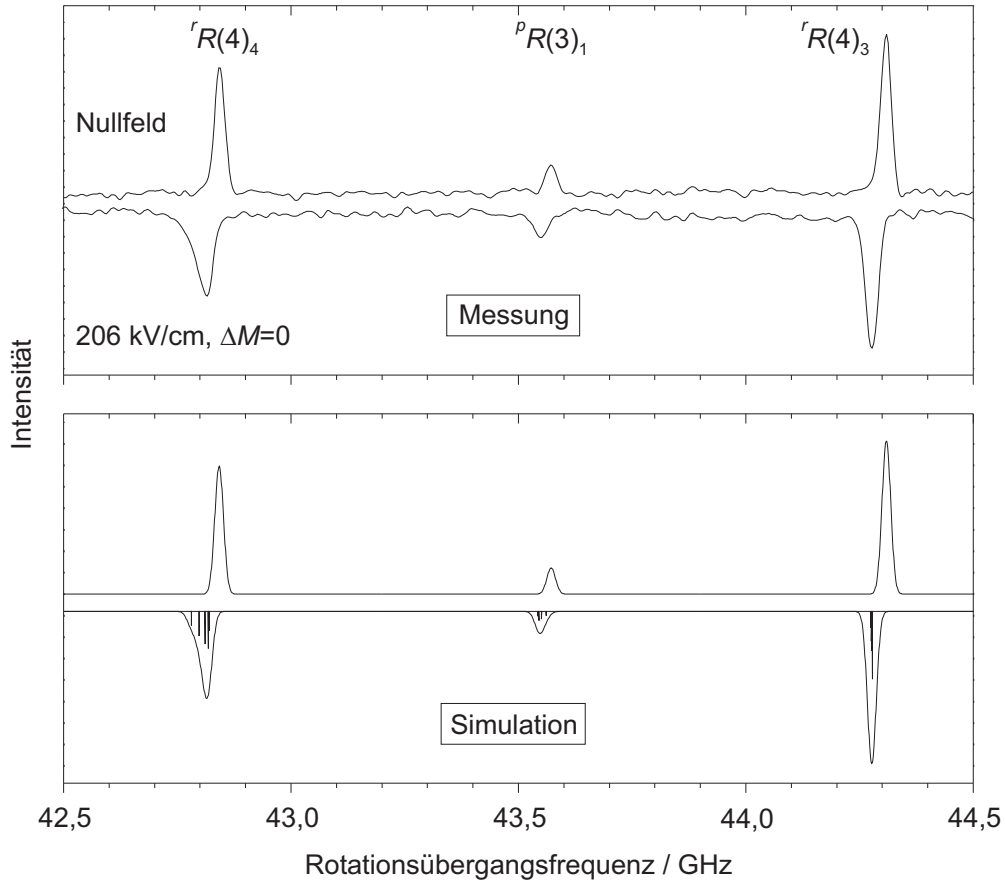


Abb. 6.30: *Oben: Messung eines Spektralbereichs des R-Zweigs im Nullfeld sowie bei 206 kV/cm unter π-Polarisation. Unten: Simulierte Spektren, basierend auf den Polarisierbarkeiten aus dem Basissatz, mit eingetragenen Starkkomponenten (0 GHz $\widehat{=}$ 38606 cm^{-1}).*

1. Erzeugung einer Tabelle aller beobachteten und identifizierten Rotationslinien mit den berechneten Übergangsfrequenzen aus den Bandenparametern nach Abschnitt 6.3

2. Erzeugung einer Tabelle berechneter Linienintensitäten mit Hilfe von ASYROT-PC für eine Temperatur T_{rot} = 25 K und für einheitliche Gewichte der unteren Rotationsniveaus

3. Korrektur der berechneten Intensitätstabelle durch Berücksichtigung der individuellen kernstatistischen Gewichte der Rotationszustände des Grundzustands gemäß Tab. 2.19

4. Zusammenfassung beider Tabellen zu einer sortierten Liste mit berechneten Übergangsfrequenzen und -intensitäten

5. Vorgabe der Polarisation (0°, 45° oder 90°), der Feldstärke und des zu simulierenden Spektralbereichs

6. Für jeden tabellierten Übergang innerhalb des angegebenen Spektralbereichs Berechnung der Linienverschiebungen der einzelnen erlaubten Starkkomponenten mit Hilfe der aus dem Basissatz gewonnenen Polarisierbarkeiten

7. Aufteilung der theoretischen Linienintensität des Übergangs auf die einzelnen Starkkomponenten gemäß Tab. 2.25

8. Erzeugung eines Spektrums und Faltung mit einem Gaußprofil der Breite der gemessenen Linienprofile

Die auf diese Weise generierten Spektrensimulationen für die drei *R*-Linien sind im unteren Teil von Abb. 6.30 gezeigt. Im Feldspektrum sind außerdem die Positionen und Intensitäten der einzelnen berechneten Starkkomponenten, die durch die Messung nicht auflösbar sind, mit eingetragen. Der Spektrenvergleich macht deutlich, dass die aus dem Basissatz gewonnenen Polarisierbarkeiten das gemessene Feldverhalten der Linien bereits gut wiedergeben und auch die berechneten Intensitäten in Übereinstimmung mit der Messung sind. Anders ausgedrückt kann für ein unter Feldeinfluss gemessenes Linienprofil die Konstellation der sich der Messung entziehenden Starkkomponenten schon relativ genau simuliert werden. Auf diesem Befund beruht die im Folgenden beschriebene Erweiterung des experimentellen Datensatzes zur verfeinerten Bestimmung der Polarisierbarkeiten.

Zunächst sind in Abb. 6.31 die Simulationen zu den drei *R*-Linien einzeln und vergrößert dargestellt. Zusätzlich sind nun die Werte der Quantenzahlen M'' eingetragen. Die Starkstrukturen der drei Übergänge repräsentieren verschiedene Situationen, auf die im Einzelnen einzugehen ist. Die Komponenten der ${}^{r}R(4)_4$-Linie laufen bereits so stark auseinander, dass sich im Profil auf der linken Flanke eine Schulter ausbildet. Dies ist genauso in der Messung zu erkennen. Bei der ${}^{p}R(3)_1$-Linie ist die Trennung der Komponenten weniger ausgeprägt, was dazu führt, dass das einhüllende Profil noch keine merkliche Verbreiterung oder Asymmetrie zeigt. Der ${}^{r}R(4)_3$-Übergang ist schließlich ein Beispiel für eine Linie, deren Starkkomponenten auch bei Feldstärken um 200 kV/cm praktisch noch keine Aufspaltung zeigen und bei der Verschiebungseffekte dominieren. Die für die Auswertung zentrale Frage lautet damit: *Lassen sich aus den im elektrischen Feld gemessenen Linienprofilen soweit Aussagen über die Positionen der darin verborgenen Starkkomponenten machen, dass diese nutzbringend mit in die Bestimmung der Polarisierbarkeiten einfließen können?*

Der Versuch, die benötigte Anzahl von Gaußfunktionen direkt an das gemessene Linienprofil anzupassen, um so die Positionen der Komponenten zu ermitteln, scheiterte an der zu geringen Anzahl von Messpunkten eines Profils und dem zu geringen Signal-Rausch-Verhältnis. Durch diese Einschränkungen war eine eindeutige Bestimmung der Gaußfunktionen nicht möglich.

Zuverlässig messbar sind allein die Linienzentren derjenigen Profile, die praktisch keine Verbreiterung oder Asymmetrie im elektrischen Feld zeigen. *Bei diesen Profilen ist es sicher, dass zumindest ihre stärksten Komponenten eine quasi einheitliche Verschiebung erfahren und durch Bestimmung des Linienzentrums ihre Übergangsfrequenzen relativ gut lokalisierbar sind.* So legt das Diagramm der ${}^{r}R(4)_3$-Linie rechts in Abb. 6.31 nahe, allen fünf Starkübergängen mit $\Delta M = 0$ das Profilzentrum als Übergangsfrequenz im Feld zuzuschreiben. Die Einhüllende der Komponenten des ${}^{p}R(3)_1$-Rotationsübergangs weist noch keine signifikante Deformierung auf, jedoch tritt hier eine gewisse Delokalisierung bezüglich des Profilzentrums ein. In diesem Fall sollte nur den Starkübergängen mit $M'' = 0$, 1 oder 2, die im mittleren Bereich des Profils liegen, die zentrale Position zugewiesen werden. Für das asymmetrische ${}^{r}R(4)_4$-Profil ist eine Beschreibung durch eine einzelne Gaußfunktion nicht mehr sinnvoll. Für die Starkkomponenten solcher Lini-

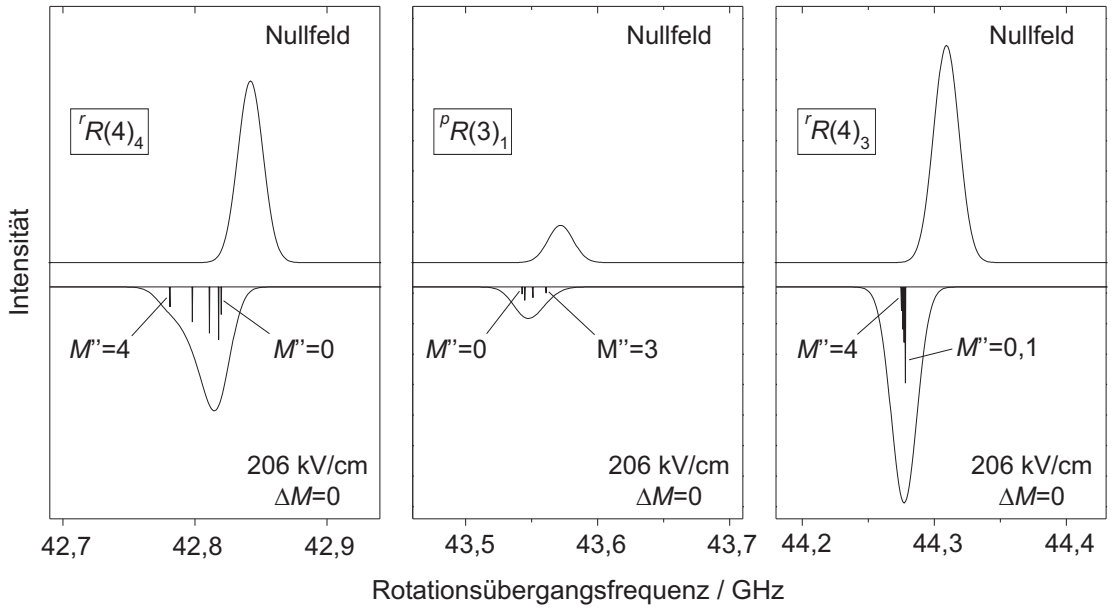


Abb. 6.31: *Detailansichten der simulierten Linienprofile aus Abb. 6.30.*

enprofile sind Zuordnungen der Übergangsfrequenzen mit größeren Unsicherheiten behaftet, so dass Messprofile dieser Art nicht mit in die Auswertung übernommen wurden.

Nach dem Beispiel der drei *R*-Linien wurde für eine Reihe gemessener Übergänge im elektrischen Feld verfahren. Zusammen mit dem Basissatz bildeten diese den erweiterten Datensatz. Mit den vorläufigen Polarisierbarkeiten wurden die Linienprofile simuliert und ausgewählten Starkkomponenten die Übergangsfrequenz des über eine Gaußfunktion ermittelten Linienzentrums zugewiesen. Alle auf diese Weise extra in die Auswertung eingegangenen, unaufgelösten Starkübergänge sind in Tab. 6.9 unter „Zusätzliche Linien“ aufgelistet.

Die neu hinzugekommenen Übergangsfrequenzen sind mit einer zusätzlichen Unsicherheit behaftet. Sie dürfen daher nicht gleichberechtigt mit den Basissatzdaten in die Polarisierbarkeitsbestimmung eingehen, sondern sind durch entsprechende Gewichtungen in ihrer Auswirkung auf den Fit abzuschwächen. Im Basissatz wurden die mittleren Abweichungen der Messpunkte von den angepassten Geraden als Fehler in den Übergangsfrequenzen angenommen. Bei den neuen Daten kommt zur Streuung um die Gerade die Unsicherheit der „Delokalisierung“ hinzu. Beide Fehlerquellen können als unkorreliert angenommen werden, so dass die Gesamtunsicherheit in der Linienposition aus der Fortpflanzung unabhängiger Fehler resultiert.

Als nächstes stellte sich die Frage nach einem Kriterium, durch das für die zusätzlichen Komponenten eine realistische Abschätzung der möglichen Abweichungen von den zugewiesenen Profilmitten ermöglicht wird. *Da die wahren Positionen der intensiven Übergänge eher im Zentrum liegen und diejenigen der schwächeren Starkkomponenten eine größere Positionsunsicherheit haben und in den Schultern oder gar außerhalb des gemessenen Profils auftreten können, bot sich ein Zugang zu den Fehlern über die relativen Intensitäten der Starkübergänge an.* Diese waren zwar nicht messbar, konnten aber wegen der Gültigkeit des quadratischen

Starkeffekts aus Tab. 2.25 entnommen werden[11].

Wichtig für das weitere Vorgehen war der experimentelle Befund, dass die gemessenen Profile der neu aufgenommenen Starkübergänge keine signifikante Veränderung bezüglich Breite und Symmetrie zeigten, woraus eine stärkere Lokalisierbarkeit der intensiveren Komponenten in der Nähe des Profilzentrums gefolgert wurde. Die idealisierte Vorstellung war an dieser Stelle, dass alle bis auf eine Komponente exakt im Zentrum übereinander fixiert sind und für letztere ein Freiheitsgrad in ihrer Position zugelassen wird. *Dieses Spiel wurde als Unsicherheit für die zugewiesene Übergangsfrequenz definiert. Es wurde begrenzt durch die Vorgabe, dass sich das resultierende Gesamtprofil sowohl in der Breite als auch in der Maximumposition nicht merklich verändert.*

Um die oben definierte Unsicherheit in der Lokalisierbarkeit einer unaufgelösten Starkkomponente quantitativ in Abhängigkeit von ihrer relativen Intensität abzuschätzen, wurden zwei Gaußprofile mit gleichen Zentren und Breiten, aber unterschiedlichen Höhen synthetisch erzeugt. Als Breitenmaß wurde die mittlere experimentelle Linienbreite von 27 MHz angesetzt. Das kleinere Profil wurde anschließend leicht verschoben und an die Summe beider Profile eine neue Gaußfunktion angepasst. Diese Prozedur wurde für unterschiedliche Verschiebungen und Höhen des kleineren Profils wiederholt. Die Positionen und Breiten der resultierenden Summenprofile reagieren sehr verschieden auf die Variationen der kleineren Linie. Es zeigte sich ein empfindlicher Einfluss auf das Linienzentrum, während die Breite über einen größeren Verschiebungsbereich nahezu konstant blieb. Die Position des Summenprofils ist daher der empfindlichere Indikator der Verschiebung der Einzelkomponente; ihre merkliche Veränderung definiert die Grenze des Verschiebungsbereichs und damit die Unsicherheit der Einzelkomponente.

Für eine quantitative Fehlerangabe wurde die zulässige Verschiebung des Summenprofils auf 1 MHz festgelegt. Dieses Maß ist zweckmäßig, da es dem typischen Fehler für das Linienzentrum in der Anpassung einer Gaußfunktion an eine einzelne gemessene Spektrallinie entspricht. Mit diesem Wert wurden für verschiedene relative Intensitäten der Einzelkomponente die maximalen Verschiebungen ermittelt, um einen funktionalen Zusammenhang zwischen Intensität und Unsicherheit herzustellen. Das Ergebnis der Berechnungen ist in Abb. 6.32 durch die eingetragenen Punkte veranschaulicht. Der empirisch gewonnene Zusammenhang kann durch Anpassung einer einfachen hyperbolischen Funktion sehr gut beschrieben werden, wie die Hyperbelkurve in der Abbildung zeigt.

Zur Prüfung der Konsistenz wurde das Grenzverhalten der Hyperbel für eine sehr kleine bzw. eine sehr große relative Intensität analysiert. Im ersten Fall zeigt die Kurve eine steil ansteigende Unsicherheit, wenn die relative Intensität weniger als etwa 15 % beträgt. Im Modellbild heißt das, dass solch eine Linie stark „delokalisiert“ ist; sie hat praktisch unabhängig von ihrer Position keinen signifikanten Einfluss mehr auf das Gesamtprofil. Die Kurve erzeugt damit für schwache Komponenten eine sinnvolle Zuordnung von Unsicherheiten. Ihr Gewicht wird automatisch drastisch verringert und ihr Einfluss auf die Anpassung der Polarisierbarkeiten entsprechend abgeschwächt. Dominierenden Komponenten im Starkspektrum einer Rotationslinie weist die Hyperbel eine kleine Unsicherheit zu, die sich dem Wert von etwa 1 MHz nähert. Hier

[11] Die gute Übereinstimmung mit den gemessenen Intensitäten zeigte sich bereits im Spektrenvergleich in Abb. 6.30.

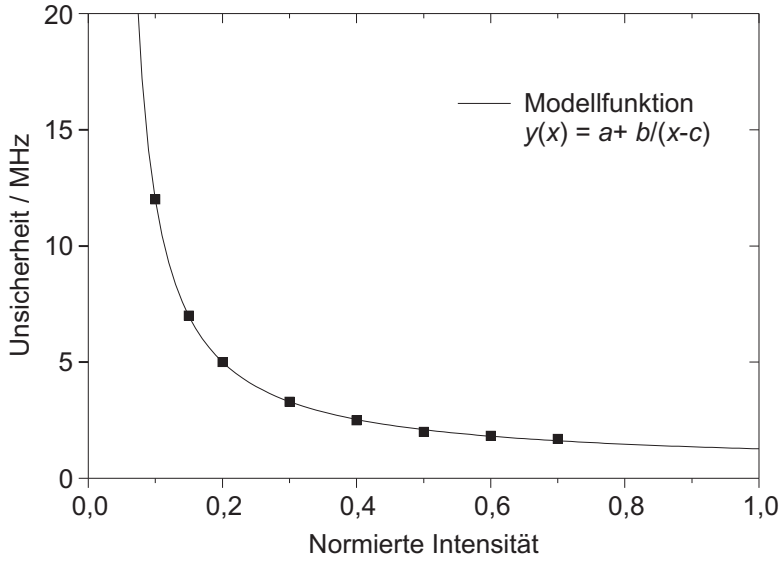


Abb. 6.32: *Unsicherheit der Übergangsfrequenz einer unaufgelösten Starkkomponente in Abhängigkeit von ihrem Intensitätsanteil am gesamten Übergang.*

äußert sich der oben erwähnte Gaußprofilfehler, der die maximal erlaubte Verschiebung des Gesamtprofils angibt. Im Modell ist solch eine starke Komponente nur schwach „delokalisiert". Schon eine geringe Verschiebung hat Auswirkung auf die Position des Summenprofils. Auch dieses Grenzverhalten wird durch die Kurve gut wiedergegeben.

Zusammenfassend konnte mit der Kurve nach Abb. 6.32 eine Funktion entwickelt werden, die es ermöglicht, auch unaufgelöste Starkkomponenten angemessen, d. h. unter Zuweisung realistischer Gewichtungen in die Auswertung zur Bestimmung der Polarisierbarkeiten mit einzubringen. Erst damit erschließt sich ein Großteil der gemessenen Feldeffekte, die im Benzolspektrum überwiegend aus geringen Linienverschiebungen und nicht aus aufgelöst messbaren Aufspaltungen bestehen, für die Nutzbarmachung in Form von Polarisierbarkeitsbestimmungen.

