

Hochauflösende Laserspektroskopie mittels optisch-optischer Doppelresonanz an Pentacen und laserinduzierter Fluoreszenz an Terrylen

von
Dipl.- Phys. Gerald Hoheisel
aus Bremen

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

Berlin 2004
D83

Hochauflösende Laserspektroskopie mittels optisch-optischer Doppelresonanz an Pentacen und laserinduzierter Fluoreszenz an Terrylen

von
Dipl.- Phys. Gerald Hoheisel
aus Bremen

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

Promotionsausschuß

Vorsitzender: Prof. Dr. Erwin Sedlmayr

Berichter: Prof. Dr. Achim Hese

Berichter: Prof. Dr. Peter Zimmermann

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 14.10.2004

Berlin 2004

D83

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
2	Theoretische Grundlagen	7
2.1	Starrer asymmetrischer Rotator	7
2.2	Unpolare Moleküle in elektrischen Feldern	9
2.3	Symmetrien und molekulare Übergänge	14
3	Moleküle	21
3.1	Pentacen	21
3.2	Terrylen	23
4	Experimenteller Aufbau	25
4.1	Moleküle im Überschalldüsenstrahl	25
4.2	Ofen und Pumpstand	28
4.3	Stark-Platten	30
4.4	Lasersystem	31
4.5	Fluoreszenznachweis	33
4.6	Neukonstruktionen für OODR-Experimente	34
5	LIF-Experimente mit einem Laser an Pentacen	39
5.1	Bandkonturen (LIF) vibronischer Übergänge	39
5.2	Stark-Effekt an vibronischen Übergängen	48
5.3	GAUSSIAN98-Rechnungen für Pentacen	51
5.4	Abschließende Diskussion	55
5.5	Zusammenfassung	60
6	OODR an Pentacen	61
6.1	Motivation für OODR-Experimente	61
6.2	Messmethoden	64

6.3	OODR-Vorexperimente zur Sättigung	67
6.4	OODR am 0–0 Übergang von Pentacen	70
6.5	OODR-Stark-Spektroskopie an Pentacen	78
6.6	Zusammenfassung	83
7	Terrylen-Experimente	85
7.1	Theoretische Vorüberlegungen	85
7.2	Vorexperimente	89
7.3	Terrylen im Düsenstrahl	96
7.4	Zusammenfassung	116
8	Die PAH-DIB Hypothese	118
8.1	Pentacen und Terrylen als Kandidaten	119
9	Schlussbemerkung und Ausblick	124
A	Anhang	127
A.1	127
A.2	129
	Literaturverzeichnis	139

Teile dieser Arbeit wurden unter folgenden Titeln veröffentlicht oder auf Tagungen vorgestellt:

- G. Hoheisel, A. Hese *Hochauflösende Laserspektroskopie rovibronischer Übergänge ($S_0 \rightarrow S_1$) an Pentacen-Molekülen*, Verhandl. DPG, MO 19.8, Bonn (2000)
- G. Hoheisel, E. Heinecke, A. Hese *Optical-optical double resonance experiments on pentacene molecules in a supersonic jet*, Verhandl. DPG, MO 12.8, zusammen mit 33th EGAS & ECAMP 7, Berlin (2001)
- A. Hese, G. Hoheisel, E. Heinecke *Optical-optical double resonance experiments on pentacene molecules in a supersonic jet*, J11 Conf. Proceed., 17th. Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy, Nijmegen (2001)
- A. Hese, G. Hoheisel, E. Heinecke *Optisch-Optische Doppelresonanz-Spektroskopie an aromatischen Kohlenwasserstoffen*, Verhandl. DPG, MO 12.8, Osnabrück (2002)
- G. Hoheisel, E. Heinecke, A. Hese *Optical-optical double resonance spectroscopy on pentacene molecules in a supersonic jet* Chem. Phys. Lett., **373**, 416-421 (2003)
- G. Hoheisel, A. Hese *OODR-Stark-Spektroskopie an Pentacen-Molekülen und Stark-Effekt in vibronisch angeregten Zuständen von Pentacen-Molekülen*, Verhandl. DPG, MO 12.8 und 12.26, Hannover (2003)
- G. Hoheisel, E. Heinecke, A. Hese *OODR-Stark-Spectroscopy on Jet-Cooled Pentacene*, O10 Conf. Proceed., 18th. Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy, Dijon (2003)
- S. E. Fiedler, G. Hoheisel, A. A. Ruth, A. Hese *Incoherent broad-band cavity-enhanced absorption spectroscopy in a supersonic jet*, Chem. Phys. Lett., **382**, 447-453 (2003)
- G. Hoheisel, E. Heinecke, A. Hese *Hochaufgelöste Laserspektroskopie an Terpylen im Jet*, Verhandl. DPG, MO 20.4, München (2004)

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird über hochauflösende laserspektroskopische Untersuchungen an freiem Pentacen und Terrylen berichtet. Beide Moleküle sind in einem Überschalldüsenstrahl mit geringer Rest-Dopplerbreite untersucht worden. Durch einen kontinuierlich durchstimmbaren Laser wurden die Moleküle angeregt und deren Absorption durch induzierte Fluoreszenz gemessen.

Bei Pentacen sind erstmalig die niedrig liegenden Gerüstschwingungen (floppy modes) im elektronisch angeregten Zustand mit hoher spektraler Auflösung untersucht worden. Mit einer sorgfältigen Analyse der Bandkonturen war es möglich, die Rotationskonstanten zu bestimmen. Außerdem sind in Stark-Effekt Experimenten die statischen Polarisierbarkeitsänderungen der untersuchten vibronischen Übergänge ermittelt worden. Mit diesen Experimenten wurden die Diskussionen zur Identifizierung der niedrig liegenden Schwingungen weitergeführt. Zum einen wurden die floppy modes genauer charakterisiert und zum anderen wurde ein erheblicher Vibrationsanteil an der außergewöhnlich großen Polarisierbarkeitsänderung experimentell nachgewiesen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde erstmals die Methode der optisch-optischen Doppelresonanz (OODR) auf ein so großes Molekül wie Pentacen übertragen. Damit war es möglich, trotz der hohen Zustandsdichte einzel-stehende Linien zu beobachten. Die Auswertung der gemessenen Einzellinien führte zu präziseren Rotationskonstanten des schwingungslosen $A^1B_{2u} \leftarrow X^1A_g$ Übergangs von Pentacen. Die OODR-Technik wurde zudem bei der Spektroskopie in elektrischen Feldern eingesetzt. Aus den Verschiebungen einzelner Linien wurden verbesserte Polarisierbarkeitsänderungen bestimmt. Durch die Kombination der OODR-Technik mit dem Stark-Effekt konnte das Potential der OODR-Technik bei der Untersuchung komplizierter Spektren eindrucksvoll demonstriert werden.

Erstmalig wurden in dieser Arbeit freie Terrylen-Moleküle im Überschalldüsenstrahl untersucht. Mit der LIF-Methode wurden drei dicht beieinander liegende vibronische Übergänge mit hoher spektraler Auflösung beobachtet. Durch Analyse der Bandkonturen wurden die genauen Übergangsenergien und die Trägheitsmomente bestimmt. Bei den Auswertungen beider Moleküle haben *ab initio*-Rechnungen einen wertvollen Beitrag geleistet. Diese Rechnungen haben gute Vorhersagen für die experimentell zu bestimmenden Parameter geliefert, insbesondere für den Grundzustand.

Schließlich wird eine mögliche Anwendung der präzisen Molekülparameter von Pentacen und Terrylen auf eine astronomische Fragestellung diskutiert: Von welchen Molekülen werden die seit mehr als 60 Jahren bekannten diffusen interstellaren Absorptionsbanden (DIBs) in den Sichtlinien von Sternen verursacht?

Kapitel 1

Einleitung

Die physikalischen Eigenschaften großer organischer Moleküle bilden nicht nur in der Physik ein aufstrebendes Forschungsgebiet, sondern sind auch in der Chemie, Biologie und Medizin von großem Interesse. Auf den Gebieten der molekularen Elektronik und organischer Halbleiter treibt besonders die Photophysik von Chromophoren die Entwicklung an. Um die energetische Struktur von Molekülen aufzuklären, werden in dieser Arbeit isolierte Moleküle im kalten Überschallstrahl mit einem kontinuierlich durchstimmbaren Laser angeregt. Über laserinduzierte Fluoreszenz (LIF) wird die Absorption rovibronischer Übergänge nachgewiesen. Findet die Wechselwirkung von anregendem Laserlicht und Molekül in einem elektrischen Feld statt, ändern sich die Energien der einzelnen Rotationsniveaus. Dadurch ist es möglich, mit Hilfe des Stark-Effekts auch elektrische Eigenschaften der Moleküle, wie Dipolmomente bzw. Polarisierbarkeiten, zu bestimmen.

In dieser Arbeit werden Experimente mit polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAH) durchgeführt, von denen in unserer Arbeitsgruppe bereits zahlreiche Moleküle erfolgreich untersucht worden sind, wie z.B. Benzol [Okr99b], Naphthalin [Hei92], Pyrazin [Okr95] und Pentacen [Hei98]. Bei kleineren PAHs war es möglich, mit der LIF-Technik im kollimierten Überschalldüsenstrahl rovibronische Übergänge in einzelstehende Absorptionslinien aufzulösen und auszuwerten. Dieses etablierte Verfahren gelingt mit steigender Molekülgröße nicht mehr, weil sich die rovibronischen Linien auch bei hoher apparativer Auflösung überlagern.

Pentacen, das aus fünf linear angeordneten Benzolringen besteht, ist bereits so groß, daß einzelne Linien nicht mehr getrennt werden können. Dennoch war es möglich, Strukturdaten [Hei98] und Polarisierbarkeiten [Hei03] mit einer sorgfältigen Analyse der Bandkontur zu bestimmen. Grundsätzlich steigt die Zustandsdichte mit zunehmenden Trägheitsmomenten an. Auch die teilweise Aufhebung der Entartung

im elektrischen Feld führt zu einem Anstieg der Liniendichte. Es ist zwar möglich, die Anzahl der thermisch besetzten Rotationszustände im Grundzustand und damit auch die Linienzahl durch eine verbesserte Kühlung zu reduzieren. Um jedoch ein Spektrum in Einzellinien aufzulösen, stößt dieses Vorgehen bei größeren organischen Molekülen an Grenzen.

Mit der optisch-optischen Doppelresonanz (OODR) soll ein Ausweg gefunden werden. Die große Zahl der angeregten rovibronischen Übergänge wird durch die zweite Resonanz dramatisch reduziert, so daß auch bei größeren Molekülen einzelne Linien beobachtet werden können. Diese Technik ist bereits an kleineren Molekülen erfolgreich angewendet worden, siehe z.B. [Raa82, Haa91, Kab03]. In dieser Arbeit werden die Möglichkeiten der OODR-Methode an kaltem Pentacen im Überschalldüsenstrahl demonstriert und damit erstmalig auf große Moleküle übertragen.

Motiviert wird die Weiterführung der systematischen Messungen an größeren PAHs, weil damit ein wertvoller Beitrag zur Überprüfung und Entwicklung theoretischer Modellvorstellungen geleistet wird. Mit zunehmender Rechenleistung werden in *ab initio* Rechnungen die Gleichgewichtskonfigurationen von PAHs mit hoher Symmetrie in zunehmenden Maße zufriedenstellend beschrieben. Jedoch haben auch *ab initio* Rechnungen, die mit hohem Aufwand angegangen wurden, noch große Schwierigkeiten bei der korrekten Beschreibung der komplizierten Verhältnisse in elektronisch angeregten Zuständen. Die hochauflösenden Messungen im Überschalldüsenstrahl liefern diese präzisen Molekülparameter, ohne den Einfluß einer Molekülumgebung berücksichtigen zu müssen. Insbesondere bei der Bestimmung der statischen Polarisierbarkeit sind die durchgeführten LIF-Experimente im Jet in Kombination mit dem Stark-Effekt eine nahezu konkurrenzlose Methode.

Mögliche Anwendungen finden sich in ambitionierten Projekten, in denen Biomoleküle in Fallen gefangen werden sollen. Der Stark-Effekt und damit die Kenntnis von Dipolmomenten bzw. Polarisierbarkeiten wird z.B. bei der Abbremsung der neutralen Moleküle eingesetzt. Auch in Zusammenhang mit der mikroskopischen Erkundung von Festkörpern spielen die moleküleigenen elektrischen Eigenschaften eine wichtige Rolle. In der Arbeit von Elke Heinecke wurde ein möglicher Einsatz von Pentacen als Mess-Sonde zur Bestimmung lokaler Felder in einem *p*-Terphenyl-Kristall erprobt [Hei99]. Dabei stellte sich heraus, daß der Einfluß der Vibrationsstruktur auf die Polarisierbarkeit eine nicht zu vernachlässigende Größe ist. Die vorliegende Arbeit knüpft an diese Messungen an. Von den ersten beiden niedrig liegenden Schwingungen im elektronisch angeregten Zustand werden Struktur- und Polarisierbarkeitsänderungen von Pentacen bestimmt.

Pentacen gehört zur Gruppe der Polyacene. Seit mehr als 20 Jahren werden vielfälti-

ge Untersuchungen mit unterschiedlichen experimentellen Methoden an diesem Molekül durchgeführt. Dabei ermöglichte unter anderem die hohe Fluoreszenzquantenausbeute von 0.78 [Vri79] eine Vielzahl herausragender Experimente. Die folgenden Arbeiten haben sich mit der Vibrationsstruktur und der Polarisierbarkeit von Pentacen beschäftigt: In den ersten beiden erfolgreichen Experimenten im Überschalldüsenstrahl werden die Schwingungsspektren im Grund- und elektronisch angeregten Zustand beobachtet und es werden mögliche Zuordnungen diskutiert [Ami80, Gri82]. Neben den Übergangsenergien ist in diesen Experimenten auch die Lebensdauer des S_1 -Zustands bestimmt worden. Die Schwingungsstruktur [Ami82] und Lebensdauern [Sha91] angeregter Zustände sind von Pentacen-Argon Clustern im Düsenstrahl untersucht worden. In hochauflösenden Experimenten wurde die Bandkontur ausgewertet und Polarisierbarkeiten des schwingungslosen $S_1 \leftarrow S_0$ Übergangs bestimmt [Hei98, Hei03]. Pentacen ist außerdem eines der Vorzeigemoleküle der Einzelmolekülspektroskopie (SMS) [Kad90, Orr90] und wurde neben vielen anderen Untersuchungen auch bereits in Stark-Effekt Experimenten studiert [Wil92, Hei99]. Im Festkörper ist für den Grundzustand außerdem eine Analyse der Schwingungsstruktur begleitet von theoretischen Berechnungen durchgeführt worden [Fle92].

Terrylen gehört zur Gruppe der Peri-Naphthaline bzw. Rylene, zu der auch das nächst kleinere Perylen-Molekül gehört. Im Vergleich mit Pentacen finden sich einige Gemeinsamkeiten: Beide Moleküle haben die gleiche Symmetriegruppe (D_{2h}). Auf Grund der großen Fluoreszenzquantenausbeute von $\phi_{Fluo} \sim 1$ [Kum94] sind mit Terrylen auch ähnliche Experimente im Festkörper möglich, wie sie mit Pentacen durchgeführt wurden. Terrylen wird seit zehn Jahren erfolgreich in der Single Molecule Spectroscopy (SMS) eingesetzt [Kum94]. Aus diesen Experimenten stammen die meisten Moleküldaten, die auch für die vorliegende Arbeit wichtig waren, wie Linienbreiten [Kum94], Lebensdauern [Har99] und Schwingungen im Festkörper [Kum97]. Aber auch aus anderen Festkörper-Experimenten wie der Matrix-Isolations Spektroskopie (MIS) und in Shpol'skii-Matrizen wurden wichtige Daten gewonnen, wie Übergangsenergien in unterschiedlichen Umgebungen [Dep01]. Zusätzlich zu den Experimenten haben sich eine Reihe theoretischer Veröffentlichungen mit Terrylen und der Gruppe der Rylene beschäftigt, z.B. [VM92, Kar98, Rum98].

Im Unterschied zu Pentacen gibt es bisher mit Terrylen noch keine Experimente in der Gasphase, insbesondere nicht im Jet. Eine wichtige Ursache liegt sicherlich in der deutlich schwierigeren Synthese des Moleküls. Kommerziell ist Terrylen nur in geringsten Mengen erhältlich. Für diese Arbeit hat uns die Forschungsgruppe von Prof. Müllen (MPI für Polymerforschung, Mainz) eine Molekülmenge von ungefähr 100 mg zur Verfügung gestellt, die für erste Jet-Experimente ausreicht. Das MPI

in Mainz beschäftigt sich unter anderem mit großen Poly-Peri-Naphthalinen, weil mit ausgedehnteren π -Systemen die Bandlücke kleiner wird und damit technologisch sehr interessante Farbstoffe im NIR (>1100 nm) erkundet werden können.

Neben der Erweiterung des grundlegenden Verständnisses der molekülphysikalischen Vorgänge und den möglichen technologischen Anwendungen sind die erzielten Ergebnisse auch für die Beantwortung astronomischer Fragestellungen relevant. Beide Moleküle, Pentacen und Terrylen, werden im Zusammenhang mit der PAH-DIB Hypothese diskutiert:

Sind polyzyklische aromatische Moleküle mögliche Träger diffuser interstellarer Banden (DIB)?

Die hochauflösenden Experimente dieser Arbeit werden im Überschalldüsenstrahl durchgeführt, so daß kalte und isolierte Moleküle im Labor unter weltraumähnlichen Bedingungen beobachtet werden können. Gegenüber anderen Techniken, wie z.B. der MIS haben Experimente im Jet zudem den Vorteil, keine Einflüsse einer umgebenden Matrix berücksichtigen zu müssen.

Kapitel 2

Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen vorgestellt, die für das Verständnis der vorliegenden Arbeit wichtig sind. Die Begriffe molekulare Energieniveaus, Symmetrien, Übergänge und Auswahlregeln sollen kurz in einen physikalischen Zusammenhang gestellt werden. Ausführlichere Abhandlungen finden sich z.B. in [Kro75, Bun79, Dem81, Hol98]. Die Rotation eines Moleküls im elektrischen Feld wird etwas ausführlicher behandelt, weil gerade diese Physik etwas abseits des Standardstoffes liegt und sich zu einem Hauptarbeitsgebiet der Arbeitsgruppe entwickelt hat.

2.1 Starrer asymmetrischer Rotator

Mit hoher Auflösung werden rovibronische Übergänge freier Moleküle gemessen. Dadurch können die quantisierten Rotationen der Moleküle im Grund- und angeregten Zustand bestimmt werden, die von den Trägheitsmomenten und damit von der Struktur der Moleküle abhängen. Ausgegangen wird von einem starren Rotator. Für den Hamiltonoperator der Rotation gilt:

$$H_{rot} = AJ_a^2 + BJ_b^2 + CJ_c^2 \quad (2.1)$$

Die J_q sind die Projektionen des Rotationsdrehimpulses auf die molekülfesten Achsen $q = a, b, c$. Die Rotationskonstanten $A \geq B \geq C$ sind mit den Trägheitsmomenten I_q des Moleküls entlang der Hauptträgheitsachsen $q = a, b, c$ verknüpft:

$$A = \frac{\hbar^2}{2I_a} \quad B = \frac{\hbar^2}{2I_b} \quad C = \frac{\hbar^2}{2I_c} \quad (2.2)$$

Typische spektroskopische Einheiten für die Rotationskonstanten und Trägheitsmomente finden sich in Kap. 2.3.2. Für starre symmetrische Rotatoren, bei denen zwei

Rotationskonstanten gleich groß sind, ist das Eigenwertproblem schnell gelöst, weil J^2 und eine Komponente von J_q gute Quantenzahlen sind. Für den prolaten (zigarrenförmigen, $A > B = C$) und oblaten (diskusförmigen, $A = B > C$) symmetrischen Rotator ergibt sich:

$$\begin{aligned} \text{prolater symmetrischer Rotator : } H_{rot} &= B\hat{J}^2 + (A - B)\hat{J}_a^2 \\ \text{oblater symmetrischer Rotator : } H_{rot} &= B\hat{J}^2 + (C - B)\hat{J}_c^2 \end{aligned} \quad (2.3)$$

Nun kann dieses Problem mit der aus der Quantenmechanik bekannten Drehimpulsalgebra gelöst werden. Für die Matrixelemente des Drehimpulsoperators gilt:

$$\begin{aligned} \hat{J}^2 |J, K, M\rangle &= J(J+1) |J, K, M\rangle & (2.4) \\ \hat{J}_c |J, K, M\rangle &= K |J, K, M\rangle \\ \hat{J}_z |J, K, M\rangle &= M |J, K, M\rangle \\ \hat{J}^\mp |J, K, M\rangle &= (J_a \mp iJ_b) |J, K, M\rangle = \sqrt{(J \mp K)(J \pm K + 1)} |J, K \pm 1, M\rangle \\ \hat{J}_\pm |J, K, M\rangle &= (J_x \pm iJ_y) |J, K, M\rangle = \sqrt{(J \mp M)(J \pm M + 1)} |J, K, M \pm 1\rangle \end{aligned}$$

Beim symmetrischen Rotator werden die Rotationszustände mit zwei Quantenzahlen beschrieben:

$$\begin{aligned} E_{rot}^{prolat} (J, K_a) &= BJ(J+1) + (A - B)K_a^2 \\ E_{rot}^{oblat} (J, K_c) &= BJ(J+1) + (C - B)K_c^2 \end{aligned} \quad (2.5)$$

Dabei ist J der Gesamtdrehimpuls, K_q die Projektion auf eine molekülfeste Achse $q = a, c$ und M die Projektion auf die raumfeste z -Achse. Beim symmetrischen Rotator sind alle Eigenwerte zweifach entartet in K und $(2J + 1)$ -fach entartet in M . Insgesamt gibt es $J + 1$ verschiedene Energieniveaus.

Für den asymmetrischen Rotator wird die Drehimpulsalgebra des symmetrischen Rotators genutzt, indem H_{rot} wie folgt umgeschrieben wird:

$$\begin{aligned} H_{rot} &= \frac{1}{2}(a + b)(\hat{J}_a^2 + \hat{J}_b^2) + c\hat{J}_c^2 + \frac{1}{2}(a - b)(\hat{J}_a^2 - \hat{J}_b^2) + c\hat{J}_c^2 \\ &= \alpha\hat{J}^2 + \beta\hat{J}_c^2 + \gamma(\hat{J}^{+2} + \hat{J}^{-2}) \end{aligned} \quad (2.6)$$

mit

$$\alpha = \frac{1}{2}(a + b) \quad \beta = c - \frac{1}{2}(a + b) \quad \gamma = \frac{1}{4}(a - b) \quad (2.7)$$

Der Term $\gamma = \frac{1}{4}(a - b)$ gibt die Asymmetrie des Moleküls wieder. Eine Zuordnung der a, b, c zu den Rotationskonstanten A, B, C hängt davon ab, ob das asymmetrische Molekül eher dem prolaten oder dem oblaten Fall des symmetrischen Rotators

entspricht. Dafür wird der Ray-Parameter κ angegeben, der für den prolaten Fall -1 und für den oblaten Fall $+1$ ist.

$$\kappa = \frac{2B - A - C}{A - C} \quad (2.8)$$

Mit diesem Parameter kann eine optimale Repräsentation, in der das Verhältnis γ/β möglichst klein ist, mit folgenden Achsen-Zuordnungen gefunden werden:

$$\begin{array}{llll} I^r & -1 \leq \kappa \leq 0 & \text{prolat} & a = B, b = C, c = A \\ II^r & \kappa \approx 0 & \text{asymmetrisch} & a = C, b = A, c = B \\ III^r & 0 \leq \kappa \leq +1 & \text{oblat} & a = A, b = B, c = C \end{array} \quad (2.9)$$

Um das Problem eines asymmetrischen Rotators zu lösen, wird die Energiematrix von H_{rot} in der Basis des symmetrischen Rotators aufgestellt und diagonalisiert. Die Entartung in K wird beim asymmetrischen Rotator aufgehoben. Insgesamt gibt es $2J + 1$ verschiedene Energieniveaus, es bleibt noch die $2J + 1$ -fache Entartung in M . Mit der Angabe der drei Quantenzahlen $|J, K_a, K_c\rangle$ oder $|J, \tau\rangle$ mit ($\tau = K_a - K_c$) wird ein Energieniveau identifiziert.

2.2 Unpolare Moleküle in elektrischen Feldern

Im folgenden wird die Wirkung von homogenen elektrischen Feldern auf die Energieniveaus unpolarer Moleküle behandelt. Dazu werden folgende Annahmen gemacht: Das feldfreie Problem sei gelöst und die Rotations- und vibronischen Zustände können separiert werden:

$$|el, \nu, r\rangle = |el, \nu\rangle|r\rangle \quad W = W_{el, \nu} + W_r \quad (2.10)$$

Durch ein äußeres homogenes elektrisches Feld entlang der laborfesten Z -Achse wird die elektronische Struktur eines Moleküls gestört. Dadurch werden die Energieniveaus der Rotationszustände verschoben und eventuell aufgespalten, siehe Abb. 2.1. Für den Stark-Hamiltonoperator gilt:

$$H_{Stark} = -\vec{\mu} \cdot \vec{E} \quad (2.11)$$

mit

$$\vec{\mu} = e \left(\sum_{k=1}^L Z_k \vec{R}_k - \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \right) \quad \vec{E} = (0, 0, E_Z)$$

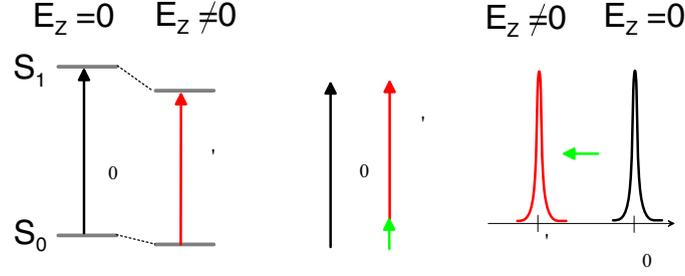


Abb. 2.1: Schematische Darstellung der Verschiebung einzelner Energieniveaus ohne Berücksichtigung einer möglichen Aufspaltung im S_0 und S_1 beim Anlegen einer externen Feldstärke \vec{E}_Z .

$\vec{\mu}$ ist der Dipoloperator gebildet aus L Kernen mit den Ladungen eZ_k an den Positionen \vec{R}_k und N Elektronen mit den Ladungen $-e$ an den den Positionen \vec{r}_i . Das elektrische Feld ist entlang der laborfesten Z -Achse ausgerichtet. So gilt:

$$H_{Stark} = -E_Z \sum_q \mu_q \Phi_{Zq} \quad (2.12)$$

Φ_{Zq} ist der Richtungscosinus zwischen der laborfesten Z -Achse und den molekülfesten $q = a, b, c$ -Achsen und μ_q ist die q -Komponente von $\vec{\mu}$.

Annahme: Die Störung ist so klein, daß die vom äußeren Feld induzierten Effekte klein sind gegenüber den Abständen der Nullfeldenergieniveaus. Somit kann der Einfluß des elektrischen Feldes mit der Störungsrechnung erster und zweiter Ordnung behandelt werden.

$$W_{el,\nu,r}^{(1)} = -E_Z \sum_{q=a,b,c} \langle el, \nu | \mu_q | el, \nu \rangle \langle r | \Phi_{Zq} | r \rangle \quad (2.13)$$

$$W_{el,\nu,r}^{(2)} = E_Z^2 \sum_{r' \neq r} \sum_{q=a,b,c} \langle el, \nu | \mu_q | el, \nu \rangle^2 \frac{\langle r | \Phi_{Zq} | r' \rangle \langle r' | \Phi_{Zq} | r \rangle}{W_r - W_{r'}} \quad (2.14)$$

$$+ E_Z^2 \sum_{el', \nu' \neq el, \nu} \sum_{r'} \sum_{q=a,b,c} \frac{\langle el, \nu | \mu_q | el', \nu' \rangle \langle el', \nu' | \mu_q | el, \nu \rangle \langle r | \Phi_{Zq} | r' \rangle \langle r' | \Phi_{Zq} | r \rangle}{(W_{el,\nu} - W_{el',\nu'}) + (W_r - W_{r'})}$$

Bei centrosymmetrischen Molekülen ohne permanentes Dipolmoment, wie sie in dieser Arbeit behandelt werden, verschwinden die Störenergien 1. Ordnung $W^{(1)}$. Es bleibt eine quadratische Abhängigkeit der Störenergie von der Feldstärke E_Z übrig.

Summiert wird über alle rovibronischen Zustände, die nicht zum gleichen vibronischen Zustand gehören ($el', \nu' \neq el, \nu$).

$$\begin{aligned}
W_{el,\nu,r}^{(2)} &= E_Z^2 \sum_{r' \neq r} \sum_{q=a,b,c} (\mu_q^p)^2 \frac{\langle r | \Phi_{Zq} | r' \rangle \langle r' | \Phi_{Zq} | r \rangle}{W_r - W_{r'}} \\
&+ E_Z^2 \sum_{q=a,b,c} -\frac{1}{2} P_{qq} \langle r | \Phi_{Zq}^2 | r \rangle
\end{aligned} \tag{2.15}$$

mit den Komponenten des Dipolmomentes (in Analogie zur klassischen Größe: permanentes elektrisches Dipolmoment):

$$\mu_q^p = \langle el, \nu | \mu_q | el, \nu \rangle \tag{2.16}$$

und den Komponenten des molekularen Polarisierbarkeitstensors (in Analogie zur klassischen Größe: statische Polarisierbarkeit), wenn außerdem noch ($W_r - W_{r'}$) im Vergleich zu ($W_{el,\nu} - W_{el',\nu'}$) vernachlässigt wird:

$$P_{qq} = -2 \sum_{el',\nu' \neq el,\nu} \frac{\langle el, \nu | \mu_q | el', \nu' \rangle \langle el', \nu' | \mu_q | el, \nu \rangle}{W_{el,\nu} - W_{el',\nu'}} \tag{2.17}$$

Die nichtverschwindenden Übergangsmomente benachbarter Zustände, gewichtet mit dem inversen energetischen Abstand, bilden die Polarisierbarkeit. Der elektronische, der vibronische und der Vibrationsanteil lassen sich voneinander trennen:

$$\begin{aligned}
P_{qq} &= -2 \sum_{\substack{el',\nu' \\ el',\nu' \neq el,\nu}} \frac{\langle el, \nu | \mu_q | el', \nu' \rangle \langle el', \nu' | \mu_q | el, \nu \rangle}{W_{el,\nu} - W_{el',\nu'}} \\
&= -2 \left[\sum_{\substack{el' \\ el' \neq el}} \frac{\langle el, \nu | \mu_q | el', \nu \rangle \langle el', \nu | \mu_q | el, \nu \rangle}{W_{el,\nu} - W_{el',\nu}} \quad \text{elektronisch} \right. \\
&+ \sum_{\substack{\nu' \\ \nu' \neq \nu}} \frac{\langle el, \nu | \mu_q | el, \nu' \rangle \langle el, \nu' | \mu_q | el, \nu \rangle}{W_{el,\nu} - W_{el,\nu'}} \quad \text{Vibration} \\
&+ \left. \sum_{\substack{el',\nu' \\ el' \neq el \ \nu' \neq \nu}} \frac{\langle el, \nu | \mu_q | el', \nu' \rangle \langle el', \nu' | \mu_q | el, \nu \rangle}{W_{el,\nu} - W_{el',\nu'}} \right] \quad \text{vibronisch}
\end{aligned} \tag{2.18}$$

Der Vibrationsanteil entsteht durch Beimischungen von Schwingungszuständen innerhalb eines elektronischen Zustands. Der vibronische Anteil berücksichtigt Schwingungszustände unterschiedlicher elektronischer Übergänge. Die Separation der Polarisierbarkeit in ihre einzelnen Anteile wird bei der Diskussion in Kap. 5.4 eine

wichtige Rolle spielen. Normalerweise wird davon ausgegangen, daß die Polarisierbarkeit nur durch den elektronischen Anteil bestimmt wird. Für ein Molekül ohne permanentes Dipolmoment $\vec{\mu}^p = 0$ bleibt schließlich:

$$W_{el,\nu,r} = -\frac{1}{2}E_Z^2 \sum_{q=a,b,c} P_{qq} \langle r | \Phi_{Zq}^2 | r \rangle \quad (2.19)$$

Die Störenergie hängt quadratisch von der angelegten Feldstärke, den Quadraten des Richtungscosinus und den Polarisierbarkeiten ab und führt zu einer Absenkung der Energieniveaus. Die Größe der Polarisierbarkeit wird dabei durch alle nicht verschwindenden Übergangsmomente bestimmt, gewichtet mit dem Abstand der vibronischen Zustände. Dicht benachbarte vibronische Zustände mit großem Übergangsmoment liefern also einen großen Beitrag zur Polarisierbarkeit. Die sich daraus ergebenden Schwierigkeiten werden in Kap. 5.4 diskutiert. Für ein Rotationsniveau $|J, \tau, M\rangle$ bleibt als Störenergie W^{Stark} :

$$W_{J,\tau,M}^{Stark} = -\frac{1}{2}E_Z^2 \sum_{q=a,b,c} P_{qq} \langle J, \tau, M | \Phi_{Zq}^2 | J, \tau, M \rangle \quad (2.20)$$

Für eine explizite Berechnung der Störenergie müssen Matrixelemente des Richtungscosinus numerisch berechnet werden, dazu wird Gleichung 2.20 in einen M - und einen τ -abhängigen Teil faktorisiert:

$$W_{J,\tau,M}^{Stark} = -\frac{1}{2}\vec{E}_Z^2 \sum_{q=a,b,c} P_{qq} (A_{q,J,\tau} + B_{q,J,\tau} M^2) \quad (2.21)$$

mit den Stark-Koeffizienten:

$$\begin{aligned} A_{q,J,\tau} &= \frac{J^2}{4J^2(4J^2 - 1)} \sum_{\tau'} |\langle J, \tau | \Phi_q | J - 1, \tau' \rangle|^2 \\ &+ \frac{(J + 1)^2}{4(J + 1)^2(2J + 1)(2J + 3)} \sum_{\tau'} |\langle J, \tau | \Phi_q | J + 1, \tau' \rangle|^2 \end{aligned} \quad (2.22)$$

und

$$\begin{aligned} B_{q,J,\tau} &= -\frac{1}{4J^2(4J^2 - 1)} \sum_{\tau'} |\langle J, \tau | \Phi_q | J - 1, \tau' \rangle|^2 \\ &+ \frac{1}{4J^2(4J^2 - 1)} \sum_{\tau'} |\langle J, \tau | \Phi_q | J, \tau' \rangle|^2 \\ &- \frac{1}{4(J + 1)^2(2J + 1)(2J + 3)} \sum_{\tau'} |\langle J, \tau | \Phi_q | J + 1, \tau' \rangle|^2 \end{aligned} \quad (2.23)$$

Außerdem erfüllen die Stark-Koeffizienten die Bedingung:

$$\sum_{q=a,b,c} A_{q,J,\tau} = 1 \quad \sum_{q=a,b,c} B_{q,J,\tau} = 0 \quad (2.24)$$

Werden P_{qq} , die Summation über q und $1/2$ in die Stark-Koeffizienten hineingezogen, ergibt sich der einfache von E_Z^2 und M^2 abhängige Ausdruck:

$$W_{J,\tau,M}^{Stark} = -E_Z^2 \left(\check{A}_{J,\tau} + \check{B}_{J,\tau} M^2 \right) \quad (2.25)$$

In dieser Arbeit werden rovibronische Übergänge ausgewertet, so daß zusammen mit den Bedingungen aus Gl. 2.24 keine absoluten Störenergien eines Zustands bestimmt werden können, sondern nur Differenzen der Störenergie zwischen den rovibronischen Zuständen zugänglich sind. Mit den durchgeführten Experimenten können Polarisierbarkeitsanisotropien, wie z.B. $P'_{aa} - P''_{aa}$ oder $P'_{bb} - P''_{bb}$ und eine Änderung der mittleren Polarisierbarkeit $\Delta\bar{P} = \bar{P}' - \bar{P}''$ mit $\bar{P} = \frac{1}{3}(P_{aa} + P_{bb} + P_{cc})$ ausgewertet werden.

$$\Delta W_{J'',\tau'',M'',J',\tau',M'}^{Stark} = \left[-E_Z^2 \left(\check{A}' - \check{A}'' \right) + \left(\check{B}' M'^2 - \check{B}'' M''^2 \right) \right] \quad (2.26)$$

Je nach Polarisation des verwendeten Lichts (E_p) in Bezug zur Ausrichtung des extern angelegten elektrischen Feldes (E_Z) ergeben sich zwei Fälle mit unterschiedlichen Auswahlregeln für die Anregung der M -Komponenten:

$$\begin{aligned} \pi - \text{Licht} : \quad E_p \parallel E_Z &\implies \Delta M = 0 \\ \sigma - \text{Licht} : \quad E_p \perp E_Z &\implies \Delta M = \pm 1 \end{aligned} \quad (2.27)$$

Damit ergeben sich unterschiedliche Energieverschiebungen für π - und σ -Licht:

$$\begin{aligned} \Delta W_{J'',\tau'',M'',J',\tau',M'}^{Stark,\pi} &= -E_Z^2 \left[\left(\check{A}' - \check{A}'' \right) + \left(\check{B}' - \check{B}'' \right) M''^2 \right] \\ \Delta W_{J'',\tau'',M'',J',\tau',M'}^{Stark,\sigma} &= -E_Z^2 \left[\left(\check{A}' - \check{A}'' + \check{B}' \right) \pm 2\check{B}' M'' + \left(\check{B}' - \check{B}'' \right) M''^2 \right] \end{aligned} \quad (2.28)$$

Im Experiment kann bei π -Licht eine Verschiebung der Rotationslinien und eine Aufspaltung in $J + 1$ -Komponenten im elektrischen Feld beobachtet werden. Wegen $(M'')^2$ bleiben $\pm M''$ -Linien noch entartet. Bei Anregung mit σ -Licht wird diese Entartung durch den in M'' linearen Term aufgehoben, so daß eine Aufspaltung in $2J + 1$ -Komponenten beobachtet werden kann.

2.3 Symmetrien und molekulare Übergänge

Gruppentheoretische Aspekte, wie Symmetrien und Operationen, aus denen sich fundamentale physikalische Bedingungen ableiten lassen, werden im folgenden kurz und beispielhaft für die D_{2h} -Gruppe gezeigt, zu der insbesondere auch Pentacen und Terrylen gehören. Folgende Symmetrieeoperationen werden bei der Behandlung der Punktgruppen verwendet:

E	Identität
C_{2q}	Zweizählige Drehung um die molekülfeste q -Achse
$\sigma_{q_1q_2}$	Spiegelung an einer molekülfesten q_1, q_2 -Ebene
i	Inversion am Molekülschwerpunkt

D_{2h} Tab. 1.1: Charaktertafel^a

Γ_i	E	C_{2c}	C_{2b}	C_{2a}	i	σ_{ab}	σ_{ac}	σ_{bc}	
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	R_c
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	R_b
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	R_a
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	T_c
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	T_b
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	T_a

Für Moleküle mit drei C_2 -Achsen gilt:

^aBemerkung zu Koordinatensystemen: Es gibt diverse Möglichkeiten, Koordinatensysteme festzulegen. Jede Wahl ist dabei meist für die jeweiligen behandelten Probleme optimal. Wenn aber Ergebnisse verglichen werden, können unterschiedliche Koordinatensysteme oft zu Problemen führen. In dieser Arbeit werden die Rotationen des Moleküls intensiv behandelt. Dazu gibt es ein inneres Koordinatensystem mit den Achsen (a, b, c) , die die lange Symmetrieachse mit der größten Rotationskonstante der a -Achse zuordnen. Bei der Behandlung von elektronischen oder Vibrationspektren sind andere innere Koordinaten oft besser geeignet. In dieser Arbeit wurde eine Festlegung gewählt, die es möglichst einfach und durchschaubar macht, sich mit anderen Ergebnissen aus der Literatur zu vergleichen, sofern präzise Angaben über die Koordinatensysteme überhaupt gemacht wurden. Hier gilt $x=a$, $y=b$ und $z=c$. Dagegen hat sich [Hei99] an die Konvention nach [Joi55] gehalten, in der $x=z$ gilt.

Symbol

A symmetrisch unter allen C_2 -Drehungen
 B antisymmetrisch unter zwei C_2 -Drehungen

Index

1 antisymmetrisch unter C_{2a} und C_{2b}
 2 antisymmetrisch unter C_{2a} und C_{2c}
 3 antisymmetrisch unter C_{2b} und C_{2c}
 g symmetrisch unter i
 u antisymmetrisch unter i

Wirkung der Symmetrieeoperationen E, C_{2a}, C_{2b} und C_{2c} auf die Rotationswellenfunktion $|J, K_a, K_c, M\rangle$:

$$\begin{aligned} E |J, K_a, K_c, M\rangle &= 1 |J, K_a, K_c, M\rangle \\ C_{2a} |J, K_a, K_c, M\rangle &= (-1)^{K_a} |J, K_a, K_c, M\rangle \\ C_{2c} |J, K_a, K_c, M\rangle &= (-1)^{K_c} |J, K_a, K_c, M\rangle \\ C_{2a}C_{2c} &= C_{2b} \end{aligned}$$

Dann gilt für die Symmetrieeigenschaften der Rotationswellenfunktionen in der Untergruppe D_2 , mit e für gerade (even) und o für ungerade (odd):

Tab. 1.2: Symmetrie der Rotationswellenfunktionen in D_2

K_a	K_c	Symmetrie
e	e	A
e	o	B_3
o	e	B_1
o	o	B_2

Die Darstellung A_g enthält nur positive Einsen und ist hier die total symmetrische Darstellung. Diese total symmetrische Darstellung wird wichtig, wenn Erwartungswerte von zwei Wellenfunktionen ψ gebildet werden:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_1 \psi_2 d\tau$$

Die Regel des verschwindenden Integrals sagt aus, daß das Integral nur dann verschieden von null sein kann, wenn das direkte Produkt der irreduziblen Darstellungen der Wellenfunktionen die total symmetrische irreduzible Darstellung der Punktgruppe enthält.

Tab. 1.3: Direkte Produkte in D_{2h}

	<i>A</i>	<i>B</i> ₁	<i>B</i> ₂	<i>B</i> ₃
<i>A</i>	<i>A</i>	<i>B</i> ₁	<i>B</i> ₂	<i>B</i> ₃
<i>B</i> ₁	<i>B</i> ₁	<i>A</i>	<i>B</i> ₃	<i>B</i> ₂
<i>B</i> ₂	<i>B</i> ₂	<i>B</i> ₃	<i>A</i>	<i>B</i> ₁
<i>B</i> ₃	<i>B</i> ₃	<i>B</i> ₂	<i>B</i> ₁	<i>A</i>

	<i>g</i>	<i>u</i>
<i>g</i>	<i>g</i>	<i>u</i>
<i>u</i>	<i>u</i>	<i>g</i>

Die Dipolmatrixelemente unter Born-Oppenheimer Näherung lauten:

$$\begin{aligned}
& \langle el', \nu', r' | \sum_q E_Z \Phi_{Zq} \mu_q | el'', \nu'', r'' \rangle \\
&= E_Z \sum_q \langle \nu' | \mu_q^{el} | \nu'' \rangle \langle r' | \Phi_{Zq} | r'' \rangle \quad \text{mit} \quad \mu_q^{el} = \langle el' | \mu_q | el'' \rangle \\
&= E_Z \sum_q \mu_q^{vib} \langle r' | \Phi_{Zq} | r'' \rangle \quad \text{mit} \quad \mu_q^{vib} = \langle el', \nu' | \mu_q | el'', \nu'' \rangle
\end{aligned}$$

Das Matrixelement zerfällt in drei Faktoren: Das elektronische (μ_q^{el}), das vibronische (μ_q^{vib}) Übergangsmoment (Franck-Condon) und einen Rotationsfaktor. Dabei ist Φ_{Zq} der Richtungscosinus zwischen der laborfesten Z -Achse und den molekülfesten $q = a, b, c$ -Achsen, E_Z die Z -Komponente der elektrischen Feldstärke des Strahlungsfeldes und μ_q die q -Komponente von $\vec{\mu}$. Der Richtungscosinus Φ_{Zq} besitzt dabei dieselbe Symmetrie wie die Rotationskoordinate R_q und das vibronische Übergangsmoment dieselbe Symmetrie wie die Translationskoordinate T_q .

2.3.1 Auswahlregeln

Nach der Regel des verschwindenden Integrals kann nun μ_q entlang einer Molekülachse bestimmt werden, wenn die Symmetrien der vibronischen Zustände bekannt sind. Dabei wird bei vibronischen Übergängen üblicherweise nur maximal eine Komponenten von μ_q verschieden von null sein. Die entsprechende Molekülachse gibt den Bandentyp des vibronischen Übergangs an (a -Typ, b -Typ oder c -Typ). Der Bandentyp bestimmt auch die Rotationsauswahlregeln hinsichtlich K_a und K_c , neben den bekannten Drehimpuls-Auswahlregeln:

$$J' - J'' = 0, \pm 1 \quad J' = 0 \not\rightarrow J'' = 0 \quad M' - M'' = 0, \pm 1$$

gilt z.B. für die Symmetriegruppe D_2 :

Tab. 1.4: Auswahlregeln für Rotationsübergänge

Bandentyp	$K'_a K'_c \leftrightarrow K''_a K''_c$
a	$ee \leftrightarrow eo$
	$oo \leftrightarrow oe$
b	$ee \leftrightarrow oo$
	$eo \leftrightarrow oe$
c	$ee \leftrightarrow oe$
	$oo \leftrightarrow eo$

So gilt z.B. für einen a -Typ-Übergang folgende Auswahlregel für K_a und K_c :

$$\Delta K_a = 0, \pm 2, \dots \quad \Delta K_c = \pm 1, \pm 3, \dots$$

Damit ergeben sich aus einem Ausgangszustand, $K''_a + K''_c = J''$ oder $K''_a + K''_c = J'' + 1$, sechs erlaubte angeregte Zustände:

Tab. 1.5: Die erlaubten Übergänge bei einem a -Typ

	Ausgangszustand											
	$K''_a + K''_c = J''$						$K''_a + K''_c = J'' + 1$					
	angeregte Zustände						angeregte Zustände					
$\Delta J = J' - J''$	1	1	0	0	-1	-1	1	1	0	0	-1	-1
$\Delta K_a = K'_a - K''_a$	2	0	0	-2	0	-2	2	0	0	2	0	-2
$\Delta K_c = K'_c - K''_c$	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1	-1	1
$K'_a + K'_c = J' +$	1	1	0	0	1	1	0	0	1	1	0	0
Typ	R	R	Q	Q	P	P	R	R	Q	Q	P	P

2.3.2 Nomenklatur von Zuständen und Übergängen

Elektronische Zustände und Übergänge:

Werden mit großen Buchstaben angegeben, z.B.

$$\text{Zustand: } A_g \text{ oder } B_{2u}$$

$$\text{Übergang: } A^1 B_{2u} \leftarrow X^1 A_g$$

Die verkürzte Schreibweise $S_1 \leftarrow S_0$ bedeutet dabei ebenfalls, daß ein Singulett–Singulett Absorptionsübergang vom Grundzustand (X bzw. S_0) in den ersten elektronisch angeregten Zustand (A bzw. S_1) gemeint ist. Der hochgestellte Index gibt die Multiplizität eines Zustands an.

Schwingungszustände und -übergänge:

Werden mit kleinen Buchstaben angegeben, z.B.

$$\text{Zustand: } b_{2g} \text{ oder } b_{3u}$$

Ist die Symmetrie nicht bekannt, werden die Schwingungen eventuell nur durchnummeriert. Dabei bedeutet z.B. $0-0$ genauso wie 0_0^0 , daß ein schwingungsloser Übergang gemeint ist, allgemein:

$$\text{Schwingung Nr. 5} \quad 5_0^2 \quad \begin{array}{l} \text{angeregter Zustand (zweifach angeregt)} \\ \text{Grundzustand (nicht angeregt)} \end{array}$$

Rotationszustände und -übergänge:

Werden mit den drei Quantenzahlen J, K_a und K_c angegeben

$$\text{Zustand: } |J, K_a, K_c\rangle$$

$$\text{Übergang: } |J', K'_a, K'_c\rangle \leftarrow |J'', K''_a, K''_c\rangle \quad \text{kurz} \quad \Delta K_a \Delta J (J'')_{K''_a K''_c}$$

Intensität I eines rovibronischen Übergangs [Bir84]:

$$I = C(T) g_i e^{-\frac{E''}{kT}} (1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}) |\langle J', K'_a, K'_c | \mu^E | J'', K''_a, K''_c \rangle|^2$$

$C(T)$ Normierungskonstante abhängig von der Temperatur T

g_i kernstatistisches Gewicht des Grundzustands

$e^{-\frac{E''}{kT}}$ Boltzmannfaktor beschreibt die thermische Besetzung des Energieniveaus E'' im Grundzustand

$(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}})$ Korrekturterm, der die stimulierte Emission berücksichtigt

Maßgeblich bestimmen die Übergangsmatrixelemente des Richtungsosinus die Intensitäten der Rotationsübergänge, mit μ^E als vibronisches Übergangsmoment:

$$\langle J', K'_a, K'_c | \mu^E | J'', K''_a, K''_c \rangle = \sum_q \mu_q^{vib} \sum_M \langle J', K'_a, K'_c, M' | \Phi_{Zq} | J'', K''_a, K''_c, M'' \rangle$$

Benutzte physikalische Einheiten:

In den meisten abgebildeten Spektren dieser Arbeit werden Ereignisse über eine Energieachse aufgetragen. Dabei werden die in der hochauflösenden Molekülspektroskopie üblichen Einheiten Wellenzahlen ($\tilde{\nu}$ in cm^{-1}) und Frequenz (in GHz) verwendet. Gelegentlich wird diese Achse auch Frequenzachse genannt.

$$E = hc \cdot \tilde{\nu}$$

Üblicherweise werden die Drehimpulse in Einheiten von \hbar angegeben, wobei \hbar den Rotationskonstanten zugeschlagen wird. Drehimpulseeigenwerte sind damit einheitenlos und die Rotationskonstanten (A, B, C) werden in "Energieeinheiten" (cm^{-1}) angegeben. Die Trägheitsmomente $I_{a,b,c}$ werden in $\text{amu} \text{Å}^2$ angegeben.

$$\text{z.B. } A = \frac{h}{8\pi^2 c I_a}$$

Umrechnung der Polarisierbarkeiten von a.u. (atomic units) in Å^3 :

$$\begin{aligned} a. u. &= 4\pi\epsilon_0 a_0^3 = 1.64878 \cdot 10^{-41} \text{ C}^2 \text{m}^2 \text{J}^{-1} \\ \frac{\text{Å}^3}{a. u.} &= \frac{\text{Å}^3}{a_0^3} = 6.74834 \quad \text{mit} \quad a_0^3 = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi e^2 m_e} \end{aligned}$$

2.3.3 Absorption und Emission von Strahlung

Die Absorption und Emission von elektromagnetischer Strahlung kann mit einem einfachen klassischen Ansatz behandelt werden. Dieser Ansatz, der das Modell des harmonischen Oszillators benutzt, reicht aus, um wichtige experimentell bestimmbare Größen miteinander zu verknüpfen und vorherzusagen. Das ist nicht korrekt im Sinne der Quantenmechanik, beschreibt aber in einfacher Weise summarisch die photophysikalischen Größen für spezielle Übergänge [Dem81, Lou73].

$$B_{ij}^\omega = \frac{\pi e^2}{2m_e \epsilon_0 \hbar \omega} \cdot f_{ij} \quad (2.29)$$

B_{ij}^ω ist der Einstein-Koeffizient der induzierten Absorption, f_{ij} ist die Oszillatorenstärke und ω ist die Kreisfrequenz der elektromagnetischen Welle.

$$f_{ij} = \frac{4m_e \epsilon_0 c}{e^2} \cdot \sigma_{total} \quad (2.30)$$

σ_{total} ist der totale Wirkungsquerschnitt.

$$B^\omega = A \cdot \frac{\pi^2 c^3}{\hbar \omega^3} \quad (2.31)$$

A ist der Einstein-Koeffizient der spontanen Emission und B^ω ist der Einstein-Koeffizient der induzierten Emission

$$A_j = \phi_{Fluo} \cdot \tau_j^{-1} \quad (2.32)$$

ϕ_{Fluo} ist die Fluoreszenzquantenausbeute und τ_j die Lebensdauer des Zustands j . Die Fluoreszenzquantenausbeute ϕ_{Fluo} gibt das Verhältnis der emittierten k_{Fluo} zu den absorbierten Photonen wieder. Der elektronisch angeregte Zustand zerfällt zum Teil auch in nicht-strahlenden Prozessen wie Internal Conversion k_{IC} und Inter-System Crossing k_{ISC} .

$$\phi_{Fluo} = \frac{k_{Fluo}}{k_{Fluo} + k_{IC} + k_{ISC}} \quad (2.33)$$

Für den Zusammenhang von Lebensdauer τ und natürlicher Linienbreite γ_{nat} gilt:

$$\gamma_{nat} = (2\pi\tau)^{-1} \quad (2.34)$$

Mit diesen grundlegenden photophysikalischen Molekül-Parametern können nun experimentelle Größen berechnet werden, die für die Doppelresonanz-Messungen relevant werden. Für die Sättigungsintensität I_S gilt:

$$I_S = \frac{4\pi h\nu^3}{c^2 A_{ji}} (\gamma_j + \gamma_i)^2 \quad (2.35)$$

Ist die Lebensdauer des unteren Niveaus $|i\rangle$ groß im Vergleich zur spontanen Lebensdauer des Niveaus $|j\rangle$, dann kann unter Berücksichtigung der Flugzeit T_F die Linienbreite γ bestimmt werden:

$$\gamma = (\gamma_j + \gamma_i) = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{1}{\tau_j} + \frac{1}{T_F} \right) \quad (2.36)$$

Die Flugzeit T_F der Moleküle, die sich mit einer Geschwindigkeit v durch die Anregungszone d bewegen, ist groß im Vergleich zur Lebensdauer τ_j , so daß sich nur eine kleine Verbreiterung des Linienprofils ergibt (siehe Kap. 6.3). In der Übergangswahrscheinlichkeit A_{ji} wird berücksichtigt, daß nur ein Bruchteil n der gesamten strahlenden Übergangswahrscheinlichkeit A_j auf den Übergang $|j\rangle \rightarrow |i\rangle$ entfällt:

$$A_{ji} = n \cdot A_j \quad (2.37)$$

Mit der Sättigungsintensität I_S und der Laserintensität I_L aus Gl. 2.35 können Sättigungsparameter S und Linienverbreiterungen $\Delta\nu_S$ bestimmt werden.

$$\Delta\nu_S = \Delta\nu_{nat} \sqrt{1 + S} \quad \text{mit} \quad S = \frac{I_L}{I_S} \quad (2.38)$$

Kapitel 3

Moleküle

3.1 Pentacen

Pentacen ist ein polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoff (PAH), der aus fünf linear angeordneten Benzolringen besteht (siehe Abb. 3.1). Bei Raumtemperatur liegt Pentacen als dunkelviolettes kristallines Pulver vor. Das Molekül steht kommerziell in ausreichenden Mengen, z.B. bei Sigma-Aldrich, zur Verfügung. Gelagert wird Pentacen in

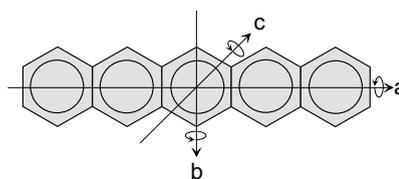


Abb. 3.1: Pentacen mit seinen Hauptträgheitsachsen.

einem dunklen Tiefkühlfach, um chemische Veränderungen gering zu halten. Insbesondere der Kontakt mit Sauerstoff sollte vermieden werden. Aus diesem Grund wurde der Ofen immer unter einer Stickstoffatmosphäre befüllt. Wie die meisten PAH's gilt Pentacen als karzinogen, so daß beim Umgang entsprechende Sicherheits- und Schutzmaßnahmen eingehalten werden müssen. Pentacen sublimiert direkt in die Dampfphase und wird bei Temperaturen oberhalb von $\approx 340^\circ\text{C}$ zerstört. Pentacen hinterlässt nach einer Düsenstrahl-Messung im Vakuum violette Abdrücke in der Kammer, an denen der Molekülstrahlverlauf zurückverfolgt werden kann. Außerdem kann an der Farbe der Abdrücke erkannt werden, ob sich das Pentacen aufgrund von Alterung, Kontakt mit Sauerstoff, Überhitzung, etc. chemisch verändert hat.