Es waren nun genügend Informationen vorhanden, um unter Einbeziehung der Übergänge aus den unaufgelösten Starkprofilen die Anpassung der drei Polarisierbarkeitskomponenten nochmals durchzuführen. Der Unterschied zum ersten Fit bestand darin, dass die Steigungen aus den 39 unaufgelösten Komponenten als Eingabedaten mit entsprechender Gewichtung zusätzlich in die Anpassung einflossen. Dies entspricht einer Gesamtzahl von etwa 200 gemessenen und ausgewerteten Starkspektren. Im Einzelnen wurden folgende Schritte zur endgültigen Polarisierbarkeitsbestimmung ausgeführt:

1. Geradenanpassungen an die Messpunkte aller Starkübergänge aus Tab. 6.9 mit zunächst einheitlicher Gewichtung aller Datenpunkte

2. Für jeden Übergang Bestimmung der mittleren Abweichung eines Messpunkts von der angepassten Geraden zur Weiterverwendung als Messdatenfehler σ_G

3. Für alle unaufgelösten Übergänge Abschätzung eines zusätzlichen Messfehlers σ_D aufgrund der „Delokalisierung" mittels der empirisch gewonnenen Funktion nach Abb. 6.32

4. Bildung des Gesamtmessfehlers $\sigma = \sqrt{\sigma_G^2 + \sigma_D^2}$ für alle Datenpunkte aus unaufgelösten Profilen (für die Basissatzdaten gilt $\sigma = \sigma_G$)

5. Erneute Geradenanpassung an die Messpunkte aller Starkübergänge mit individuellen Gewichtungen σ für die Daten der einzelnen Übergänge, daraus Gewinnung der Steigungen und deren Unsicherheiten[12]

6. Anpassung der drei Polarisierbarkeitskomponenten an die Geradensteigungen durch Anwendung von (6.13) mit den Unsicherheiten der Steigungen als Fitgewichte

Die Ergebnisse aus dem erweiterten Datensatz sind in der rechten Spalte von Tab. 6.10 eingetragen. Durch die hinzugekommenen Messdaten ergeben sich Änderungen in den Polarisierbarkeiten zwischen 2 und 5 % mit deutlich geringeren Fitfehlern. Der Basissatz ist Teilmenge des erweiterten Datensatzes, und somit sollte eine gewisse Überlappung der Wertebereiche auftreten. Wie die Tabelle zeigt, erfüllen die Daten diese Konsistenzforderung.

Ein weitere Konsistenzprüfung besteht in der Residuenanalyse der Anpassung. Die verbleibende mittlere Abweichung einer aus den justierten Polarisierbarkeiten berechneten Steigung beträgt 1,53 MHz/(100 kV/cm)^2. Dieser Wert ist in akzeptabler Übereinstimmung mit dem mittleren Fehler der eingehenden, experimentell gewonnenen Steigungen von 1,37 MHz/(100 kV/cm)^2. Das Resultat belegt, dass die Abschätzungen der individuellen Gewichte realistisch sind und das Modell den experimentellen Befund hinreichend gut beschreibt.

Eine andere statistisch wichtige Größe ist der vom Fit zu minimierende Parameter χ^2 (siehe Abschnitt 6.3.5). Wie bereits erwähnt, nimmt diese Größe unter optimalen Bedingungen als Wert die Anzahl der Eingangsdaten für die Anpassung an. Im vorliegenden Fall gingen insgesamt 44 Steigungen in die Auswertung ein, mit denen der Fit eine Minimierung des Parameters auf $\chi^2 = 77$ erreichte. Die Übereinstimmung ist noch akzeptabel, zeigt aber eine gewisse *Unterschätzung* der angesetzten experimentellen Fehler an.

Die Auswertung der Feldspektren war damit abgeschlossen. Aus 16 Rotationslinien mit insgesamt 44 Starkübergängen mit $J = 0 - 10$ konnten drei Polarisierbarkeitskomponenten mit Unsicherheiten zwischen 0,7 und 2,9 % bestimmt werden. Die *Richtigkeit* der drei Werte ist jedoch an den Fehler in der Kenntnis der vierten, übernommenen Komponente α''_{aa} gekoppelt. Die statistischen Daten zur Anpassung zeigen eine gute Konsistenz zwischen Messwerten, Messfehlern und verwendetem Modell. Daher sollten die ermittelten Polarisierbarkeiten den Starkeffekt in der gesamten 6_0^1-Bande zuverlässig beschreiben. Unter dieser Annahme wurden weitere Untersuchungen durchgeführt, die nachfolgend beschrieben werden.

[12] Die zweite Geradenanpassung liefert keine neuen Steigungen, da alle Messpunkte zu einem Übergang nach wie vor ein einheitliches Gewicht haben. Dagegen sind die Unsicherheiten in den Steigungen für die unaufgelösten Komponenten jetzt größer.

6.4.4 Anwendungen der Polarisierbarkeiten

(a) Detektion weiterer Komponenten für die Anpassung

In der Liste der zusätzlichen Linien in Tab. 6.9 tritt der $^rR(1)_1$-Übergang auf, der unter σ-polarisierter Laserstrahlung aufgenommen wurde. Die drei Komponenten dieser Linie waren ursprünglich mit einer anderen Zuordnung in die Auswertung eingegangen. Erst der Vergleich der Simulation aus den justierten Polarisierbarkeitskomponenten mit den Messungen offenbarte die Möglichkeit einer genaueren Zuordnung der einzelnen Starkkomponenten. Abbildung 6.33 zeigt die Messprofile der $^rR(1)_1$-Linie im Nullfeld sowie für zwei hohe Feldstärken.

Anfänglich wurde allen drei Starkkomponenten die gemessene Übergangsfrequenz der Profilmitte zugewiesen. Mit Justierung der Polarisierbarkeiten ergaben sich berechnete Verschiebungen von -13,9, -4,8 und -6,3 MHz/(100 kV/cm)^2. Damit und mit den theoretischen Intensitätsverhältnissen von 1:3:6 konnte eine neue Interpretation der Feldmessungen in Abb. 6.33 erfolgen. Die eingetragenen Pfeile, die die berechneten Positionen der schwächsten und am stärksten verschobenen Komponente $0 \leftarrow 1$ markieren, zeigen, dass dieser Übergang bei 226 kV/cm eine

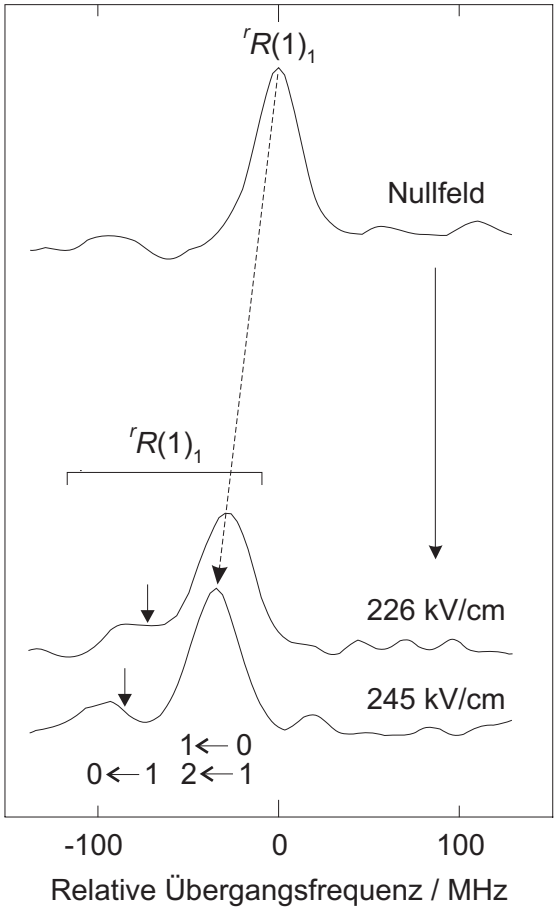


Abb. 6.33: *Messung der Aufspaltung des $^rR(1)_1$-Übergangs mit σ-polarisierter Laserstrahlung. Die vertikalen Spektrenabstände korrespondieren mit dem Quadrat der Feldstärken, die beiden kleinen Pfeile markieren die berechneten Positionen der schwachen $0 \leftarrow 1$-Starkkomponente.*

Schulter im Linienprofil ausbildet und bei der höchsten erzeugten Feldstärke von 245 kV/cm vollständig separiert von den beiden anderen, noch nahezu übereinander liegenden Komponenten, erscheint.

Die Komponente $0 \leftarrow 1$ der ${}^{r}R(1)_1$-Linie konnte nach der Identifizierung als spektral komplett aufgelöster Starkübergang und als eigenständige Messung mit vollem Gewicht analog zu den Übergängen im Basissatz in die Eingabedaten zur Anpassung der Polarisierbarkeiten integriert werden. In der vorangegangenen Auswertung des erweiterten Datensatzes ist dieser Sachverhalt bereits inbegriffen. Mit Berücksichtigung der Komponente im Fit liegen die berechneten Verschiebungen noch um einige MHz weiter in Richtung kleinerer Übergangsfrequenzen, woraus eine noch bessere Übereinstimmung mit den Messungen resultiert.

Es sei erwähnt, dass der hier vorgestellte Fall die einzige Beobachtung einer vollständigen Aufspaltung von allen Feldmessungen an Benzol repräsentiert. Zur Detektierung war mit 245 kV/cm die höchste überhaupt erreichbare Feldstärke erforderlich.

(b) Verifizierung der ermittelten Polarisierbarkeiten

Weiter oben wurde die Gültigkeit der angepassten Polarisierbarkeiten für die gesamte Bande angenommen. Zur Überprüfung dieser Hypothese wurde ein unter π-Polarisation gemessener Spektralbereich des *Q*-Zweigs bei 151 kV/cm mit einer entsprechenden Spektrensimulation verglichen. In Abb. 6.34 sind beide Spektren in der oberen Hälfte dargestellt, der untere Teil enthält zur Beurteilung der Gesamtverschiebungen den berechneten Nullfeldabschnitt. In der Feldsimulation sind zusätzlich die einzelnen Starkkomponenten eingetragen Die Simulation des Feldspektrums erfolgte wie weiter oben beschrieben, mit dem einzigen Unterschied, dass hier statt der vorläufigen die endgültigen Polarisierbarkeiten angewendet wurden.

Die Gegenüberstellung zeigt eine gute Übereinstimmung zwischen Messung und Simulation, die auch für höhere *J*-Werte noch Bestand hat. Hierdurch wurde die Annahme der Gültigkeit der ermittelten Polarisierbarkeiten für die gesamte Bande bestätigt. Die Darstellung ist darüber hinaus ein gutes Beispiel zur Demonstration der individuellen Starkstrukturen der Rotationslinien und unterstreicht nachträglich die Notwendigkeit der durchgeführten Auswertung.

(c) Lokale Störung im Feldspektrum

Im Verlauf der Starkeffektmessungen an der ${}^{p}P(2)_1$-Linie unter π-Polarisation zeigte sich im untersuchten Spektralbereich eine unerwartete Aufspaltung einer $Q(10)$-Linie. Daraufhin wurde eine gesonderte Messreihe für diese Linie aufgenommen. In Abb. 6.35 ist der gemessene Spektralbereich für die verschiedenen Feldstärken zwischen 0 und 162 kV/cm wiedergegeben, wobei die feldfreie Referenzlinie jeweils am Ende eines Scans registriert wurde. Die Darstellung beinhaltet außerdem eine Simulation für die höchste Feldstärke mit den einzelnen Starkkomponenten.

Die ${}^{p}Q(10)_2$-Linie spaltet bei Feldstärken um 150 kV/cm in zwei gleich intensive Profile auf, im Gegensatz zum berechneten Verhalten, nach dem alle stärkeren Komponenten noch so nahe zusammenliegen, dass das einhüllende Profil quasi dem des Nullfeldes entspricht. Auffällig ist

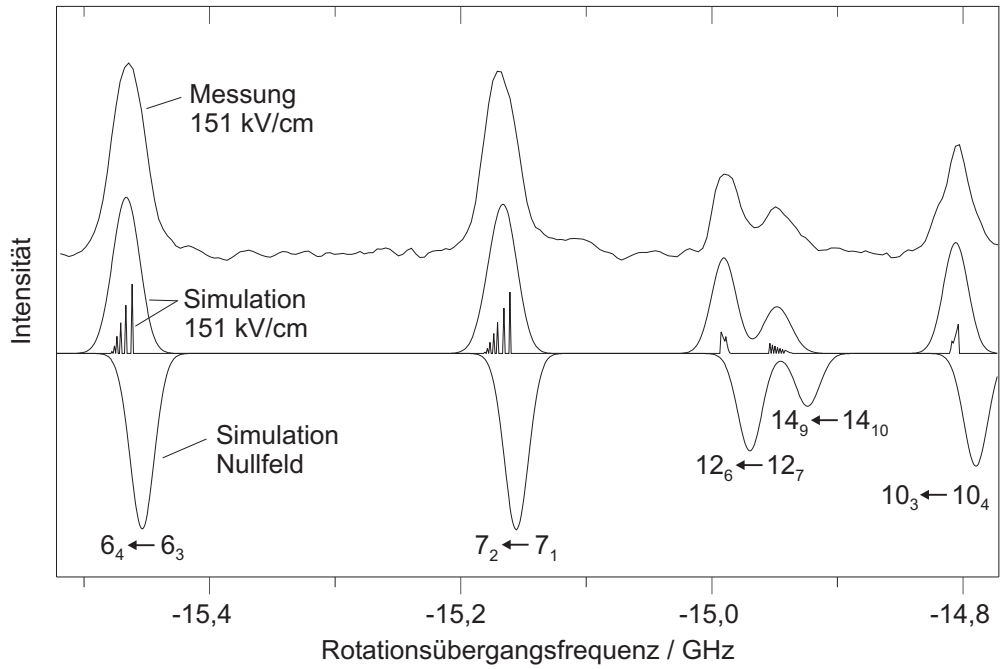


Abb. 6.34: *Vergleich eines gemessenen Spektralbereichs mit einer Simulation für π-Polarisation, basierend auf den endgültigen Werten der Polarisierbarkeiten. Oben: Spektren für 151 kV/cm mit unterliegender ΔM-Struktur; unten: Simuliertes Nullfeldspektrum (0 GHz $\widehat{=}$ 38606 cm^{-1}).*

auch, dass die theoretische Linienposition sehr genau in der Mitte der gemessenen Aufspaltung liegt und dadurch die Intensitätsschwerpunkte übereinstimmen.

Ohne elektrisches Feld zeigt die ${}^pQ(10)_2$-Linie keine Anomalie, weder in der Übergangsfrequenz noch in der Intensität. Beide Größen stimmen gut mit den Berechnungen überein. Auch tritt im simulierten Feldspektrum zumindest bis $J = 35$ kein anderer Übergang in unmittelbarer Nähe auf. Zur weiteren Analyse wurde an die beiden aufspaltenden Teilprofile jeweils eine Gaußfunktion angepasst. Die Positionen der Maxima sind in Abb. 6.36 über der quadrierten Feldstärke aufgetragen, zusammen mit Ausgleichsgeraden zu beiden Messreihen. Als dritte Gerade ist die nach den angepassten Polarisierbarkeiten erwartete Linienverschiebung mit dargestellt.

Die Auftragung der Verschiebungen beider Profile brachte einen neuen Befund hervor. Während beide einen quadratischen Starkeffekt zeigen, scheint nur das linke Profil der Position der feldfreien Linie zu entstammen. Die Messpunkte der rechten Komponente laufen dagegen für kleinere Felder auf eine um etwa 10 MHz größere Übergangsfrequenz im Nullfeld zu.

Die Ursache der Anomalie ist nicht bekannt. Der Befund lässt eine feldinduzierte Störung des oberen Zustands der ${}^pQ(10)_2$-Linie durch ein oder mehrere Rotationsniveaus eines anderen vibronischen Zustands vermuten. Durch diese Wechselwirkung kommt es zu einer Abstoßung zwischen den Starkkomponenten des oberen 10_1-Niveaus und denjenigen des unbekannten Störpartners. Die Intensitäten beider Linien sind schon bei kleiner Feldstärke von ähnlicher Größe, was auf eine vollständige Vermischung der beiden koppelnden Zustände hindeutet.

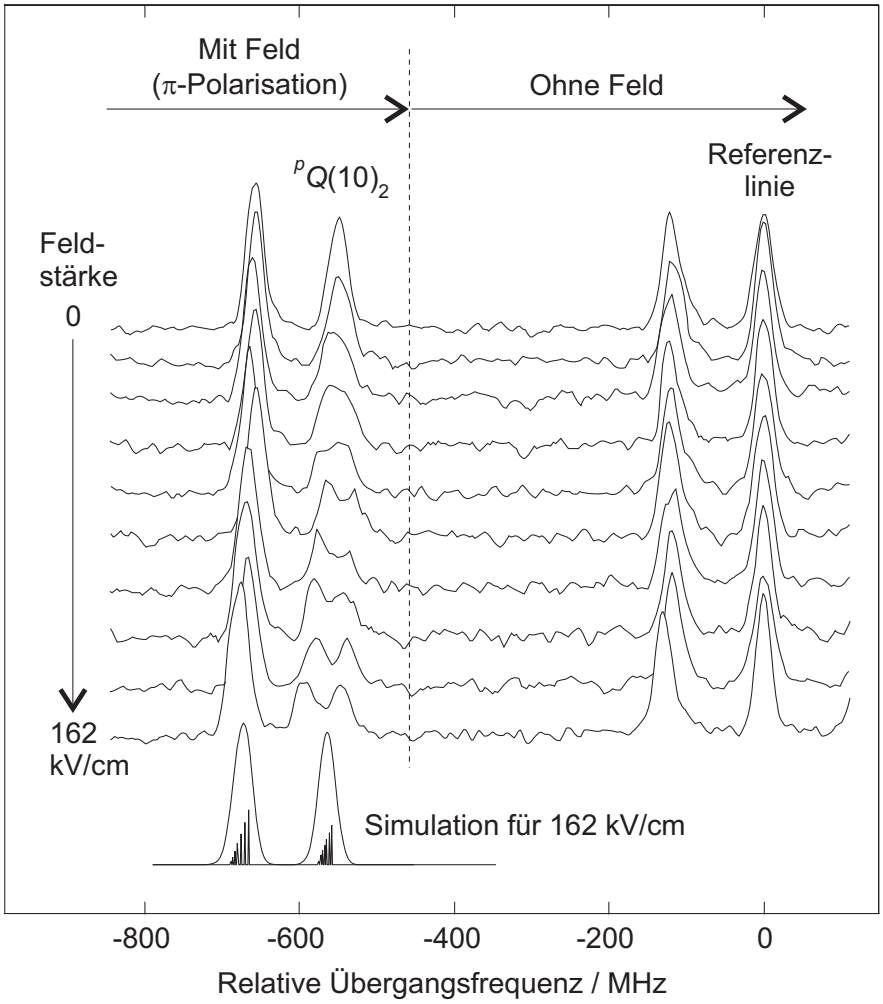


Abb. 6.35: *Störung im Starkspektrum: Die Serie zeigt den gemessenen Starkeffekt am $^pQ(10)_2$-Übergang sowie ein simuliertes Spektrum bei der höchsten Feldstärke von 162 kV/cm.*

6.4.5 Diskussion

(a) Abschätzung potenzieller Messfehler

Die Anpassung der drei Polarisierbarkeitskomponenten durch den Fitalgorithmus erfolgte mit einer Präzision im Bereich von 1 - 3 %. Die Einzelfehler wurden aus der Kovarianzmatrix gewonnen und beinhalten nicht die gegenseitigen Korrelationen der Parameter. Im Zuge der Bestimmung der Bandenparameter in Abschnitt 6.3 wurde durch Monte-Carlo-Simulationen gezeigt, dass die Berücksichtigung der Korrelationen zu mehrfach größeren Fitfehlern führt. Da die Polarisierbarkeitskomponenten nach Tab. 6.10 untereinander bis zu 89 % korreliert sind, ist auch hier von merklich höheren „wahren“ Fitfehlern auszugehen.