Pentacen ist ein unpolares, centrosymmetrisches Molekül mit D_{2h} -Symmetrie. Es hat nach Gl. 2.8 einen Ray-Parameter κ von -0.98 , so daß die optimale Repräsentation der eines prolaten Rotators entspricht. Die elektronischen Spektren der Polyacene sind bereits vor 50 Jahren von Pariser behandelt worden [Par56]. Unter anderem sind dabei auch die Molekülorbitale (MO) von Pentacen bestimmt worden. Für den er-

Tab. 3.1: Daten des $A^1B_{2u} \leftarrow X^1A_g$ Übergangs von Pentacen.

natürliche Linienbreite γ_{nat}	7.6 MHz
Lebensdauer [Ami80]	21 ns
Fluoreszenzquantenausbeute ϕ_{Fluo} [Vri79]	0.78
internal conversion ϕ_{IC} [Vri79]	0.22
inter-system crossing ϕ_{ISC} [Vri79]	0.0047
Oszillatorenstärke f^a	0.16
Wellenlänge des Übergangs [Gri82]	536 nm
Summenformel	$C_{22}H_{14}$
Masse	278 amu
Dampfdruck @300°C [Soe75]	~ 0.2 mbar

^afür den gesamten elektronischen Übergang aus den Gl. 2.29, 2.31, 2.32 aus Kap. 2.3.3 berechnet.

sten elektronischen Übergang sind vor allem das höchste besetzte (HOMO) und das niedrigste unbesetzte (LUMO) Molekülorbital von Interesse. Beim Pentacen ergibt sich dadurch ein $\pi-\pi^*$ Übergang. Bei dem untersuchten $A^1B_{2u} \leftarrow X^1A_g$ Übergang handelt es sich um einen b-Bandentyp (siehe Kap. 2.3.1). Die kernstatistischen Gewichte, die angeben, in welchem Maße die Kernwellenfunktionen die Statistik der rovibronischen Übergänge beeinflussen, spielen für Pentacen kaum eine Rolle und sind in Tab. 3.2 aufgeführt.

Die wichtigsten Moleküldaten sind in Tab. 3.1 zusammengefasst. Pentacen wurde schon vor mehr als zwanzig Jahren als freies Molekül im Überschalldüsenstrahl untersucht [Ami80, Gri82]. Seit mehr als zehn Jahren wird Pentacen auch erfolgreich in der Einzelmolekül-Spektroskopie eingesetzt [Hei99, Kad90, Orr90]. Dabei konnten unter anderem auch die Linienbreiten aus Tab. 3.1 von einzelnen Pentacen-Molekülen mit hoher Auflösung im Festkörper untersucht werden. Zudem sind noch zahlreiche Arbeiten zur Vibrationsstruktur und zu den Polarisierbarkeiten veröffentlicht worden, auf die detailliert in den folgenden Kapiteln eingegangen wird. Weitere neue Erkenntnisse auf diesen Gebieten werden auch von der vorliegenden Arbeit gegeben.

$K_a K_c$	g
ee	64
eo	63
oe	63
oo	66

Tab. 3.2: Kernstatistische Gewichte von Pentacen.

3.2 Terrylen

Terrylen ist ein polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoff (PAH) und besteht aus insgesamt 8 Ringen, die in einem 2–1–2–1–2 Muster zweidimensional angeordnet sind (siehe Abb. 3.2). In dieser Arbeit ist Terrylen eingesetzt worden, das nach einem neuartigen Syntheseverfahren hergestellt wurde [Koc91]. Dieses Verfahren ist von der PAH-Forschungsgruppe von Prof.

Müllen aus Mainz (MPI für Polymerforschung) entwickelt worden. Diese Gruppe arbeitet unter anderem an dem Einsatz der funktionalisierten Rylene als Farbstoffe im technologisch wichtigen NIR-Bereich. Für alle in dieser Arbeit mit Terrylen durchgeführten Experimente stand insgesamt eine Menge von ~ 100 mg zur Verfügung. Kommerziell ist Terrylen auch erhältlich, z.B. beim Labor für PAH-Forschung von Dr. W. Schmidt. Allerdings sind schon geringe Mengen hoher Reinheit mit mehr als 1000 Euro pro mg sehr teuer und auch nicht in größeren Mengen erhältlich, was einen Einsatz in Düsenstrahlmessungen bisher verhindert hat.

Bei Raumtemperatur liegt Terrylen als rotbraunes Pulver vor. Über den Schmelzpunkt, den Dampfdruck oder eine Temperatur bei der das Molekül zerstört wird sind keine genauen Angaben bekannt. Auch beim Terrylen konnten rotbraune Abdrücke in der Vakuumkammer beobachtet und ausgewertet werden (siehe auch Kap. 7.2.2). Temperaturen von $\sim 330^\circ\text{C}$ haben das Molekül nicht zerstört. Terrylen wird als photostabil beschrieben und ist unter Luftatmosphäre in den Ofen gefüllt worden.

Terrylen ist ein unpolares, centrosymmetrisches Molekül mit D_{2h} -Symmetrie und hat nach Gl. 2.8 einen Ray-Parameter κ von -0.90 , so daß die optimale Repräsentation einem prolaten Rotator entspricht. Die elektronischen Zustände der Perinaphthaline wurden theoretisch unter anderem von Orti et al. [VM92] und Müllen et al. [Kar98] untersucht. Aus den HOMO/LUMO-Molekülorbitalen lassen sich die Symmetrien der elektronischen Zustände und der Bandentyp (a -Typ) für den untersuchten $A^1B_{3u} \leftarrow X^1A_g$ Übergang angeben. Die kernstatistischen Gewichte spielen

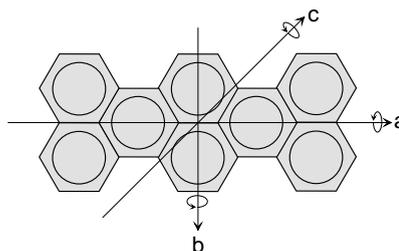


Abb. 3.2: Terrylen mit seinen Hauptträgheitsachsen

$K_a K_c$	g
ee	259
eo	255
oe	255
oo	255

Tab. 3.3: Kernstatistische Gewichte von Terrylen.

Tab. 3.4: Daten des $A^1B_{3u} \leftarrow X^1A_g$ Übergangs von Terrylen.

natürliche Linienbreite γ_{nat} [Kum94]	49 MHz
Lebensdauer [Har99]	~ 4 ns
Fluoreszenzquantenausbeute ϕ_{Fluo} [Kum94]	~ 1
Oszillatorenstärke f^a	1.25
Wellenlänge des Übergangs	520 nm
Summenformel	$C_{30}H_{16}$
Masse	376 amu

^afür den gesamten elektronischen Übergang aus den Gl. 2.29, 2.31, 2.32 aus Kap. 2.3.3 berechnet.

auch für Terrylen kaum eine Rolle und sind in Tab. 3.3 aufgeführt. Die wichtigsten Moleküldaten von Terrylen sind in Tab. 3.4 zusammengefasst. Die für diese Arbeit wichtigsten Molekülparameter, wie Lebensdauer bzw. natürliche Linienbreite und Fluoreszenzquantenausbeute, sind mit der Methode der Einzelmolekül-Spektroskopie von Terrylen im Festkörper gewonnen worden. Auch die Vibrationsstruktur ist im Festkörper bereits studiert worden [Kum97], auf die in späteren Kapiteln noch detailliert eingegangen wird. Moleküldaten von freiem Terrylen in der Gasphase existierten bis zur Durchführung dieser Arbeit nicht.

Kapitel 4

Experimenteller Aufbau

Die experimentellen Anforderungen richten sich danach, Trägheitsmomente und Polarisierbarkeitsänderungen von größeren, unpolaren Molekülen zu bestimmen. Dazu müssen diese Moleküle mit einer schmalbandigen Anregung in ausgewählten Zuständen präpariert und mit einer empfindlichen Nachweismethode abgefragt werden. Für eine Bestimmung der moleküleigenen Parameter sollten die Moleküle zudem frei und möglichst kalt sein.

4.1 Moleküle im Überschalldüsenstrahl

Eine seit mehreren Jahrzehnten bewährte Methode, grundlegende Eigenschaften von freien Molekülen zu untersuchen, ist die Düsenstrahltechnik. Dabei wird das zu untersuchende Molekül in einem Ofen verdampft und durch eine kleine Düse zusammen mit einem Edelgasstrom ins Vakuum expandiert. Die adiabatische Expansion und die Stöße mit den Edelgasatomen kühlen die Moleküle bis auf wenige Kelvin ab. In der Wechselwirkungszone mit einem Laser liegen schließlich freie und isolierte Moleküle vor. Mit dieser Technik können moleküleigene Größen bestimmt werden, ohne daß eine störende Umgebung das Ergebnis verfälscht.

Wie ein Überschallmolekülstrahl technisch verwirklicht wird und wie durch thermodynamische Berechnungen die physikalischen Parameter bestimmt werden können, ist in den letzten Jahrzehnten sehr verfeinert worden und in vielen Lehrbüchern nachzulesen [Weg74, Sco88, Hol95]. Hier sollen nur die für die Arbeit wichtigsten Details dokumentiert werden. Der "seeded jet" wird von einem kleinen Molekülanteil gebildet, der in einen Edelgasstrom gesät ("seed") wird. In den vorliegenden Messungen ergibt sich ein sehr kleiner Molekülanteil, weil der Dampfdruck der Moleküle (<1 mbar) sehr klein ist im Vergleich zum Argonvordruck von ~ 1000 mbar. In

diesem Molekülstrahl werden die Moleküle durch eine adiabatische Expansion und durch Stöße mit den Edelgasatomen abgekühlt. Dabei wird die innere Energie der Moleküle, die vor der Abkühlung auf die Freiheitsgrade der Schwingung, Rotation und Translation verteilt war, zu einem großen Teil in eine gerichtete Translationsenergie überführt. Die Besetzungen der Schwingungs- und Rotationsniveaus werden dabei verschieden gut ausgefroren und es wird zwischen Translations-, Rotations- und Vibrationstemperatur unterschieden. Mit diesen Temperaturen kann die Verteilung der besetzten Grundzustände mit Hilfe der Boltzmann-Statistik bestimmt werden. Ein optimaler Überschallmolekülstrahl wird dann erreicht, wenn für möglichst viele Moleküle nur der Schwingungsgrundzustand und möglichst wenige Rotationszustände besetzt sind. In diesem Fall werden keine heißen Schwingungs-Banden gemessen und die Anzahl der rovibronischen Übergänge ist gering.

Um möglichst kalte Moleküle in einem Jet zu präparieren gibt es zwei Möglichkeiten. Zum einen sollte die Ofentemperatur nicht zu hoch sein, was jedoch zu deutlich kleineren Dampfdrücken und damit auch zu weniger Molekülausstoß führt. Die zweite Möglichkeit ist, den Prozeß der Kühlung zu optimieren. Dabei kann der Energieübertrag von den Molekülen auf die Edelgasatome, der über Stöße initiiert wird, optimiert werden. Zum einen kann die Anzahl der Stöße über eine Steigerung des Vordrucks vergrößert werden, was zu einer besseren Kühlung, aber auch zu Clusterbildung führen kann. Zum anderen kann die Wahl der Stoßpartner die Kühlung beeinflussen. Der Energieübertrag vom Molekül zum Edelgasatom ist am effektivsten, wenn beide Partner vergleichbare Massen haben. Deshalb wird Argon bei größeren Molekülen gegenüber Helium bevorzugt. Werden alle diese Parameter hinsichtlich möglichst kalter Moleküle optimiert, sind Rotationstemperaturen von 0.5 K möglich [Eve00].

Wird ein solcher Molekülstrahl nun mit einem Laser gekreuzt, können Verbreiterungsmechanismen dazu führen, daß die gemessene Linienbreite nicht die Linienbreite ist, die sich aus der natürlichen Lebensdauer ergeben würde (Gl. 2.34). In dieser Arbeit sind hauptsächlich Sättigung und der Doppler-Effekt für eine Verbreiterung verantwortlich. Auf die Sättigung wird ausführlich im Kap. 6.3 eingegangen. Durch den Doppler-Effekt werden die Linienprofile verbreitert, weil bei der Wechselwirkung eines Photons mit dem Molekül die Absorptionsfrequenz von der Richtung des Geschwindigkeitsvektors des Moleküls abhängt. In einem gerichteten Überschalldüsenstrahl kann die Ausbreitungsrichtung durch mehrere Maßnahmen eingeschränkt werden. Sowohl durch eine optimierte Düsenform (siehe Abb. 4.1) als auch durch geometrische Blenden (Skimmer) wird der Öffnungswinkel des Jets stark verringert. Durch diese Maßnahmen wird die Dopplerbreite der Linienprofile stark

eingeschränkt. Die verbleibende Rest-Dopplerbreite $\Delta\nu_R$ hängt von Geometrieparametern und der Dopplerbreite $\Delta\nu_D$ ab:

$$\Delta\nu_R = \Delta\nu_D \cdot \text{Kollimation} \quad \text{mit} \quad \Delta\nu_D = \frac{\nu_0}{c} \sqrt{8 \ln 2 \frac{kT}{m}} \quad (4.1)$$

In einem seeded supersonic jet wird davon ausgegangen, daß sich die Moleküle mit der gleichen Geschwindigkeit bewegen, wie die Treibgasatome, wenn die Konzentration des Moleküls im Strahl gering ist. Um die Dopplerbreite $\Delta\nu_D$ der Moleküle zu bestimmen, wird die Temperatur T im Ofen, die Masse von Argon m und die jeweilige Anregungsfrequenz ν_0 eingesetzt. Die Kollimation hängt von der Skimmeröffnung des zweiten Skimmers und dem Abstand zur Düsen spitze ab. Die Moleküle Pentacen und Terrylen sind mit Rest-Dopplerbreiten von ~ 18 bzw. ~ 100 MHz gemessen worden.

Eine weitere wichtige Aufgabe der Skimmer ist die Trennung der Vakuumkammer in eine Ofen- und eine Experimentierkammer, die nur durch die Öffnung des ersten Skimmers verbunden sind. Dadurch ist es möglich, differentiell zu pumpen, so daß im Bereich der Wechselwirkungszone von Laser und Molekülstrahl ein gutes Vakuum für stoßfreie Bedingungen sorgt. Der erste Skimmer hat außerdem die Aufgabe, nur den Kern des Überschallstrahls herauszuschälen (siehe Abb. 4.3). Der fest eingebaute erste Skimmer ist aus Edelstahl gefertigt und hatte eine Kegelform mit einem Öffnungswinkel von 60° , einer Tiefe von 50 mm und einer 1.5 mm große Öffnung. Ausgehend von der Düsenöffnung können die thermodynamischen Zustandsgrößen im Überschallstrahl berechnet werden. Das Verhältnis von Abstand x zu Düsendurchmesser D bestimmt neben dem Adiabatenkoeffizienten γ und den empirischen Parametern x_0 und B des Treibgases, die Größe der Machzahl M .

$$M = B \cdot \left(\frac{x - x_0}{D} \right)^{\gamma-1} - \frac{1}{2} \left(\frac{\gamma + 1}{\gamma - 1} \right) \left[B \cdot \left(\frac{x - x_0}{D} \right)^{\gamma-1} \right]^{-1} \quad (4.2)$$

Mit der Machzahl M können die übrigen thermodynamischen Größen mit Hilfe isentroper Gleichungen ausgerechnet werden (siehe z.B. [Sco88]). Im Fall des gerichteten Überschallstrahls gibt es außerdem eine Zone, genannt Mach'sche Scheibe, in der wieder vermehrt Stöße stattfinden, so daß sich die Moleküle aufheizen. Die Position des ersten Skimmers muss nun so gewählt werden, daß das Herausschälen des Kerns vorher stattfindet, um gut gekühlte Moleküle in die Experimentierkammer zu entlassen.

Bei typischen Druckverhältnissen des Vordrucks p_0 zum Hintergrunddruck p_{back} von 10^{-6} bis 10^{-7} und Düsendurchmessern D von ~ 0.1 mm hat die Mach'sche-Scheibe

nach Gl. 4.3 einen Abstand x_M von der Düse, der mit $\gg 50$ mm weithaus größer ist als der Abstand des ersten Skimmers zur Düse.

$$\frac{x_M}{D} \approx 0.67 \sqrt{\frac{p_0}{p_{back}}} \quad (4.3)$$

4.2 Ofen und Pumpstand

Die eingesetzten Öfen sind in unserer Arbeitsgruppe entwickelt und immer weiter modifiziert worden. Der Ofenkörper besteht aus Quarzglas mit aufgeschmolzener Düse und Argonzuleitung. Der zylindrische Ofenkörper hat ungefähr einen Durchmesser von 30 mm und eine Länge von 50 mm. Die Düsen werden aus Quarzkapillaren gezogen und haben Innendurchmesser von 60–200 μm . Es wurde eine Düsenöffnungsform angestrebt, die einer Lavaldüse möglichst nahe kommen sollte. Von diesen Lavaldüsen werden optimale gerichtete Molekülstrahlen gebildet, die sich durch gute Kühlung und hohe Teilchendichte im Kern auszeichnen.

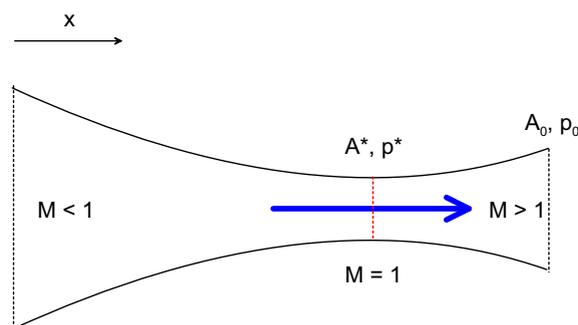


Abb. 4.1: Strömung durch eine Lavaldüse.

Laval-Düsen: Beispielhaft wird in Abb. 4.1 die Strömung durch eine Düse betrachtet. Der Zusammenhang im Unterschall ($M < 1$) erscheint sofort plausibel: Wird der Querschnitt A der Düse verkleinert, steigt die Geschwindigkeit v der Strömung, da der Massendurchsatz m gleich bleiben muss. Andererseits sollte die Geschwindigkeit sinken, wenn der Querschnitt größer wird. Dieser Zusammenhang wird durch den Kontinuitätssatz ($m = \rho v A$) beschrieben. Unberücksichtigt geblieben ist bei den bisherigen Überlegungen aber die Dichte ρ . Diese ändert sich bei hohen Geschwindigkeiten, beschrieben durch die Mach-Zahl M , erheblich. So kehrt sich der Zusammenhang zwischen Querschnitt A und Geschwindigkeit v im Überschall ($M > 1$) um: Soll die Strömung

beschleunigt werden, muss der Querschnitt A vergrößert werden, was mit einer Expansion des Gases verbunden ist. Für eine Düse, in der die Strömung von Unterschall auf hohen Überschall beschleunigt werden soll, heißt das: In einer konvergenten Düse kommt die Strömung nicht über $M=1$ hinaus, in einer für den Überschall ausgelegten divergenten Düse sinkt die Geschwindigkeit sogar. Die Lösung ist eine Kombination beider Bauformen, eben die so genannte Laval-Düse. In ihrem konvergenten Teil beschleunigt die Unterschallströmung bis auf $M=1$. Im divergenten Teil kann die dann überschallschnelle Strömung expandieren und weiter beschleunigen. Ob und welche Überschallgeschwindigkeit am Austritt der Düse erreicht wird, hängt vom Flächenverhältnis A_0/A^* und vom Druckverhältnis p_0/p^* ab.

Der komplette Ofen ist mit Kupferfolie und Mantelheizleiter umwickelt. Ofenkörper und Düse können durch getrennte Heizkreisläufe unabhängig geregelt werden. Die Rückkopplung für die einfache An/Aus-Regelung (Eigenbau) ist durch Thermoelemente (Typ K) gewährleistet. Anschließend wird noch Aluminiumfolie von außen um den ganzen Ofen gewickelt, damit durch Abstrahlung nicht zuviel Heizleistung verloren geht. Bei sehr hohen Temperaturen ($>400^\circ\text{C}$) kann die Wärmestrahlung der Mantelheizleiter in einen Spektralbereich gelangen, der vom Photomultiplier detektiert wird und die Messung stören würde. Diese Störung wird durch die Aluminiumfolie ebenfalls unterdrückt. Um eine Verstopfung der Düse zu verhindern, wird die Düse immer $10\text{--}20^\circ\text{C}$ höher geheizt als der Ofenkörper.

In Vorversuchen sind die Molekülstrahlparameter für die beiden untersuchten Moleküle optimiert worden (Tab. 4.1). Dafür musste ein Kompromiss gefunden werden, der den Düsendurchmesser, die Ofentemperatur und den Treibgasvordruck an die Leistung des Pumpsystems und den Dampfdruck des Moleküls anpaßt. Da differentiell gepumpt wurde, fällt der größte Gasballast in der Ofenkammer an. Diese wurde mit einer Öldiffusionspumpe (6000 l/s) in Kombination mit einer Drehschieberpumpe ($65\text{ m}^3/\text{h}$) abgepumpt. Die Experimentierkammer ist ebenfalls durch eine Kombination aus Öldiffusions- (3000 l/s) und Drehschieberpumpe ($30\text{ m}^3/\text{h}$) evakuiert worden, wobei ein wassergekühltes lamellenartiges Hitzeblech aus Kupfer die Öldämpfe aus der Experimentierkammer ferngehalten hat.

Über die Öffnung des zweiten Skimmers, die mit einem Schrittmotor gesteuert wurde, konnte die Kollimation des Düsenstrahls in der Probezzone eingestellt werden. Für das jeweilige Experiment konnte damit ein Kompromiss aus Rest-Dopplerbreite und Signalintensität gewählt werden.

Tab. 4.1: Typische Jetparameter des Aufbaus aus Abb. 4.2 und 4.3.

Ofentemperatur	300–330 °C
Argonvordruck	300–1500 mbar
Düsendurchmesser	70–150 μm
Druck in Ofenkammer	$\sim 10^{-4}$ mbar
Druck in Experimentierkammer	$\sim 10^{-5}$ mbar
Öffnung von Skimmer I	1.5 mm
Öffnung von Skimmer II	2 mm
Kollimationsverhältnis in der Probezone	1 : 150
Kollimationsverhältnis in der Pumpzone	1 : 30

4.3 Stark-Platten

Die Stark-Effekt-Experimente wurden mit einer Elektrodenanordnung durchgeführt, die in unserer AG entwickelt wurde. Eine ausführliche Beschreibung findet sich z.B. in [Hei91]. Die Anordnung wurde hinsichtlich der Position des zweiten Skimmers, dem Wegfall einer Kupferhaltestange und eines größeren Plattenabstandes modifiziert. Die polierten Edelmetallelektroden bilden ein homogenes elektrisches Feld in vertikaler Raumrichtung. Zwischen den Elektroden befindet sich die Anregungszone des Molekülstrahls mit dem ebenfalls in vertikaler Ausrichtung linear polarisierten Laserstrahl (π -Licht). Der Durchmesser der abgerundeten Elektroden betrug insgesamt 20 mm bei einem Durchmesser der ebenen Flächen von 10 mm. Der Abstand der Stark-Platten betrug bei den Messungen mit einem Laser 5 mm und wurde bei den OODR-Stark-Messungen auf 9 mm vergrößert, um weniger Streulicht zu erzeugen. Mit einem HV-Netzteil (Heinzinger) wurden Spannungen bis 30 kV angelegt und mit einem HV-Voltmeter (Heinzinger DVM 65) abgelesen. Das Potential wurde über eine Keramikdurchführung und eine Kupferstange zu einer Elektrode im Vakuum geführt. Die andere Elektrode wurde zusammen mit der Vakuumkammer auf Erdpotential gelegt. Damit der Fluoreszenzsammelspiegel (siehe Hohlspiegel (HS) in Abb. 4.2) der Kondensoranordnung seine Wirkung entfalten kann, ist eine der drei Haltestangen entfernt worden. Dadurch wurde eine neue Halterung für den zweiten Skimmer nötig, der bei den Stark-Effekt-Messungen nicht von außen verstellt werden konnte und eine feste Öffnung von 2 mm hatte. Der Abstand zur Ofenspitze betrug 152 mm, so daß sich in der Probezone ein Kollimationsverhältnis von etwa 1 : 150 ergab.

4.4 Lasersystem

Die Anforderungen an das Lasersystem werden von der Aufgabe vorgegeben, daß möglichst aufgelöste rovibronische Anregungsspektren von organischen Molekülen aufgenommen werden sollen. Typische Lebensdauern dieser rovibronischen Übergänge liegen im ns-Bereich, so daß Linienbreiten im MHz-Bereich aufgelöst werden müssen. Die Anregungswellenlängen für den ersten elektronischen Übergang werden für die untersuchten Moleküle im sichtbaren Bereich liegen. Diese Anforderungen können nur von Lasern im kontinuierlichen Betrieb (*cw*: continuous wave) übernommen werden, deren Wellenlänge durchstimmbare ist.

Seit drei Jahrzehnten werden vor allem im sichtbaren Bereich (370–900 nm) Farbstofflaser eingesetzt. Im letzten Jahrzehnt haben sich Ti:Saphir-Lasersysteme stark verbreitet, die sowohl im infraroten (700–1100 nm), als auch frequenzverdoppelt im ultravioletten Bereich (350–550 nm) eingesetzt werden. Sehr schmalbandig und zumindest auf einem eingeschränkten Wellenlängenbereich auch durchstimmbare sind Laserdioden, die für spektroskopische Fragestellungen immer mehr an Bedeutung gewinnen. Für die hier vorgestellten Experimente wurden Farbstofflaser eingesetzt.

4.4.1 Farbstofflaser

Zu Beginn war in der AG nur ein kommerzieller Farbstoffringlaser (Coherent CR 699) vorhanden, der von einem Ar^+ -Laser (Spectra 2085) mit Leistungen von 6–15 W gepumpt wurde. Ursprünglich gab es die Idee, als zweiten Laser für die Doppelresonanz-Experimente einen alten Spectra-Linear Laser (Modell 375) zu verwenden. Dazu wurde der vorhandene Laser mit einigen Zusatzkits – Hochdruckdüse und Zirkulator, Radiant-Dyes und Ethalon 581A, Spectra – auf Singlemode-Betrieb umgebaut. Der Vorteil dieser Idee war die im Vergleich zu Ringlasern niedrigere benötigte Pumpleistung. Schon mit 3 W bei 514 nm konnten 150 mW Singlemode mit dem Farbstoff Rhodamin 6G erreicht werden. Der große Nachteil, der einen Einsatz für Doppelresonanz-Messungen sehr erschwert, ist die nicht vorhandene aktive Regelung. Weder ein Einsatz als scannender Probelaser noch als Pumplaser, der fest auf einer Frequenz stehen muss, kam daher ohne größeren Aufwand in Frage. Deshalb wurde ein weiterer Ringlaser (CR 699, Coherent) ausgeliehen. Der darin enthaltene R6G-Spiegelsatz wurde zum Teil durch R110-Spiegel (Auskoppler und Tweeter) ersetzt.

Bei einer Pumpleistung von 10 W bei 514 nm wurden beide Ringlaser mit einer Aufteilung des Pumplichts von 60/40 mit Rhodamin 110 betrieben. Da der vibrationslose $S_1 \leftarrow S_0$ Übergang von Pentacen bei 537 nm liegt, konnten Doppelresonanz-

Messungen an diesem Übergang mit R110 durchgeführt werden. Der Ringlaser, der 60% des Ar⁺-Lasers erhielt, wurde als Pumplaser für die OODR-Messungen benutzt mit typischen Leistungen von 100–300 mW. Die verbliebenen 40% haben den Probelaser gepumpt. Die erreichte Leistung lag im Bereich von ~ 100 mW und wurde meist noch stark abgeschwächt, damit durch Sättigungseffekte die OODR-Linien nicht zu stark verbreitert werden. Die höheren rovibronischen Übergänge von Penta-*cen* (0–1 und 0–2 Übergang) und der Übergang von Terrylen, die jeweils nur mit einem Laser untersucht worden sind, lagen so weit im blauen Spektralbereich, daß mit Coumarin 6 als Laserfarbstoff gearbeitet werden musste. Coumarin 6 benötigt als Pumplicht die 488 nm Linie des Ar⁺-Lasers, deren spezifizierte Leistung (8 W) nur für einen Ringlaser ausreicht.

Bei den Ringlasern handelt es sich um aktiv stabilisierte Singlemode-Laser, deren effektive Bandbreite ≈ 1 MHz beträgt. Bei optimaler Justage kann die Frequenz des Laserslichts elektronisch mit einer Steuerbox über einen Bereich von 30 GHz geändert werden. Das Durchfahren der Wellenlänge wird im folgenden Scan genannt. Um größere Scans als 30 GHz aufzunehmen, kann die Frequenz über einen Lyot-filter in 180 GHz ($\hat{=}$ 6 cm⁻¹) Schritten und über ein kippbares Ethalon um 10 GHz ($\hat{=}$ 0.3 cm⁻¹) geändert werden.

4.4.2 Wavemeter

Zur Kontrolle des ausgesendeten Laserlichts wird ein Teil des Lichts über Strahlteiler ausgekoppelt. Zur Bestimmung der absoluten Wellenlänge wird ein kommerzielles Wellenlängenmessgerät (Burleigh WA 20) benutzt, das nach dem Prinzip eines Michelson-Interferometers mit einem stabilisierten Helium-Neon-Laser als Referenzlaser funktioniert und eine Genauigkeit von 0.9 GHz hat. Der Bereich der interferometrischen Wellenlängenmessung wurde evakuiert, so daß Vakuumwellenlängen ausgegeben werden.

4.4.3 Jodzelle

Zusätzlich wird ein Spektrum einer Jodzelle aufgenommen, so daß eine Genauigkeit der absoluten Frequenz des Lasers bis auf 0.3 GHz möglich ist. Die absoluten Frequenzen wurden in einem Jodatlas nachgeschlagen [Ger78], die zum Teil mit einer hochaufgelösten dopplerfreien Messmethode korrigiert wurden [Kat00].

4.4.4 Frequenzmarker

Die relative Frequenzachse in einem Spektrum muss noch präziser sein, weil bei der Auswertung der Spektren die Energien der rovibronischen Übergänge sehr genau bekannt sein müssen. Dazu wurden Marken mit einem selbstgebautem Fabry-Perot-Interferometer (FPI) aufgenommen. Der freie Spektralbereich des verwendeten FPI's war 160.0839(4) MHz und hatte eine Drift von 9 MHz pro Stunde [Hei91]. Diese hohe Stabilität, die im wesentlichen von temperaturbedingtem Längendrifts abhängt, wird mit einem gut isolierten und temperaturstabilisierten Quarzrohr realisiert, auf das die hochreflektierenden dielektrischen Spiegel geklebt sind.

4.4.5 Leistungsstabilisierung

Neben der Frequenz des Laserlichts konnte auch die Leistung zumindest für einen Laser stabilisiert werden. Dazu wurde ein elektro-optischer Modulator (Coherent, 3050) in den Strahlengang gebracht. Durch Anlegen einer Hochspannung konnte die Transmission des linear polarisiertem Laserlichts durch den elektro-optischen Modulator gesteuert werden. Mit einer selbst entwickelten digitalen PID-Regelung [Hei99] konnte die Laserleistung bis auf 2–3% stabilisiert werden. Diese Leistungsstabilisierung wurde für den Probelaser bei den Doppelresonanz-Messungen eingesetzt, um das Signal zu Rausch-Verhältnis zu verbessern. Bei den Experimenten mit einem Laser wurde mit Leistungen gearbeitet, die im Bereich von 10–300 mW lagen.

4.5 Fluoreszenznachweis

Am Wechselwirkungspunkt des Probelasers mit dem Molekülstrahl ist die Fluoreszenz mit einem sehr empfindlichen Detektorsystem nachgewiesen worden. Zwei Quarzlinsen ($f = 85$ mm, $\varnothing = 75$ mm) und ein Hohlspiegel ($f = 50$ mm, $\varnothing = 120$ mm) in Kondensoranordnung sammeln das Fluoreszenzlicht ein. Der Hohlspiegel bildet im optimalen Fall das Fluoreszenzlicht zurück in die Wechselwirkungszone ab, von wo es durch Linsen auf die Photokathode abgebildet wird, so daß der eingefangene Raumwinkel verdoppelt werden kann. Insgesamt wird theoretisch ein Raumwinkel von 120° erfasst, was 17% der gesamten isotrop abgestrahlten Fluoreszenz entspricht. Dabei bildet die Linse, die am dichtesten an der Wechselwirkungszone plaziert war, den Abschluss des Vakuumsystems. Um das Fluoreszenzlicht vom anregenden Laserlicht zu trennen, haben Langpaßfilter das Streulicht unterdrückt. Diese Filter wurden direkt vor das Photomultipliergehäuse plaziert. Zum Einsatz kamen Farbgeläser (Schott, OG 530, 550, 570 und 590) mit Dicken zwischen 1 und 5 mm, von denen mehrere

hintereinander gesetzt wurden, um eine hohe Unterdrückung des Streulichts zu erreichen. Der Photomultiplier (RCA C31034) für die Anregungszone des Probelasers war auch im roten Spektralbereich sehr empfindlich und wurde in einem kommerziellen Gehäuse mit Peltierelementen bis auf -20°C gekühlt. Die Photon-Counting-Technik (Ortec), bestehend aus einem schnellen Vorverstärker (Typ 9301), einem weiteren Verstärker (Typ 574), einem Diskriminator (Typ 453) und einem Counter (Typ 770) wurde über den Messrechner getaktet. Typische Integrationszeiten für einen Datenpunkt lagen zwischen 100 und 1000 ms. Die Dunkelcounts waren kleiner als 10 counts pro 100 ms. Bei typischen Laserleistungen von 10 bis 300 mW ergaben sich Streulichtcounts von 10 bis 500 counts/100 ms.

4.6 Neukonstruktionen für OODR-Experimente

Der in Abb. 4.2 gezeigte schematische Aufbau ist im Vergleich zu früheren Arbeiten [Hei91, Hei99] um eine zweite Anregungszone erweitert worden. Alle in dieser Arbeit gezeigten Messungen sind in einer neuen Edelstahlvakuumkammer durchgeführt worden, die für Doppelresonanz-Messungen konzipiert worden ist. Dazu musste ein zweites Lasersystem eingebunden werden, eine zweite Fluoreszenzsammeleinheit entwickelt werden und die Messelektronik und -software angepasst werden.

Für die Doppelresonanz-Messungen ist in dieser Arbeit das Konzept mit räumlich getrennten Anregungszonen umgesetzt worden. Der Vorteil gegenüber einer Anordnung, in der beide Laser gegenläufig in einer Wechselwirkungszone die Moleküle anregen, ist eine einfachere Laserstrahleinkopplung und eine Trennung des Fluoreszenzlichts von Pump- und Probelaser. Dabei können prinzipbedingt nur Doppelresonanzen spektroskopiert werden, die von einem gemeinsamen Grundzustand ausgehen (siehe Kap. 6.2).

Die Justierung von Molekülstrahl, Anregungslaser und Beobachtungsoptik muss zwei Anforderungen erfüllen: Zum einen soll eine möglichst hohe Signalintensität erreicht werden, d.h. daß die Wechselwirkungspunkte von Laser und Molekül optimal auf die Photomultiplier abgebildet werden müssen. Zum anderen muss gleichzeitig vermieden werden, daß dabei Winkelfehler zwischen Laser und Molekülstrahl auftreten, damit die Linienbreite nicht inhomogen vergrößert wird. Von außen können über Schrittmotoren die x, y, z -Position des Ofens und die Öffnungsgröße des zweiten Skimmers (nicht in Stark-Experimenten) gesteuert und auf Signalstärke optimiert werden. Um Winkelfehler auszuschließen, werden vor dem Evakuieren der Kammer die Achsen von Molekül- und Laserstrahl festgelegt. Die Achse des Molekülstrahls wird über die nicht verstellbare Skimmeröffnung (Skimmer I) und einem zentrischen

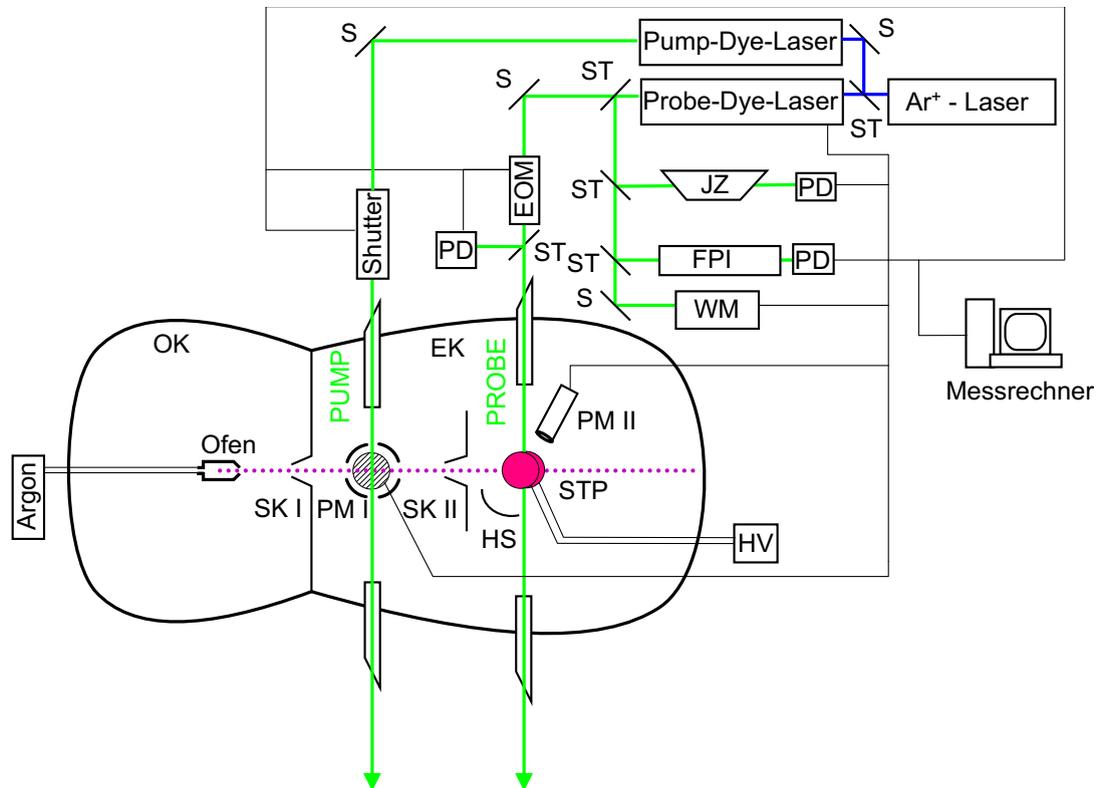


Abb. 4.2: Der schematische experimentelle Aufbau zur OODR-Stark-Spektroskopie im Jet. S: Spiegel, HS: Hohlspiegel, ST: Strahlteiler, PD: Photodiode, JZ: Jodzelle, FPI: 160 MHz Fabry-Perot-Interferometer, WM: Wavemeter, OK: Ofenkammer, EK: Experimentierkammer, PM: Photomultiplier, SK: Skimmer, HV: Hochspannung, STP: Stark-Platten.

Kammerdeckel (Plexiglas mit Peilhilfe) justiert. Die Achsen des Pump- bzw. Probelasers werden mit HeNe-Justierlasern über die Eintrittsfenster in die Kammer festgelegt. Diese Eintrittsfenster sind in 10 bzw. 12 cm lange Arme eingelassen, die an die Kammer geflanscht werden. Die Fenster sind im Brewsterwinkel zur Polarisation des Lasers angeordnet, um möglichst wenig Lichtintensität zu verlieren. Nun wird die Wechselwirkung der Laser mit den Molekülen über einen kleinen streuenden Gegenstand simuliert. Mit dieser kleinen Streuquelle kann die Photomultiplierabbildung so justiert werden, daß der Punkt, an dem sich Laser und Molekül unter rechten Winkeln treffen, optimal abgebildet wird.

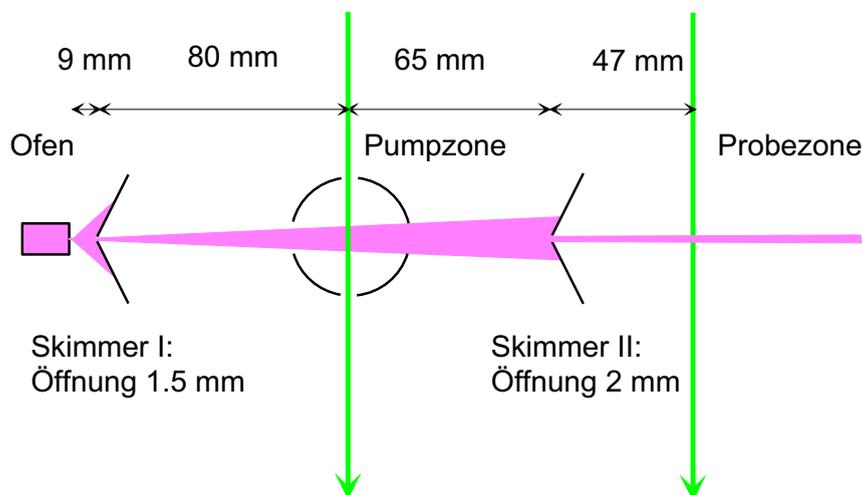


Abb. 4.3: Molekülstrahlgeometrie für OODR-Messungen, Kollimation in der Probezone ca. 1 : 150.

4.6.1 Pump–Wechselwirkungszone

Die Fluoreszenzsammeleinheit für den Pumplaser ist neu entwickelt worden. Die Wechselwirkungszone von Laser und Molekülstrahl befindet sich in einem eloxierten Rohr ($\varnothing = 40$ mm). In das Rohr wurden die Optiken für die Fluoreszenzaufnahme gesetzt, die aus einem Hohlspiegel ($f = 12.5$ mm, $\varnothing = 30$ mm) und zwei Linsen ($\varnothing = 30$ mm, $f = 26.5$ mm und 150 mm) in Kondensoranordnung bestehen. Insgesamt konnte damit theoretisch ein Raumwinkel von 140° erfaßt werden, der etwas größer war als in der Probezone. Durch diese Anordnung konnte das Fluoreszenz- und Streulicht aus der Pumpzone effektiv von der Probezone ferngehalten werden. Die gesamte Einheit wurde am Vakuumdeckel hängend zwischen erstem und zweitem Skimmer plaziert. Eine räumliche Anordnung der Anregungszonen von Molekül- und Laserstrahlen ist schematisch in Abb. 4.3 dargestellt. Die Kollimation war in der Anregungszone des Pumplasers wesentlich geringer (1 : 30) als in der Probezone (1 : 150). Markierte Moleküle aus Geschwindigkeitsklassen, die eine größere Dopplerverschiebung erfahren als die Kollimation des 2. Skimmers zulässt, werden von diesem unterdrückt, so daß die Doppelresonanzlinien in der Probezone dadurch nicht verbreitert wurden.

Die Spannungssignale des nicht gekühlten Photomultipliers (Hamamatsu R4632, Dunkelcounts < 100 ct/s) sind über schnelle Verstärker (Ortec 9301 und 574), Diskriminator (EG&G TD101/N) und Counter (Ortec 9315) als digitale Pulse dem Messrechner übergeben worden.

4.6.2 Shutter

Um das Pumplicht ein- und auszublenden, ist ein mechanischer Shutter (Eigenbau) in den Strahlengang gesetzt worden. Ein Schrittmotor mit großer Schrittweite (Phytron ZMS 16), auf dessen Antriebswelle ein schwarzes Kunststofffähnchen geklebt war, wurde als Shutter eingesetzt. Damit konnte der Pumplaser in weniger als 2 ms ein- und ausgeblendet werden. Die Messzeit im offenen und geschlossenen Zustand kann dabei beliebig lang sein und lag typischerweise zwischen 100 und 1000 ms. Mit einem solchen Shutter wird eine wesentlich höhere effektive Messzeit erreicht als mit einem Chopperrad und Lock-In Technik.

4.6.3 Variable Fokusgrößen-Verstellung

Für die Bestimmung der Sättigungsparameter wurden systematische Messungen mit unterschiedlichen Laserintensitäten durchgeführt (siehe Kap. 6.3). Die Leistung konnte entweder über Neutralgläser mit unterschiedlicher optischer Dichte abgeschwächt werden, oder die Transmission des elektro-optischen Modulators konnte über die Regelung der Leitungsstabilisierung zwischen 30–70% der Eingangsleistung variiert werden. Mit beiden Maßnahmen konnten über eine Abschwächung der Laserleistung systematische Untersuchungen als Vorbereitung für die OODR-Messungen durchgeführt werden.

Für ein gutes S/N-Verhältnis bei den OODR-Messungen ist es vorteilhaft, viele Moleküle im Anregungsvolumen zu beobachten. Für diese Messungen wurde deshalb die Intensität nicht nur über die eingestrahlte Leistung geregelt, sondern über eine Vergrößerung des Fokus. Überschüssige Laserleistung konnte damit zum Teil ausgenutzt werden. Zwei kurzbrennweitige Achromaten (f jeweils 10 mm) wurden in einer selbst konstruierten x, y, z -Verstelleinheit so angeordnet, daß die Fokusgröße stufenlos verändert werden konnte. Zwischen den Achromaten konnte zur Raumfilterung ein Pinhole ($\varnothing = 10 \mu\text{m}$) plaziert werden.

4.6.4 Messsoftware und Elektronik

Die Messsoftware SPECCI wurde von Elke Heinecke entwickelt [Hei99] und für die OODR-Messungen auch von ihr erweitert. Dazu musste ein zusätzlicher Counter ausgelesen werden, was durch Multiplexing der I/O-Karte (Conrad) realisiert wurde. Der zweite Laser sollte ebenfalls über den Messrechner angesteuert werden können. Dies wurde über den noch freien Analogausgang der zweiten Messkarte (Sorcus, MultiLab/2) realisiert. Mit dieser Ansteuerung war es möglich, den Pumplaser auf

eine ausgewählte Anregungsfrequenz zu setzen. Während einer Messung konnte mit Hilfe des Fluoreszenzsignals in der Pumpzone eine Drift des Pumplasers per Hand grob korrigiert werden.^a

Außerdem wurde der Schrittmotor des Shutters in den Messtakt integriert. Ein Messzyklus bestand aus folgender Prozedur: Der Messrechner ließ den Probelaser eine Frequenz anfahren, der Shutter war geöffnet. Eingelesen wurden jetzt die digitalen Counts des Pump-Photomultipliers und des Probe-Photomultipliers. Der Shutter des Pumplasers wurde geschlossen und danach wurde der Probe-Photomultiplier nochmals eingelesen. Auch die Analogsignale des Markers, des Jodspektrums und der Laserleistung wurden eingelesen.

Alle eingelesenen Werte wurden über der Anregungsfrequenz aufgetragen. Das eigentliche OODR-Signal wurde durch die Differenz der Probe-Photomultiplier-Counts bei geöffnetem und geschlossenem Shutter gebildet. Dann fuhr der Messrechner eine neue Frequenz des Probelasers an und ein neuer Mess-Zyklus begann.

^aWünschenswert wäre eine richtige Regelung, die den Pumplaser an eine Flanke eines zeitlich stabilen Signals lockt. Standardmäßig werden für solche Aufgaben z.B. dopplerfreie Atomlinien benutzt. Allerdings würde das die Position des Pumplasers auf diese diskreten Atomlinien einschränken, was für die Pentacen-Messungen nicht wünschenswert ist. Mit vertretbarem Aufwand könnte stattdessen die serienmäßige Referenz-Cavity durch eine Selbstentwickelte mit einer langsameren Temperaturdrift ersetzt werden.

Kapitel 5

LIF-Experimente mit einem Laser an Pentacen

Schon in den achtziger Jahren sind Düsenstrahl-Experimente an Pentacen durchgeführt worden, in denen die Schwingungen im Grund- und angeregten Zustand gemessen worden sind [Ami80, Gri82]. Abb. 5.1 zeigt das Anregungsspektrum von Pentacen aus [Gri82]. Mit einem gepulsten Farbstofflaser wurde die Schwingungsstruktur von Pentacen im elektronisch angeregten und im Grundzustand untersucht. Neben dem schwingungslosen 0–0 Übergang sind auch die ersten fünf Schwingungen im S_1 abgebildet. In der Literatur werden die Schwingungen, die verhältnismäßig kleine Energien haben, den Gerüst(Skelett-)schwingungen (*floppy modes*) zugeordnet, die für das Verständnis von größeren PAHs eine wichtige Rolle spielen.