Der Einfluss der Unsicherheit im Wert für den Freien Spektralbereich des FPI wurde bereits in Abschnitt 6.3.8 (a) diskutiert. Da der Gesamtfehler deutlich unterhalb von 1 % liegt, kann seine Auswirkung auf die Werte für die Polarisierbarkeiten vernachlässigt werden.

Neben dem FSR geht als weitere elementare experimentelle Größe die elektrische Feldstärke

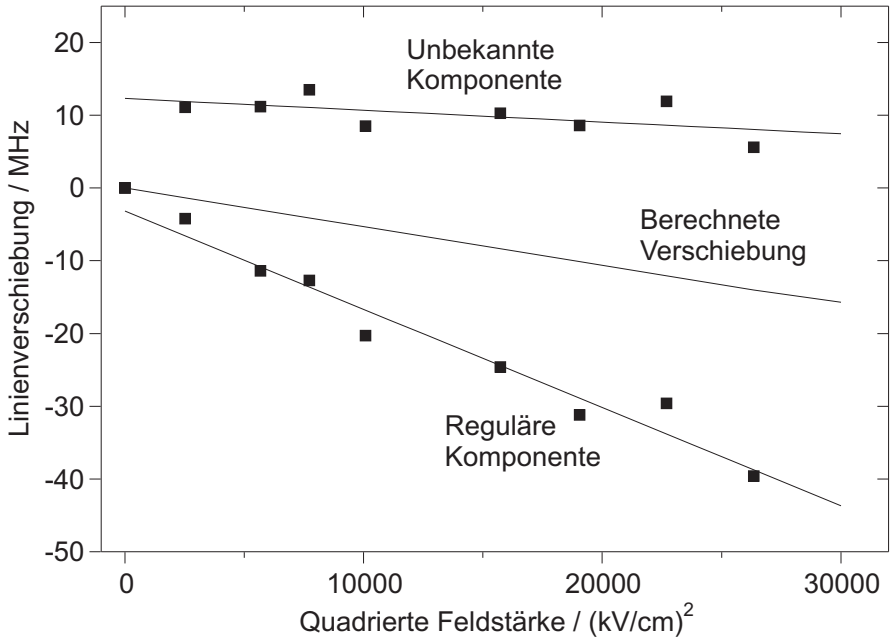


Abb. 6.36: *Abhängigkeit der Positionen der an die beiden aufspaltenden Komponenten der ${}^pQ(10)_2$-Linie angepassten Gauß-Profile von der quadrierten Feldstärke. Zusätzlich eingetragen sind die beiden Ausgleichsgeraden an die Komponenten sowie eine Gerade, die der berechneten Linienverschiebung entspricht.*

in die Bestimmung der Polarisierbarkeiten ein. Sie folgt aus der eingestellten Spannung und dem gemessenen Plattenabstand der Starkelektroden unter Annahme eines homogenen Feldes. Für die eingestellte Spannung kann eine Genauigkeit von weit unter 1 % angenommen werden. Die Feldinhomogenität wird aufgrund der Plattengeometrie und dem zentralen sowie vergleichsweise kleinen Wechselwirkungsbereich zwischen Molekül- und Laserstrahl ebenfalls zu deutlich unter 1 % abgeschätzt. Als entscheidende Größe ist der Plattenabstand anzusehen, der über Eichmessungen an NO_2 auf etwa 1 % genau messbar war. Wegen der quadratischen Abhängigkeit im Starkeffekt ergibt sich eine Unsicherheit von 2 % für den Abstand und damit auch für das Feldstärkequadrat. Dieser Fehler wirkt sich auf die Bestimmung der Steigungen der einzelnen Starkübergänge aus. Anhand von Abb. 6.29 lässt sich eine Beurteilung des Effektes vornehmen. Die 2 %-Unsicherheit in E^2 ist klein gegen die relative Streuung der gemessenen Linienverschiebungen, so dass der Einfluss der Unsicherheit im Plattenabstand die Fitfehler nicht vergrößert.

(b) Vergleich mit Literaturdaten

In der Literatur existieren Messungen und Rechnungen zu den Polarisierbarkeiten im Grundzustand ${}^1A_{1g}$. Zum angeregten ${}^1B_{2u}$-System ist dagegen bis auf eine Abschätzung von $\Delta\alpha_{aa}$ keine experimentelle Bestimmung bekannt. Dafür liegen mehrere theoretische Arbeiten vor, in denen Polarisierbarkeiten des angeregten Zustands berechnet wurden. Eine Zusammenstellung von Literaturdaten, zusammen mit den Messergebnissen dieser Arbeit, gibt Tab. 6.11.

Die ermittelten Polarisierbarkeiten im Grundzustand können mit Daten aus mehreren experimentellen Arbeiten verglichen werden. Diese basieren, wie in Abschnitt 6.1.3 beschrieben, auf

	Grundzustand (S_0,$^1A_{1g}$)				Angeregter Zustand (S_1,$^1B_{2u}$)				Referenz
	α_{aa}	α_{cc}	γ^a	$\overline{\alpha}^b$	$\Delta\alpha_{aa}$	$\Delta\alpha_{cc}$	$\Delta\gamma$	$\Delta\overline{\alpha}$	
Exp.	79,2[c]	47,7	31,5	68,7	1,7	15,3	-13,6	6,2	Diese Arbeit[d]
	83,1	42,9	40,2	69,7					[140]
	75,2	50,2	25,0	66,9					[141]
	74,9	50,6	24,3	66,8					[142]
					12.1[e]				[134]
	83,5	43,1	40,4	70,1					[133]
	79,2	44,1	35,1	67,5					[131]
Theorie	52,8				3,4				[143]
	40,4				-5,1				[143]
	72,2	11,3	60,9	51,9	11,7	6,1	5,6	9,8	[134]
	76,0	41,3	34,7	64,4					[144]
	76,9	41,4	35,5	65,1					[145]
	80,0	45,5	34,5	68,5					[146]
	82,8	43,8	39,0	69,8					[147]
	75,6	37,0	38,6	62,7	16,6	16,6	0	16,6	[148]
	71,2	36,0	35,2	59,5	-1,4	5,0	-6,4	0,7	[148]
	71,1	37,6	33,5	59,9	-1,7	-2,6	0,9	-2,0	[148]
	78,3	43,7	34,6	66,8	14,3	13,2	0,9	13,9	[148]

Tab. 6.11: *Vergleich der ermittelten Polarisierbarkeiten von Benzol mit Angaben aus der Literatur.*

[a] $\gamma = \alpha_{aa} - \alpha_{cc}$
[b] $\overline{\alpha} = (2\alpha_{aa} + \alpha_{cc})/3$
[c] Wert aus [131] übernommen
[d] Erweiterter Datensatz
[e] Mit der Einschränkung $\Delta\alpha_{cc} = 0$

anderen Techniken und physikalischen Effekten. Ein wichtiger Unterschied zur vorliegenden Untersuchung besteht im Einfluss der Umgebung durch lokale Felder auf die Messung. So lagen die untersuchten Proben in Flüssigkeiten gelöst oder gasförmig in Zellen vor, während die Moleküle im Düsenstrahl isoliert von der Umgebung sind. Einen anderen, generellen Unterschied macht die Abhängigkeit von der Wellenlänge der eingesetzten Strahlungsquelle aus. Die in dieser Arbeit angewendete Laser-Stark-Spektroskopie liefert direkt *statische* Polarisierbarkeiten, wogegen bei den anderen Techniken erst durch eine Extrapolation der Messwerte verschiedener Wellenlängen zur Frequenz Null eine Abschätzung des statischen Wertes möglich wird (siehe z. B. [131]).

Ein weiterer Aspekt ist die Zusammensetzung der Polarisierbarkeiten aus elektronischen und vibratorischen Anteilen. Je nach Art der Messung kann der Schwingungsanteil mitgemessen werden. In [131] wird dieses Thema ausführlicher diskutiert. Polarisierbarkeiten, die wie in dieser Arbeit aus Starkeffektmessungen ermittelt werden, beinhalten die Schwingungsanteile. In [149] wurde als Beitrag der Schwingung zur gesamten Polarisierbarkeit ein Wert von 1,94 a.u. gemessen.

Generell liegen nur wenige Informationen zu den Fehlern der Literaturwerte vor. In [142] wird eine Unsicherheit von bis zu 10 % für die dort ermittelten Daten angeführt. Es ist davon auszugehen, dass die gemessenen Literaturwerte in der Tabelle allgemein mit einem Gesamtfeh-

ler von wenigstens 5 % behaftet sind.

Die *mittlere Polarisierbarkeit* $\overline{\alpha}$ beschreibt den Mittelwert der drei Diagonalelemente des Polarisierbarkeitstensors: $\overline{\alpha} = 1/3\,(\alpha_{aa} + \alpha_{bb} + \alpha_{cc})$, wobei für Benzol $\overline{\alpha} = 1/3\,(2\alpha_{aa} + \alpha_{cc})$ gilt. In der Literatur wird für den Grundzustand eine sehr einheitliche mittlere Polarisierbarkeit mit einer Variation von 2 % angegeben. Diese Größe wird meist aus Brechungsindexmessungen abgeleitet und liegt für eine Vielzahl von Molekülen tabellarisch vor. Die 2 %-Streuung in den Werten korrespondiert mit der Messgenauigkeit der Methode. Der in dieser Arbeit ermittelte Wert für $\overline{\alpha}''$ beruht überwiegend auf der Übernahme von α''_{aa} aus [131]. Der dazu angepasste Wert für α''_{cc} ergibt eine mittlere Polarisierbarkeit, die gut mit dem Mittelwert von 68,2 a.u. der fünf Literaturdaten übereinstimmt.

Die *Anisotropie der Polarisierbarkeit* γ ist eine weitere aus den Diagonalelementen des Tensors abgeleitete charakteristische Größe zur Beschreibung der Polarisierbarkeiten insbesondere eines planaren Moleküls. Sie ist definiert durch $\gamma = 1/2\,(\alpha_{aa} + \alpha_{bb}) - \alpha_{cc}$, mit der *c*-Achse als Normale der Molekülebene. Für Benzol gilt hier $\gamma = \alpha_{aa} - \alpha_{cc}$. In Depolarisationsmessungen wird die Anisotropie experimentell bestimmt; aus ihr folgen mit Hilfe der mittleren Polarisierbarkeit die Werte für die einzelnen Komponenten. Als Differenzgröße ist die Anisotropie invariant gegenüber einer additiven Konstante in den drei Polarisierbarkeitskomponenten. Im Gegensatz zur mittleren Polarisierbarkeit tritt für die Anisotropie im Grundzustand eine große Streuung in den Literaturwerten auf. Die Bestimmbarkeit der Anisotropie scheint damit empfindlich von der Messmethode abzuhängen. Der Mittelwert der fünf in der Literatur gemessenen Anisotropien beträgt 33 a.u. und liegt damit in der Nähe des in dieser Arbeit bestimmten Wertes.

Die theoretischen Ergebnisse zu den Polarisierbarkeiten im Grundzustand liegen für $\overline{\alpha}''$ im Mittel bei 63(6) a.u. und damit um 7 % unterhalb der gemessenen Werte. Für die Anisotropie ergibt sich ein Mittelwert von 36(2), wenn das stark abweichende Resultat aus [134] ausgenommen wird. Dieser Wert liegt etwas oberhalb der Messergebnisse.

Für die Polarisierbarkeiten des elektronisch angeregten Zustands sind praktisch keine experimentellen Vergleichsdaten bekannt. Sie wurden mit dieser Arbeit erstmals für beide Komponenten gemessen. Es existiert lediglich eine Abschätzung der Polarisierbarkeitsänderung $\Delta\alpha_{aa}$ in der Ringebene [134], basierend auf der einschränkenden Annahme einer unveränderten Polarisierbarkeit senkrecht dazu ($\Delta\alpha_{cc} = 0$). Nach der vorliegenden Untersuchung ist die Änderung in der Ringebene mit +1,7 a. u. sehr gering. *Danach bleibt die Beweglichkeit der Ladungen in der Molekülebene von Benzol durch die elektronische Anregung praktisch unbeeinflusst. Im Gegensatz dazu wurde mit +15,3 a.u. bzw. +32 % eine sehr starke Zunahme der Polarisierbarkeit senkrecht zur Ringebene gemessen, die auf eine entsprechend höherere Ladungsträgerbeweglichkeit in dieser Richtung in S_1 hinweist.* Beide Änderungen zusammen resultieren in einer Zunahme der mittleren Polarisierbarkeit von 9 % und in einer Abnahme der Anisotropie von 43 %.

Die Resultate der theoretischen Arbeiten zu den angeregten Polarisierbarkeiten sind sehr uneinheitlich und damit offensichtlich stark von den verwendeten Basisfunktionen abhängig. Für die Werte von $\Delta\alpha_{aa}$ und $\Delta\alpha_{cc}$ können zwei Bereiche unterschieden werden, von denen einer in Übereinstimmung mit den Polarisierbarkeitsänderungen aus der vorliegenden Arbeit ist. Die Messungen können damit einen Hinweis auf die Richtigkeit der Basisfunktionen geben.

(c) Vergleich mit Polarisierbarkeiten von Polyacenen

Die gemessenen Polarisierbarkeitsdaten für Benzol boten sich für einen Vergleich mit experimentellen Ergebnissen an anderen Polyacenen an. Dazu sind in Tab. 6.12 Polarisierbarkeiten der Grund- und elektronisch angeregten Zustände der ersten fünf Polyacene zusammengestellt. Die Daten für Naphthalin wurden wie Benzol mit Hilfe der Laser-Stark-Spektroskopie an isolierten Molekülen gewonnen. Für Anthracen, Tetracen und Pentacen erfolgten die Messungen in der Matrix bzw. in kristallinem Zustand, so dass Einflüsse lokaler Felder auftreten. Trotzdem sollten Trendaussagen aus den Daten abgeleitet werden können.

Spezies	Grundzustand (S_0) / a.u.				Angeregter Zustand (S_1) / a.u.				Referenz
	α_{aa}	α_{bb}	α_{cc}	$\overline{\alpha}$	$\Delta\alpha_{aa}$	$\Delta\alpha_{bb}$	$\Delta\alpha_{cc}$	$\Delta\overline{\alpha}$	
Benzol	79	79	48	69	2	2	15	6	Diese Arbeit
Naphthalin	162	119	71	117	25	1	6	11	[57]
Anthracen	238	173	103	171		54		113	[142], [134]
Tetracen					439	155	-54	180	[135]
Pentacen					587	425	-128	295	[51]

Tab. 6.12: *Vergleich gemessener Polarisierbarkeiten der ersten fünf Polyacene.*

Die Grundzustandswerte der Tabelle zeigen eine starke Korrelation mit der Anzahl der Ringe. In Richtung der Längsachse (*a*) liefert jeder Ring einen additiven Beitrag von der Größe der Polarisierbarkeit von Benzol. Entlang der beiden anderen Richtungen (*b*) und (*c*) ist es dagegen nur die Hälfte der jeweiligen Polarisierbarkeit von Benzol, die additiv eingeht.

Die Entwicklung der Polarisierbarkeiten im elektronisch angeregten Zustand unterscheidet sich stark von der im Grundzustand. In der Molekülebene tritt eine deutlich überlineare *Zunahme* der Polarisierbarkeiten mit der Ringanzahl auf, senkrecht dazu ist dagegen mit wachsender Molekülgröße eine überlineare *Abnahme* zu beobachten. Die ausgeprägte Nichtlinearität führt dazu, dass der Übergang von vier zu fünf Ringen die S_1-Polarisierbarkeiten weitaus stärker verändert als der Übergang von einem Einfach- zu einem Doppelringsystem.

Für Pentacen existieren neben den Kristalldaten auch Messwerte aus Starkeffektuntersuchungen an isolierten Molekülen mittels hochauflösender Laserspektroskopie [136]. Die Ergebnisse liegen um eine Größenordnung über den Kristallwerten – eine Polarisierbarkeitsänderung, die in dieser Größe für unpolare organische Moleküle bisher nicht beobachtet wurde. Als mögliche Ursache werden dominierende S_1-Polarisierbarkeitsanteile durch niederenergetische Schwingungsmoden diskutiert, die in den Kristallmessungen nicht auftreten.

Nach obigem Befund kann der Einfluss der Messmethode bei der Interpretation der Daten aus Tab. 6.12 eine wichtige Rolle spielen. Weitere Untersuchungen werden erforderlich sein, um zu einer genaueren Analyse der Abhängigkeit der Polarisierbarkeiten von der Ringanzahl für die führenden Polyacene zu kommen. Mit Blick auf die Pentacenergebnisse werden dabei insbesondere Messungen an isolierten Anthracen- und Tetracenmolekülen von Interesse sein.

6.4.6 Zusammenfassung

Die Untersuchungen am fundamentalen organischen Molekül Benzol mittels hochauflösender UV-Laser-Stark-Spektroskopie lassen sich in drei anschließende Komplexe aufteilen: die Entwicklung des UV-Ringresonators, die Messung und Analyse des 6_0^1-Rotationsspektrums sowie die Messung der Polarisierbarkeiten in dieser Bande.

Zur hochauflösenden spektroskopischen Untersuchung von Benzol im elektronisch angeregten Zustand wurde ein externer Ringresonator mit Verdopplerkristall für cw-Laserstrahlung im Bereich von 520 nm entwickelt. Nach Einstellung von Pump- und Farbstofflaser auf die 520-nm-Grundwelle konnte mit dem Resonator effiziente und durchstimmbare cw-Laserstrahlung bei 260 nm zur Anregung der 6_0^1-Bande im untersten elektronischen Singulettsystem $S_1(^1B_{2u}) \leftarrow S_0(^1A_{1g})$ erzeugt werden. Für die Messungen am Bandenspektrum stand damit eine spektrale Auflösung von $\nu/\Delta\nu \approx 5 \cdot 10^8$ zur Verfügung.

An der 6_0^1-Bande wurde eine detaillierte Analyse der Rotationsstruktur vorgenommen. Das Gesamtspektrum erstreckt sich bei einer Rotationstemperatur von 25 K über mehr als 300 GHz und wurde in 36 überlappenden Einzelspektren mit einer Frequenzschrittweite von 6 MHz aufgenommen. Insgesamt konnten über 870 Rotationslinien mit einer mittleren Linienbreite von 27 MHz vollständig aufgelöst registriert und identifiziert werden. Unter Berücksichtigung aller relevanten Einflüsse wurden für sämtliche Linien relative Übergangsfrequenzen bestimmt und individuelle Abschätzungen ihrer Messunsicherheiten vorgenommen. Die Frequenzen wurden als Messwerte an einen least-squares-Fit übergeben, die Fehler dienten zur Gewichtung dieser Daten. Der Fit passte auf der Basis des Modells des symmetrischen Rotators mit Zentrifugalaufweitung und Schwingungsdrehimpuls die darin enthaltenen Bandenparameter an die experimentellen Daten an. Es wurde eine mittlere Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Übergangsfrequenzen von 3 MHz erreicht. Zur realistischen Abschätzung der Fitfehler für korrelierte Parameter wurden Monte-Carlo-Simulationen durchgeführt, eine Verifizierung der Grundzustandsparameter erfolgte mittels Anpassung von Kombinationsdifferenzen. Von den 13 justierten Bandenparametern konnten fünf Konstanten des angeregten Zustands erstmalig gemessen werden. Für die restlichen Parameter wurde die Genauigkeit der bisherigen Daten verbessert. Aus den Ergebnissen resultierten genauere Abschätzungen für die Änderung des Trägheitsdefekts und die Gültigkeit des „symmetric-top“-Charakters im angeregten Zustand.

In Erweiterung der Bandenanalyse wurden Starkeffektuntersuchungen am Rotationsspektrum zur erstmaligen Messung der Polarisierbarkeiten in einem elektronisch angeregten Zustand von Benzol durchgeführt. Bei Feldstärken bis zu 245 kV/cm konnten Starkverschiebungen in der Größenordnung der Linienbreiten gemessen werden, während die Aufspaltungen zu gering waren, um eine Trennung in einzelne Starkübergänge zu beobachten. Daher wurde zunächst ein Basissatz von fünf ausgewählten Linien, die bei geeigneter Laserpolarisation nicht aufspalten, ausgewählt und ihre Verschiebungen für verschiedene Feldstärken gemessen. Alle Linien zeigten einen quadratischen Starkeffekt, so dass die feldinduzierten Niveauenergien durch Störungsrechnung beschreibbar waren und eine vorläufige Polarisierbarkeitsbestimmung durch einen least-squares-Fit erfolgen konnte. Zur Verbesserung dieser Werte wurde ein Auswertungsverfahren entwickelt, das die gemessenen spektralen Informationen von Linien mit mehreren Starkkomponenten ebenfalls nutzt, auch wenn die einzelnen Komponenten unaufgelöst sind. Auf diese Weise konnten 39 zusätzliche Starkkomponenten in die Anpassung aufgenommen werden, womit sich

die Qualität der ermittelten Polarisierbarkeiten deutlich verbesserte. Das Ergebnis zeigt, dass infolge der elektronischen Anregung die Polarisierbarkeit in der Ringebene quasi gleich bleibt, während sie senkrecht dazu um über 30 % zunimmt. Ein mit diesen Daten simuliertes Teilspektrum der Bande lieferte eine gute Übereinstimmung mit dem gemessenen Starkspektrum. Von allen insgesamt im Feld gemessenen Linien konnte nur in einem Fall eine markante Abweichung von der Rechnung festgestellt werden, die sich durch eine nähere Analyse als lokale Störung im Starkspektrum herausstellte.

Kapitel 7

Pyrazin

Das aromatische und zentrosymmetrische Molekül Pyrazin ($C_4H_4N_2$) gehört zur Gruppe der Azine, die aus dem Stamm-Molekül Benzol durch Stickstoffsubstitution von Kohlenstoffatomen hervorgehen. Sie spielen eine bedeutende Rolle in der Erforschung von elektronischen Anregungs- und Relaxationsprozessen in polyatomaren Molekülen. Die Ursache hierfür liegt in der besonderen Struktur der angeregten elektronischen Zustände, die zu verschiedenen Überlappungsformen und entsprechenden vibronischen Interaktionen führen kann.

Innerhalb der Azine nimmt Pyrazin eine besondere Stellung ein. Es gilt neben seinem Isomer Pyrimidin als Prototyp des intermediären Moleküls (siehe Abschnitt 2.3.3) und ist eine der wichtigsten Verbindungen für die Erforschung strahlungsloser Übergänge. Insbesondere die Dynamik des schwingungslos angeregten S_1-Zustands wurde in zahlreichen Forschungsarbeiten durch Anwendung gepulster Laserstrahlung intensiv untersucht. Aber erst Messungen im Frequenzraum unter Einsatz schmalbandiger cw-Lasersysteme mit Frequenzverdopplung erbrachten den direkten Nachweis der Existenz der für den intermediären Fall charakteristischen diskreten molekularen Eigenzustände, die als Mischzustände aus der Singulett-Triplett-Kopplung hervorgehen. Durch Zeemanspektroskopie im Magnetfeld konnte der ausgeprägte Triplettcharakter der Zustände belegt werden. In diesen Messungen zeigte sich auch eine starke Abnahme der Fluoreszenz mit zunehmender Feldstärke, die bei höheren Feldern in eine Sättigung übergeht.

Unbekannt war bisher die Reaktion des gestörten Pyrazinsystems auf ein statisches *elektrisches* Feld. Durch diese zusätzliche externe Störung können weitere Erkenntnisse über das System gewonnen werden. Insbesondere bietet sich die Möglichkeit, durch Messung des Starkeffekts in der 0_0^0-Bande des $S_1(^1B_{3u}) \leftarrow S_0(^1A_g)$-Übergangs Informationen über die Polarisierbarkeiten zu erhalten. Experimentelle Untersuchungen hierzu beschränkten sich bislang auf die Bestimmung der mittleren Polarisierbarkeit des Grundzustands aus Brechungsindexmessungen.

Die beschriebene Situation motivierte zu den im folgenden Kapitel vorgestellten Untersuchungen an Pyrazin mit Hilfe der hochauflösenden UV-Laser-Stark-Spektroskopie. Zwei Komplexe sollen dabei im Vordergrund stehen: der Einfluss des Feldes auf das Spektrum der molekularen Eigenzustände und die Abschätzung von Polarisierbarkeiten in den beteiligten elektronischen Zuständen.

7.1 Übersicht

Pyrazin ist als intermediärer Typ durch eine Kopplung rovibronischer Niveaus aus S_1 mit einer kleineren Anzahl isoenergetischer Zustände in T_1 charakterisiert. Durch diese als „intersystem crossing“ (ISC) bezeichnete Wechselwirkung treten strahlungslose Übergänge auf, wenn der $S_1 \leftarrow S_0$-Übergang des Moleküls angeregt wird. Die Dynamik der Prozesse kann durch Anregung mit kurzen Laserpulsen und Beobachtung des Abklingverhaltens der Fluoreszenz untersucht werden. Für den intermediären Fall sagt die Theorie eine nichtexponentielle Abnahme voraus, die für den S_1-Zustand von Pyrazin erstmals von Frad, Rahmani, Tramer und Tric [150] beobachtet und theoretisch beschrieben wurde. In einer Vielzahl weiterer Forschungsarbeiten am isolierten Molekül wurde der Effekt bestätigt und seine Abhängigkeit vom Rotations- und Schwingungszustand, vom Isotop sowie vom Magnetfeld nachgewiesen. Jedoch zeigte sich auch, dass das Abklingverhalten stark von der Anregung selbst abhängig ist, d. h. von der Dauer, der Leistung und den spektralen Eigenschaften des Laserpulses.

Ein entscheidender Schritt zur Aufklärung der S_1-Struktur und -Dynamik erfolgte mit der erstmaligen Aufnahme eines hochaufgelösten Spektrums der 0_0^0-Bande durch van der Meer, Jonkman und Kommandeur sowie Meerts und Majewski [151]. Mit cw-Laseranregung am Überschalldüsenstrahl konnten sie das Spektrum der molekularen Eigenzustände (im Folgenden als „ME“ bezeichnet) direkt beobachten und für jeden Rotationsübergang eine Unterstruktur messen, die aus der Kopplung mit isoenergetischen Triplettzuständen resultiert. In jeder beobachteten Linie markiert sich so ein gemischter ME mit einem gewissen Singulettanteil.

Van der Meer, Jonkman und Kommandeur [152] analysierten das ME-Spektrum der $P(1)$-Bande, die ungestört aus nur einem Rotationsübergang besteht. Aus den Energiedifferenzen und den Intensitäten der 12 gemessenen MEs rekonstruierten sie durch Entdiagonalisierung die kopplungsfreien Niveauenergien, die $S_1 - T_1$-Kopplungsstärken und die Zusammensetzung der MEs.

Lawrance und Knight [14] griffen die $P(1)$-Auswertung auf und entwickelten auf der Basis von Green-Funktionen eine allgemein gültige Entdiagonalisierungsprozedur zur Entfaltung gestörter Spektren, die aus der Kopplung eines Singulett- mit mehreren, untereinander nicht koppelnden Triplettzuständen resultieren. Die Lösungen des Verfahrens erwiesen sich als eindeutig und in ihrer Genauigkeit nur durch die Unsicherheiten in den Messdaten begrenzt.

Die Analyse des ME-Spektrums der $P(1)$-Bande wurde von van Herpen, Meerts, Drabe und Kommandeur [153] weitergeführt. Sie beobachteten insgesamt 36 MEs und konnten für die acht stärksten Übergänge Zerfallskurven messen. Diese erwiesen sich als unkorreliert mit den Anregungsintensitäten. Es wurde gefolgert, dass Anregungs- und Absorptionsspektrum nicht proportional sind und strahlungslose Zerfallskanäle für die Triplettzustände nullter Ordnung existieren müssen. Das Absorptionsspektrum wurde aus der Messung rekonstruiert, die Entdiagonalisierungsprozedur nach Lawrance und Knight darauf angewendet und damit eine genauere Bestimmung der ungestörten Energien und Kopplungsstärken erreicht.

Siebrand, Meerts und Pratt [154] untersuchten die Linien cluster der Banden $R(0)$ bis $R(2)$ und $P(2)$ bis $P(4)$. Außer $R(0)$ bestehen diese aus mehreren Singulettniveaus nullter Ordnung in S_1, so dass im Vergleich mit der $P(1)$-Bande sehr komplexe ME-Spektren resultieren. Durch eine aufwändige Analyse konnte eine Zuordnung der MEs zu den verschiedenen Singulettniveaus vorgenommen werden und damit auch eine Abschätzung der Rotationskonstanten für S_0 und S_1

erfolgen. Die Richtigkeit der Zuordnungen der MEs wurde in der Arbeit von de Haag, Heinze und Meerts [155] für ausgewählte Linien mittels „pump-probe“-Spektroskopie bestätigt.

Zur Analyse der starken Triplettkopplung im S_1-Zustand wurden auch umfangreiche Untersuchungen im Magnetfeld durchgeführt. Eine Pionierarbeit auf diesem Gebiet leisteten Felker, Lambert und Zewail [156], die die Magnetfeldabhängigkeit der Quanten-Beats und der Fluoreszenz aus S_1 analysierten und eine Konsistenz mit dem Zeemaneffekt erster und zweiter Ordnung im angeregten Zustand nachwiesen. Als Ursache der im Magnetfeld gemessenen Intensitätsabnahmen wurde eine Kopplung innerhalb der Triplettzustände angenommen, die durch den Zeemaneffekt zweiter Ordnung vermittelt wird.

In nachfolgenden Experimenten mit gepulsten Lasern wurde die Magnetfeldabhängigkeit einzelner rovibronischer Niveaus untersucht [157, 158], doch erst der Einsatz eines cw-Lasersystems durch Yamamoto, Ebi und Baba [159] ermöglichte eine direkte Messung des Magnetfeldeinflusses auf die individuellen MEs. Im kollimierten Düsenstrahl konnten einzelne MEs unter Variation der Magnetfeldstärke angeregt werden. Dabei wurden für alle Banden mit $J' > 0$ beträchtliche Energieverschiebungen sowie Abschwächungen beobachtet. Für die $P(1)$-Bande mit $J' = 0'$ zeigten sich diese Effekte weniger ausgeprägt. Durch Modellierung mit Hilfe der Matrixelemente der Zeeman-Wechselwirkung sowie der Entdiagonalisierungsprozedur nach Lawrance und Knight konnten für einzelne Banden magnetfeldabhängige Spektren berechnet und mit den Messungen verglichen werden.

7.2 Experimentelle Details

Zur Durchführung hochauflösender Pyrazinmessungen in der $S_1 \leftarrow S_0$ (0_0^0)-Bande mit Einsatz starker elektrischer Felder zur Untersuchung von Polarisierbarkeitseffekten waren folgende Anpassungen am experimentellen Aufbau vorzunehmen:

- Umrüstung und Abstimmung des Lasersystems auf die Erzeugung schmalbandiger, durchstimmbarer UV-Strahlung im Wellenlängenbereich um 324 nm
- Generierung eines stark kollimierten und rotationsgekühlten Pyrazin-Molekülstrahls in der Überschalldüsenstrahlapparatur
- Montage und Justierung der Vorrichtung zur Erzeugung hoher elektrischer Felder im 100 kV/cm-Bereich in der Experimentierkammer

Für die erforderliche Grundwellenlänge bei 648 nm wurde der Farbstofflaser mit dem für DCM optimierten Spiegelsatz ausgerüstet, der in diesem Wellenlängenbereich eine hohe Reflektivität aufweist. Als Farbstoff wurde jedoch wie schon bei den Fluornaphthalinmessungen auf Rhodamin B zurückgegriffen, da dieser bei vergleichbarer Wellenlängenabhängigkeit eine bessere Löslichkeit im verwendeten Ethylenglykol besitzt. Im Einmodenbetrieb wurden mit dieser Kombination stabile Ausgangsleistungen von 400 bis 500 mW (kurzzeitig bis zu 700 mW mit neu angesetztem Farbstoff) bei einer Pumpleistung von 6 W auf der 514,5-nm-Linie erreicht. Zur Frequenzverdopplung wurde der externe Ringresonator mit dem $LiIO_3$-Kristall eingesetzt, der auch bei den 1- und 2-FN-Messungen zum Einsatz kam. Bei 648 nm ist die Grenze des Arbeitsbereichs

des Kristalls erreicht, so dass mit geringer Konversionseffizienz nur noch UV-Dauerleistungen zwischen 1 und 2 mW erzielt wurden.

Der Bandenursprung des elektronischen Übergangs ist auf 300 MHz genau bekannt [154]. Durch Abstimmung des Lasersystems auf diese Wellenlänge sowie Präparation und Justage der Molekülstrahlapparatur konnten erste Spektren detektiert werden, an denen eine Optimierung des Fluoreszenzsignals erfolgte. Dazu wurden der Argondruck für den Molekülstrahl, die Temperatur des Düsenkörpers mit dem Pyrazinvorrat und das optische Filterglas vor dem Photomultiplier variiert. Als gut geeignet erwiesen sich 500 hPa für den Argondruck, 40 °C für die Ofentemperatur, 50 °C für die Düsentemperatur und ein WG 345-Filter (Schott) mit 5 mm Dicke.

Zur Erzeugung hoher Feldstärken kamen die Edelstahlelektroden zum Einsatz, die auch für die Polarisierbarkeitsmessungen an Benzol verwendet wurden. Der Plattenabstand wurde auf 2 mm eingestellt, die genaue Bestimmung erfolgte wieder über eine Eichung an gemessenen NO_2-Linienverschiebungen (Abschnitt 3.3.4). Zur Übersicht über die experimentellen Bedingungen und Anpassungen sind in Tab. 7.1 alle relevanten Daten zusammengefasst.

Lasersystem	Ar^+-Pumplaserleistung / W Laserfarbstoff Wellenlänge Grundwelle / nm Leistung Grundwelle / mW Wellenlänge UV / nm Leistung UV / mW	6 (bei 514,5 nm) Rhodamin B 648 400 - 500 324 (30876 cm^{-1}) 1 - 2
Molekülstrahl	Trägergas Trägergasdruck / hPa Ofentemperatur / °C Düsentemperatur / °C	Argon 500 40 50
Elektrisches Feld	Elektrodendurchmesser / mm Elektrodenabstand / mm Elektr. Feldstärke / (kV/cm)	10 (effektiv) 2 max. 150
Nachweissystem	Photomultiplier Streulichtfilter PC-Eingangskanäle	RCA C31034, 2.2 kV, -20 °C Schott WG 345, 5 mm - Integrierte Fluoreszenz - FPI-Transmissionen (40/160 MHz) - Wavemeter - Iod-Transmission - UV-Leistung

Tab. 7.1: *Experimentelle Bedingungen für die Messungen an Pyrazin.*

7.3 Struktur des Bandenspektrums

Pyrazin ist ein asymmetrischer, nahezu oblater Rotator ($\kappa \approx +0.7$) der Punktgruppe D_{2h}. Ein Übergang aus dem ^1A_g-Grundzustand zum ersten elektronisch angeregten Singulettzustand mit

$^1B_{3u}$-Symmetrie ist erlaubt, falls das Übergangsdipolmoment B_3-Symmetrie aufweist. Nach Tab. 2.17 gilt dies für ein Moment in Richtung von *c*, d. h. senkrecht zur Ringebene. Die Bande ist daher vom Typ *c* mit der Auswahlregel $\Delta K_C = 0$ (Tab. 2.22).

Zur Abschätzung der Rotationsübergangsfrequenzen des nahezu oblaten, starren Rotators kann die Energieformel für den symmetrischen Fall aus Tab. 2.1 verwendet werden, da die Rotationskonstanten A und B in der Ringebene ähnlich groß sind ($A - B \ll B$) und die relative Änderung der Konstanten durch die elektronische Anregung klein ist ($\Delta B \ll B$ etc.). Es gilt dann $\tilde{B} \approx 1/2(A+B)$ und zusammen mit der Auswahlregel $K'_C = K''_C$ liefert die Anwendung der Formel für die Energiedifferenz ΔE der Niveaus (J', K') und (J'', K'')

$$\Delta E \approx \tilde{B}' J'(J'+1) - \tilde{B} J''(J''+1) + (\Delta C - \Delta \tilde{B}) K''^2_C \,. \tag{7.1}$$

Durch sukzessives Einsetzen von $\Delta J = 0, \pm 1$ lassen sich Terme für die Übergangsfrequenzen in den drei Zweigen gewinnen. Bei Vernachlässigung aller Energiebeiträge, in denen die Rotationskonstanten nur als Differenz eingehen, ergibt sich für die drei Fälle:

$$\begin{aligned} P\text{–Zweig}: \quad & \Delta E_{(J-1,K_C),(J,K_C)} &&= -2\tilde{B}J \\ Q\text{–Zweig}: \quad & \Delta E_{(J,K_C),(J,K_C)} &&= 0 \\ R\text{–Zweig}: \quad & \Delta E_{(J+1,K_C),(J,K_C)} &&= 2\tilde{B}(J+1) \end{aligned} \tag{7.2}$$

mit $J = J''$ und $K_C = K''_C$. Damit werden die wesentlichen Spektrenmerkmale erkennbar:

- Ein dichter, um den Bandenursprung konzentrierter *Q*-Zweig
- Äquidistante Banden aus $P(J'')$-Übergängen im Abstand von $2\tilde{B}$
- Äquidistante Banden aus $R(J'')$-Übergängen, ebenfalls im Abstand von $2\tilde{B}$

Ein gemessenes Rotationsspektrum im Bereich von ± 25 GHz um den Bandenursprung zeigt der obere Teil von Abb. 7.1. Im unteren Diagramm ist das Ergebnis einer Simulationsrechnung dargestellt. Die Berechnung erfolgte mit ASYROT-PC [6, 91] auf der Grundlage der Rotationskonstanten von Innes, Ross und Moomaw [160]. Zur Berücksichtigung des Einflusses der Kernspinstatistik auf die Intensitäten gemäß Abschnitt 2.2.4 wurden die Gewichtsfaktoren nach Tab. 2.20 dem Programm mit übergeben. Nach der Spektrenberechnung erfolgte noch eine Faltung mit einem Gaußprofil von 14 MHz Linienbreite zur Simulation des Apparateprofils.

Neben den verwendeten Rotationskonstanten existieren alternative Werte aus [154]. Beide Sätze sind in Tab. 7.2 aufgeführt; sie unterscheiden sich insbesondere in A'. Eine Simulation mit dem zweiten Satz führte zu deutlichen Verschiebungen des *Q*-Zweigs sowie der $R(1)$-Bande in Richtung größerer Übergangsfrequenzen, so dass der erste Datensatz favorisiert wurde.