In dieser Arbeit sollen zunächst die ersten drei rovibronischen Übergänge ohne Feld untersucht werden (siehe Kap. 5.1), um die floppy modes über eine sorgfältige Analyse der strukturierten Bandkonturen zu charakterisieren. Bei der Diskussion der außergewöhnlich großen Polarisierbarkeitsänderung von Pentacen spielt der Vibrationsanteil eine wichtige Rolle [Hei03]. Aus diesem Grund werden Stark-Effekt Messungen an den ersten drei $S_{1,\nu} \leftarrow S_{0,0}$ Übergängen durchgeführt (siehe Kap. 5.2).

5.1 Bandkontur-Spektren (LIF) der vibronischen Übergänge $S_{1,\nu} \leftarrow S_{0,0}$ mit $\nu = 0,1,2$

In diesem Kapitel werden Messungen vorgestellt, die sich an die Düsenstrahl-Experimente an Pentacen von Elke Heinecke [Hei99] anschließen. Zunächst wurde mit der neuen Apparatur ein feldfreies Pentacen-Spektrum des schwingungslosen

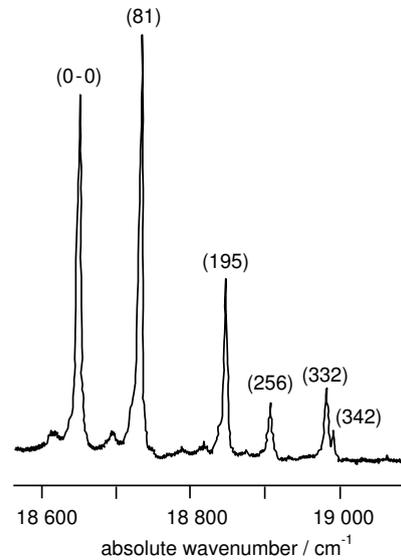


Abb. 5.1: Fluoreszenz-Anregungsspektrum von Pentacen im Düsenstrahl mit gepulstem Laser gemessen, aus [Gri82].

Übergangs aufgenommen und ausgewertet, um alle möglichen experimentellen Parameter zu optimieren und neu anzupassen. Danach wurden die ersten beiden Schwingungen im elektronisch angeregten Zustand untersucht, die bei ~ 81 und $\sim 195 \text{ cm}^{-1}$ liegen sollten (siehe Abb. 5.1).

5.1.1 Experiment

Zunächst ist die neue Vakuumapparatur im Vergleich zur alten mit Vorexperimenten am 0–0 Übergang von Pentacen erprobt worden. Der Laser und der Molekülstrahl kreuzten sich dafür in der Probe-Wechselwirkungszone.

In der neuen Kammer konnte bei LIF-Experimenten mit einem Laser eine Verkleinerung der gemessenen Linienbreite von ungefähr 35 auf 20 MHz erreicht werden, weil zum einen die homogene Sättigungsverbreiterung verringert wurde. Schon mit weniger als 10 mW konnten strukturreiche Spektren aufgenommen werden. Diese im Vergleich zu [Hei99] geringen Laserintensitäten führten zu vergleichsweise kleineren Sättigungsverbreiterungen. Zum anderen konnte auch die inhomogene Linienverbreiterung durch den Doppler-Effekt verkleinert werden, weil der vermutete Winkelfehler aus [Hei99] zwischen Laser- und Molekülstrahl in der neuen Vakuumkammer vermieden wurde.

Die ersten drei vibronischen Übergänge von Pentacen (siehe Abb. 5.2, 5.3 und 5.4) wurden jeweils mit folgenden Parametern gemessen: Der Ofen hatte eine Tempera-

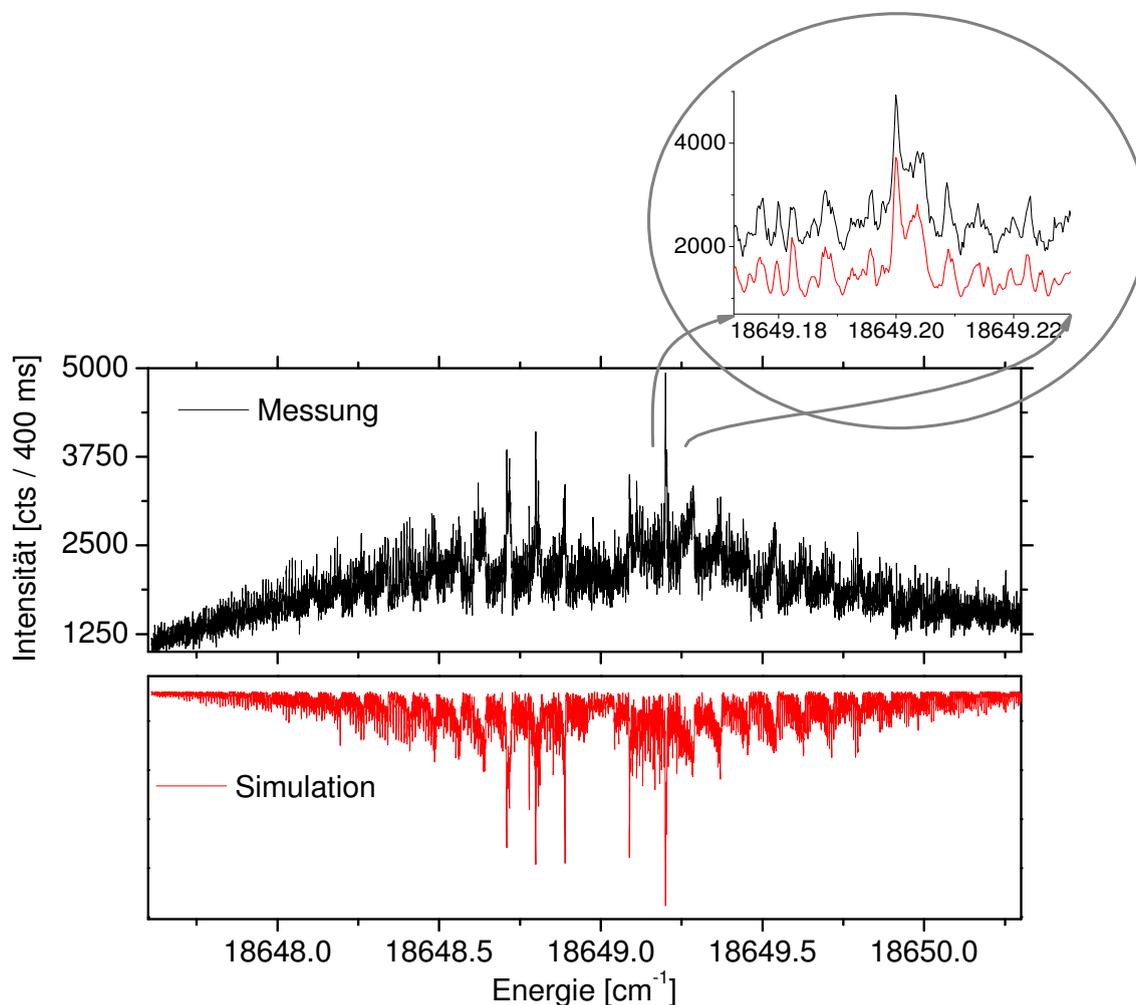


Abb. 5.2: Gemessenes (schwarz) und simuliertes (rot) Anregungsspektrum des 0–0 Übergangs von Pentacen.

tur von 310°C, der Argondruck betrug 1000 mbar, die Zählzeit pro Messpunkt war 400 ms, ungefähr 40 Streulichtcounts wurden gezählt, als Farbglas wurden ein 5 mm dickes OD 550 eingesetzt und der Laserfokus hatte einen Durchmesser von $\sim 250 \mu\text{m}$.

In den gezeigten Spektren ist jeweils die Messung (schwarz) und eine gerechnete Bandkontur (rot) abgebildet. Ein Teil des Spektrums ist auch jeweils in einem vergrößerten Ausschnitt dargestellt, um die Details zu demonstrieren.

Die abgebildeten Spektren sind nicht in einzelne Rotationslinien aufgelöst. In den Ausschnitten sind sehr fein strukturierte Bandkonturen zu erkennen, die aus sich überlappenden Rotationslinien bestehen. Diese Strukturen sind sehr gut reprodu-

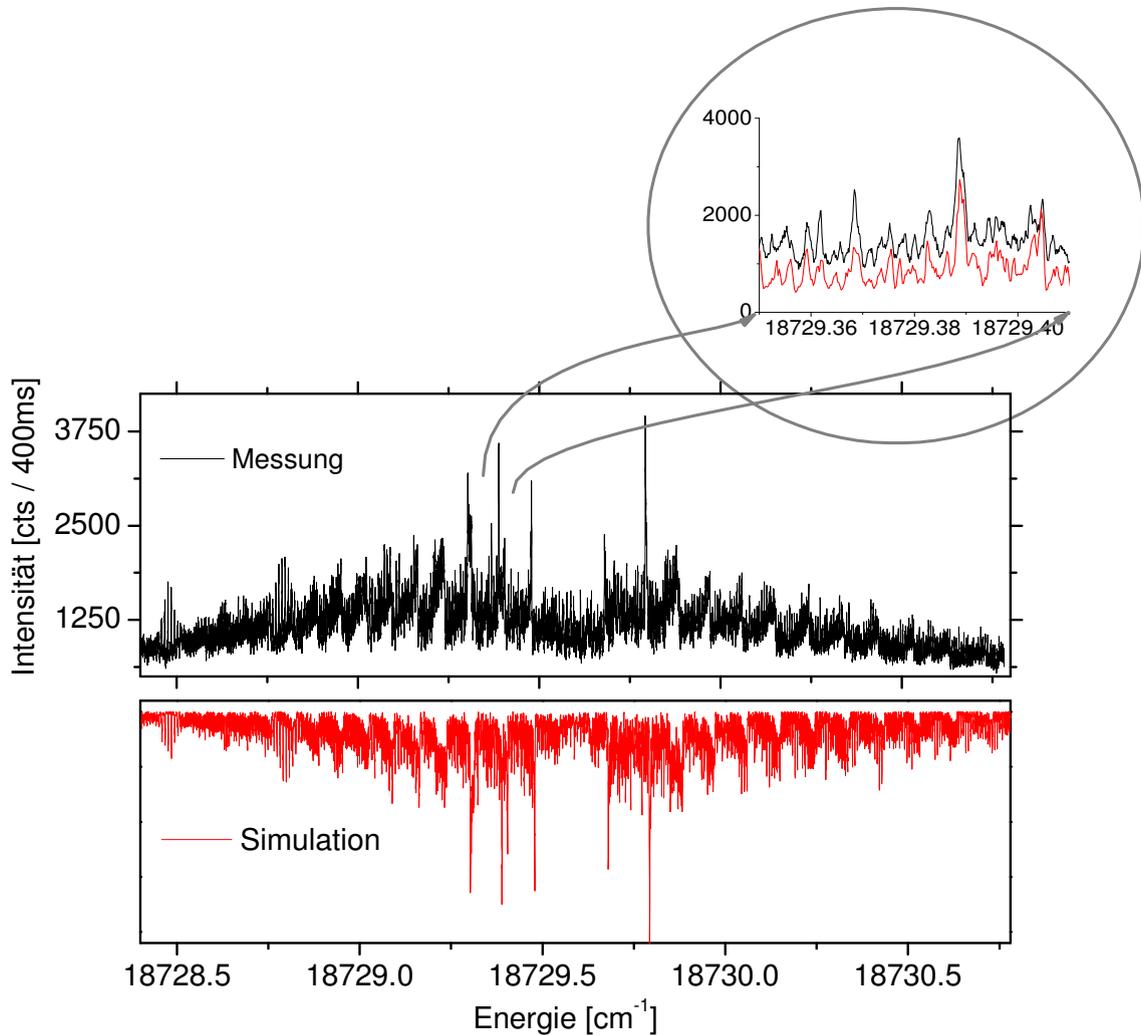


Abb. 5.3: Gemessenes (schwarz) und simuliertes (rot) Anregungsspektrum des 0–1 Übergang von Pentacen.

zierbar, was in vielen unabhängigen Messungen gezeigt wurde. Von allen drei Übergängen sind mindestens zwei Messungen gemacht worden, wobei die effektive Messzeit für ein Spektrum ca. 100 bis 180 Minuten betrug. Die Abtastung der abgebildeten Spektren war 6 MHz für den 0–0 und 0–2 Übergang und 3.5 MHz für den 0–1 Übergang. Die Bandkonturen der drei Übergänge sind jeweils über einen Bereich von 2.5–3 cm⁻¹ aufgenommen worden. Die Spektren sind aus 4 bis 5 Einzelscans zusammengesetzt, indem Einzelscans mit Überlapp aufgenommen und mit Hilfe der Marker- und Jodsignale zusammengefügt worden sind. Diese Signale wurden bei jeder Messung mit aufgenommen, sind aber nicht mit abgebildet. Der Untergrund an

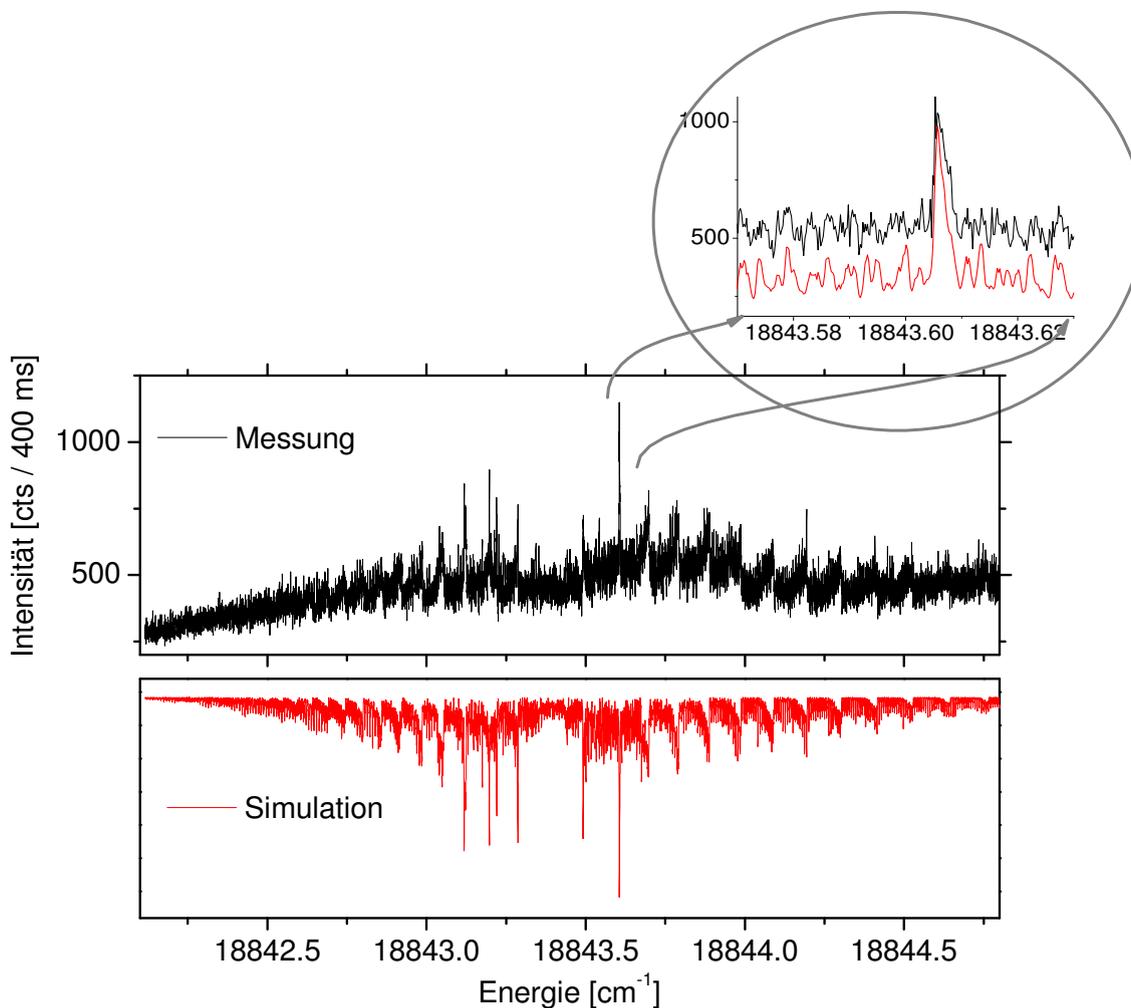


Abb. 5.4: Gemessenes (schwarz) und simuliertes (rot) Anregungsspektrum des 0–2 Übergangs von Pentacen.

beiden Enden der Spektren kann wegen nicht stabiler Jet-Bedingungen unterschiedlich sein. Eventuell wurde der Ofen während einer Messung noch heißer oder der Molekülausstoß hat die Skimmeröffnung mit Dauer der Messzeit verkleinert.

5.1.2 Auswertung

Alle drei Spektren haben eine ähnliche Bandkontur, so daß keine dramatischen Änderungen der Rotationskonstanten erwartet werden. Die Ähnlichkeiten deuten auf den gleichen Bandentyp hin. Bei allen drei Übergängen liegt das Übergangsmoment entlang der *b*-Achse. Unterschiede sind hauptsächlich in den Flügeln der Spektren

zu erkennen. Beim 0–0 Übergang haben die Feinstrukturen auf dem linken und auf dem rechten Flügel noch nahezu die gleiche Periode. Das bedeutet, daß sich die Rotationskonstanten vom Grund- in den angeregten Zustand nur wenig ändern. Beim 0–1 und vor allem beim 0–2 Übergang wird beobachtet, daß die Abstände der Feinstruktur auf dem linken Flügel des Spektrums kleiner sind als auf dem rechten Flügel. Schon dieser qualitative Eindruck deutet darauf hin, daß sich zumindest eine Rotationskonstante für den 0–1 und den 0–2 Übergang stärker ändern wird als für den 0–0 Übergang.

Die Intensitäten sind nicht direkt vergleichbar, weil mit unterschiedlichen Laserleistungen gemessen worden ist. Der 0–0 Übergang ist mit 15 mW aufgenommen worden, der 0–1 Übergang mit 8 mW und der 0–2 Übergang mit 40 mW. Bei allen Spektren waren die Laserintensitäten oberhalb der Sättigung, so daß die Fluoreszenzintensitäten nicht so einfach verglichen werden können. In der Literatur wird jedoch von einer höheren Fluoreszenzintensität des 0–1 Übergangs im Vergleich zum 0–0 Übergang berichtet [Gri82], siehe dazu Abb. 5.1. Die durchgeführten Messungen widersprechen diesem Ergebnis nicht. Das Signal zu Rausch-Verhältnis ist insbesondere für den 0–2 Übergang schlechter als für die ersten beiden Übergänge, weil trotz deutlich höherer Laserleistung die Fluoreszenzintensität ungefähr auf $\frac{1}{4}$ absinkt.

Um aus den gemessenen Spektren die Molekül-Parameter der drei Übergänge zu bestimmen, wurde die Bandkontur mit dem Modell des starren asymmetrischen Rotators ausgewertet. Dazu sind von Elke Heinecke die Programmpakete SPECCI und CALCSPEC entwickelt und ausführlich in [Hei99] dokumentiert worden. Diese Programme haben genauso wie das kommerzielle Programm ASYROT [Bir84] die Physik des starren asymmetrischen Rotators (siehe Kap. 2.1) als Grundlage. Die grundsätzliche Arbeitsweise lässt sich in drei Schritte aufteilen:

- Durch die Angaben von Rotationskonstanten, Bandentyp, Bandenursprung, kernstatistische Gewichte und Rotationstemperatur werden bis $J = 100$ rovibronische Übergänge berechnet und in einer Tabelle ausgegeben.
- Aus den Linien der Ausgabetablelle wird ein synthetisches Spektrum erzeugt, indem ein Gauß-Profil über die einzelnen Linien gerechnet wird.
- Mittels Least-Square-Anpassung wird das gerechnete Spektrum mit dem gemessenen Spektrum über eine Fitroutine (Simplex-Downhill [Pre97]) verglichen und die Molekülparameter optimiert.

Freigegeben wurden jeweils die Rotationskonstanten im S_0 und S_1 und der Bandenursprung. Die Rotationstemperatur und Linienbreite wurde so lange per Hand

Tab. 5.1: Aus der Bandkonturanalyse ermittelte Molekül-Parameter für die Übergänge 0–0, 0–1 und 0–2 von Pentacen im S_0 (") und S_1 (') Zustand.

Parameter	Einheit	0–0	0–1	0–2
A''	10^{-3}cm^{-1}	44.05(2)	44.04 (2)	44.07 (2)
B''	10^{-3}cm^{-1}	3.932(2)	3.934(2)	3.933(2)
C''	10^{-3}cm^{-1}	3.612(5)	3.614(2)	3.614(2)
I''_a	$\text{amu}\text{Å}^2$	382.7(2)	382.8(2)	382.5(2)
I''_b	$\text{amu}\text{Å}^2$	4287(3)	4285(3)	4286(3)
I''_c	$\text{amu}\text{Å}^2$	4667(3)	4665(3)	4665(3)
$\Delta I''$	$\text{amu}\text{Å}^2$	–2.7 (± 3)	–3.8 (± 3)	–3.6 (± 3)
A'	10^{-3}cm^{-1}	44.49(2)	44.86(2)	45.53(2)
B'	10^{-3}cm^{-1}	3.907(2)	3.912(2)	3.920(2)
C'	10^{-3}cm^{-1}	3.593(2)	3.597(2)	3.595(2)
I'_a	$\text{amu}\text{Å}^2$	378.9(2)	375.8(2)	370.2(2)
I'_b	$\text{amu}\text{Å}^2$	4315(3)	4309(3)	4300(3)
I'_c	$\text{amu}\text{Å}^2$	4692(3)	4687(3)	4689(3)
$\Delta I'$	$\text{amu}\text{Å}^2$	–1.5 (± 3)	+2.6 (± 3)	+18.2 (± 3)
$\Delta A [A'-A'']$	10^{-3}cm^{-1}	+0.44(1)	+0.82(1)	+1.46(1)
$\Delta B [B'-B'']$	10^{-3}cm^{-1}	–0.025(1)	–0.022(1)	–0.013(1)
$\Delta C [C'-C'']$	10^{-3}cm^{-1}	–0.019(1)	–0.017(1)	–0.019(1)
Bandenursprung	cm^{-1}	18 649.000(5)	18 729.576(5)	18 843.381(5)
T_{rot}	K	5.5(± 1)	6.7(± 1)	5.4(± 1)
Linienbreite (Fit)	MHz	22	17	22
Laserleistung	mW	15	8	40

variiert, bis sich eine gute Übereinstimmung mit der Messung ergibt. Das Ergebnis dieser Anpassungen ist in Form von gerechneten Spektren (rot) in Abb. 5.2, 5.3 und 5.4 zu sehen. Besonders beim 0–0 und beim 0–1 Übergang sind die Übereinstimmungen von Messung und Simulation sehr gut. Einen exemplarischen Eindruck vermitteln jeweils die abgebildeten Ausschnitte. Beim 0–2 Übergang war die Qualität der Messung aus den genannten Gründen geringer, weshalb auch die Qualitätsfunktion der Fitroutine keine so gute Übereinstimmung von Messung und Simulation finden konnte. Die zugehörigen Molekülparameter sind in Tab. 5.1 zusammengefasst.

Tab. 5.2: Relative Änderungen der Rotationskonstanten im elektronisch angeregten Zustand für die ersten drei vibronischen Übergänge von Pentacen und für den 0–0 Übergang von Tetracen.

	Pentacen			Tetracen aus [Her87]
	0–0	0–1	0–2	0–0
$\Delta A/A''$	$+9.99 \cdot 10^{-3}$	$+18.62 \cdot 10^{-3}$	$+33.13 \cdot 10^{-3}$	$+10.7 \cdot 10^{-3}$
$\Delta B/B''$	$-6.36 \cdot 10^{-3}$	$-5.52 \cdot 10^{-3}$	$-3.38 \cdot 10^{-3}$	$-8.4 \cdot 10^{-3}$
$\Delta C/C''$	$-5.26 \cdot 10^{-3}$	$-4.70 \cdot 10^{-3}$	$-5.26 \cdot 10^{-3}$	$-6.4 \cdot 10^{-3}$
$\Delta I''$ [amu Å ²]	-2.7	-3.8	-3.6	-1.5
$\Delta I'$ [amu Å ²]	-1.5	+2.6	+18.2	-1.5

Wie erwartet sind die Rotationskonstanten im Grundzustand für alle drei Übergänge innerhalb der Fehlergrenzen sehr ähnlich, da alle drei Übergänge vom selben Grundzustand ausgehen. Die Änderungen der Rotationskonstanten (ΔA , ΔB und ΔC) zeigen für die drei Übergänge einen deutlichen Trend. Im angeregten Zustand wird die A-Konstante, die sich bereits für den schwingungslosen 0–0 Übergang verglichen mit dem Grundzustand um etwa 1% ändert, mit zunehmender Schwingungsenergie immer größer (siehe auch Tab. 5.2). Das heißt, daß sich das Molekül immer weiter um die a -Achse zusammen zieht. Die signifikante Änderung der Rotationkonstante A hat Auswirkung auf den *inertial defect* ΔI .

$$\Delta I = I_a - I_c - I_b \quad (5.1)$$

Ein positives Vorzeichen bedeutet nach [Kro75], daß der inertial defect einen Vibrationsanteil hat. Ein negatives Vorzeichen würde eine Verletzung der Planarität bedeuteten. Pentacen ist im Grundzustand und im schwingungslosen elektronisch angeregten Zustand planar. Für die vibronischen Übergänge in die niedrig liegenden floppy modes des S_1 werden signifikante positive Werte für den inertial defect gefunden, bis zu 18.2 amu Å² für den 0–2 Übergang. Im Vergleich zu den sehr präzisen Werten von Tetracen (siehe Tab. 5.2 aus [Her87]), die aus einem rotationsaufgelösten Spektrum ermittelt wurden, ergeben sich aus dem Bandkonturspektrum von Pentacen ähnliche Werte des inertial defects für den Grundzustand und auch für den elektronisch angeregten Zustand des 0–0 Übergangs. Für den 0–0 Übergang von Pentacen sind mit OODR-Messungen noch genauere Rotationskonstanten und damit auch präzisere Werte für den inertial defect gemessen worden (siehe Tab. 6.1).

Ein weiteres Ergebnis der Bandkonturanalysen ist die sehr präzise Bestimmung der jeweiligen Bandenursprünge. Daraus ergeben sich sehr genaue Energien der niedrig liegenden Schwingungen im elektronisch angeregten Zustand. Die erste beobachtete Schwingung (0–1) hat eine Energie von 80.6 cm^{-1} und für die zweite (0–2) werden 194.4 cm^{-1} ermittelt.

Erstmals wurden von Amirav et al. Vibrationsspektren von Pentacen im Jet untersucht. Sie haben für die beiden Schwingungen 77 und 202 cm^{-1} angegeben [Ami80]. Etwas später wurden von Griffiths et al. weitere Experimente durchgeführt [Gri82]. Die dabei ermittelten Schwingungsenergien von 81 und 195 cm^{-1} entsprechen den Werten, die in dieser Arbeit bestimmt worden sind. Weitere Diskussion zu möglichen Zuordnungen der beobachteten Schwingungen folgen in Kap. 5.4.

Fehlerdiskussion

Die Festlegung der Frequenzachse unterliegt systematischen Fehlerquellen. Durch die Drift der Marker, das Zusammensetzen der Scans und durch die Anzahl und Breite der Jodlinien ist die Genauigkeit der Frequenzachse mit Fehlern behaftet. Daraus ließe sich ein Fehler für die Rotationskonstanten ableiten, aber dieser wäre bei konservativen Annahmen viel zu hoch ($\sim 30\text{ MHz} \hat{=} 1 \cdot 10^{-3}\text{ cm}^{-1}$). Mit dieser Angabe würde auch nicht berücksichtigt werden, daß z.B. die Änderungen der Rotationskonstanten ΔA , ΔB , ΔC sehr viel sensibler die Form des Spektrums beeinflussen als die Absolutwerte. In der Arbeit von Elke Heinecke ist ein Verfahren vorgestellt worden, mit dem eine bessere Einschätzung des Fehlers möglich ist [Hei99]. Die Rotationskonstanten wurden um einen vorgegeben Fehler geändert und die Abweichung einzelner Linien sollte nicht die gemessene Linienbreite von z.B. 30 MHz überschreiten. Die angegebenen Fehler in Tab. 5.1 sind an dieses Verfahren angelehnt. Außerdem sind die Konstanten im Grundzustand in drei unabhängigen Messungen bestimmt worden. Mit dieser geringen statistischen Unterstützung wird zumindest eine weitere Einschätzung über die Größe des Fehlers möglich. Insbesondere der Fehler des inertial defects wird vermutlich deutlich kleiner sein als der rechnerisch ermittelte Wert von $\pm 3\text{ amu \AA}^2$. Schließlich weichen die drei gemessenen Werte nur um 1.1 amu \AA^2 voneinander ab.

5.2 Stark-Effekt an den ersten drei vibronischen Übergängen

Der Stark-Effekt am 0–0 Übergang von Pentacen ist bereits von Elke Heinecke im Rahmen ihrer Doktorarbeit behandelt worden [Hei99, Hei03]. In dieser Arbeit werden die dabei entstandenen Fragen und Diskussionen mit weiteren Experimenten bearbeitet. Um die Diskussion des Vibrationsanteils an der Polarisierbarkeit weiterzuführen, wurden Bandkontur-Stark-Spektren der ersten beiden Schwingungen im angeregten Zustand aufgenommen.

5.2.1 Experiment

Einige apparative Details wurden für die Stark-Experimente angepasst. Bedingt durch die Anordnung der Stark-Platten wurde der 2. Skimmer ersetzt. Das Streulicht des Probe-Lasers, welches maßgeblich das Signal zu Rausch-Verhältnis beeinflusst, wurde durch den Einsatz der Stark-Platten vergrößert. Bei sonst gleichen Bedingungen hat sich das Streulicht durch den Einsatz der polierten Metall-Platten von 100 counts/100 ms auf 1000 counts/100 ms verzehnfacht, obwohl die Messung bereits mit einem größeren Plattenabstand von 5 mm im Vergleich zu 3.7 mm in [Hei99] durchgeführt wurde. Um das Streulicht für die Stark-Experimente zu reduzieren, wurden neben dem bisher verwendeten OG 550 auch die Farbgläser OG 570 und OG 590 getestet. Dabei erwies sich das OG 570 als bester Kompromiss von Fluoreszenzdurchlässigkeit und Streulichtunterdrückung (siehe Tab. 5.3), so daß in allen weiteren Stark-Experimenten dieses Filterglas verwendet wurde.

Tab. 5.3: Fluoreszenz zu Streulicht-Verhältnisse

Filter	Fluoreszenzcounts pro 200 ms	Streulichtcounts pro 200 ms
OG 550	3000	5500
OG 570	2700	200
OG 590	1500	<100

Alle Bandkontur-Stark-Experimente sind mit einem Abstand der Starkplatten von 5 mm, einer Laserleistung von 20 mW und einem Kollimationsverhältnis von 1 : 150 durchgeführt worden. Die hier vorgestellten Experimente waren darauf ausgerich-

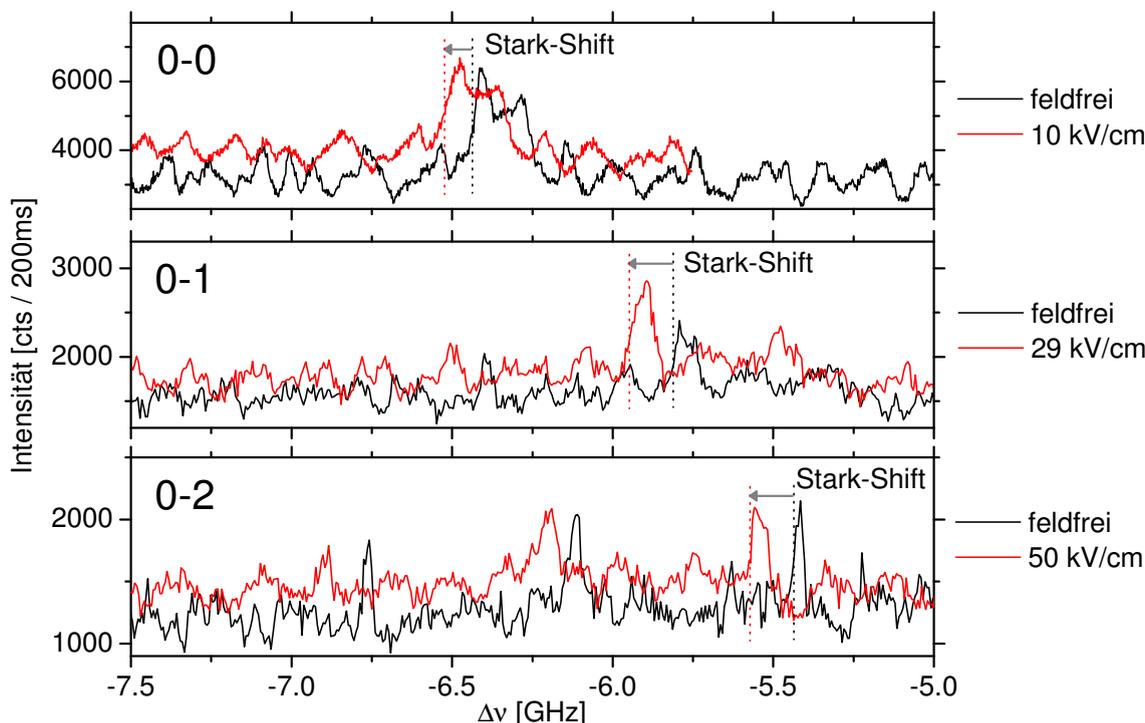


Abb. 5.5: Ausschnitte der Stark-Effekt-Bandkontur-Spektren von Pentacen für die drei untersuchten rovibronischen Übergänge 0–0, 0–1 und 0–2: feldfrei (schwarze Kurven) und bei verschiedenen Feldstärken (rote Kurven) mit eingezeichneten Stark-Shifts.

tet, nur die Stark-Shifts der drei vibronischen Übergänge zu vergleichen. Deshalb war es nicht nötig, komplette Spektren aufzunehmen. Für diese Aufgabe reichen bereits Scans von wenigen GHz aus. In diesen kurzen Scans wurde für jeden Übergang zunächst ein feldfreies Spektrum aufgenommen. Danach wurde dieser spektrale Ausschnitt des Spektrums mit unterschiedlichen Feldstärken gemessen. Am Ende dieser Scans wurde die Hochspannung ausgeschaltet, so daß in jedem Scan ein Teil feldfrei aufgenommen wurde. Mit diesem Teil und den Frequenzmarken wurden die Teilspektren aufeinander gelegt, um die Frequenzachse festzulegen. Der 0–0 Übergang wurde mit 5, 10 und 20 kV/cm gemessen. Beim 0–1 Übergang wurden bis zu 30 GHz lange Spektren mit Feldstärken von 20, 29, 34, 40, 44 und 50 kV/cm aufgenommen. Beim 0–2 Übergang wurde ein fast komplettes Spektrum mit 50 kV/cm gemessen, bei kleineren Feldstärken konnten keine nennenswerten Stark-Verschiebungen mehr beobachtet werden.

In Abb. 5.5 werden exemplarisch Ausschnitte aus den Bandkonturspektren mit (rote Kurve) und ohne Stark-Feld (schwarze Kurve) gezeigt. Der Ausschnitt des 0–0

Tab. 5.4: Stark-Shifts und mittlere Polarisierbarkeitsänderungen für die ersten drei vibronischen Übergänge an ausgewählten Positionen im Spektrum gemessen.

Übergang	Stark-Shift [MHz/(kV/cm) ²]	$\Delta\bar{P}$ [a.u.]
0–0	–1	6100
0–1	–0.15	~1500
0–2	–0.05	~500

Übergangs ist mit 10 kV/cm aufgenommen worden, der 0–1 Übergang mit 29 kV/cm und der 0–2 Übergang mit 50 kV/cm. Bei diesen Feldstärken ist der Stark-Shift im Spektrum für alle drei gemessenen Übergänge ungefähr gleich groß. Aus den Verschiebungen der steilen Kanten von charakteristischen Banden in Abb. 5.5 können folgende Shifts ausgewertet werden: Beim 0–0-Übergang wird ein Stark-Shift von etwa 100 MHz bei 10 kV/cm beobachtet, beim 0–1-Übergang ungefähr 125 MHz bei 29 kV/cm und beim 0–2-Übergang ungefähr 125 MHz bei 50 kV/cm.

5.2.2 Auswertung

Für alle drei vibronischen Übergänge sind die Stark-Shifts an den Kanten charakteristischer Banden bei verschiedenen Feldstärken ausgewertet worden. Die Linien sind jeweils zu niedrigeren Übergangsenergien verschoben. Aus diesen Shifts, die sich quadratisch mit der angelegten Feldstärke ändern, können mittlere Polarisierbarkeitsänderungen abgeleitet werden (siehe Tab. 5.4). Beim 0–0 Übergang entspricht an der gemessenen Bande ein Stark-Shift von 1 MHz/(kV/cm)² einer mittleren Polarisierbarkeitsänderung $\Delta\bar{P}$ von 6100(±200) a.u. [Hei03]. Aus diesem Zusammenhang lässt sich für den 0–1 Übergang eine Polarisierbarkeitsänderung von ungefähr 1500 a.u. und für den 0–2 Übergang ungefähr 500 a.u. ableiten. Eine genauere Auswertung ist nicht gemacht worden, weil die gemessenen Stark-Shifts schon ausreichen, um die Diskussion über einen Vibrationsanteil (siehe Gl. 2.18) weiter zu führen. Für ein unpolares Molekül wie Pentacen nimmt die außergewöhnlich große mittlere Polarisierbarkeitsänderung für Schwingungen im S₁ stark ab. Eine detailliertere Diskussion folgt in Kap. 5.4.

5.3 GAUSSIAN98-Rechnungen für Pentacen

Die *ab initio*-Berechnungen mit GAUSSIAN98 [Fri98] sollen in dieser Arbeit helfen, die Vibrationen im Grund- und angeregten Zustand von Pentacen zu charakterisieren. Die Diskussion von zwei experimentellen Ergebnissen soll von den GAUSSIAN98-Rechnungen unterstützt werden:

- Die Änderungen der Rotationskonstanten der drei gemessenen Übergänge.
- Der Vibrationsanteil der außergewöhnlich großen Polarisierbarkeitsänderung.

Die Rechnungen zu Pentacen sind von Ulf Schönherz durchgeführt und in seiner Diplomarbeit ausführlich dokumentiert worden [Sch03a]. Für den Grund- und angeregten Zustand wurde eine optimierte Geometrie und ein Schwingungsspektrum berechnet. Für den Grundzustand wurde mit der DFT(Dichtefunktionaltheorie)-Methode B3LYP, die sich sehr gut für die Berechnung von Kohlenwasserstoffverbindungen eignet, und dem Basissatz 6-311+G(3d) eine weiter entwickelte Berechnung durchgeführt. Die Abweichungen der Rotationskonstanten von den gemessenen Werten konnten verglichen mit einer HF(Hartree-Fock)-Rechnung um eine Größenordnung verringert werden. Leider ist es nicht gelungen, die Rechnung des angeregten Zustands auch auf diesem Level durchzuführen. Im angeregten Zustand wurde mit der HF-Methode RCIS(restricted configuration interaction singles) und dem Basissatz 6-31G8(d) gerechnet.

Um die Qualität der Rechnungen zu beurteilen, können die relativen Abweichungen von den gemessenen Rotationskonstanten betrachtet werden. In Tab. 5.5 sind die Rotationskonstanten im Grund- und angeregten Zustand angegeben, die mit GAUSSIAN98 ermittelt wurden. Zum Vergleich werden die Ergebnisse der Bandkonturanalyse für den 0–0 Übergang aus Tab. 5.1 mit in Tab. 5.5 aufgenommen. Die Absolutwerte der Rotationskonstanten sind im Grundzustand im Vergleich zu den aus den Messungen bestimmten Rotationskonstanten bis auf den %-Bereich genau. Im angeregten Zustand sinkt die Genauigkeit auf den %-Bereich. Die relativen Änderungen der Rotationskonstanten vom Grund- in den angeregten Zustand werden nicht mehr so präzise berechnet. Für ΔA wird noch das richtige Vorzeichen vorhergesagt, aber der Wert von $0.85 \times 10^{-3} \text{cm}^{-1}$ ist fast doppelt so groß wie der aus der Messung bestimmte Wert von $0.44 \times 10^{-3} \text{cm}^{-1}$. Bei den Änderungen der Rotationskonstanten ΔB und ΔC wird noch nicht einmal das Vorzeichen richtig bestimmt. Die Lage des Übergangsdipolmoments entlang der *b*-Achse wird richtig vorhergesagt. Wie sensibel sich kleine Abweichungen der Rotationskonstanten auf die Bandkontur auswirken können, kann demonstriert werden, wenn mit den Konstanten aus

Tab. 5.5: Mit GAUSSIAN98 ermittelte Molekülparameter für den S_0 (X^1A_g) und S_1 (A^1B_{2u}) Zustand von Pentacen im Vergleich zu experimentellen Ergebnissen.

		<i>ab initio</i>		Experiment	
		S_0	S_1	S_0	S_1
A	10^{-3}cm^{-1}	44.13	44.98	44.05	44.49
B	10^{-3}cm^{-1}	3.923	3.940	3.923	3.907
C	10^{-3}cm^{-1}	3.603	3.623	3.612	3.593
I_a	$\text{amu}\text{\AA}^2$	382.0	374.8	382.7	378.9
I_a	$\text{amu}\text{\AA}^2$	4297	4279	4287	4315
I_a	$\text{amu}\text{\AA}^2$	4679	4653	4667	4692
ΔI	$\text{amu}\text{\AA}^2$	-0.4	-0.4	-2.7	-1.5
ΔA [$A'-A''$]	10^{-3}cm^{-1}	0.85		0.44	
ΔB [$B'-B''$]	10^{-3}cm^{-1}	0.017		-0.025	
ΔC [$C'-C''$]	10^{-3}cm^{-1}	0.020		-0.019	
Bandenursprung		$20\,555\text{cm}^{-1}$		$18\,649\text{cm}^{-1}$	
Bandentyp		<i>b</i>		<i>b</i>	
Oszillatorenstärke <i>f</i>		0.21		0.16	

Tab. 5.5 ein Spektrum erzeugt wird. In Abb. 5.6 wird das *ab initio*-Spektrum (blaue Kurve) zusammen mit der gemessenen Bandkontur (schwarze Kurve) gezeigt. Die grobe Struktur der Messung wird vom GAUSSIAN98-Spektrum gut wiedergegeben. Im Ausschnitt von Abb. 5.6 werden die Auswirkungen kleiner Abweichungen der theoretischen Vorhersagen für ΔA , ΔB und ΔC von den experimentellen Werten deutlich. Die zu große Vorhersage von ΔA verursacht Abstände der Q-Banden, die nicht mit der Messung übereinstimmen. Zudem haben die nicht korrekten Berechnungen von ΔB und ΔC zur Folge, daß die steilen Flanken der charakteristischen Q-Banden zum Teil nicht die Struktur der Messung wiedergeben.

Die Berechnungen der Schwingungsenergien und -moden im Grund- und angeregten Zustand sind in Tab. 5.6 angegeben.^a Die berechneten Schwingungsenergien mit den dazugehörigen Moden würden die Zuordnung im elektronisch angeregten Zustand unterstützen, die auch bisher in der Literatur bevorzugt wurde [Ami80, Gri82]. Die

^aDie Symmetrieangaben sind auf das Koordinatensystem aus Abb. 3.1 umgerechnet worden und die Energien wurden mit einem üblichen Korrekturfaktor von 0.89 skaliert.

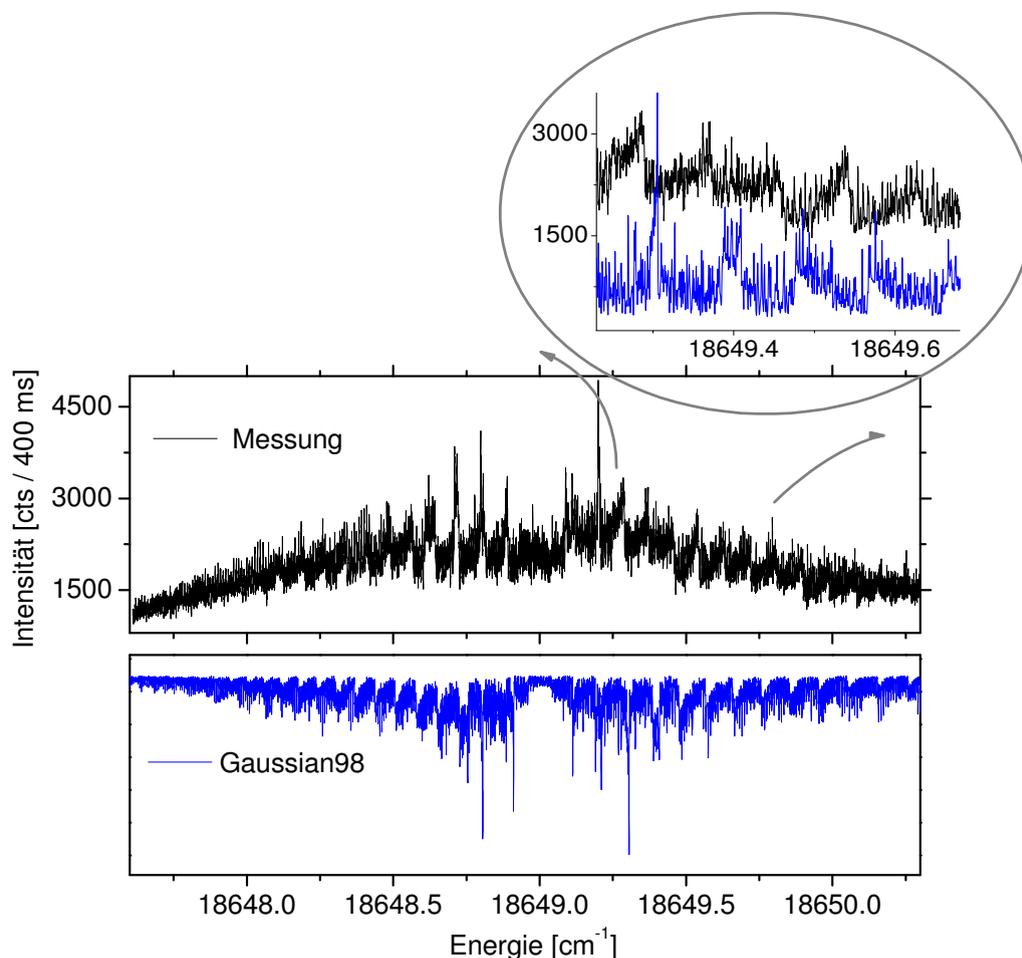


Abb. 5.6: Gemessenes LIF-Spektrum des 0–0 Spektrums von Pentacen (schwarz) und *ab initio*-Berechnung (GAUSSIAN98, blau). Die Rechnung wurde mit $T_{rot} = 9$ K und 25 MHz Linienbreite durchgeführt.

erste Schwingung im S_1 (0–1 Übergang) wäre nach Tab. 5.6 eine zweifach angeregte b_{3u} -butterfly mode mit einer Energie von 72 cm^{-1} . Für den 0–2 Übergang würde entweder eine vierfach angeregte b_{3u} -Schwingung, deren berechnete Energie allerdings mit 143 cm^{-1} deutlich kleiner wäre als die gemessenen 195 cm^{-1} , in Frage kommen oder aber eine zweifach angeregte b_{2g} -Schwingung mit $2 \times 97.82 \text{ cm}^{-1} = 196 \text{ cm}^{-1}$, die im Grundzustand von [Gri82] dieser Schwingung zugeordnet wurde. Ausführlich wird in [Fle92] auf die Schwingungen im Grundzustand eingegangen. Die dort vorgestellten *ab initio*-Rechnungen wurden mit geeigneten Experimenten verglichen und sind sehr ähnlich zu den Grundzustandswerten aus Tab. 5.6. GAUSSIAN98 gibt zusätzlich zu den Schwingungsmoden und -energien auch die Auslenkungen der Atome

Tab. 5.6: Mit GAUSSIAN98 ermittelte Schwingungsmoden von Pentacen bis 300 cm^{-1} im Grund- und angeregten Zustand aus [Sch03a].

Grundzustand X^1A_g		angeregter Zustand A^1B_{2u}	
Energie [cm^{-1}]	Symmetrie	Energie [cm^{-1}]	Symmetrie
59.48	b_{3u}	35.84	b_{3u}
90.63	a_u	66.31	a_u
122.71	b_{2u}	97.82	b_{2g}
123.75	b_{2g}	112.75	b_{2u}
159.72	b_{1g}	146.13	b_{1g}
213.46	b_{3u}	181.74	b_{3u}
234.67	b_{3g}	224.59	b_{3g}
244.87	a_u	235.02	a_u
246.41	a_g	248.2	a_g
311.65	b_{2g}	295.62	b_{2g}

bei jeder berechneten Schwingungen aus (siehe Tab. A.1). Mit diesen veränderten Geometrien können Änderungen der Rotationskonstanten bestimmt werden, um sie mit dem Experiment zu vergleichen. Signifikant hat sich die A -Konstante geändert, deshalb werden für Drehungen um die a -Achse die Änderungen der Rotationskonstante A abgeschätzt. Bei einfacher Anregung der Schwingung b_{3u} im S_1 würde aus den GAUSSIAN98-Rechnungen folgen, daß sich das Trägheitsmoment um $\sim 0.8\%$ im Vergleich zum schwingungslosen Übergang vergrößern müsste. Das würde bedeuten, daß sich im S_1 die gemessene Rotationskonstante A beim $0-1$ im Vergleich zum $0-0$ Übergang von 44.49 auf $44.14 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ verkleinern müsste. Entsprechend müsste sich A bei Anregung der a_u - [b_{2g} -] Schwingung um $\sim 0.5\%$ [$\sim 0.7\%$] verkleinern.

Für alle drei Schwingungen ändert sich im Vergleich zur Gleichgewichtskonfiguration jeweils nur die Koordinate c (siehe Tab. A.1). Die Atome bewegen sich in einer out-of-plane Schwingung aus der Ebene hinaus. Dadurch werden die Abstände zur Drehachse a im Mittel größer. Das bedeutet, daß die Rotation im Vergleich zum schwingungslosen Übergang ein größeres Trägheitsmoment um die Drehachse a erfährt. Dies widerspricht dem experimentellen Ergebnis. Aus diesen Gründen können die berechneten out-of-plane Schwingungen b_{3u} (butterfly-Schwingung), a_u (torsions-Schwingung) und b_{2g} (see-saw-Schwingung) eine Vergrößerung der A -Konstante nicht richtig vorhersagen.

5.4 Abschließende Diskussion

5.4.1 Charakterisierung der niedrig liegenden Schwingungen im angeregten Zustand

Im Gegensatz zu C–C und C–H Streckschwingungen, deren Energien bei allen PAHs sehr ähnlich sind, sind die floppy modes charakteristisch für das Molekül. Deshalb sind diese Schwingungen auch für die Identifizierung eines Moleküls wichtig (siehe Kap. 8). Schon in den ersten Düsenstrahl-Experimenten mit Pentacen ist über diese niedrig liegenden Schwingungen diskutiert worden. Amirav et al. haben die Schwingungen im S_1 in einem Anregungsspektrum als erste beobachtet und analysiert [Ami80]. Sie haben auch den Begriff "butterfly motion" mit der zugehörigen b_{3u} -Symmetrie eingeführt. Im Paper von Griffiths et al. wurde die Diskussion aufgenommen und die Schwingungen im Grundzustand analysiert [Gri82]. Mit einem gepulsten Laser wurden gezielt die niedrig liegenden Schwingungen im S_1 angeregt und die emittierte Fluoreszenz wurde spektral zerlegt. Für den Grundzustand haben Griffiths et al. eine andere Zuordnung gemacht als Amirav et al. Die intensiven niedrig liegenden Schwingungen wurden einer 2-, 4- und 6-fach angeregten "see-saw"-mode mit b_{1g} -Symmetrie zugeordnet. In einer theoretischen Arbeit von Fleischhauer wurde für den Grundzustand eine Normalkoordinatenanalyse gemacht und alle Schwingungen wurden mit *ab initio*-Methoden gerechnet [Fle92]. Die von Griffiths gemachten Zuordnungen im Grundzustand wurden in dieser Arbeit bestätigt. Vor den Düsenstrahl-Experimenten sind bereits Messungen in einer Festkörpermatrix durchgeführt worden. In [Orl79] und später auch in [Fle92] konnten die niedrig liegenden floppy modes im Festkörper nicht beobachtet werden.