Abbildung 7.1 bestätigt die obigen Annahmen zur Charakteristik des Rotationsspektrums. Die Übergänge des *Q*-Zweigs konzentrieren sich auf einen Bereich von wenigen GHz am Bandenursprung, die restlichen Linien gruppieren sich in äquidistanten Banden der Form $P(J'')$ und $R(J'')$. Die Ursache des schwachen Untergrunds im *P*-Zweig ist nicht geklärt. Möglicherweise handelt es sich um ein Hintergrundgas mit höherer Temperatur, wie es auch schon im

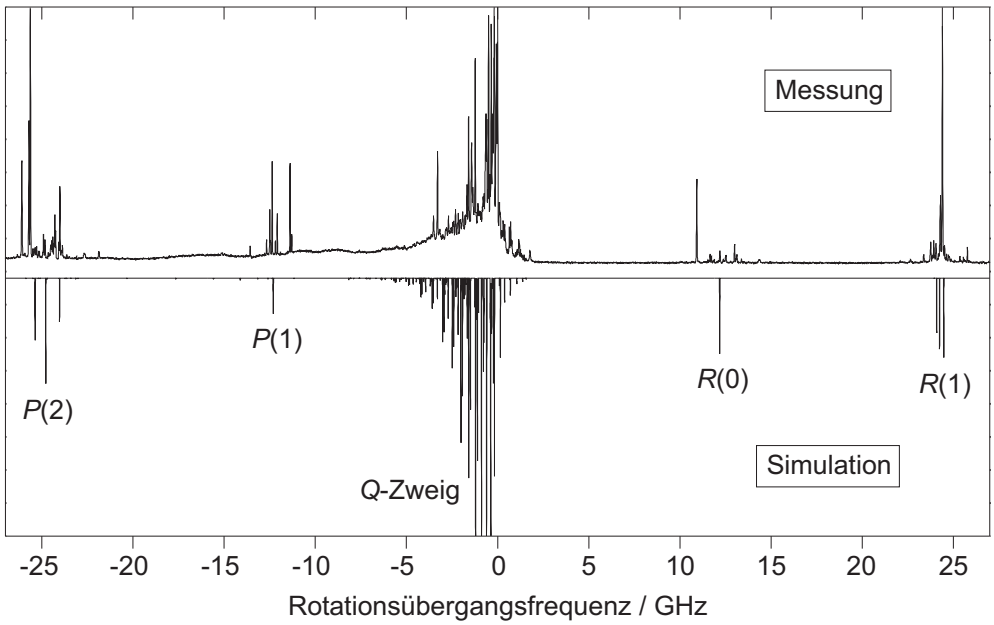


Abb. 7.1: *Obere Spur: Gemessenes Rotationsspektrum der $S_1 \leftarrow S_0\,(0_0^0)$-Bande von Pyrazin, untere Spur: Simulation für $T_{rot} = 5K$ mit Rotationskonstanten aus [160], Bandenursprung bei 30876 cm^{-1} .*

ΔA	ΔB	ΔC	A''	B''	C''	Quelle
	/ MHz			/ MHz		
-277	155	-25	6381	5926[a]	3073	[160]
-188	190	11	6407	5909	3074[a]	[154]

Tab. 7.2: *Rotationskonstanten für den Grund- ($S_0, {}^1A_g$, rechts) und den ersten elektronisch angeregten Singulettzustand ($S_1, {}^1B_{3u}$, links) von Pyrazin ($\Delta A = A' - A''$ etc.).*

[a] Wert aus Anwendung der Planaritätsregel.

2-FN-Spektrum beobachtet wurde (Abb. 5.3 und Abschnitt 5.3.4). Entsprechende Simulationen unterstützen diese Vermutung. Eine sehr ähnliche Struktur ist im Übersichtsspektrum bei Yamamoto [159] zu erkennen.

Die in der Übersicht beschriebene Unterstruktur infolge der S_1-T_1-Kopplung zeigt sich deutlich in den Detailmessungen der $P(1)$- und der $R(0)$-Bande in Abb. 7.2. Im Unterschied zu den anderen Banden werden diese Strukturen nur durch die Kopplung eines einzelnen Rotationsniveaus erzeugt ($J'_{K'_A K'_C} = 0_{00}$ in der $P(1)$-Bande und $J'_{K'_A K'_C} = 1_{10}$ in der $R(0)$-Bande).

Trotz ähnlicher Stärke der Kopplung setzt sich die $P(1)$-Bande aus wenigen und vollständig auflösbaren Linien zusammen, während die $R(0)$-Bande aus einer weitaus größeren Anzahl von überwiegend schwachen und nur teilaufgelösten Linien besteht. Letzteres gilt auch für die im Detail gemessenen Strukturen der $R(1)$-, $P(2)$- und $P(3)$-Banden. Möglicherweise hängt die Kopplung davon ab, ob für das Singulettniveau $J' = 0$ oder $J' \neq 0$ ist.

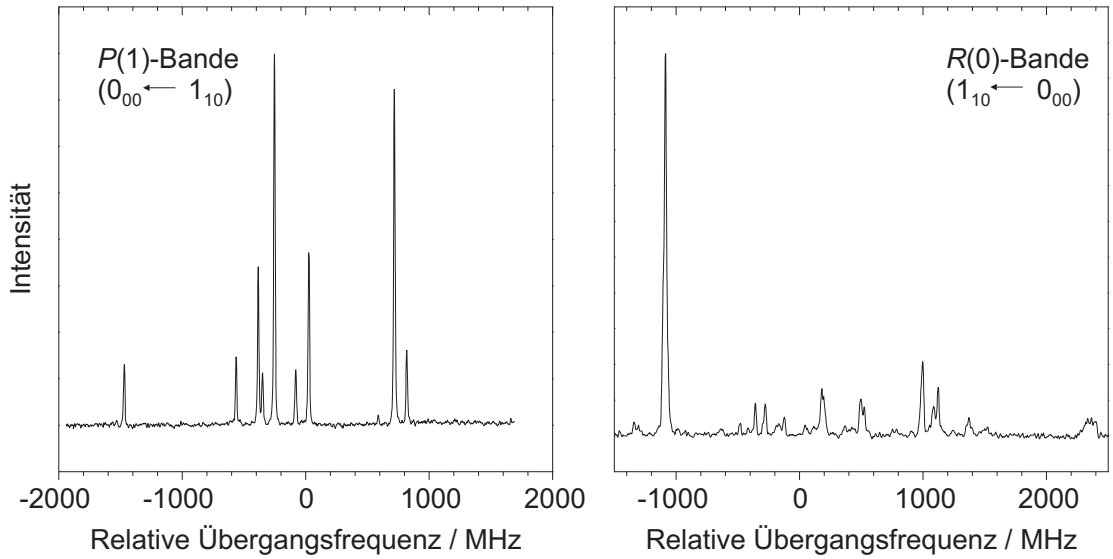


Abb. 7.2: *Gemessene Unterstrukturen in der $P(1)$- und in der $R(0)$-Bande. Nullpunkte der Frequenzskalen sind die jeweiligen Intensitätsschwerpunkte mit Abständen von -12,20 GHz und +12,20 GHz vom Bandenursprung ν_0 = 30875,78 cm^{-1}.*

7.4 $P(1)$-Bande

Die $P(1)$-Bande nimmt aus mehreren Gründen eine besondere Stellung innerhalb des Pyrazinspektrums ein. Dazu zählen:

- Vollständig aufgelöste Bandenstruktur
- Einfaches Modell durch Kopplung nur eines Singulettzustands
- Genaue Informationen über Energie, Kopplung und Lebensdauer zu den einzelnen Linien
- Im elektrischen Feld keine Aufspaltung des oberen Singulettniveaus
- Im elektrischen Feld nur zwei Komponenten im unteren Singulettniveau

Zunächst sollte das Nullfeldspektrum der $P(1)$-Bande untersucht werden, indem mit Hilfe von Abschnitt 2.3.3 und bekannten Liniendaten aus der Messung die Struktur und die Kopplungsstärke der „dunklen“ Triplettniveaus bestimmt werden. Im Anschluss daran sollte eine Untersuchung des bislang unbekannte Verhaltens der $P(1)$-Bande im elektrischen Feld erfolgen.

7.4.1 Absorptionsspektrum und Triplettkopplung

Das gemessene Fluoreszenz-Anregungsspektrum der Bande ist im oberen Diagramm von Abb. 7.3 nochmals dargestellt. Die neun Linien resultieren aus der Kopplung des oberen 0_{00}-Singulett-Rotationsniveaus mit acht isoenergetischen Tripletts aus T_1, die eine Schwingungs-Überschussenergie von etwa 4000 cm^{-1} haben (vgl. Abb. 2.3). Die Identität dieser hochangeregten Niveaus ist weitgehend unbekannt. Für den Gesamtdrehimpuls muss allerdings aufgrund der

Auswahlregel $\Delta J = 0$ für Singulett-Triplett-Kopplung $J = 0$ gelten. Nach einer Abschätzung von Sneh, Dütt-Kittenplon und Cheshnovski [161] beträgt die Zustandsdichte koppelnder Niveaus bei dieser Überschussenergie etwa 100 pro cm^{-1} – ein Wert, den die $P(1)$-Bande bestätigt.

Nach Lawrance und Knight [14] können aus einem Spektrum vom Typ der $P(1)$-Bande durch Entdiagonalisierung die Energien und Singulett-Kopplungsstärken der ungestörten Triplettniveaus eindeutig berechnet werden (Abschnitt 2.3.3 (c)). Das Verfahren verlangt als experimentelle Eingabedaten die Übergangsfrequenzen und die normierten *Absorptions*intensitäten der zu den Mischzuständen gehörenden Linien. Gemessen werden jedoch Intensitäten aus Fluoreszenz-Anregungsspektren, so dass aus diesen Größen zunächst die korrespondierenden Absorptionen zu ermitteln waren. Der Zusammenhang ist in Abschnitt 2.3.3 (b) beschrieben. Dort zeigt (2.53), dass Anregungs- und Absorptionsspektrum nur dann proportional sind, wenn die Zerfallsraten der ungestörten Triplettzustände vernachlässigbar gegenüber der Rate des ungestörten Singulettzustands sind. In dem Fall skaliert die Anregungsintensität auch mit der Zerfallsrate des Mischzustands. *Lebensdauermessungen an den einzelnen $P(1)$-Übergängen [153] zeigen jedoch klar, dass Anregungsintensitäten und Zerfallsraten nicht miteinander korreliert sind und damit ein strahlungsloser Zerfall der ungestörten Triplettzustände existiert.*

Die Lebensdauermessungen belegen, dass das Absorptionsspektrum der $P(1)$-Bande vom Anregungsspektrum abweicht. Die für die Entdiagonalisierung erforderlichen relativen Absorptionsintensitäten lassen sich aus dem Anregungsspektrum mit Hilfe der mittleren Lebensdauern der einzelnen Linien durch Anwendung von (2.54) bestimmen. Das resultierende Absorptionsspektrum ist im mittleren Diagramm von Abb. 7.3 dargestellt. Im Vergleich mit dem Anregungsspektrum lassen sich zum Teil erhebliche Unterschiede in den Intensitäten feststellen. Die Position des eingetragenen Spektrenschwerpunkts S entspricht der Energie des ungestörten Singulettübergangs. Dieser ist infolge des strahlungslosen Triplettzerfalls um -105 MHz gegenüber dem Schwerpunkt des Fluoreszenz-Anregungsspektrums verschoben.

Der untere Teil von Abb. 7.3 zeigt das Ergebnis der Entdiagonalisierung des Absorptionsspektrums. Die acht Linienpositionen markieren die ungestörten Energien der acht wechselwirkenden Triplettniveaus, die Energie des Singulettniveaus entspricht der Schwerpunktsposition im mittleren Diagramm. Auf der Ordinate sind jetzt die Kopplungsstärken der ungestörten Triplettzustände mit dem Singulettzustand aufgetragen.

Mit der Bestimmung der Triplettenergien und der Kopplungsstärken ist das System aus der strahlungslosen Wechselwirkung des oberen 0_{00}-Singulettzustands mit acht quasi isoenergetischen Triplettzuständen (intermediärer Fall) im Nullfeld vollständig beschrieben. Somit konnte der Übergang zur Untersuchung der $P(1)$-Struktur im elektrischen Feld erfolgen.

7.4.2 Verhalten im elektrischen Feld

Zur Untersuchung der Abhängigkeit der $P(1)$-Linien vom elektrischen Feld wurden Bandenspektren für Feldstärken bis zu 150 kV/cm aufgenommen. Die Polarisation der Laserstrahlung wurde auf 45° bezüglich der Feldrichtung eingestellt, um eine simultane Messung der beiden Starkübergänge $M' = 0 \leftarrow M'' = 0$ und $M' = 0 \leftarrow M'' = 1$ zu ermöglichen. Als Nullfeld-Bezugsfrequenz für die Bestimmung der Linienverschiebungen in jeder Einzelmessung dienten die Transmissionsmarken des 40-MHz-FPI. Der Einfluss der Markendrift ließ sich kompensieren, indem zwischen

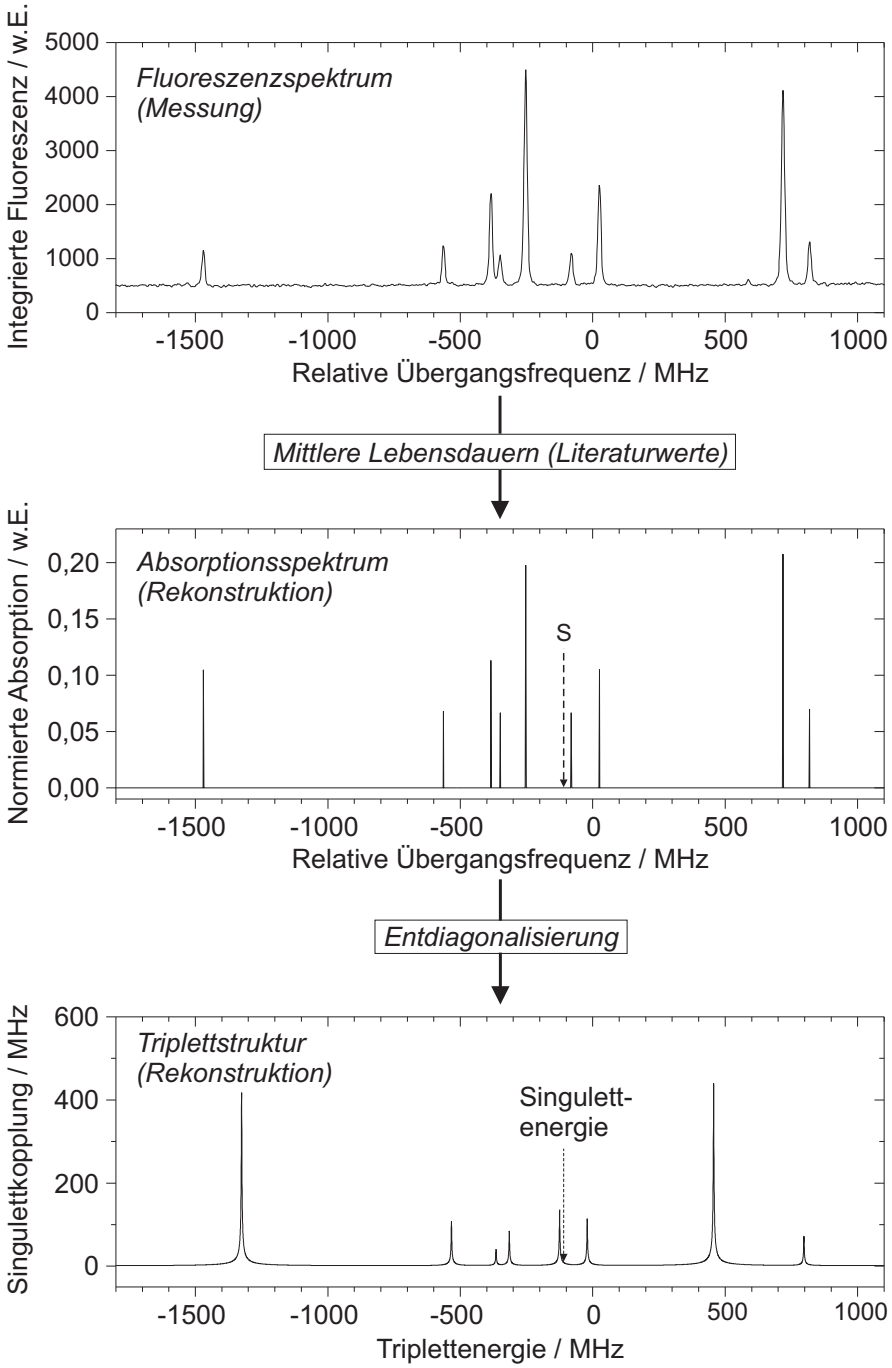


Abb. 7.3: *Oben: Gemessenes Fluoreszenz-Anregungsspektrum der $P(1)$-Bande; Mitte: Aus den Lebensdauern der Einzellinien rekonstruiertes Absorptionsspektrum; Unten: Berechnete Triplettenergien und -kopplungsstärken aus dem Absorptionsspektrum. Nullpunkt der Frequenzskalen ist der Schwerpunkt des Fluoreszenzspektrums bei $\nu_0 - 12{,}20$ GHz ($\nu_0 = 30875{,}78$ cm^{-1}). Der Pfeil im mittleren Diagramm markiert den Schwerpunkt des Absorptionsspektrums, welcher der Übergangsfrequenz zum ungestörten Singulettzustand nullter Ordnung entspricht.*

den Feldmessungen Nullfeldscans aufgenommen wurden, aus denen eine Driftkorrekturkurve abgeleitet werden konnte. Eine Serie von Feldmessungen mit einem konstanten Feldstärkeinkrement von 10 kV/cm zeigt Abb. 7.4. Als Bezugspunkt der Frequenzskala wurde analog zu Abb. 7.2 der Intensitätsschwerpunkt der Bande im Nullfeld gewählt.