Für die Symmetrie der Schwingungen im elektronisch angeregten A^1B_{2u} -Zustand kommt nur eine a_g -Schwingung in Frage, weil sich der Bandentyp für den 0–1 und 0–2 Übergang nicht geändert hat. Diese Aussage ergibt sich aus den Regeln für optische Übergänge, die für die Produkte der elektronischen und Vibrationswellenfunktionen gelten. Da aber keine a_g -Schwingung für den niedrig liegenden Bereich berechnet worden ist – die erste a_g liegt im S_1 bei 248 cm^{-1} (gerechnet) bzw. 256 cm^{-1} (gemessen) – muss es sich bei den floppy modes um doppelt oder vierfach angeregte Schwingungen handeln. Aus diesen Gründen kommen von den Moden, die mit *ab initio*-Rechnungen bestimmt worden sind (siehe Tab. 5.6), nur zwei Kandidaten für den 0–1 Übergang in Frage, nämlich die b_{3u} -butterfly und die a_u -torsions mode. Beide Schwingungen sind schematisch in Abb. 5.7 veranschaulicht.

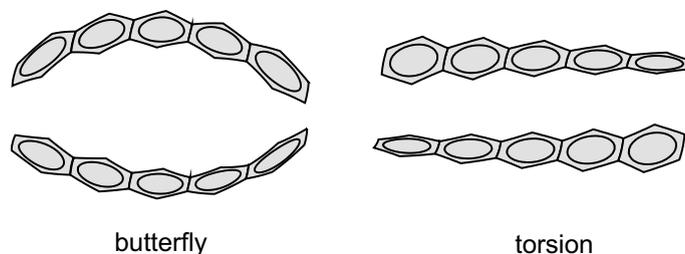


Abb. 5.7: butterfly (b_{3u}) und torsions (a_u)-Schwingung von Pentacen

Argumente für eine "butterfly"-Schwingung

Die GAUSSIAN98-Rechnungen unterstützen für den 0–1 Übergang bei $+81\text{ cm}^{-1}$ die Zuordnung zu einer doppelt angeregten b_{3u} -butterfly mode. Für diese Schwingung wird eine Energie von $\sim 36\text{ cm}^{-1}$ ausgerechnet (siehe Tab. 5.6), so daß sich bei zweifacher Anregung 72 cm^{-1} ergeben würden.

Auch eine zweifach angeregte a_u -torsions Schwingung könnte in Frage kommen, die im A^1B_{2u} Zustand eine Energie von $\sim 66\text{ cm}^{-1}$ hat, so daß sich bei zweifacher Anregung 132 cm^{-1} ergeben würden. Der 0–2 Übergang bei $+194\text{ cm}^{-1}$ könnte mit GAUSSIAN98 einer zweifach angeregten b_{2g} -see-saw mode zugeordnet werden, die in der Rechnung eine Energie von $\sim 98\text{ cm}^{-1}$ hat.^b

Argumente gegen eine "butterfly"-Schwingung

Gegen eine butterfly Schwingung sprechen die gemessenen Änderungen der Rotationskonstanten. Die Messungen zeigen deutlich, daß sich vor allem die Rotationskonstante um die lange Achse des Moleküls ändert. Die A -Konstante wird größer. Die B und C -Konstanten ändern sich im angeregten Zustand kaum (siehe Tab. 5.2).

Bei der b_{3u} -butterfly, a_u -torsions und auch bei der b_{2g} -see-saw Schwingung müssten aber das Trägheitsmoment um die lange Molekülachse größer und damit die Rotationskonstante kleiner werden. Aus diesem Grund können diese drei Schwingungen die gemessenen Änderungen der Rotationskonstanten nicht wiedergeben.

Der signifikante Trend des inertial defects im angeregten Zustand spricht dafür, daß es sich bei beiden Schwingungen zumindest um out-of-plane Schwingungen handelt, wie z.B. butterfly, torsion oder see-saw mode. Die Änderungen der Rotationskonstanten sprechen außerdem dafür, daß es sich bei der 0–2 Schwingung bei 194 cm^{-1} um eine zweite Harmonische der 0–1 Schwingung handelt, weil die Rotationskonstante A noch größer wird und sich sonst keine signifikanten Änderungen erkennen

^bIm Paper von Griffiths et al. wird diese Schwingung mit b_{1g} bezeichnet [Gri82], vermutlich weil sie ein anderes Koordinatensystem verwenden. Bei Fleischhauer hat die see-saw mode b_{2g} -Symmetrie [Fle92].

lassen. Da $2 \times 81 \text{ cm}^{-1} = 162 \text{ cm}^{-1}$ ergibt und nicht die gemessenen 194 cm^{-1} , würde das für eine starke Anharmonizität sprechen.

Bisher wurde bei allen Argumentationen davon ausgegangen, daß die Born-Oppenheimer-Näherung gilt. Dabei wird vorausgesetzt, daß die Bewegungen der Elektronen von den Kernbewegungen getrennt werden können. Wird die BO-Näherung verletzt, wäre eine Separierung von elektronischer und Vibrations-Wellenfunktion nicht mehr möglich. Mit diesem Gedanken würden sich Geometrieänderungen und damit geänderte Rotationskonstanten erklären lassen. Es erscheint zudem nicht wahrscheinlich, daß andere als die aus den *ab initio*-Rechnungen ermittelten Schwingungsmoden die Änderungen der Rotationskonstanten erklären können.

5.4.2 Vibrationsanteil an der Polarisierbarkeit

Die Besonderheit der großen Polarisierbarkeitsänderung von Pentacen wird im Vergleich mit anderen unpolaren PAHs deutlich (siehe Tab. 5.7). Mit steigender Molekülgröße zeigt sich auch eine steigende Polarisierbarkeitsänderung. Bei Einbau in eine *p*-Terphenyl Matrix wird auch für Pentacen ein Wert gemessen, der den Trend der kleineren PAHs fortsetzt. Die mittlere Polarisierbarkeitsänderung beträgt 295 a.u. im Vergleich zu 180 a.u. bei Tetracen in *p*-Terphenyl.

Abweichend von diesem Trend werden von Pentacen in Düsenstrahl-Experimenten sehr unterschiedliche Werte gemessen, je nachdem welcher vibronische Übergang angeregt wird. Der außergewöhnlich große Wert von 6133 a.u. für den 0–0 Übergang ist eine spezielle Eigenschaft dieses Übergangs, schon für den 0–1 Übergang ist der Wert auf $\frac{1}{4}$ gesunken und für den 0–2 Übergang wird im Düsenstrahl eine Polarisierbarkeitsänderung von 500 a.u. gemessen, die in der Größenordnung des Werts im Festkörper liegt.

Wie können diese unterschiedlichen Werte für die Polarisierbarkeitsänderungen nun mit einem Vibrationsanteil an der Polarisierbarkeit (siehe Gl. 2.18) verstanden werden? Zu dieser Frage wird in Abb. 5.8 ein Termschema mit den niedrig liegenden Schwingungsmoden im S_1 (A^1B_{2u}) und S_0 (X^1A_g) gezeigt. Die gemessenen Übergänge sind mit grünen Pfeilen eingezeichnet. Die gerechneten Energien (links) und Symmetrien (rechts) aus Tab. 5.6 sind ebenfalls eingezeichnet. Zusätzlich ist noch eine Absenkung der Energieniveaus durch den Stark-Shift (rot) angedeutet. Bei der folgenden Diskussion wird davon ausgegangen, daß die berechneten Schwingungsmoden im elektronisch angeregten Zustand den Vibrationsanteil an der Polarisierbarkeit erklären, obwohl sie mit den Ergebnissen aus der Bandkonturanalyse nicht

Tab. 5.7: Vergleich der Polarisierbarkeitsänderungen der ersten fünf PAHs. Angaben in a.u.

Molekül		ΔP_{aa}	ΔP_{bb}	ΔP_{cc}	$\Delta \bar{P}$	
Benzol	im Jet	2	2	15	6	[Okr99a]
Naphthalin	im Jet	25	1	6	11	[Hei92]
Anthracen	in 3-Methylpentan	-	54	-	113	[Mat74]
Tetracen	in <i>p</i> -Terphenyl	439	155	-54	180	[Mey77]
Pentacen	in <i>p</i> -Terphenyl	587	425	-128	295	[Hei99]
	0-0 aus Bandkontur	oder -900	10100	9200	6100	[Hei03]
	im Jet	10100	-900			
	0-1 aus Bandkontur im Jet	-	-	-	1500	
	0-2 aus Bandkontur im Jet	-	-	-	500	

vereinbar waren. Einen Beitrag zur Polarisierbarkeit können alle antisymmetrischen ungeraden b_u -Schwingungen liefern. Mit kleinen schwarzen Pfeilen werden diese Beimischungen in Abb. 5.8 symbolisiert. Die außergewöhnlich große Starkverschiebung des 0-0 Übergangs wird nun folgendermaßen erklärt: Von oben "drücken" alle b_u -Schwingungen auf den schwingungslosen a_g -Zustand. Die Energieniveaus werden außergewöhnlich stark abgesenkt und ein großer Stark-Shift zum roten Spektralbereich wird beobachtet. Beim 0-1 Übergang ändern sich die Verhältnisse etwas. Zwar "drücken" von oben ebenfalls mehrere b_u -Schwingungen und senken die Energieniveaus ab, aber von unten "drückt" auch die b_{3u} -Mode dagegen. Ist der Vibrationsanteil dieser Mode sehr groß, weil dieser Übergang zum Beispiel ein großes Übergangsmatrixelement hat, dann kann bereits diese eine von unten "drückende" Mode die Polarisierbarkeitsänderung deutlich verkleinern. Im Experiment beträgt sie für den 0-1 Übergang etwa nur noch $\frac{1}{4}$ im Vergleich zum 0-0 Übergang. Beim 0-2 Übergang "drücken" bereits mehrere b_u -Anteile von unten, so daß sich mit den darüber liegenden von oben "drückenden" Anteilen (nicht eingezeichnet) ein Ausgleich ergibt und ein gewöhnlicher Stark-Shift gemessen wird.

Warum allerdings ähnliche Argumente nicht in dem Maße für den Grundzustand gelten, obwohl mit den *ab-initio* Rechnungen auch in diesem Zustand eine b_{3u} mode mit nur 59 cm^{-1} berechnet worden ist, kann mit den experimentellen Methoden dieser Arbeit nicht beantwortet werden. Es gibt aber Hinweise, daß die niedrig lie-

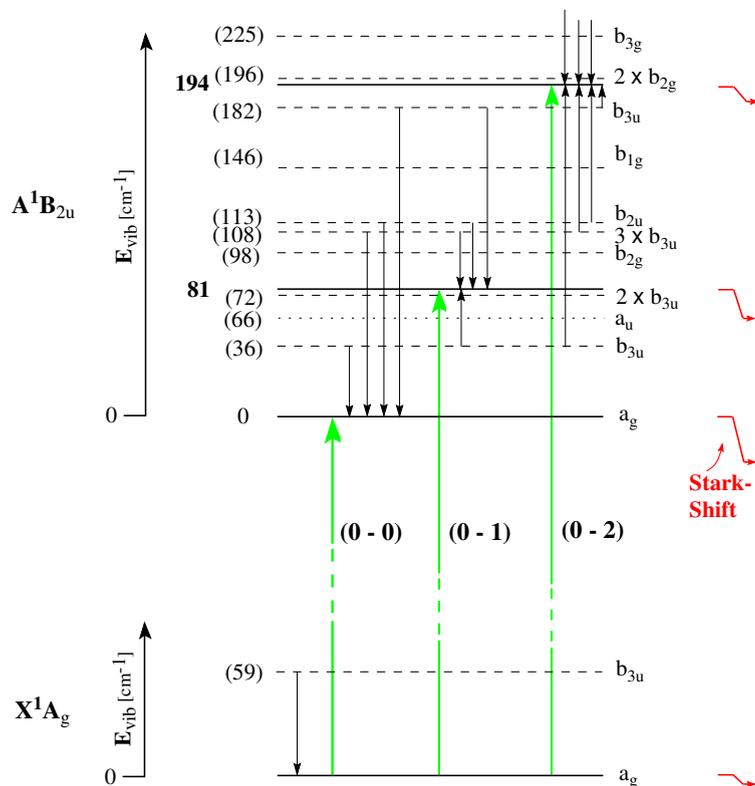


Abb. 5.8: Termschema mit den gerechneten niedrig liegenden Schwingungsmoden von Pentacene aus Tab. 5.6.

genden floppy modes im Grundzustand eine andere Rolle spielen. Bei Pentacene im Düsenstrahl wurden die niedrig liegenden Schwingungsmoden von [Gri82] einer geraden see-saw Schwingung (b_g) zugeordnet, die nicht beimischt. Auch im Festkörper wurde diese b_g -Schwingung beobachtet [Fle92].

Darüber, ob die berechnete b_{3u} -Schwingung mit einer Energie von 59 cm^{-1} im Grundzustand wirklich existiert, obwohl sie experimentell noch nicht beobachtet worden ist, kann nur spekuliert werden. Genauso ist über die Größe des IR-Übergangsmatrixelements nichts bekannt und damit ist auch offen wie groß der Vibrationsanteil an der Polarisierbarkeit ausfallen könnte. In der Arbeit von Bishop und Cheung ist für eine Vielzahl von Molekülen der Vibrationsanteil der Polarisierbarkeit abgeschätzt worden [Bis82]. Allerdings standen ihnen dabei IR-Spektren zur Verfügung, die für Pentacene nicht bekannt sind.

Experimentell spricht nach den Messungen aus dieser Arbeit alles dafür, daß die Polarisierbarkeit im Grundzustand keinen außergewöhnlich großen Vibrationsanteil besitzt. Werden vibronische Übergänge in den S_1 angeregt, die nur noch einen ge-

ringen Vibrationsanteil an der Polarisierbarkeit haben, wie der 0–2 Übergang, so werden Stark-Shifts gemessen, die sich in die Reihe der Polyacene (siehe Tab. 5.7) eingliedern.

5.5 Zusammenfassung

Erstmalig sind mit hoher Auflösung die niedrig liegenden Schwingungen von Pentacen im elektronisch angeregten Zustand gemessen worden. Zum einen sind aus diesen Experimenten die Übergangsenergien und damit die Energien der Schwingungsmoden im S_1 sehr genau bestimmt worden. Zum anderen war es möglich, mit den Änderungen der Rotationskonstanten, die durch eine Bandkonturanalyse ermittelt worden sind, verschiedene Zuordnungen der Schwingungen zu diskutieren.

Unterstützt wurde die Diskussion durch eigene *ab initio* Rechnungen zu den Schwingungsmoden beim Pentacen im S_0 und S_1 . Diese Rechnungen bestätigen die genannten Zuordnungen der niedrig liegenden Schwingungen aus der Literatur, mehrfach angeregte butterfly (see saw) modes mit b_{3u} (b_{2g}) Symmetrie. Allerdings müssen diese Zuordnungen verworfen werden, weil sie nicht mit den experimentellen Ergebnissen der Änderungen der Rotationskonstanten vereinbar sind. Durch den gemessenen inertial defect im S_1 , der mit zunehmender Schwingungsenergie immer größer wird, wird zumindest bestätigt, daß es sich um out-of-plane Schwingungen (floppy modes) handelt. Die Änderungen der Rotationskonstanten würden für eine Schwingung sprechen, bei der sich das Molekül um die a-Achse zusammenzieht und gleichzeitig etwas aus der a/b-Ebene ausgelenkt wird. Als Vorstellung könnte eine Art von Torsions-Schwingung in Frage kommen.

Zusätzlich sind Stark-Effekt Experimente an den ersten drei vibronischen Übergängen durchgeführt worden. Diese Messungen konnten die Diskussion um die außergewöhnlich große Polarisierbarkeitsänderung von Pentacen weiterführen. Die Hypothese, daß die außergewöhnliche Größe der Polarisierbarkeit von Pentacen nicht nur durch den elektronischen Anteil bestimmt wird, sondern durch einen großen Vibrationsanteil verursacht wird, konnte experimentell bestätigt werden. Im Gegensatz zum schwingungslosen $S_1 \leftarrow S_0$ Übergang nahm die Polarisierbarkeitsänderung vom Grund- in den elektronisch angeregten Zustand bei den beiden Schwingungen im S_1 auf weniger als ein zehntel ab, so daß Werte erreicht wurden, die bereits in der Größenordnung von Pentacen in *p*-Terphenyl liegen, siehe Tab. 5.4. Bei den anderen kleineren PAHs wurden keine so niedrig liegenden butterfly modes beobachtet, so daß bei diesen Polyacenen davon ausgegangen wird, daß ihre Polarisierbarkeiten hauptsächlich durch den elektronischen Anteil bestimmt werden.

Kapitel 6

OODR an Pentacen

6.1 Motivation für OODR-Experimente

Mit laserinduzierten Fluoreszenzspektren werden Strukturdaten von organischen Molekülen bestimmt. Dabei ist es von großem Vorteil, wenn die Spektren in Einzellinien aufgelöst sind. Um dies zu erreichen, muss die Auflösung der Messapparatur hoch und die Liniendichte der rovibronischen Übergänge entsprechend klein sein.

Auflösung: Um eine große Auflösung zu erreichen, sollte der Laser eine geringe Bandbreite haben, die möglichst kleiner ist als die natürliche Linienbreite. Außerdem sollten Linienverbreiterungen, z.B. durch den Doppler-Effekt oder durch Sättigung, so weit wie nötig reduziert werden.

Liniendichte: Die Liniendichte wird von der Anzahl der Linien pro Frequenzintervall bestimmt. Die Anzahl der Linien wird durch die Besetzung der Rotationsniveaus im Grundzustand vorgegeben. Diese Besetzung verteilt sich nach der Boltzmann-Statistik und wird damit durch die Temperatur bestimmt. Die Abstände der Linien hängen von den Trägheitsmomenten und damit von der Größe des Moleküls ab. In Stark-Effekt-Experimenten können zusätzlich noch Entartungen aufgehoben werden mit der Folge, daß die Linien zum Teil in ihre M -Komponenten aufspalten.

In Düsenstrahlexperimenten wird durch die adiabatische Abkühlung auf <10 K die Zahl der besetzten Grundzustände stark reduziert. Wird außerdem noch ein schmalbandiger cw -Laser mit einer Bandbreite von ≈ 1 MHz benutzt und die Dopplerbreite durch einen Skimmer bis auf einige MHz reduziert, können Einzellinien beobachtet werden. Von kleineren polyzyklischen Aromaten wie Benzol [Okr99b] und Naphthalin [Hei92] konnten in der AG Hese mit diesen Methoden aufgelöste Spektren

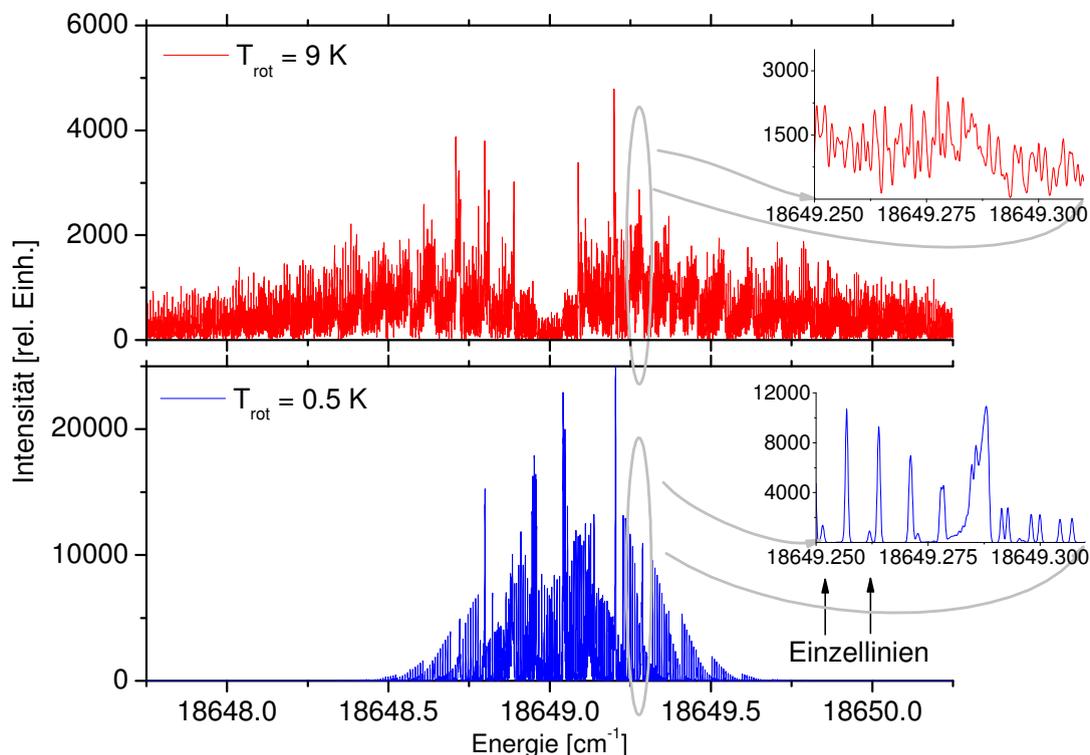


Abb. 6.1: Simulierte Pentacene-Spektren mit $T_{rot} = 9$ K (rot) und $T_{rot} = 0.5$ K (blau).

ausgewertet werden. Bis zu der Größe eines Tetracene-Moleküls [Her87] funktioniert diese etablierte Messtechnik. Ein Pentacene-Spektrum kann damit allerdings nicht mehr in Einzellinien aufgelöst werden. Es ist zwar möglich, durch eine optimierte Kühlung die besetzten Grundzustände soweit zu reduzieren, daß das Spektrum stark ausgedünnt wird, aber beim Pentacene würden trotzdem kaum Einzellinien auftreten. Selbst bei einer Rotationstemperatur von $T_{rot} = 0.5$ K, die bei Anilin in Helium mit einer gepulsten Höchstdruckdüse erreicht wurde [Eve00], wäre es nicht möglich, ein Spektrum aus aufgelösten Einzellinien rovibronischer Übergänge aufzunehmen. Zur Demonstration ist ein Pentacene-Spektrum mit Rotationstemperaturen von 0.5 und 9 K simuliert worden (siehe Abb. 6.1). Die Spektren sind auf die Fläche unter der Bandkontur normiert worden. Über das gerechnete "Stick"-Spektrum wurden Gaußprofile mit einer Breite von 20 MHz gerechnet, um eine typische Rest-Dopplerbreite zu berücksichtigen. Der Vorteil eines ultrakalten Spektrums (unten in Abb. 6.1) lässt sich deutlich an der Ausdünnung des Spektrums erkennen. Im wärmeren Spektrum (oben) ist für den selben Spektralbereich die Anzahl und die Dichte der Linien viel größer. Für beide Spektren ist auch jeweils ein Ausschnitt mit einer spektrale Breite von 0.06 cm^{-1} abgebildet, an dem detaillierte Strukturen deutlich werden. Im 9 K-

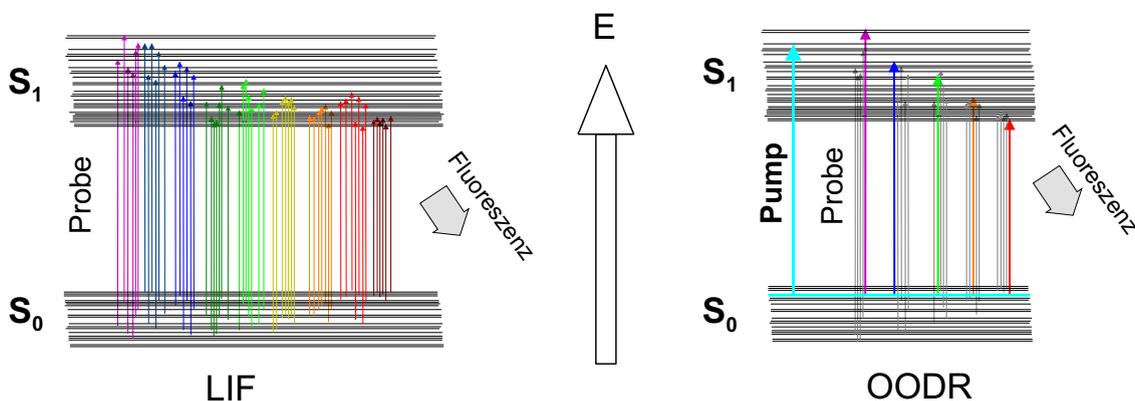


Abb. 6.2: Links: Laserinduzierte Fluoreszenz (LIF) mit einem Laser, viele angeregte Übergänge pro Laserfrequenz. Rechts: OODR, nur markierte Übergänge werden beobachtet.

Spektrum werden in diesem Ausschnitt ~ 500 Übergänge angeregt und überlappen innerhalb ihrer Linienbreite. Im 0.5 K-Spektrum reduziert sich die Anzahl auf ungefähr 60. Aber selbst bei dieser ultrakalten Temperatur werden kaum Einzellinien beobachtet. Die im Ausschnitt abgebildeten intensiven 3 Linien zwischen $18\,649.25$ und $18\,649.275\text{ cm}^{-1}$ sind jeweils Doppellinien, die auch dann nicht getrennt spektroskopiert werden können, wenn ein komplett dopplerfreies Messverfahren benutzt wird, da sie schon innerhalb ihrer natürlichen Linienbreite (7.6 MHz) überlappen. Im abgebildeten Ausschnitt gibt es nur an zwei Positionen einzeln stehende Linien, nämlich die zwei sehr schwachen Linien zwischen $18\,649.250$ und $18\,649.275\text{ cm}^{-1}$. Nur mit einem Doppelresonanzverfahren können bei größeren Molekülen einzelne Linien beobachtet werden. Im optimalen Fall bleiben von den vielen tausend Linien durch die zweite Resonanzbedingung nur noch einige wenige Linien übrig. In Abb. 6.2 wird das Prinzip der Doppelresonanz (OODR) dem der einfachen Resonanz (LIF) schematisch gegenübergestellt. Bei der konventionellen LIF-Technik werden in einem $S_{1,\nu} \leftarrow S_{0,0}$ Spektrum mehr als 10 000 rovibronische Linien angeregt. Bei jeder Anregungswellenlänge des Lasers werden jeweils viele Übergänge aus unterschiedlichen Grundzuständen angeregt. Bei der OODR-Technik markiert dagegen zunächst ein Pumplaser einen Grundzustand – in Abb. 6.2 blau eingezeichnet. Je nach Auswahlregel (siehe Kap 2.3.1) sind von diesem Grundzustand mehrere rovibronische Übergänge erlaubt. Bei Pentacen (Bandentyp *b*) sind zum Beispiel 5 Übergänge von einem Grundzustand aus möglich. Wird durch den ersten Laser (1. Resonanz) ein Grundzustand entvölkert, dann sind zu diesem Zustand nur 5 der $\sim 10\,000$ Linien resonant. Diese Linien werden mit einem zweiten Laser (2. Resonanz) abgefragt, so daß Einzellinien in einem Doppelresonanzspektrum ausgewertet werden können.

In dieser Arbeit soll die Methode der optisch-optischen Doppelresonanz (OODR) an Pentacen erprobt werden. Mit der konventionellen LIF-Methode ist es unmöglich, ein aufgelöstes Spektrum aufzunehmen. Da Pentacen aber auch nicht so groß ist, daß ohne OODR eine Bestimmung der Molekülparameter aussichtslos ist, stellt es einen geeigneten Testkandidaten dar. Die konventionelle LIF-Technik funktioniert zufriedenstellend, wenn die Bandkontur sorgfältig analysiert wird, aber das Potential der OODR-Technik soll an diesem Grenzgänger-Molekül bereits deutlich werden.

6.2 Messmethoden

Sowohl in der Zeit- als auch in der Frequenzdomäne werden verschiedene "pump- and probe" Techniken bei der Beobachtung und Präparation von Zuständen eingesetzt. In dieser Arbeit wird die Technik auf hochauflösende Rotationsspektren angewendet.

- Die ersten Anwendungen der Doppelresonanztechnik wurden 1959–60 mit Mikrowellen an OCS [Bat59] und an Formaldehyd-*d* (HDCO) [Yaj60] veröffentlicht.
- Die meisten Untersuchungen sind mit kleineren Molekülen wie Cs₂ [Raa82], NO₂ [Byl89], Na₃ [Eck93] und Pyrazin [Haa91] durchgeführt worden.
- Die ersten OODR-Experimente mit Stark Effekt wurden 1970 in einer Zelle mit zwei CO₂-Lasern durchgeführt [Bre70]. Es wurden Dipolmomente von CH₃F im Grundzustand und in angeregten Vibrationszuständen gemessen.
- In zwei aktuellen Arbeiten wurde die dopplerfreie Messmethode der Sättigungsspektroskopie mit dem OODR-Verfahren kombiniert. Damit war es möglich, einzelne rovibronische Übergänge von Naphthalin-Molekülen bei Raumtemperatur in einer Zelle zu spektroskopieren [Kab02, Kab03].

Je nach Fragestellung können die Resonanzen in unterschiedlichen Energiebereichen liegen. In der vorliegenden Arbeit regen beide Laser einen elektronischen Übergang an, liegen also im optischen Bereich, deshalb wird diese Anwendung optisch-optische Doppelresonanz (OODR) genannt. Bei der OODR wird zwischen dem V-Typ, stufenweiser Anregung und dem Λ -Typ unterschieden (siehe Abb. 6.3).

Besonderheiten des V-Typs: Der Zustand $|1\rangle$ wird selektiv durch den Pumplaser entvölkert, so daß der Probelaser im OODR-Nachweis nur zu den Linien $|m\rangle$ resonant ist, die über Auswahlregeln mit $|1\rangle$ verbunden sind. Damit ist

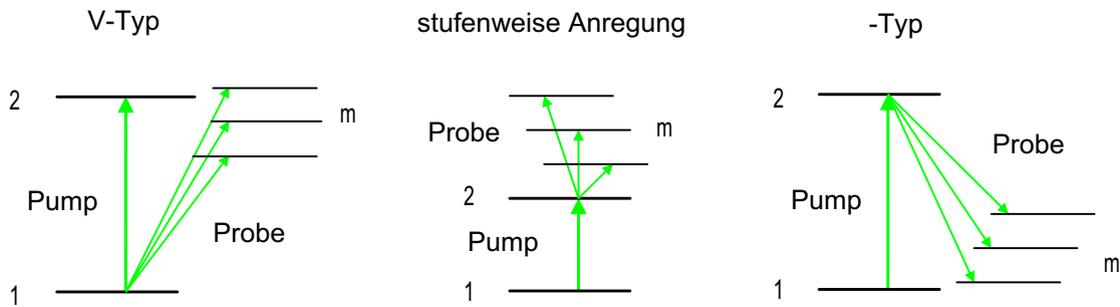


Abb. 6.3: OODR-Typen.

eine dramatische Vereinfachung komplizierter Absorptionsspektren möglich. Statt einer unaufgelösten Bandkontur mit vielen tausend überlappenden Linien werden nur noch wenige Einzellinien gemessen.

Besonderheiten der stufenweisen Anregung: Mit einer Zwei-Photonenabsorption können hohe elektronische Zustände bis zu Rydbergzuständen erreicht und mit hoher Präzision spektroskopiert werden.

Besonderheiten des Λ -Typs: Der Zustand $|2\rangle$ kann wie bei der stimulierten Ramanstreuung als ein virtuelles Zwischenniveau betrachtet werden. Damit können Linienbreiten gemessen werden, die kleiner sind als die natürliche Linienbreite. Außerdem können mit einer Fluoreszenz-Depletion-Technik Schwingungen $|m\rangle$ im Grundzustand gemessen werden, die nicht direkt aus dem Zustand $|1\rangle$ beobachtet werden können.

Beim Λ -Typ und bei der stufenweisen Anregung müssen die Laser mit einer kollinearen Anordnung in einem Wechselwirkungspunkt überlagert werden, weil die Lebensdauern des Zustands $|2\rangle$ bei erlaubten optischen Übergängen meistens im ns-Bereich liegen und eine räumlich Trennung von Pump- und Probewechselwirkungszone deshalb kaum in Frage kommt.

Mit der ersten Anregung werden die Besetzungen in den Zuständen $|1\rangle$ und $|2\rangle$ manipuliert, so daß mit einer zweiten Anregung Übergänge in die Zustände $|m\rangle$ gemessen werden können. Eine wichtige Voraussetzung für erfolgreiche Doppelresonanz-Experimente ist eine möglichst große Umverteilung der Zustandsbesetzungen durch den Pumpprozess. Aus diesem Grund sollte der Pumplaser oberhalb der Sättigungsintensität arbeiten.

Eine häufig verwendete Messtechnik ist die Doppelmodulationstechnik mit Choppern bei übereinanderliegenden Wechselwirkungszonen. Dadurch können alle drei

Typen beobachtet werden. Allerdings ist diese Anordnung in einem Düsenstrahl messtechnisch komplizierter und die effektiven Messzeiten sind kleiner. Vor allem wird es bei den Pentacen-Messungen mit dieser Anordnung kaum möglich sein, die Fluoreszenz des Pumplasers von der Fluoreszenz des Probelasers zu trennen.

In dieser Arbeit wurde der V-Typ mit getrennten Anregungszonen gewählt. Der Pumplaser ist mit einem mechanischen Shutter geöffnet und geschlossen worden. Das OODR-Spektrum wurde aus der Differenz der Probespektren mit und ohne Pumplaser gebildet. Das Öffnen und Schließen des Shutters war in jeweils 3 ms abgeschlossen, so daß sich bei typischen Messzeiten von 100–2000 ms pro Datenpunkt eine Ausnutzung der Messzeit von mehr als 90% ergab.

Bei der räumlichen Trennung der Anregungszonen mit einem Abstand von >10 cm stellt sich die Frage, ob die Besetzungszustände, die in der Pumpzone präpariert wurden, in der Probezzone immer noch manipuliert sind. Schließlich zerfallen die angeregten Zustände in ns, während die Flugzeit μ s beträgt.

Flugzeiten: Zunächst wird die Translationsgeschwindigkeit des Jets abgeschätzt.

Dabei wird angenommen, daß sich die Moleküle mit der gleichen Geschwindigkeit wie das Treibgas bewegen. Als Treibgas wird Argon eingesetzt. Für die Translationsgeschwindigkeit u gilt bei einem Abstand x von der Düse, der im Verhältnis zum Durchmesser D groß ist:

$$u^\infty = \lim_{x \rightarrow \infty} = \sqrt{\frac{3\gamma kT}{m}}$$

Für Argon ($m = 40$ amu) ergibt sich bei einer Temperatur von $T = 600$ K und einem Adiabatenkoeffizienten $\gamma = 5/3$ eine Geschwindigkeit $u = 800$ m/s. Damit vergeht bei einer Strecke von 112 mm zwischen Pump- und Probezzone eine Flugzeit von 140 μ s. Außerdem beträgt die Aufenthaltsdauer der Moleküle in der Pumpzone bei einem Fokus von 300 μ m ungefähr 380 ns.

Werden die Besetzungsraten für die Niveaus N_1 und N_2 betrachtet, so ist eine Entvölkerung von Zustand N_1 möglich, auch wenn die Lebensdauer von Zustand N_2 im Vergleich zur Flugzeit um Größenordnungen kleiner ist. Dazu werden in Abb. 6.4 die verschiedenen Prozesse gezeigt, mit deren Raten sich die Besetzungen von N_1 und N_2 ändern. Der Pumplaser besetzt ein Niveau im angeregten Zustand. Die Moleküle, die induziert durch den Pumplaser und spontane Relaxation (R_1N_2) wieder direkt in das Ausgangsniveau zurückkehren, können innerhalb der Aufenthaltsdauer in der Pumpzone (380 ns) erneut gepumpt werden. Die Moleküle, die über eine strahlende

Relaxation in einen Schwingungszustand des S_0 gelangen (R_2N_2), werden in diesem Schwingungszustand ein Rotationsniveau besetzen.

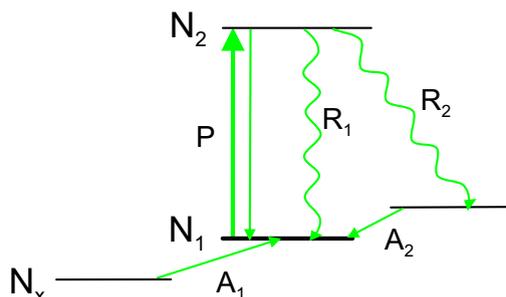


Abb. 6.4: Besetzungsraten

Um die Manipulation der Besetzung von N_1 aufzuheben, müssten die Zustände mit einer Auffüllrate (A_2) das Loch in der Bevölkerung von N_1 schließen. Dieser Prozeß nimmt ms in Anspruch und spielt für die OODR-Messungen im Jet keine Rolle. Die zweite wichtige Auffüllrate (A_1) wird durch Stöße oder Diffusion aus einem Niveau N_x verursacht. Auf der Flugstrecke

zwischen Pump- und Probezone sollten die Moleküle möglichst wenig Stöße erfahren, die die Besetzungsmanipulation im Grundzustand stören können. Um die Diffusion gering zu halten, muss dasselbe Molekülvolumen in der Probezone abgefragt werden, das in der Pumpzone markiert worden ist. Es dürfen nicht zu viele unmarkierte Moleküle in die Probezone gelangen.

6.3 OODR-Vorexperimente zur Sättigung

Um erfolgreiche OODR-Experimente durchführen zu können, muss die Intensität des Pumplasers oberhalb der Sättigungsintensität liegen. Dazu sind Vorexperimente mit Pentacen durchgeführt worden. Zunächst sind mit einem Laser bei verschiedenen Leistungen kurze Scans desselben Spektralbereichs aufgenommen worden. Dabei wurde die Änderung der Fluoreszenzintensität ausgewertet. Außerdem sind in Experimenten mit zwei Lasern die spektralen Löcher, die durch den Pumplaser in die Besetzung des Grundzustands gebrannt wurden, ausgewertet worden.

In Abb. 6.5 werden jeweils 2 GHz lange Ausschnitte des Pentacen-Spektrums mit Laserleistungen von 3.5, 7, 14, 35 und 140 mW gezeigt, wobei die Leistung mittels Graugläsern auf die genannten Werte eingestellt wurde. Der Fokus hatte eine Größe von $\sim 250 \mu\text{m}$. Schon bei der kleinsten Laserleistung von 3.5 mW traten Sättigungseffekte auf. Die gemessene Linienbreite wurde bei dieser Intensität ($3.5 \text{ mW} \cong 7 \text{ W/cm}^{-2}$) hauptsächlich durch die Rest-Dopplerbreite von $\sim 18 \text{ MHz}$ bestimmt. Das simulierte Spektrum (nicht abgebildet) gibt die Messung am besten mit einer Linienbreite von 15–20 MHz wieder. Ein deutliches Zeichen für Sättigung ist, daß die Fluoreszenzintensität nicht linear sondern mit \sqrt{I} mit der Laserintensität

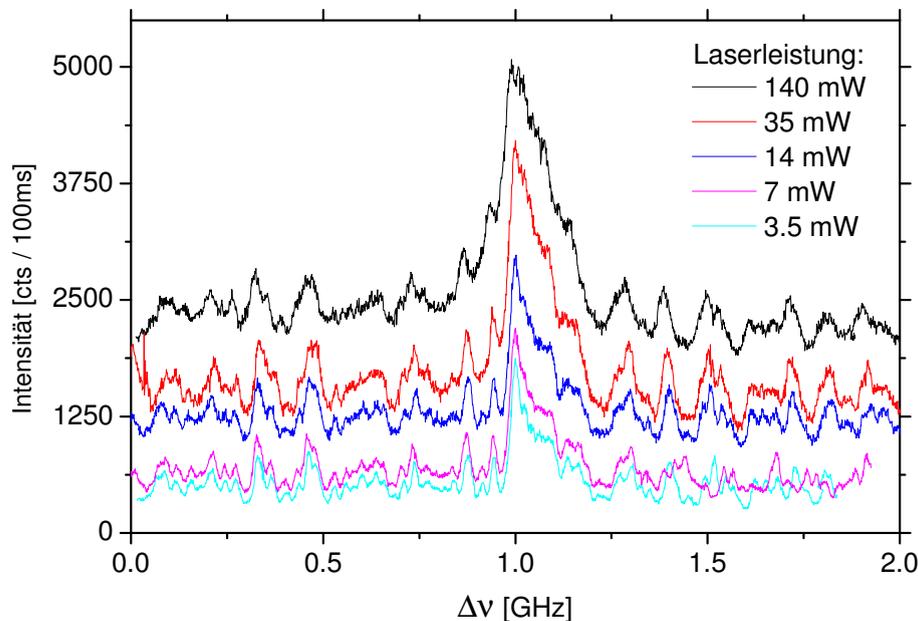


Abb. 6.5: Fluoreszenzspektren bei verschiedenen Laserleistungen

I steigt. Bei 140 mW ($\hat{=} 285 \text{ W/cm}^{-2}$) wird neben der sättigungsbedingten Intensitätsänderung auch eine sättigungsbedingte Verbreiterung der Linien beobachtet. Die Messung wird am besten mit einem simulierten Spektrum wiedergegeben, das eine Linienbreite von 45–80 MHz hat, je nachdem, ob die kleineren Strukturen oder der große Peak gut wiedergegeben werden sollen.

In einem zweiten Vorexperiment wurde die Sättigung an der Tiefe des spektralen Lochs demonstriert, das durch den Pumplaser in die Besetzung des Grundzustands gebrannt wurde. In Abb. 6.6 wird gezeigt, wie die Entvölkerung des Grundzustands von der Leistung des Pumplasers abhängt. Im Vergleich zur Messung ohne Pumplaser fällt die Fluoreszenzintensität im LIF-Spektrum bei 12 mW Pumpleistung ungefähr auf die Hälfte ab – rote zu schwarze Kurve oben links. Schon diese Leistung liegt in der Sättigung und ein OODR-Signal (unten links) kann beobachtet werden. Bei 30 mW Pumpleistung wird die Fluoreszenz (rote Kurve) an dieser Stelle fast komplett ausgelöscht (oben rechts), so daß die Intensität des Pumplasers deutlich oberhalb der Sättigung liegt. Das OODR-Signal wird intensiver und breiter. Theoretisch kann die Sättigung mit den Gl. 2.35 und 2.38 behandelt werden.

$$I_S = \frac{4\pi h\nu^3}{c^2 A_{ji}} (\gamma_j + \gamma_i)^2 \quad \text{und} \quad \Delta\nu_S = \Delta\nu_{\text{nat}} \sqrt{1 + \frac{I_L}{I_S}}$$

Dazu müssen für den untersuchten Übergang die entsprechenden Molekülparameter

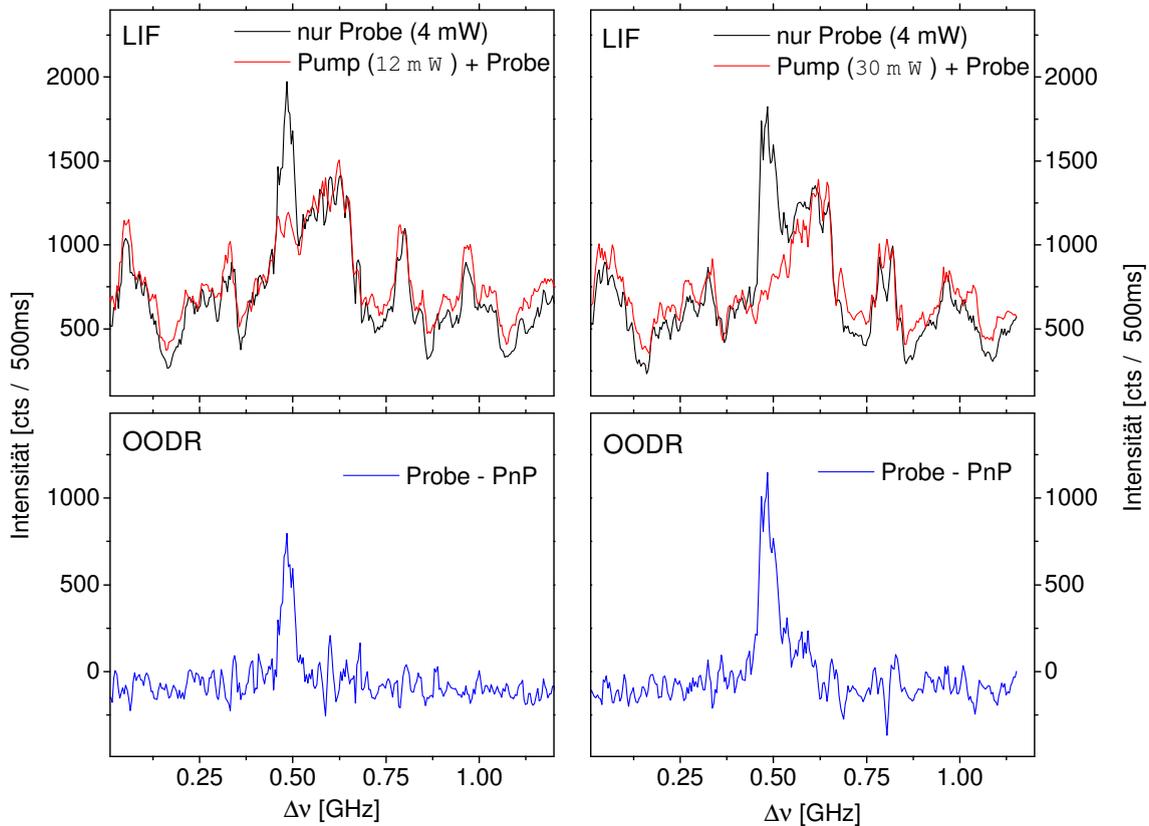


Abb. 6.6: Spektrales Pump-Loch im Pentacene-Spektrum bei unterschiedlichen Pumpleistungen.

bekannt sein. Bei Pentacene beträgt der vibronische Anteil des 0–0 Übergangs im dispersiven Fluoreszenzspektrum etwa 43% (aus [Gri82]). Die Auswahlregeln geben dem $|j\rangle \rightarrow |i\rangle$ Übergang einen Anteil am Rotationsspektrum von $1/5$, so daß sich insgesamt ein Anteil von n in Gl. 2.37 von 0.086 ergibt. Zusätzlich muss berücksichtigt werden, daß ein Teil der Besetzung des $|j\rangle$ -Niveaus nicht-strahlend zerfällt. Die Fluoreszenz-, IC- und ISC-Anteile sind bei Pentacene:

$$\phi_{\text{Fluo}} = 0.78 \quad \phi_{\text{IC}} = 0.22 \quad \phi_{\text{ISC}} = 0.0047$$

Die strahlende Übergangswahrscheinlichkeit A_j beträgt somit beim Pentacene: $A_j = 0.78 \tau_j^{-1} = 3.71 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$. Die Anregungsfrequenz ν des 0–0 Übergangs liegt bei $5.59 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$, die spontane Lebensdauer τ_j beträgt 21 ns und die Flugzeit T_F ist 380 ns lang. Mit diesen Angaben konnte eine Sättigungsleistung I_S von $12.86 \text{ kW/m}^2 \approx 1.3 \text{ W/cm}^2$ berechnet werden. Damit würde bei einem Fokus von $\sim 250 \mu\text{m}$ bereits eine Laserleistung von 0.8 mW ausreichen, um mit der Sättigungsleistung anzuregen.

Mit I_S können nun sättigungsbedingte Linienverbreiterungen $\Delta\nu_S$ aus den Pentacen-Messungen bestimmt werden. Typische Laserleistungen in den OODR-Messungen waren ~ 10 mW für den Probelaser und ~ 100 mW für den Pumplaser bei Fokusgrößen von jeweils $320 \mu\text{m}$. Damit ergeben sich durch Sättigung verbreiterte Linien von 27 MHz für den Probe- und 87 MHz für den Pumplaser. Um die gemessenen Linienbreiten richtig wiederzugeben, muss noch berücksichtigt werden, daß die gemessenen Linienprofile auch einen inhomogenen Anteil haben, der durch die Rest-Dopplerbreite von ≈ 18 MHz (FWHM) verursacht wird. Die insgesamt erzielte Linienbreite wird deshalb mit einem Voigt-Profil berechnet. Dieses Profil enthält eine Faltung von einem Lorentz-Profil (natürliche Lebensdauer und Sättigung) mit einem Gauß-Profil (Rest-Dopplerbreite).

$$I_V = I_0 + A \frac{2\ln 2}{\pi^{3/2}} \frac{\omega_L}{\omega_G^2} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-t^2}}{\left(\sqrt{\ln 2} \frac{\omega_L}{\omega_G}\right)^2 + \left(\sqrt{4\ln 2} \frac{x-x_c}{\omega_G} - t\right)^2} dt$$

Bei einer Gaußbreite ω_G von 18 MHz und einer Lorentzbreite ω_L von 27 MHz bzw. 87 MHz ergeben sich Breiten (FWHM) des Voigt-Profiles I_V von 37 MHz bzw. 96 MHz. In den weiteren OODR-Messungen am Penatcen sind diese Linienbreiten typisch für das Pumploch (~ 100 MHz) und die OODR-Linien (~ 30 MHz).

6.4 OODR am 0–0 Übergang von Pentacen

6.4.1 Experiment

Die Prozedur, mit der die OODR-Messungen durchgeführt worden sind, kann in folgende Schritte aufgeteilt werden.

Markiertes Probenvolumen abfragen: Um sicher zu stellen, daß auch dasselbe Probenvolumen abgefragt wird, das vorher in der Pumpzone markiert worden ist, wurde der Pumplaser auf einer charakteristischen Position im Spektrum festgehalten und der Probelaser über dieselbe Stelle gescannt.

Befinden sich Pump- und Probelaser auf derselben Frequenz, wird im OODR-Spektrum ein spektrales Loch beobachtet. Nun konnte durch leichte Änderung der Einkopplung des Pumplasers die Tiefe des spektralen Lochs und damit die Übereinstimmung von Pump- und Probenvolumen optimiert werden.

Zuordnung der OODR-Linien: Die Zuordnung der OODR-Linien wurde über eine sorgfältig ausgewertete Bandkonturanalyse gemacht, siehe dazu Kap. 5.1.

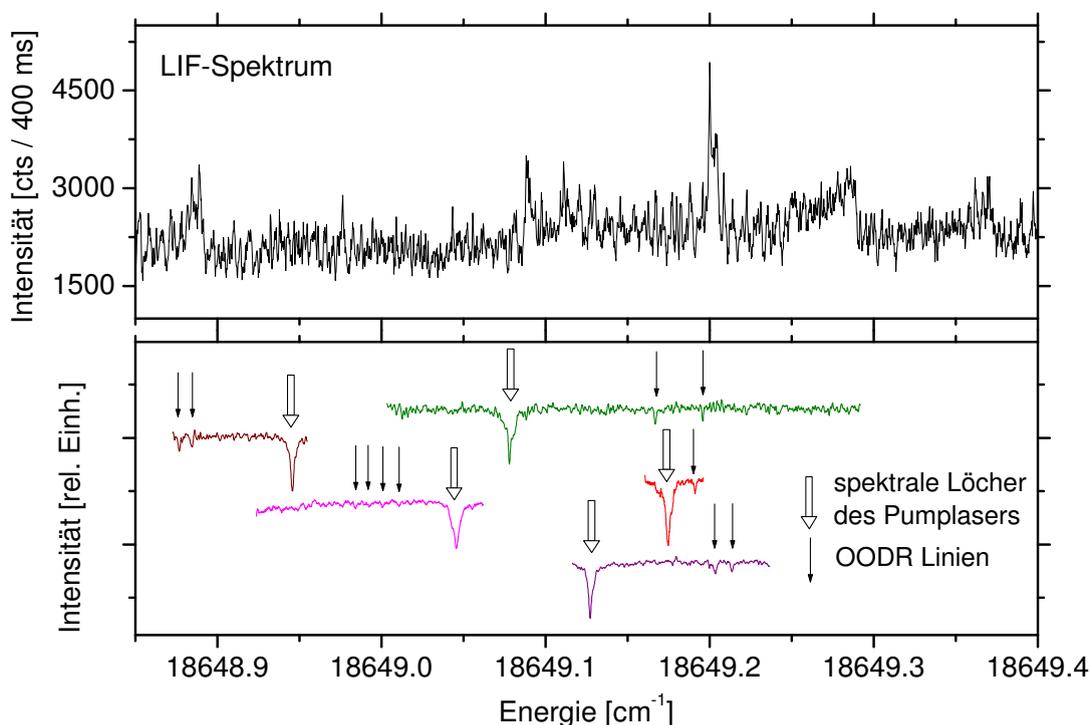


Abb. 6.7: Vergleich zwischen LIF (schwarz)- und OODR-Spektren im Bereich des Bandenursprungs bei fünf festen Frequenzen des Pumplasers bei 18 648.946 (braun), 18 649.046 (magenta), 18 649.078 (oliv), 18 649.127 (violett) und 18 649.175 cm^{-1} (rot).