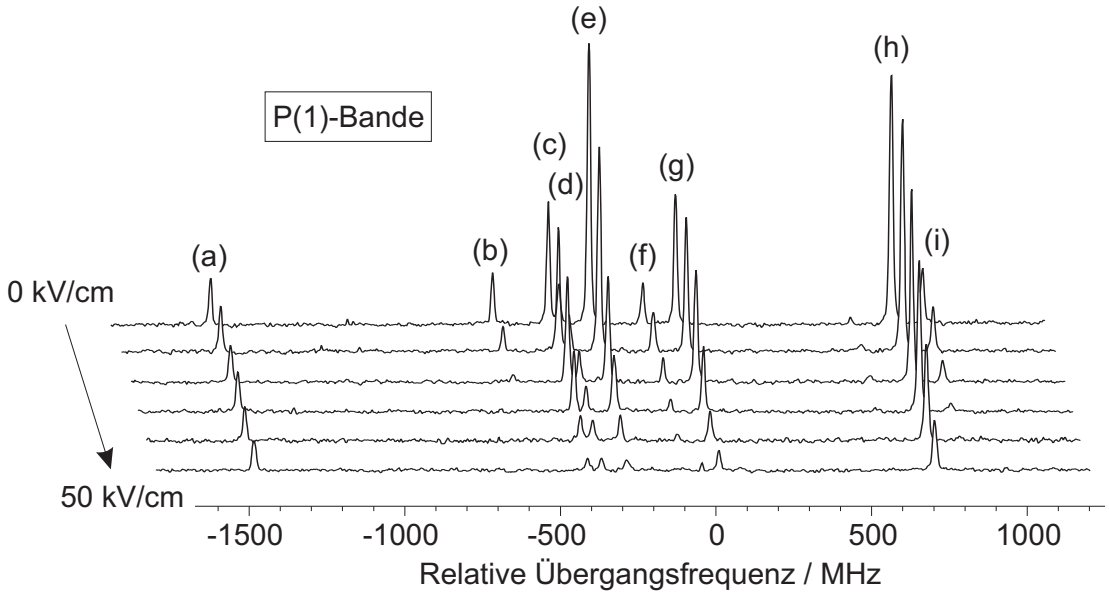


Abb. 7.4: *Einfluss des elektrischen Feldes auf die Struktur der $P(1)$-Bande. Nullpunkt der Frequenzachse ist der feldfreie Intensitätsschwerpunkt bei ν_0 - 12,20 GHz ($\nu_0 = 30875,78\ cm^{-1}$).*

Intensitäten

Die Entwicklung des $P(1)$-Bandenspektrums mit dem Feld zeigt eine unerwartete und monotone Intensitätsabnahme für alle beobachteten Linien. Eine Sättigung dieses Effekts konnte nicht festgestellt werden, wie Messungen mit noch höheren Feldstärken ergaben. Bei 150 kV/cm war keine Bandenfluoreszenz mehr detektierbar. Ein ähnlicher Effekt wurde bereits im Magnetfeld festgestellt (siehe Abschnitt 7.1), allerdings mit dem Unterschied, dass dort eine Sättigung bei etwa einem Drittel der Nullfeldintensität auftritt[1]. Vergleichsmessungen an der $R(0)$-Bande und dem Q-Zweig im elektrischen Feld lieferten ebenfalls drastische Fluoreszenzabnahmen, so dass anzunehmen ist, dass dieser Effekt im gesamten Spektrum des $S_1 \leftarrow S_0$-Übergangs auftritt.

Zur quantitativen Auswertung der feldinduzierten Fluoreszenzabnahme in der $P(1)$-Bande ist in Abb. 7.5 die Abhängigkeit der Gesamtfluoreszenz von der Feldstärke dargestellt. Die Bandenintensität nimmt monoton ab, ist bei etwa 25 kV/cm auf die Hälfte zurückgegangen und beträgt bei 100 kV/cm nur noch ein Prozent der Nullfeldintensität. Werden die einzelnen Verläufe der $P(1)$-Linien analysiert, so zeigt sich ein individuell sehr unterschiedliches Verhalten, wie in Abb. 7.6 zu erkennen ist. Auffällig ist dennoch eine gewisse Ordnung, die sich in drei deutlich

[1] Im Magnetfeld ist die Auswahlregel für die Triplettkopplung durch $\Delta J = 0, \pm 1$ gegeben, wodurch sich die Anzahl koppelnder Zustände verdreifacht und die Quantenausbeute sich entsprechend auf ein Drittel reduziert [156].

unterschiedlichen Nullfeldintensitäten der neun Komponenten ausdrückt, wobei die beiden Linien mit der mittleren Anfangsintensität sehr ähnliche Verläufe aufweisen und ab 20 kV/cm von einer Komponente mit hoher Nullfeldfluoreszenz begleitet werden. Für eine Quantifizierung des Fluoreszenzrückgangs kann eine charakteristische Feldstärke eingeführt werden, die mit einem Rückgang der Fluoreszenz auf die Hälfte des Nullfeldwertes korrespondiert. Die so definierten Feldstärkewerte sind in der mittleren Spalte von Tab. 7.3 aufgeführt. Aus diesen Werten wird deutlich, dass Variationen der relativen Abnahmen innerhalb der Bande um bis zu einem Faktor Sechs auftreten.

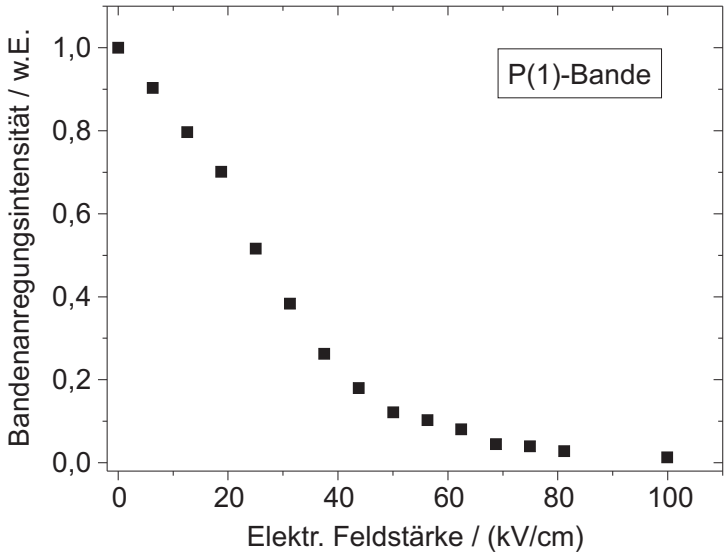


Abb. 7.5: *Abhängigkeit der Gesamtintensität der neun gemessenen $P(1)$-Linien vom elektrischen Feld.*

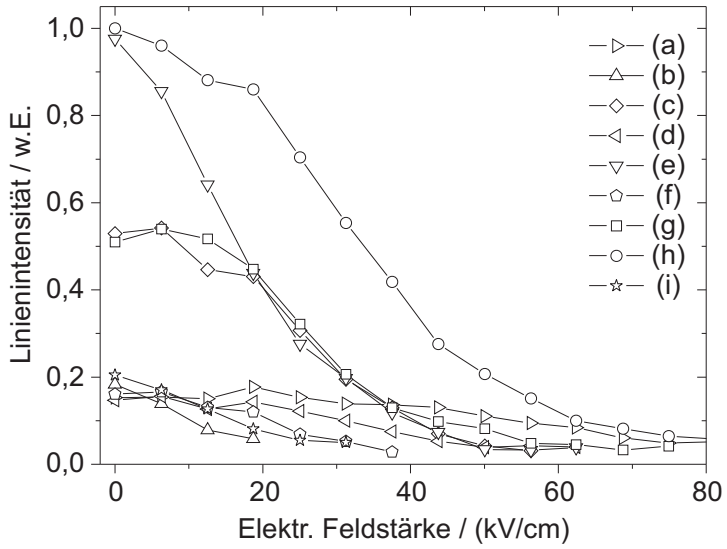


Abb. 7.6: *Feldinduzierte Fluoreszenzsabnahme der gemessenen $P(1)$-Übergänge. Die Bezeichnungen entsprechen den Zuordnungen in Abb. 7.4.*

$P(1)$-Komponente (nach Abb. 7.4)	Charakteristische Feldstärke / (kV/cm)	Starkaufspaltung bei 30 kV/cm / MHz	Starkverschiebung / MHz/(100 kV/cm)^2
(a)	64 (2)	5(2)	-28 (1)
(b)	11 (2)	– [a]	– [b]
(c)	27 (2)	0(2)	-86 (6)
(d)	37 (2)	0(1)	-61 (5)
(e)	16 (2)	4(1)	-81 (7)
(f)	22 (2)	– [a]	-37 (11)
(g)	28 (2)	5(2)	-43 (3)
(h)	33 (2)	2(2)	-43 (2)
(i)	16 (2)	– [a]	-2 (19)
Mittelwert	28	3(2)	-48(28)

Tab. 7.3: *Messergebnisse für die Fluoreszenzabnahme sowie die Starkaufspaltung und -verschiebung der neun beobachteten Linien der $P(1)$-Bande im elektrischen Feld. Die charakteristische Feldstärke bezeichnet die Feldstärke, bei der sich die Nullfeldintensität halbiert hat.*

[a] Starkaufspaltung aufgrund zu geringer Fluoreszenz nicht messbar.
[b] Starkverschiebung aufgrund geringer Datenmenge und hoher Streuung nicht bestimmbar.

Starkaufspaltungen

Im elektrischen Feld bewirkt der Starkeffekt für den $P(1)$-Übergang eine Aufspaltung des unteren Rotationszustands $J'' = 1$ in zwei Starkniveaus mit $M'' = 0$ und $M'' = 1$. Der obere Zustand kann wegen $J' = 0$ nicht aufspalten. Folglich sollten bei genügend hoher Feldstärke und 45° Polarisation der Laserstrahlung für jede Komponente der $P(1)$-Bande zwei Starklinien zu beobachten sein. Die Messungen gaben jedoch keinen Hinweis auf diesen Effekt. Bis zu den Feldstärken, bei denen noch ausreichend Fluoreszenz zur Verfügung stand, konnte keine Aufspaltung detektiert werden. Die gemessenen Linienprofile zeigten mit zunehmendem Feld auch keine signifikante Verbreiterung als Anzeichen einer Aufspaltung.

Zur empfindlicheren Messung der Aufspaltung wurde das Spektrum der $P(1)$-Bande jeweils für π- und für σ-polarisierte Laserstrahlung bei einer Feldstärke von 30 kV/cm aufgenommen. Die π-Messung regt dabei nur den Übergang $M' = 0 \leftarrow M'' = 0$, die σ-Messung nur $M' = 0 \leftarrow M'' = 1$ an. Zur Verminderung statistischer Schwankungen wurden beide Messungen zweimal durchgeführt und der Mittelwert übernommen. Auf diese Weise konnten für sechs Linien, die bei der Feldstärke noch ausreichende Fluoreszenz aufweisen, jeweils zwei Übergangsfrequenzen relativ zu einer ausgewählten und driftkorrigierten Transmissionsmarke des 40-MHz-FPI gemessen werden. Jede Differenz entspricht dann einer unabhängigen Messung der Aufspaltung des unteren Niveaus 1_{10}. Die einzelnen Werte sind in der dritten Spalte von Tab. 7.3 aufgeführt.

Starkverschiebungen

Während beim $P(1)$-Übergang die Linienaufspaltung allein ein Effekt des Grundzustands und dessen Polarisierbarkeit ist, spiegelt sich in der messbaren Linienverschiebung die Differenz

der Polarisierbarkeiten von Grund- und angeregtem Zustand wider. Zur Bestimmung der einzelnen Starkverschiebungen aus den Messungen mit 45°-Polarisation konnten bei allen Linien und Feldstärken die Positionen der Profilmitten herangezogen werden, da keine signifikante aufspaltungsbedingte Profilveränderung zu beobachten war. Alle Verschiebungen wurden relativ zu einer ausgewählten driftkorrigierten FPI-Marke bestimmt. Die auf die feldfreien Übergangsfrequenzen bezogenen Linienverschiebungen der neun beobachteten Komponenten sind in Abb. 7.7 in Abhängigkeit vom Feldstärkequadrat dargestellt.

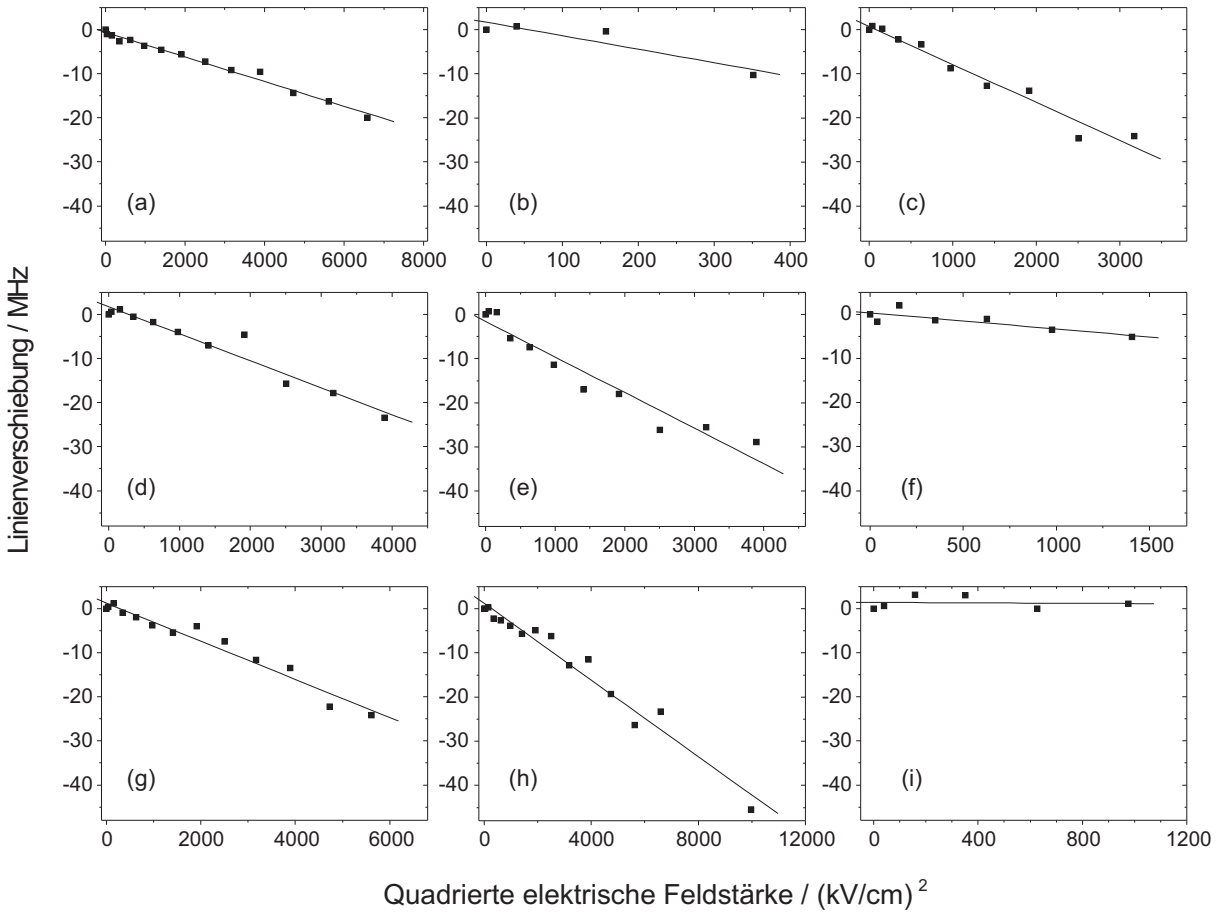


Abb. 7.7: *Gemessene Starkverschiebungen der $P(1)$-Komponenten. Zur Zuordnung siehe Abb. 7.4.*

Aufgrund der unterschiedlichen Intensitätsabnahmen variieren die maximalen Feldstärken, bis zu denen sich Verschiebungen bestimmen ließen, um einen Faktor 10. Dennoch wird aus den Diagrammen deutlich, dass alle gemessenen Linienverschiebungen eine quadratische Feldabhängigkeit und damit einen Starkeffekt zweiter Ordnung zeigen. In jedem Graph sind entsprechende Geraden aus linearer Regression eingetragen. Die zugehörigen Steigungen finden sich in der letzten Spalte von Tab. 7.3.

7.4.3 Diskussion der Feldmessungen

Die in Tab. 7.3 zusammengefassten Messergebnisse an den beobachteten Komponenten der $P(1)$-Bande im elektrischen Feld bestätigen zunächst die individuellen Charaktere der einzelnen Li-

nien, die bereits in den unterschiedlichen Lebensdauern und Kopplungsstärken zum Ausdruck kamen. Für alle gemessenen Eigenschaften lässt sich grob eine Variation von einer halben Größenordnung feststellen. Im Folgenden wurde angenommen, dass trotz dieser Unterschiede die in der Tabelle mit angegebenen Mittelwerte geeignete Größen sind, um das feldabhängige Verhalten der $P(1)$-Bande als Ganzes zu beschreiben. Weiterhin wird davon ausgegangen, dass der Starkeffekt klein gegen die S_1-T_1-Kopplung ist und sich die Änderungen der Niveauenergien im Feld daher mit Hilfe der Störungsrechnung, wie in Abschnitt 2.5.2 formuliert, beschreiben lassen. Diese Annahme wird durch die Ergebnisse der Entdiagonalisierung im unteren Graph von Abb. 7.3 motiviert: die dort aufgetragenen Kopplungsenergien können insgesamt als groß gegen die gemessenen Linienverschiebungen nach Abb. 7.7 angesehen werden.

Fluoreszenzabnahme

In einem ungestörten Rotationsspektrum verteilt sich die Fluoreszenz im elektrischen Feld auf die einzelnen, aus der Starkaufspaltung hervorgehenden Übergänge. Dagegen sollte die beobachtete Fluoreszenzabnahme in der $P(1)$-Bande von Pyrazin eine Folge der S_1-T_1-Kopplung im angeregten Zustand sein. Zur weiteren Diskussion wird Abschnitt 2.3.3 herangezogen, in dem für das zugrunde liegende System aus der Wechselwirkung eines Singulettniveaus mit einer Anzahl quasi isoenergetischer Triplettniveaus (intermediärer Fall) Ausdrücke für die Zerfallsraten und die Anregungsenergien der Mischzustände entwickelt wurden.

Die im Nullfeld messbare Anregungsintensität E_n aus dem Mischzustand $|n\rangle$ ist in (2.52) angegeben. Sie ist proportional zum Quadrat des Singulettanteils $|a_n|^2$ und umgekehrt proportional zur Zerfallsrate γ_n des Mischzustands. Die beobachtete Fluoreszenzabnahme könnte daher die Folge einer feldinduzierten Änderung dieser Größen sein. Ein signifikanter Rückgang aller Singulettanteile kann jedoch ausgeschlossen werden. Das elektrische Feld übt nur einen geringen Einfluss auf die energetische Struktur der $P(1)$-Bande aus, so dass sich die Zusammensetzung der Mischzustände aus dem Singulett- und den Triplettzuständen nullter Ordnung durch das Feld nicht wesentlich ändern sollte. Damit verbleibt die feldinduzierte Zunahme der Zerfallsraten γ_n als möglicher Mechanismus für den gemessenen Fluoreszenzrückgang.

Nach (2.48) lässt sich die Zunahme von γ_n auf erhöhte Zerfallsraten γ_{T_i} der Triplettzustände nullter Ordnung zurückführen. Bei Vernachlässigung der schwachen Phosphoreszenz von Pyrazin wäre dann die Erhöhung der strahlungslosen Zerfallsrate $\gamma_{T_i}^{nr}$ im Feld die Ursache der beobachteten Signalregression.

Wenn sich mit dem Feld die Zerfallsraten γ_n erhöhen, dann ist damit eine Zunahme der natürlichen Linienbreiten verbunden. Es gilt der Zusammenhang $\Delta\nu_n = (2\pi)^{-1}\gamma_n$ mit $\Delta\nu_n$ als natürliche Linienbreite des Übergangs vom angeregten Mischzustand $|n\rangle$ in den Grundzustand. Nach den in [153] gemessenen Lebensdauern der Mischzustände wird $\gamma_n \approx 2\ldots5$ MHz, entsprechend natürlichen Linienbreiten zwischen 0,3 und 0,8 MHz. Dieser Beitrag zur experimentellen Breite sollte sich umgekehrt proportional zur Fluoreszenzabnahme im Feld vergrößern und bei einem Signalrückgang auf 10 % bis zu 8 MHz ausmachen.