Ein Ergebnis dieser Auswertung ist ein simuliertes Bandkonturspektrum, das als Referenzspektrum zur Zuordnung der OODR-Linien diente. Außerdem wurde auch eine Tabelle mit allen möglichen Übergängen bei vollständiger Angabe der Quantenzahlen $\Delta K_a \Delta J(J'')_{K'_a, K'_c}$ im Grund- und angeregten Zustand inklusive der zugehörigen Energien und Intensitäten ausgegeben. Aus dieser Tabelle werden nun von den vielen tausend erlaubten Übergängen mit einem OODR-Simulationsprogramm die Linien aussortiert, die zu einem markierten Grundzustand gehören. Das Ergebnis kann als simuliertes OODR-Spektrum ausgegeben werden. Dazu wird noch eine gaußförmige Linienbreite auf die simulierten OODR-Linien gerechnet, die den Bedingungen in der Messung entspricht. Um realistische Bedingungen zu simulieren, muss berücksichtigt werden, daß der Pumplaser wegen der hohen Liniendichte nicht nur einen Grundzustand pumpt, sondern immer mehrere Grundzustände entvölkert werden. Die Anzahl der gepumpten Zustände kann in der Simulation über die spektrale Breite des Pumplasers angepasst werden. Dabei wird außerdem noch berücksichtigt, daß

die hohe Intensität des Pumplasers weit oberhalb der Sättigungsleistung liegt und deshalb das spektrale Loch verbreitert ist.

Außerdem ist das simulierte Referenzspektrum auch nötig, um die absolute Frequenzskala der OODR-Spektren festzulegen. Auf den relativ kurzen Scans von wenigen GHz befand sich oft keine oder nur eine Jodlinie. Da in jeder OODR-Messung ein Ausschnitt aus der Bandkontur mit aufgezeichnet wird, kann durch die ausgeprägte und sehr reproduzierbare Struktur durch einen Vergleich mit dem Referenzspektrum eine gute Festlegung der absoluten Frequenzskala erreicht werden.

Experimentelle Überprüfung der Zuordnung: In der Messung wurde der Pumplaser gezielt auf charakteristische Positionen im Spektrum fixiert, an denen intensive OODR-Linien im Bereich weniger GHz erwartet wurden.

Abb. 6.7 zeigt fünf dieser OODR-Messungen (unten) zusammen mit dem Bandkonturspektrum (oben). In jedem OODR-Scan werden jeweils ein ausgeprägtes Pumploch und mehrere OODR-Linien beobachtet. Bei den OODR-Linien handelt es sich um einzeln stehende Linien, denen Quantenzahlen zugeordnet werden können. Das spektrale Loch des Pumplasers besteht aus mehreren Übergängen, die sich überlagern. Die Qualität der OODR-Spektren reicht aus, um die Linien zu identifizieren und die Positionen zu bestimmen. Für eine Auswertung der Intensitäten und Liniensbreiten ist das Signal zu Rausch-Verhältnis jedoch nicht gut genug.

Experimentelle Schwierigkeiten bereitete die nichtstabile Anregungsfrequenz des Pumplasers während einer Messung. Die temperaturstabilisierte Referenz-Cavity des Farbstofflasers sollte im "single mode" Betrieb die Frequenz festhalten, aber über eine längere Zeit ließ sich eine Frequenzdrift von typischerweise ~ 100 MHz in ~ 10 Minuten nicht vermeiden. Diese Frequenzdrift war von unterschiedlichen Parametern, wie z.B. Temperatur, Alter des Farbstoffs, Justierung, etc. abhängig und konnte auch wesentlich größer sein. Wünschenswert wäre es, wenn der Pumplaser sich über eine absolut stabile Referenz wie z.B. eine Atomlinie locken ließe.

Zwei Messstrategien sind angewendet worden: Zum einen wurden einzelne OODR-Linien gemessen, die innerhalb eines Scans mit dem spektralen Loch des Pumplaser lagen, siehe Abb. 6.7. Durch die wenigen auftretenden Linien – typisch waren eine Pumplinie und eine bis vier OODR-Linien – wurde eine sichere Identifizierung erreicht. Außerdem konnte die spektrale Position des Pumplasers zusammen mit den OODR-Linien innerhalb eines Scans beobachtet werden.

Zum anderen hat der Pumplaser an einer Position des Spektrums sehr viele Grundzustände entvölkert, so daß auch sehr viele zugehörige OODR-Linien beobachtet werden konnten, siehe Abb. 6.8. Damit war es möglich, in einem Scan bis zu 50 OODR-Linien zu identifizieren und auszuwerten. Bei diesen Scans waren die OODR-Linien

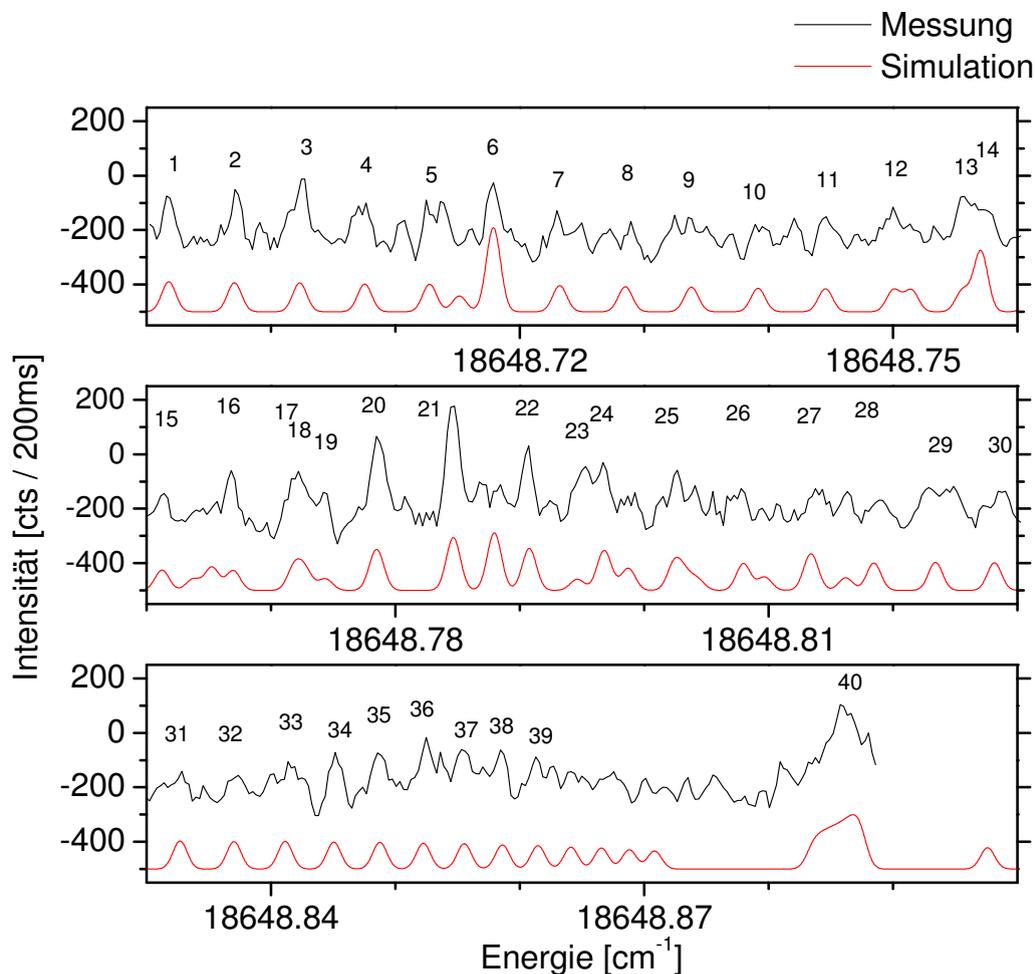


Abb. 6.8: Vergleich der gemessenen (schwarz) mit den simulierten (rot) OODR-Linien. Zuordnung der OODR-Linien zu den 40 markierten Positionen siehe Tab. A.2.

zum Teil auch keine Einzellinien mehr (siehe Tab. A.2). Um sehr viele Grundzustände zu entvölkern, wurde der Pump laser auf einer intensiven Bande im LIF-Spektrum fixiert. Während der Messungen konnte die Position des Pump lasers mit Hilfe der Fluoreszenzintensität in der Pumpzone permanent korrigiert werden. Insbesondere bei den OODR-Stark-Experimenten war das sehr hilfreich, weil der Pump laser bei verschiedenen Feldstärken über mehrere Stunden auf einer spektralen Position festgehalten werden musste.

6.4.2 Auswertung

Um neue Rotationskonstanten aus den OODR-Messungen bestimmen zu können, müssen die identifizierten Linien in eine neue Fitroutine eingegeben werden. Dazu werden die Positionen jeder identifizierten Linie aus der Messung bestimmt. Zusammen mit den Quantenzahlen $\Delta K_a \Delta J(J'')_{K_a'', K_c''}$ wird eine Eingabetabelle erstellt, zu der dann neue Rotationskonstanten gefittet werden. Diese Fitroutine übernimmt das Programm ARS [Hei00]. Das Programm ist von Elke Heinecke entwickelt worden und basiert, wie das kommerzielle Programm ASYROT [Bir84], auf der Physik des starren asymmetrischen Rotators (Kap. 2.1). Wie schon die Vorläufer SPECCI und CALCSPEC ist ARS ein Programmpaket mit dem sich gemessene rovibronische Spektren einlesen und auswerten lassen. Vor allem die graphische Darstellung von ARS ist wesentlich komfortabler, was insbesondere bei der Bewertung der Fitergebnisse sehr hilfreich ist.

Tab. 6.1: Aus den OODR-Messungen ermittelte Molekül-Parameter von Pentacen im S_0 (X^1A_g) und im S_1 (A^1B_{2u}) Zustand für den 0–0 Übergang.

		[10^{-3}cm^{-1}]	[MHz]		[amu \AA^2]
S_0	A''	44.02(1)	1319.9(4)	I''_a	382.89(12)
	B''	3.925(1)	117.69(4)	I''_b	4294.3(15)
	C''	3.605(1)	108.08(3)	I''_c	4675.9(13)
				$\Delta I''$	-1.3 ± 2
S_1	A'	44.45(1)	1332.7(4)	I'_a	379.22(11)
	B'	3.900(1)	116.93(4)	I'_b	4322.2(15)
	C'	3.587(1)	107.52(3)	I'_c	4700.2(13)
				$\Delta I'$	-1.2 ± 2
Bandenursprung		18 649.000(5) cm^{-1}			
T_{rot}		9(± 1) K			
Linienbreite (Fit)		25 MHz			

In Abb. 6.8 ist das Ergebnis einer Fitprozedur zu sehen. Das gemessene OODR-Spektrum (schwarz) ist zusammen mit einem simuliertem Spektrum des besten Fits abgebildet. Die sich aus dem Fit ergebenden Molekülparameter sind in Tab. 6.1 aufgeführt. Das Loch des Pumplasers liegt außerhalb des abgebildeten Spektralbereichs.

Tab. 6.2: Für den OODR-Fit wurden folgende 37 zugeordnete OODR-Linien benutzt:

${}^p\text{P}(31)_{2,30}$	${}^p\text{P}(30)_{2,29}$	${}^p\text{P}(29)_{2,28}$	${}^p\text{P}(28)_{2,27}$	${}^p\text{P}(27)_{2,26}$	${}^p\text{P}(26)_{2,25}$
${}^p\text{P}(35)_{1,35}$	${}^p\text{P}(21)_{2,20}$	${}^p\text{P}(30)_{1,30}$	${}^p\text{P}(18)_{2,17}$	${}^p\text{P}(17)_{2,16}$	${}^p\text{P}(16)_{2,15}$
${}^p\text{P}(15)_{2,14}$	${}^p\text{P}(14)_{2,13}$	${}^p\text{Q}(30)_{2,29}$	${}^p\text{P}(11)_{2,9}$	${}^p\text{Q}(29)_{2,28}$	${}^p\text{P}(13)_{2,12}$
${}^p\text{Q}(23)_{2,22}$	${}^p\text{Q}(20)_{2,19}$	${}^p\text{Q}(18)_{2,17}$	${}^p\text{Q}(17)_{2,16}$	${}^p\text{Q}(16)_{2,15}$	${}^r\text{P}(45)_{3,42}$
${}^p\text{Q}(14)_{2,13}$	${}^p\text{Q}(28)_{2,26}$	${}^r\text{P}(9)_{0,9}$	${}^r\text{P}(8)_{0,8}$	${}^r\text{P}(7)_{0,7}$	${}^r\text{P}(4)_{0,4}$
${}^r\text{R}(15)_{0,15}$	${}^r\text{R}(21)_{0,21}$	${}^p\text{R}(28)_{1,28}$	${}^r\text{Q}(16)_{2,14}$	${}^r\text{Q}(17)_{2,16}$	${}^r\text{R}(9)_{1,9}$
${}^r\text{R}(30)_{0,30}$					

Die gerechneten OODR-Linien wurden mit einer Gauß-Breite von 25 MHz dargestellt, die die gemessenen Linienbreiten simulieren. Die Anzahl der OODR-Linien wird über die spektrale Breite des Pumplasers gesteuert. In diesem Fall entvölkerte der Pumplaser bei $18\,649.201\text{ cm}^{-1}$ mit einem Rechteckprofil von 150 MHz insgesamt 41 Grundzustände. Daraus ergeben sich 164 OODR-Linien, von denen 70 in dem abgebildeten Spektralbereich von $18\,649.69$ bis $18\,649.89\text{ cm}^{-1}$ liegen sollten. Mehr als 50 identifizierte OODR-Linien wurden an 40 Positionen beobachtet (siehe Tab. A.2). Die nicht beobachteten 20 Linien sind entweder zu schwach gewesen oder die angenommene Zahl der gepumpten Grundzustände war nicht über die gesamte Dauer der Messung korrekt.

Nicht alle identifizierten OODR-Linien sind für die weitere Auswertung verwendet worden, weil es sich entweder um Mehrfachlinien handelte oder das S/N-Verhältnis für eine genaue Frequenzzuordnung zu schlecht war. Es sind nur die Linienpositionen gefittet worden, weil Intensitätsverhältnisse in den OODR-Experimenten nicht richtig wiedergegeben werden können. Mit 37 OODR-Linien – 21 P-Linie, 11 Q-Linien und 5 R-Linien, siehe Tab. 6.2 – ist eine Eingabetabelle für den Fit erstellt worden. Die Parameter Bandenursprung, A'' , B'' , C'' , A' , B' und C' sind freigegeben worden. Die Rotationstemperatur kann in einem OODR-Spektrum nicht gefittet werden und wurde auf 9 K gesetzt. Für eine Fehlerabschätzung der OODR-Ergebnisse werden folgende Ursachen diskutiert:

- 1) **Durch die Messapparatur bedingte Fehler.** Wie schon bei den Auswertungen der Bandkonturspektren verursachen mehrere Faktoren eine Ungenauigkeit der relativen und absoluten Frequenzachse.

Die Genauigkeit der relativen Frequenzachse wird in einem Scan durch die Markerdrift (9 MHz/h) bestimmt. Bei typischen Scans von 5 GHz in 5 Minuten ergibt

das einen größtmöglichen Fehler von 2 MHz. Die absolute Frequenzachse wird über die Auswertung der aufgezeichneten Jodlinien im Bandkontur-Referenzspektrum bestimmt. Je nach dem wie viele Jodlinien ausgewertet werden können, wird eine Genauigkeit von ~ 300 MHz erreicht.

2) Fehler bei der Zuordnung der Linien. Die Zuordnung der Quantenzahlen zu einigen gemessenen OODR-Linien könnte falsch sein. Vor allem die Bestimmung der Frequenzposition einer OODR-Linie ist fehlerbehaftet.

Zum einen ist die absolute Frequenzskala des OODR-Spektrums über das Referenzspektrum der Bandkontur festgelegt, so daß Fehler, die dabei gemacht worden sind, mitgenommen werden. Das Andocken der OODR-Spektren an das Referenzspektrum war mit einer Genauigkeit von ~ 10 MHz möglich.

Zum anderen ist die genaue Bestimmung einer Linienposition im OODR-Spektrum nicht beliebig genau. Bei mehreren unabhängigen Messungen wurden die OODR-Linienpositionen gleicher Linien verglichen. Wegen des teilweise schlechten S/N-Verhältnisses waren die Linienpositionen nur mit einer Genauigkeit von ~ 12 MHz bestimmbar. Das entspricht etwa der halben Breite (FWHM: 25 MHz) einer OODR-Linie.

3) Fehler des Fits. Weil nur eine relativ kleine Anzahl an Linien (37) ausgewertet wurde, ist die Statistik der Auswertung eine andere als bei der Bandkonturanalyse, die Informationen aus mehr als 10 000 Linien enthält.

Die Abweichung zwischen Fit und Messung war bei jeder OODR-Linie kleiner als 20 MHz. Um damit einen Fehler der gefitteten Rotationskonstanten abzuschätzen, wurden in einem Monte-Carlo-artigen Verfahren die eingegebenen Linienpositionen zufällig um bis zu 18 MHz (Standardabweichung 7 MHz) verschoben. Mit diesem Verfahren wurde der Fehler in den Rotationskonstanten ermittelt, der in Tab. 6.1 angegeben ist. In einigen Fits sind auch Dehnungskoeffizienten (siehe Gl. 7.2) freigegeben worden. Dadurch ist allerdings keine bessere Übereinstimmung erreicht worden, so daß sie in Tab. 6.1 nicht berücksichtigt sind.

6.4.3 Diskussion

Im folgenden werden die unterschiedlichen Ergebnisse der Bandkonturanalyse und des OODR-Fits diskutiert. Sättigungseffekte, die in der Bandkonturanalyse die Struktur des Spektrums verfälschen, bereiten bei der Auswertung der OODR-Messungen weniger Probleme. Zwar werden auch bei den OODR-Spektren die Intensitäten nicht richtig wiedergegeben, weil z.B. auch der Probelaser oberhalb der

Sättigungsleistung arbeitet, aber da die Positionen einzelner Linien ausgewertet werden und nicht eine Struktur, hat die Sättigung bei den OODR-Messungen weniger nachteilige Konsequenzen.

Der Nachweis von zuvor berechneten Linienpositionen in einer OODR-Messung ist eigentlich ein experimenteller Beweis für die Genauigkeit der Rotationskonstanten, die auch schon mit einer Bandkonturanalyse sehr gut war. Daraus folgt auch, daß ein OODR-Experiment an großen Molekülen immer erst durch eine sorgfältige Bandkonturanalyse vorbereitet werden muss, weil ansonsten die Suche nach verknüpften Zuständen aussichtslos erscheint.

Im Vergleich zu einer Bandkonturanalyse ist der Rechenaufwand für einen OODR-Fit wesentlich geringer, da nur eine geringe Zahl von Linien berechnet werden muss. Der OODR-Fit hat zudem im Gegensatz zum Bandkontur-Fit ein globales Minimum gefunden, das unabhängig von der Wahl der Startparameter war. Die Fehlerangaben konnten ungefähr auf die Hälfte reduziert werden und die Molekülparameter liegen nur knapp außerhalb der Fehlergrenzen aus [Hei98]. Im Vergleich zur Bandkonturanalyse (siehe Tab. 5.1) ändert sich der inertial defect, vor allem im angeregten Zustand. Die Werte von $-1.3 \text{ amu } \text{Å}^2$ im Grundzustand und $-1.2 \text{ amu } \text{Å}^2$ im angeregten Zustand aus Tab. 6.1 sind für die Molekülgröße vergleichsweise klein und negativ, beides spricht für ein planares Molekül im Grund- und angeregten Zustand. Für noch präzisere Werte müsste das Signal zu Rausch-Verhältnis weiter verbessert werden. Bei einem Rauschpegel von $\sim 50 \text{ counts}/200 \text{ ms}$ wurden Signalstärken von $80\text{--}450 \text{ counts}/200 \text{ ms}$ gemessen. Folgende Gründe bestimmen maßgeblich das S/N-Verhältnis:

- Laserleistungsschwankungen, die die Intensität des Fluoreszenzsignals beeinflussen, können mit der Stabilisierungsregelung zumindest für die Probezone stark unterdrückt, aber nicht vollständig ausgeschlossen werden.
- Strahllageschwankungen der Laser sorgen für einen nicht konstanten Streulichtuntergrund.
- Die Drift des Pumplasers während einer Messung kann die Signalstärke der OODR-Linien stark beeinflussen.

Im Gegensatz zu Doppelresonanz-Messungen an kleinen Molekülen erschweren bei den OODR-Experimenten an Pentacen folgende prinzipielle Bedingungen den Erfolg einer Messung.

Was ist leicht bei kleinen Molekülen? Bei kleinen Molekülen kann das LIF-Spektrum oft schon in Einzellinien aufgelöst werden. Wurde der Grundzustand

vollständig leer gepumpt, ist es möglich, daß das OODR-Signal 100% des Fluoreszenzsignals erreichen kann. Das bedeutet, daß unter optimalen Bedingungen (Sättigung und untergrundfrei) eine einzeln stehende Linie komplett ausgelöscht werden kann. Dies ist nicht zu verwechseln mit dem spektralen Loch des Pumplasers, hier sind die dazugehörigen OODR-Linien gemeint.

Was ist schwierig bei großen Molekülen? Bei größeren Molekülen ist das LIF-Spektrum meistens nicht mehr in Einzellinien aufgelöst. Ein ausgeprägter Peak im Spektrum besteht aus vielen überlappenden Linien (z.B. 50) mit verschiedenen Intensitäten. Auch bei vollständiger Entleerung eines Grundzustandes wird es deshalb nicht gelingen, daß sich das OODR-Fluoreszenzsignal um 100% ändern wird. In dem ausgeprägten Peak wird sich dagegen die Fluoreszenz nur um 1/50-tel (2%) ändern, weil die anderen 49 Linien, die zu dem überlappenden Signal beitragen, alle aus anderen Grundzuständen kommen, die nicht entvölkert wurden.

Die Herausforderung bei den OODR-Messungen am Pentacen besteht also darin, kleine Änderungen auf einem strukturreichen Fluoreszenzspektrum zu identifizieren. In günstigen Fällen ändert sich das Fluoreszenzsignal um 10% an den markierten Frequenzpositionen. Diverse Rauschquellen können allerdings auch dafür sorgen, daß sich der Signalpegel der Fluoreszenz um 10% ändert, so daß die Qualität der OODR-Spektren auch von der Unterdrückung dieser Rauschquellen abhängt.

6.5 OODR-Stark-Spektroskopie am 0–0 Übergang von Pentacen

6.5.1 Experiment

Die OODR-Stark Messungen wurden mit einem ähnlichen Messablauf durchgeführt, wie bei den in Kap. 6.4 beschriebenen feldfreien OODR-Messungen. Nur die Zuordnung der OODR-Spektren im elektrischen Feld zu einer Frequenzachse eines Referenzspektrums wurde anders durchgeführt, weil keine Referenzspektren zu allen möglichen Feldstärken existierten. Am Anfang oder am Ende eines jeden Scans wurde ein Teil feldfrei aufgenommen, der dann dafür benutzt wurde, das Stark-Spektrum hinsichtlich seiner Frequenzachse festzulegen.

Die OODR-Stark-Messungen wurden nur am 0–0 Übergang durchgeführt. Da der Stark-Shift bei diesem Übergang sehr groß ist, konnte mit kleinen Feldstärken gemessen werden. Der Plattenabstand wurde von 5 auf 9 mm erhöht, um die Streuung

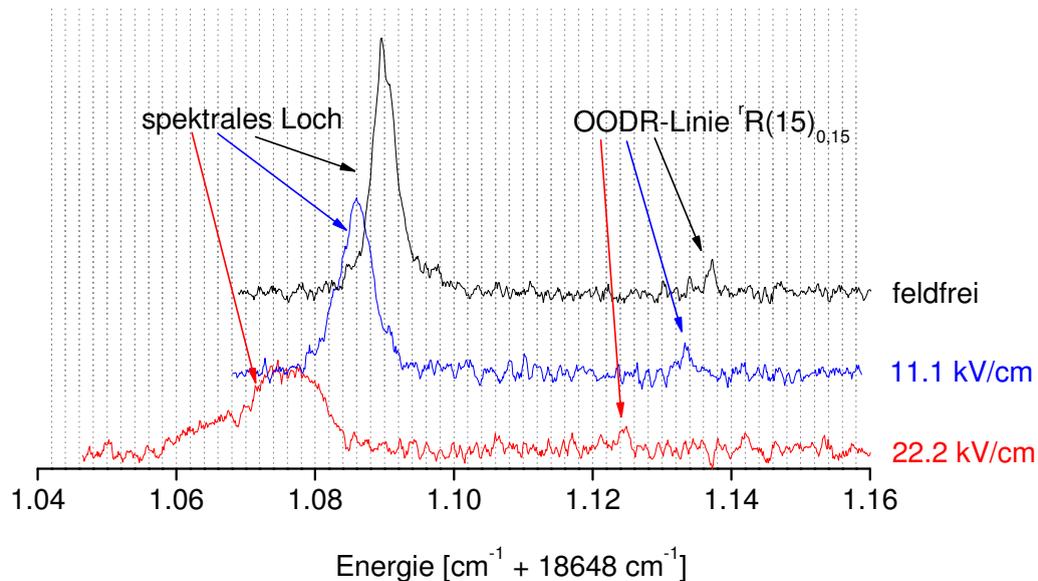


Abb. 6.9: Feldfreies (schwarz) und mit zwei Feldstärken von 11.1 (blau) und 22.2 kV/cm (rot) gemessenes OODR-Spektrum. Mit fixiertem Pump laser wurde das spektrale Loch und die zugehörige $rR(15)_{0,15}$ OODR-Linie aufgenommen.

an den Starkplatten zu reduzieren. Der restliche Aufbau entsprach in der Probezone den Verhältnissen, wie sie in Kap. 5.2 beschrieben sind.

Abb. 6.9 zeigt eine typische Messung, in der gezielt eine OODR-Linie im Feld untersucht wurde. Abgebildet ist sowohl das spektrale Loch bei 0, 11.1 und 22.2 kV/cm als auch die zugehörige $rR(15)_{15,0}$ -Linie. Das spektrale Loch der Pumplinie verschiebt sich quadratisch mit der angelegten Feldstärke zum rötlichen Spektralbereich hin. Die Energieniveaus, die in der feldfreien Pumpzone entvölkert worden sind, werden im elektrischen Feld innerhalb Probezone verschoben. Zusätzlich verbreitert sich das spektrale Loch mit zunehmender Feldstärke. Diese Verbreiterung wird damit erklärt, daß nicht nur ein Übergang gepumpt wird, sondern daß das spektrale Loch aus mehr als 10 gepumpten intensiven Linien besteht, die im Feld alle einen etwas unterschiedlichen Stark-Shift haben. Ähnlich wie bei der Bandkontur wird daher die Struktur verbreitert.

Abb. 6.10 zeigt eine typische Messung, in der der Pump laser an einer Position (nicht abgebildet) fixiert wird, an der er sehr viele intensive Linien pumpt (~ 40). Dadurch können auch in einem relativ kleinen Scanbereich von wenigen GHz ungefähr 20 OODR-Linien beobachtet und ausgewertet werden. Für insgesamt fünf verschiedenen Feldstärken (2.8, 5.6, 7, 8.3 und 11.1 kV/cm) sind diese Linien gemessen worden.

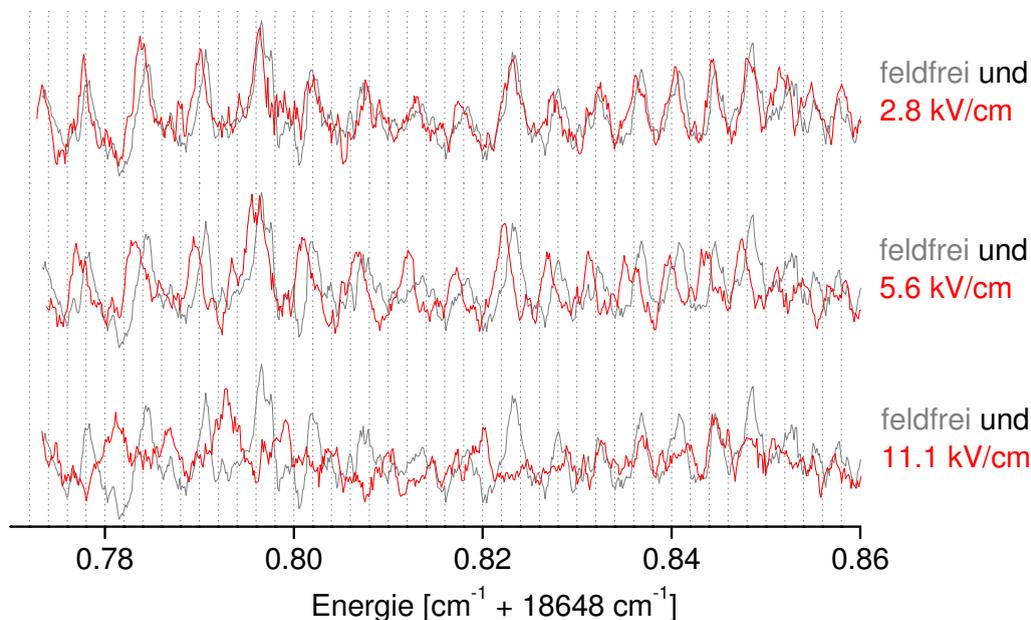


Abb. 6.10: OODR-Spektren mit ~ 20 Linien; feldfrei (grau) und bei drei verschiedenen Feldstärken (rot). Das spektrale Loch des Pumplasers befindet sich außerhalb des abgebildeten Bereichs.

6.5.2 Auswertung

Für die Auswertung der OODR-Stark-Experimente wurde eine Tabelle erstellt, in der für mehrere Feldstärken die Positionen der identifizierten Linien geschrieben wurde (siehe Tab. A.3). Diese Positionen wurden wie schon bei der Auswertung der feldfreien OODR-Spektren für jede Einzellinie aus den Messungen bestimmt.

Für eine Auswertung mit guter Statistik müssen möglichst viele Linien bei möglichst vielen Feldstärken ausgewertet werden.

Die Probleme, die schon bei den OODR-Messungen auftraten, nämlich geringes S/N-Verhältnis und nicht konstante Messbedingungen haben bei den OODR-Stark-Experimenten noch größere Auswirkungen. Zum Teil sind einige OODR-Linien von einer Messung zur nächsten verschwunden, vermutlich weil der Pumplaser den zugehörigen Grundzustand nicht mehr entvölkert hat.

In einer Fitroutine zur Bestimmung der Polarisierbarkeiten werden gleichzeitig bis zu vier OODR-Linien-Sätze bei verschiedenen Feldstärken verwendet. Das bedeutet, daß in diesen vier Sätzen jeweils dieselben OODR-Linien vorhanden sein müssen. Da aber nicht für alle Feldstärken immer alle OODR-Linien gemessen werden konnten, ist immer nur ein Teil der OODR-Linien ausgewertet worden.

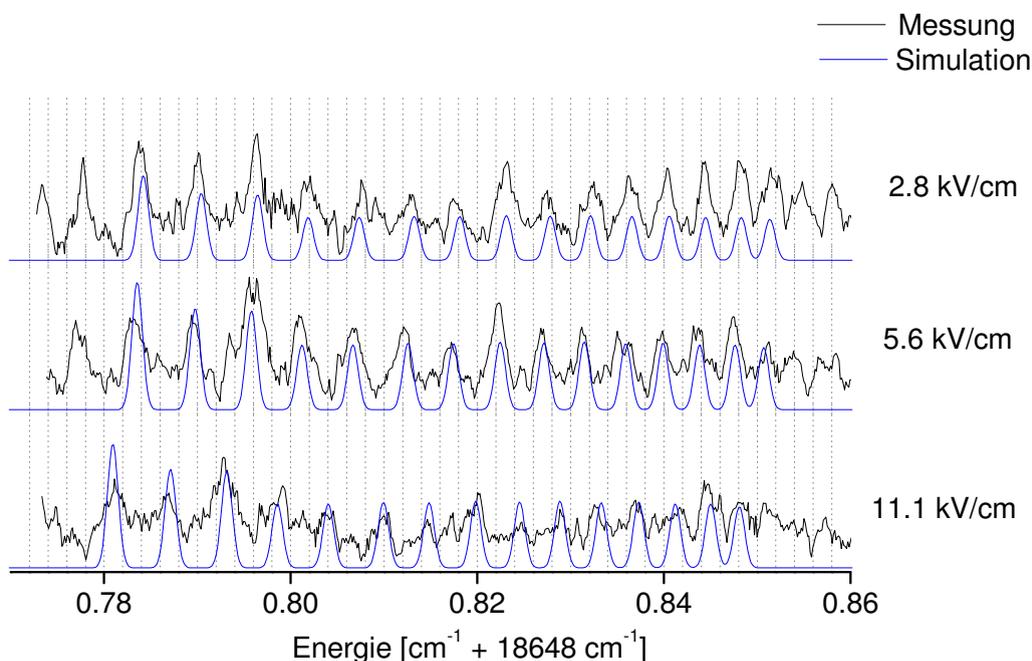


Abb. 6.11: Gemessene OODR-Spektren (schwarz) bei drei verschiedenen Feldstärken zusammen mit der Simulation (blau).

Mit den von Elke Heinecke [Hei99] entwickelten Programmpaketen ABKOEFF, STARK, CHECKIT, FELDFIT ist es möglich, nach dem Modell des starren asymmetrischen Rotators in elektrischen Feldern (siehe Kap. 2.2) die rovibronischen Spektren unpolarer Moleküle im Starkfeld zu berechnen. Bei den OODR-Stark Experimenten können einzelne Linien ausgewertet werden, was den Rechenaufwand dramatisch reduziert.

Eine Fitroutine benötigt zunächst die Lösung des Problems ohne äußeres elektrisches Feld. Dazu müssen die Quadrate des Richtungscosinus (Φ_{Zq}^2) in Gl. 2.20 mit den besten Rotationskonstanten aus Tab. 6.1 berechnet werden. Das Programm ARS berechnet dazu die entsprechenden Matrixelemente.

Zur Bestimmung der Polarisierbarkeiten fittet nun ein Programm die simulierten Spektren an die gemessenen OODR-Linien im elektrischen Feld an bis die gemessenen Verschiebungen wiedergegeben werden. Abb. 6.11 zeigt das Ergebnis eines Fits mit den Polarisierbarkeitsänderungen aus Tab. 6.3. Für drei Feldstärken (2.8, 5.6 und 11.1 kV/cm) sind die berechneten OODR-Linien (blau) zusammen mit den gemessenen (schwarz) Linien im Stark-Feld abgebildet. Die Positionen der simulierten Linien geben die gemessenen Spektren im elektrischen Feld mit guter Übereinstimmung wieder. Die Abweichungen sind jeweils kleiner als eine halbe Linienbreite.

Tab. 6.3: Mit unterschiedlichen Messmethoden ermittelte Polarisierbarkeitsänderungen des schwingungslosen $S_1 \leftarrow S_0$ Übergangs von Pentacen.

Pentacen		ΔP_{aa}	ΔP_{bb}	ΔP_{cc}	$\Delta \bar{P}$	
Angaben in a.u.						
Bandkontur	oder	-900	10100	9200	6100	[Hei03]
		10100	-900			
OODR		6350	5650	6300	6100	

Die Polarisierbarkeiten im Grundzustand wurden auf Null gesetzt und von den vier nicht unabhängigen Parametern $\Delta \bar{P} = \frac{1}{3} (\Delta P_{aa} + \Delta P_{bb} + \Delta P_{cc})$ wurden drei freigegeben. Daß die großen Polarisierbarkeitsänderungen durch den angeregten Zustand verursacht werden und nicht schon im Grundzustand entstehen, wurde experimentell an Stark-Shifts der vibronischen Übergänge in andere Schwingungen des elektronisch angeregten Zustands gezeigt. Bei diesen Experimenten wurden Stark-Shifts beobachtet (siehe Kap. 5.2), die um mehr als eine Größenordnung kleiner waren, so daß die außergewöhnlich große Polarisierbarkeitsänderung des 0–0 Übergangs durch die Polarisierbarkeiten des angeregten Zustands verursacht werden müssen. Deshalb erscheint ein Nullsetzen der Polarisierbarkeiten im Grundzustand gerechtfertigt.

6.5.3 Diskussion

Im Vergleich zu den Ergebnissen, die aus der Bandkonturanalyse gewonnen wurden, wird der Wert für die mittlere Polarisierbarkeitsänderung $\Delta \bar{P} = 6100$ a.u. durch die OODR-Experimente bestätigt (siehe Tab. 6.3). Der Wert für $\Delta \bar{P}$ bestimmt maßgeblich die Verschiebung der Linien im elektrischen Feld.

Bei der Bandkonturanalyse wurden zwei Parametersätze mit unterschiedlichen Zuordnungen der Polarisierbarkeiten zu den Molekülachsen angegeben. In [Hei03] wurden beide Parametersätze auch in Zusammenhang mit möglichen Schwingungen im S_1 diskutiert. Dabei sollte eine butterfly mode mit b_{3u} -Symmetrie den Parametersatz mit einem großen Wert für $\Delta \bar{P}_{cc}$ unterstützen. Bei dieser Schwingung liegt jedoch das Übergangsdipolmoment entlang der a -Achse, so daß der Parametersatz mit einem großen Wert für $\Delta \bar{P}_{aa}$ plausibel wäre^a. Aus den Diskussionen aus Kap. 5.4

^aKorrektur zu [Hei03]: $b_{3u} = \Gamma(T_a)$ bedeutet a -Typ. D.h. die Komponente von μ_q liegt entlang der a -Achse und nicht der c -Achse, (siehe Symmetriebezeichnung und Achsenzuordnung aus [Fle92],

gelingt zwar keine eindeutige Zuordnung der floppy modes im S_1 , aber daß die Polarisierbarkeit einen großen Vibrationsanteil besitzt, was normalerweise nicht der Fall ist, wurde experimentell demonstriert.

Mit den OODR-Stark Experimenten wurden die Polarisierbarkeitsänderungen eindeutig den Molekülachsen zugeordnet (siehe Tab. 6.3). Da die Werte für $\Delta\bar{P}_{aa}$, $\Delta\bar{P}_{bb}$, $\Delta\bar{P}_{cc}$ alle zwischen 5650 und 6350 a.u. liegen und damit sehr ähnlich sind, ist es kaum möglich, daraus Rückschlüsse hinsichtlich einer hervorhebenden Schwingungssymmetrien zu ziehen.

Im Vergleich zu Bandkonturspektren bietet die OODR-Spektroskopie den Vorteil, mit kleineren Feldstärken zu messen. Zu große Feldstärken verletzen eventuell den Ansatz, das Problem mit der Störungsrechnung 2. Ordnung zu behandeln. In den OODR-Spektren können schon kleine Verschiebungen einzelner Linien von wenigen MHz ausgewertet werden, die bereits bei Feldstärken ab 2.5 kV/cm auftreten.

Mit geringeren Feldstärken zu arbeiten, hat zudem noch einen weiteren Vorteil. Eine merkliche Aufspaltung der Linien in ihre M -Komponenten wird vermieden. Die Quantenzahlen J , K_a und K_c wären dann keine guten Quantenzahlen mehr. Durch das extern angelegte elektrische Feld werden die Energieniveaus abhängig von Linientyp, Polarisation des Lichts und Feldstärke verschoben und enthalten einen M -abhängigen Term, siehe Gl. 2.28. Eine Annahme bei der Auswertung der OODR-Stark-Spektren war, daß eine Aufspaltung vernachlässigt wird und die gerechnete Position der Linie derjenigen Frequenz mit der höchsten Intensität zugeordnet wird. Eine Möglichkeit, diese Schwierigkeiten gering zu halten und auch eine mögliche Verletzung der Störungsrechnung 2. Ordnung zu vermeiden, ist es, die Feldstärken möglichst gering zu halten.

6.6 Zusammenfassung

Mit den Doppelresonanz-Experimenten an Pentacen wurde ein Weg aufgezeigt, wie Einzellinien auch bei größeren Molekülen beobachtet und ausgewertet werden können. Mit konventioneller LIF-Technik können deren Spektren nicht aufgelöst werden, weil die zunehmenden Trägheitsmomente größerer Moleküle genauso wie Verschiebungen und Aufspaltungen im Stark-Feld die Zustandsdichte soweit erhöhen, daß die Linien auch in nahezu dopplerfreien Experimenten mit hoher apparativer Auflösung nicht mehr getrennt beobachtet werden können.

Seite 92 und A-4). Die Arbeiten von [Ami80] und [Gri82] geben leider kein Koordinatensystem an, deshalb sind ihre Symmetriangaben der Schwingungsmoden nicht eindeutig.

Pentacen als Testkandidat zur Erprobung der OODR-Technik:

- Erstmals ist es gelungen, exemplarisch OODR an einem so großem Molekül wie Pentacen durchzuführen.
- Als eine mögliche Anwendung wurde demonstriert, wie sich die OODR-Methode mit der Stark-Spektroskopie kombinieren lässt.

Neue wissenschaftliche Erkenntnisse über Pentacen:

- Es wurden einzel-stehende Linien beobachtet und damit präzisere Rotationskonstanten bestimmt. Daraus ergab sich, wie beim Tetracen, eine planare Struktur im schwingungslosen S_0 und S_1 Zustand.
- Verschiebungen von einzelnen Linien im Stark-Feld wurden ausgewertet, womit eine Bestimmung der Polarisierbarkeiten mit Zuordnung zu den Molekülachsen möglich war.

Ausblick

Die Nachweis-Methode über Fluoreszenz ist für die kleine Ereignismenge zu unempfindlich und führt zu einem störenden Streulicht-Untergrund, der die Qualität der OODR-Messungen maßgeblich bestimmt. Ein möglicher Ausweg ist der Nachweis über mehrstufige resonante Ionisation (REMPI).

Ein Einsatz der OODR-Methode wäre auch für andere Probleme sinnvoll, die bisher wegen zu hoher Zustandsdichten nicht befriedigend ausgewertet werden konnten, wie z.B. innere Rotationen von Molekül-Untergruppen oder Linienverschiebungen und Aufspaltungen im magnetischen Feld (Zeemann-Effekt). Die Kombination von OODR und Stark-Effekt ist bereits in dieser Arbeit demonstriert worden und könnte auf größere organische Moleküle mit biologischer Relevanz, wie z.B. die Klasse der Porpherine, übertragen werden. Damit wäre es möglich, Ladungstransferprozesse in solchen Experimenten über die präzise Bestimmung von Dipolmomenten zu studieren. Bei kleineren Molekülen, wie z.B. 1-Fluoronaphthalene [Okr94] oder Aminobenzonitril [Bor01], ist das bereits mit konventioneller LIF-Technik gelungen.

Kapitel 7

Terrylen-Experimente

Bisher gab es weder Anregungs- noch Fluoreszenzspektren des freien Terrylen in der Gasphase. Da Terrylen im Gegensatz zu Pentacen nicht in größeren Mengen kommerziell erhältlich ist, sollte die relativ kleine Menge an Terrylen (~ 100 mg) möglichst effektiv eingesetzt werden. Das Ziel theoretischer Vorüberlegungen in Kap. 7.1 und von Vorexperimenten in Kap. 7.2 waren hochauflösende Messungen im Düsenstrahl, die schließlich in Kap. 7.3 gezeigt werden.

7.1 Theoretische Vorüberlegungen

Die Suche nach dem $S_1 \leftarrow S_0$ Übergang wurde zum einen durch theoretische Vorhersagen eingegrenzt. Dazu dienten vor allem Daten von Terrylen in kalten Edelgasmatrizen in Verbindung mit einer Theorie für den "Solvent-Shift" (Kap. 7.1.1). Zum anderen haben eigene und bisher von anderen Gruppen durchgeführte *ab initio*-Rechnungen eine Auswertung der hochaufgelösten Spektren vorbereitet (Kap. 7.1.2).

7.1.1 Auswertung der Daten von Terrylen im Festkörper

Terrylen wurde bereits in unterschiedlichen Umgebungen, wie z.B. Lösungen und Festkörpermatrizen gemessen. Aus diesen Daten kann eine gute Vorhersage der Übergangsenergie des $S_1 \leftarrow S_0$ in der Gasphase gemacht werden, wenn der Einfluss der Umgebung berücksichtigt wird. Eine besonders zuverlässige Vorhersage wird beim Einbau von Terrylen-Molekülen in tiefkalte Edelgasmatrizen erwartet. Unter diesen Bedingungen ist der Einfluss der Umgebung vergleichsweise gering.

Die Berechnung des Solvent Shifts in Lösungen beruht auf einer Störungsrechnung von Longuet-Higgins und Pople [LH57] und kann auch auf van der Waals-Komplexe

und feste Edelgasmatrizen angewendet werden. Der elektronische Übergang der nichtpolaren Moleküle in einer nichtpolaren Matrix wird systematisch um die Frequenz $\delta\nu$ ins Rote verschoben:

$$\delta\nu \sim -\frac{1}{r^6} \alpha_B (\alpha_A E + M^2) \quad (7.1)$$

α_A und α_B sind die Polarisierbarkeiten des Analyt-Moleküls und der Edelgasatome, r ist so etwas wie der Abstand zwischen Molekül und Matrixatomen, E ist die Energie des elektronischen Übergangs und M das Übergangsdipolmoment.

Da für Edelgase die Polarisierbarkeiten bekannt sind (gestrichelte Linien in Abb. 7.1), können aus den Matrixdaten für verschiedene Edelgase relativ gute Vorhersagen der Übergangsenergie des $S_1 \leftarrow S_0$ freier Moleküle gewonnen werden. Die Qualität dieser Vorhersagen kann an PAHs, für die sowohl Daten aus der Matrix als auch freier Moleküle existieren, abgeschätzt werden.

In Abb. 7.1 wird für Naphthalin, Perylen, Pentacen, Dibenzanthanthrene (DBATT), Terrylen und Phthalocyanin der Zusammenhang zwischen der Polarisierbarkeit der Edelgase und der Rotverschiebung der Übergangsenergien dargestellt. Mit Hilfe linearer Regression wurde der Zusammenhang aus Gl. 7.1 ausgewertet. Als Geradenparameter werden jeweils die Steigung A und der Achsenabschnitt B wiedergegeben, der die vorhergesagte Übergangsenergie des freien Moleküls angibt. Für die lineare Regression sind die Werte der Jet-Messungen nicht in die Rechnung eingeflossen. Die Matrix-Daten kommen für Naphthalin aus [Sal91], für Perylen aus [Job99], für Terrylen aus [Dep01], für Pentacen aus [Hal00], für DBATT aus [Sep99] und für Phthalocyanin aus [Gei95]. Außer für Terrylen und DBATT lagen auch Übergangsenergien des freien Moleküls vor. Für Naphthalin betrug die Übergangsenergie $32\,019\text{ cm}^{-1}$ [Maj84], für Perylen $24\,070\text{ cm}^{-1}$ [Bou83], für Pentacen $18\,649\text{ cm}^{-1}$ [Hei98], für Phthalocyanin $15\,128\text{ cm}^{-1}$ [Fit80]. Bei $19\,238\text{ cm}^{-1}$ ist in Abb. 7.1 nachträglich der Datenpunkt von Terrylen eingezeichnet worden, der im Rahmen dieser Arbeit gemessen worden ist.

Der Wert der Vorhersage für die Übergangsenergien freier Moleküle unterscheidet sich vom gemessenen Wert für Perylen um 10 cm^{-1} , für Pentacen um 106 cm^{-1} und für Terrylen um 35 cm^{-1} . Die Genauigkeit der Vorhersage ist zum Teil besser, als es die Matrixdaten erwarten lassen, da die Abweichung des elektronischen Übergangs innerhalb einer Matrix von der Einbaulage ("site") abhängt und dabei um $>100\text{ cm}^{-1}$ variieren kann. In Abb. 7.1 sind z.B. bei Perylen in Argon für vier sites vier unterschiedliche Übergangsenergien eingezeichnet. Außerdem kann die Übergangsenergie je nach Messverfahren nur auf einige cm^{-1} genau gemessen werden. Die Vorhersage wird noch zuverlässiger, wenn nur Neon und Argon berücksichtigt

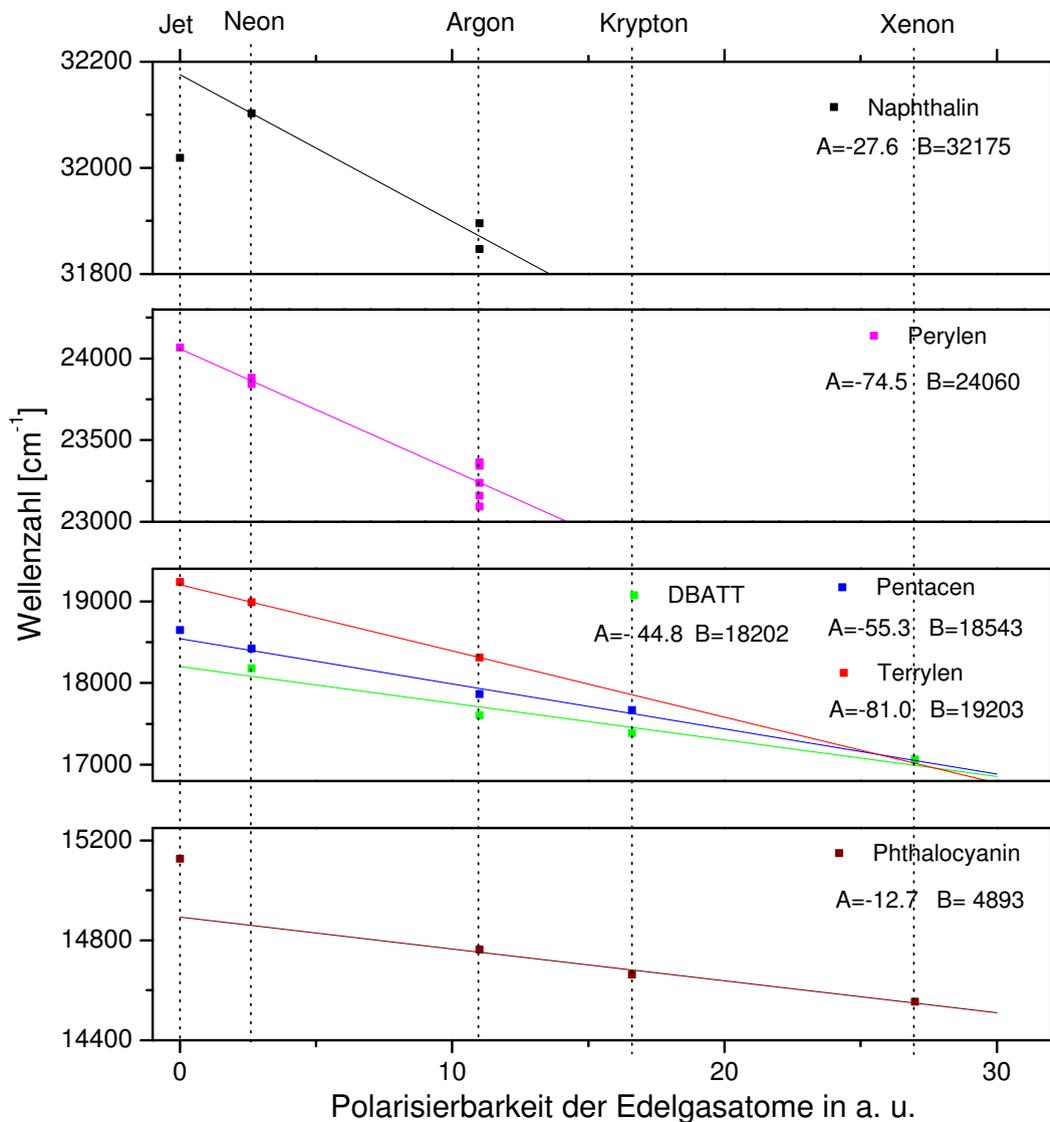


Abb. 7.1: Rotverschiebung der $S_1 \leftarrow S_0$ Übergangsenergien von PAHs in Edelgasmatrizen.

werden. Bei diesen beiden Umgebungen beschreibt der einfache Ansatz aus Gl. 7.1 die Verhältnisse zufriedenstellend, während bei größeren Edelgasen wie zum Beispiel für Krypton und Xenon der Einfluß der Umgebung komplizierter wird. Etwas außergewöhnlich verhält sich Naphthalin. Die Übergangsenergie wird beim Einbau in Neon mit 32103 cm^{-1} im Vergleich zum freien Molekül mit 32019 cm^{-1} in den blauen Spektralbereich verschoben. Die Gründe könnten darin liegen, daß der 0_0^0 Übergang von Naphthalin wegen seiner Symmetrie nicht dipol erlaubt ist [Par56]. Im Düsenstrahl und auch in der Matrix ist der 8_0^1 Übergang wesentlich intensiver.

Tab. 7.1: Molekülparameter des $A^1B_{3u} \leftarrow X^1A_g$ Übergangs von Terrylen ermittelt mit GAUSSIAN98 nach [Sch03b].

		S ₀	S ₁
A	10 ⁻³ cm ⁻¹	14.113	14.000
B	10 ⁻³ cm ⁻¹	3.213	3.255
C	10 ⁻³ cm ⁻¹	2.617	2.641
ΔI	amu Å ²	+0.42	-0.07
ΔA [A'-A'']	10 ⁻³ cm ⁻¹	-0.113	
ΔB [B'-B'']	10 ⁻³ cm ⁻¹	+0.042	
ΔC [C'-C'']	10 ⁻³ cm ⁻¹	+0.024	
Bandenursprung		21 795 cm ⁻¹	
Bandentyp		<i>a</i>	
Oszillatorenstärke f		1.4551	

Aber auch diese Bande ist beim Einbau in Neon mit 32 515 cm⁻¹ weiter im blauen Bereich als für das freie Naphthalin mit 32 453 cm⁻¹.

Ein ähnliches Verfahren zur Vorhersage der Übergangsenergie von Terrylen im Jet ist auch von Biktchantaev et al. vorgeschlagen worden [Bik02]. Die Übergangsenergie des freien Terrylen sollte nach deren Rechnungen bei 19 181 (±160) cm⁻¹ liegen.

7.1.2 GAUSSIAN98-Rechnungen für Terrylen

Die *ab initio*-Rechnungen mit GAUSSIAN98 wurden durchgeführt, um die Auswertung der Düsenstrahl-Experimente zu unterstützen. Die Stärken und Schwächen von GAUSSIAN98-Rechnungen sind in Kap. 5.3 für Pentacen bereits diskutiert worden. Auch für Terrylen wird eine gute Vorhersage der Rotationskonstanten insbesondere für den Grundzustand erwartet. Die Genauigkeit der Vorhersage lag für Pentacen im Grundzustand im ‰-Bereich und im angeregten Zustand im ‰-Bereich. Diese relativ guten Vorhersagen sind beim Pentacen mit Rechenmethoden und Basissätzen höherer Qualität erreicht worden als sie für die Terrylen-Rechnungen verwendet werden konnten. Schwingungen konnten weder im Grund- noch im angeregten Zustand berechnet werden, weil die Performance des eingesetzten Desktop-Computers dazu nicht ausreichte. Wenig erwartet wurde auch von der Genauigkeit der Über-

gangsenergie, die schon beim Pentacen mit gerechneten $20\,555\text{ cm}^{-1}$ zu gemessenen $18\,649\text{ cm}^{-1}$ kaum eine verlässliche Vorhersage darstellte.

Als Basissatz für den Grundzustand wurde 6-31+G(d), für den angeregten Zustand 6-31G(d) benutzt. Der Grundzustand ist mit der RHF(self-consistent field calculations using closed-shell Hartree-Fock wavefunctions)-Methode und der angeregte Zustand mit der RCIS-SCF(restricted configuration interaction singles self-consistent field)-Methode gerechnet worden. Die mit GAUSSIAN98 ermittelten Molekülparameter für den $A^1B_{3u} \leftarrow X^1A_g$ Übergang von Terrylen sind in Tab. 7.1 wiedergegeben.

7.2 Vorexperimente

Zunächst sollte sichergestellt werden, daß das vorhandene Material auch aus Terrylen bestand. Diese Skepsis war darin begründet, daß die Gruppe aus Mainz längere Zeit mit der Qualität ihrer Terrylen-Proben nicht zufrieden war und die Bereitstellung dadurch verzögert wurde. Deshalb wurden zwei Vorexperimente durchgeführt, um die Qualität der Proben zu bewerten. In einem dritten Vorexperiment wurde die Absorption des $S_1 \leftarrow S_0$ Übergangs von Terrylen in einer statischen Gaszelle bestimmt.

7.2.1 Lösungsmittelspektren

Zum Vergleich sind von zwei Terrylen-Proben, die mit unterschiedlichen Syntheseverfahren hergestellt wurden, Lösungsmittelspektren aufgenommen worden. Zusätzlich zur Probe aus Mainz stand eine zweite Probe (AG Wild, ETH Zürich) zur Verfügung.

Abb. 7.2 zeigt die Absorptionsspektren beider Proben im sichtbaren Bereich von 350 bis 650 nm. In beiden Proben war das Terrylen in Hexadecan gelöst. Die Terrylen-Konzentration war in der Probe aus Zürich (oben) nicht genau bekannt. Bei der selbst angesetzten Lösung der Probe aus Mainz (unten) ist die Konzentration grob auf die Probe aus Zürich abgeglichen worden und lag bei weniger als $1\text{ mg}/5\text{ cm}^3$. Trotzdem waren die maximalen Absorptionen mit 0.25 cm^{-1} etwa fünfmal so groß wie in der Probe aus Zürich. Die Lösungsmittelspektren wurden mit einem kommerziellen Zweistrahl-Spektralphotometer (Perkin-Elmer, Lambda Series/UVCSS) mit einer Auflösung $<4\text{ nm}$ aufgenommen.

Die Probe aus Zürich (oben in Abb. 7.2), deren Material auch erfolgreich in SMS-Experimenten eingesetzt wurde, hat ein für Peri-Naphthaline typisches Absorptionsspektrum, wie z.B. Perylen in [Xu03]. Bei ähnlichen Wellenlängen werden in beiden

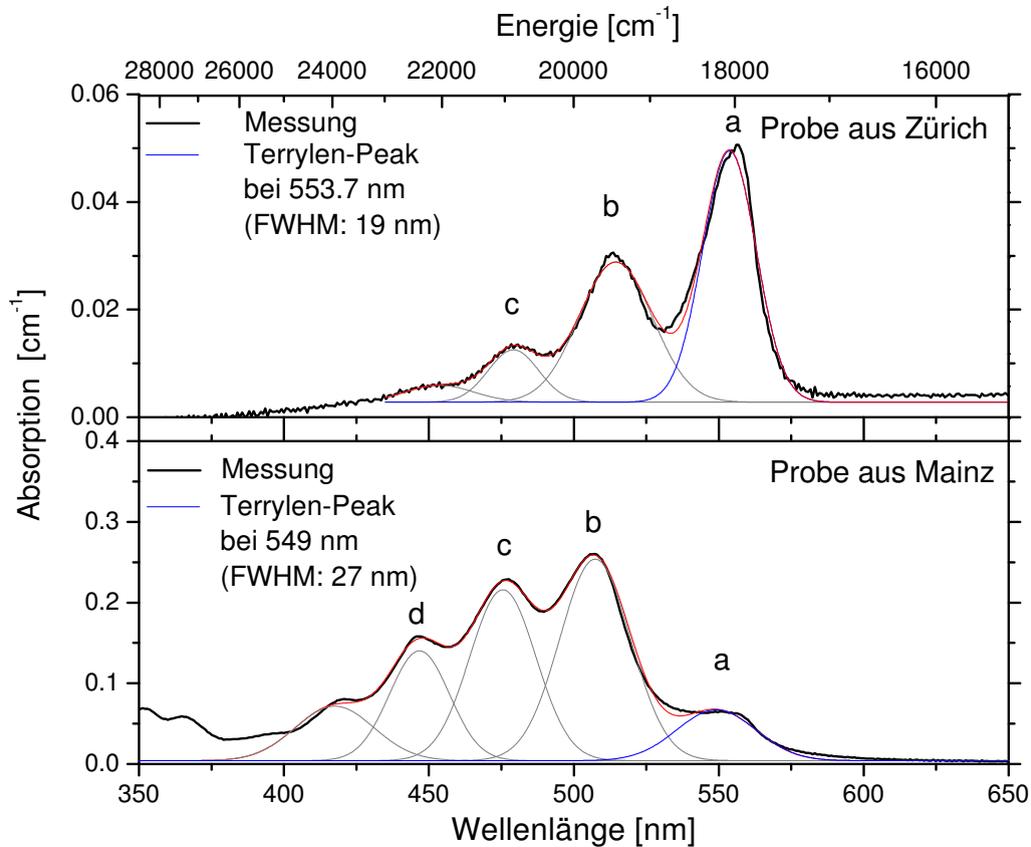


Abb. 7.2: Absorptionsspektren der Terrylen-Proben aus Zürich (oben) und Mainz (unten) gelöst in Hexadecan.

Spektren Absorptionspeaks mit ähnlichen Breiten beobachtet, die allerdings eine unterschiedliche Intensitätsverteilung zeigen. Die Absorptionsbande (Peak *a*) mit der größten Wellenlänge wird dem $S_1 \leftarrow S_0$ Übergang von Terrylen zugeordnet. In der Probe aus Zürich ist diese Bande (blaue Fitkurve) die stärkste Absorption im Spektrum. Sie liegt bei ~ 554 nm und hat eine Breite von ~ 19 nm. Auch im Terrylen-Spektrum der Probe aus Mainz wird Peak *a* bei ~ 549 nm dem $S_1 \leftarrow S_0$ Übergang von Terrylen zugeordnet und hat eine Breite von ~ 27 nm. Die Angabe dieser Breite ist im Vergleich zur Probe aus Zürich wesentlich ungenauer, weil in der Probe aus Mainz der Terrylen-Peak (Peak *a*) nur als Schulter zu erkennen ist.

In der Probe aus Mainz sind die Absorptionen bei höheren Energien (Peak *b*, *c* und *d*) deutlich größer. Die Absorptionsbanden von Peak *b* und *c* könnten in beiden Proben durch vibronische Übergänge verursacht werden. Der Abstand von Peak *b* zu Peak *a* beträgt umgerechnet ~ 1400 cm⁻¹. Verglichen mit Vibrationspektren von

Terrylen und Perylen – siehe dazu *ab initio*-Rechnungen mit Terrylen und Perylen in [Rum98] und SMS-Messungen in [Kum97] – könnte Peak *b* einer intensiven Normalschwingung von Terrylen zugeordnet werden. Der Abstand von Peak *c* zu Peak *a* beträgt umgerechnet $\sim 2800 \text{ cm}^{-1}$. Dieser Energiebereich ist typisch für C–H Streckschwingungen. Der Unterschied der beiden Spektren bei den Intensitäten der Absorptionsbanden von Peak *b* bis *d* könnte aber auch durch Verunreinigungen oder Vorstufen der Synthese verursacht worden sein. Die Probe aus Mainz hätte bei dieser Erklärung eine geringere Reinheit als die Probe aus Zürich.

Eine genauere Analyse der Lösungsmittelspektren wurde nicht gemacht, weil diese Vorexperimente nur dazu dienten, die Qualität der Probe aus Mainz einzuschätzen. Diese Probe wurde mit einem neuartigen Syntheseverfahren hergestellt, mit dem auch größere Mengen produziert werden können [Koc91]. Die dabei zusätzlich entstandenen Rylene höherer Ordnung, siehe Kap. 7.2.2, sollten bei größeren Wellenlängen absorbieren. Die starken Absorptionen, die bei der Probe aus Mainz im blauen Spektralbereich auftreten, können mit diesen Molekülen nicht erklärt werden.

7.2.2 Massenspektren

Mit Hilfe von Massenspektren wurde die Terrylen-Probe aus Mainz hinsichtlich Reinheit und thermischer Stabilität charakterisiert. Dazu wurde eine geringe Menge ($< 1 \text{ mg}$) des Terrylens an die AG MOBI (Uni Oldenburg) verschickt, wo auch die Massenspektren aufgenommen worden sind. Die Proben wurden von Theo Hoyer präpariert. Dazu wurde Terrylen in Aceton gelöst und einige Tropfen der Lösung auf einem metallischen Träger eingedampft. Die Proben sind mit einem kommerziellen Flugzeitmassenspektrometer (Bruker, Reflex III) untersucht worden. In diesem Spektrometer werden die Ionen mit der Methode der Laser-Desorption/Ionisation (LDI) produziert. Als Anregungslaser wird ein N_2 -Laser eingesetzt ($\lambda = 337 \text{ nm}$). Wird diese Ionisationsmethode noch mit einer besonderen Probenpräparation kombiniert (matrix-assisted LDI oder MALDI), können sehr große Biomoleküle wie Peptide und Proteine mit Massen $> 10^5 \text{ amu}$ untersucht werden. Um eine möglichst hohe Auflösung zu erreichen, wird bei diesem TOF(time of flight) die Ionenextraktion verzögert zugeschaltet. Erst einige hundert ns nach der Desorption durch den Laser beschleunigt ein schneller Hochspannungspuls die Ionen. Dadurch können die unterschiedlichen Anfangsenergien der desorbierten Ionen zum Teil kompensiert werden. Das Massenspektrometer kann außerdem im Reflex-Modus betrieben werden, um die Auflösung zu verbessern. Dabei werden die Ionen am Ende der ersten Driftstrecke in einem elektrischen Feld reflektiert und können dadurch bezüglich ihrer Ankunftszeit

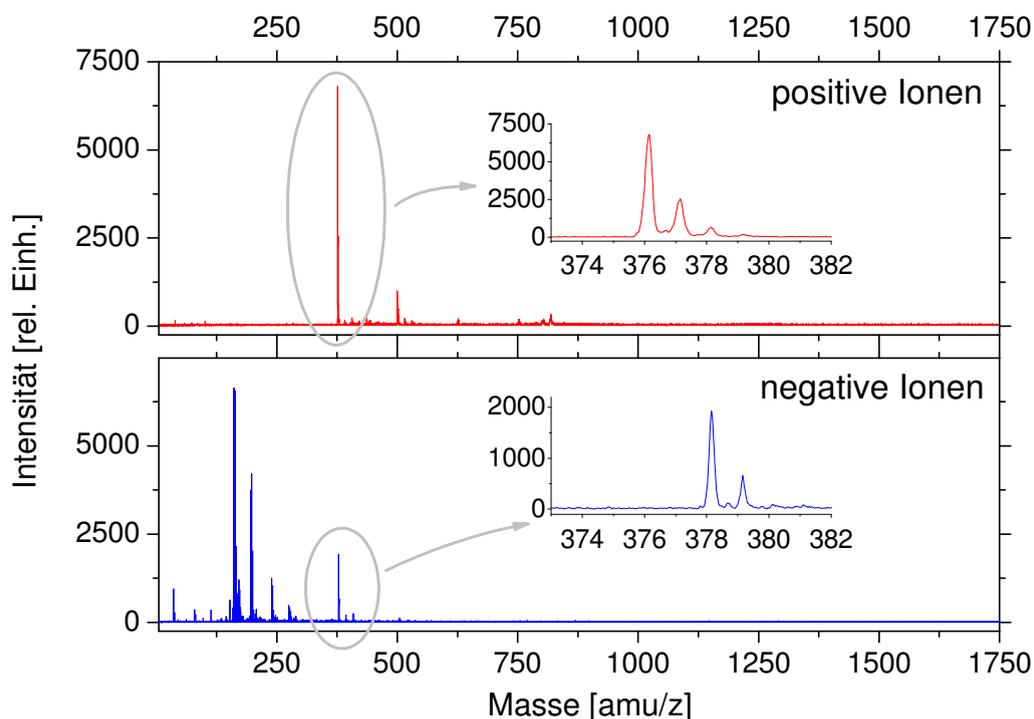


Abb. 7.3: Massenspektren positiver (oben) und negativer (unten) Ionen der Terrylen-Probe.

auf den MCP(microchannel plate)-Detektor fokussiert werden. Die erreichte Auflösung $m/\Delta m$ von 500–1000 reicht aus, um die Isotope des Terrylen ($M = 376$ amu) aufzulösen. Für ein Spektrum wurde über 100–300 Laserschüsse gemittelt.

Abb. 7.3 zeigt die Massenspektren der positiven (oben) und negativen (unten) Ionen und jeweils einen vergrößerten Ausschnitt von 373 bis 382 amu. Im Spektrum der positiven Ionen dominiert im Bereich bis 1750 amu der Terrylen-Peak bei 376 amu, so daß dieses Spektrum für eine hohe Reinheit der Probe spricht. Die Erzeugung von Terrylen-Kationen wird damit erklärt, daß durch den UV-Laserpuls ein Photoelektron emittiert wird. Im Bereich größerer Massen von etwa 450 bis 800 amu werden außerdem Massenpeaks beobachtet, die noch größeren Peri-Naphthalinen zugesprochen werden können, siehe Abb. 7.4. Die Massen bei 500, 626 und 752 amu würden bei dieser Interpretation von Molekülen stammen, die jeweils um eine Naphthalin-Einheit vergrößert wurden. Die Masse bei 500 amu hat im Vergleich zum Terrylen-Peak bei 376 amu noch einen relativen Intensitätsanteil von etwa 15%.

Bei den negativen Ionen gibt es ein starkes Signal bei 378 amu, das dem Terrylen-Molekül zugeordnet wird. Für die Erzeugung von Terrylen-Anionen gibt es die Hypothese, daß durch den UV-Laser eine π -Bindung im Ring zerstört wird. An diese

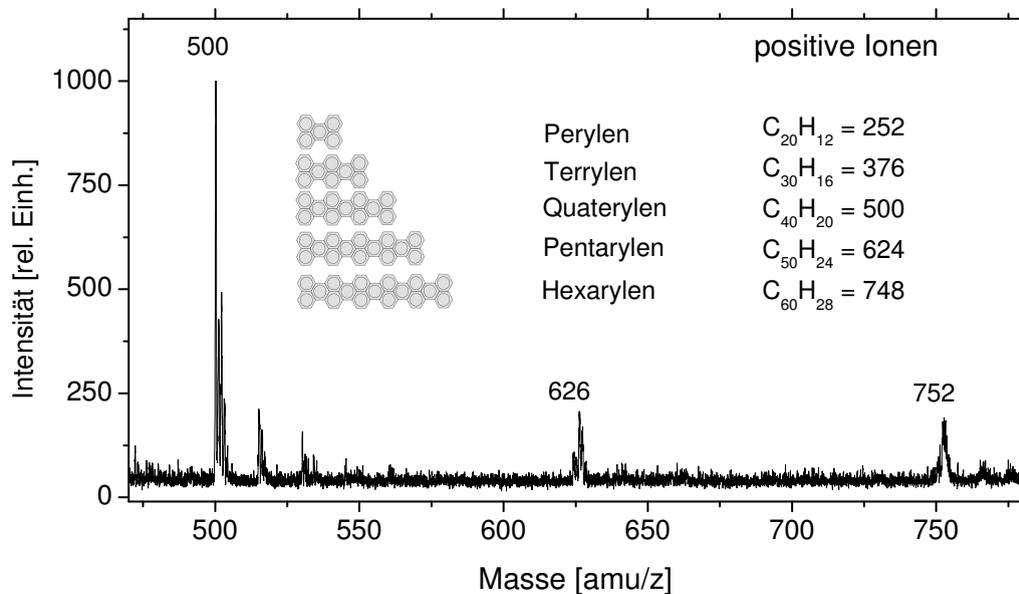


Abb. 7.4: Massenspektren positiver Ionen von größeren Molekülen der Terrylen-Probe mit möglichen Zuordnungen.

Störstelle lagern sich nun zwei Protonen an. Im Desorptionsprozeß sind in der Zone, in der sich die Ionen bilden, auch H^- -Ionen vorhanden. Werden jetzt Massenspektren negativer Ionen aufgenommen, so werden nur die Moleküle detektiert, an die sich ein H^- angelagert hat. Dieser Molekül-Peak wird bei Masse 378 amu gemessen. Allgemein muss bei den stabilen PAHs die Intensität des UV Lasers zur Erzeugung negativer Ionen höher sein als zur Erzeugung positiver Ionen. Damit negative geladene Molekülionen gemessen werden können müssen z. B. auch negativ geladene Protonen erzeugt werden. Dazu muss ein Teil des Terrylens zerstört werden. Diese Bruchstücke werden als starke Peaks zwischen 125 und 250 amu beobachtet.

In den Ausschnitten der beiden Spektren in Abb. 7.3 sind auch nachfolgende Peaks bei 377 und 378 amu (positive Ionen) bzw. 379 und 380 amu (negative Ionen) beobachtet worden. Diese Peaks geben die Isotopenverteilung der Kohlenstoffatome wieder. Die Wahrscheinlichkeit, daß sich unter den 22 Kohlenstoffatomen mindestens ein ^{13}C befindet, liegt bei $\sim 20\%$, für zwei ^{13}C -Atome liegt sie bei $\sim 2\%$. Die Wahrscheinlichkeit, daß nur reines ^{12}C vorkommt, nimmt entsprechend ab und liegt bei $\sim 78\%$.

Nach den Düsenstrahlexperimenten wurde das Terrylen von den Skimmeroberflächen aus der Vakuumkammer gekratzt. Mit dieser Probe sind ebenfalls Massenspektren aufgenommen worden, die sehr ähnlich zu den abgebildeten Spektren waren.

Terrylen wurde durch das Verdampfen bei 330 °C also nicht zerstört und ist damit mindestens bis zu dieser Temperatur thermisch stabil. Insgesamt kann aus den gemessenen Massenspektren die Schlussfolgerung gezogen werden, daß der Terrylen-Anteil in der Probe aus Mainz groß genug ist, um Messungen im Düsenstrahl durchzuführen.

7.2.3 Terrylen in einer Gaszelle

In einem letzten Vorexperiment sollte die Übergangsenergie $S_1 \leftarrow S_0$ von Terrylen in der Gasphase gemessen werden, damit die Suche in den hochauflösenden Düsenstrahl-Messungen auf einen kleineren Spektralbereich eingengt werden kann. Dazu ist eine Menge von ~ 4 mg Terrylen in eine Quarzzelle gefüllt worden, die anschließend evakuiert und zugeschmolzen wurde. Die Quarzzelle hatte eine Länge von 8 cm, einen Durchmesser von 2 cm und Ein-/Austrittsfenster im Brewsterwinkel. Die Zelle wurde in einem Keramikofen derart plaziert, daß die Austrittsfenster des Ofens und die Zelle entlang einer optischen Achse ausgerichtet waren. Der Keramikofen konnte mit Heizpatronen bis auf 350 °C geheizt werden. Die in Abb. 7.5 gezeigten Absorptionsspektren wurden bei 280 und 315 °C aufgenommen.

Die Spektren in Abb. 7.5 wurde mit einem 25 cm Monochromator (B&M Spektroskopik, 600 Linien/mm, Auflösung ≈ 1.2 nm) aufgenommen. Als Lichtquelle wurde eine Schwanenhalslampe (Schott) benutzt. Als Eintrittsspalt wird ein Lichtwellenleiterbündel mit einem rechteckigen Ende (Breite 100 μm) benutzt. An die Stelle des Austrittsspalts wurde eine verstärkte Diodenzeile (IRY-700S/BP-46, Princeton Instruments, Inc.) gesetzt. Die Wellenlänge wurde mit einer Neon-Spektrallampe kalibriert. Mit dieser Anordnung wurden in 100 ms komplette Spektren im spektralen Bereich von etwa 440 bis 560 nm aufgenommen, addiert und gemittelt.

Die Absorptionsbande mit der größten Wellenlänge wird wie bereits bei den Lösungsmittelspektren (siehe Kap. 7.2) dem $S_1 \leftarrow S_0$ Übergang von Terrylen zugeordnet. Die jeweils nur als Schulter in Abb. 7.5 zu erkennenden Banden (blaue Fitkurven) liegen bei einer Wellenlänge von ~ 512 bzw. ~ 513 nm und haben Breiten von ~ 19 bzw. 23 nm.

Das Absorptionsspektrum, das bei 280 °C aufgenommen wurde, zeigt zwischen ~ 500 und 560 nm eine Feinstruktur, die mit thermisch besetzten Schwingungszuständen in Verbindung gebracht werden könnte. Allerdings widersprechen die systematisch durchgeführten Messungen bei unterschiedlichen Ofentemperaturen von 204, 248, 280, 297 und 315 °C dieser möglichen Interpretation. Schon bei 204 °C ist eine Feinstruktur zu erkennen, die sehr ähnlich in ihren Intensitätsverhältnissen ist, wie

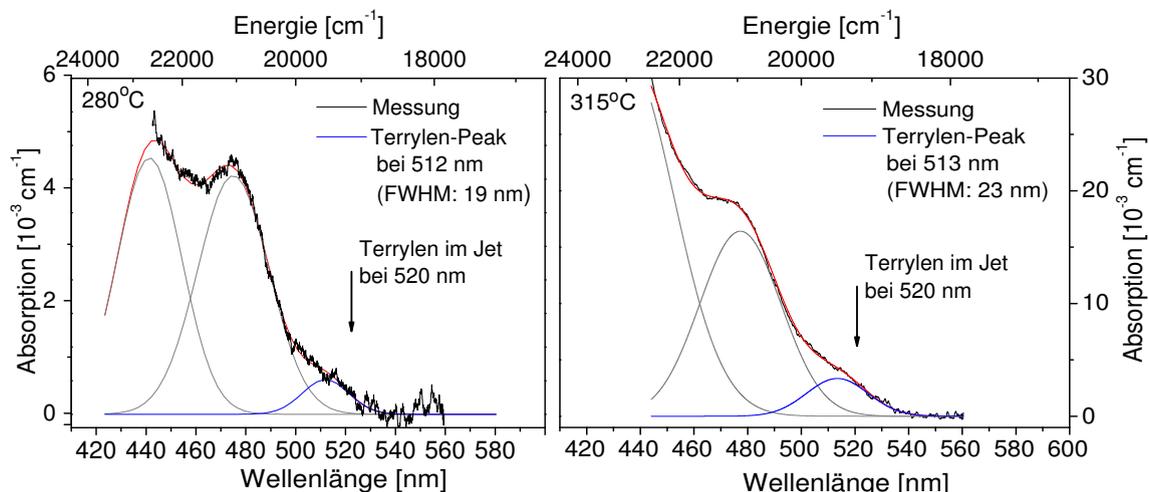


Abb. 7.5: Absorptionsspektrum der Terrylen-Probe in der Gasphase. Der Keramikofen hatte Temperaturen von 280°C (links) und 315°C (rechts).

im linken Teil von Abb.7.5. Würde es sich um heisse Banden handeln, sollten sich die Intensitätsverhältnisse mit einer Änderung der Ofentemperatur ebenfalls ändern. Im rechten Spektrum von Abb. 7.5 ist dazu das Absorptionsspektrum bei 315°C abgebildet. Insgesamt wird das Spektrum bei dieser Temperatur wesentlich glatter. Eine mögliche Intensitätssteigerung heisser Banden bei Wellenlängen größer als 520 nm wird nicht beobachtet. Bei 315°C steigt die Absorption vor allem im blauen Spektralbereich um 450 nm stark an und erreicht etwa 25%. Diese intensiven Banden liegen ungefähr bei ~ 440 und ~ 474 nm und haben Abstände von 1500 und 3200 cm^{-1} zum schwingungslosen $S_1 \leftarrow S_0$ Übergang von Terrylen. Wie schon in Lösung – dort wurden Banden mit einem Abstand von 1400 und 2800 cm^{-1} zum 0–0 Übergang beobachtet – werden diese Absorptionen entweder Schwingungen oder Verunreinigungen zugeordnet. Da sich die relativen Intensitätsverhältnisse der Absorptionsbanden mit der Ofentemperatur nur wenig ändern, hätten mögliche Verunreinigungen sehr ähnliche Dampfdruckkurven wie das Terrylen selbst. Perylen, ein Vorprodukt der Synthese mit großer Absorption, kann die großen Absorptionsbanden im blauen Spektralbereich nicht erklären, weil der $S_1 \leftarrow S_0$ Übergang bei etwa 415 nm noch weiter im blauen Spektralbereich liegt.

7.3 Terrylen im Düsenstrahl

Auch im Jet wurden zunächst Experimente mit geringerer Auflösung durchgeführt, um die verhältnismäßig kurze Messzeit, die durch die vorhandene Menge von ausströmenden Terrylen begrenzt war, möglichst effektiv auszunutzen. In diesen Experimenten wurden wichtige Informationen gesammelt, um die Qualität der anschließend durchgeführten hochauflösenden Fluoreszenzspektren zu optimieren. Diese Spektren wurden schließlich mit einer Bandkonturanalyse nach dem Konzept aus Kap. 5.1 ausgewertet.

7.3.1 Experiment

Der verwendete Aufbau ist in Kap. 4 ausführlich beschrieben worden. Die Unterschiede zu den Pentacen-Messungen werden im folgenden kurz erläutert. Zunächst wurde die genaue spektrale Position des $A^1B_{3u} \leftarrow X^1A_g$ Übergangs im Jet gesucht. Dazu wurde unter Bedingungen gemessen, die ein möglichst intensives Fluoreszenzsignal erwarten lassen. Der Abstand zwischen Ofenspitze und Wechselwirkungszone wurde so klein wie möglich gehalten, um nicht zu viele Moleküle zu verlieren. Bei der Suche nach dem Bandenursprung wurde zunächst auf einen Skimmer verzichtet, so daß ein sehr geringer Abstand von 15 mm zwischen Ofenspitze und Wechselwirkungspunkt möglich war. Die Fluoreszenz wurde in der Pumpzone nachgewiesen, wo die Fluoreszenzsammeleinheit einen möglichst großen Raumwinkel erfaßt (140°). Als Kantenfilter wurden Schottfarbgläser eingesetzt. Die Wahl des Farbglases ist ein Kompromiss aus guter Streulichtunterdrückung und geringem Verlust an Fluoreszenzlicht. Bei vermuteten Anregungswellenlängen um 520 nm für den $A^1B_{3u} \leftarrow X^1A_g$ Übergang von Terrylen wurden die Gläser OG 530 und OG 550 ausprobiert. Das 3 mm dicke OG 530 hatte allerdings bei 520 nm noch eine Transmission von 29%. Damit war eine ausreichende Streulichtunterdrückung nicht möglich. Stattdessen wurde ein 2 mm dickes OG 550 benutzt, das bei 520 nm eine Transmission von weniger als 10^{-4} hatte.

Um das Fluoreszenzlicht von möglichst vielen Molekülen zu messen, wurde zum einen der Laserfokus mit $900 \mu\text{m}$ vergleichsweise groß gewählt. Sollte unter diesen Bedingungen immer noch in der Sättigung gemessen werden, so führt die Maßnahme einer Fokusvergrößerung zu einer Erhöhung des Fluoreszenzsignals. Zum anderen musste dafür gesorgt werden, daß eine ausreichend große Zahl an Molekülen aus dem Ofen verdampft wird. Grundsätzlich erhöht die Temperatur den Dampfdruck und damit die Molekülkonzentration im Düsenstrahl. Allerdings spricht die schon bei Pentacen beobachtete endliche thermische Stabilität der PAHs gegen eine

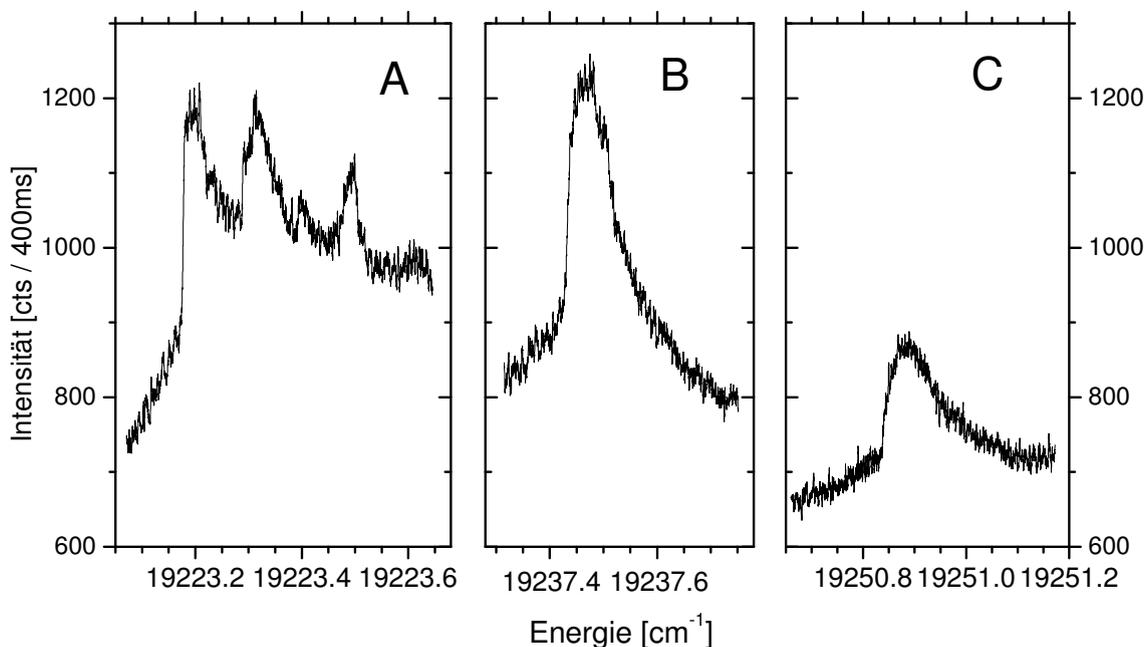


Abb. 7.6: Bandkonturen der ersten drei vibronischen Übergänge A, B, und C von Terrylen im kalten Düsenstrahl bei 300 °C Ofentemperatur.

unbegrenzte Temperaturerhöhung. Ein größerer Düsendurchmesser ebenso wie ein größerer Vordruck des Treibgases erhöht die Anzahl der Moleküle in der Wechselwirkungszone. Bei Pentacen und auch bei Terrylen ist allerdings der Dampfdruck so gering, daß der Molekülausstoß bei diesen Molekülen hauptsächlich durch die Abdampfrate bestimmt wird. Ein höherer Düsendurchmesser und auch ein höherer Vordruck münden nur in eine höhere Belastung des Pumpsystems durch mehr Argon, jedoch nicht in einen größeren Molekülausstoß aus dem Ofen. Ein größerer Argonvordruck sorgt zudem dafür, daß die Abdampfrate und damit der Molekülausstoß reduziert wird, da das durchströmende Argon den Ofen von innen kühlt. Dieser Zusammenhang wurde an Azulen in einem neuartigen Absorptionsexperiment demonstriert, das zusammen mit Sven Fiedler im Rahmen seiner Doktorarbeit an der OODR-Düsenstrahl-Apparatur durchgeführt wurde [Fie03]. Das Experiment wurde mit einem Quarzofen durchgeführt, der genauso angefertigt worden ist wie die Öfen, die auch in den Pentacen- und Terrylen-Messungen eingesetzt wurden. Dieser Ofen hatte einen Düsendurchmesser von 200 μm , ein Volumen von $\sim 35 \text{ cm}^3$. Bei 1000 mbar Vordruck ergibt sich ein kühlender Argonfluß von $\sim 10 \text{ cm}^3/\text{s}$. Als Gegenmaßnahme wurde die metallische Treibgaszuleitung vorgeheizt. Für die Terrylen-Messungen im Düsenstrahl wurden in den Vorexperimenten folgende Kompromisse von Ofentem-

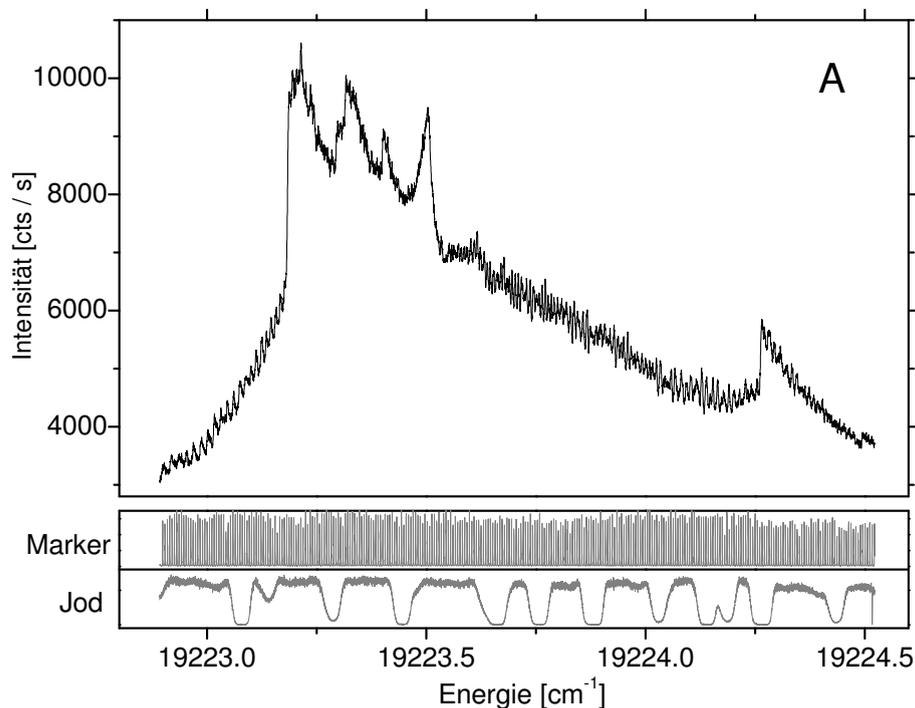


Abb. 7.7: Bandkontur des Übergangs A von Terrylen im kalten Düsenstrahl bei 330 °C Ofentemperatur.

peratur, Düsendurchmesser und Vordruck gefunden: Mit einem Düsendurchmesser von 80 μm wurde mit 350 mbar bei 300 °C bzw. mit 450 mbar bei 330 °C gemessen. Für die Suche nach dem Bandenursprung wurde ein möglichst großer Spektralbereich untersucht. Der *cw*-Farbstoff-Ringlaser wurde deshalb im manuellen Modus betrieben, weil der Scanbereich elektronisch angetrieben maximal 30 GHz ($\cong 1 \text{ cm}^{-1}$) beträgt. Dazu wurde der Lyotfilter in 6 cm^{-1} - und das kippbare Ethalon in 0.3 cm^{-1} -Schritten langsam durchgekurbelt. Mit dieser Vorgehensweise war es möglich, einen Spektralbereich von $\sim 19\,000$ bis $\sim 19\,330 \text{ cm}^{-1}$ zu untersuchen, der im blauen Bereich durch den eingesetzten Farbstoff (Coumarin 6) und im roten Bereich durch die Übergangsenergie in Neon begrenzt war.

An drei Positionen – um 19 223, 19 237 und 19 251 cm^{-1} – wurde erhöhte Fluoreszenz(Signal)-Intensität beobachtet. Daraufhin wurden in diesen drei Spektralbereichen hochauflösende Messungen durchgeführt, bei denen der Laser wieder elektronisch gescannt und auch ein Skimmer eingesetzt wurde. Der Abstand der Ofenspitze zum Skimmer (Öffnung 1.5 mm) war 20 mm, so daß mit einem Kollimationsverhältnis von 1 : 30 gemessen wurde. Der Abstand von der Ofenspitze zum Wechselwirkungspunkt betrug 10 cm.

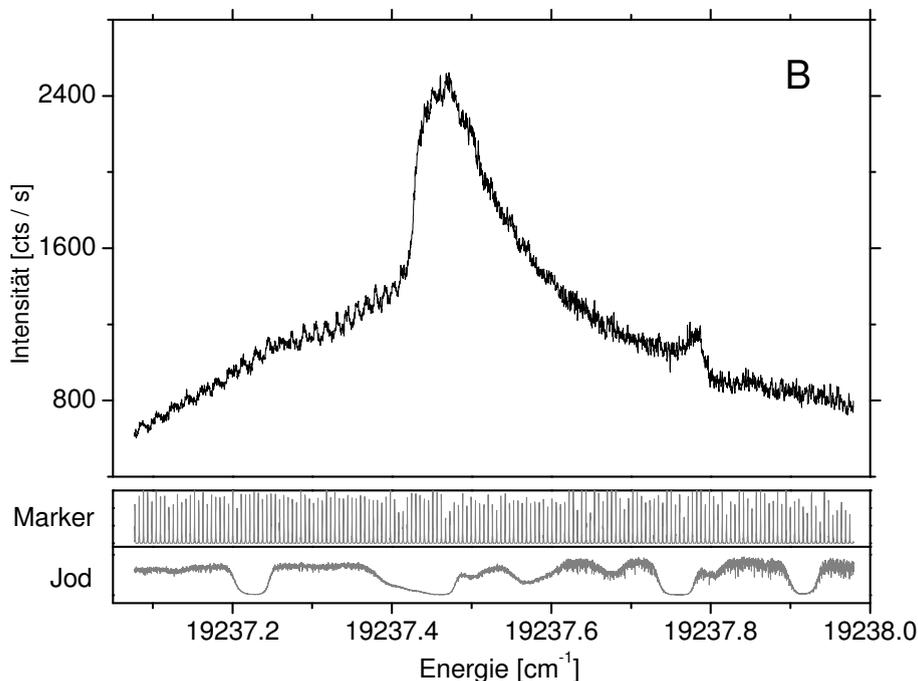


Abb. 7.8: Bandkontur des Übergangs B von Terrylen im kalten Düsenstrahl bei 330°C Ofentemperatur.

In Abb. 7.6 sind die Fluoreszenzspektren der ersten drei vibronischen Übergänge A bei 19 223, B bei 19 237, und C bei 19 251 cm^{-1} gezeigt. Innerhalb von 150 Minuten wurden alle drei Spektren unter gleichen Bedingungen aufgenommen. Der Ofen hatte dabei eine Temperatur von 300°C, die Messzeit pro Datenpunkt betrug 400 ms bei Laserleistungen von jeweils 100 mW. Der Scanbereich pro Spektrum lag zwischen 13 und 20 GHz mit einer Schrittweite von 5 MHz. Die Spektren wurden jeweils aus 1 bis 3 Einzelscans zusammengesetzt. Mit den nicht abgebildeten Marker- und Jod-Signalen wurde die Frequenzachse festgelegt. Die in Abb. 7.6 gezeigten Spektren wurden jeweils über 10 Datenpunkte gemittelt.

Schließlich wurden in den letzten beiden Terrylen-Experimenten von den Übergängen A und B Spektren mit höherer Qualität aufgenommen, um damit eine Bandkonturanalyse durchführen zu können (siehe Abb. 7.7 und 7.8). Dafür wurde die Ofentemperatur auf 330°C erhöht und ein maximales Fluoreszenzsignal wurde bei einem Argon-Vordruck von 450 mbar beobachtet. Die mit aufgenommenen Jod- und Markerspektren sind ebenfalls abgebildet. Die Messzeit pro Datenpunkt wurde auf 1 s verlängert und der beobachtete Spektralbereich wurde etwa verdoppelt. In den abgebildeten Spektren wurde über 5 Datenpunkte gemittelt.

7.3.2 Auswertung

Da bisher noch keine Düsenstrahl-Experimente mit Terrylen durchgeführt wurden, können aus der vergleichsweise geringen Anzahl an gemessenen Spektren schon eine Vielzahl an wichtigen Einzelergebnissen gewonnen werden.

Geringe Fluoreszenz(Signal)-Intensität: Obwohl unter den experimentellen Bedingungen möglichst hoher Signalintensität gemessen worden ist, sind im maximalen Peak nur ~ 300 counts pro 100 ms Zählzeit bei 300°C (siehe Abb. 7.6) und ~ 1000 counts pro 100 ms Zählzeit bei 330°C (siehe Abb. 7.7) erreicht worden.

Absolutangaben über die Absorption können aus den durchgeführten Messungen nicht abgeleitet werden, weil z.B. die Anzahl der Moleküle, die genaue Nachweisempfindlichkeit und weitere Parameter unbekannt sind. Die Signalintensitäten der Messungen können jedoch für Pentacen und Terrylen verglichen und diskutiert werden: Bei Pentacen wurde bei den OODR-Experimenten in der Pumpzone unter ähnlichen experimentellen Bedingungen eine Signalintensität von $\sim 28\,000$ counts bei 100 ms Zählzeit im höchsten Peak beobachtet. Die hohe Quanteneffizienz von Terrylen (siehe Tab. 3.4) und die Tatsache, daß Terrylen wegen seiner guten photochemischen Eigenschaften für die Einzelmolekül-Spektroskopie eingesetzt wird, würden eine hohe Fluoreszenzintensität auch in Düsenstrahlexperimenten erwarten lassen.

Maßgeblich für die Signalintensität ist aber auch die Anzahl der spektroskopierten Moleküle und die hängt bei gleichen experimentellen Bedingungen des Düsenstrahl-experiments vor allem vom Dampfdruck ab. Der Dampfdruck von Pentacen war mit ~ 0.2 mbar bei 300°C [Soe75] schon sehr gering und ist vermutlich beim größeren Terrylen-Molekül noch geringer. In den Experimenten deutet der geringe Molekülverbrauch auf einen sehr kleinen Dampfdruck hin. Alle Jetmessungen wurden mit etwa 60 mg Terrylen durchgeführt. Mit dieser Menge ist insgesamt mehr als 10 Stunden lang bei Temperaturen von $\geq 300^\circ\text{C}$ gemessen worden.

Weiterhin unbekannt bleibt beim Vergleich der Signalintensitäten der Anteil der Fluoreszenz, der durch die Kantenfilter bei den Terrylen-Experimenten unterdrückt worden ist.

Struktur der Bandkonturen: Die Bandkontur mit der kleinsten Übergangsenergie, Übergang A bei $19\,223\text{ cm}^{-1}$, hat eine andere und kompliziertere Struktur als die beiden anderen Übergänge B bei $19\,237\text{ cm}^{-1}$ und C bei $19\,251\text{ cm}^{-1}$.

Im Vergleich zu Pentacen sind die Terrylen-Spektren unstrukturierter. Im wesentlichen werden ein bis fünf große und breite Banden und eine regelmäßige Feinstruktur beobachtet. Zum einen werden die Spektren unstrukturierter, weil die natürliche Linienbreite von Terrylen mit 49 MHz sehr viel breiter ist als von Pentacen mit 7.6 MHz (siehe Tab. 3.4). Zum anderen ist Terrylen bereits ein so großes Molekül, daß die in Kap. 6.1 beschriebenen Schwierigkeiten an der Struktur der Spektren sichtbar werden. Der Anstieg der Zustandsdichte, der durch die größeren Trägheitsmomente verursacht wird, kann experimentell an der relativ schmalen Breite der einhüllenden Bandkontur beobachtet werden. Der gemessene Spektralbereich, in dem die Fluoreszenzintensität noch deutlich vom Streulicht zu unterscheiden ist, hat sich von 2.5 bis 3 cm^{-1} bei Pentacen auf 1 bis 1.5 cm^{-1} bei Terrylen verkleinert.

Zuordnung der Übergänge: Abb. 7.9 zeigt ein Schema für die Zuordnung der Übergänge A, B und C. Danach kommt der Übergang A mit der kleinsten Übergangsenergie von $19\,223\text{ cm}^{-1}$ nicht aus dem schwingungslosen Grundzustand, sondern aus einer zweifach angeregten Schwingung im Grundzustand und wird 1–0 Übergang genannt. Der Übergang B bei $19\,237\text{ cm}^{-1}$ wird dem schwingungslosen 0–0 Übergang zugeordnet. Übergang C bei $19\,251\text{ cm}^{-1}$ ist der 0–1 Übergang.

Die Zuordnung wird mit nicht ausreichender Kühlung des Terrylens im Düsenstrahl erklärt, so daß die sehr niedrig liegenden Schwingungen im Grundzustand nur zum Teil ausgefroren worden sind. Unterstützt wird diese Hypothese zum einen dadurch, daß für die Simulationen mit vergleichsweise hohen Rotationstemperaturen von $\sim 25\text{ K}$ die beste Übereinstimmung mit den Messungen gefunden wurden.

Die Rotationstemperatur von 25 K kann mit dem einfachen Ansatz $E = kT$ in eine Schwingungsenergie von $\sim 17\text{ cm}^{-1}$ umgerechnet werden. Bei größeren Molekülen kann die Vibrationstemperatur T_{vib} erheblich größer sein als die Rotationstemperatur T_{rot} , weil allgemein gilt $T_{trans} < T_{rot} < T_{vib}$. Eine thermische Besetzung von niedrig liegenden Schwingungen im Grundzustand ist daher sehr wahrscheinlich. Da der gemessene Abstand der drei vibronischen Übergänge nur 14 cm^{-1} beträgt, liegt diese Energie noch unterhalb der 17 cm^{-1} , die sich bereits aus T_{rot} ergibt.

Außerdem wird die Hypothese der Zuordnung experimentell durch den Vergleich der Terrylen-Experimente bei unterschiedlichen Ofentemperaturen unterstützt. Die relativen Intensitätsverhältnisse der Übergänge A und B ändern sich bei einer Ofentemperaturerhöhung von 300°C auf 330°C . Waren bei 300°C die Fluoreszenzintensitäten beider Übergänge noch nahezu gleich – ~ 1200 counts pro 400 ms im Peakmaximum, siehe Abb. 7.6 – so hat sich das Verhältnis bei 330°C stark geändert. Der Übergang

A ist im Peakmaximum (10 000 counts pro 1000 ms) bei jeweils gleichen Versuchsbedingungen ungefähr viermal intensiver geworden als der Übergang B (2500 counts pro 1000 ms), siehe Abb. 7.7 und 7.8.

Aus den beiden Experimenten mit unterschiedlichen Ofentemperaturen können Argumente für eine Diskussion über mögliche Ursachen der komplizierteren Bandkontur von Übergang A im Vergleich zu den Übergängen B und C abgeleitet werden. Eine denkbare Hypothese wäre zum Beispiel auch, daß das Spektrum von Übergang A aus mehr als einem vibronischem Übergang

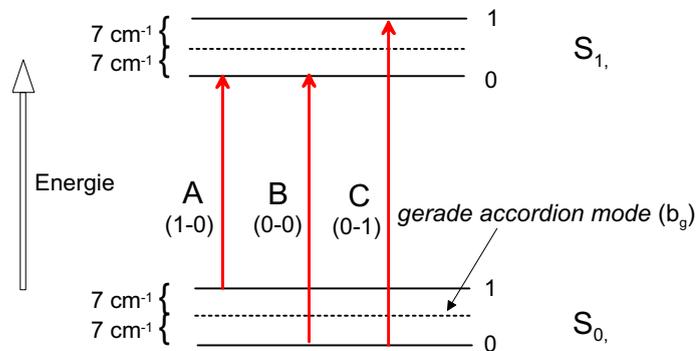


Abb. 7.9: Zuordnung der Übergänge A (1-0), B (0-0), und C (0-1).

gebildet wird. Unter der Voraussetzung eines erlaubten optischen Übergangs könnte sich Übergang A aus zwei energetisch dicht benachbarten vibronischen Übergängen zusammensetzen, z.B. den Übergängen 0-0 und 1-1. Allerdings sprechen die Beobachtungen bei unterschiedlichen Temperaturen gegen diese Hypothese, weil sich die temperaturbedingte Besetzung der heißen Bande bemerkbar machen sollte. Die Struktur von Übergang A in Abb. 7.6, die bei 300°C Ofentemperatur gemessen worden ist, unterscheidet sich allerdings nicht wesentlich im Vergleich zu Abb. 7.7 bei 330°C . Hot bands sind mit dieser Überlegung nicht verantwortlich für die komplizierte Bandkontur von Übergang A.

Schwingungen im Grund- und angeregten Zustand: Die beobachteten vibronischen Übergänge haben einen verhältnismäßig kleinen und äquidistanten Energieabstand.

Die beobachteten Schwingungen im Grund- und angeregten Zustand haben eine sehr geringe Energie von nur $\sim 14 \text{ cm}^{-1}$. Wahrscheinlich wurden niedrig liegende charakteristische Gerüstschwingungen beobachtet. Eine mögliche Zuordnung zu einer zweifach angeregten "gerade accordion mode" (siehe Abb. 7.9) wird in Kap. 7.3.3 diskutiert.