Die gemessenen Linienbreiten der $P(1)$-Linien bewegen sich im Nullfeld zwischen 18 und 20 MHz. Bei einem Anteil der natürlichen Linienbreite von maximal 1 MHz wird deutlich, dass die experimentellen Breiten von der verbleibenden Dopplerverbreiterung im Molekülstrahl dominiert werden. Wenn sich im Feld der Anteil der natürlichen Linienbreite auf mehrere MHz

erhöht, geht die Linienform in ein Voigtprofil über, das aus der Faltung von Gauß- und Lorentzprofil resultiert. Durch die Faltung geht der Anteil der natürlichen Breite nur vermindert in die gemessene Linienbreite ein, so dass selbst bei einer Linie mit 10 % verbleibender Fluoreszenz nicht mehr als etwa 5 MHz an zusätzlicher Breite zu erwarten ist. In den Feldmessungen zeigte sich dagegen für kleiner werdende Intensitäten bzw. abnehmendes Signal-Rausch-Verhältnis eine erhöhte Streuung im Bereich von ebenfalls 5 MHz in den messbaren Linienbreiten. Die Messungen können daher die angenommene Erhöhung der Zerfallsraten weder bestätigen noch widerlegen. Für eine genauere Überprüfung müsste ein deutlich verbessertes Signal-Rausch-Verhältnis erreicht werden. In dem Fall wären auch Lebensdauermessungen im elektrischen Feld zum Nachweis der veränderten Zerfallsraten denkbar.

Starkeffekt und Polarisierbarkeiten

Aus den Feldmessungen bei 30 kV/cm mit jeweils σ- und π-polarisierter Laserstrahlung ließen sich für sieben noch beobachtbare $P(1)$-Komponenten Aufspaltungen bestimmen. Der Effekt ist mit einem Mittelwert von 3(2) MHz sehr klein und liegt im Grenzbereich der experimentellen Nachweisbarkeit. Die gemessenen maximalen Linienverschiebungen liegen dagegen um eine Größenordnung darüber. An allen neun beobachteten Linien konnte eine quadratisch mit dem Feld zunehmende Verschiebung festgestellt werden, woraus ein Mittelwert von -48(28) MHz/(100 kV/cm)^2 resultiert. Die quadratische Abhängigkeit belegt, dass der Starkeffekt als kleine Störung der Niveauenergien wirkt und über Störungsrechnung zweiter Ordnung gemäß Abschnitt 2.5.2 beschreibbar ist.

Im gemessenen Starkeffekt äußern sich die jeweils drei Polarisierbarkeiten α_{qq} $(q = a,b,c)$ der beiden elektronischen Zustände $S_0(^1A_g)$ und $S_1(^1B_{3u})$. Für die einzelnen Größen existierten bislang keine experimentellen Werte. Zur eindeutigen Bestimmung war die Kenntnis der Aufspaltung und der Verschiebung der $P(1)$-Komponenten jedoch nicht ausreichend. Dazu müssten auswertbare Starkeffektmessungen an weiteren Rotationslinien erfolgen, was aufgrund der komplexen Bandenstruktur innerhalb des Rotationsspektrums kaum möglich erscheint. Denkbar ist aber, mit Hilfe der $P(1)$-Daten vorliegende Polarisierbarkeiten aus ab-initio-Rechnungen zu verifizieren. Dazu sind in Tab. 7.4 bisher bekannte Daten zu den Polarisierbarkeiten von Pyrazin zusammengetragen. Neben den Rechnungen liegen auch zwei experimentelle Werte für die mittlere Polarisierbarkeit des Grundzustands aus Brechungsindexmessungen vor.

Aus den Rechnungen für den Grundzustand ergibt sich eine gute Übereinstimmung innerhalb von 10 % für die Werte von α''_{qq}. Im Einklang damit steht auch einer der gemessenen Werte für $\overline{\alpha''}$. Die beiden ab-initio-Ergebnissen für den angeregten Zustand variieren dagegen zum Teil deutlich. Hier wird erkennbar, dass die anregungsbedingten Änderungen in den berechneten Polarisierbarkeiten empfindlich vom Rechenmodell abhängen.

Zur Verifizierung wurden die berechneten Polarisierbarkeiten für den Grundzustand aus [146] übernommen, um damit den Starkeffekt am unteren 1_{10}-Zustand des $P(1)$-Übergangs zu berechnen. Mit Hilfe der entsprechenden Gleichungen aus den Abschnitten 2.5.2 und 2.5.3 lässt sich die feldabhängige Verschiebung und Aufspaltung des Niveaus bestimmen. Die in die Berechnung eingehenden Richtungscosinuselemente wurden numerisch unter Verwendung der Rotationskonstanten aus [160] bestimmt. Es ergibt sich in Analogie zu (2.89) für die zusätzliche Energie $\Delta W''$

Grundzustand S_0 (^1A_g) / a.u.					Angeregter Zustand S_1 ($^1B_{3u}$) / a.u.						
α''_{aa}	α''_{bb}	α''_{cc}	$\Delta\alpha''^a$	$\overline{\alpha''}^b$	$\Delta\alpha_{aa}$	$\Delta\alpha_{bb}$	$\Delta\alpha_{cc}$	$\Delta\alpha' - \Delta\alpha''$	$\Delta\overline{\alpha}$	Quelle	Methode
64,5	74,0	37,6	31,6	58,7						[146]	ab-initio
67,7	71,8	38,7	31,1	59,4						[162]	ab-initio
63,2	74,0	35,9	32,7	57,7	+2,8	+3,0	+17,1	-14,2	+7,7	[163]	ab-initio
59,0	68,8	34,3	29,6	54,0	-0,5	-7,0	+3,5	-7,3	-1,3	[163]	ab-initio
				78,3						[164]	Exp.[c]
				60,6						[146, 162]	Exp.[c]

Tab. 7.4: *Zusammenstellung bisher bekannter Polarisierbarkeitsdaten von Pyrazin.*

[a] Polarisierbarkeitsanisotropie $\Delta\alpha'' = 1/2(\alpha_{aa} + \alpha_{bb}) - \alpha_{cc}$.
[b] Mittlere Polarisierbarkeit $\overline{\alpha} = 1/3(\alpha_{aa} + \alpha_{bb} + \alpha cc)$
[c] Wert resultiert aus Brechungsindexmessungen.

im Feld E_z

$$\Delta W''_{1_{10}} = E_z^2(-0,0063 - 0,0016M''^2) \; . \tag{7.3}$$

Hier ist E_z in kV/cm einzusetzen und die Summanden haben die Dimension MHz/(kV/cm)^2, so dass sich $\Delta W''$ in MHz ergibt. Für $E = 30$ kV/cm beträgt die Aufspaltung der Starkniveaus $M'' = 0$ und $M'' = 1$ im Grundzustand danach 1,4 MHz, wobei der σ-Übergang $M' = 0 \leftarrow M'' = 1$ die größere Übergangsfrequenz besitzt. Dieser Wert zeigt eine gute Übereinstimmung mit der gemessenen Aufspaltung der $P(1)$-Linie von 3(2) MHz.

Die gemessene mittlere Starkverschiebung von -0,0048 MHz/(kV/cm)^2 der $P(1)$-Komponenten entspricht der Differenz aus der Verschiebung des oberen Niveaus 0_{00} und derjenigen des unteren Niveaus 1_{10}, wenn die im Verhältnis dazu kleine Aufspaltung im Grundzustand vernachlässigt wird. Mit der aus der ab-initio-Rechnung folgenden Verschiebung des unteren Niveaus von -0,0063 MHz/(kV/cm)^2 nach (7.3) folgt für die Starkverschiebung des 0_{00}-Niveaus im angeregten Zustand:

$$\Delta W'_{0_{00}} = -0,0111E_z^2 \; . \tag{7.4}$$

Die verwendeten Einheiten entsprechen denen in (7.3). Demgegenüber resultieren aus den beiden ab-initio-Sätzen für die oberen Polarisierbarkeiten Verschiebungen von $-0,0083E_z^2$ bzw. $-0,0071E_z^2$. Wird zum Vergleich die Änderung der Polarisierbarkeit im angeregten Zustand auf Null gesetzt, dann folgt eine Verschiebung von $-0,0073E_z^2$ für das obere 0_{00}-Niveau. *Der aus der Messung folgende Wert in* (7.4) *deutet damit auf weitaus größere Zunahmen für die Polarisierbarkeiten in S_1 im Vergleich zu den Ergebnissen der ab-initio-Rechnungen hin.* Die gemessene starke Verschiebung des oberen Niveaus könnte eine Folge größerer Polarisierbarkeitsbeiträge durch benachbarte vibronische Zustände im Triplettsystem T_1 sein.

7.5 Zusammenfassung

Mit Pyrazin wurde ein Molekül untersucht, dessen Rotationsspektrum im Gegensatz zu denen von Benzol, 1-FN und 2-FN erheblich gestört ist. Durch S_1-T_1-Wechselwirkung koppeln die

oberen Singulettzustände mit isoenergetischen Triplettniveaus, die bei einer Anregungsenergie von 4000 cm^{-1} oberhalb des T_1-Ursprungs einen dichten Hintergrund „dunkler“ Zustände bilden. Das Spektrum des $S_1 \leftarrow S_0\,(0_0^0)$-Übergangs hat eine typische *c*-Typ-Struktur mit separierten Gruppen von $\Delta J(J'')$-Übergängen. Innerhalb der Gruppen erzeugt die S_1-T_1-Kopplung für jedes obere Singulettniveau eine eigene Linienstruktur, so dass eine sichere Zuordnung der beobachtbaren Linien zu den Singulettniveaus nur für den $R(0)$- und den $P(1)$-Übergang möglich ist.

Messungen an der $S_1 \leftarrow S_0$-Bande sollten die Frage klären, welchen Einfluss der Starkeffekt auf das gestörte Spektrum ausübt und inwieweit sich unter diesen Bedingungen noch Aussagen über die Polarisierbarkeiten von Pyrazin machen lassen. Nach Anpassung der Messapparatur konnte ein Übersichtsspektrum der Bande bei 324 nm mit Linienbreiten zwischen 15 und 20 MHz aufgenommen werden. In Feldmessungen wurden verschiedene Spektralbereiche mit variierenden Feldstärken bis zu 150 kV/cm aufgenommen. Bei allen Messungen zeigte sich ein drastischer Rückgang der Fluoreszenz mit zunehmendem Feld. Typische Werte für eine Reduzierung auf 50 % der Nullfeldintensität lagen bei 20 bis 30 kV/cm.

Zur genaueren Untersuchung wurde die $P(1)$-Bande ausgewählt, in der neun Übergänge aus S_1-T_1-Mischzuständen beobachtet wurden. In den Starkeffektmessungen zeigten sich individuelle Fluoreszenzabnahmen und Linienverschiebungen, letztere mit einer quadratischen Feldabhängigkeit. Bei 100 kV/cm war nur noch ein Prozent der Nullfeldintensität der Bande messbar, die bis dahin beobachtbaren Verschiebungen betrugen bis zu 50 MHz. Linienaufspaltungen oder -verbreiterungen durch die zwei unteren Starkniveaus $M'' = 0$ und $M'' = 1$ waren nicht direkt beobachtbar. Erst durch Vergleich zweier Messungen mit σ- und π-polarisierter Laserstrahlung ließ sich eine sehr schwache mittlere Aufspaltung von 3(2) MHz bei 30 kV/cm detektieren.

Der gemessene Intensitätsabfall deutet auf eine Zunahme der strahlungslosen Zerfallsraten der ungestörten Triplettzustände hin. Eine damit verbundene Linienverbreiterung konnte jedoch nicht nachgewiesen werden. Abschätzungen ergaben dann auch, dass der Effekt nicht größer als die Messgenauigkeit ist.

Zur Auswertung des Starkeffekts konnte die Störungsrechnung angewendet werden, da die gemessenen Linienverschiebungen klein gegen die S_1-T_1-Kopplungsenergien sind. Dies folgte aus den Ergebnissen einer Entdiagonalisierungsprozedur, mit der die Kopplungen aus dem Anregungsspektrum rekonstruiert wurden.

Experimentelle Polarisierbarkeitsdaten für Pyrazin lagen bislang nur aus Brechnungsindexmessungen für die mittlere Polarisierbarkeit im Grundzustand vor. Dagegen existieren ab-initio-Rechnungen für die jeweils drei Hauptkomponenten der Polarisierbarkeit des Grund- und des elektronisch angeregten Zustands. Zu ihrer experimentellen Bestimmung ist der gemessene Starkeffekt an der $P(1)$-Bande allein nicht ausreichend. Dennoch ließen sich die Ergebnisse für eine Verifizierung der ab-initio-Polarisierbarkeiten nutzen. Unter Anwendung der Störungsrechnung zweiter Ordnung konnte zunächst die Aufspaltung des unteren 1_{10}-Niveaus aus den Grundzustandspolarisierbarkeiten der ab-initio-Ergebnisse berechnet werden. Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung mit dem Mittelwert der gemessenen $P(1)$-Aufspaltungen. Dagegen führte die Berechnung der Linienverschiebung, in die auch die oberen Polarisierbarkeiten eingehen, zu deutlich kleineren Werten als die mittlere gemessene $P(1)$-Verschiebung. Die Diskrepanz ist ein Hinweis auf eine signifikant höhere Polarisierbarkeit im elektronisch angeregten Zustand als die aus den bisherigen Rechenmodellen folgende. Möglicherweise sind hierfür größere Beiträge aus benachbarten vibronischen Zuständen in T_1 verantwortlich.

Anhang A

Einheiten und Umrechnungsfaktoren

Für molekulare Größen werden häufig besondere Einheiten benutzt, die den Moleküldimensionen und den molekularen Effekten angepasst sind. In der vorliegenden Arbeit wurden solche Einheiten für die Energie, das Dipolmoment, die Polarisierbarkeit und das Trägheitsmoment verwendet. Die folgende Liste führt die entsprechenden Definitionen und Umrechnungen auf.

Größe	Einheit	Umrechnung		
Energie	MHz	1 MHz	=	$1,98647 \cdot 10^{-23}$ J
			=	29 979,2458 MHz
Energie	cm^{-1}	1 cm^{-1}	=	$1,98647 \cdot 10^{-23}$ J
			=	29 979,2458 MHz
Dipolmoment	D (Debye)	1 D	=	$3,33564 \cdot 10^{-30}$ Cm
			=	503,40 MHz / (kV/cm)
Polarisierbarkeit	a.u. (atomic unit)	1 a.u.	=	$1,64878 \cdot 10^{-41}$ $(Cm)^2$ / J
			=	$2,488336 \cdot 10^{-4}$ MHz / $(kV/cm)^2$
	Å^{3a}	1 Å^3	=	6,7483 a.u.
			=	$1,11265 \cdot 10^{-40}$ $(Cm)^2$ / J
Trägheitsmoment	uÅ^{2b}	1 uÅ^2	=	$1,6605387 \cdot 10^{-47}$ kg m^2

[a] Diese Einheit wurde in der Arbeit nicht verwendet, ist aber in der Literatur noch gebräuchlich.
[b] u bzw. amu ist die atomare Masseneinheit.

Literaturverzeichnis

[1] J. M. Hollas, J. Chem. Soc. -Farad. Trans. 94 (1998), 1527

[2] M. Born, R. Oppenheimer, Ann. Phys. 84 (1927), 457

[3] H. W. Kroto, *Molecular Rotation Spectra*, Wiley & Sons, New York (1975)

[4] G. H. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure II*, 12. Auflage, D. Van Nostrand Company, Princeton, New Jersey (1966), 76

[5] B. S. Ray, Z. Phys. 78 (1932), 74

[6] F. W. Birss, D. A. Ramsay, Comput. Phys. Commun. 38 (1984), 83

[7] P. R. Bunker, *Molecular Symmetry and Spectroscopy*, Academic Press, New York (1979)

[8] F. Engelke, *Aufbau der Moleküle*, B. G. Teubner Stuttgart (1985)

[9] E. B. Wilson, J. Chem. Phys. 3 (1935), 276

[10] P. C. Cross, R. M. Hainer, G. W. King, A. D. Little, J. Chem. Phys. 12 (1944), 210

[11] E. S. Medvedev, V. I. Osherov, *Radiationless Transitions in Polyatomic Molecules*, English transl.: Springer Series in Chem. Phys. 57 (1995)

[12] E. S. Medvedev, Sov. Phys. Usp. 34 (1991), 16

[13] M. Kasha, Disc. Faraday Soc. 9 (1950), 14

[14] W. D. Lawrance, A. E. W. Knight, J. Phys. Chem. 89 (1985), 917

[15] J. M. Dowling, J. Mol. Spectrosc. 6 (1961), 550

[16] S. Maes, J. Mol. Spectrosc. 9 (1962), 204

[17] H. H. Nielsen, Phys. Rev. 77 (1950), 130

[18] J. T. Hougen, J. Chem. Phys. 37 (1962), 1433

[19] R. Müller, Diplomarbeit, TU Berlin (1994)

[20] S. Golden, E. B. Wilson, J. Chem. Phys. 16 (1948), 669

[21] I. C. Bowater, J. M. Brown, A. Carrington, Proc. R. Soc. Lond. A 333 (1973), 265

[22] B. M. Landsberg, A. J. Merer, T. Oka, J. Mol. Spectrosc. 67 (1977), 459

[23] P. Schmidt, H. Bitto, J. R. Huber, J. Chem. Phys. 88 (1988), 696

[24] A. R. Edmonds, *Angular Momentum in Quantum Mechanics*, BI-Verlag, Mannheim (1964)

[25] J. von Neumann, E. P. Wigner, Phys. Z. 30 (1929), 467

[26] M. Peter, M. W. P. Strandberg, J. Chem. Phys. 26 (1957), 1657

[27] K. von Meyenn, Z. Phys. 231 (1970), 154

[28] B. Friedrich, D. R. Herschbach, Nature 353 (1991), 412

[29] J. R. Lombardi, J. Chem. Phys. 48 (1968), 348

[30] S. Heitz, Dissertation, TU Berlin (1991)

[31] A. Ashkin, G. D. Boyd, J. M. Dziedzic, IEEE J. Quant. Electron. QE-2 (1966), 109

[32] M. Brieger, H. Büsener, A. Hese, F. von Moers, A. Renn, Optics Comm. 38 (1981), 423

[33] D. Böhm, F. von Moers, J. Kändler, A. Hese, Appl. Phys. B 44 (1987), 189

[34] H. Büsener, A. Renn, M. Brieger, F. von Moers, A. Hese, Appl. Phys. B 39 (1986), 77

[35] D. Böhm, Diplomarbeit, TU Berlin (1989)

[36] F. von Moers, Dissertation, TU Berlin (1989)

[37] T. W. Hänsch, B. Couillaud, Opt. Comm. 35 (1980), 441

[38] G. D. Boyd, D. A. Kleinman, J. Appl. Phys. 39 (1968), 3597

[39] S. Gerstenkorn, P. Luc, *Atlas du Spectre d'Absorption de la Molecule d'Iode*, Edition du Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS), Paris (1978)

[40] S. Gerstenkorn, P. Luc, J. Mol. Spectrosc. 77 (1979), 310

[41] G. D. Boyd, J. P. Gordon, Bell Syst. Tech. J. 40 (1961), 489

[42] L. Bergmann, C. Schaefer, *Lehrbuch der Experimentalphysik*, Band 3 (Optik), 9. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin New York (1993), 894

[43] A. Yariv, *Quantum Electronics*, John Wiley and Sons (1975)

[44] J. Weber, Trans. IRE 3 (1953), 1

[45] W. Demtröder, *Laser Spectroscopy*, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 3. Auflage (1988), 505

[46] L. Hlousek, W. M. Fairbank, Optics Letters (1983), 322

[47] S. Rakowsky, Studienarbeit, TU Berlin (1986)

[48] W. Demtröder, H. J. Foth, Phys. Blätt. 43 (1987), 7

[49] D. Weidauer, Diplomarbeit, TU Berlin (1990)

[50] D. H. Levy, L. Wharton, R. E. Smalley, *Laser Spectroscopy in Supersonic Jets*, in *Chemical and Biochemical Applications of Lasers*, Vol. II, C. B. Moore, Academic Press, New York (1977)