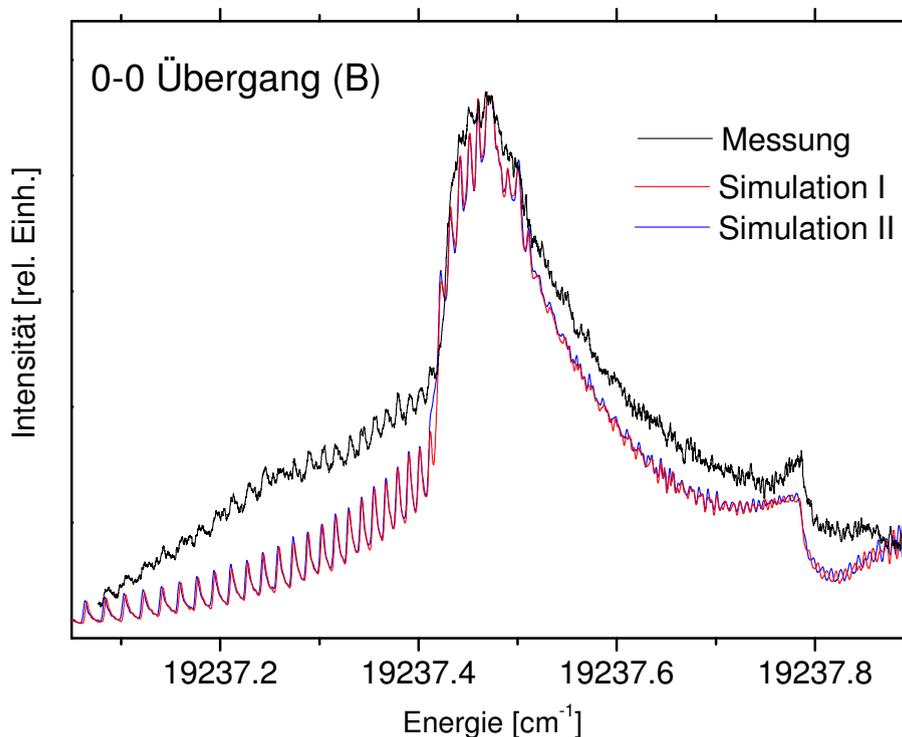


Abb. 7.10: Messung (schwarz, über 10 Datenpunkte gemittelt) und Simulationen (Parametersatz I \rightarrow rot; II \rightarrow blau) der Bandkontur des 0–0 Übergangs von Terrylen.

Bandkonturanalyse: Um die Rotationskonstanten von Terrylen im Grund- und angeregten Zustand zu bestimmen, wurden die rovibronischen Spektren der Übergänge A und B mit dem Programm ARS [Hei00] unter Verwendung des Modells eines starren asymmetrischen Rotators ausgewertet.

Die Struktur des 0–0 Übergangs (B) erschien weniger kompliziert und hat eine Einhüllende, die typisch für einen a-Typ ist. Aufbauend auf dessen Auswertung wurde anschließend der 1–0 Übergang (A) analysiert.

Als Startparameter dienten die Rotationskonstanten, die mit Hilfe von GAUSSIAN98 bestimmt wurden (siehe Tab. 7.1). Zunächst wurde versucht, die grobe Struktur der Bandkontur wiederzugeben. Dazu wurden die Parameter T_{rot} , A'' , B'' , C'' , ΔA , ΔB , ΔC und der Bandenursprungs per Hand variiert und durch Vergleich mit dem gemessenen Spektrum optimiert. Für diese Prozedur war es sehr hilfreich, daß das Programm ARS von Elke Heinecke vor allem in seiner graphischen Ausgabe erheblich weiterentwickelt worden war. Die Parameter wurden mit verschiedenen Fitalgorithmen und Qualitätsfunktionen wie Simplex-Downhill [Pre97], Peak-Korrelation und

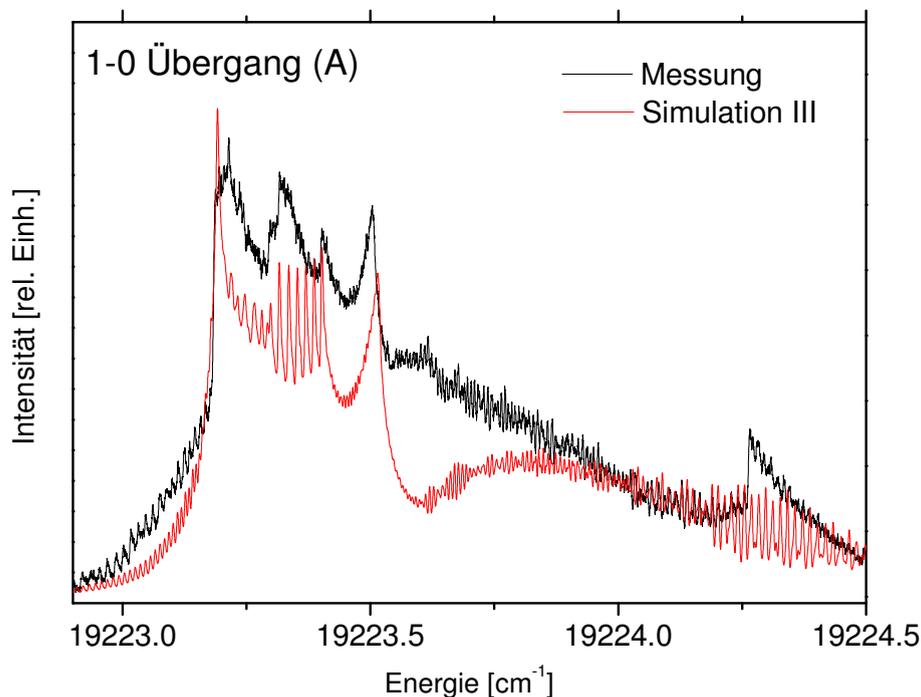


Abb. 7.11: Messung (schwarz, über 10 Datenpunkte gemittelt) und Simulation (rot → Parametersatz III) der Bandkontur des 1–0 Übergangs von Terrylen.

Evolutionstrategie aus [Hag00] optimiert. Wegen der relativ hohen Rotationstemperaturen von 20 bis 25 K wurden J bis 150 berücksichtigt, so daß ein aktueller Desktop-Computer mehrere Stunden an einem Fit rechnete.

In Abb. 7.10 sind die simulierten Spektren mit den Parametersätzen *I* und *II* für den 0–0 Übergang zusammen mit der Messung abgebildet. Die beiden simulierten Spektren sind kaum zu unterscheiden und geben das gemessene Spektren gleich gut wieder. In beiden Simulationen wurde die Periode der Feinstruktur auf der linken Flanke sehr gut auf die Messung angepasst. Auch die Form und Breite des großen dominierenden Peaks wird von beiden Rechnungen gleich gut simuliert. Rechts neben dem Bandenursprung bei $19\,237.787\text{ cm}^{-1}$ unterscheiden sich die beiden Fits, können aber beide nicht den gemessenen Abfall der Intensität wiedergeben, sondern zeigen statt dessen einen Anstieg.

In Tab. 7.2 werden die Fitergebnisse der Parametersätze *I* und *II* angegeben. Für den Satz *I* des 0–0 Übergangs sind alle drei Rotationskonstanten im Grundzustand freigegeben worden. Dabei ergibt sich eine Verletzung der Planarität (inertial defect) von ungefähr $+50\text{ amu \AA}^2$, was im Vergleich zu Pentacen (-1.3 amu \AA^2) sehr groß ist. In der Literatur ist von unterschiedlichen Geometrien berichtet worden, siehe z.B.

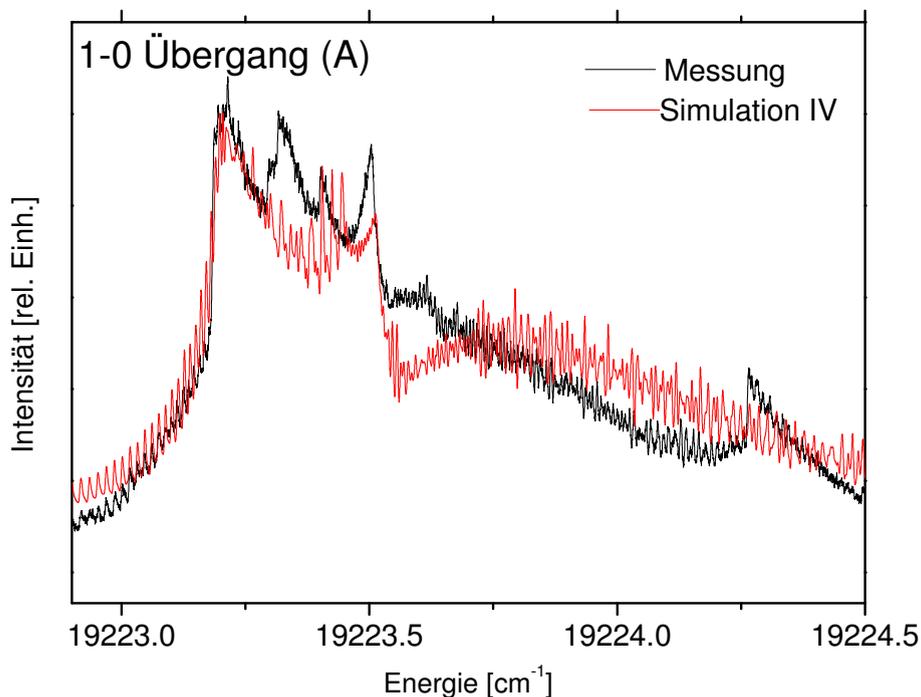


Abb. 7.12: Messung (schwarz, über 10 Datenpunkte gemittelt) und Simulation (rot → Parametersatz *IV*) der Bandkontur des 1–0 Übergangs von Terrylen.

[Kum97], aber die selbst durchgeführten *ab initio*-Rechnungen sagen ein planares Molekül voraus (siehe Tab. 7.1). In Parametersatz *II* wird Planarität im Grundzustand fest vorgegeben und es ergeben sich dadurch andere Rotationskonstanten im Grund- und angeregten Zustand. Die Absolutwerte der Rotationskonstanten unterscheiden sich um 1–2%, aber die jeweiligen relativen Änderungen $\Delta A/A''$, $\Delta B/B''$ und $\Delta C/C''$ stimmen in beiden Parametersätzen relativ gut überein. Eine Diskussion der Fehlerangaben in Tab. 7.2 folgt in einem späteren Abschnitt.

Um die kompliziertere Struktur des 1–0 Übergangs zu simulieren, wurden die Rotationskonstanten im angeregten Zustand von Parametersatz *II* übernommen und festgehalten. Nur im Grundzustand sollten sich andere Rotationskonstanten ergeben. Bei dieser Struktur war es nicht möglich, eine ebenso gute Übereinstimmung von Simulation und Messung zu erreichen, wie es mit dem 0–0 Übergang gelang. Mit keiner der Qualitätsfunktionen ergab sich ein Fit, der wenigstens die grobe Struktur der großen Banden wiedergibt. In Abb. 7.11 ist das Ergebnis dargestellt, das durch Variation der Parameter per Hand erzielt wurde. Die zugehörigen Molekülparameter sind in Tab. 7.2 als Parametersatz *III* angegeben. Auch mit freigegebenen Rotationskonstanten im angeregten Zustand wurden keine besseren Ergebnisse erzielt.

Tab. 7.2: Molekül-Parameter von Terrylen im S_0 und im S_1 Zustand für die Übergänge A (1–0) und B (0–0).

	Einheit	Übergang B (0–0)		Übergang A (1–0)	
		Parametersatz		Parametersatz	
		<i>I</i>	<i>II</i>	<i>III</i>	<i>IV</i>
A''	10^{-3}cm^{-1}	14.33(5)	14.10(8)	13.98	14.03
B''	10^{-3}cm^{-1}	3.240(7)	3.209(5)	3.239	3.255
C''	10^{-3}cm^{-1}	2.622(14)	2.614(5)	2.57	2.529
$\Delta I''$	$\text{amu } \text{Å}^2$	+50 (± 18)	0	+149	+286
A'	10^{-3}cm^{-1}	14.14(5)	13.90(7)	13.90(7)	
B'	10^{-3}cm^{-1}	3.282(5)	3.250(5)	3.250(5)	
C'	10^{-3}cm^{-1}	2.641(6)	2.633(5)	2.633(5)	
$\Delta I'$	$\text{amu } \text{Å}^2$	+55 (± 9)	+4.7 (± 9)	+4.7 (± 9)	
$\Delta A [A'-A'']$	10^{-3}cm^{-1}	-0.197(4)	-0.198(3)	-0.079	-0.133
$\Delta B [B'-B'']$	10^{-3}cm^{-1}	0.0419(1)	0.0413(5)	0.0114	-0.0044
$\Delta C [C'-C'']$	10^{-3}cm^{-1}	0.0187(2)	0.0184(3)	0.0625	0.1039
Bandenursprung		19 237.787(5) cm^{-1}		19 223.52(1) cm^{-1}	
T_{rot}		23 (± 3) K		23 (± 3) K	
Linienbreite (Fit)		100 MHz		120 MHz	
Laserleistung		70 mW		70 mW	

Eine etwas bessere Übereinstimmung von Messung und Simulation konnte erreicht werden, wenn zusätzlich noch die fünf Dehnungskoeffizienten im Grundzustand freigegeben wurden (siehe Abb. 7.12). Diese Koeffizienten sind Korrekturen erster Ordnung zu den ungestörten Energieniveaus E_0 des starren asymmetrischen Rotators, siehe z.B. [Wat67, Kro75, Bir84].

$$\begin{aligned}
 E_{zent} = E_0 & - D_J J^2(J+1)^2 - D_{JK} J(J+1)\langle J_c^2 \rangle - D_K \langle J_c^4 \rangle \\
 & - d_J E_0 J(J+1) - d_K E_0 \langle J_c^2 \rangle
 \end{aligned}$$

Tab. 7.3: Dehnungskoeffizienten für den Parametersatz IV bei der Simulation des $1-0$ Übergangs; Angaben in 10^{-10}cm^{-1} .

	D_K	D_{JK}	D_J	d_J	d_K
$S_{0,\nu=1}$	1.0	-20.0	-0.7	-1.0	-3.2
$S_{1,\nu=0}$	0	0	0	0	0

Da die Korrekturen der gestörten Energieniveaus mit $\langle J^4 \rangle$ skalieren, spielen diese Störungen erst für große J eine Rolle. Bei J bis 150 liegt die Größenordnung der Störungen durch die Zentrifugalaufweitung allerdings bereits oberhalb der natürlichen Linienbreite eines Rotationsniveaus (50 MHz). Im Verhältnis zu den sehr kleinen Rotationskonstanten von Terrylen ist zumindest der Wert für D_{JK} mit $-2 \cdot 10^{-10} \text{cm}^{-1}$ verglichen mit den Dehnungskoeffizienten von Pentacen relativ groß [Hei99].

Diese Zustände sind aber bei guter Rotationskühlung kaum besetzt und tragen zum Bandkonturspektrum nur sehr intensitätsarmer Linien bei. Beim $1-0$ Übergang hat eine Freigabe der Dehnungskoeffizienten im Grundzustand trotzdem zu einer besseren Übereinstimmung von Messung und Simulation geführt.

In Tab. 7.3 sind die Dehnungskoeffizienten für den Parametersatz IV angegeben. Beim Übergang B hat eine Freigabe der Dehnungskoeffizienten keine Verbesserung des Fits zur Folge gehabt, deshalb wird auf eine Angabe verzichtet. Beim Übergang A sind auch nur im Grundzustand diese Koeffizienten freigegeben worden, weil in diesem Zustand die Rotationen zusätzlich noch durch die angeregte Schwingung im S_0 gestört werden. Noch besser wäre es, wie z.B. in [Okr99b] gezeigt, auch die Coriolis-Koeffizienten freizugeben, die eine Vibrations-Rotations-Wechselwirkung berücksichtigen. Allein im Grundzustand würden sieben weitere freie Parameter dazukommen, die sich nur reduzieren lassen, wenn von einem planaren Molekül ausgegangen wird. Da der $1-0$ Übergang aus einer angeregten Schwingung im elektronischen Grundzustand kommt, erscheint der Ansatz mit einem planaren Molekül nicht sinnvoll. Mit einer Variation per Hand ist durch die vielen zusätzlichen freien Parameter die Suche nach einem globalen Minimum nicht mehr mit vertretbarem Aufwand zu bewältigen.

Der Übergang C wurde nicht mit einer Bandkonturanalyse ausgewertet, weil dieser Übergang nur mit 300°C gemessen wurde und bei dieser Temperatur das schlechteste S/N-Verhältnis hatte (siehe Abb. 7.6). Trotzdem wurde die Übergangsenergie mit den Ergebnissen aus den Bandkonturanalysen der Übergänge A und B mit hoher Genauigkeit bestimmt. Da die Strukturen der Übergänge B und C sehr ähnlich sind,

wurde angenommen, daß sich daraus auch die Position des Bandenursprungs im Vergleich zum dominanten großen Peak ableiten lässt. Damit liegt der Bandenursprung von Übergang C bei $19\,251.2\text{ cm}^{-1}$.

Linienbreiten: Die Linienbreite, die die Messung am besten wiedergibt, ist mit 100 bis 150 MHz deutlich größer als die natürliche Linienbreite.

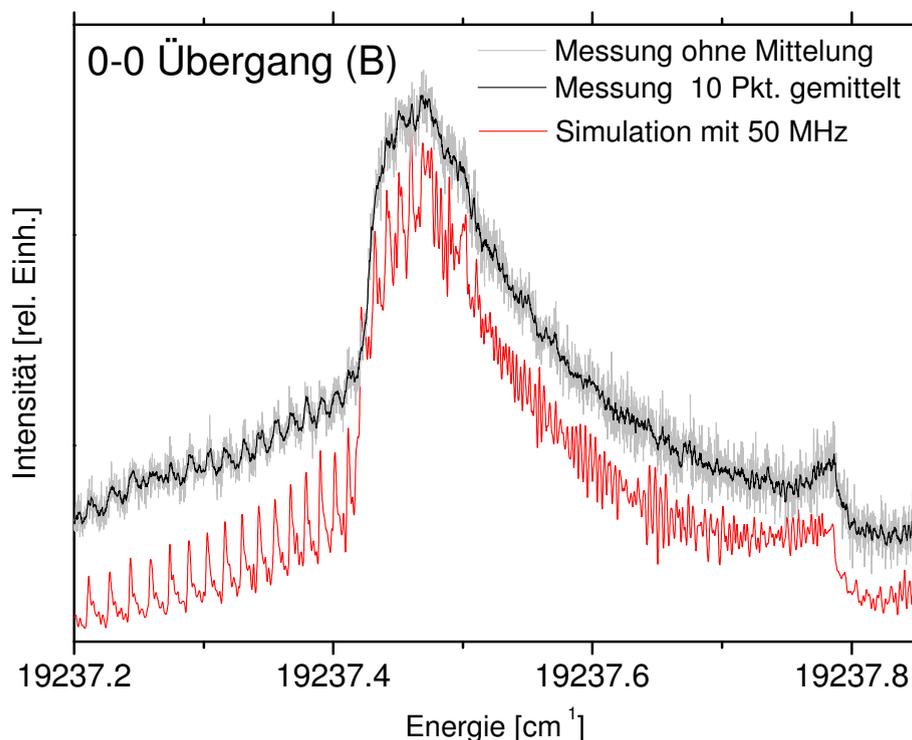


Abb. 7.13: Messung (schwarz: über 10 Datenpunkte gemittelt $\hat{=}$ 50 MHz; grau: ohne Mittelung) und Simulation (rot: FWHM=50 MHz) der Bandkontur des 0–0 Übergangs von Terrylen.

Die kontrastärmere Struktur der Terrylen-Spektren im Vergleich zu den Pentacen-Spektren hat ihre Ursache nicht nur in der höheren Zustandsdichte und der größeren natürlichen Linienbreite. Die Linien sind zusätzlich noch um den Faktor 2 bis 3 verbreitert. In Abb. 7.13 wurde mit den Konstanten aus Parametersatz *I* eine Simulation mit einer synthetischen Linienbreite von 50 MHz gemacht (rote Kurve), die in etwa der natürlichen Linienbreite entsprechen würde. Abgebildet sind zusätzlich auch noch die Originalmessung mit einer Abtastrate von 5 MHz (graue Kurve) und die über 10 Punkte gemittelte Messung (schwarze Kurve). Wären die Linien nicht verbreitert, sollte die gemessene Kurve eine ebenso kontrastreiche Struktur haben wie die rote Kurve. Damit wäre auch eine präzisere Auswertung möglich.

Die Gründe dafür, warum die Messung am besten mit gerechneten Linienbreiten von 100 bis 150 MHz (siehe Abb. 7.10 und 7.11) wiedergegeben werden, liegen in Verbreiterungsmechanismen, die durch den Doppler-Effekt oder durch Sättigung verursacht werden. Die Sättigungsverbreiterung kann theoretisch durch die Zusammenhänge aus Kap. 6.3 und experimentell durch zwei Messungen mit unterschiedlichen Laserleistungen abgeschätzt werden.

In Abb. 7.14 sind zwei Scans über ~ 4 GHz abgebildet, die bei einem Fokusbereich von $900 \mu\text{m}$ mit 25 und 100 mW Laserleistung aufgenommen worden sind. Beide Scans wurden in der Nähe der intensivsten Struktur des 1–0 Übergangs von Terrylen bei einer Ofentemperatur von 300°C aufgenommen. In beiden Scans wurde mit einer Messzeit von 400 ms pro Datenpunkt gemessen. Die Streulichtcounts betragen 50 bis 70 bzw. 200 bis 300 counts. Die Signalstärke erreicht 250 bis 450 bei 25 mW bzw. 550 bis 1050 counts bei 100 mW.

Mit den Daten aus Tab. 3.4 und den Formeln aus Kap. 6.3 wird dieses Ergebnis mit Sättigung erklärt. Terrylen hat danach eine Sättigungsleistung von $\sim 5 \text{ W}/\text{cm}^2$, wenn der nicht bekannte Fluoreszenzanteil am 0–0 Übergang mit etwa 50% der gesamten Fluoreszenz abgeschätzt wird. Schon bei einer Laserleistung von 25 mW ($\cong 4 \text{ W}/\text{cm}^2$)

wird mit dieser Abschätzung in etwa mit der Sättigungsintensität eingestrahlt. Deshalb ist eine Vervierfachung der Fluoreszenz bei 100 mW nicht zu erwarten und der Anstieg von 250 bis 450 counts auf 550 bis 1050 counts entspricht der sättigungsbedingten Zunahme von $\sqrt{4} = 2$. In den beiden Experimenten, in denen die Übergänge A und B mit erhöhter Temperatur aufgenommen worden sind, wurde mit 70 mW Laserleistung gearbeitet. Damit würde sich die homogene Linienbreite nach Gl. 2.38 ungefähr um den Faktor 2 auf 100 MHz verbreitern.

Die Linienverbreiterung durch den Doppler-Effekt kann über die Kollimation des Düsenstrahls abgeschätzt werden. Nach Gl. 4.1 wird bei einem Kollimationsverhältnis von 1:30 eine Rest-Dopplerbreite von ~ 100 MHz erreicht. Wird diese inhomogene

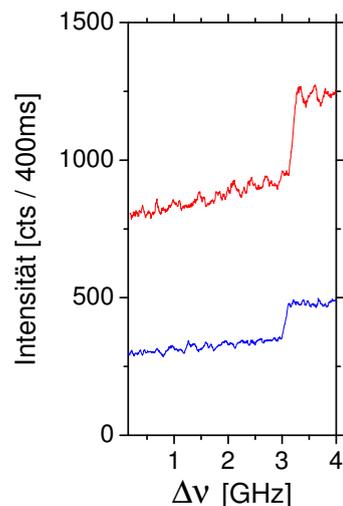


Abb. 7.14: Fluoreszenzintensität bei 100 mW (rot) und 25 mW (blau) Laserleistung.

Breite mit einer homogenen Linienbreite von 50 MHz gefaltet ($\Delta\nu_{nat}$) würden sich auch mit dem Doppler-Effekt die gemessenen Linienbreiten von 100 bis 150 MHz erklären lassen. Eine höhere Kollimation und eine geringere Laserleistung hätten also zu Lasten der Signalintensität zu besser strukturierten Spektren führen können.

Fehlerabschätzung: Bedingt durch das Fehlschlagen objektiver Qualitätsfunktionen bei den Analysen der Bandkontur sind die angegebenen Fehler in Tab. 7.2 teilweise subjektive Erfahrungswerte.

Zum Teil wurden die Parameter per Hand optimiert, da einige Fits mit keiner Qualitätsfunktion in ein globales Minimum liefen. Ein objektiver Vergleich der unterschiedlichen Parametersätze ist damit nicht möglich. Die jeweiligen Fehlerangaben sind Erfahrungswerte, die Parametervariationen wiedergeben, mit denen vergleichbar gute Übereinstimmungen von Messung und Simulation erreicht werden können. Die Bandkontur des 1–0 Übergangs wurde im Vergleich zum 0–0 Übergang nicht vergleichbar zufriedenstellend simuliert, deshalb ist bei den Parametersätzen *III* und *IV* auf eine Fehlerangabe verzichtet worden. Allgemein gilt genauso wie bei den Bandkonturanalysen von Pentacen, daß die Absolutwerte von A, B, C stärker fehlerbehaftet sind als $\Delta A, \Delta B, \Delta C$. Außerdem geben die Unterschiede der Parametersätze *I* und *II* eine Einschätzung über die Genauigkeit der Ergebnisse wieder. Der Unterschied der Parametersätze *I* und *II* ist die fixierte Planarität von *II* im Grundzustand, ohne daß sich daraus ein qualitativ anderes Spektrum als mit freigegebener Planaritätsverletzung ergab. Daher ist eine signifikante Aussage über den inertial defect nicht möglich. Trotzdem wird bemerkt, daß alle inertial defects im Grund- und angeregten Zustand positiv sind und zum Teil erheblich große Werte bis zu $+286 \text{ amu}\text{\AA}^2$ annehmen. Diese positiven Werte würden, wie beim Pentacen, für einen Vibrationsanteil am inertial defect sprechen [Kro75].

7.3.3 Diskussion

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der durchgeführten Terrylen-Experimente im Düsenstrahl diskutiert und im Zusammenhang mit theoretischen Arbeiten, Festkörper-Experimenten und Düsenstrahl-Experimenten an Perylen behandelt.

Bewertung der GAUSSIAN98-Rechnungen: Werden die Molekülparameter des 0–0 Übergangs, die aus der Bandkonturanalyse bestimmt worden sind, mit denen aus der *ab initio*-Rechnung verglichen, so zeigt sich, daß die Gleichgewichtskonfiguration sehr gut vorhergesagt worden ist.

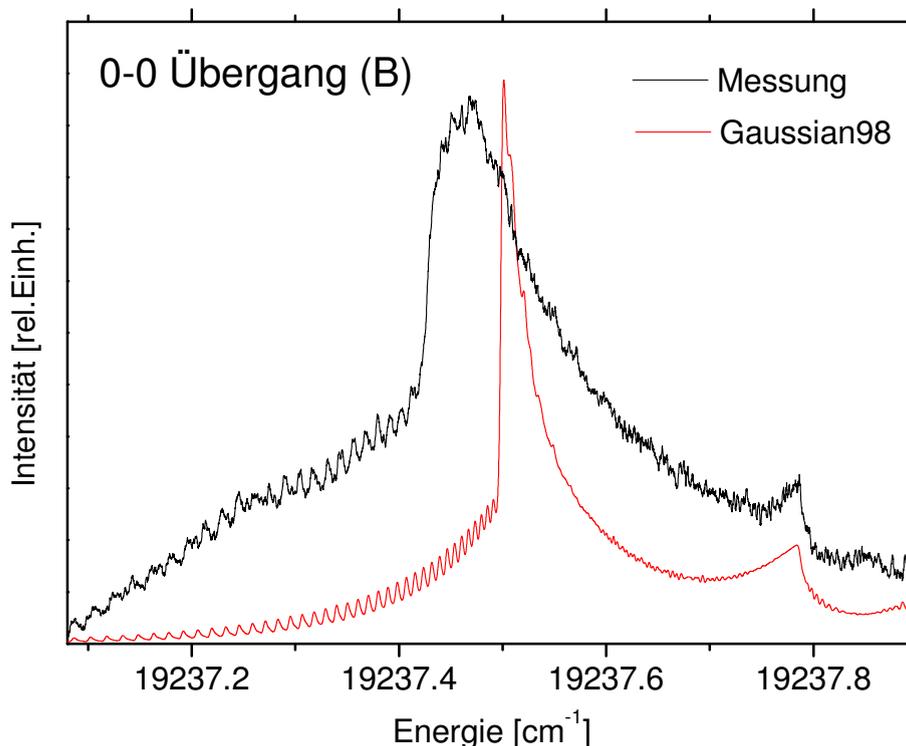


Abb. 7.15: Messung (schwarz) und GAUSSIAN98-Berechnung (rot) des 0–0 Übergangs von Terrylen.

Die Übereinstimmung der Absolutwerte von Parametersatz *II* aus Tab. 7.2 mit den GAUSSIAN98-Rechnungen aus Tab. 7.1 liegt für die Rotationskonstanten im Grundzustand im ‰-Bereich. Die *A* Konstante wird um 0.10%, die *B* Konstante um 0.12% und die *C* Konstante um 0.11% zu groß berechnet. Die Änderungen der Rotationskonstanten (ΔA , ΔB , ΔC) wurden hinsichtlich ihres Vorzeichens alle richtig vorhergesagt und auch die Größe der Änderungen war zufriedenstellend – ΔA war auf 43%, ΔB auf 2% und ΔC auf 23% genau. Diese guten Vorhersagen waren aufgrund der Schwierigkeiten, die GAUSSIAN98 mit Rechnungen in angeregten Zuständen hatte, nicht erwartet worden. Schwingungsfrequenzen konnten jedoch im angeregten Zustand nicht bestimmt werden.

In Abb. 7.15 ist die gemessene Bandkontur des 0–0 Übergangs (schwarz) zusammen mit einem Spektrum dargestellt, das mit den von GAUSSIAN98 berechneten Konstanten erzeugt wurde. Mit diesem Vergleich kann die Qualität der *ab initio*-Rechnung direkt mit dem gemessenen Spektrum veranschaulicht werden. Der Bandenursprung und die Rotationstemperatur wurden dabei aus Tab. 7.2 übernommen. Die Übereinstimmung von Messung und GAUSSIAN98-Rechnung ist zwar viel

schlechter als bei den Simulationen in Abb. 7.10, aber das GAUSSIAN98-Spektrum gibt die grobe Kontur korrekt wieder: Einen dominierenden Peak mit einer steileren linken Flanke, davor eine periodische Feinstruktur, schließlich noch ein zweiter größerer Peak mit einer steileren rechten Flanke. Im GAUSSIAN98-Spektrum ist der große Peak noch zu schmal, die Periode der kleineren Struktur links davon stimmt nicht, genauso wie der Abstand der beiden großen Peaks.

Werden nun die Ergebnisse der GAUSSIAN98-Rechnungen mit den konservativ abgeschätzten Fehlerbereichen aus Tab. 7.2 verglichen, so liegen die Absolutwerte der Rotationskonstanten nur knapp außerhalb der Fehlergrenzen von Parametersatz II. Die Übereinstimmung von Simulation und Messung ist aber in Abb. 7.10 wesentlich besser als beim Vergleich der *ab initio*-Rechnung mit der Messung in Abb. 7.15. Dadurch wird nochmals die These unterstützt, daß die Form der Bandkontur maßgeblich durch die ΔA , ΔB und ΔC bestimmt wird. Diese Werte liegen für die GAUSSIAN98-Konstanten außerhalb der Fehlergrenzen aus Tab. 7.2.

Mögliche Zuordnung der beobachteten Schwingungen Um die niedrig liegenden Schwingungen im Grund- und angeregten Zustand zuzuordnen, wird sowohl auf andere *ab initio*-Rechnungen, als auch auf Messungen in Festkörperumgebungen und auf Erkenntnisse mit dem verwandten Molekül Perylen zurückgegriffen, das bereits im Düsenstrahl gemessen worden ist.

In Perylen-Arbeiten von [Bou83, Fou85, Fil85], die im Düsenstrahl durchgeführt worden sind, wurde zum Teil ausführlich auf die niedrig liegenden floppy modes eingegangen.

Im Festkörper sind Schwingungen des Perylens diskutiert worden. In der Arbeit von Joblin et al. wurde auch auf die niedrig liegenden Schwingungen eingegangen [Job99]:

The gerade accordion mode can be described as the trans-out-of plane bending of the two naphthalene moieties on each side of a plane containing the central cycle of perylene . . . Indirect estimation in jet experiments led to the values of 20 and 13 cm^{-1} for this mode in the ground (S_0) and excited (S_1) states, respectively [Fou85].

Aus den direkten Produkten können mögliche Symmetrien einer geraden out-of-plane Schwingung b_g abgeleitet und bei einfacher Anregung für die drei gemessenen Übergänge diskutiert werden:

$$\begin{aligned}
\text{Auswahlregel: } & \langle el', \nu' | \otimes | el'', \nu'' \rangle \in \Gamma(T_a), \Gamma(T_b), \Gamma(T_c) \\
1-0 \text{ Übergang } & B_{3u} \times a_g \otimes A_g \times b_{2g} = B_{1u} = \Gamma(T_c) \\
0-0 \text{ Übergang } & B_{3u} \times a_g \otimes A_g \times a_g = B_{3u} = \Gamma(T_a) \\
0-1 \text{ Übergang } & B_{3u} \times b_{2g} \otimes A_g \times a_g = B_{1u} = \Gamma(T_c) \\
1-1 \text{ Übergang } & B_{3u} \times b_{2g} \otimes A_g \times b_{2g} = B_{3u} = \Gamma(T_a)
\end{aligned}$$

Wenn davon ausgegangen wird, daß die einfach angeregte Schwingung gesehen wird, dann müsste sich der Bandentyp ändern, weil $\Gamma(T_c)$ bedeutet, daß es ein c -Typ sein müsste. Würde statt einer b_{2g} eine b_{1g} als mögliche gerade accordion mode angenommen, dann würde sich ein b -Typ ergeben. Diese Bandkontur würde sich stark von einer typischen a -Typ Kontur unterscheiden, deshalb wird eine einfach angeregte b_{1g} -Schwingung ausgeschlossen. Eine b_{3g} -Schwingung wäre nicht erlaubt. Wenn diese Aussage korrekt ist: "The accordion mode is symmetry forbidden in the free molecule [Fil85]." Hätte die gerade accordion mode b_{3g} -Symmetrie und könnte nur doppelt angeregt beobachtet werden.

Als einfach angeregte Schwingung würde also nur eine b_{2g} -Schwingung in Frage kommen, weil die Kontur des sich daraus ergebenden c -Typs ähnlich ist zur Kontur eines a -Typs. In einigen Simulationen wurde deshalb versucht, die Struktur des 1–0 Übergangs mit einem c -Bandentyp zu fitten. Im Gegensatz zu den Fitversuchen mit dem a -Typ wurden damit deutlich schlechtere Ergebnisse erzielt. Trotzdem kann auch ein Wechsel des Bandtyps nicht ganz ausgeschlossen werden, weil die Struktur von Übergang A sowieso nicht zufriedenstellend gefittet werden konnte und zudem bei der Vielzahl möglicher freier Parameter eine Prozedur per Hand kaum ein globales Minimum findet.

Wird jeweils eine doppelt angeregte Schwingung beobachtet, ändert sich der Bandtyp nicht. Das wiederum bedeutet, daß die Grundfrequenz eine Energie von nur 7 cm^{-1} hat und über eine mögliche Symmetrie anhand von Auswahlregeln keine Aussage gemacht werden kann, weil zweifach angeregte Schwingungen immer a_g -Symmetrie haben. Da die Übergänge B und C eine sehr ähnliche Struktur haben, wird davon ausgegangen, daß zumindest die Schwingung im S_1 , wie auch beim Pentacen, doppelt angeregt ist. Würde im Grundzustand wie im angeregten Zustand eine b_{2g} Schwingung liegen, dann wäre genauso wie der 0–0 Übergang auch der vibronische

1–1 Übergang erlaubt, wobei in diesem Fall auch eine einfach angeregte Schwingung den Bandentyp nicht ändern würde ^a.

In Festkörper-Arbeiten wurden sowohl Fluoreszenz-Anregungsspektren als auch dispersive Fluoreszenzspektren von Terrylen diskutiert. Dabei wurden die Besonderheiten der Spektren unter anderem mit den Schwingungen von Terrylen in unterschiedlichen Umgebungen begründet. In den bulk-Spektren von Terrylen in *p*-Terphenyl werden zwei intensive Schwingungen im Grundzustand bei 272 und 286 cm⁻¹ beobachtet [Kum97]. Die Analyse der Schwingungen wurde unterstützt von semi-empirischen Kraftfeld (AM1) Rechnungen. Dabei wurde auch diskutiert, ob Terrylen überhaupt planar ist und zur Punktgruppe D_{2h} gehört oder als verdrehtes "helicoidally twisted" Molekül mit D₂ Symmetrie vorliegt. In Neon- und Argonmatrizen sind ähnliche Experimente durchgeführt worden. Die Besonderheiten der dispersiven Fluoreszenzspektren wurden ebenfalls mit möglichen Wechselwirkungen der unterschiedlichen Umgebungen mit den Schwingungen der Terrylen-Moleküle erklärt [Dep01].

Diskussion der ermittelten Rotationskonstanten: Mit den Ergebnissen aus Tab. 7.2 können von beiden gemessenen Übergängen die Geometrien von Terrylen im Grund- und angeregten Zustand diskutiert werden.

Beim 0–0 Übergang ändern sich die Gleichgewichtskonfigurationen in beiden Parametersätzen durch die elektronischer Anregung wie folgt: Die *A*-Konstante im angeregten Zustand wird um 1.40% kleiner. Damit wird das Trägheitsmoment um die *a*-Achse größer, das Molekül dehnt sich um die *a*-Achse aus. Die *B*-Konstante wird um 1.29% größer, also zieht sich das Molekül um die *b*-Achse zusammen. Die *C*-Konstante vergrößert sich um 0.71%, damit werden auch die Atomabstände um die *c*-Rotationsachse verkleinert.

Beim 1–0 Übergang wird Parametersatz *IV* wegen der besseren Übereinstimmung mit der Messung als Diskussionsgrundlage gewählt: Im angeregten Zustand wurden die Rotationskonstanten auf die Konstanten des 0–0 Übergangs fixiert, so daß die unterschiedlichen Geometrien nur im Grundzustand diskutiert werden. Die *A*-Konstante ist im Grundzustand beim 1–0 Übergang um 0.46% kleiner als beim 0–0 Übergang. Die *B*-Konstante ist um 1.43% größer und die *C*-Konstante um 3.27% kleiner als beim 0–0 Übergang.

Ähnlich wie beim Pentacen können diese Konfigurationsangaben dazu beitragen, mögliche Schwingungen zu diskutieren. Beim Terrylen könnte z.B. ähnlich wie beim

^adasselbe gilt natürlich auch für b_{1g} und b_{3g} weil die direkten Produkte gleicher Schwingungen von ν' und ν'' die total symmetrische Darstellung A_g ergeben

Perylen eine gerade accordion mode mit b_g -Symmetrie die sehr niedrig liegende floppy mode bilden [Job99]. Ob die Änderungen der Rotationskonstanten zu dieser Schwingmode passen könnten, kann folgendermaßen geklärt werden: Wird von einer out-of-plane Schwingung ausgegangen, dann muss das Trägheitsmoment um die a -Achse größer werden. Beim 1–0 Übergang ist das im Vergleich zum schwingungslosen 0–0 Übergang auch der Fall. Damit würden beim Terrylen im Gegensatz zum Pentacen die Ergebnisse der Bandkonturanalyse die Hypothesen über mögliche Schwingungsmoden unterstützen.

Diskussion elektronischer Zustände von Terrylen: Stört eventuell ein dunkler Zustand den elektronischen $A^1B_{3u} \leftarrow X^1A_g$ Übergang?

In einem theoretischen Paper von Karabunarliev et al. wurden systematisch die elektronischen Zustände der Peri-Naphthaline von Perylen $C_{20}H_{12}$ bis Pentarylen $C_{50}H_{24}$ behandelt [Kar98]. Dabei wurde mit steigender Molekülgröße vorhergesagt, daß im elektronisch angeregten Zustand ein nicht strahlender $2A_g$ -Zustand eine ähnliche Energie haben sollte wie der optisch erlaubte $1B_{3u}$ -Zustand. Bei Terrylen sollte nach deren Rechnungen dieser dunkle Zustand knapp oberhalb des strahlenden $1B_{3u}$ -Zustands liegen:

According to Kashas rule [Kas50] fluorescence occurs from the lowest excited singlet S_1 . For perylene this is definitely the dipole-allowed $1B_{3u}$ and fluorescence is strong. Fluorescence quantum yield decreases from 94% to 70% for substituted terrylene and drops further to a surprisingly low 5% in quaterylene. Accordingly, we predict almost degenerate S_1 and S_2 states of even and odd parity in terrylene, and a $2A_g$ exciton definitely lower in energy than the dipole-allowed $1B_{3u}$ state in quaterylene. Hence, the most probable mechanism of fluorescence quenching is an internal $2A_g \leftarrow 1B_{3u}$ adiabatic conversion, followed by a radiationless relaxation to the ground state. In pentarylene no measurable fluorescence is observed.

Diese dark states sind experimentell in der Arbeit von Kummer et al. beobachtet und diskutiert worden [Kum94]. Sie haben bei Raumtemperatur mit Hilfe der Fluoreszenz-Mikroskopie und Spektroskopie einzelner Terrylen-Moleküle, eingebettet in p -Terphenyl, die photophysikalischen Parameter bestimmt. Durch die Beobachtung dunkler Zustände haben sie ISC-Raten ($k \approx 4 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$) und gesättigte Fluoreszenzraten ($k \approx 4 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$) bei Raumtemperatur ermittelt. Auch bei Perylen wurde in den frühen Arbeiten im Jet bereits über "dark states" [Bou83] und "intramolecular vibrational redistribution"(IVR) spekuliert [Fou85].

Für die vorliegende Arbeit bieten dunkle Zustände, die in der Nähe des strahlenden Zustand liegen, bei zwei Fragen mögliche Erklärungsansätze: Zum einen könnte möglicherweise die komplizierte Struktur des Übergangs A, der energetisch etwas unter dem Übergang B liegt, durch einen in der Nähe liegenden dark state verursacht werden. Zum anderen könnte auch die unerwartet geringe Fluoreszenzintensität, die bisher mit einem niedrigen Molekülausstoß erklärt wurde, auf eine Störung durch einen dunklen Zustand erklärt werden.

7.4 Zusammenfassung

Erstmalig ist freies und kaltes Terrylen im Düsenstrahl gemessen worden. Mit laser-induzierter Fluoreszenz konnten genaue Übergangsenergien für den schwingungslosen $S_1 \leftarrow S_0$ Übergang und für zwei weitere vibronische Übergänge bestimmt werden. Der gemessene Übergang mit der niedrigsten Energie wurde einer Anregung aus einer heißen Bande im Grundzustand zugeordnet. Eine Schwingung mit derselben Energie von nur 14 cm^{-1} ist auch im elektronisch angeregten Zustand beobachtet worden.

Die Struktur von Terrylen im Grund- und elektronisch angeregten Zustand wurde mit Hilfe einer Bandkonturanalyse der hochaufgelösten rovibronischen Spektren bestimmt. Sowohl im Grund- als auch im elektronisch angeregten Zustand waren die Geometrievorhersagen aus den *ab initio*-Rechnungen erstaunlich präzise. Die Lage des Übergangsdipolmoments und damit auch die postulierte Symmetrie des ersten elektronisch angeregten Zustands A^1B_{3u} konnte im Experiment bestätigt werden.

Ausblick

Stünde noch weiteres Terrylen zur Verfügung, würden folgende kurzfristige Maßnahmen zu einer struktureicheren Bandkontur führen, mit der noch präzisere Auswertungen möglich wären: Durch eine höhere Kollimation würde die Rest-Dopplerbreite relativ einfach auf einen Wert unterhalb der natürlichen Linienbreite von 50 MHz reduziert. Außerdem wurde bisher die thermische Stabilität von Terrylen nicht ausgereizt. Bei einer Erhöhung der Ofentemperatur würde sich der Dampfdruck und damit auch die Signalintensität vergrößern. Bei gleichzeitiger Reduzierung der Laserintensität unterhalb der Sättigungsgrenze wird ein ebenso struktureiches Spektrum wie in der Simulation aus Abb. 7.13 erwartet. Längerfristig wäre eine Verbesserung der Kühlung im Jet sinnvoll. Üblicherweise sind mit gepulsten Düsen wesentlich

kleinere Rotationstemperaturen als 25 K möglich, so daß von einem Einsatz dieser Düsen eine erhebliche Ausdünnung der Spektren erwartet wird.

Gelängen beim Terrylen auch OODR-Experimente, die in dieser Arbeit durch eine Bandkonturanalyse und die experimentell abgeschätzte Sättigungsleistung vorbereitet worden sind, würden bei dieser Molekülgröße die Vorteile eines OODR-Experiments zu deutlich präziseren Ergebnissen führen. Zusätzlich zu den hochauflösenden Spektren sollten von Terrylen auch Schwingungsspektren im Grund- und elektronisch angeregten Zustand gemessen werden, die mit den zahlreichen Daten aus Festkörpern verglichen werden können. Mit Terrylen ist es grundsätzlich auch möglich, hochauflösende Stark-Effekt-Experimente im Düsenstrahl durchzuführen. Die niedrig liegenden floppy modes lassen mindestens ähnlich große Polarisierbarkeiten erwarten wie beim Pentacen. Insbesondere bei den Stark-Effekt-Experimenten wäre es in Kombination mit einem OODR-Experiment sehr hilfreich, einzelstehende Linien zu beobachten.

Kapitel 8

Die PAH-DIB Hypothese

Seit mehr als 60 Jahren werden in den Sichtlinien von Sternen diffuse interstellare Banden (DIB) beobachtet. Die Träger der DIBs zu finden, ist von großem Interesse, weil damit das Verständnis der Materieentwicklung im Interstellaren Raum (ISM) erweitert wird. Trotz intensiver Bemühungen ist eine Identifizierung der Moleküle, die die DIBs verursachen, bisher nur in wenigen Fällen für meist kleinere Moleküle gelungen. Die Molekülklasse der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAH) und insbesondere deren Kationen werden immer wieder im Zusammenhang mit den DIBs diskutiert. Kohlenstoff und Wasserstoff sind Elemente, die im ISM in ausreichenden Mengen vorhanden sind und mit denen auch größere Molekül-Strukturen gebildet werden können, die für die bisher nicht identifizierten DIBs verantwortlich sein könnten. Stabilitätsrechnungen von größeren PAHs zeigen, daß unter der UV-Bestrahlung im ISM größere PAHs und deren Kationen nicht zerstört werden [All96]. Es gibt auch Beobachtungen und Spekulationen über Fullerene, Aminosäuren und Vitamine als Träger von DIBs, die die PAH-DIB Hypothese in einen Kontext über die Entstehung des Lebens bringen.

Für eine experimentelle Identifizierung der DIBs im Labor ist es notwendig, daß die Molekülkandidaten in einer Umgebung gemessen werden, die ähnlich zu den Verhältnissen im ISM ist – nämlich kalt und isoliert. Die Bedingungen im kalten Überschalldüsenstrahl kommen diesen Verhältnissen sehr nahe.

Eine weitere Methode, die zumindest eine kalte Umgebung bietet, ist die Matrix-Isolations-Spektroskopie (MIS) bei der die Moleküle in Edelgasmatrizen eingefroren werden. Mit der MIS-Methode können geringste Mengen der oftmals nicht kommerziell erhältlichen Moleküle und deren Kationen untersucht werden, siehe z.B. [Ehr00]. Ein Nachteil der MIS-Methode ist der nicht vollständig berechenbare Einfluss der Edelgas-Umgebung (siehe auch Kap. 7.1.1), so daß eine Übertragung der Laborer-

gebnisse auf die DIB-Daten unsicherer ist als bei Düsenstrahl-Experimenten. Außer im Jet können sehr gute ISM-Bedingungen auch in kalten Ionen-Fallen erzielt werden. In [Oom03] sind die Messmethoden MIS und MPD (infrared multiple-photon dissociation of trapped ions) an PAH-Kationen mit DIB-Relevanz bereits verglichen worden.

In astronomischen Beobachtungen werden die DIBs mit immer höherer Auflösung und Empfindlichkeit untersucht. Es gibt eine Vielzahl an DIB-Sammlungen, die zum Teil auch die Original-Sternspektren und synthetische DIB-Spektren enthalten [Jen94, Her95, Ehr00]. Die Zahl der unbekanntenen Absorptionslinien, die den DIBs zugesprochen werden, wächst beständig. Zum Teil werden auch die Linienprofile der DIBs ausgewertet, siehe z.B. [Tua00, Pee02]. Mit einer statistischen Analyse wurden drei Klassen von DIBs unterschieden. Am häufigsten treten DIBs mit Breiten zwischen 0.6 und 1.4 Å auf, aber es gibt auch DIBs mit Breiten größer als 3.2 Å.

Oftmals bestimmt die einhüllende Rotationsstruktur die Profile der DIBs. Die Molekülkandidaten der PAH-Hypothese würden mit ihren Linienprofilen und spektralen Breiten in die am häufigsten vorkommende Klasse fallen. Um die Linienprofile unter ISM-Bedingungen simulieren zu können, werden aus den Laborexperimenten die Ergebnisse der hochauflösenden Jet-Experimente benötigt.

8.1 Pentacen und Terrylen als Kandidaten

Pentacen und Terrylen gehören zu den PAHs, über die im Zusammenhang mit DIBs nachgedacht werden sollte und deren $S_1 \leftarrow S_0$ Übergänge bereits für das neutrale Molekül im sichtbaren Bereich liegen. Von Pentacen sind der $S_1 \leftarrow S_0$ Übergang im Düsenstrahl und Vibrationsspektren im Grund- und angeregten Zustand schon lange bekannt [Ami80, Gri82]. Auch von Pentacen-Kationen existieren Absorptionmessungen, allerdings nicht im Jet, sondern in einer kalten Neonmatrix [Sal99]. Von freiem Terrylen in der Gasphase existieren bisher keine Absorptionsspektren, aber in kalten Festkörpern sind zahlreiche Experimente durchgeführt worden, z.B. [Kum97, Dep01], bei denen die elektronischen und Vibrationsspektren ausgewertet wurden. Perylen ist im Gegensatz zu Terrylen in ausreichenden Mengen kommerziell erhältlich. Neben diversen Jet- und Matrix-Experimenten ist mit Perylen ein Experiment gelungen, bei dem die Bandkontur der Kationen im Düsenstrahl mit Bezug auf DIBs gemessen und ausgewertet wurde [Mou97]. Neben dem elektronischen Spektrum sind auch IR-Spektren für die Aufklärung der DIBs wichtig. Insbesondere die charakteristischen floppy modes, die auch in der vorliegenden Arbeit ausführlich studiert wurden, eignen sich für die Identifizierung der Moleküle. Von Coronen

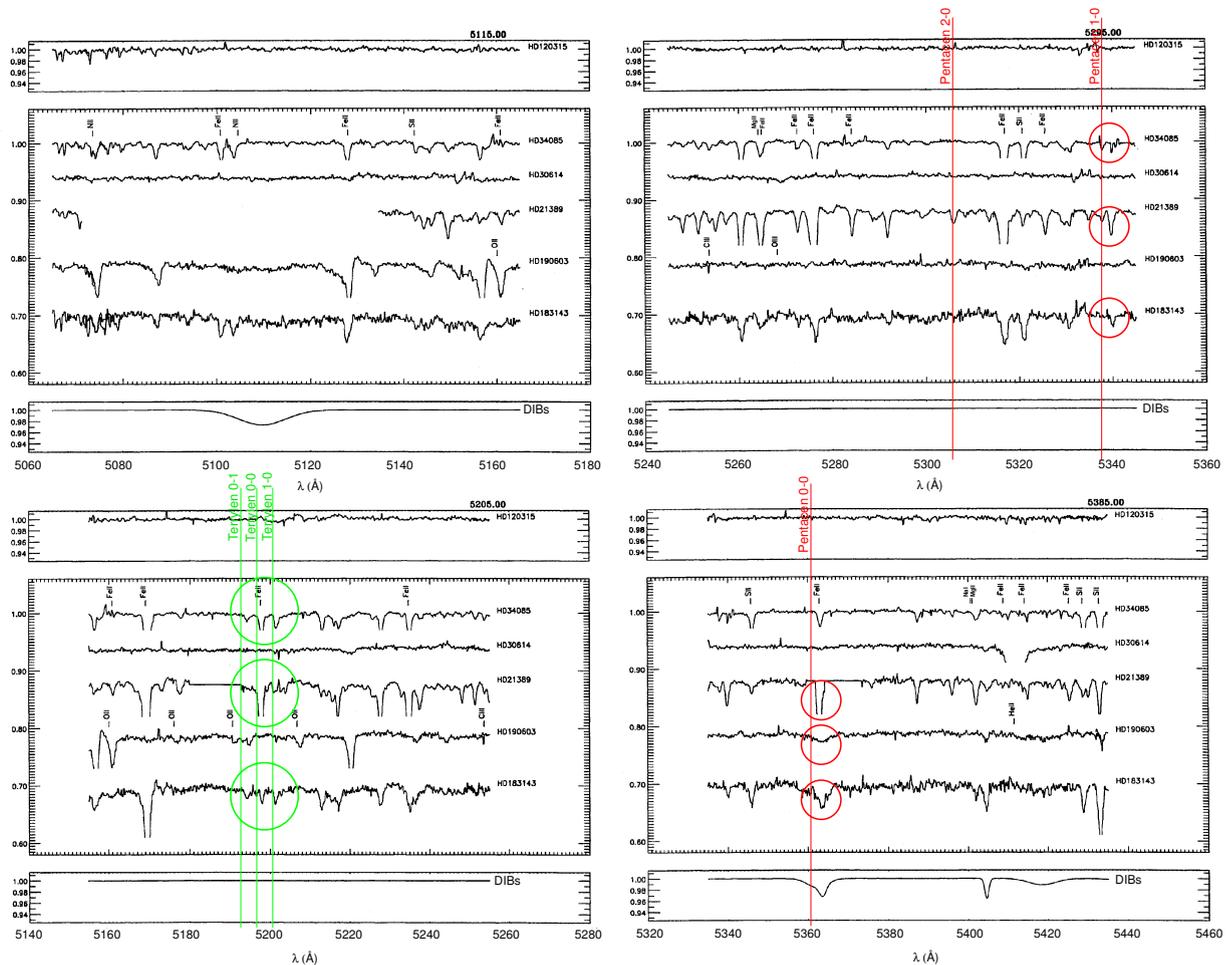


Abb. 8.1: Absorptionsspektren in den Sichtlinien verschiedener Sterne aus [Jen94]. Eingezeichnet sind auch die Positionen der drei gemessenen vibronischen Übergänge von Terrylen (grün) und Pentacen (rot).

($C_{24}H_{12}$) wurden z.B. die floppy modes und deren einhüllende Rotationskontur im elektronischen Grundzustand diskutiert [Job02]. Dabei sind von Joblin et al. die Änderungen der Rotationskonstanten eingearbeitet worden, die bei Anregung einer niedrig liegenden floppy mode entstehen. Auch die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit sind berücksichtigt worden, weil die präzisen Rotationskonstanten für die floppy modes von Pentacen auf größere PAHs wie das Coronen übertragen worden sind. Ob neutrale Pentacen- oder Terrylen-Moleküle als Träger der DIBs in Frage kommen, soll im Vergleich mit Sternspektren veranschaulicht werden, in deren Sichtlinien auch DIBs beobachtet werden. Dazu sind in Abb. 8.1 die drei vibronischen Übergänge von Terrylen (grün) und Pentacen (rot) in die Spektren der fünf Sterne HD34085,

HD30614, HD21389, HD190603 und HD183143 aus [Jen94] eingezeichnet. HD120315 ist ein Referenzstern. Die spektrale Auflösung der abgebildeten Sternspektren betrug etwa 0.3 \AA .

Die unterste Spur in Abb. 8.1 zeigt, ob es sich bei einer Absorptionlinie, die nicht identifiziert ist und die bei mehreren Sternspektren beobachtet worden ist, um eine diffuse interstellare Bande handelt oder nicht (Stand 1994). Beim Terrylen befinden sich im spektralen Bereich der gemessenen Übergänge keine anerkannten DIBs. Jedoch liegen bei den Sternen HD34085 und HD183143 jeweils drei Absorptionslinien mit äquidistanten Abständen in der näheren Umgebung der gemessenen Übergänge, von denen mindestens zwei keine Eisenlinien (FeII) sind. Beim Pentacen liegt der 0–0 Übergang bei 5361 \AA nur etwa 3 \AA neben einem DIB.

Die Sternspektren werden standardmäßig mit den aufgenommenen Atomlinien kalibriert. Damit können bei terrestischen Teleskopaufnahmen störende äußere Effekte, wie z.B. die Erddrehung, korrigiert werden. Allerdings werden bei den Sternspektren keine Vakuumwellenlängen angegeben, sondern traditionell die Wellenlängen in Luft. Der Brechungsindex von Luft ist 1.000277 (aus [Wea74]). Die gemessenen Übergangsenergien von Pentacen und Terrylen sind umgerechnet in Tab. 8.1 dargestellt. Die Linien sind in Luft um ungefähr 1.5 \AA ins Blaue korrigiert worden.

Übergang	Pentacen	Terrylen
1–0		5200.53
0–0	5360.74	5196.67
0–1	5337.67	5193.10
0–2	5305.44	

Tab. 8.1: Absorptionswellenlängen in Luft; Angaben in \AA .

Mit den Ergebnissen der Bandkonturanalysen von Pentacen und Terrylen ist es zudem möglich, die Profile der DIBs zu diskutieren. Dies wird exemplarisch in Abb. 8.2 für den 0–0 Übergang von Pentacen gezeigt, der als einziger in der Nähe eines DIBs liegt. Mit dem Programm ARS kann das einhüllende Rotationsprofil für unterschiedliche Temperaturen berechnet werden. Dazu werden präzise Rotationskonstanten für den Grund- und elektronisch angeregten Zustand benötigt, wie sie in Tab. 7.2 für Terrylen und in Tab. 5.1 für Pentacen zu finden sind. Außerdem wird noch die spektrale Auflösung von Teleskopmessungen berücksichtigt, die bei modernen Spektrometern zwischen 0.13 [Bar96] und 1 \AA liegt.

Für drei Rotationstemperaturen 5 , 50 und 100 K , die unterschiedliche Umgebungen im ISM wiedergeben, werden in den drei oberen Spektren von Abb. 8.2 die simulierten Bandkonturen von Pentacen gezeigt. Als synthetische Linienbreite eines rovibronischen Übergangs wurde eine Breite von 300 MHz ($\cong 0.003 \text{ \AA}$) gewählt,

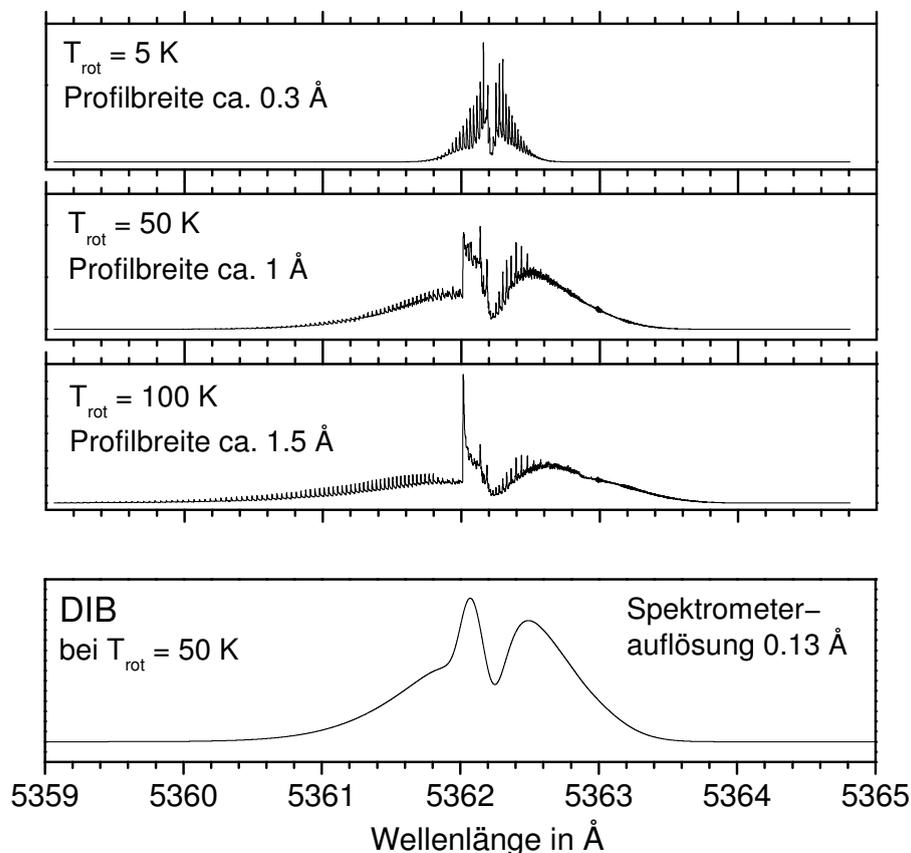


Abb. 8.2: Simulierte $A^1B_{2u} \leftarrow X^1A_g$ Spektren von Pentacen bei $T_{rot} = 5, 50$ und 100 K mit zugehörigen Profilbreiten der einhüllenden Bandkonturen.

Untere Spur: DIB in 50 K kalter Umgebung, die ein Astronom mit einer spektralen Teleskopauflösung von 0.13 Å beobachten würde.

die in der Größenordnung der zu erwartenden Doppler-Breite liegt. Die zugehörigen Profilbreiten der einhüllenden Rotationsstruktur von $0.3, 1$ und 1.5 Å sind ebenfalls angegeben. Um die simulierten Spektren mit den DIBs in Abb. 8.1 zu vergleichen, wird noch die spektrale Auflösung des Teleskops berücksichtigt. Dazu ist in der unteren Spur von Abb. 8.2 ein synthetisches Spektrum des $0-0$ Übergangs von Pentacen gezeigt, wie es ein astronomischer Beobachter mit einer Auflösung von 0.13 Å in einer 50 K heißen Umgebung sehen würde. Obwohl zahlreiche anerkannte DIBs gerade eine passende Breite von etwa 1 Å haben, ist die DIB beim $0-0$ Übergang von Pentacen deutlich breiter als 1.5 Å .

Zusammenfassung

In diesem Kapitel ist demonstriert worden, für welche interessanten Fragestellungen aus der Astrophysik die hochauflösenden Düsenstrahlexperimente an Pentacen und Terrylen angewendet werden können. Ausreichend viele Übereinstimmungen mit anerkannten DIBs konnten weder für neutrales Pentacen noch für Terrylen erzielt werden, so daß die PAH-Hypothese durch die Erkenntnisse dieser Arbeit nicht zusätzlich unterstützt werden kann. Insbesondere Terrylen, das bereits eine zweidimensionale Anordnung seiner Benzolringe zeigt und sehr stabil ist, wird in zukünftigen Diskussionen sicherlich noch mehrfach im Zusammenhang mit der PAH-Hypothese diskutiert werden. Zumindest dafür werden die Daten dieser Arbeit wichtig sein.

Kapitel 9

Schlussbemerkung und Ausblick

In dieser Arbeit sind Experimente zur Strukturbestimmung von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen mit Hilfe hochauflösender Laserspektroskopie durchgeführt worden. In Anregungsspektren wurde die Absorption von Molekülen über die abgestrahlte Fluoreszenz nachgewiesen. Dazu sind isolierte Moleküle mit hoher spektraler Auflösung und geringer Rest-Dopplerbreite in einem kalten Überschallstrahl untersucht worden. Aus den Auswertungen der rovibronischen Übergänge wurden eine Reihe wertvoller Informationen gewonnen, wie z.B. die Konfigurationen der Moleküle im Grund- und elektronisch angeregten Zustand. In Stark-Effekt Experimenten sind außerdem statische Polarisierbarkeiten in verschiedenen vibronischen Zuständen bestimmt worden. Mit den optisch-optischen Doppelresonanz (OODR)-Experimenten wurde ein Weg aufgezeigt, wie Einzellinien auch bei größeren Molekülen beobachtet und ausgewertet werden können. Die zunehmenden Trägheitsmomente größerer Moleküle genauso wie Verschiebungen und Aufspaltungen im Stark-Feld erhöhen die Zustandsdichte soweit, daß die Linien mit konventioneller LIF-Technik nicht mehr getrennt beobachtet werden können. In der vorliegenden Arbeit wurde die OODR-Technik im Hinblick auf die Untersuchung großer Moleküle erprobt und in einem OODR-Stark-Experiment wurde das Potential dieser Kombination demonstriert. Im Rahmen dieser Arbeit wurden auch eigene *ab initio*-Rechnungen mit GAUSSIAN98 durchgeführt und mit experimentellen Ergebnissen verglichen. Dabei wurden gute Vorhersagen für die Gleichgewichtskonfigurationen im Grundzustand geliefert. Für eine verbesserte theoretische Modellentwicklung, insbesondere der angeregten Zustände, werden jedoch weiterhin systematische Daten aus experimentellen Ergebnissen benötigt. Dazu liefert diese Arbeit für Pentacen und Terrylen, die beide auf dem Gebiet der hochauflösenden Experimente zu den größten untersuchten PAHs gehören, wertvolle Informationen.

Wichtige Einzelergebnisse waren:

- Erstmalig sind mit hoher Auflösung die niedrig liegenden Schwingungen von Pentacen im elektronisch angeregten Zustand gemessen, und mit einer Bandkonturanalyse sind die Strukturänderungen charakterisiert worden.
- Durch Stark-Effekt Experimente an diesen Übergängen wurde die Hypothese experimentell bestätigt, daß die außergewöhnliche Größe der Polarisierbarkeitsänderung von Pentacen nicht nur durch den elektronischen Anteil bestimmt, sondern durch einen großen Vibrationsanteil verursacht wird.
- Erstmals ist es gelungen, OODR an einem so großem Molekül wie Pentacen durchzuführen. Die beobachteten Einzellinien wurden ausgewertet und führten zu präziseren Rotationskonstanten.
- Als eine mögliche Anwendung wurde demonstriert, wie sich die OODR-Methode mit der Stark-Spektroskopie kombinieren lässt. Aus den Verschiebungen von Einzellinien im elektrischen Feld konnten verbesserte Polarisierbarkeitsänderungen bestimmt werden.
- Erstmalig ist freies und kaltes Terrylen im Düsenstrahl untersucht worden. Die Übergangsenergien von drei dicht beieinander liegenden vibronischen Übergängen sowie die Struktur von Terrylen im Grund- und elektronisch angeregten Zustand wurden mit Hilfe einer Bandkonturanalyse bestimmt.

In dieser Arbeit ist außerdem demonstriert worden, welche möglichen Anwendungen sich für die gewonnenen Molekülparameter von größeren PAHs ergeben. Die Ergebnisse der Düsenstrahlexperimente sind dafür auf astronomische Fragestellungen übertragen worden. In Zusammenhang mit der PAH-DIB Hypothese wurden die präzisen Molekülparameter von Pentacen und Terrylen, die beide in der Literatur als mögliche Träger der diffusen interstellaren Banden gehandelt werden, mit Absorptionsspektren verglichen, die mit Teleskopen in den Sichtlinien von Sternen beobachtet wurden.

Ausblick

Um die Struktur von Biomolekülen zu untersuchen, ist die hochauflösende Laserspektroskopie ein starkes Werkzeug. Die Vorteile einer Doppelresonanz-Technik sind in der vorliegenden Arbeit demonstriert worden. Ein strategisches Ziel dieser Weiterentwicklung ist die Untersuchung von Biomolekülen. Dafür ist die Adaption von zwei zusätzlichen Techniken notwendig, die die Moleküle in die Gasphase überführen und die Nachweisempfindlichkeit steigern. Damit wird ermöglicht, daß auch mit sehr geringen Mengen der empfindlichen Biomoleküle hochauflösende Spektren im Düsenstrahl aufgenommen werden können:

- Laserdesorption

Die biologisch relevanten Moleküle werden mit zunehmender Größe thermisch instabiler. Sie können nicht mehr als intakte Moleküle in die Gasphase überführt werden, indem sie in einem Ofen thermisch verdampft werden. Einen möglichen Ausweg bietet die Laserdesorption. Dabei wird ein intensiver Puls laser auf eine feste Molekül-Probe im Vakuum fokussiert. Im Vergleich zum thermischen Verdampfen ist dieser explosionsartige Desorptions-Prozess sehr schnell. Intakte neutrale Moleküle werden dabei desorbiert, die neben Ionen und Fragmenten aus dem Festkörper austreten. Die z.T. hochangeregten Moleküle werden in einen Düsenstrahl überführt und abgekühlt.

- Ionen-/Photoelektronen-Nachweis

Der Nachweis mittels Fluoreszenz ist nicht empfindlich genug, um Absorptionsspektren von kleinsten Molekülmengen aufnehmen zu können. Der Verlust durch die optischen Kantenfilter, den Raumwinkel und die Quanteneffizienz des Detektors ist zu groß und kann auch nicht beliebig verkleinert werden. Sehr viel effektiver ist ein Ionen-/Photoelektronen-Nachweis. Die resonanzverstärkte Multiphotonen-Ionisation (REMPI) ist eine etablierte Spektroskopie-Technik, mit der nahezu einzelne Ereignisse nachgewiesen werden können.

Beide Techniken sind schon erfolgreich kombiniert und an Aminosäurekomplexen angewendet worden [Plü02, Hün03]. In diesen Experimenten konnten mit IR-UV und UV-UV Doppelresonanz-Methoden verschiedene Konformitäten unterschieden werden, deren Schwingungsspektren mit gepulsten Lasern gemessen worden sind.

Anhang A

A.1 GAUSSIAN98-Rechnungen von Pentacen

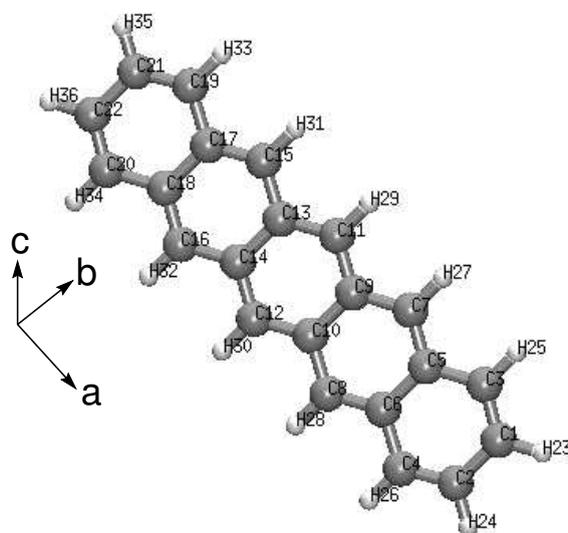


Abb. A.1: Zuordnung der Atompositionen aus Tab. A.1

Tab. A.1: Mit GAUSSIAN98 berechnete Amplituden entlang der Koordinaten a, b, c der Schwingungsmoden b_{3u} , a_u , b_{2g} und b_{2u} von Pentacen im angeregten Zustand (A^1B_{2u}).

Atom	b_{3u}			a_u			b_{2g}			b_{2u}		
	a	b	c	a	b	c	a	b	c	a	b	c
1	0.00	0.00	0.22	0.00	0.00	0.10	0.00	0.00	-0.18	-0.04	0.19	0.00
2	0.00	0.00	0.22	0.00	0.00	-0.10	0.00	0.00	-0.18	0.04	0.19	0.00
3	0.00	0.00	0.11	0.00	0.00	0.19	0.00	0.00	0.01	-0.09	0.10	0.00
4	0.00	0.00	0.11	0.00	0.00	-0.19	0.00	0.00	0.01	0.09	0.10	0.00
5	0.00	0.00	-0.01	0.00	0.00	0.08	0.00	0.00	0.15	-0.03	0.00	0.00
6	0.00	0.00	-0.01	0.00	0.00	-0.08	0.00	0.00	0.15	0.03	0.00	0.00
7	0.00	0.00	-0.10	0.00	0.00	0.12	0.00	0.00	0.19	-0.06	-0.08	0.00
8	0.00	0.00	-0.10	0.00	0.00	-0.12	0.00	0.00	0.19	0.06	-0.08	0.00
9	0.00	0.00	-0.16	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.12	-0.01	-0.15	0.00
10	0.00	0.00	-0.16	0.00	0.00	-0.03	0.00	0.00	0.12	0.01	-0.15	0.00
11	0.00	0.00	-0.18	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.15	0.00
12	0.00	0.00	-0.18	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.15	0.00
13	0.00	0.00	-0.16	0.00	0.00	-0.03	0.00	0.00	-0.12	0.01	-0.15	0.00
14	0.00	0.00	-0.16	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	-0.12	-0.01	-0.15	0.00
15	0.00	0.00	-0.10	0.00	0.00	-0.12	0.00	0.00	-0.19	0.06	-0.08	0.00
16	0.00	0.00	-0.10	0.00	0.00	0.12	0.00	0.00	-0.19	-0.06	-0.08	0.00
17	0.00	0.00	-0.01	0.00	0.00	-0.08	0.00	0.00	-0.15	0.03	0.00	0.00
18	0.00	0.00	-0.01	0.00	0.00	0.08	0.00	0.00	-0.15	-0.03	0.00	0.00
19	0.00	0.00	0.11	0.00	0.00	-0.19	0.00	0.00	-0.01	0.09	0.10	0.00
20	0.00	0.00	0.11	0.00	0.00	0.19	0.00	0.00	-0.01	-0.09	0.10	0.00
21	0.00	0.00	0.22	0.00	0.00	-0.10	0.00	0.00	0.18	0.04	0.19	0.00
22	0.00	0.00	0.22	0.00	0.00	0.10	0.00	0.00	0.18	-0.04	0.19	0.00
23	0.00	0.00	0.32	0.00	0.00	0.18	0.00	0.00	-0.32	-0.08	0.25	0.00
24	0.00	0.00	0.32	0.00	0.00	-0.18	0.00	0.00	-0.32	0.08	0.25	0.00
25	0.00	0.00	0.11	0.00	0.00	0.33	0.00	0.00	0.01	-0.19	0.10	0.00
26	0.00	0.00	0.11	0.00	0.00	-0.33	0.00	0.00	0.01	0.19	0.10	0.00
27	0.00	0.00	-0.10	0.00	0.00	0.20	0.00	0.00	0.20	-0.13	-0.08	0.00
28	0.00	0.00	-0.10	0.00	0.00	-0.20	0.00	0.00	0.20	0.13	-0.08	0.00
29	0.00	0.00	-0.18	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.15	0.00
30	0.00	0.00	-0.18	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.15	0.00
31	0.00	0.00	-0.10	0.00	0.00	-0.20	0.00	0.00	-0.20	0.13	-0.08	0.00
32	0.00	0.00	-0.10	0.00	0.00	0.20	0.00	0.00	-0.20	-0.13	-0.08	0.00
33	0.00	0.00	0.11	0.00	0.00	-0.33	0.00	0.00	-0.01	0.19	0.10	0.00
34	0.00	0.00	0.11	0.00	0.00	0.33	0.00	0.00	-0.01	-0.19	0.10	0.00
35	0.00	0.00	0.32	0.00	0.00	-0.18	0.00	0.00	0.32	0.08	0.25	0.00
36	0.00	0.00	0.32	0.00	0.00	0.18	0.00	0.00	0.32	-0.08	0.25	0.00

A.2 OODR-Linien

Tab. A.2: Identifizierte OODR-Linien an 40 Positionen aus Abb. 6.8.

1	${}^p\text{P}(31)_{2,30}$	23	${}^p\text{P}(10)_{2,8}$
2	${}^p\text{P}(30)_{2,29}$		${}^p\text{P}(12)_{2,11}$
3	${}^p\text{P}(29)_{2,28}$	24	${}^p\text{Q}(28)_{2,27}$
4	${}^p\text{P}(28)_{2,27}$		${}^p\text{P}(11)_{2,10}$
5	${}^p\text{P}(27)_{2,26}$	25	${}^p\text{Q}(27)_{2,26}$
	${}^p\text{P}(26)_{2,25}$	26	${}^p\text{P}(26)_{2,25}$
6	${}^p\text{P}(35)_{1,35}$		${}^p\text{P}(8)_{2,6}$
7	${}^p\text{P}(25)_{2,24}$	27	${}^p\text{Q}(25)_{2,24}$
8	${}^p\text{P}(24)_{2,23}$	28	${}^p\text{Q}(24)_{2,23}$
9	${}^p\text{P}(23)_{2,22}$	29	${}^p\text{Q}(23)_{2,22}$
10	${}^p\text{P}(22)_{2,21}$	30	${}^p\text{Q}(22)_{2,21}$
11	${}^p\text{P}(21)_{2,20}$	31	${}^p\text{Q}(21)_{2,20}$
12	${}^p\text{P}(20)_{2,19}$	32	${}^p\text{Q}(20)_{2,19}$
13	${}^p\text{P}(19)_{2,18}$	33	${}^p\text{Q}(19)_{2,18}$
14	${}^p\text{P}(30)_{1,30}$	34	${}^p\text{Q}(18)_{2,17}$
15	${}^p\text{P}(18)_{2,17}$	35	${}^p\text{Q}(17)_{2,16}$
16	${}^p\text{P}(17)_{2,16}$		${}^p\text{Q}(16)_{2,15}$
17	${}^p\text{Q}(32)_{2,31}$	36	${}^p\text{Q}(16)_{2,15}$
18	${}^p\text{P}(16)_{2,15}$	37	${}^p\text{Q}(15)_{2,14}$
19	${}^p\text{P}(12)_{2,10}$	38	${}^p\text{Q}(14)_{2,13}$
20	${}^p\text{P}(15)_{2,14}$	39	${}^p\text{Q}(13)_{2,12}$
	${}^p\text{P}(14)_{2,13}$		${}^p\text{Q}(12)_{2,11}$
21	${}^p\text{P}(11)_{2,9}$		${}^p\text{Q}(11)_{2,10}$
	${}^p\text{Q}(30)_{2,29}$	40	${}^p\text{Q}(10)_{2,9}$
	${}^p\text{P}(13)_{2,12}$		${}^p\text{Q}(9)_{2,8}$
22	${}^p\text{Q}(29)_{2,28}$		

Tab. A.3: OODR-Linien-Positionen von Pentacen in elektrischen Feldern.

Linie	Int.	Linienposition +18 648 cm ⁻¹ , Feldstärken in kV/cm					
		feldfrei	2.8	5.6	7	8.3	11.1
^p P(15) _{2,14}	264	0.77820	0.77775	0.77718	0.77687	0.77402	–
^p Q(30) _{2,29}	363	0.78442	0.78386	0.78323	0.78313	0.77978	0.78125
^p P(14) _{2,13}	247	0.78442	0.78386	0.78323	0.78313	0.77978	0.78125
^p P(11) _{2,9}	164	0.78442	0.78386	0.78323	0.78313	0.77978	0.78125
^p P(13) _{2,12}	238	0.79063	0.79006	0.78952	0.78847	0.78630	0.78662
^p Q(29) _{2,28}	377	0.79063	0.79006	0.78952	0.78847	0.78630	0.78662
^p P(28) _{2,27}	379	0.79667	0.79628	0.79594	0.79587	0.79223	0.79284
^p Q(12) _{2,11}	221	0.79667	0.79628	0.79594	0.79587	0.79223	0.79284
^p Q(27) _{2,26}	393	0.80209	0.80188	0.80104	0.80178	0.79761	0.79874
^p Q(26) _{2,25}	393	0.80755	0.80755	0.80670	–	0.80316	0.80389
^p P(25) _{2,24}	404	0.81346	0.81292	0.81211	–	0.80836	0.81008
^p Q(24) _{2,23}	401	0.81834	0.81763	0.81712	–	0.81322	0.81465
^p Q(23) _{2,22}	410	0.82333	0.82308	0.82224	0.82084	0.81910	0.81993
^p Q(22) _{2,21}	405	0.82803	0.82744	0.82690	–	0.82292	0.82459
^p Q(21) _{2,20}	411	0.83235	0.83235	0.83129	–	0.82781	0.82899
^p Q(20) _{2,19}	402	0.83679	0.83635	0.83548	–	0.83235	0.83266
^p Q(19) _{2,18}	405	0.84079	0.84030	0.83978	–	0.83671	0.83696
^p Q(18) _{2,17}	393	0.84469	0.84439	0.84361	–	0.84028	0.84129
^p Q(17) _{2,16}	392	0.84850	0.84828	0.84746	0.84730	0.84385	0.84486
^p Q(16) _{2,15}	377	0.85157	0.85157	0.85114	0.85091	0.84765	0.84820
^p Q(15) _{2,14}	371	0.85551	0.85469	0.85385	0.85368	–	0.85112
^p Q(14) _{2,13}	353	0.85835	0.85805	–	0.85717	–	–
^p Q(13) _{2,12}	343	0.86131	0.86084	–	0.85958	–	–
^p Q(12) _{2,11}	321	0.86392	–	–	0.86183	–	–
^r R(15) _{0,15}	554	1.13709	–	–	–	–	1.133460
^r R(21) _{0,21}	740	1.16690	–	1.16700	–	–	1.163760

Literaturverzeichnis

- [All96] T. Allain, S. Leach, E. Sedlmayr, *Photodestruction of PAHs in the interstellar medium*, *Astron. Astrophys.*, **305**, 616–630 (1996)
- [Ami80] A. Amirav, U. Even, J. Jortner, *Butterfly motion of the isolated pentacene molecule in its first-excited singlet state*, *Chem. Phys. Lett.*, **72**, 21–24 (1980)
- [Ami82] A. Amirav, U. Even, J. Jortner, *Electronic-vibrational excitation of aromatic molecules in large argon clusters*, *J. Phys. Chem.*, **86**, 3345–3358 (1982)
- [Bar96] A. Baranne, D. Queloz, M. Mayor, G. Adrianzyk, G. Knispel, D. Kohler, D. Lacroix, J.-P. Meunier, G. Rimbaud, A. Vin, *ELODIE: A spectrograph for accurate radial velocity measurements*, *Astron. Astrophys. Suppl. Ser.*, **119**, 373–390 (1996)
- [Bat59] A. Battaglia, A. Gozzini, E. Polacco, *On some phenomena related to the saturation of rotational resonances in the microwave spectrum of OCS*, *Nuovo Cimento*, **14**, 1076 (1959)
- [Bik02] I. Biktchantaev, V. Samartsev, J. Sepiol, *Perylene and Terrylene in rare gas matrixes: Spectroscopic and computational studies of inclusion sites*, *J. Lumin.*, **98**, 265–272 (2002)
- [Bir84] F. W. Birss, D. A. Ramsay, *Computer Assistance in the Analysis of Molecular Spectra. I: Rotational Structure of High Resolution Singlet-Singlet Bands*, *Computer Physics Communications*, **38**, 83–112 (1984)
- [Bis82] M. Bishop, D., L. M. Cheung, *Vibrational contributions to molecular dipole polarizabilities*, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **11**, 119–131 (1982)
- [Bor01] D. R. Borst, T. M. Korter, D. W. Pratt, *On the additivity of bond dipole moments. Stark effect studies of the rotationally resolved electronic spectra of*

- aniline, benzonitrile, and aminobenzonitrile*, Chem. Phys. Lett., **350**, 485–490 (2001)
- [Bou83] C. Bouzou, C. Jouvet, J. B. LeBlond, P. Millie, A. Tramer, M. Sulkes, *Vibrational redistribution in jet-cooled perylene. Intermediate coupling case*, Chem. Phys. Lett., **97**, 161–166 (1983)
- [Bre70] R. G. Brewer, *Precision Determination of CH₃F Dipole Moment by Nonlinear Infrared Spectroscopy*, Phys. Rev. Lett., **25**, 1639–1641 (1970)
- [Bun79] P. R. Bunker, *Molecular Symmetry and Spectroscopy*, Academic Press, Orlando (1979)
- [Byl89] F. Bylicki, G. Persch, D. W. Mehdizadeh, G., *Saturation spectroscopy and OODR of NO₂ in a collimated molecular beam*, Chem. Phys., **135**, 255–265 (1989)
- [Dem81] W. Demtröder, *Laserspektroskopie*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1981)
- [Dep01] I. Deperasinska, B. Kozankiewicz, I. Biktchantaev, J. Sepiol, *Anomalous Fluorescence of Terrylene in Neon Matrix*, J. Phys. Chem. A, **105**, 810–814 (2001)
- [Eck93] H. A. Eckel, J. M. Gress, J. Biele, W. Demtröder, *Sub-Doppler optical double-resonance spectroscopy and rotational analysis of Na₃*, J. Chem. Phys., **98**, 135 (1993)
- [Ehr00] P. Ehrenfreund, S. B. Charnley, *Organic Molecules in the Interstellar Medium, Comets, and Meteorites: A Voyage from Dark Clouds to the Early Earth*, Annual Review of Astronomy and Astrophysics, **38**, 427–483 (2000)
- [Eve00] U. Even, J. Jortner, N. Lavie, C. Cossart-Magos, *Cooling of large molecules below 1 K and He clusters formation*, J. Chem. Phys., **112**, 8068 (2000)
- [Fie03] S. Fiedler, G. Hoheisel, A. Ruth, A. Hese, *Incoherent broad-band cavity-enhanced absorption spectroscopy in a supersonic jet*, Chem. Phys. Lett., **382**, 447–453 (2003)
- [Fil85] F. Fillaux, *Butterfly motion of isolated perylene in its ground and first excited singlet states*, Chem. Phys. Lett., **114**, 384–387 (1985)

- [Fit80] P. S. Fitch, C. A. Haynam, D. H. Levy, *The fluorescence excitation spectrum of free base phthalocyanine cooled in a supersonic free jet*, J. Chem. Phys., **73**, 1064–1072 (1980)
- [Fle92] H. C. Fleischhauer, *Theoretische und Spektroskopische Untersuchung der Normalschwingungen von Pentacen in P-Terphenyl- und Naphthalin-Einkristallen*, Doktorarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (1992)
- [Fou85] B. Fourmann, C. Jouvet, A. Tramer, P. Le Bars, J. M. Millie, *fluorescence spectra and intramolecular vibrational redistribution in jet-cooled perylene*, Chem. Phys., **92**, 25–42 (1985)
- [Fri98] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, P. Salvador, J. J. Dannenberg, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, *Gaussian 98 (Revision A.6)*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA (1998)
- [Gei95] P. Geissinger, L. Kador, D. Haarer, *Importance of matrix correlations in dye-doped solid rare gases: A hole-burning study*, Phys. Rev. B, **53**, 4356–4365 (1995)
- [Ger78] S. Gerstenkorn, P. Luc, *Atlas du spectre d'absorption de la molécule d'iode*, Laboratoire Aimé Cotton, CNRS II, Campus d'Orsay, Bâtiment 505, 91405 Orsay Cedex, France (1978)
- [Gri82] A. M. Griffiths, P. A. Freedman, *Out-of-plane vibrations of isolated tetracene and pentacene molecules*, J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, **78**, 391–398 (1982)
- [Haa91] P. U. de Haag, J. Heinze, W. L. Meerts, *Rotational assignments in the S_1 ($^1B_{3u}$) state of pyrazine by UV-UV pump-probe laser spectroscopy*, Chem. Phys. Lett., **177**, 357–360 (1991)

- [Hag00] J. A. Hageman, R. Wehrens, R. de Gelder, W. L. Meerts, L. M. C. Buydensa, *Direct determination of molecular constants from rovibronic spectra with genetic algorithms*, J. Chem. Phys., **113**, 7955–7962 (2000)
- [Hal00] T. M. Halasinski, D. M. Hudgins, F. Salama, L. J. Allamandola, *Electronic Absorption Spectra of Neutral Pentacene ($C_{22}H_{14}$) and Its Positive and Negative Ions in Ne, Ar, and Kr Matrices*, J. Phys. Chem. A, **104**, 7484–7491 (2000)
- [Har99] G. S. Harms, T. Irngartinger, D. Reiss, A. Renn, U. Wild, *Fluorescence lifetimes of terrylene in solid matrices*, Chem. Phys. Lett., **313**, 533–538 (1999)
- [Hei91] S. Heitz, *Untersuchungen freier Moleküle in statischen, homogenen elektrischen Feldern mit Hilfe der hochauflösenden Laserspektroskopie: SO_2 , NO_2 , Naphthalin, s-Tetrazin*, Doktorarbeit, Technische Universität Berlin, Institut für Strahlungs- und Kernphysik (1991)
- [Hei92] S. Heitz, D. Weidauer, B. Rosenow, A. Hese, *Measurement of static polarizabilities on $C_{10}H_8$ and $C_{10}D_8$* , J. Chem. Phys., **96**, 976–981 (1992)
- [Hei98] E. Heinecke, D. Hartmann, R. Müller, A. Hese, *Laser spectroscopy of free pentacene molecules (I): The rotational structure of the vibrationless $S_1 \leftarrow S_0$ transition*, J. Chem. Phys., **109**, 906 (1998)
- [Hei99] E. Heinecke, *Hochauflösende Laserspektroskopie einzelner Pentacene-Moleküle in einer tiefkalten Festkörpermatrix in elektrischen Feldern (Single Molecule Spectroscopy) – Untersuchung der Anisotropie des Stark-Effektes von Pentacene in p-Terphenyl und vergleichende Untersuchung des freien Moleküls im Überschall-Molekülstrahl*, Doktorarbeit, Technische Universität Berlin, Institut für Atomare und Analytische Physik (1999)
- [Hei00] E. Heinecke, *Asymmetric Rotor Simulation (ARS)*, <http://iapf.physik.tu-berlin.de/elke> (2000)
- [Hei03] E. Heinecke, D. Hartmann, A. Hese, *Laser spectroscopy of free pentacene molecules (II): Stark effect of the vibrationless $S_1 \leftarrow S_0$ transition*, J. Chem. Phys., **118**, 113–120 (2003)
- [Her87] W. M. van Herpen, W. L. Meerts, A. Dymanus, *Rotationally resolved laser spectroscopy of tetracene and its van der Waals complexes with inert gas atoms*, J. Chem. Phys., **87**, 182 (1987)

- [Her95] G. H. Herbig, *The Diffuse Interstellar Bands*, Annual Review of Astronomy and Astrophysics, **33**, 1–18 (1995)
- [Hün03] I. Hünig, K. A. Seefeld, K. Kleinermanns, *REMPI and UV-UV double resonance spectroscopy of tryptophan ethylester and the dipeptides tryptophan-serine, glycine-tryptophan and proline-tryptophan*, Chem. Phys. Lett., **369**, 173–179 (2003)
- [Hol95] J. M. Hollas, D. Phillips, *Jet spectroscopy and molecular dynamics*, Chapman & Hall, London (1995)
- [Hol98] J. M. Hollas, *High Resolution Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Chichester (1998)
- [Jen94] P. Jenniskens, F. X. Désert, *A survey of diffuse interstellar bands (3800-8680 Å)*, Astron. Astrophys. Suppl. Ser., **108**, 39–78 (1994)
- [Job99] C. Joblin, F. Salama, L. Allamandola, *Absorption and emission spectroscopy of perylene ($C_{20}H_{12}$) isolated in Ne, Ar, and N_2 matrices*, J. Chem. Phys., **110**, 7287–7297 (1999)
- [Job02] C. Joblin, D. Toubanc, P. Boissel, A. G. G. M. Tielens, *Calculations of the far-infrared emission of $C_{24}H_{12}$ under interstellar conditions*, Molecular Physics, **100**, 3595–3600 (2002)
- [Joi55] Joint Commission for Spectroscopy of the International Astronomical Union and the International Union of Pure and Applied Physics, *Report on Notation for the Spectra of Polyatomic Molecules*, J. Chem. Phys., **23**, 1997–2011 (1955)
- [Kab02] M. H. Kabir, S. Kasahara, W. Demtröder, W. Tatamitani, M. Okubo, M. Misono, J. Wang, M. Baba, D. L. Joo, J. O'Reilly, A. Doi, Y. Kimura, H. Katô, *Doppler-free high resolution laser spectroscopies of the naphthalene molecule*, Chem. Phys., **293**, 237 (2002)
- [Kab03] M. H. Kabir, S. Kasahara, W. Demtröder, W. Tatamitani, A. Doi, H. Katô, M. Baba, *Doppler-free laser polarization and optical-optical double resonance polarization labeling spectroscopies of a large molecule: Naphthalene*, J. Chem. Phys., **119**, 3691–3698 (2003)

- [Kad90] L. Kador, D. E. Horne, W. E. Moerner, *Optical detection and probing of single dopant molecules of pentacene in a p-terphenyl host crystal by means of absorption spectroscopy*, J. Phys. Chem., **94**, 1237–1248 (1990)
- [Kar98] S. Karabunarliev, M. Baumgarten, K. Müllen, *Crossover to an Even-Parity Lowest Excited Singlet in Large Oligorylenes: A Theoretical Study*, J. Phys. Chem., **102**, 7029–7034 (1998)
- [Kas50] M. Kasha, *Characterization of electronic transitions in complex molecules*, Discuss. Faraday Soc., **9**, 14–19 (1950)
- [Kat00] H. Katô, M. Baba, S. Kasahara, K. Ishikawa, M. Misono, Y. Kimura, J. O'Reilly, H. Kuwano, T. Shimamoto, T. Shinano, C. Fujiwara, M. Ikeuchi, N. Fujita, H. Kabir, M. Ushino, R. Takahashi, Y. Matsunobu, *Doppler-Free High Resolution Atlas of Iodine Molecule 15.000 to 19.000 cm⁻¹*, Japan Society for the Promotion of Science (2000)
- [Koc91] K. Koch, K. Müllen, *Synthesis of Tetraalkyl-Substituted Oligo (1,4-Naphthylene) and Cyclization to Soluble Oligo(Peri-Naphthylene)*, Chem. Ber., **124**, 2091–2100 (1991)
- [Kro75] H. W. Kroto, *Molecular Rotation Spectra*, John Wiley & Sons, New York (1975)
- [Kum94] S. Kummer, T. Basché, C. Bräuchle, *Terrylene in p-terphenyl: a novel single crystalline system for single molecule spectroscopy at low temperatures*, Chem. Phys. Lett., **229**, 309–316 (1994)
- [Kum97] S. Kummer, F. Kulzer, T. Basché, C. Tietz, C. Glowatz, C. Kryachi, *Absorption, excitation, and emission spectroscopy of terrylene in p-terphenyl: Bulk measurements single molecule studies*, J. Chem. Phys., **107**, 7673–7684 (1997)
- [LH57] H. C. Longuet-Higgins, J. A. Pople, *Electronic Spectral Shifts of Nonpolar Molecules in Nonpolar Solvents*, J. Chem. Phys., **27**, 192–194 (1957)
- [Lou73] R. Loudon, *The quantum theory of light*, Clarendon Press, Oxford (1973)
- [Maj84] W. Majewski, W. Meerts, *Near-UV spectra with fully resolved rotational structure of naphthalene and perdeuterated naphthalene*, J. Mol. Spec., **104**, 271–281 (1984)

- [Mat74] R. Mathies, A. C. Albrecht, *Experimental and theoretical studies on the excited state polarizabilities of benzene, naphthalene and anthracene*, J. Chem. Phys., **60**, 2500–2508 (1974)
- [Mey77] J. H. Meyling, P. J. Bounds, R. W. Munn, *Breakdown of the anisotropic lorentz approximation in p-terphenyl*, Chem. Phys. Lett., **51**, 234–236 (1977)
- [Mou97] C. Moutou, L. Verstraete, P. Bréchnignac, S. Piccirillo, A. Léger, *Laser induced fluorescence spectroscopy of jet-cooled molecular species: a tool to identify diffuse interstellar band carriers*, Astron. Astrophys., **319**, 331–339 (1997)
- [Okr94] M. Okruss, B. Rosenow, A. Hese, *Electric properties of organic molecules. The ground and excited vibronic state dipole moments of 1-fluoronaphthalene*, Chem. Phys. Lett., **220**, 286–290 (1994)
- [Okr95] M. Okruss, F. Penn, A. Hese, *Stark effect and fluorescence quenching in the $S_1 \rightarrow S_0$ O_0^0 rovibronic spectrum of pyrazin*, J. Mol. Struct., **348**, 119–122 (1995)
- [Okr99a] M. Okruss, R. Müller, A. Hese, *High-resolution ultraviolet laser spectroscopy on jet-cooled benzene molecules: Ground and excited electronic state polarizabilities determined from static Stark effect measurements*, J. Chem. Phys., **110**, 10393–10402 (1999)
- [Okr99b] M. Okruss, R. Müller, A. Hese, *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*, J. Mol. Spec., **193**, 293–305 (1999)
- [Oom03] J. Oomens, A. G. G. M. Tielens, B. G. Sartakov, G. von Helden, G. Meijer, *Laboratory infrared spectroscopy of cationic polycyclic aromatic hydrocarbon molecules*, Astrophys. J., **591**, 968–985 (2003)
- [Orl79] T. E. Orłowski, A. H. Zewail, *Radiationless relaxation and optical dephasing of molecules excited by wide- and narrow-band lasers. II. Pentacene in low-temperature mixed crystals*, J. Chem. Phys., **70**, 1390–1426 (1979)
- [Orr90] M. Orrit, J. Bernard, *Single pentacene molecules detected by fluorescence excitation in a p-terphenyl crystal*, Phys. Rev. Lett., **65**, 2716–2719 (1990)
- [Par56] R. Pariser, *Theory of the electronic spectra and structure of the polyacenes and of alternant hydrocarbons*, J. Chem. Phys., **24**, 250–268 (1956)

- [Pee02] E. Peeters, S. Hony, C. Van Kerckhoven, A. G. G. M. Tielens, L. J. Allamandola, D. M. Hudgins, C. W. Bauschlicher, *The rich 6 to 9 μm spectrum of interstellar PAHs**, *Astron. Astrophys.*, **390**, 1089–1113 (2002)
- [Plü02] C. Plützer, K. Kleinermanns, *Tautomers and electronic states of jet-cooled adenine investigated by double resonance spectroscopy*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**, 4877–4882 (2002)
- [Pre97] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, B. P. Flannery, *Numerical Recipes in C*, Cambridge University Press, Cambridge (1997)
- [Raa82] M. Raab, G. Hönig, W. Demtröder, C. R. Vidal, *High resolution laser spectroscopy of Cs_2 . II. Doppler-free polarization spectroscopy of the $C^1\Pi_g \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ system*, *J. Chem. Phys.*, **76**, 4370 (1982)
- [Rum98] M. Rumi, G. Zerbi, K. Müllen, *Vibrational and nonlinear optical properties of rylenees calculated by ab initio methods*, *J. Chem. Phys.*, **108**, 8662–8670 (1998)
- [Sal91] F. Salama, L. Allamandola, *Electronic absorption spectroscopy of matrix-isolated polycyclic aromatic hydrocarbon cations. I. The naphthalene cation ($\text{C}_{10}\text{H}_8^+$)*, *J. Chem. Phys.*, **94**, 6964–6977 (1991)
- [Sal99] F. Salama, G. A. Galazutdinov, J. Krełowski, L. Allamandola, F. A. Muzaev, *Polycyclic aromatic hydrocarbons and the diffuse interstellar bands: A survey*, *Astrophys. J.*, **526**, 265–273 (1999)
- [Sch03a] U. Schönherz, *Cavity Ring Down Spektroskopie an Azulen Molekülen im Düsenstrahl und ab-initio Berechnungen für polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe*, Diplomarbeit, Technische Universität Berlin, Institut für Atomare Physik und Fachdidaktik (2003)
- [Sch03b] U. Schönherz, *private Mitteilung* (2003)
- [Sco88] G. Scoles, D. Bassi, U. Buck, D. Lainé, *Atomic and molecular beam methods*, Oxford University Press, Oxford (1988)
- [Sep99] J. Sepiol, A. Starukhin, R. Kolos, T. Latychevskaia, J. Jasny, A. Renn, U. P. Wild, *Detection and spectroscopy of single molecules in rare gas matrices dibenzanthanthrene in krypton and xenon*, *Chem. Phys. Lett.*, **311**, 29–35 (1999)

- [Sha91] E. Shalev, N. Ben-Horin, J. Jortner, *Radiative lifetimes of van der Waals heteroclusters*, J. Chem. Phys., **94**, 7757–7768 (1991)
- [Soe75] B. Soep, *Direct observation of internal conversion in collision-free conditions in pentacene by $S_0 \rightarrow S_1$ transient absorption*, Chem. Phys. Lett., **33**, 108–113 (1975)
- [Tua00] S. Tuairisg, J. Cami, B. Foing, P. Sonnentrucker, P. Ehrenfreund, *A deep echelle survey and new analysis of diffuse interstellar bands*, Astron. Astrophys. Suppl. Ser., **142**, 225–238 (2000)
- [VM92] R. Viruela-Martin, P. M. Viruela-Martin, E. Orti, *Theoretical determination of the geometric and electronic structures of oligorylenes and poli(perinaphthalene)*, J. Chem. Phys., **97**, 8470–8480 (1992)
- [Vri79] H. de Vries, D. A. Wirmsma, *Fluorescence transient and optical free induction decay spectroscopy of pentacene in mixed crystals at 2 K. Determination of intersystem crossing and internal conversion rates*, J. Chem. Phys., **70**, 5807 (1979)
- [Wat67] J. K. G. Watson, *Determination of Centrifugal Distortion Coefficients of Asymmetric-Top Molecules*, Computer Physics Communications, **46**, 1935–1949 (1967)
- [Wea74] R. C. Weast, *Handbook of Chemistry and Physics, 55th Edition*, CRC Press, Inc., Cleveland, Ohio (1974)
- [Weg74] P. P. Wegener, *Molecular Beams and Low Density Gasdynamics*, Marcel Dekker, Inc., New York (1974)
- [Wil92] U. P. Wild, F. Güttler, P. M., A. Renn, *Single molecule spectroscopy: Stark-effect of pentacene in p-terphenyl*, Chem. Phys. Lett., **193**, 451–455 (1992)
- [Xu03] J. Xu, X. Shen, J. R. Knutson, *Femtosecond Fluorescence Upconversion Study of the Rotations of Perylene and Tetracene in Hexadecane*, J. Phys. Chem. A, **107**, 8383–8387 (2003)
- [Yaj60] T. Yajima, K. Shimoda, *The three level gas maser as a microwave spectrometer*, J. Phys. Soc. Jpn., **15**, 1668 (1960)

Danksagung

Ich möchte mich an dieser Stelle bei Prof. Dr. Achim Hese bedanken. Er hat mich in das interessante Themengebiet seiner Arbeitsgruppe eingeführt und das Gelingen der vorliegenden Arbeit durch viele Anregungen und Diskussionen unterstützt. Besonders bedanken möchte ich mich bei Dr. Elke Heinecke, die mir jederzeit mit ihrem Know-How bei diversen experimentellen und theoretischen Fragestellungen weitergeholfen hat. Bedanken möchte ich mich auch bei:

Sven Fiedler für die Absorptionsspektren im Keramikofen und diverse Diskussionen über eigentlich alles.

Ulf Schönherz für die Rechnungen mit GAUSSIAN98.

Dr. Andreas Ruth dafür, mein norddeutsches Englisch in englisches Englisch zu übersetzen.

PAH-Forschungsgruppe von Herrn Prof. Müllen aus Mainz (MPI für Polymerforschung) für die Terrylenproben.

Theo Hoyer (AG MOBI, Oldenburg) für die Massenspektren.

Frau Scharfenorth (Optisches Institut, TUB) für die Lösungsmittelspektren.

Herrn Zielinski (Institut für Festkörperphysik, TUB) für die Quarzöfen und Zellen.

Der feinmechanischen Werkstatt für diverse Verstelleinheiten, Adapter, Halter...

Rüdiger Schmidt für die Unterstützung bei Computerproblemen aller Art, insbesondere bei der Erstellung von diversen Postern.

Robert Kastl für Elektronikkompetenz auch bei alten Geräten.

Der ehemaligen Firma LAS für den zweiten Coherent-Ringlaser.

Allen hier nicht namentlich genannten Mitgliedern des Instituts für atomare Physik und Fachdidaktik der Technischen Universität Berlin danke ich für das freundschaftliche Arbeitsklima. Vielen Dank auch an die Instituts-DoKo-Runde, in der sich Sophie, Elke, Ralf, Sven, Tobias, Marcel, Robert.... immer bemüht haben, auch mal ein Spiel zu gewinnen.