[51] E. Heinecke, Dissertation, TU Berlin (1999)

[52] R. Lampka, Diplomarbeit, TU Berlin (1990)

[53] F. von Moers, K. Schmalzigaug, A. Schmoldt, S. Heitz, A. Hese, J. Chem. Phys. 92 (1990), 6391

[54] S. Heitz, K. Schmalzigaug, F. von Moers, A. Hese, J. Chem. Phys. 97 (1992), 7174

[55] S. Heitz, R. Lampka, D. Weidauer, A. Hese, J. Chem. Phys. 94 (1991), 2532

[56] S. Heitz, A. Hese, J. Chem. Phys. 98 (1993), 6810

[57] S. Heitz, D. Weidauer, B. Rosenow, A. Hese, J. Chem. Phys. 96 (1992), 976

[58] A. L. McClellan, *Tables of experimental Dipole Moments*, San Francisco and London (1963)

[59] A. L. McClellan, *Tables of experimental Dipole Moments*, Rahara Enterprises (1974)

[60] I. Estermann, R. G. J. Fraser, J. Chem. Phys. 1 (1933), 390

[61] C. H. Towns, A. L. Shawlow, *Microwave Spectroscopy*, McGraw-Hill, New York (1955)

[62] W. Liptay, *Excited States*, Academic Press New York and London, 1 (1974)

[63] D. E. Freeman, W. Klemperer, J. Chem. Phys. 40 (1964), 604

[64] D. E. Freeman, W. Klemperer, J. Chem. Phys. 45 (1966), 52

[65] A. D. Buckingham, D. A. Ramsay, J. Tyrell, Can. J. Phys. 48 (1970), 1242

[66] D. E. Freeman, J. R. Lombardi, W. Klemperer, J. Chem. Phys. 45 (1966), 58

[67] J. R. Lombardi, D. Campell, W. Klemperer, J. Chem. Phys. 46 (1967), 3482

[68] J. R. Lombardi, W. Klemperer, M. B. Robin, N. Basch, N. A. Kuebler, J. Chem. Phys. 51 (1969), 33

[69] W. Liptay, *Excited States*, Academic Press New York and London, 1 (1974), 166

[70] R. N. Dixon, C. R. Webster, J. Mol. Spectrosc. 70 (1978), 314

[71] A. Hese, A. Renn, H. S. Schweda, Optics Comm. 20 (1977), 385

[72] M. Brieger, A. Hese, A. Renn, A. Sodeik, Chem. Phys. Lett. 76 (1980), 465

[73] P. H. Vaccaro, A. Zabludoff, M. E. Carrera-Patiño, J. L. Kinsey, R. W. Field, J. Chem. Phys. 90 (1989), 4150

[74] A. Parts, Zeitschr. physik. Chem. B 10 (1930), 264

[75] N. Nakata, Bull. Chem. Soc. Japan 10 (1931), 318

[76] Y. K. Syrkin, M. E. Dyatkina, *Structure of Molecules and chemical Bond*, London, Butterworths Scientific Publications (1950), 228

[77] R. J. W. Le Fèvre, E. P. A. Sullivan, J. Chem. Soc. (1954), 2873

[78] F. K. Fong, C. P. Smyth, J. Chem. Phys. 40 (1964), 2404

[79] C. G. Le Fèvre, R. J. W. Le Fèvre, J. Chem. Soc. (1955), 1641

[80] B. Bak, D. Christensen, L. Hansen-Nygaard, J. Rastrup-Andersen, Spectrochim. Acta 18 (1962), 229

[81] H. Karlsson, Acta Chem. Scand. 27 (1973), 1435

[82] J. M. Hollas, S. N. Thakur, Molec. Phys. 25 (1973), 1315

[83] J. M. Hollas, S. N. Thakur, Molec. Phys. 27 (1974), 1001

[84] R. A. Singh, S. N. Thakur, Molec. Phys. 36 (1978), 1053

[85] R. A. Singh, S. N. Thakur, J. Cryst. Mol. Struct. 11 (1981), 197

[86] W. A. Majewski, D. F. Plusquellic, D. W. Pratt, J. Chem. Phys. 90 (1989), 1362

[87] G. Berden, W. L. Meerts, W. Kreiner, Chem. Phys. 174 (1993), 247

[88] B. Rosenow, Diplomarbeit, TU Berlin (1993)

[89] B. A. Jacobson, J. A. Guest, F. A. Novak, S. A. Rice, J. Chem. Phys. 87 (1987), 269

[90] T.K. Ha, Lab. für physikalische Chemie, ETH Zürich, unveröffentlichte Ergebnisse (1992)

[91] R. H. Judge, Comput. Phys. Commun. 47 (1987), 361

[92] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Tenkolsky, W. T. Vetterling, *Numerical Recipes*, Cambridge Univ. Press, Cambridge (1986), 523

[93] R. P. Feynman, Phys. Rev. 56 (1939), 340

[94] L. N. Shchegoleva, I. I. Zakharov, Y. A. Kruglyak, J. Struct. Chem. 19 (1978), 15

[95] I. Rückert, Diplomarbeit, TU Berlin (1995)

[96] W. Moffitt, J. Chem. Phys. 24 (1954), 320

[97] J. R. Johnson, K. D. Jordan, D. F. Plusquellic, J. Chem. Phys. 93 (1990), 2258

[98] Y. B. Vysotskii, J. Struct. Chem. 19 (1978), 27

[99] T.K. Ha, Lab. für physikalische Chemie, ETH Zürich, unveröffentlichte Ergebnisse (1993)

[100] S. M. Beck, D. E. Powers, J. B. Hopkins, R. E. Smalley, J. Chem. Phys. 73 (1980), 2019

[101] D. E. Freeman, I. G. Ross, Spectrochim. Acta 16 (1960), 1393

[102] S. N. Singh, H. S. Bhatti, R. D. Singh, Spectrochim. Acta A 34 (1978), 985

[103] E. B. Wilson, Phys. Rev. 45 (1934), 706

[104] W. R. Angus, C. R. Bailey, J. B. Hale, C. K. Ingold, A. H. Leckie, C. G. Raisin, J. W. Thompson, C. L. Wilson, Chem. Soc. (1936), 971

[105] J. Pliva, A. S. Pine, J. Mol. Spectrosc. 93 (1982), 209

[106] J. Pliva, J. W. C. Johns, J. Mol. Spectrosc. 107 (1984), 318

[107] J. Lindenmayer, U. Magg, H. Jones, J. Mol. Spectrosc. 128 (1988), 172

[108] H. Hollenstein, S. Piccirillo, M. Quack, M. Snels, Molec. Phys. 71 (1990), 759

[109] M.L. Junttila, J. L. Domenech, G. T. Fraser, A. S. Pine, J. Mol. Spectroscop. 147 (1991), 513

[110] J. L. Domenech, M.L. Junttila, A. S. Pine, J. Mol. Spectroscop. 149 (1991), 391

[111] J. Pliva, J. W. Johns, Z. Lu, J. Mol. Spectroscop. 161 (1993), 269

[112] M. Oldani, R. Widmer, G. Grassi, A. Bauder, J. Mol. Struct. 190 (1988), 31

[113] G. M. Barrow, *Molecular Spectroscopy*, McGraw-Hill (1962)

[114] T. A. Stephenson, P. L. Radloff, S. A. Rice, J. Chem. Phys. 81 (1984), 1060

[115] J. H. Callomon, T. M. Dunn, I. M. Mills, Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A 259 (1966), 499

[116] A. L. Sklar, J. Chem. Phys. 5 (1937), 669

[117] M. Goeppert-Mayer, A. L. Sklar, J. Chem. Phys. 6 (1938), 645

[118] H. Sponer, G. Nordheim, A. L. Sklar, E. Teller, J. Chem. Phys. 7 (1939), 207

[119] F. M. Garforth, C. K. Ingold, H. G. Poole, J. Chem. Phys. (1948), 406

[120] G. H. Atkinson, C. S. Parmenter, J. Mol. Spectrosc. 73 (1978), 20

[121] G. H. Atkinson, C. S. Parmenter, J. Mol. Spectrosc. 73 (1978), 31

[122] S. M. Beck, M. G. Liverman, D. L. Monts, R. E. Smalley, J. Chem. Phys. 70 (1979), 232

[123] E. Riedle, H. J. Neusser, E. W. Schlag, J. Chem. Phys. 75 (1981), 4231

[124] E. Riedle, H. J. Neusser, J. Chem. Phys. 80 (1984), 4686

[125] H. Sieber, E. Riedle, H. J. Neusser, J. Chem. Phys. 89 (1988), 4620

[126] E. Riedle, T. Knittel, T. Weber, H. J. Neusser, J. Chem. Phys. 91 (1989), 4555

[127] E. Riedle, J. Pliva, Chem. Phys. 152 (1991), 375

[128] R. M. Helm, R. Neuhauser, H. J. Neusser, Chem. Phys. Lett. 249 (1996), 365

[129] K. S. Sundararajan, Z. Krist. 93 (1936), 238

[130] N. J. Bridge, A. D. Buckingham, Proc. R. Soc. Lond. A 295 (1966), 334

[131] G. R. Alms, A. K. Burnham, W. H. Flygard, J. Chem. Phys. 63 (1975), 3321

[132] M. P. Bogaard, A. D. Buckingham, R. K. Pierens, A. H. White, J. Chem. Soc.-Farad. Trans. 74 (1978), 3008

[133] A. Proutière, M. Camail, Molec. Phys. 29 (1975), 1473

[134] R. Mathies, A. C. Albrecht, J. Chem. Phys. 60 (1974), 2500

[135] J. H. Meyling, Chem. Phys. Lett. 51 (1977), 234

[136] E. Heinecke, D. Hartmann, A. Hese, J. Chem. Phys. 118 (2003), 113

[137] S. Heitz, D. Weidauer, A. Hese, J. Chem. Phys. 95 (1991), 7952

[138] V. G. Dmitriev, G. G. Gurzadyan, D. N. Nikogosyan, *Handbook of Nonlinear Optical Crystals*, Springer (1991)

[139] C. L. Brummel, L. A. Philips, J. Mol. Spectroscop. 159 (1993), 287

[140] H. A. Stuart, *Die Struktur des freien Moleküls*, Springer, Berlin (1952)

[141] R. J. W. Le Fèvre, L. Radom, J. Chem. Soc. (B) (1967), 1295

[142] C. L. Cheng, D. S. N. Murthy, G. L. D. Ritchie, Aust. J. Chem. 25 (1972), 1301

[143] W. E. Donath, J. Chem. Phys. 40 (1964), 77

[144] E. Perin, P. N. Prasad, P. Mougenot, M. Dupuis, J. Chem. Phys. 91 (1989), 4728

[145] J. D. Augspurger, C. E. Dykstra, Mol. Phys. 76 (1992), 229

[146] E. F. Archibong, A. J. Thakkar, Mol. Phys. 81 (1994), 557

[147] S. Nakagawa, Chem. Phys. Lett. 246 (1995), 256

[148] P. Norman, D. Jonsson, H. Agren, Chem. Phys. Lett. 268 (1997), 337

[149] D. M. Bishop, L. M. Cheung, J. Phys. Chem. Ref. Data 11 (1982), 119

[150] A. Frad, F. Lahmani, A. Tramer, C. Tric, J. Chem. Phys. 60 (1974), 4419 and 4431

[151] B. J. van der Meer, H. T. Jonkman, J. Kommandeur, Chem. Phys. Lett. 92 (1982), 565

[152] B. J. van der Meer, H. T. Jonkman, J. Kommandeur, Laser Chem. 2 (1983), 77

[153] W. M. van Herpen, W. L. Meerts, K. E. Drabe, J. Kommandeur, J. Chem. Phys. 86 (1987), 4396

[154] W. Siebrand, W. L. Meerts, D. W. Pratt, J. Chem. Phys. 90 (1989), 1313

[155] P. U. de Haag, J. Heinze, W. L. Meerts, Chem. Phys. Lett. 177 (1991), 357

[156] P. M. Felker, W. R. Lambert, A. H. Zewail, Chem. Phys. Lett. 89 (1982), 309

[157] N. Ohata, T. Takemura, J. Chem. Phys. 91 (1989), 4477

[158] P. J. de Lange, H. T. Jonkmann, K. E. Drabe, Chem. Phys. 156 (1991), 209

[159] N. Yamamoto, T. Ebi, M. Baba, J. Chem. Phys. 105 (1996), 5745

[160] K. K. Innes, I. G. Ross, W. R. Moomaw, J. Mol. Spectrosc. 132 (1988), 492

[161] O. Sneh, D. Dütt-Kittenplon, O. Cheshnovski, J. Chem. Phys. 58 (1989), 7331

[162] F. G. Mulder, G. van Dijk, C. Huiszoon, Molec. Phys. 38 (1979), 201

[163] D. Jonsson, P. Norman, H. Ågren, Chem. Phys. 224 (1997), 201

[164] I. Gryczynski, H. Szmacinski, Acta Phys. Pol. 55 (1979), 251

Im Rahmen dieser Arbeit entstandene Veröffentlichungen, Diplom- und Studienarbeiten

Liste der Veröffentlichungen

- „Electric properties of organic molecules. The ground and excited vibronic state dipole moments of 1-fluoronaphthalene“, M. Okruss, B. Rosenow, A. Hese, Chem. Phys. Lett. 220 (1994), 286
- „Stark effect and fluorescence quenching in the $S_1 \leftarrow S_0$ 0_0^0 rovibronic spectrum of pyrazine“, M. Okruss, F. Penn, A. Hese, J. Mol. Struct. 348 (1995), 119
- „On the measurement of dipole moments in different electronic states of aromatic molecules: 1-fluoronaphthalene as an example“, M. Okruss, B. Rosenow, A. Hese, J. Mol. Struct. 348 (1995), 409
- „High-Resolution UV Laser Spectroscopy of Jet-Cooled Benzene Molecules: Complete Rotational Analysis of the $S_1 \leftarrow S_0$ 6_0^1 $(l = \pm 1)$ Band“, M. Okruss, R. Müller, A. Hese, J. Mol. Spectrosc. 193 (1999), 293
- „High-resolution ultraviolet laser spectroscopy on jet-cooled benzene molecules: Ground and excited electronic state polarizabilities determined from static Stark effect measurements“, M. Okruss, R. Müller, A. Hese, J. Chem. Phys. 110 (1999), 10393

Liste der Diplom- und Studienarbeiten

- Fritz Penn, Studienarbeit 1992: „Einfluß starker elektrischer Felder auf Pyrazin“
- Ralf Müller, Studienarbeit 1992: „Spektrum der 6_0^1-Schwingungsbande des $^1B_{2u} \leftarrow ^1A_{1g}$ Übergangs von Benzol; Lebensdauermessungen ausgewählter Rotationsniveaus“
- Bärbel Rosenow, Diplomarbeit 1993: „Hochauflösende UV-Laserspektroskopie an freien 1-Fluor-Naphthalin-Molekülen in homogenen elektrischen Feldern“
- Ingo Rückert, Studienarbeit 1993: „Untersuchung des $S_1 \leftarrow S_0$ (0_0^0) Übergangs von 1-Chlornaphthalin durch Laserspektroskopie am freien Überschalldüsenstrahl“
- Ralf Müller, Diplomarbeit 1994: „Hochauflösende Laserspektroskopie an ultrakalten Benzol-Molekülen in elektrischen Feldern“
- Ingo Rückert, Diplomarbeit 1995: „Hochauflösende Laserspektroskopie am Übergang $\tilde{A}\,^1A' \leftarrow \tilde{X}\,^1A'$ (0_0^0) kalter 2-Fluor-Naphthalin Moleküle: Rotationsstruktur und Starkeffekt“

Danksagung

Mein erster Dank gilt an dieser Stelle Herrn Professor Dr. Achim Hese, der mir die Möglichkeit bot, in seiner Arbeitsgruppe auf einem außerordentlich interessanten und herausfordernden Forschungsgebiet tätig zu sein und durch viele fruchtbare Diskussionen und Anregungen einen wichtigen Beitrag zur vorliegenden Arbeit leistete.

Weiterhin möchte ich Stefan Heitz meinen Dank aussprechen. Mit seinen Erfahrungen half er mir sehr, mich in die Materie einzuarbeiten und gab mir unzählige wertvolle Tipps zur Bändigung und Beherrschung der manchmal doch tückischen Laborapparaturen.

Auch danke ich Bärbel Rosenow, Ralf Müller, Ingo Rückert und Fritz Penn, die durch ihre Mitarbeit im Rahmen von Diplom- und Studienarbeiten große Hilfe geleistet haben und so manche lange Messnacht mit durchgestanden haben. Ralf Müller sei an dieser Stelle auch für sein Engagement bei den Publikationen der Benzolergebnisse gedankt.

Mein besonderer Dank gilt Brigitte und Rolf Kreutzer, die den Werdegang der Arbeit aus eher privater Perspektive miterlebten und dieses nicht nur mit Verständnis, sondern auch mit Interesse taten. Über all die Jahre sorgten sie für eine harmonische Atmosphäre, die die Erstellung der Arbeit sehr förderte.

Meinem jetzigen Arbeitsgruppenleiter, Herrn Dr. Helmut Becker-Ross vom ISAS - Institute for Analytical Sciences, Institutsteil Berlin, bin ich dankbar für die gewährten Freiräume zur Gestaltung der Arbeit. Auch danke ich Frau Evi Ullrich für die Bändigung der Literaturzitate und für ihr Engagement beim Aufspüren zahlloser „Fehlstellen“ in der Arbeit.

Die fünf Jahre am damaligen Institut für Strahlungs- und Kernphysik, dem heutigen Institut für Atomare Physik und Fachdidaktik, werden mir als eine interessante und eine schöne Zeit in Erinnerung bleiben. Herzlichen Dank allen, die dazu beigetragen haben.

Potsdam, im Dezember 2004

Lebenslauf

Name:	Michael Okruss
Geburtsdatum:	23. Oktober 1960
Geburtsort:	Hannover
Familienstand:	ledig

Schulausbildung:

1967 bis 1971	Grundschule in Pattensen-Jeinsen
1971 bis 1980	Humboldt-Gymnasium in Hannover mit Abschluss Abitur
10/1980 bis 09/1982	Wehrdienst

Studium:

10/1982 bis 09/1989	Physikstudium an der Universität Hannover mit Abschluss Dipl.-Phys., Diplomarbeit am Institut für Plasmaphysik, Thema: „Messung von Photoionisationsquerschnitten“

Berufspraxis:

04/1990 bis 04/1995	Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Technischen Universität Berlin, Institut für Atomare Physik und Fachdidaktik (ehemaliges Institut für Strahlungs- und Kernphysik), Tätigkeit: Durchführung von Forschungsprojekten zur Dissertation, Mitarbeit in der Lehre, Betreuung von Diplom- und Studienarbeiten
seit 12/1995	Wissenschaftlicher Mitarbeiter / Projektleiter bei der Gesellschaft zur Förderung angewandter Optik, Optoelektronik, Quantenelektronik und Spektroskopie (GOS) e. V., Berlin, Tätigkeit: Methoden- und Geräteentwicklung für die Spektroskopie mit Schwerpunkt Entwicklung und Anwendung von Echelle- Spektrometern
seit 12/1995	Gastwissenschaftler am ISAS - Institute for Analytical Sciences, Institutsteil Berlin (vormals Institut für Spektrochemie und Angewandte Spektroskopie)

Nebentätigkeiten:

1988 / 1989	Wissenschaftliche Hilfskraft an der Universität Hannover
1990 bis 1995	Lehrbeauftragter im Studienkreis Berlin-Wilmersdorf